

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته ی شیمی (معدنی)

سنتز و شناسایی لیگاند های بالقوه ۶ دندانه N_2O_4 و ۴ دندانه N_2O_2 و تهیه کمپلکس های بزرگ باز حلقه ای باز شیف توسط اثر تمپلیت در حضور برخی از یون های فلزی $M(II)$ و $M(III)$ و مطالعه تئوری آن ها

توسط:

سام دفتری

اساتید راهنما:

دکتر حسن کی پور و دکتر حمید گودرزی افشار

به نام خدا

سنتز و شناسایی لیگاند های بالقوه ۶ دندانه N_2O_4 و ۴ دندانه N_2O_2 و تهیه کمپلکس های بزرگ باز حلقه ای باز شیف توسط اثر تمپلیت در حضور برخی از یون های فلزی $M(II)$ و $M(III)$ و مطالعه تئوری آن ها

توسط:

سام دفتری

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته ی:

شیمی (معدنی)

از دانشگاه ایلام
ایلام
جمهوری اسلامی ایران

در تاریخ ۱۳۸۷/۱۲/۱۵ توسط هیأت داوران زیر ارزیابی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

دکتر حمید گودرزی افشار، استادیار گروه شیمی (راهنما و رئیس هیأت داوران).....

دکتر حسن کی پور، استاد دانشکده شیمی دانشگاه بوعلی سینا همدان (راهنما و رئیس هیأت داوران).....

دکتر محسن نیکو رزم، استادیار گروه شیمی (مشاور).....

دکتر رضا آزادبخت، استادیار گروه شیمی دانشگاه پیام نور همدان (داور).....

دکتر آرش قربانی چقامارانی، استادیار گروه شیمی (داور).....

اسفند ۱۳۸۷

تقدیر و سپاس

از استاد راهنمای فرزانه و بزرگواریم جناب آقای پروفیسور کی پور به خاطر لطف فراوان، راهنمایی های ارزنده و حمایت مداوم ایشان در طول این پروژه نهایت امتنان و تشکر را دارم.

از استاد راهنمای عزیز و ارجمندم جناب آقای دکتر گودرزی به خاطر هدایت مستمر بنده در این مسیر و ارائه بی دریغ دانش و تجربه خود در مدت انجام این رساله سپاس فراوان دارم.

از جناب آقای دکتر نیکورزم که به عنوان استاد مشاور مرا در انجام این پروژه یاری نمودند کمال تشکر را دارم.

از آقایان دکتر قربانی و دکتر آزادبخت که قبول زحمت فرموده و به عنوان استاد داور در کمیته بررسی پایان نامه شرکت نمودند صمیمانه تشکر می نمایم.

از ریاست محترم دانشکده علوم پایه جناب آقای دکتر عباسی و آقای دکتر شیری مدیر وقت گروه شیمی نهایت تشکر را دارم.

از آقایان دکتر رضایی، دکتر دهقان، دکتر گلبداغی و خانم ها رنجبران و شایسته به خاطر کمک های بی دریغشان در دانشگاه بوعلی سینا همدان نهایت تشکر و امتنان را دارم.

از آقایان دکتر سرشتی در دانشگاه تهران و دکتر خانمحمدی در دانشگاه اراک که در تهیه طیف های جرمی و NMR بنده را یاری نمودند بسیار سپاسگزارم.

و از دوستان عزیزم آقایان منافی، وفافرد، احمدی، محمد زاده، ولی نژاد، خانی، قلی ئی و خانم ها آقامیری، مرتضوی، سماواتی، ساوه ای و دیگر دوستانی که هر یک به نوعی من را در انجام این پروژه یاری کردند صمیمانه تشکر و قدردانی می نمایم.

چکیده

سنتز و شناسایی لیگاند های بالقوه ۶ دندانه N_2O_4 و ۴ دندانه N_2O_2 و تهیه کمپلکس های بزرگ باز حلقه ای باز شیف توسط اثر تمپلیت در حضور برخی از یون های فلزی $M(II)$ و $M(III)$ و مطالعه تئوری آن ها

توسط

سام دفتری

در این پروژه، ابتدا ترکیب دی نیترو ۱،۲-دی- (اورتو نیترو فنوکسی) اتان سنتز شد و با استفاده از بهینه سازی روش گزارش شده در منابع، احیا گردید و ترکیب دی آمین ۱،۲-دی- (اورتو آمینو فنوکسی) اتان سنتز شد. از تراکم این دی آمین سنتز شده با ترکیبات کربونیل دار سالیسیل آلدهید، ۹-آنتراسن و ۲-استیل فوران دو لیگاند جدید بالقوه شش دندانه L_3 و L_1 و یک لیگاند بالقوه چهار دندانه L_2 با دهنده های O و N سنتز شدند. ترکیبات سنتز شده با روش های آزمایشگاهی $FT-IR$ ، $^1H NMR$ ، $^{13}C NMR$ ، $Mass$ Spectroscopy و تکنیک تجزیه عنصری مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. از تک بلور لیگاند L_1 علاوه بر روش های شناسایی فوق از کریستالوگرافی $X-Ray$ تک بلور نیز برای تعیین ساختار مولکولی این ترکیب استفاده شد. کمپلکس هایی از این لیگاند ها با فلزات باریوم، استرانسیم، نیکل، منگنز، روی، کادمیم و لانتانیم به روش تمپلیت سنتز و شناسایی شده اند و در نهایت، ساختار ترکیبات سنتز شده توسط برنامه $Gaussian98$ بهینه شده و مورد بررسی قرار گرفتند.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
چکیده	د
فهرست جداول	ک
فهرست شکل ها	م
فصل اول (تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده)	
۱-۱- اهمیت و کار برد بازهای شیف	۱
۲-۱- بازهای شیف در سیستم های زیستی	۲
۳-۱- تشکیل باز شیف	۵
۱-۳-۱- مکانیسم واکنش	۵
۴-۱- سنتز کمپلکس های باز شیف	۷
۱-۴-۱- سنتز مستقیم لیگاند و سپس سنتز کمپلکس	۷
۲-۴-۱- سنتز باز شیف در حین تشکیل کمپلکس	۹
۵-۱- انواع لیگاند های باز شیف	۱۱
۱-۵-۱- لیگاند های غیر حلقوی	۱۱
۱-۵-۱-۱- بازهای شیف تک دندانه	۱۱
۲-۱-۵-۱- بازهای شیف دو دندانه	۱۲
۳-۱-۵-۱- بازهای شیف سه دندانه	۱۲
۴-۱-۵-۱- بازهای شیف چهار دندانه	۱۴
۱-۴-۱-۵-۱- بازهای شیف چهار دندانه نامتقارن با دهنده های N,N و N,O	۱۴
۲-۴-۱-۵-۱- بازهای شیف چهار دندانه متقارن با دهنده های N,N و N,O	۱۵
۵-۱-۵-۱- بازهای شیف پنج دندانه	۱۷
۶-۱-۵-۱- بازهای شیف با پایه فنلی	۱۸
۲-۵-۱- لیگاند های باز شیف بزرگ حلقه	۱۹
۶-۱- آمین ها و روش های تهیه آن ها	۲۰

