



دانشگاه تربیت معلم
دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی
رشته شیمی آلی

عنوان:

تهیه کمپلکس های باز شیف بر اساس پیریدین کربالدهید

استاد راهنما:

خانم دکتر کتایون مرجانی

استاد مشاور:

آقای دکتر محمود شریفی مقدم

دانشجو:

مریم انصاری

فهرست

فصل اول: مروری بر تهیه و کاربردهای ترکیب های بازشیف

- 1-1 مقدمه 1
- 2-1 تهیه و نامگذاری ترکیب باز های شیف 2
- 3-1 توتومری لیگاندهای بازشیف 4
- 4-1 شیمی فضائی ترکیب های بازشیف 7
- 5-1 مدل های کوئوردیناسیون در ترکیب های افزایشی بازشیف 8
- 6-1 تهیه کمپلکس های فلز - کی لیت چهار دندانه با حلقه های فلزی 6 عضوی 15
- 1-6-1 کمپلکس های MN_2O_2 16
- 2-6-1 کمپلکس های $MN_2S_2(Se)_2$ 18
- 2-6-1 کمپلکس های MN_4 20
- 7-1 شیمی فضایی کمپلکس های چهار دندانه 20
- 8-1 کمپلکس های بازشیف فلز های واسطه 22
- 9-1 کمپلکس های بازشیف دوهسته ای 26
- 10-1 اهمیت و کاربردهای کمپلکس های بازشیف 28
- 1-10-1 کمپلکس های بازشیف به عنوان حمل کننده های اکسیژن و کاتالیزگرهای اکسایشی 28
- 2-10-1 به عنوان کاتالیزگر در اپوکسیداسیون الفین ها 30
- 3-10-1 به عنوان کاتالیزگر در هیدروژن دار کردن الفین ها 31

فصل دوم: تهیه، تعیین ساختار و بررسی بازهای شیف حاصل از ارتو و پارا-

فنیلن دی آمین و ارتو آمینو تیو فنل

- 1-2 تهیه و تعیین ساختار بازهای شیف حاصل از ارتو و پارا- فنیلن دی آمین 34
- 1-1-2 تهیه بازهای شیف 1-2 34
- 2-1-2 بحث و بررسی طیف های IR، 1HNMR و $^{13}CNMR$ 35
- 2-2 تهیه و تعیین ساختار بازهای شیف حاصل از ارتو آمینو تیو فنل 36
- 1-2-2 تهیه بازهای شیف 3-4 36
- 2-2-2 بحث و بررسی طیف های IR، 1HNMR ، $^{13}CNMR$ 37

فصل سوم: تهیه، تعیین ساختار و بررسی کمپلکسهای بازشیف MN_2 و MN_4 با نمک های کلرید $Hg(II)$ ، $Zn(II)$ و $Cd(II)$ و نیترات $Cu(II)$

- 1-3 تعیین نسبت لیگاند به فلز (L/M) به وسیله تیتراسیون هدایت سنجی 39
- 2-3 تهیه، تعیین ساختار و بررسی کمپلکس های بازشیف MN_2 و MN_4 با نمک های کلرید $Zn(II)$ 40
- 40 $Cu(II)$ ، $Hg(II)$ ، و نیترات $Cd(II)$ 40
- 1-2-3 تهیه کمپلکس های 1-7 40
- 2-2-3 بحث و بررسی طیف های IR، 1H NMR 41
- 1-2-2-3 کمپلکس دی کلرو- (*N*-پیریدین-2-یل متیلن بنزن-1 و 4-دی آمین) روی 41
- 41 [$Zn(L)Cl_2$] 41
- 2-2-2-3 کمپلکس دی کلرو- (*N',N*-بیس(پیریدین-3-یل متیلن) بنزن-1،4-دی آمین) 42
- 42 [$Hg(3p4a)Cl_2$] جیوه 42
- 3-2-2-3 کمپلکس دی کلرو- (*N',N*-بیس(پیریدین-3-یل متیلن) بنزن-1،4-دی آمین) 43
- 43 [$Ni(3p4a)Cl_2$] نیکل 43
- 4-2-2-3 کمپلکس دی کلرو- (*N',N*-بیس(پیریدین-3-یل متیلن) بنزن-1 و 4-دی آمین) 43
- 43 [$Co(3p4a)Cl_2$] کبالت 43
- 5-2-2-3 کمپلکس [$Zn_2(3p4a)_2Cl_4(H_2O)_3$] 45
- 6-2-2-3 کمپلکس دی کلرو- (*N*-پیرول-2-یل متیلن بنزن-1،2-دی آمین) کادمیم [] 45
- 45 [$Cd(py2a)Cl_2$] 45
- 7-2-2-3 کمپلکس دی آکو- دی نیتراتو بیس(2-پیریدین-یل) بنزوتیازول مس [] 46
- 46 [$Cu(C_{12}H_8N_2S)_2(NO_3)_2(H_2O)_2$] 46

