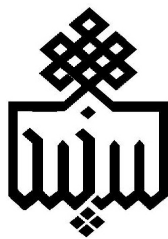


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه بیرجند
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

سنتز، شناسایی و خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های جدید

زیرکونیوم(IV) با لیگاندهای شیف باز دودندانه

استاد راهنما:

دکتر معصومه جعفرپور

دکتر عبدالرضا رضایی فرد

استاد مشاور:

رضا حداد

نگارش:

سمیه گزکار

خرداد ۱۳۹۰

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

فرم شماره ۱۰

با تأییدات خداوند متعال جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد خانم سمیه گزگار دانشجوی کارشناسی

ارشد رشته: شیمی به شماره دانشجویی: ۸۷۱۳۱۰۹۱۵۲ گرایش: شیمی آلی دانشکده: علوم

تحت عنوان: سنتز شناسایی و فواص کاتالیزوری کمپلکس های جدید زیر کونیوم (IV) با لیگاندهای شیف باز دو دندان

به ارزش: ۸ واحد در ساعت: ۱۰ صبح روز: چهارشنبه مورخ: ۹۰/۳/۱۱

با حضور اعضای محترم جلسه دفاع و نماینده تحصیلات تکمیلی به شرح ذیل تشکیل گردید:

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	سمت
	استادیار	دکتر معصومه جعفرپور	استاد راهنمای اول
	استادیار	دکتر عبدالرضا رضائی فرد	استاد راهنمای دوم
	کارشناس ارشد	آقای رضا حداد	استاد مشاور اول
			استاد مشاور دوم
	استادیار	دکتر حیدر رئیسی	داور اول
	استادیار	دکتر قدسیه باقرزاده	داور دوم
	دانشیار	دکتر ابراهیم قیامتی	نماینده تحصیلات تکمیلی

نتیجه ارزیابی دفاع که منوط به ارائه اصلاحات پیشنهادی توسط هیئت داوران حداکثر ظرف مدت یکماه پس از

تاریخ دفاع می باشد، به شرح زیر مورد تایید قرار گرفت:

قبول (با درجه عالی و امتیاز: ۲۰) دفاع مجدد غیر قابل قبول

۱- عالی (۱۹-۲۰) ۲- بسیار خوب (۱۸/۹۹ - ۱۸) ۳- خوب (۱۷/۹۹ - ۱۶) ۴- قابل قبول (۱۵/۹۹ - ۱۴)

(بدیهی است عواقب آموزشی ناشی از عدم ارائه به موقع اصلاحات مزبور به عهده دانشجو می باشد)

کلیه مزایا اعم از چاپ و تکثیر، نسخه برداری، ترجمه، اقتباس و ... از
پایان نامه کارشناسی ارشد برای دانشگاه بیرجند محفوظ می باشد.
نقل مطالب با ذکر منبع بلامانع است.

تقدیم به

پدر عزیزم

او که همه‌ی آسایشم در سایه‌ی وجود پرتلاش بی شائبه‌ی اوست.

مادر عزیزم

آغوش پر مهربی که محبتش آموزگار دوست داشتن است و دستان نوازشگرش، روح بخش جان.

در برابر وجود گرامیشان زانوی ادب بر زمین می‌نهمم و با دلی مملو از عشق، محبت و خضوع بر دستانشان بوسه می‌زنم. آرزومندم انوار روح افزای پر مهرشان همواره بر وجودم بتابد و روشنگر ادامه مسیر زندگیم باشد.

تقدیم به

همراهان و یاوران همیشگی زندگیم، خواهران و برادران عزیزم.

تقدیر و تشکر

سپاس خدایی که نور شناخت را بر قلبمان تاباند و دروازه‌های بی‌کران دانش را بر ما گشود. خداوند بلند مرتبه را شاکرم که توفیقی نصیبم نمود که یکی دیگر از دوره‌های تحصیلی را با موفقیت به پایان برسانم، بر خود لازم می‌دانم مراتب تقدیر و تشکر خود را از همه‌ی عزیزانی که در به ثمر رسیدن این تلاش مرا یاری دادند اعلام نمایم.

از اساتید راهنمای محترم و ارجمندم سرکار خانم دکتر جعفرپور و جناب آقای دکتر رضایی فرد که در کلیه‌ی مراحل انجام کارهای علمی و تدوین این پایان‌نامه از هیچ مساعدتی دریغ نداشته اند صمیمانه تشکر و قدر دانی می‌نمایم و از درگاه خداوند متعال سربلندی و موفقیت روز افزون را برای ایشان خواستارم. همچنین از جناب آقای حداد استاد مشاور محترم پایان‌نامه نیز تشکر می‌کنم.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر رئیسی و سرکار خانم دکتر باقرزاده که در بازنگری و تدوین این پایان‌نامه مرا یاری رساندند، کمال تشکر را دارم.