۲۰	۱-۶-۱- روش های تشکیل پیوند کربن- نیتروژن
۲۰	۱-۱-۶-۱- جاننشینی نوکلئوفیلی یون آزید
۲۰	۲-۱-۶-۱- نیتراسیون آرن ها
۲۱	۳-۱-۶-۱- باز گشایی حلقه اپوکسید ها
۲۱	۴-۱-۶-۱- افزایش نوکلئوفیلی آمین ها به آلدهید ها یا کتون ها
۲۱	۵-۱-۶-۱- جاننشینی نوکلئوفیلی آمونیاک روی α - هالو اسید ها
۲۲	۲-۶-۱- گروه نیترو و واکنش های آن
۲۳	۱-۲-۶-۱- احیای ترکیبات نیترو
۲۶	۷-۱- مطالعات تئوری
۲۶	۱-۷-۱- شیمی تئوری و شیمی محاسباتی
۲۶	۲-۷-۱- روش های آغازین
۲۶	۱-۲-۷-۱- تقریب هارتری- فوک
۲۷	۲-۲-۷-۱- روش محاسبه
۲۹	۳-۷-۱- تئوری تابعی چگالی (DFT)
۲۹	۴-۷-۱- مجموعه پایه
۲۹	۵-۷-۱- نرم افزار رایانه ای گوسین

فصل دوم (کار های تجربی)

۳۱	۱-۲- مواد شیمیایی
۳۱	۲-۲- وسایل و تجهیزات
۳۲	۳-۲- تهیه ترکیب دی نیترو ۱،۲- دی- (اورتو نیترو فنوکسی) اتان
۳۲	۴-۲- تهیه دی آمین ۱،۲- دی- (اورتو آمینو فنوکسی) اتان
۳۳	۵-۲- تهیه لیگاند های بزرگ باز حلقه باز شیف
۳۳	۱-۵-۲- تهیه لیگاند L^1
۳۴	۲-۵-۲- تهیه لیگاند L^2
۳۵	۳-۵-۲- تهیه لیگاند L^3

۳۶	۶-۲- تهیه کمپلکس بزرگ باز حلقه باز شیف برخی از فلزات با لیگاند های L^1, L^2 به روش تمپلیت
۳۶	۱-۶-۲- تهیه کمپلکس برخی از فلزات با لیگاند L^1 به روش تمپلیت
۳۶	۱-۱-۶-۲- کمپلکس Ba^{2+}
۳۶	۲-۱-۶-۲- کمپلکس Sr^{2+}
۳۷	۳-۱-۶-۲- کمپلکس Mn^{2+}
۳۷	۴-۱-۶-۲- کمپلکس Ni^{2+}
۳۸	۵-۱-۶-۲- کمپلکس Zn^{2+}
۳۸	۶-۱-۶-۲- کمپلکس Cd^{2+}
۳۹	۷-۱-۶-۲- کمپلکس La^{3+}
۳۹	۲-۶-۲- تهیه کمپلکس برخی از فلزات با لیگاند L^2 به روش تمپلیت
۳۹	۱-۲-۶-۲- کمپلکس Mn^{2+}
۴۰	۲-۲-۶-۲- کمپلکس Ni^{2+}
۴۰	۳-۲-۶-۲- کمپلکس Zn^{2+}
۴۰	۴-۲-۶-۲- کمپلکس La^{3+}

فصل سوم (بحث و نتیجه گیری)

۴۲	۱-۳- بررسی سنتز ترکیب دی نیترو و ۱،۲-دی- (اورتو نیترو فنوکسی) اتان
۴۳	۲-۳- بررسی سنتز دی آمین و ۱،۲-دی- (اورتو آمینو فنوکسی) اتان
۴۴	۳-۳- بررسی سنتز لیگاند بزرگ باز حلقه باز شیف بالقوه شش دندانه L^1
۴۴	۱-۳-۳- بررسی طیف IR
۴۵	۲-۳-۳- بررسی طیف NMR
۴۶	۳-۳-۳- بررسی تجزیه عنصری
۴۷	۴-۳-۳- بررسی طیف سنجی جرمی
۴۸	۵-۳-۳- بررسی ساختار لیگاند H_2L^1 توسط X-Ray
۵۶	۴-۳-۳- بررسی سنتز لیگاند باز حلقه باز شیف بالقوه چهار دندانه L^2
۵۶	۱-۴-۳- بررسی طیف IR