مراجع

پیوست

Abstract

همسان برگ سبزی

به مهربان دوست راه دور و دراز زندگی، همسر فاضل و فداکارم

مهندس سید عبدالمجید دستاران

که با فراهم کردن آرامش فکری، امکان به پایان رساندن این پروژه را فراهم نمود

و

پدر دلسوز و زحمت کشم

علی انصاری

و

مادر پاکدل و با ایمانم

کبری انصاری

و با تمنای دعای خیر از پیشگاهشان که همیشه راه گشای تمامی مشکلات من بوده است،

تقدیم می دارم

تقدیر و تشکر

نخست از استاد عزیز و ارجمندم سرکار خانم دکتر کتایون مرجانی بسیار سپاسگذارم که در تمام مراحل کار تحقیقاتی نهایت همکاری را با من داشتند و تا آخرین مرحله ی کار، صمیمانه در کنارم بودند. از همراهی و مساعدت صمیمانه ی جناب آقای دکتر محمود شریفی مقدم هم به عنوان استاد مشاور در این پایان نامه بسیار سپاسگذارم. همچنین از اساتید داور سرکار خانم دکتر شیوا مسعودی و جناب آقای دکتر عزیزا... حبیبی که این پایان نامه را با دقت فراوان مطالعه کرده اند و نیز از رئیس محترم دانشکده شیمی جناب آقای دکتر بیرقی سپاسگذارم. جا دارد که در اینجا از محبت های بی دریغ و راهنماییهای ارزنده ی جناب آقای دکتر موسوی در طول کار تحقیقاتی تشکر و قدردانی نمایم و همچنین از همه ی دوستانم در آزمایشگاه شیمی آلی به ویژه هم کلاسی های عزیزم نهایت تشکر را دارم. در نهایت از همه ی کسانی که در طول دوران تحصیل کلمه ای از آنها آموختم برای همیشه سپاسگذارم.

چکیده

بازهای شیف به عنوان سوپسترا در تهیه تعدادی از ترکیب های فعال صنعتی در واکنش های جایگزینی و حلقه زایی به کار رفته اند. افزون بر این، باز های شیف به داشتن فعالیت های بیولوژیکی از جمله خاصیت های ضد باکتری، ضد قارچی و ضد تومور شناخته شده و همچنین به عنوان لیگاند هایی برای کوئوردینه شدن به یون های فلزی به کار گرفته شده اند. کمپلکس های فلزی بازشیف نقش کلیدی در پیشرفت شیمی کوئوردیناسیون دارند.

در این پروژه تعدادی از بازهای شیف بر اساس ارتو و پارا- فنیلن دی آمین و ارتو آمینو تیو فنل و همچنین تعدادی از کمپلکس های بازشیف MN_2 و MN_4 سنتز و ساختار آنها به وسیله تکنیک های طیف بینی IR ، NMR و پراش پرتو X مشخص شده است.

در فصل دوم: از واکنش ارتو و پارا فنیلن دی آمین با 2- پیرویل کربالدهید و از واکنش ارتو آمینو

تیو فنل با 3- هیدروکسی بنزالدهید و 2- ایندول کربالدهید فرآورده های تراکمی :

1. N - پیرویل-2- یل متیلن بنزن -1و2- دی آمین

2. N' , N - بیس (پیرویل-2- یل متیلن) بنزن -1و4- دی آمین

3. 2- (1H- ایندول-2- یل) بنزوتیازول

4. 3- (بنزوتیازول-2- یل) فنل

به دست آمد.

در فصل سوم : تعدادی از کمپلکس های جدید بازشیف MN_2 و MN_4 با نمک های کلرید

$Cd(II)$ ، $Hg(II)$ ، $Zn(II)$ و نیترات $Cu(II)$ سنتز شد و ساختار کمپلکس ها به وسیله داده های

طیف بینی و تیتراسیون هدایت سنجی شناسایی شدند.

