

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده: شیمی
گروه: شیمی معدنی

تهیه ، شناسایی و ویژگی های لیگاند ها و کمپلکس های باز شیف مشتق شده از ۲-آمینو تیوفنل

دانشجو: سید هادی نوری

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل سلیمانی

استاد مشاور:

دکتر سید علی نقی طاهری

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۰

حمد و سپاس مخصوص اوست که بفضش و گرمش بی دریغ است، در عین قدرت می گذرد و در عین رحمت به سفت ترین آزمونها تو را مورد خطاب قرار می دهد تا بدانی هر چه هستی و هر چه می شوی به دست اوست، زیرا ما نمی دانیم و او می داند.

تقدیم به راهداران مسیر زندگیم :

به فاطر رنج و سختی هایی که به جان می فرند، تلاش و زحمت هایی که بی منت می کشند، صبر و تملی که در قبال بی تجربه بودنم از خود نشان می دهند تا بتوانم در این مسیر احساس آرامش بیشتری داشته باشم.

تشکر و قدردانی

با نام خدا آغاز می‌کنم قدردانیم را از تمام کسانی که در این دوره تحصیلی به هر نحوی در راستای پیشبرد این پایان نامه مرا یاری رساندند و آرزوی بهترین‌ها را از خداوند متعال برایشان مسألت دارم. از خانواده عزیزم که در مدت این دو سال مرا حمایت کردند، بی‌نهایت سپاسگزارم.

وظیفه خود می‌دانم از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی که مانند پدری مهربان با راهنمایی‌های بی‌دریغ و به‌هنگام، مرا در مسیر درست کار قرار دادند و با صبری مثال‌زدنی تا انتهای این پروژه مرا مورد حمایت قرار دادند تقدیر و تشکر بنمایم. از خداوند متعال برای ایشان و خانواده محترمشان سلامتی، موفقیت و سربلندی آرزومندم.

از جناب آقای دکتر سید علی نقی طاهری، استاد محترم مشاور، که با دقت فراوان این پایان نامه را مطالعه کرده و نکات ارزشمندی را متذکر شدند، تشکر فراوان دارم. ایشان در طول این دو سال همواره با محبت‌ها و راهنمایی‌های ارزنده مرا مورد لطف خود قرار می‌دادند.

تشکر ویژه‌ای دارم از جناب آقای دکتر باخرد، از اساتید محترم گروه شیمی آلی، که بدون داشتن هیچ‌گونه مسئولیتی در قبالم، مانند یک استاد راهنما، از تجربیات و علمشان در زمینه پروژه پایان نامه ام استفاده کردم و با توجه به محدودیت‌هایی که وجود داشت بدون هیچ‌گونه انتظاری از امکاناتی که در اختیارشان بود بهره‌مند شدم.

از همکاری صمیمانه و بی‌شائبه کارشناسان محترم آزمایشگاه، جناب آقای مهندس وحید کلی، سرکار خانم برنجی، جناب آقای مهندس مومنی و مرحوم قربانیان، جهت پشتیبانی مواد و وسایل مورد نیاز و راهنمایی‌هایشان قدردانی می‌نمایم.

همچنین از کلیه اساتیدی که افتخار شاگردی در محضرشان را داشتم، و سایر اعضای محترم گروه شیمی به خصوص سرکار خانم جعفری تشکر می‌کنم.

از تمامی دوستان و همکلاسی‌های خوبم به خصوص آقایان رحمانیان، صالحی و نوروزی و خانم‌ها دوستی، مومنی، گل محمد پور و عارفیان که در کنارشان ماندگارترین لحظاتم را سپری کردم بسیار سپاسگزارم.

در نهایت از تمام کسانی که به هر نحو زحمتی بر دوش آنها نهادم قدردانی می‌کنم و از خداوند متعال سلامتی و موفقیت آنها را در تمام مراحل زندگی خواستارم.

تعهد نامه

اینجانب سید هادی نوری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه، شناسایی و ویژگی های لیگاند ها و کمپلکس های باز شیف مشتق شده از ۲-آمینو تیو فنل تحت راهنمایی دکتر اسماعیل سلیمانی متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد

چکیده

در این پروژه پنج لیگاند مشتق شده از واکنش ۲-آمینو تیو فنل با بنزآلدهیدهای استخلافی در حلال اتانول تهیه شد، سپس کمپلکس های Cu(I) هر لیگاند در حلال استونیتریل تهیه شد. شناسایی این لیگاند ها و کمپلکس ها به کمک آنالیز عنصری، هدایت سنجی، طیف سنجی IR، $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، جرمی و ICP انجام گرفت. این لیگاند ها چهار دندان هستند و از طریق اتمهای N و S به یون فلزی کئوردینه شده و کمپلکس های پایداری را ایجاد می کنند.