از جناب آقای دکتر قیامتی که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه‌ی دفاع شرکت نمودند، تشکر می‌کنم.

از مسئولین و کارکنان محترم بخش شیمی دانشگاه بیرجند و سایر عزیزانی که به نوعی مرا در اتمام این پروژه یاری رساندند، نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

از دوستان عزیزم در آزمایشگاه پژوهش‌های کاتالیزوری و سایر آزمایشگاه‌ها و همچنین هم‌اتاقی‌های خوبم که در طول این مدت لحظات خوبی را در کنارشان سپری کردم کمال تشکر و قدردانی را دارم و سعادت و سلامت آن‌ها را آرزومندم.

اختصارات

SA.....	Sulfamic acid
SSA.....	Silica sulfuric acid
CAN.....	Ceric ammonium nitrate
ee.....	Enantiomeric Excess
TMSN ₃	Trimethylsilyl azide
TMSCN.....	Trimethylsilyl cyanide
BINOL.....	1,1'-Binaphthalen-2,2'-diol
TON.....	Turnover number

چکیده

در این مطالعه، تعدادی از مشتقات ایمین شامل ۱-آمینو-۲-پروپانول و مشتقات بنزالدئید به آسانی در آب تهیه و با بازده خوبی جداسازی شدند. کمپلکس زیرکونیوم یک نمونه از این لیگاندهای باز شیف دودندانه سنتز شد و به عنوان کاتالیزور در سنتز ترکیبات هتروسیکل از قبیل مشتقات ایندول و کوئیناکسالین در اتانول تحت شرایط ملایم با موفقیت مورد استفاده قرار گرفت.

TON بالای به دست آمده در این سیستم کاتالیزوری، به روشنی فعالیت کاتالیزوری بالا و همچنین پایداری نسبی آن را به خوبی در واکنش‌ها نشان داد. روش کار آسان و سازگار با محیط زیست مورد استفاده هم برای تهیه لیگاندها و هم در اجرای واکنش‌ها در این سیستم کاتالیزوری، یک روش کاربردی را برای سنتز ترکیبات هتروسیکل فراهم می‌کند.

فهرست مطالب

عنوان.....صفحه

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- بازهای شیف در شیمی.....۲
- ۲-۱- اهمیت بیولوژیکی بازهای شیف.....۳
- ۳-۱- طبقه‌بندی بازهای شیف.....۴
- ۴-۱- روش‌های تهیه‌ی ایمین‌ها.....۸
- ۱-۴-۱- واکنش آلدئیدها یا کتون‌ها با آمین‌ها.....۸
- ۲-۴-۱- واکنش نیتریل‌ها با ترکیب‌های آلی فلزی.....۱۰
- ۳-۴-۱- واکنش ترکیب‌های حاوی پیوند دوگانه‌ی کربن-نیتروژن با ترکیب‌های آلی فلزی.....۱۱
- ۴-۴-۱- هیدروژن‌زدایی از آمین‌ها.....۱۱
- ۵-۴-۱- واکنش فنل‌ها و فنل‌های اتری با نیتریل‌ها.....۱۲
- ۶-۴-۱- احیای ترکیب‌های حاوی پیوند کربن-نیتروژن.....۱۲
- ۷-۴-۱- واکنش ترکیب‌های نیتروزو با مواد حاوی هیدروژن فعال.....۱۳
- ۸-۴-۱- واکنش آمیدهای فلزی.....۱۴
- ۹-۴-۱- سایر روش‌ها.....۱۴
- ۵-۱- روش‌های سبز سنتز باز شیف.....۱۵
- ۱-۵-۱- سنتز مشتقات بنزیلیدن آنیلین‌ها در آب.....۱۷
- ۲-۵-۱- سنتز ایمین‌ها، دی‌ایمین‌ها و دی‌ایمین‌های ماکروسیکلیک در محلول آبی.....۱۸
- ۳-۵-۱- تشکیل حدواسط باز شیف در سنتز ایندازول‌ها از طریق نیتروژن‌ها.....۱۹
- ۴-۵-۱- تشکیل حدواسط ایمین در سنتز سه‌جزئی β -آمینو ترکیبات کربونیل در آب.....۲۰
- ۶-۱- واکنش‌های مربوط به بازهای شیف.....۲۲
- ۱-۶-۱- افزایش آب.....۲۲
- ۲-۶-۱- افزایش هیدروژن.....۲۳
- ۳-۶-۱- افزایش آمین‌های نوع اول.....۲۴
- ۴-۶-۱- افزایش ترکیب‌های حاوی هیدروژن فعال.....۲۵
- ۵-۶-۱- افزایش ترکیب‌های آلی فلزی.....۲۶