فصل اول

مروری بر تهیه و کاربردهای ترکیب های
بازشیف

1-1 مقدمه

ترکیب باز های شیف اهمیت بسیار زیادی در شیمی ماکروسیکلی و ابر مولکولی¹ دارند. در شیمی کوئوردیناسیون باز های شیف استخلاف شده با گروه های عاملی دهنده، مهمترین گروه از لیگاندهای هترووی چند دندانه مناسب برای تشکیل کمپلکس های تک، دو و چند هسته با فلزهای واسطه و غیر واسطه را تشکیل می دهند.

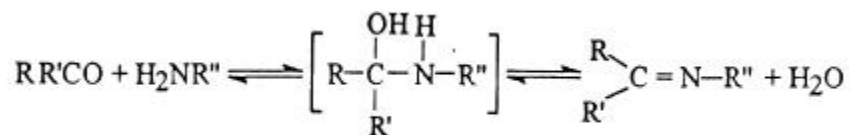
به واسطه نقش کمپلکس های یونی فلزی با لیگاندهای باز شیف در پروتئین های فلزی توجه به سنتز این کمپلکس ها بطور مستمر افزایش یافته است.

یک گستره وسیع از ترکیب های باز شیف به عنوان مدل محل های زیستی² فلزی به کار گرفته می شوند. توسعه اطلاعات اساسی ما از فرایندهای ماکروسیکل زایی این اجازه را می دهد که انواع لیگاندها به عنوان پذیرنده های میزبان خنثی، آنیونی و کاتیونی مصنوعی تهیه شوند [1].

اخیرا توجه ویژه ای به تهیه و مطالعه باز های شیف چهار دندانه دی آمینو و کمپلکس هایشان شده است. این کمپلکس ها در برخی از فرایندهای بیولوژیکی از جمله فعالیت های ضد میکروبی، ضد قارچی و ضد تومور نقش اساسی را به عهده دارند، همچنین در تعدادی از فرایندهای شیمیایی به واسطه واکنش های حلقه زایی و واکنش های جایگزینی ترکیب های فعال صنعتی شرکت دارند، از جمله کاربردهای صنعتی می توان، در رنگرزی و تهیه مواد رنگی و کاتالیزورها اشاره کرد [2].

2-1 تهیه و نامگذاری ترکیب باز های شیف

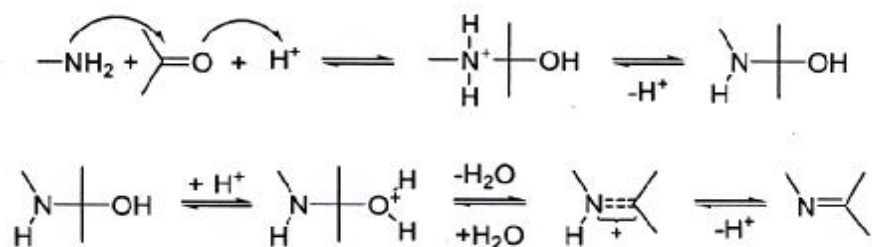
شاید عمومی ترین روش تهیه باز های شیف واکنش آلدهید ها و کتون ها با آمین ها باشد.



کربینول آمین

همه مراحل در این واکنش برگشت پذیر هستند و مکانیسم به خوبی شناخته شده است

(شکل 1).



شکل 1. مکانیسم تراکم ترکیب های کربونیلی با آمین ها

این واکنش ابتدا توسط شیف^۱ کشف شد که وی فرآورده ها را باز های شیف نامگذاری کرد [3]

[. واکنش به وسیله اسید کاتالیز و عموماً به وسیله تقطیر برگشتی ترکیب های کربونیل و آمین انجام

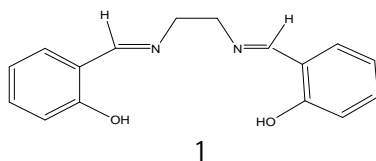
می شود اگر لازم باشد در محیط آزنوتروپ آب تولید شده را خارج می کند. ابتدا در واکنش، کربینول

آمین^۲ به صورت یک حدواسط ناپایدار تشکیل می شود و نهایتاً با از دست دادن سریع یک مولکول آب

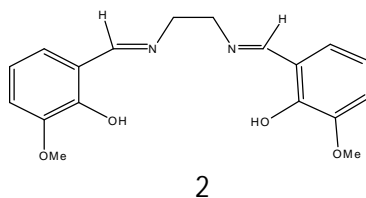
بازشیف به دست می آید.