۵۶	۲-۴-۳	بررسی طیف NMR
۵۷	۳-۴-۳	نتایج تجزیه عنصری
۵۷	۴-۴-۳	بررسی طیف سنجی جرمی
۵۸	۵-۳	بررسی سنتز لیگاند باز حلقه باز شیف بالقوه شش دندانه L^3
۵۸	۱-۵-۳	بررسی طیف IR
۵۸	۲-۵-۳	بررسی طیف سنجی جرمی
۵۹	۶-۳	بررسی سنتز تمپلیت کمپلکس برخی از فلزات با لیگاند باز شیف L^1
۵۹	۱-۶-۳	کمپلکس Ba^{2+}
۵۹	۱-۱-۶-۳	بررسی طیف IR
۶۰	۲-۱-۶-۳	بررسی NMR
۶۱	۳-۱-۶-۳	بررسی طیف سنجی جرمی
۶۲	۲-۶-۳	کمپلکس Sr^{2+}
۶۲	۱-۲-۶-۳	بررسی طیف IR
۶۲	۲-۲-۶-۳	بررسی NMR
۶۳	۳-۲-۶-۳	بررسی طیف سنجی جرمی
۶۴	۳-۶-۳	کمپلکس Mn^{2+}
۶۴	۱-۳-۶-۳	بررسی طیف IR
۶۵	۲-۳-۶-۳	بررسی طیف سنجی جرمی
۶۶	۴-۶-۳	کمپلکس Ni^{2+}
۶۶	۱-۴-۶-۳	بررسی طیف IR
۶۶	۲-۴-۶-۳	بررسی طیف سنجی جرمی
۶۷	۵-۶-۳	کمپلکس Zn^{2+}
۶۷	۱-۵-۶-۳	بررسی طیف IR
۶۷	۲-۵-۶-۳	بررسی طیف سنجی جرمی
۶۸	۶-۶-۳	کمپلکس Cd^{2+}

۶۸ IR بررسی طیف ۱-۶-۶-۳
۶۹ NMR بررسی ۲-۶-۶-۳
۷۰ بررسی طیف سنجی جرمی ۳-۶-۶-۳
۷۱ La^{3+} کمپلکس ۷-۶-۳
۷۱ IR بررسی طیف ۱-۷-۶-۳
۷۱ NMR بررسی ۲-۷-۶-۳
۷۲ بررسی طیف سنجی جرمی ۳-۶-۶-۳
۷۳ بررسی سنتز تمپلیت کمپلکس برخی از فلزات با لیگاند باز شیف L^2 ۷-۳
۷۳ Mn^{2+} کمپلکس ۱-۷-۳
۷۳ IR بررسی طیف ۱-۱-۷-۳
۷۳ بررسی طیف سنجی جرمی ۲-۱-۷-۳
۷۴ Ni^{2+} کمپلکس ۲-۷-۳
۷۴ IR بررسی طیف ۱-۲-۷-۳
۷۵ بررسی طیف سنجی جرمی ۲-۲-۷-۳
۷۵ Zn^{2+} کمپلکس ۳-۷-۳
۷۵ IR بررسی طیف ۱-۳-۷-۳
۷۶ بررسی طیف سنجی جرمی ۲-۳-۷-۳
۷۷ La^{3+} کمپلکس ۴-۷-۳
۷۷ IR بررسی طیف ۱-۴-۷-۳
۷۷ بررسی طیف سنجی جرمی ۲-۵-۷-۳
۷۹ بررسی تنوری ساختار ترکیبات سنتز شده با استفاده از نرم افزار گوسین ۹۸ ۸-۳
۷۹ معرفی روش بهینه سازی ۱-۸-۳
۷۹ ساختار بهینه شده لیگاند های آزاد L^1, L^2 ۲-۸-۳
۷۹ ساختار بهینه شده لیگاند آزاد L^1 ۱-۲-۸-۳
۸۰ ساختار بهینه شده لیگاند آزاد L^2 ۲-۲-۸-۳

۸۱	۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس های فلزی با لیگاندهای L^1, L^2
۸۱	۱-۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس $[BaL^1]$
۸۳	۲-۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس $[SrL^1]$
۸۴	۳-۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس $[NiL^1]$
۸۶	۴-۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس $[MnL^1]$
۸۷	۵-۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس $[CdL^1]$
۸۹	۶-۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس $[ZnL^1]$
۹۰	۷-۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس $[LaL^1]^+$
۹۲	۸-۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس $[BaL^2]^{2+}$
۹۴	۹-۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس $[SrL^2]^{2+}$
۹۵	۱۰-۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس $[NiL^2]^{2+}$
۹۷	۱۱-۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس $[MnL^2]^{2+}$
۹۸	۱۲-۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس $[LaL_2]^{3+}$
۱۰۰	۱۳-۳-۸-۳	ساختار بهینه شده کمپلکس $[ZnL^2]^{2+}$
۱۰۲	۹-۳	نتیجه گیری
۱۰۳		منابع
۱۵۴		پیوست ها