کلمات کلیدی: بنزآلدهید، ۲-آمینو تیو فنل، ۱و۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان، ۲- نیترو بنزآلدهید، ، طیف سنجی، یون فلزی مس(I)، لیگاند چهار دندان

مقاله مستخرج از پایان نامه

Synthesis and characterization of Schiff base complexes derived from ۱,۲ - bis(۲-aminothiophenoxy) ethane and salicylaldehyde

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول : مقدمه و تئوری

۲	۱- بازهای شیف.....
۴	۱-۱- اهمیت بازهای شیف.....
۵	۱-۱-۱- اهمیت بازهای شیف.....
۶	۲- کاربرد های بازهای شیف و کمپلکسهای آنها.....
۶	۱-۲-۱- کاربرد پزشکی.....
۸	۲-۲-۱- کاربرد های کاتالیتیکی.....
۸	۳-۲-۱- کاربرد سنتزی.....
۹	۴-۲-۱- کاربرد در شیمی تجزیه.....
۹	۳-۱- بازهای مشتق شده از آمین های آروماتیک.....
۱۰	۴-۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان.....
۱۳	۱-۴-۱- تهیه صنعتی ۲،۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان.....
۱۵	۲-۴-۱- روش های تهیه آزمایشگاهی ۲،۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان.....
۱۹	۳-۴-۱- تهیه کمپلکس ها.....
۲۱	۴-۴-۱- تهیه رزین.....
۲۲	۵-۴-۱- باز های شیف.....
۳۳	۵-۱- معرفی لیگاند های L^1 و L^2 و L^3 و L^4 و L^5

فصل دوم : بخش تجربی

۳۵	۱-۲- مقدمه.....
۳۵	۲-۲- مواد شیمیایی لازم.....
۳۶	۳-۲- حلال های مورد استفاده.....
۳۶	۴-۲- دستگاه های مورد استفاده.....
۳۶	۱-۴-۲- طیف سنجی IR.....
۳۶	۲-۴-۲- آنالیز عنصری (CHN).....
۳۶	۳-۴-۲- طیف سنجی 1H NMR , ^{13}C NMR.....
۳۷	۴-۴-۲- دستگاه هدایت سنج.....
۳۷	۱-۴-۴-۲- اندازه گیری هدایت یونی.....
۳۷	۵-۴-۲- دستگاه طیف سنج جرمی.....

۳۸.....	ICP دستگاه ۶-۴-۲
۳۸.....	آماده سازی نمونه جهت ICP ۱-۶-۴-۲
۳۸.....	تهیه لیگاند ها و کمپلکس ها..... ۵-۲
۳۸.....	تهیه ۲و۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان..... ۱-۵-۲
۳۹.....	تهیه لیگاند N',N - بیس (۲- نیترو بنزیلیدین) - ۲و۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L ^۱)..... ۶-۲
۴۰.....	تهیه ۱-۶-۲ کمپلکس [Cu _۲ (L ^۱)I _۲].....
۴۰.....	تهیه لیگاند N',N - بیس (۲و۲- دی کلرو بنزیلیدین) - ۲و۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L ^۱)..... ۷-۲
۴۱.....	تهیه ۱-۷-۲ کمپلکس [Cu _۲ (L ^۱)I _۲].....
۴۲.....	تهیه لیگاند N',N - بیس (۲و۲- دی کلرو بنزیلیدین) - ۲و۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L ^۱)..... ۸-۲
۴۳.....	تهیه ۱-۸-۲ کمپلکس [Cu _۲ (L ^۱)I _۲].....
۴۳.....	تهیه لیگاند N',N - بیس (۲- کلرو بنزیلیدین) - ۲و۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L ^۱)..... ۹- ۲
۴۴.....	تهیه ۱-۹-۲ کمپلکس [Cu _۲ (L ^۱)I _۲].....
۴۵.....	تهیه لیگاند N',N - بیس (۲- متوکسی بنزیلیدین) - ۲و۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L ^۱)..... ۱۰-۲
۴۶.....	تهیه ۱-۱۰-۲ کمپلکس [Cu _۲ (L ^۱)I _۲].....