کتون های آلیفاتیک نسبت به آلدهیدها با سرعت کمتری برای تشکیل یک بازشیف با آمین واکنش می دهند. واکنش کتون ها مستلزم بکارگیری دمای واکنش بالا و زمان واکنش طولانی تر از واکنش آلدهید ها ست. در واکنش کتون ها استفاده از کاتالیزگر اسیدی مفید و خارج کردن آب از مخلوط واکنش به طور قطع لازم می شود. در نتیجه از این مسیر فرآورده ی ایمنی با بازده بالای 95% -80 به دست می آید [4].

ترکیب های بازشیف عموماً با نام های اختصاریشان شناخته می شوند که این نام ها ترکیبی از کتون و آمین اولیه مولد آنها ست. به عنوان مثال ، بیس (استیل استون) اتیلن دی ایمنی از اکاسن¹ و N,N' - (سالیسیلیدن) اتیلن دی آمین 1 به نام سالن² مشهور است.

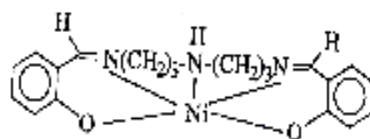


اگر استخلاف هایی بر روی ترکیب بازشیف وجود داشته باشد موقعیت و اسم به ابتدای نام ترکیب افزوده می شوند. به عنوان مثال ترکیب 2، N,N' - بیس (3- متوکسی سالیسیلیدن) اتیلن دی آمین، 2 و 3- متوکسی سالن (3- متوکسی سالن) نامیده می شود.



در بررسی های انجام شده بر روی بازهای شیف، عموماً این ترکیب ها به عنوان لیگاندهای چهار دندانه ، پنج دندانه و شش دندانه ای عمل کرده اند که در آن ها حداقل دو اتم کوئوردینه شونده، اتم های نیتروژن هستند و بقیه می توانند اتم های نیتروژن، گوگرد، اکسیژن و یا تلفیقی از این سه نوع اتم باشند.

لیگاندهای چهار دندانه ای درجه بالایی از ساختار مسطح را نسبت به کی لیت های فلزی تحمل می کنند. کی لیت های پنج دندانه ای دارای یک اتم محوری موجود در آمین یا کتون اولیه هستند. اگر زنجیر به اندازه کافی انعطاف پذیر باشد، پنجمین اتم می تواند به مرکز فلز کوئوردینه شود [3] 5 .

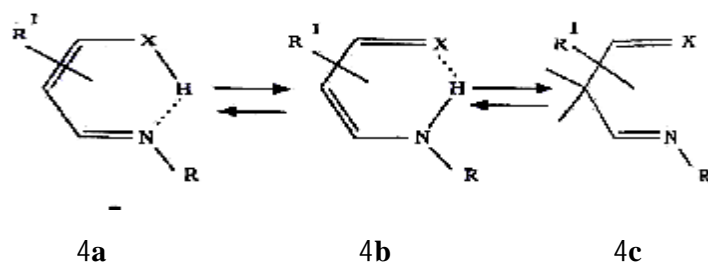


3

3-1 توتومری لیگاندهای باز شیف

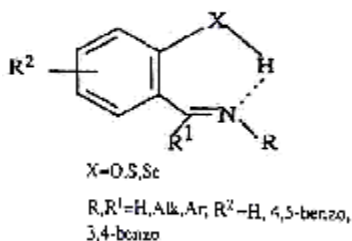
اصولاً سه ساختار توتومری برای ترکیب باز شیف زیر امکان پذیر است (شکل 2). انامین **4b** از نظر انرژی فرم مناسب برای β - آمینوپروپانول ها ($R, R^1=H, Alk, Ar ; X = O, S$) و باز های شیفی از ارتوهیدروکسی (تیو، سلنو) آلدهیدهای آروماتیک، از جمله پیرول¹، تیوفن²، فوران³، و مشتق های بنزوآینونی و آزولها⁴ می باشد [6].

صرف نظر از استخلاف **R** و **R¹**، نوع حلال و دما، فرم انامین **4b**، در هر دو حالت محلول و جامد غالب است.