فهرست جداول

صفحه	عنوان و شماره
۴۳	جدول ۱-۳- مشخصات مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ ۲،۱-دی- (اورتو آمینوفنوکسی) اتان.....
۴۴	جدول ۲-۳- مشخصات مربوط به طیف $^{13}\text{CNMR}$ ۲،۱-دی- (اورتو آمینوفنوکسی) اتان.....
۴۶	جدول ۳-۳- مشخصات مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند H_2L^1
۴۶	جدول ۴-۳- مشخصات مربوط به طیف $^{13}\text{CNMR}$ لیگاند H_2L^1
۴۷	جدول ۵-۳- نتایج تجزیه عنصری برای لیگاند H_2L^1
۴۷	جدول ۶-۳- خلاصه نتایج طیف سنجی گرمی لیگاند H_2L^1
۵۱	جدول ۷-۳- داده های کریستالوگرافی و ساختاری لیگاند H_2L^1
۵۱	جدول ۸-۳- طول پیوند (\AA) و زوایای پیوندی (Deg.) برای لیگاند H_2L^1
۵۳	جدول ۹-۳- زوایای پیوندی پیچشی برای لیگاند H_2L^1
۵۴	جدول ۱۰-۳- داده های پیوند های هیدروژنی موجود در لیگاند H_2L^1
۵۶	جدول ۱۱-۳- مشخصات مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند L_2
۵۷	جدول ۱۲-۳- نتایج تجزیه عنصری برای لیگاند L_2
۵۸	جدول ۱۳-۳- خلاصه نتایج طیف سنجی گرمی لیگاند L_2
۵۸	جدول ۱۴-۳- خلاصه نتایج طیف سنجی گرمی لیگاند L_3
۶۰	جدول ۱۵-۳- مشخصات مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{BaH}_2\text{L}^1]^{2+}$
۶۰	جدول ۱۶-۳- مشخصات مربوط به طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{BaH}_2\text{L}^1]^{2+}$
۶۱	جدول ۱۷-۳- خلاصه نتایج طیف سنجی گرمی کمپلکس $[\text{BaL}^1]$
۶۲	جدول ۱۸-۳- مشخصات مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{SrH}_2\text{L}^1]^{2+}$
۶۳	جدول ۱۹-۳- مشخصات مربوط به طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{SrH}_2\text{L}^1]^{2+}$
۶۳	جدول ۲۰-۳- خلاصه نتایج طیف سنجی گرمی کمپلکس $[\text{SrL}^1]$
۶۵	جدول ۲۱-۳- خلاصه نتایج طیف سنجی گرمی کمپلکس $[\text{MnL}^1]$
۶۶	جدول ۲۲-۳- خلاصه نتایج طیف سنجی گرمی کمپلکس $[\text{NiL}^1]$
۶۸	جدول ۲۳-۳- خلاصه نتایج طیف سنجی گرمی کمپلکس $[\text{ZnL}^1]$
۶۹	جدول ۲۴-۳- مشخصات مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CdH}_2\text{L}^1]^{2+}$
۶۹	جدول ۲۵-۳- مشخصات مربوط به طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{CdH}_2\text{L}^1]^{2+}$
۷۰	جدول ۲۶-۳- خلاصه نتایج طیف سنجی گرمی کمپلکس $[\text{CdL}^1]$
۷۱	جدول ۲۷-۳- مشخصات مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{LaH}_2\text{L}^1]^{3+}$
۷۲	جدول ۲۸-۳- مشخصات مربوط به طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{LaH}_2\text{L}^1]^{3+}$
۷۳	جدول ۲۹-۳- خلاصه نتایج طیف سنجی گرمی کمپلکس $[\text{LaL}^1]^+$
۷۳	جدول ۳۰-۳- خلاصه نتایج طیف سنجی گرمی کمپلکس $[\text{MnL}^2]^{2+}$

- جدول ۳-۳۱- خلاصه نتایج طیف سنجی جرمی کمپلکس $[\text{NiL}^2]^{2+}$ ۷۵
- جدول ۳-۳۲- خلاصه نتایج طیف سنجی جرمی کمپلکس $[\text{ZnL}^2]^{2+}$ ۷۶
- جدول ۳-۳۳- خلاصه نتایج طیف سنجی جرمی کمپلکس $[\text{LaL}^2]^{3+}$ ۷۸
- جدول ۳-۳۴- زوایای پیوندی انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{BaL}^1]$ ۸۲
- جدول ۳-۳۵- زوایای پیوندی انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{SrL}^1]$ ۸۳
- جدول ۳-۳۶- زوایای پیوندی انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{NiL}^1]$ ۸۵
- جدول ۳-۳۷- زوایای پیوندی انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{MnL}^1]$ ۸۶
- جدول ۳-۳۸- زوایای پیوندی انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{CdL}^1]$ ۸۸
- جدول ۳-۳۹- زوایای پیوندی انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{ZnL}^1]$ ۸۹
- جدول ۳-۴۰- طول پیوند های انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{LaL}^1]^+$ ۹۱
- جدول ۳-۴۱- زوایای پیوندی انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{LaL}^1]^+$ ۹۱
- جدول ۳-۴۲- زوایای پیوندی انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{BaL}^2]^{2+}$ ۹۳
- جدول ۳-۴۳- زوایای پیوندی انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{SrL}^2]^{2+}$ ۹۵
- جدول ۳-۴۴- زوایای پیوندی انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{NiL}^2]^{2+}$ ۹۶
- جدول ۳-۴۵- زوایای پیوندی انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{MnL}^2]^{2+}$ ۹۸
- جدول ۳-۴۶- زوایای پیوندی انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{LaL}^2]^{3+}$ ۹۹
- جدول ۳-۴۷- زوایای پیوندی انتخابی برای ساختار بهینه شده کمپلکس $[\text{ZnL}^2]^{2+}$ ۱۰۰
- جدول ۳-۴۸- خلاصه نتایج به دست آمده در پروژه ۱۰۲