فصل سوم : بحث و نتایج

۴۹.....	۱-۳- بررسی و شناسایی لیگاند N,N - بیس (۲- نیترو بنزیلیدین) - ۲و۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L ^۱).....
۵۰.....	۱-۱-۳ واکنش تهیه لیگاند L ^۱
۵۲.....	۲-۱-۳ شواهد تشکیل لیگاند L ^۱
۵۳.....	۱-۲-۱-۳ آنالیز عنصری لیگاند L ^۱
۵۳.....	۲-۲-۱-۳ بررسی طیف IR لیگاند L ^۱
۵۴.....	۳-۲-۱-۳ طیف ^۱ HNMR , ^{۱۳} CNMR لیگاند L ^۱
۵۷.....	۴-۲-۱-۳ طیف جرمی لیگاند L ^۱
۶۰.....	۲-۳- بررسی و شناسایی کمپلکس [Cu _۲ (L ^۱)I _۲].....
۶۱.....	۱-۲-۳ داده های ICP کمپلکس [Cu _۲ (L ^۱)I _۲].....
۶۱.....	۲-۲-۳ آنالیز عنصری کمپلکس [Cu _۲ (L ^۱)I _۲].....
۶۱.....	۳-۲-۳ هدایت سنجی کمپلکس [Cu _۲ (L ^۱)I _۲].....
۶۳.....	۴-۲-۳ طیف IR کمپلکس [Cu _۲ (L ^۱)I _۲].....
۶۴.....	۵-۲-۳ طیف ^۱ HNMR کمپلکس [Cu _۲ (L ^۱)I _۲].....
۶۵.....	۶-۲-۳ طیف جرمی کمپلکس [Cu _۲ (L ^۱)I _۲].....
۶۹.....	۷-۲-۳ نتیجه گیری.....
۷۰.....	۳-۳- بررسی و شناسایی لیگاند N,N - بیس (۲و۲- دی کلرو بنزیلیدین) - ۲و۱ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (L ^۱).....
۷۱.....	۱-۳-۳ واکنش تهیه لیگاند L ^۲

۷۲.....	۲-۳-۳- شواهد تشکیل لیگاند L^2
۷۲.....	۱-۲-۳-۳- آنالیز عنصری لیگاند L^2
۷۳.....	۲-۲-۳-۳- بررسی طیف IR لیگاند L^2
۷۳.....	۳-۲-۳-۳- طیف $^1H NMR$, $^{13}C NMR$ لیگاند L^2
۷۸.....	۴-۲-۳-۳- طیف جرمی لیگاند L^2
۸۰.....	۴-۳- بررسی و شناسایی کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$
۸۱.....	۱-۴-۳- داده های ICP کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$
۸۱.....	۲-۴-۳- آنالیز عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$
۸۲.....	۳-۴-۳- هدایت سنجی کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$
۸۳.....	۴-۴-۳- طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$
۸۴.....	۵-۴-۳- طیف $^1H NMR$ کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$
۸۵.....	۶-۴-۳- طیف جرمی کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$
۸۹.....	۷-۴-۳- نتیجه گیری.....
۹۱.....	۵-۳- بررسی و شناسایی لیگاند N, N - بیس (۲و۶- دی کلرو بنزیلیدین)- ۱و۲- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان (L^1).....
۹۱.....	۱-۵-۳- واکنش تهیه لیگاند L^3
۹۲.....	۲-۵-۳- شواهد تشکیل لیگاند L^3
۹۲.....	۱-۲-۵-۳- آنالیز عنصری لیگاند L^3
۹۳.....	۲-۲-۵-۳- بررسی طیف IR لیگاند L^3
۹۳.....	۳-۲-۵-۳- طیف $^1H NMR$ لیگاند L^3
۹۶.....	۶-۳- بررسی و شناسایی کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$
۹۶.....	۱-۶-۳- آنالیز عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$
۹۶.....	۲-۶-۳- هدایت سنجی کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$
۹۷.....	۳-۶-۳- طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$
۹۸.....	۴-۶-۳- نتیجه گیری.....
۹۹.....	۷-۳- بررسی و شناسایی لیگاند N, N - بیس (۲- کلرو بنزیلیدین) - ۱و۲- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان (L^1).....
۱۰۰.....	۱-۷-۳- واکنش تهیه لیگاند L^4
۱۰۰.....	۲-۷-۳- شواهد تشکیل لیگاند L^4
۱۰۱.....	۱-۲-۷-۳- آنالیز عنصری لیگاند L^4
۱۰۱.....	۲-۲-۷-۳- بررسی طیف IR لیگاند L^4
۱۰۲.....	۳-۲-۷-۳- طیف $^1H NMR$ لیگاند L^4
۱۰۴.....	۸-۳- بررسی و شناسایی کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$
۱۰۴.....	۱-۸-۳- آنالیز عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$
۱۰۵.....	۲-۸-۳- هدایت سنجی کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$
۱۰۶.....	۳-۸-۳- طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$