شکل 2

به طور ذاتی تعادل توتومری در تبدیل بنزوآنولاسیون¹ به آمینوانون² به سوی توتومر 4a جابه جا می شود به طوری که آریل ایمین های سالیسیل آلدهید 5 ($R=Ar, R^1, R^2=H, X=O$) و آریل (آلکیل) ایمین های 2- هیدروکسی 3- نفتالن آلدهید 5 ($R, R^1=H, Alk, Ar; R^2=4,5\text{-benzo}; X=O$) ساختار هیدروکسی ایمینو 4a در حلال های با قطبیت متفاوت را شامل می شود.

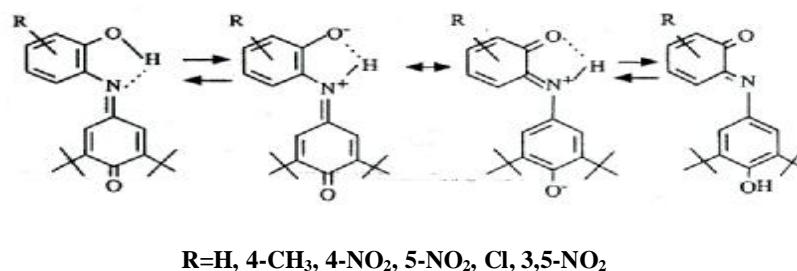
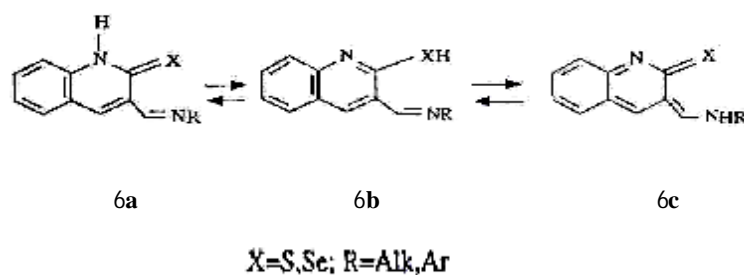


5

تنوع ساختاری در ترکیب 5 شامل جابه جایی گروه N - آریل به وسیله آلکیل، جابه جایی $X=O$ به وسیله گوگرد و سلنیم و 3 و 4 - بنزوآنولاسیون³، پایداری نسبی فرم توتومر 4b را افزایش می دهد، در حالی که استخلاف های آلکیل و آریل در اتم کربن آزومتین ($R^1 = Alk, Ar$) و گروه های الکترون

گیرنده در قسمت آلدهیدی R^2 توتومر بنزنوئیدی $4a$ را مساعد می کند. موقعیت تعادل توتومری (شکل 2) بطور قوی متأثر از حلال است، حلال های پروتونی و بدون پروتون با ثابت دی الکتریک بالا تعادل را بسوی توتومر کوئینونوید $4b$ جابه جا می کند. فرم توتومری $4c$ در بررسی تعدادی از β - دی کتونها و آریل ایمین هایی از بتاکتواسترها به عنوان لیگاند در سنتز کمپلکس های فلزی مشاهده شده است.

فرم توتومری $4c$ در بررسی تعدادی از β - دی کتونها و آریل ایمین هایی از بتاکتواسترها به عنوان لیگاند در سنتز کمپلکس های فلزی مشاهده شده است.

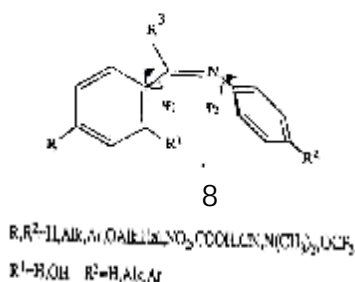


شکل 3. تعادل توتومری برای ایمین هایی از 3-فرمیل 2-(1H) کوئینونوئین (سلون) و ایمینوفنل ها

4-1 شیمی فضائی ترکیب های باز شیف

از نظر انرژی ساختارهای مناسب باز های شیف، غیر صفحه ای هستند. به عنوان مثال ساختار ترکیب 8 نشان می دهد که استخلاف های آریل نیتروژن در طول محور C-N با زاویه ϕ_2 تاب خورده است، در حالی که حلقه آروماتیک از بخش های آلدهیدی در حقیقت با گروه آزومتین هم صفحه است ($\phi_1 \approx 0$).

این ساختارها به وسیله محاسبات مکانیک کوانتم پیش بینی شده و در حالت جامد ترکیب باز شیف این ساختار را به خود می گیرد. اما در حالت گازی و محلول ساختار 8 به عنوان آتروپوایزومری¹ بیان می شود.