فهرست شکل ها

عنوان و شماره	صفحه
شکل ۱-۱-۱- شمای کلی واکنش های شیمیایی در شیمی بینایی	۴
شکل ۱-۲-۱- واکنش بوش و روزن در رقت بینهایت	۸
شکل ۱-۳-۱- واکنش کنستابل در رقت پایین	۸
شکل ۱-۴-۱- شمای کلی سنتز سیستم هایی با حلقه های قفل شده	۱۰
شکل ۱-۵-۱- تصویری شماتیک از کتان مس (I) و کتان آزاد	۱۰
شکل ۱-۶-۱- رفتار لیگاند تیوسمی کاربازون در حالت سیس و ترانس	۱۱
شکل ۱-۷-۱- لیگاند های نیم واحد	۱۳
شکل ۱-۸-۱- پتانسیل بالای نیم واحد ها برای سنتز لیگاند ها و کمپلکس ها	۱۳
شکل ۱-۹-۱- وابستگی شکل گیری بازهای شیف چهار دندانه نا متقارن به گروه های عاملی	۱۴
شکل ۱-۱۰-۱- تاثیر پیوند هیدروژنی درون مولکولی در تشکیل لیگاند	۱۵
شکل ۱-۱۱-۱- سنتز لیگاند های متفاوت سالن	۱۶
شکل ۱-۱۲-۱- لیگاند های باز شیف باز حلقه بالقوه شش دندانه	۱۸
شکل ۱-۱۳-۱- لیگاند های باز شیف بزرگ حلقه	۱۹
شکل ۱-۱۴-۱- روش های متداول تهیه ترکیبات نیترو	۲۲
شکل ۱-۱۵-۱- واکنش های گروه نیترو	۲۲
شکل ۱-۱۶-۱- احیای ترکیبات نیترو توسط NaBH_4	۲۵
شکل ۱-۱۷-۱- روش خود سازگار	۲۸
شکل ۱-۲-۱- روش تهیه ترکیب ۲،۱-دی- (اورتو نیترو فنوکسی) اتان	۳۲
شکل ۱-۲-۲- روش تهیه ترکیب ۲،۱-دی- (اورتو آمینوفنوکسی) اتان	۳۳
شکل ۱-۳-۲- تهیه لیگاند L^1	۳۴
شکل ۱-۴-۲- تهیه لیگاند L^2	۳۴
شکل ۱-۵-۲- تهیه لیگاند L^3	۳۵
شکل ۱-۳-۱- مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل ۲،۱-دی- (اورتو نیترو فنوکسی) اتان	۴۲
شکل ۱-۳-۲- کربن های معادل در ۲،۱-دی- (اورتو آمینوفنوکسی) اتان	۴۴
شکل ۱-۳-۳- ساختار لیگاند H_2L^1	۴۵
شکل ۱-۴-۳- قطعات مرتبط با طیف جرمی لیگاند L^1	۴۷
شکل ۱-۵-۳- ساختار مولکولی لیگاند H_2L^1	۴۹
شکل ۱-۶-۳- ساختار شبکه بلوری ترکیب H_2L^1	۵۰
شکل ۱-۷-۳- نمایش عرضی ساختار مولکولی لیگاند H_2L^1 در شبکه بلوری	۵۵
شکل ۱-۸-۳- قطعات مرتبط با طیف جرمی لیگاند L_2	۵۷

- شکل ۳-۹- قطعات مرتبط با طیف جرمی لیگاند L_3 ۵۹
- شکل ۳-۱۰- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[BaL^1]$ ۶۱
- شکل ۳-۱۱- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[SrL^1]$ ۶۴
- شکل ۳-۱۲- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[MnL^1]$ ۶۵
- شکل ۳-۱۳- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[NiL^1]$ ۶۷
- شکل ۳-۱۴- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[ZnL^1]$ ۶۸
- شکل ۳-۱۵- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[CdL^1]$ ۷۰
- شکل ۳-۱۶- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[LaL^1]^+$ ۷۲
- شکل ۳-۱۷- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[MnL^2]^{2+}$ ۷۴
- شکل ۳-۱۸- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[NiL^2]^{2+}$ ۷۵
- شکل ۳-۱۹- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[ZnL^2]^{2+}$ ۷۶
- شکل ۳-۲۰- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[LaL^2]^{3+}$ ۷۸
- شکل ۳-۲۱- ساختار بهینه شده لیگاند آزاد L^1 ۸۰
- شکل ۳-۲۲- ساختار بهینه شده لیگاند آزاد L^2 ۸۱
- شکل ۳-۲۳- ساختار بهینه شده کمپلکس $[BaL^1]$ ۸۲
- شکل ۳-۲۴- ساختار بهینه شده کمپلکس $[SrL^1]$ ۸۴
- شکل ۳-۲۵- ساختار بهینه شده کمپلکس $[NiL^1]$ ۸۵
- شکل ۳-۲۶- ساختار بهینه شده کمپلکس $[MnL^1]$ ۸۷
- شکل ۳-۲۷- ساختار بهینه شده کمپلکس $[CdL^1]$ ۸۸
- شکل ۳-۲۸- ساختار بهینه شده کمپلکس $[ZnL^1]$ ۹۰
- شکل ۳-۲۹- ساختار بهینه شده کمپلکس $[LaL^1]^+$ ۹۲
- شکل ۳-۳۰- ساختار بهینه شده کمپلکس $[BaL^2]^{2+}$ ۹۳
- شکل ۳-۳۱- ساختار بهینه شده کمپلکس $[SrL^2]^{2+}$ ۹۴
- شکل ۳-۳۲- ساختار بهینه شده کمپلکس $[NiL^2]^{2+}$ ۹۶
- شکل ۳-۳۳- ساختار بهینه شده کمپلکس $[MnL^2]^{2+}$ ۹۷
- شکل ۳-۳۴- ساختار بهینه شده کمپلکس $[LaL^2]^{3+}$ ۹۹
- شکل ۳-۳۵- ساختار بهینه شده کمپلکس $[ZnL^2]^{2+}$ ۱۰۱