۲۶.....	۱-۶-۶- واکنش تشکیل حلقه.....
۲۷.....	۱-۶-۷- سایر واکنش‌های ایمن‌ها.....
۲۷.....	۱-۷- ایزومری ایمن-انامین.....
۳۱.....	۱-۸- کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف.....
۳۱.....	۱-۹- تاریخچه‌ی کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف.....
۳۲.....	۱-۱۰- روش‌های تهیه‌ی کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف.....
۳۶.....	۱-۱۱- کاربرد زیستی کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف.....
۳۶.....	۱-۱۲- کاربرد کاتالیزوری کمپلکس‌های بازهای شیف.....
۳۷.....	۱-۱۳- شیمی زیرکونیوم.....
۳۸.....	۱-۱۴- واکنش‌های کمپلکس‌های زیرکونیوم.....
۳۸.....	۱-۱۴-۱- واکنش پلیمری شدن الفین‌ها.....
۴۱.....	۱-۱۴-۲- اکسایش بایر-ویلیگر.....
۴۵.....	۱-۱۴-۳- واکنش تراکمی آلدول و واکنش مانیش.....
۴۶.....	۱-۱۴-۳-۱- فعال‌سازی آلدئید (واکنش تراکمی آلدول).....
۴۸.....	۱-۱۴-۳-۲- فعال کردن ایمن (واکنش مانیش).....
۴۹.....	۱-۱۴-۴- واکنش استرکر.....
۵۲.....	۱-۱۴-۵- واکنش هیدروآمین‌دار کردن کاتالیزوری آلکین‌ها.....
۵۴.....	۱-۱۴-۶- واکنش باز کردن نامتقارن حلقه‌ی مزو-آزیریدین.....
۵۵.....	۱-۱۴-۷- واکنش آزا دیلز-آلدر.....

فصل دوم: بخش تجربی

۵۸.....	۲-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده.....
۵۹.....	۲-۲- خشک کردن دی‌کلرومتان.....
۵۹.....	۲-۳- خشک کردن n-هگزان.....
۵۹.....	۲-۴- سنتز بازهای شیف دودندانه‌ی نامتقارن NO.....
۵۹.....	۲-۴-۱- روش عمومی سنتز مشتقات باز شیف دودندانه‌ی ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲-آل.....
۶۰.....	۲-۴-۲- روش نمونه برای سنتز لیگاند ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲-آل.....
۶۱.....	۲-۴-۳- روش نمونه برای سنتز لیگاند ۱- (۴-دی‌متیل آمینو) بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲-آل.....
۶۱.....	۲-۴-۴- روش نمونه برای سنتز لیگاند ۱- (۴-متیل بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲-آل.....

- ۲-۵- سنتز کمپلکس ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل زیر کونیوم (IV) دی کلرید..... ۶۲
- ۲-۶- سنتز مشتقات ایندول در حضور کمپلکس ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل زیر کونیوم (IV) دی کلرید
به عنوان کاتالیزور در اتانول..... ۶۳
- ۲-۶-۱- روش عمومی برای سنتز بیس ایندولیل متان..... ۶۳
- ۲-۶-۲- روش نمونه برای سنتز بیس ایندولیل متان ها..... ۶۳
- ۲-۶-۳- روش عمومی برای سنتز تریس ایندولیل متان..... ۶۳
- ۲-۶-۴- روش نمونه برای سنتز تریس ایندولیل متان..... ۶۴
- ۲-۶-۵- روش کار تعیین (TON) کاتالیزور در واکنش سنتز بیس ایندولیل متان ها..... ۶۴
- ۲-۷- سنتز مشتقات کوئین اکسالیلین در حضور کمپلکس ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل
زیر کونیوم (IV) دی کلرید به عنوان کاتالیزور در اتانول..... ۶۵
- ۲-۷-۱- روش عمومی برای سنتز کوئین اکسالیلین ها در حضور کاتالیزور زیر کونیوم..... ۶۵
- ۲-۷-۲- روش نمونه برای سنتز کوئین اکسالیلین ها در حضور کاتالیزور زیر کونیوم..... ۶۵
- ۲-۷-۳- روش کار تعیین (TON) کاتالیزور در واکنش سنتز کوئین اکسالیلین ها..... ۶۶