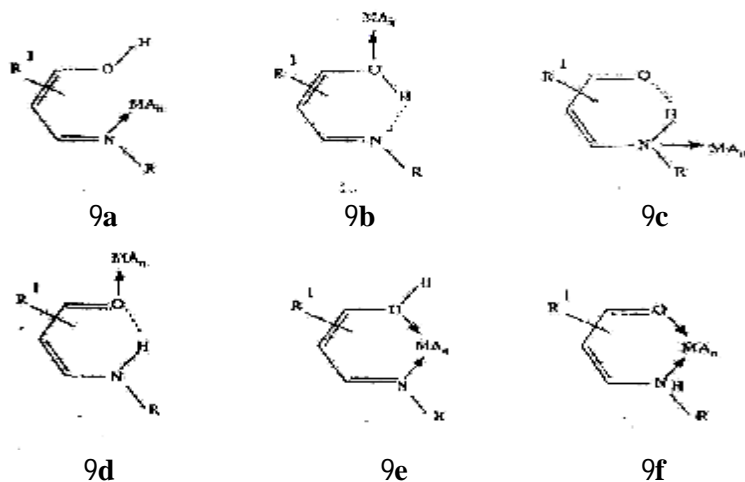
طبیعت ساختار غیر صفحه ای باز های شیف از راه مجموع اثرهای الکترونی و فضائی محاسبه شده است به عنوان مثال: گروه های استخلافی پذیرنده الکترون در R^2 به اندازه گروه های استخلافی آلکیل و آریل در R^3 مقدار زاویه ϕ_2 را افزایش می دهند در حالی که استخلاف های دهنده R^2 مقدار زاویه ϕ_2 را کاهش می دهند. با این حال این ارتباط های ساده دقیق نیستند، به ویژه در حالت بلوری جایی که تغییرات بلوری مایع متعدد ممکن است آشکار شده باشد. گروه های استخلافی ارتوهیدروکسی در R^1 در ساختار 8 تنها تأثیر اندکی بر روی کل ساختار مولکول می گذارد. به عنوان مثال برای N -فنیل بنزآلدایمین² ($R=R^1=R^2=R^3=H$)، $\phi_2=55/2^\circ$ است در حالی که برای N -فنیل سالیسیل آلدایمین ($R=R^2=R^3=H, R^1=OH$)، $\phi_2=49^\circ$ می باشد.

از راه مطالعه ثابت های کر^۱ ثابت شده است که مقدار φ_2 در محلول نسبت به حالت جامد بسته تر است، به عنوان مثال برای *N*-فنیل-2-هیدروکسی-1-نفتالیدامین در حالت بلوری $\varphi_2 = 41/3^\circ$ در حالی که در محلول دی اکسان $\varphi_2 = 48^\circ$ می باشد [7].

بنابراین تغییر پذیری ساختار مولکولی باز های شیف از راه تبدیل های توتومری به وسیله امکانات موجود بررسی شده اند. تشکیل انواع گوناگون پیوند هیدروژنی همچنین اثر صورت بندی ها از جمله عوامل تأثیرگذار در شرکت توتومر موثر در واکنش است.

5-1 مدل های کوئوردیناسیون در ترکیب های افزایشی باز شیف

بررسی داده های مطالعه شده نشان دهنده این مطلب است که شش ساختار اصلی برای توصیف مدل های کوئوردیناسیون فرآورده های افزایشی باز شیف از نوع ساختار 9 به کار گرفته می شود (شکل 4).



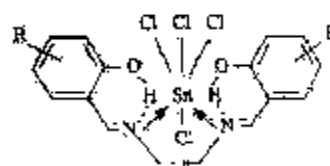
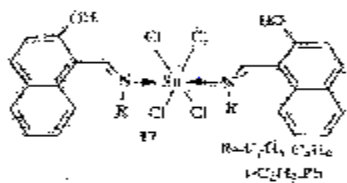
شکل 4. تنوع ساختاری فرآورده های افزایشی باز شیف

کوئوردینه شدن به وسیله اتم نیتروژن برای لیگاندهایی با حلقه های شش عضوی دارای پیوند

هیدروژنی با حلقه های پنج عضوی پیشنهاد شده است [7].