فصل اول (تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده)

۱-۱- اهمیت و کار برد بازهای شیف^۱

ترکیبات بزرگ حلقه^۲ و بزرگ باز حلقه^۳ به خاطر نقشی که در فهم فرایند های مولکولی انجام شده در بیوشیمی، علم مواد، کاتالیز، فعال سازی، هیدرو متالورژی، پدیده های انتقال و جداسازی و... ایفا می کنند، مورد توجه روز افزون شیمیدان ها می باشند. لیگاند های بسیاری برای شبیه سازی عملکرد حاملان طبیعی در شناسایی و حمل و نقل یون های فلزی مشخص، آنیون ها یا مولکول های خنثی و درک ساز و کار کاتالیتیکی متالوآنزیم ها و پروتئین ها و تهیه آن ها، طراحی و ساخته شده اند [۹-۱]. در این مطالعات، همواره بازهای شیف حضور قریب به اتفاق داشته و گونه های متنوعی از این ترکیبات به صورت لیگاند های بزرگ حلقه و یا بزرگ باز حلقه جهت بررسی نقش اتم های دهنده متفاوت، موقعیت نسبی آن ها، تعداد و اندازه حلقه های کی لیت شونده، انعطاف پذیری و شکل ناحیه کوئوردیناسون در پیوند های انتخابی از گونه های بار دار یا خنثی، سنتز شده اند [۱۰-۱۲].

از طرف دیگر، بازهای شیف به علت سنتز نسبتا راحت و تطبیق پذیری در تشکیل کمپلکس های پایدار، همواره مورد مطالعه قرار گرفته اند. این ترکیبات حاوی گروه عاملی آزومتین^۴ یا ایمینی ($RC=N-$) بوده و معمولا از تراکم یک آمین نوع اول و یک گروه کربونیل فعال حاصل می شوند [۱۳]. از دیگر دلایلی که این ترکیبات را در حیطه شیمی کوئوردیناسیون به عنوان لیگاند، پر اهمیت و مطلوب جلوه داده است، پیوند های هیدروژنی درون مولکولی با اتم های اکسیژن و نیتروژن می باشد که در تشکیل کمپلکس های فلزی نقش مهمی را ایفا می کنند و دیگر اینکه در اثر انتقال پروتون گروه هیدروکسیل به اتم نیتروژن ایمینی، باعث بروز خواص فوتوکرومیسم^۵ و ترموکرومیسم^۶ در فاز جامد این ترکیبات می گردند [۱۴]. بازهای شیف و

^۱ . Schiff Base

^۲ . Macrocyclic

^۳ . Macrocyclic

^۴ . Azomethine

^۵ . Photochromism

^۶ . Thermochromism

کمپلکس های آن ها، به خاطر خواص جالب و مهمی مانند توانایی جذب و واجذب اکسیژن، فعالیت کاتالیتیکی در هیدروژن دار کردن اولفین ها و قابلیت تشکیل کمپلکس با برخی فلزات سمی به طور گسترده مورد مطالعه و تحقیق قرار گرفته اند [۱۵-۱۸].

امروزه شیمیدانان هنوز هم بازهای شیف را تهیه می کنند و آنها را به عنوان لیگاند های ویژه در نظر می گیرند. در حقیقت بازهای شیف قادرند فلزات بسیاری را در حالت های اکسیداسیون گوناگون، پایدار و عملکرد آن ها را در گستره وسیعی از تبدیلات کاتالیتیکی کنترل نمایند. تحقیقات جدید حاکی از آن است که در فرایند های کاتالیتیکی برخی واکنش های آلی، توانایی بازهای شیف در انتقال کایرالیته از یک آمین یا آلدهید کایرال برای تولید محصول غیر راسمیک قابل توجه است [۱۹ و ۲۰].

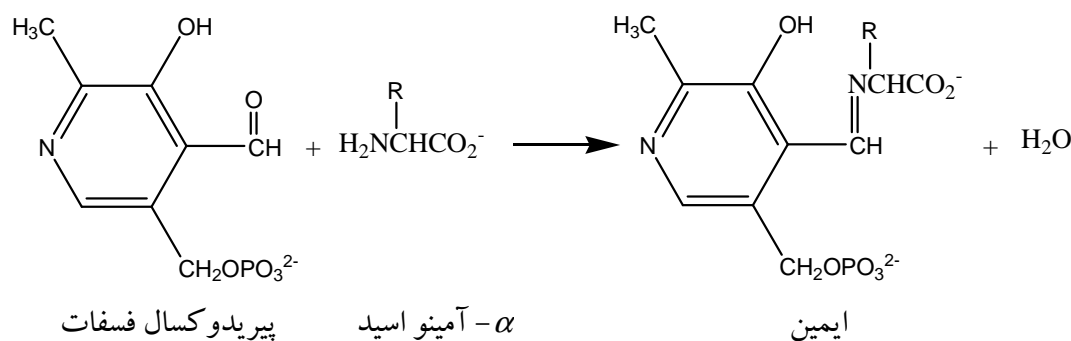
کمپلکس های باز شیف به عنوان مدلی برای فعال سازی مولکول های کوچک نیز به خدمت گرفته شده اند. در عرصه شیمی مغناطیس و درک مکانیسم تبادل هسته های فلزی، کمپلکس های دو هسته ای باز شیف به طور گسترده ای مورد استفاده قرار گرفته اند [۲۱ و ۲۲].