- ۱۰۷.....نتیجه گیری.....۴-۸-۳
- ۱۰۸... (L^۱) اتان (۲- آمینو تیو فنیل) بیس (۲- متوکسی بنزیلیدین) - ۱و ۲- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان (L^۱)... ۹-۳
- ۱۰۸.....L^۵ لیگاند تهیه واکنش.....۱-۹-۳
- ۱۰۹.....L^۵ لیگاند تشکیل شواهد.....۲-۹-۳
- ۱۰۹.....L^۵ لیگاند آنالیز عنصری.....۱-۲-۹-۳
- ۱۱۰.....L^۵ لیگاند IR طیف بررسی.....۲-۲-۹-۳
- ۱۱۱.....L^۵ لیگاند ^{۱۳}CNMR, ^۱HNMR طیف.....۳-۲-۹-۳
- ۱۱۴.....[Cu_۲(L^۵)I_۲] کمپلکس و شناسایی بررسی.....۱۰-۳
- ۱۱۴.....[Cu_۲(L^۵)I_۲] کمپلکس آنالیز عنصری.....۱-۱۰-۳
- ۱۱۴.....[Cu_۲(L^۵)I_۲] کمپلکس هدایت سنجی.....۲-۱۰-۳
- ۱۱۵.....[Cu_۲(L^۵)I_۲] کمپلکس IR طیف.....۳-۱۰-۳
- ۱۱۷.....نتیجه گیری.....۴-۱۰-۳

فهرست جداول

صفحه	عنوان
	فصل سوم
۵۳.....	جدول ۳-۱ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^1
۶۱.....	جدول ۳-۲ داده های ICP کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$
۶۱.....	جدول ۳-۳ داده های آنالیز عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$
۷۲.....	جدول ۳-۴ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^2
۸۱.....	جدول ۳-۵ داده های ICP کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$
۸۱.....	جدول ۳-۶ داده های تجزیه عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$
۹۲.....	جدول ۳-۷ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^3
۹۶.....	جدول ۳-۸ داده های تجزیه عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$
۱۰۱.....	جدول ۳-۹ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^4
۱۰۴.....	جدول ۳-۱۰ داده های آنالیز عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$
۱۰۹.....	جدول ۳-۱۱ داده های آنالیز عنصری لیگاند L^5
۱۱۴.....	جدول ۳-۱۲ داده های تجزیه عنصری کمپلکس $[Cu_2(L^5)I_2]$