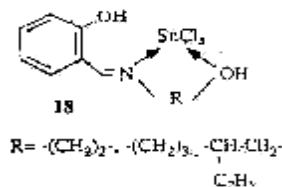
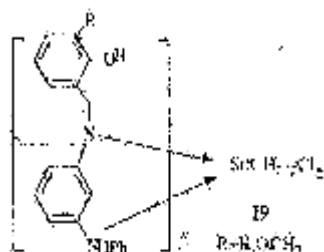
در هر کدام از ساختارهای 10 و 11 پیوند هیدروژنی باقی مانده و یا در ساختارهای 12، 13، 14،

15، 16، 17 شکسته شده است.

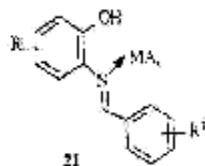


R= گروه های کشنده

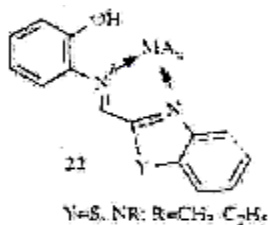
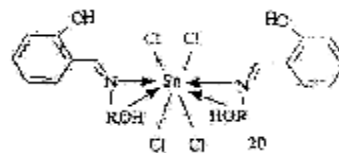
11



R = $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH_2-$, C_2H_5



R=H, 3-NO₂, 4-NO₂
R¹=H, 4-NO₂, 4-N(CH₃)₂, H₂N, NH₂



21

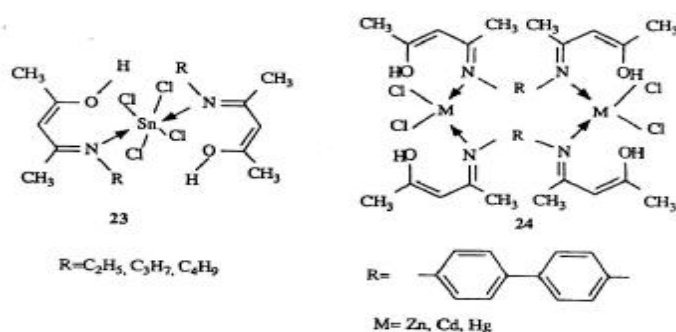
Y=S, NR; R=CH₃, C₂H₅

مقایسه میان ساختارهای 10 و 11 با انواع ساختارهای 15-12 نشان می دهد که در حالتی که

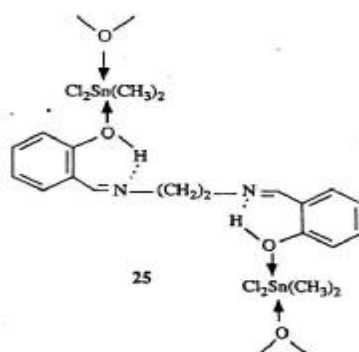
لیگاند دارای گروه های دهنده اضافی کوئوردینه شده به فلز است، پیوند هیدروژنی شکسته می شود

(به عنوان مثال ؛ گروه هیدوکسی متصل شده به مابقی ایمینوالکل). پیدایش ساختارهای 16 و 17 برای سیلیکون و قلع بطور ویژه ای غیر قطعی است زیرا تعداد پیوندهای کوئوردیناسیونی غیر معمول به نظر می رسد. کوئوردیناسیون به وسیله اتم نیتروژن برای فرآورده های افزایشی از β - آمینوپروپنون ها¹ و β - آمینوپروپن تیون ها² استنتاج شده است [7].

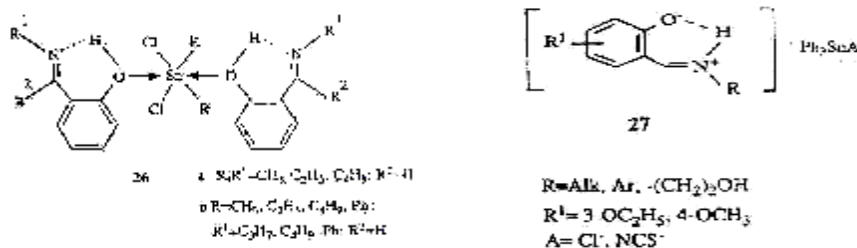
فرم توتومری لیگاند، هیدروکسی ایمینو است که برای کمپلکس های 18 و 19 آورده شده است.