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۳-۱- سنتز لیگاندهای باز شیف دودندانه‌ی نامتقارن NO..... ۶۸
- ۳-۲- سنتز کمپلکس ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل زیر کونیوم (IV) دی کلرید..... ۷۴
- ۳-۳- سنتز مشتقات ایندول توسط کاتالیزور ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل زیر کونیوم (IV) دی کلرید در
حلال اتانول..... ۷۶
- ۳-۴- سنتز مشتقات کوئین اکسالیلین ها توسط کاتالیزور ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل زیر کونیوم (IV)
دی کلرید در حلال اتانول..... ۸۴
- ۳-۵- نتیجه گیری کلی..... ۹۲

ضمیمه

- طیف ترکیب ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل..... ۹۴
- شکل ۱- طیف IR ترکیب ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل..... ۹۴
- شکل ۲- طیف ¹H NMR ترکیب ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل..... ۹۵
- شکل ۳- طیف ¹³C NMR ترکیب ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل..... ۹۶
- شکل ۴- طیف MS ترکیب ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل..... ۹۷
- طیف ترکیب ۱- (۴- متیل بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل..... ۹۸

شکل ۵-طیف IR ترکیب ۱-(۴-متیل بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۹۸
شکل ۶-طیف ¹ HNMR ترکیب ۱-(۴-متیل بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۹۹
شکل ۷-طیف ¹³ CNMR ترکیب ۱-(۴-متیل بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۰۰
شکل ۸-طیف MS ترکیب ۱-(۴-متیل بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۰۱
طیف ترکیب ۱-(نفتالن ۵-ایل) متیلن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۰۲
شکل ۹-طیف IR ترکیب ۱-(نفتالن ۵-ایل) متیلن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۰۲
شکل ۱۰-طیف ¹ HNMR ترکیب ۱-(نفتالن ۵-ایل) متیلن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۰۳
شکل ۱۱-طیف ¹³ CNMR ترکیب ۱-(نفتالن ۵-ایل) متیلن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۰۴
شکل ۱۲-طیف MS ترکیب ۱-(نفتالن ۵-ایل) متیلن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۰۵
طیف ترکیب ۱-(۴-دی متیل آمینو) بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۰۶
شکل ۱۳-طیف IR ترکیب ۱-(۴-دی متیل آمینو) بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۰۶
شکل ۱۴-طیف ¹ HNMR ترکیب ۱-(۴-دی متیل آمینو) بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۰۷
شکل ۱۵-طیف ¹³ CNMR ترکیب ۱-(۴-دی متیل آمینو) بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۰۸
شکل ۱۶-طیف MS ترکیب ۱-(۴-دی متیل آمینو) بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۰۹
طیف ترکیب ۱-(۴-نیترو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۱۰
شکل ۱۷-طیف IR ترکیب ۱-(۴-نیترو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۱۰
شکل ۱۸-طیف ¹ HNMR ترکیب ۱-(۴-نیترو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۱۱
شکل ۱۹-طیف ¹³ CNMR ترکیب ۱-(۴-نیترو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۱۲
شکل ۲۰-طیف MS ترکیب ۱-(۴-نیترو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۱۳
طیف ترکیب ۱-(۳-نیترو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۱۴
شکل ۲۱-طیف IR ترکیب ۱-(۳-نیترو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۱۴
شکل ۲۲-طیف ¹ HNMR ترکیب ۱-(۳-نیترو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۱۵
شکل ۲۳-طیف MS ترکیب ۱-(۳-نیترو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۱۶
طیف ترکیب ۱-(۴-کلرو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۱۷
شکل ۲۴-طیف IR ترکیب ۱-(۴-کلرو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۱۷
شکل ۲۵-طیف ¹ HNMR ترکیب ۱-(۴-کلرو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۱۸
شکل ۲۶-طیف ¹³ CNMR ترکیب ۱-(۴-کلرو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۱۹
شکل ۲۷-طیف MS ترکیب ۱-(۴-کلرو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۲۰
طیف ترکیب ۱-(۴-برومو بنزلیدن آمینو) پروپان ۲-أل.....	۱۲۱