فصل اول

شکل ۱-۱	مراحل انجام واکنش تهیه باز شیف.....	۳
شکل ۱-۲	ساختار ۱و۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان.....	۱۰
شکل ۱-۳	ساختار متیلن دی آنیلین ۴و۴'- بیس (مالیمید دی فنیل) متان، ۴و۴'- متیلن بیس (۲-کلرو آنیلین).....	۱۱
شکل ۱-۴	ساختار adiprene l-۱۰۰ prepolymer.....	۱۲
شکل ۱-۵	روش تهیه رزین APO-BMI با استفاده از ۱و۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان و مالئیک انیدرید.....	۱۳
شکل ۱-۶	روش تهیه ۱و۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان.....	۱۵
شکل ۱-۷	روش تهیه لیگاند های درشت حلقه A و B.....	۱۶
شکل ۱-۸	روش اول تهیه لیگاند درشت حلقه C.....	۱۷
شکل ۱-۹	روش دوم تهیه لیگاند درشت حلقه C.....	۱۸
شکل ۱-۱۰	روش تهیه لیگاند درشت حلقه D.....	۱۹
شکل ۱-۱۱	روش تهیه کمپلکس اکسو رنیم.....	۱۹
شکل ۱-۱۲	آرایش فضایی کمپلکس $[CoCl_2(N_2S_2)Cl]$	۲۰
شکل ۱-۱۳	روش تهیه رزین حاصل از ۱و۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان.....	۲۲
شکل ۱-۱۴	روش تهیه لیگاند باز شیف $H_2DSALPTE$	۲۳
شکل ۱-۱۵	ساختار کمپلکس سه هسته ای آهن با لیگاند $H_2DSALPTE$	۲۴
شکل ۱-۱۶	روش تهیه باز شیف $H_2DSALPTE$	۲۴
شکل ۱-۱۷	ساختار پیشنهادی برای کمپلکس $[Fe(H_2DCSALPTE)(H_2DCSALPTE)Cl_2]Cl_2$	۲۵
شکل ۱-۱۸	ساختار پیشنهادی کمپلکس های ۱ تا ۳.....	۲۶
شکل ۱-۱۹	واکنش نمک های $Co(II)$ با لیگاند L^1	۲۸
شکل ۱-۲۰	ساختار لیگاند L^1	۲۹
شکل ۱-۲۱	ساختار کمپلکس $[Co(III)(L^1)(L^2)]$	۲۹
شکل ۱-۲۲	ساختار کمپلکس $[Zn(III)L^1]$	۳۰
شکل ۱-۲۳	روش تهیه لیگاند باز شیف $(Thio)_2DAPTE$	۳۱
شکل ۱-۲۴	نمای ORTEP کمپلکس پلیمری $[Cu_2(\mu-I)_2(\mu-(Thio)_2DAPTE)]_2$	۳۲

- شکل ۳-۱ مراحل واکنش تهیه لیگاند L^1 ۵۰
- شکل ۳-۲ طیف IR مربوط به الف) ۲-آمینو تیو فنل و ب) ۱،۲-بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان..... ۵۲
- شکل ۳-۳ طیف IR لیگاند L^1 ۵۴
- شکل ۳-۴ طیف 1H NMR لیگاند L^1 ۵۶
- شکل ۳-۵ انواع پروتون ها در لیگاند L^1 ۵۶
- شکل ۳-۶ طیف ^{13}C NMR لیگاند L^1 ۵۷
- شکل ۳-۷ طیف جرمی لیگاند L^1 ۵۹
- شکل ۳-۸ الگوی شکسته شدن طیف جرمی لیگاند L^1 ۶۰
- شکل ۳-۹ واکنش تهیه کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$ ۶۳
- شکل ۳-۱۰ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$ ۶۴
- شکل ۳-۱۱ طیف 1H NMR کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$ ۶۵
- شکل ۳-۱۲ طیف جرمی کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$ ۶۸
- شکل ۳-۱۳ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^1)I_2]$ ۷۰
- شکل ۳-۱۴ واکنش تهیه لیگاند L^2 ۷۱
- شکل ۳-۱۵ طیف IR لیگاند L^2 ۷۳
- شکل ۳-۱۶ طیف 1H NMR لیگاند L^2 ۷۵
- شکل ۳-۱۷ طیف ^{13}C NMR لیگاند L^2 ۷۶
- شکل ۳-۱۸ انواع پروتون ها در لیگاند L^2 ۷۶
- شکل ۳-۱۹ طیف جرمی لیگاند L^2 ۷۹
- شکل ۳-۲۰ الگوی شکسته شدن طیف جرمی لیگاند L^2 ۸۰
- شکل ۳-۲۱ واکنش تهیه کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$ از لیگاند L^2 ۸۳
- شکل ۳-۲۲ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$ ۸۴
- شکل ۳-۲۳ طیف 1H NMR کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$ ۸۵
- شکل ۳-۲۴ طیف جرمی کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$ ۸۸
- شکل ۳-۲۵ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^2)I_2]$ ۹۰
- شکل ۳-۲۶ واکنش تهیه لیگاند L^3 ۹۱
- شکل ۳-۲۷ طیف IR لیگاند L^3 ۹۳
- شکل ۳-۲۸ طیف 1H NMR لیگاند L^3 و طیف گسترده آن در محدوده ی ۷ تا ۹ppm..... ۹۵
- شکل ۳-۲۹ انواع پروتون ها در لیگاند L^3 ۹۵
- شکل ۳-۳۰ واکنش تهیه کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$ از لیگاند L^3 ۹۷
- شکل ۳-۳۱ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$ ۹۸
- شکل ۳-۳۲ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^3)I_2]$ ۹۹