۱-۲- بازهای شیف در سیستم های زیستی

در بسیاری از فرآیند های زیستی، به واسطه ارتباط ویژه ای که بین دو گونه شیمیایی خاص وجود دارد، واکنش شیمیایی در مراحل مختلف صورت می پذیرد. این ارتباط می تواند شکل های متفاوتی داشته باشد. می تواند ارتباط ضعیفی از نوع جاذبه وان در والس، بر هم کنش قوی تری مانند پیوند هیدروژنی، یا جاذبه الکترواستاتیکی بین یک اتم با بار مثبت از یک مولکول و اتمی از مولکول دیگر با بار منفی باشد. تشکیل پیوند کووالانسی بین دو گونه واکنش پذیر، ارتباطی بسیار مستحکم پدید می آورد. این موضوع، معمولا در فرآیند های زیستی که در آن ها آلدهید ها یا کتون ها با آمین ها واکنش داده و از یک حد واسط ایمنی عبور می کنند، رخ می دهد.

مثالی از یک آلدهید زیستی مهم، پیریدوکسال فسفات^۱ است که فرم فعال ویتامین B₆ و یک کوآنزیم برای بسیاری از واکنش های α -آمینو اسید ها است. در این واکنش ها، آمینو اسید در واکنش با کوآنزیم، به آن می چسبد تا منجر به تشکیل ایمنی شود. سپس واکنش در قسمت آمینو اسیدی ایمنی انجام می گیرد. در مرحله پایانی، توسط هیدرولیزی که با آنزیم کاتالیز می شود ایمنی را به پیریدوکسال و آمینو اسید تغییر یافته می شکند (طرح ۱-۱).