- شکل ۲۸- طیف IR ترکیب ۱- (۴- بروموبنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل..... ۱۲۱
- شکل ۲۹- طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۱- (۴- بروموبنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل..... ۱۲۲
- شکل ۳۰- طیف MS ترکیب ۱- (۴- بروموبنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل..... ۱۲۳
- طیف ترکیب ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل زیر کونیوم (IV) دی کلرید..... ۱۲۴
- شکل ۳۱- طیف IR ترکیب ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل زیر کونیوم (IV) دی کلرید..... ۱۲۴
- شکل ۳۲- طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۱- (بنزیلیدن آمینو) پروپان ۲- آل زیر کونیوم (IV) دی کلرید..... ۱۲۵
- طیف ترکیب ۳- ((۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل)-(۴- متوکسی فنیل) متیل) ۱- هیدروژن ایندول..... ۱۲۶
- شکل ۳۳- الف- طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۳- ((۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل)-(۴- متوکسی فنیل) متیل) ۱- هیدروژن ایندول..... ۱۲۶
- شکل ۳۳- ب- طیف باز شده ی $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۳- ((۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل)-(۴- متوکسی فنیل) متیل) ۱- هیدروژن ایندول..... ۱۲۶
- شکل ۳۳- ج- طیف باز شده ی $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۳- ((۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل)-(۴- متوکسی فنیل) متیل) ۱- هیدروژن ایندول..... ۱۲۷
- شکل ۳۳- د- طیف باز شده ی $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۳- ((۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل)-(۴- متوکسی فنیل) متیل) ۱- هیدروژن ایندول..... ۱۲۸
- شکل ۳۴- الف- طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۳- ((۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل)-(۲- متیل) ۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل) متیل) ۲- متیل-۱- هیدروژن ایندول..... ۱۲۸
- شکل ۳۴- ب- طیف باز شده ی $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۳- ((۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل)-(۲- متیل) ۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل) متیل) ۲- متیل-۱- هیدروژن ایندول..... ۱۲۸
- شکل ۳۴- ج- طیف باز شده ی $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۳- ((۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل)-(۲- متیل) ۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل) متیل) ۲- متیل-۱- هیدروژن ایندول..... ۱۲۹
- شکل ۳۴- د- طیف باز شده ی $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۳- ((۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل)-(۲- متیل) ۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل) متیل) ۲- متیل-۱- هیدروژن ایندول..... ۱۳۰
- شکل ۳۵- الف- طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب ۳- ((۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل)-(۲- متیل) ۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل) متیل) ۲- متیل-۱- هیدروژن ایندول..... ۱۳۱
- شکل ۳۵- ب- طیف باز شده ی $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب ۳- ((۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل)-(۲- متیل) ۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل) متیل) ۲- متیل-۱- هیدروژن ایندول..... ۱۳۲
- شکل ۳۵- ج- طیف باز شده ی $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب ۳- ((۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل)-(۲- متیل) ۱- هیدروژن ایندول-۳- ایل) متیل) ۲- متیل-۱- هیدروژن ایندول..... ۱۳۳
- طیف ترکیب ۲ و ۳ بیس (۴- متوکسی فنیل) کوئین اکسالیین..... ۱۳۴
- شکل ۳۶- الف- طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۲ و ۳ بیس (۴- متوکسی فنیل) کوئین اکسالیین..... ۱۳۴
- شکل ۳۶- ب- طیف باز شده ی $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۲ و ۳ بیس (۴- متوکسی فنیل) کوئین اکسالیین..... ۱۳۵
- شکل ۳۷- طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب ۲ و ۳ بیس (۴- متوکسی فنیل) کوئین اکسالیین..... ۱۳۶

شکل ۳۸- طیف MS ترکیب ۲ و ۳ بیس (۴- متوکسی فنیل) کوئین اکسالین..... ۱۳۷
مراجع

فصل اول

مقدمه

۱-۱- بازهای شیف در شیمی

شیمی پیوند دوگانه‌ی کربن-نیتروژن نقش حیاتی در پیشرفت علم شیمی دارد [۱]. بازهای شیف مشتق شده از آمین‌های آروماتیک و آلدئیدهای آروماتیک کاربرد وسیعی در زمینه‌های بیولوژیکی، شیمی معدنی و شیمی تجزیه دارند [۲]. برای به‌کارگیری دستگاه‌های بسیار جدید تجزیه‌ای به حضور معرف‌های آلی به عنوان ترکیبات ضروری سیستم اندازه‌گیری نیاز است. آن‌ها در حسگرهای الکتروشیمی و نوری به همان اندازه‌ی روش‌های کروماتوگرافی مختلف استفاده می‌شوند و قادر به آشکارسازی افزایش‌گزینه‌پذیری و حساسیت می‌باشند [۳]. از میان معرف‌های آلی مورد استفاده، بازهای شیف دارای ویژگی‌های ممتاز، تشابه ساختاری با مواد بیولوژیکی طبیعی، روش‌های تهیه‌ی نسبتاً ساده و انعطاف‌پذیری سنتیکی هستند که طراحی خواص ساختاری مناسب را فراهم می‌کنند [۴]. بازهای شیف در تعیین تجزیه‌ای، کاربرد وسیعی دارند، از جمله، در واکنش‌های تراکمی آمین‌های نوع اول و ترکیبات کربونیل که پیوند آزومتین تشکیل می‌شود (تعیین ترکیبات با یک گروه آمین یا کربونیل); در واکنش‌های تشکیل کمپلکس (تعیین آمین‌ها، ترکیبات کربونیل و یون‌های فلزی); یا تغییر در ویژگی‌های اسپکتروسکوپی که به دنبال تغییر در PH و حلال ایجاد می‌شود (PH شناساگرهای قطبیت حلال) مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵].