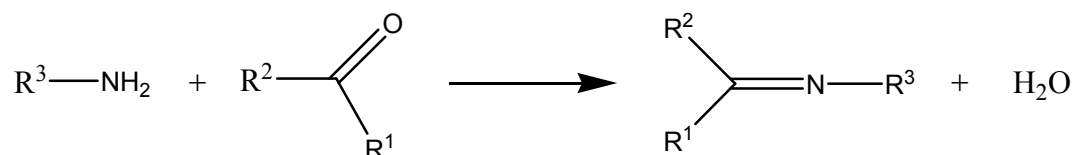
- شکل ۳-۳۳ واکنش تهیه لیگاند L^4 ۱۰۰
- شکل ۳-۳۴ طیف IR لیگاند L^4 ۱۰۲
- شکل ۳-۳۵ طیف 1H NMR لیگاند L^4 ۱۰۳
- شکل ۳-۳۶ انواع پروتون ها در لیگاند L^4 ۱۰۴
- شکل ۳-۳۷ واکنش تهیه کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$ از لیگاند L^4 ۱۰۵
- شکل ۳-۳۸ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$ ۱۰۶
- شکل ۳-۳۹ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^4)I_2]$ ۱۰۷
- شکل ۳-۴۰ واکنش تهیه لیگاند L^5 ۱۰۸
- شکل ۳-۴۱ طیف IR لیگاند L^5 ۱۱۰
- شکل ۳-۴۲ طیف 1H NMR لیگاند L^5 ۱۱۲
- شکل ۳-۴۳ طیف ^{13}C NMR لیگاند L^5 و طیف گسترده آن ها در محدوده ۱۱۰ الی ۱۶۰ ppm ۱۱۲
- شکل ۳-۴۴ انواع پروتون ها در لیگاند L^5 ۱۱۳
- شکل ۳-۴۵ واکنش تهیه کمپلکس $[Cu_2(L^5)I_2]$ از لیگاند L^5 ۱۱۵
- شکل ۳-۴۶ طیف IR کمپلکس $[Cu_2(L^5)I_2]$ ۱۱۶
- شکل ۳-۴۷ ساختار کمپلکس $[Cu_2(L^5)I_2]$ ۱۱۷

فصل اول

مقدمه

۱- بازهای شیف^۱

بازهای شیف باز های آلی شامل گروه ایمین ($C=N$) هستند. بازهای شیف ساختارهای نیتروژن دار از آلدهیدها وکتونها هستند که در آنها گروه ($C=O$) با گروه ($C=N-R$) جایگزین شده است. این بازها دارای فرمول مولکولی عمومی $R^2C=N-R$ هستند که در آن R و R' می توانند آلکیل، آریل و رادیکالهای هتروسیکل باشند. اگر بازهای شیف از آلدهیدها ایجاد شوند، آلدیمین و اگر از کتونها تهیه شوند کتیمین نیز نامیده می شوند. بازهای شیف از تراکم شیمیایی آمینهای نوع اول با گروههایی که دارای کربونیل فعال هستند (آلدهید یا کتون) به دست می آیند. تراکم شیمیایی آمینهای نوع اول با گروه کربونیل برای اولین بار در سال ۱۸۶۴ توسط هوگو شیف^۲ گزارش شد [۱] و محصول تراکم باز شیف نام گرفت. چیزی که در محصول حاصل از واکنش بازهای شیف واضح است اتصال گروه $(C-N)N$ به یک آریل یا آلکیل است نه اتصال H به آنها.