یکی از ساختارهای شناسائی شده از یک فرآورده باز شیف از نوع 5 به وسیله پراش اشعه ایکس اهمیت مدل پیوند اکسیژنی به وجود آمده در کمپلکس پلیمری 20 از $(\text{CH}_3)_2\text{SnCl}_2$ با H_2Salen (جایی که فلز با یک اکسیژن فنلی متصل شده است) را آشکار می کند در حالی که پروتون گروه هیدروکسی در این ساختار جای مشخصی ندارد [7].

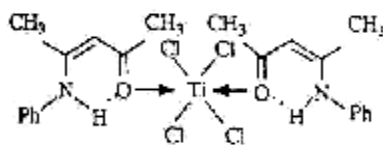


طول پیوند $2/63A^{\circ}$ برای پیوند $N \cdots \cdots O$ وجود پیوند هیدروژنی $N \cdots \cdots HO$ را ثابت می کند. علی رغم اینکه، طیف IR کمپلکس های کلردار آلی قلع با ساختار 5 یک جابه جایی فرکانس بالاتری ($1620\text{cm}^{-1} - 1660\text{cm}^{-1}$) را برای ارتعاشات کششی گروه $C=N$ در مقایسه با لیگاند آزاد در طیف IR خود نشان می دهد. ظاهراً در ساختارهای 21a و 21b کوئوردینه شدن از راه اتم اکسیژن انجام می شود [7].

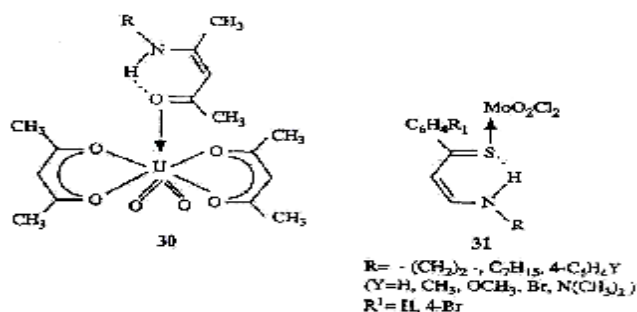


همچنین فرم های یون - دو قطبی 22^1 در فرآورده های باز شیف کوئوردینه شده به وسیله اتم اکسیژن برای کمپلکس هایی از نمک های $\text{Hg(II)}, \text{Cd(II)}, \text{Zn(II)}$ با ایمین هایی از آلدهید های سالیسیلی نیز گزارش شد [7].

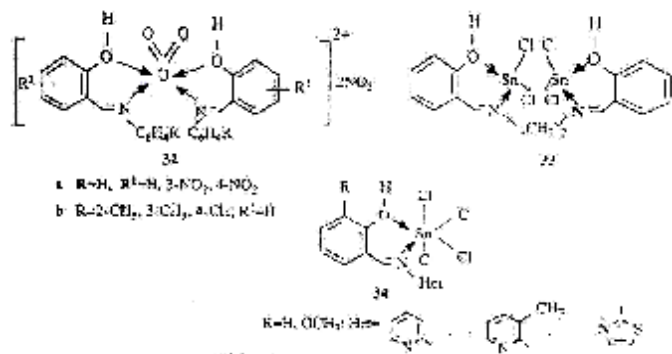
کوئوردیناسیون اکسیژن به اتم فلز برای فرآورده هایی از β -آمینوپروپنون هایی با ساختار 9d گزارش شده است. این نوع از کوئوردینه شدن برای اولین بار برای کمپلکس 23 بر اساس داده های طیف بینی IR پیشنهاد شده است [7].



ساختار 3d برای فرآورده‌هایی که بطور محوری کئوردینه می‌شوند و از مواد اولیه β - آمینوپروپنون‌ها با β - دی کتون های فلزهای اورانیم 24 و لانتانیدها و در حالت دیگری با مواد اولیه β - آمینوپروپون تیون‌ها 25 به دست می‌آیند، پیشنهاد شده است [7].



پیوندهای N و O کی لیت‌ساز و فرم توتومری هیدروکسی ایمینو از لیگاند بازشیف برای فرآورده‌های سالیسیل آلدایمین با فلزهای لانتانیدی، $\text{UO}_2(\text{NO}_3)$ ، 26a، 26b و از نمک های SnCl_2 و SnCl_4 ، ترکیب های 27 و 28 نیز به دست آمده است.



ساختار 9f برای فرآورده‌هایی از بازشیف‌های مشتق شده از آلدئیدهای سالیسیلی و هالیدهای

فلزی به صورت 29 و 30 به کار می‌رود.