بازهای شیف، حدواسط‌های آلی مهمی برای تولید مواد شیمیایی خاص مانند داروها و رزین‌ها هستند. این ترکیبات همچنین به عنوان یک گروه محافظ آمین در سنتز آلی به کار می‌روند. بعضی از بازهای شیف به صورت واحدهای اساسی در رنگ‌های خاص هستند، در حالی که بعضی هم به عنوان کریستال‌های مایع استفاده می‌شوند [۶].

به طور کلی، بازهای شیف در حجم وسیعی مطالعه و بررسی شده‌اند، در زمینه‌های سنتز ترکیبات آلی و کمپلکس‌های یون فلزی به دلیل فعالیت‌های فیزیولوژیکی و دارویی آن‌ها، در الکترودهای یون‌گزين، در تعیین یون‌های فلزی سنگین در نمونه‌های محیطی، در استخراج یون‌های فلزی و به عنوان کاتالیزور (برای اپوکسیدشدن آلکن‌ها، سیکلوپروپان‌دار کردن آلکن، تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن کتون‌ها،

اکسایش نامتقارن متیل فنیل سولفید، اپوکسیدشدن انانتیومرگزین سایلینول و پلیمریزاسیون بازکردن حلقه‌ی لاکتید) مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۷].

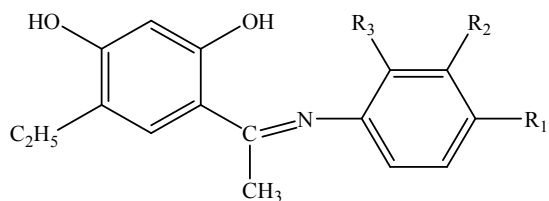
۱-۲- اهمیت بیولوژیکی بازهای شیف

بازهای شیف حدواسط‌های مهمی در تعدادی از واکنش‌های آنزیمی شامل اندرکنش یک آنزیم با یک گروه آمین یا گروه کربونیل واکنش‌دهنده می‌باشند [۸]. یکی از رایج‌ترین انواع مکانیسم‌های کاتالیزوری در فرآیندهای بیوشیمیایی، تراکم یک آمین نوع اول در یک آنزیم، معمولاً قسمت آزاد لیزین، با یک گروه کربونیل از واکنش‌دهنده برای تشکیل یک ایمین یا باز شیف می‌باشد.

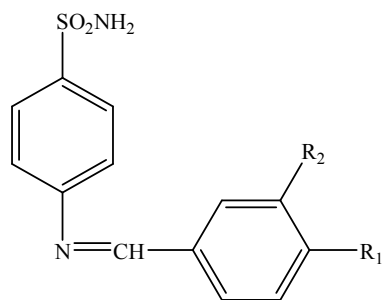
بررسی‌های استرئوشیمی انجام شده با کمک مدل‌های مولکولی نشان داده که بازهای شیف تشکیل شده بین متیل‌گلی‌اکسال و گروه‌های آمین زنجیرهای جانبی لیزین در پروتئین‌ها، می‌توانند نسبت به اتم‌های نیتروژن گروه‌های پپتیدی به عقب خمیده شوند که در این صورت یک انتقال بار می‌تواند بین این گروه‌ها و اتم‌های اکسیژن باز شیف اتفاق افتد [۹]. بعضی از بازهای شیف، همانند بازهای شیف حاصل از پیریدوکسال و آمینواسیدها لیگاندهای خیلی مهمی از نقطه نظر بیولوژیکی می‌باشند و کمپلکس‌های فلزات واسطه‌ی چنین لیگاندهایی مدل‌های آنزیمی مهمی به شمار می‌روند [۱۰]. بازهای شیف پلیمری خاصی هم گزارش شده‌اند که فعالیت ضدتومور دارند [۱۱]. این بازهای شیف بالاترین درجه‌ی هیدرولیز را در $PH=5$ دارند و بالاترین میزان حلالیت آن‌ها نیز در آب، در همین PH می‌باشد. فعالیت ضدتوموری این بازها نسبت به تومورهای اسیدی به طور قابل توجه، با کمترین افزایش در حلالیت آب افزایش می‌یابد.