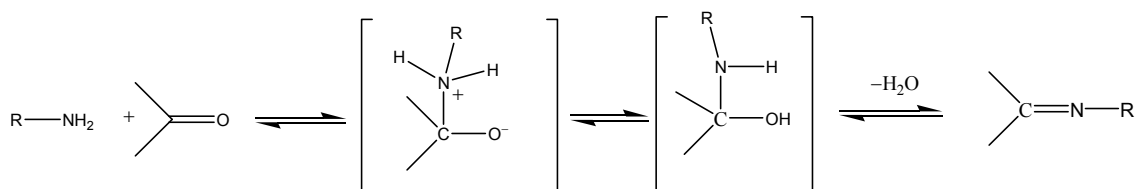


R_1 ، R_2 و R_3 در این واکنش آریل یا الکیل هستند. بازهای شیف حاوی گروه آریل نسبت به گروه آلکیل پایداری بیشتری داشته و ساده تر تهیه می شوند. باز شیف حاصل از آلدهیدهای آلیفاتیک ناپایدار بوده و به سادگی به پلیمر تبدیل می شوند در حالی که آلدهیدهای آروماتیک دارای سیستم مزدوج بوده و پایدار باقی می مانند [۲ و ۳]. واکنش تهیه بازهای شیف از آلدهیدها و یا کتون ها یک فرایند برگشت پذیر است. این واکنش معمولا بوسیله کاتالیزور بازی یا اسیدی و اندکی حرارت انجام می گیرد. تعدادی از بازهای

^۱ Schiff bases^۲ Hugo schiff

شیف در محیط اسیدی یا بازی هیدرولیز شده و به آلدهید یا کتون و آمینهای اولیه شان تبدیل می شوند [۴].

یک رفتار مهم در تهیه بازهای شیف افزایش نوکلئوفیلی آمین به گروه کربونیل است. در مرحله اول از مکانیزم، آمین با آلدهید یا کتون واکنش داده و ماده ناپایدار کربینول آمین^۱ را تولید می کند. کربینول آمین با از دست دادن آب به یک گروه ایمین یا باز شیف تبدیل می شود. مراحل انجام این واکنش در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ مراحل انجام واکنش تهیه باز شیف

به طور معمول آزدایی از کربینول آمین مرحله تعیین کننده سرعت در تشکیل بازهای شیف می باشد و اینکه چرا واکنش به وسیله اسید کاتالیست می شود. غلظت اسید نمی تواند زیاد باشد چون آمینها مواد بازی می باشند و اگر آمینها پروتونه شوند غیر نوکلئوفیلی شده و تعادل به سمت چپ پیش می رود و تشکیل کربینول آمین اتفاق نمی افتد. از این رو تهیه بسیاری از بازهای شیف تحت PH اسیدی ملایم به بهترین شکل انجام می شود [۵، ۶ و ۷].

تعداد زیادی از بازهای شیف و کمپلکسهایشان به خاطر خصوصیات جالب و مهم شان مورد مطالعه قرار گرفته اند. توانایی آنها در پیوند با اکسیژن که برگشت پذیر است، فعالیت کاتالیزوری در هیدروژن دار

^۱ Carbinol amine

کردن الفین ها، انتقال گروه آمین، خصوصیات فتو کرومیک^۱ و توانایی کمپلکس دادن با بعضی از فلزات سمی باعث توجه ویژه ای به آنها شده است [۸]. باز های شیف عوامل کمپلکس دهنده بسیار خوبی هستند. بررسی ها نشان داده است که جفت الکترون تنها در اوربیتال هیبریدی sp^2 اتم نیتروژن گروه آزومتین^۲ اهمیت بیولوژیکی و شیمیایی دارد [۹]. وقتی گروه های عاملی OH- و SH- در نزدیکی گروه آزومتین حضور داشته باشند امکان ایجاد حلقه های ۵ و ۶ عضوی با یون فلزی فراهم می شود.

کمپلکس های فلزی بازهای شیف به خاطر داشتن کاربرد های صنعتی، ضد قارچی^۳، ضد باکتریایی^۴، ضد سرطانی^۵ و خاصیت علف کشی^۶ مورد توجه زیادی قرار گرفته اند، همچنین به عنوان مدلی جهت فعالیت بیولوژیکی و فعالیت کاتالیزوری واکنش های شبه زیستی به خدمت گرفته شده اند. لیگاند های باز شیف حاوی اتم های O، S، N و به خاطر فعالیت های بیولوژیکی^۷ وسیع و همچنین راه های گوناگون برای اتصال بر قرار کردن با یون های فلزی مورد بررسی های فراوانی قرار گرفته اند [۱۰].

۱-۱- اهمیت بازهای شیف

باز های شیف نقش مهمی در بسیاری از واکنش های بیولوژیکی و فرایند های فیزیولوژیکی^۸ ایفا می کنند [۱۱ و ۱۲].