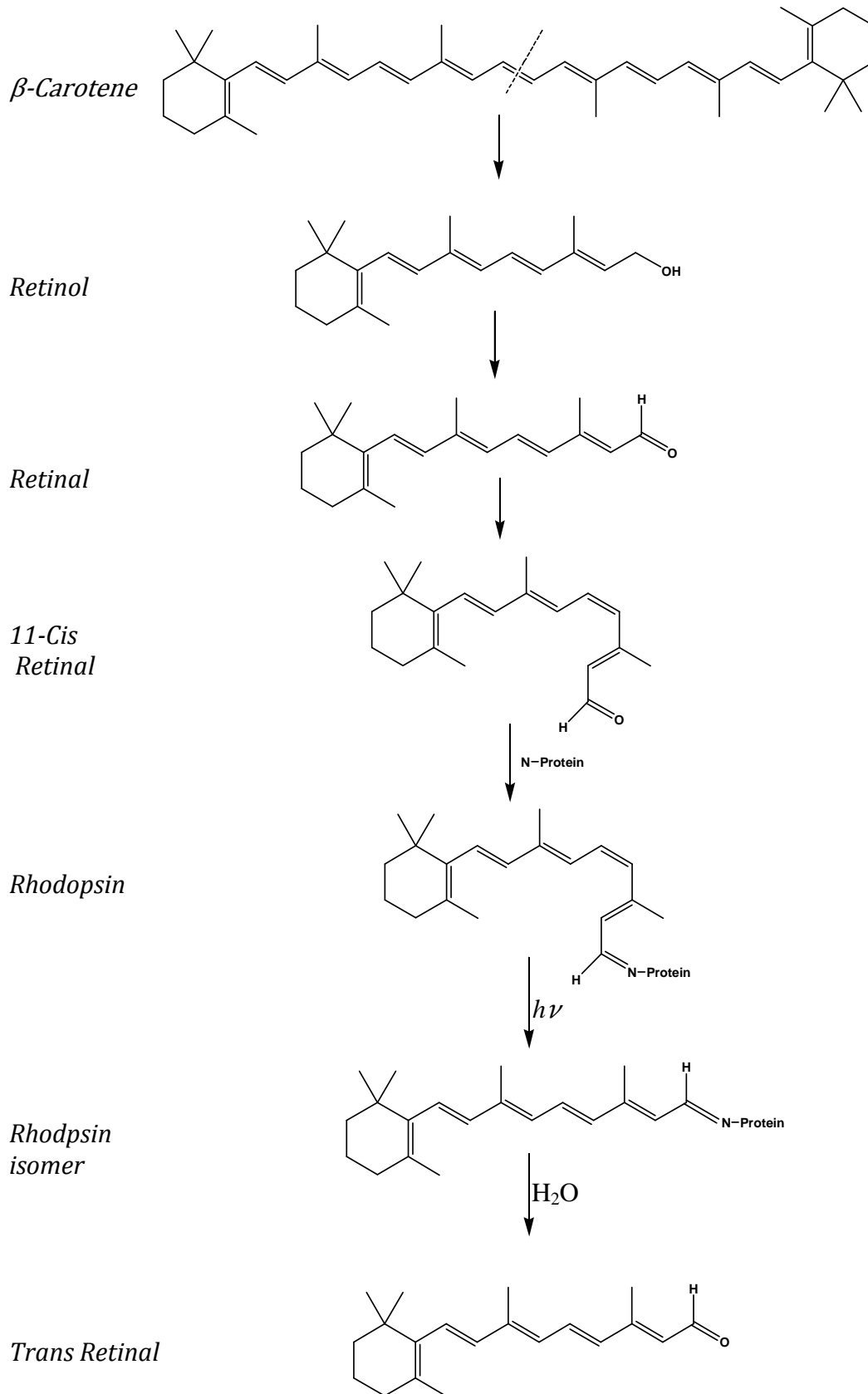
^۱.Pyridoxal Phosphate



طرح ۱-۱- تشکیل ایمین در واکنش پیریدوکسال فسفات

مثالی دیگر، مرحله کلیدی در شیمی بینایی، ملحق شدن یک آلدهید به یک آنزیم و گذر از یک حد واسط ایمینی است. طرح کلی از مراحل واکنش، در شکل (۱-۱) نشان داده شده است. مرحله اول، با β -کاروتن^۱ آغاز می شود، رنگدانه ای که به طور طبیعی در برخی میوه ها و سبزیجات به ویژه در هویج یافت می شود. β -کاروتن در کبد دستخوش شکست اکسایشی شده و الکی به نام رتینول^۲ یا ویتامین A حاصل می شود. متعاقب ایزومریزاسیون توسط جابجایی یکی از پیوند های دو گانه اش، آلدهیدی به نام ۱۱-سیس رتینال^۳ به دست می آید. در چشم، گروه عاملی این آلدهید به گروه آمینی پروتئینی به نام آپسین^۴ ملحق شده و ایمینی به نام رودوپسین^۵ تشکیل می گردد. هنگامی که رودوپسین فوتونی از نور مرئی را جذب می کند، پیوند دو گانه رتینال سیس دستخوش ایزومریزاسیون فوتوشیمیایی سیس-ترانس شده که باعث تغییر چشمگیری در شکل و صورتبندی رودوپسین می گردد. این تغییر در صورتبندی، به صورت یک تحریک عصبی ترجمه شده و توسط مغز به عنوان یک تصویر درک می شود. هیدرولیز آنزیمی رودوپسینی که به این روش فوتوشیمیایی ایزومر شده است، دوباره یک مولکول از ترانس رتینال و آپسین را تولید می کند. از آنجایی که تمام رتینال ترانس توسط آنزیم به ایزومر ۱۱-سیس خود تبدیل شده است، دوباره با آپسین به چرخه اولیه باز می گردند [۲۲].

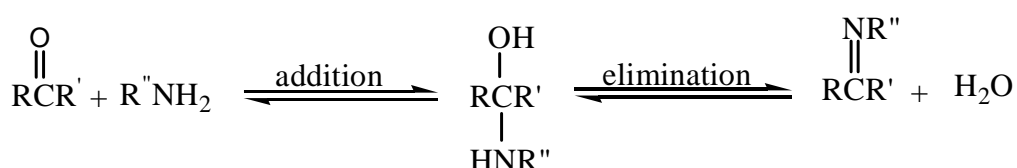
1. β -Carotene
2. Retinol
3. 11-Cis- Retinal
4. Opsin
5. Rhodopsin



شکل ۱-۱- شمای کلی واکنش های شیمیایی در شیمی بینایی

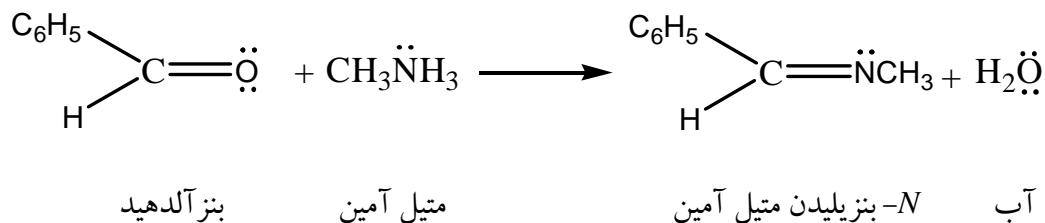
۱-۳- تشکیل باز شیف

افزایش نوکلئوفیلی آمین های نوع اول به آلدئیدها یا کتون ها منجر به تولید ایمین یا باز شیف می گردد. به افتخار شیمیدان آلمانی هوگو شیف^۱ که برای اولین بار در سال ۱۸۶۴ تشکیل این ترکیبات را گزارش کرد، این نامگذاری برای ایمین ها متداول گشت. در مرحله اول واکنش، آمین به گروه کربونیل اضافه می شود و گونه ای که کریینول^۲ آمین نام دارد حاصل می شود. سپس، کریینول آمین با حذف یک مولکول آب، تبدیل به محصول واکنش، یعنی یک ایمین *N*-آریل یا *N*-آلکیل می شود.

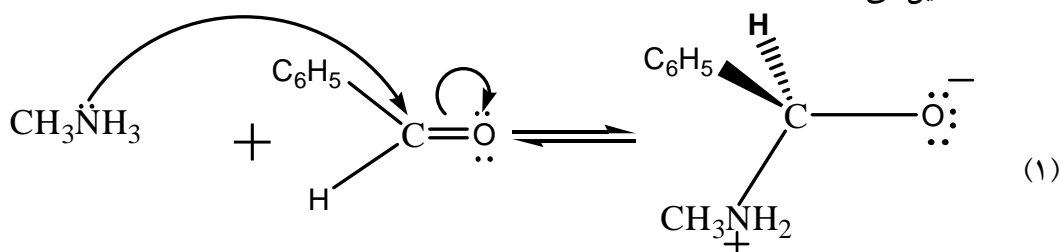


۱-۳-۱- مکانیسم واکنش

تشکیل باز شیف در *N*-بنزیلیدن متیل آمین طبق واکنش کلی زیر صورت می گیرد.



مرحله ۱- آمین به عنوان یک نوکلئوفیل عمل کرده به گروه کربونیل حمله می کند و پیوند C-N تشکیل می دهد.



¹. Hugo Schiff

². Carbinolamine