بعضی از بازهای شیف گزارش شده، فعالیت‌های بیولوژیکی خاصی مانند خواص ضدباکتری، ضدقارچ، ضدسرطان و کشنده‌ی آفت گیاهان از خود نشان می‌دهند [۱۲].

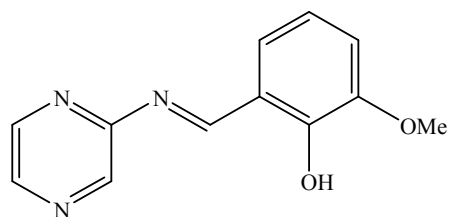
در شکل (۱-۱) تعدادی باز شیف دارای خواص بیولوژیکی نشان داده شده است.



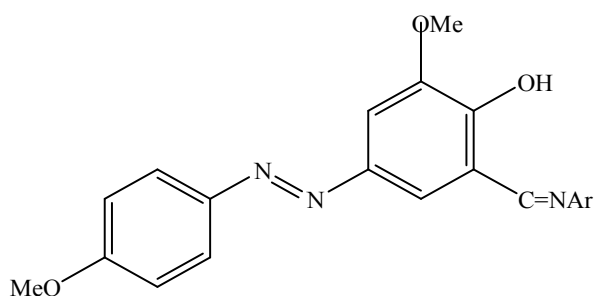
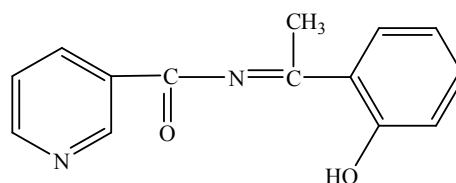
$R_1 = \text{NO}_2, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{H}$
 $R_1 = \text{CH}_3, R_2 = \text{H}, R_3 = \text{CH}_3$
 $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{NO}_2, R_3 = \text{H}$
 $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{CH}_3, R_3 = \text{H}$



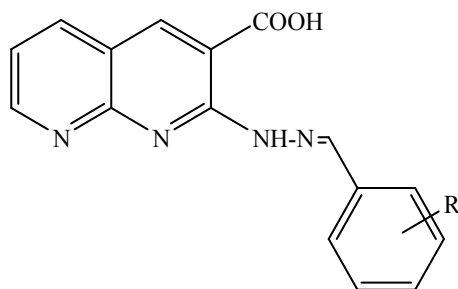
$R_1 = \text{H}, R_2 = \text{H}$
 $R_1 = \text{OCH}_3, R_2 = \text{H}$
 $R_1 = \text{SCH}_3, R_2 = \text{H}$
 $R_1 = \text{OCH}_3, R_2 = \text{OH}$



2-methoxy-6-(pyrazin-2-ylimino methyl) phenol



$\text{Ar} = \text{C}_6\text{H}_5$ 2-methoxy-4-(4-methoxyphenylazo)-6-phenyliminomethylphenol
 $\text{Ar} = m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$ 2-Methoxy-4-(4-methoxyphenylazo)-6-(m-tolyliminomethyl)phenol
 $\text{Ar} = m\text{-HOC}_6\text{H}_5$ 2-[(3-Hydroxyphenylimino)methyl]-6-methoxy-4-(4-methoxyphenylazo)phenol
 $\text{Ar} = m\text{-MeOC}_6\text{H}_5$ 2-Methoxy-4-(4-methoxyphenylazo)-6-[(3-methoxyphenylimino)methyl]phenol



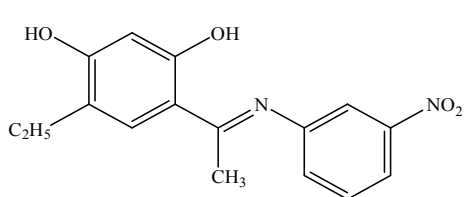
$R = 2\text{-Hydroxy}, 4\text{-Hydroxy}, 2\text{-chloro}, 4\text{-chloro}$
 2-arylidene hydrazido-1,8-naphthyridin-3-carboxylic acid