بازهای شیف برای تشکیل گستره وسیعی از لیگاند های درشت حلقه حاوی نیتروژن که به صورت Template با فلزات واکنش می دهند نیز استفاده می شوند. نهایتاً کمپلکس ها از واکنش باز های شیف

^۱ Photochromic

^۲ Azomethine

^۳ Antifungal

^۴ Antibacterial

^۵ Anticancer

^۶ Herbicidal

^۷ Biological activity

^۸ Physiological

خاصی که دارای حلقه های بزرگ هستند با فلزات واسطه شکل می گیرند که این ساختار ها به گونه ای است که چندین اتم الکترون دهنده به فلز مرکزی متصل می شوند. سپس این کمپلکس ها به عنوان هتروسیکل هایی دسته بندی می شوند که دارای سیستم π مزدوج بوده و یک لیگاند درشت حلقه را تشکیل می دهند که شامل چهار اتم نیتروژن هم صفحه می باشد، این نوع از ساختار ها در ترکیباتی مثل کلروفیل^۱، ویتامین B_{۱۲} و دیگر ساختار های طبیعی یافت می شوند [۱۳ و ۱۴].

۱-۱-۱- اهمیت بیولوژیکی باز های شیف

باز های شیف واسطه های مهمی در تعدادی از واکنش های آنزیمی^۲ هستند که در این واکنش ها گروه آمین یک آنزیم با گروه کربونیل مواد اولیه متفاوت واکنش می دهد. مطالعات شیمی فضایی^۳ انجام گرفته به کمک مدل های مولکولی نشان می دهد باز های شیفی که بین متیل گلی اکسال^۴ و گروه آمین بخش لیسین^۵ زنجیره پروتئین ها شکل می گیرد می تواند به سمت اتم N گروه های پپتید^۶ خم شده تا انتقال بار بار بین این گروه و اتم اکسیژن باز های شیف اتفاق بیافتد [۱۵].

باز های شیف مشتق شده از پیریدوکسال^۷ (گونه فعال ویتامین B_۶) و آمینو اسید ها در نقش مدل های آنزیمی به کار گرفته شدند. برخی خصوصیات بیولوژیکی باز های شیف شامل فعالیت های ضد باکتریایی [۱۶]، ضد قارچی [۱۷]، ضد میکروبی [۱۸]، ضد تشنج^۸ [۱۹]، ضد ایدز^۹ [۲۰]، ضد اشتعال

^۱ Chlorophyll

^۲ Enzymatic reaction

^۳ Stereo chemical

^۴ Methylglyoxal

^۵ Lysine

^۶ Peptide

^۷ Pyridoxal

^۸ Anticonvulsant

^۹ Anti HIV

بودن^۱ [۲۱] و ضد تومور^۲ [۲۲] می‌باشد. در این زمینه باز های شیف پلی مری ضد توموری کشف شده‌اند [۲۳]. تعدادی از کمپلکس های بازهای شیف فلز های واسطه Ni(II), Cu(II), Mn(II), Zn(II), Vo(II), Hg(II), Cd(II) رفتار ضد میکروبی و آنتی باکتریایی از خود نشان داده اند [۲۴].

۱-۲- کاربرد های باز های شیف و کمپلکسهای آنها

تعدادی زیادی از باز های شیف و کمپلکسهای آنها به دلیل داشتن ویژگی های جالب و مهمی مانند فعالیت کاتالیزوری، انتقال گروه آمینو، ویژگی های فتو کرومیک و توانایی کمپلکس شدن با بعضی از فلز های سمی، مورد بررسی قرار گرفته اند [۲۵].

باز های شیف چهار دندانه نیتروژنی، مدلهایی برای آنزیم ها و ویتامینهای گروه B هستند و رفتارهای قارچ کشی و ضد میکروبی از خود نشان می‌دهند [۲۶ و ۲۷]. آنها همچنین قادرند با کاتیون های فلزی کمپلکس هایی با ساختارهای بدیع تولید کنند.

عامل باعث افزایش تحقیقات در زمینه ی باز های شیف و کمپلکس های آنها، فعالیت کاتالیزوری و ضد میکروبی آنهاست [۲۸] که در ادامه به چند مورد از آنها اشاره می‌شود.

۱-۲-۱- کاربرد پزشکی

یکی از دلایلی که باعث شده که کمپلکس های باز های شیف لانتانید ها^۳ در زمینه ی پزشکی بیشتر مورد استفاده قرار گیرند این است که بعضی از این کمپلکس ها به دلیل داشتن ویژگی هایی مانند

^۱ Anti-inflammatory

^۲ Antitumor

^۳ Lanthanide