شکل (۱-۱) تعدادی باز شیف دارای خواص بیولوژیکی

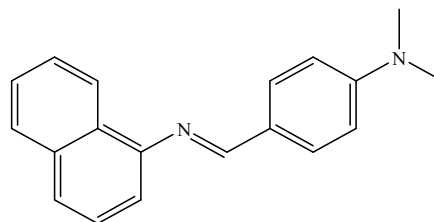
۳-۱- طبقه‌بندی بازهای شیف

باز شیف، برای اولین بار در سال ۱۸۶۴ توسط شیمیدان آلمانی هوگو شیف تهیه گردید [۱۳]. از آن زمان تاکنون، بازهای شیف و کمپلکس‌های مربوط به آن‌ها به دلیل شیوه‌های متنوع سنتزی، گزینش‌پذیری، خواص منحصر به فرد و حساسیت در برابر فلزات واسطه به طور وسیعی مطالعه شده‌اند. در شیمی کئوردیناسیون باز شیفی حائز اهمیت است که در واکنش با فلز، توانایی تشکیل کیلیت را داشته باشد. از این رو، مجاورت یک گروه عاملی مناسب با خاصیت بازی لوییس نظیر OH, SH₂ و یا اتمی مانند نیتروژن در مجاورت گروه ایمین، برای این هدف لازم است.

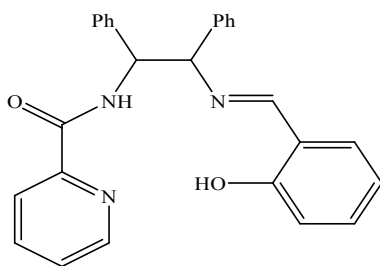
بازهای شیف را می‌توان بر اساس تعداد اتم‌های دهنده به انواع تک‌دندانه‌ای، دودندانه‌ای، سه‌دندانه‌ای، چهاردندانه‌ای و ... طبقه‌بندی کرد [۱۴]. نمونه‌ای از این بازهای شیف در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.



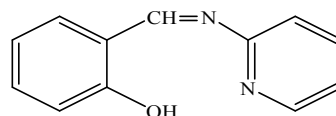
ب



الف



د

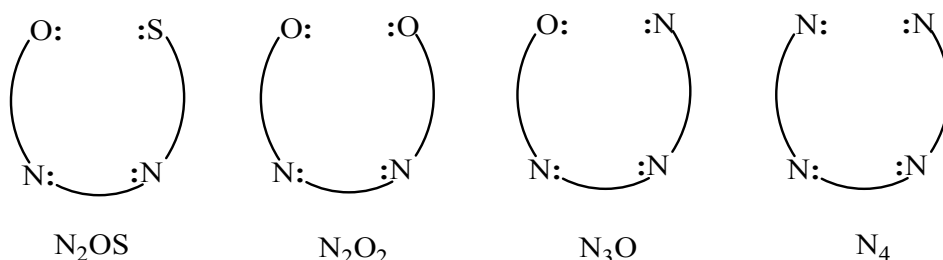


ج

شکل (۲-۱) نمونه‌هایی از بازهای شیف (الف) تک‌دندانه‌ای (ب) دودندانه‌ای

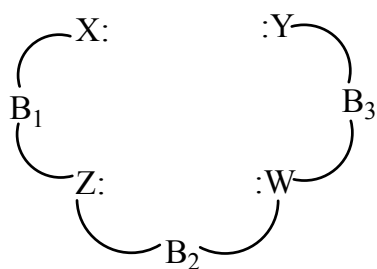
(ج) سه‌دندانه‌ای و (د) چهاردندانه‌ای

سیستم کئوردینه شونده نیز می‌تواند معیار دیگری برای طبقه‌بندی و نامگذاری بازهای شیف باشد. به عنوان نمونه، در یک باز شیف چهاردندانه‌ای، می‌توان انواع سیستم‌های N_4 , N_3O , N_2OS , N_2O_2 و ... را مشاهده کرد. نمونه‌هایی از این سیستم‌های کئوردینه شونده در شکل (۳-۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱) ساختار عمومی نمونه‌هایی از سیستم‌های کئوردینه شونده در بازهای شیف

همچنین می‌توان بازهای شیف را از نظر تقارن، به دو گروه متقارن و نامتقارن تقسیم کرد. بازهای شیف همانند سالن و سالوفن می‌توانند متقارن یا نامتقارن باشند، در حالی که هیدرازون‌ها بازهای شیف نامتقارن هستند. مثلاً در باز شیف چهاردندانه‌ی شکل (۴-۱)، نامتقارن بودن ممکن است از متفاوت بودن B_1 و B_3 و یا نامتقارن بودن B_2 در شکل ناشی شود.



$X, Y, Z, W: O; N; S$

شکل (۴-۱) شکل عمومی یک باز شیف چهاردندانه

شکل (۵-۱) دو نوع باز شیف متقارن و نامتقارن را نشان می‌دهد.