



دانشگاه ایلام

دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته ی شیمی (معدنی)

سنتز و شناسایی لیگاندهای بالقوه
7دندانه N_4S_3 و تهیه کمپلکس های بزرگ
بازحلقه ای باز شیف توسط اثر تمپلیت
در حضور برخی از یونهای فلزی $M(II)$ و
فلزات واسطه

توسط:

حجت اله نورمحمدی

استاد راهنما :

دکتر حمید گودرزی افشار

استاد مشاور:

دکتر محسن نیکورزم

بهمن 1391

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

سنتز و شناسایی لیگاندهای بالقوه N_4S_3 7دندانه
تهیه کمپلکس های بزرگ بازحلقه ای باز شیف توسط اثر
تمپلیت در حضور برخی از یونهای فلزی $M(II)$ و فلزات
واسطه

توسط:

حجت اله نورمحمدی

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)

ازدانشگاه ایلام

ایلام

جمهوری اسلامی ایران

در تاریخ.....توسط هیات داوران زیر
ارزیابی و با درجهبه تصویب نهایی رسید.

دکتر حمید گودرزی افشار، دانشیار گروه شیمی (راهنما و رئیس هیات
داوران).....

دکتر محسن نیکورزم، استاد یار گروه
شیمی (مشاور).....

دکتر علی نقی پور ، استاد یار گروه شیمی
(داور).....

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



دانشگاه ایلام

چکیده

سنتز و شناسایی لیگاندهای بالقوه 7دندانه N_4S_3 و تهیه کمپلکس های بزرگ بازحلقه ای باز شیف توسط اثر تمپلیت در حضور برخی از یونهای فلزی $M(II)$ و فلزات واسطه

در این پایان نامه، ابتدا لیگاند بزرگ باز حلقه باز شیف بالقوه هفت دندانه (N_4S_3) از تراکم 2-تیوفن کربالدهید و تتراآمین سه پایه ای (tren) سنتز و شناسایی گردید. سپس در حضور برخی از یون های فلزی قلیایی خاکی (Mg^{2+}) و واسطه ($Ni^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}$) کمپلکس های باز شیف-فلز تهیه گردید. کمپلکس های تهیه شده با استفاده از تکنیک های IR -FT, ^{13}C NMR, 1H NMR, MASS مورد شناسایی قرار گرفتند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان و شماره
د	فهرست جدول ها
ح	فهرست شکل ها
ط	فهرست نشانه های اختصاري

فصل اول: مقدمه

باز	ليگاندهای	1-1 معرفی
.....	شيف.....
.....
		1.....
		2-1 خصوصيات طيف سنجی باز
.....	شيف.....
.....
		2.....
		3-1 واکنش های کاتالیزوری کمپلکس های باز
.....	شيف.....
.....
		3.....
		1-3-1 واکنش های اپوکسید دار
.....	کردن.....
.....
		3.....
		2-3-1 واکنش های تشکیل
.....	حلقه.....
.....
		5.....

3-3-1 واکنش تراکم

آلدولی.....

 6.....

4-3-1 واکنش هیدرکسیل دار کردن

فنول.....
 8.....

4-1 روش تهیه کمپلکس های باز

شیف.....

 10

1-4-1 سنتز مستقیم لیگاند و سپس تشکیل

کمپلکس.....
 10.....

1-1-4-1 روش رقت بی

نهایت.....

 10.....

2-1-4-1 روش رقت مناسب

(پایین).....

 11.....

2-4-1 سنتز باز شیف در حین تشکیل

کمپلکس.....
 11.....

1-2-4-1 اثر تمپلیت

سینتیکی.....

 11.....

2-2-4-1 اثر ترمودینامیکی

.....

 12.....

بزرگ	5-1	حلقه
		
			13.....
پلی	1-5-1	حلقه	بزرگ
			آمین.....
		
			14.....
های	1-5-2	سنتز لیگاندهای بزرگ حلقه های باز شیف از تراکم های	
			متفاوت آمینی با گروه های کربونیلی.....
			15.....
واکنش	1-6-6	سنتز لیگاندهای باز شیف بزرگ باز حلقه از واکنش	
			بین کربونیل ،دی کربونیل،تری کربونیل با آمین ،دی
			آمینوتری
			آمین.....
		
			16.....
دی	1-6-1	سنتز لیگاندهای بزرگ باز حلقه از واکنش بین دی	
			کربونیل
			با
			مونو
			آمین.....
			17.....
تری	1-6-2	سنتز لیگاندهای بزرگ باز حلقه از واکنش بین تری	
			کربونیلبا مونو آمین ومونو کربونیل با تری
			آمین.....
		
		
			17
کمیپلکس	1-7-7	اهمیت و کاربرد ترکیبات باز شیف و کمیپلکس	
			آنها.....
			20.....

های	1-7-1	شیف	ها	در	سیستم	زیستی
					
					
						21

2-7-1 فعالیت های ضد میکروبی باز

شیف.....
22.....

فصل دوم: مروری بر کارهای انجام شده

1-2 انواع لیگاندهای پلی آمین.....
24.....

1-1-2 لیگاندهای سه دندانه باز شیف آمینی.....
24.....

2-1-2 لیگاندهای چهار دندانه باز شیف آمینی.....
26.....

3-1-2 لیگاندهای پنج دندانه باز شیف آمینی.....
26.....

4-1-2 لیگاندهای شش دندانه باز شیف آمینی.....
27.....

5-1-2 لیگاندهای هفت دندانه باز شیف آمینی.....
28.....

1-5-1-2 لیگاندهای N_7
28.....

-5-1-2 لیگاندهای N_4O_3
29.....

فصل سوم : کارهای تجربی

1-1-3 مواد شیمیایی.....	31.....
2-1-3 وسایل و تجهیزات.....	31.....
3-1-3 تهیه لیگاند تترآمین سه پایه ای 2 و 2' و 2'' تری آمینو تری اتیل آمین تترا هیدرو کلراید L ₁ (tren).....	31.....

صفحه

عنوان و شماره

1-3-1-3 تهیه لیگاند 2 و 2' و 2'' دی فتالیمیدو دی اتیل آمین.....	31.....
2-3-1-3 تهیه لیگاند 2 و 2' و 2'' تری فتالیمیدو تری اتیل آمین هیدرو برمید.....	32.....
3-3-1-3 تهیه لیگاند 2 و 2' و 2'' تری آمینو تری اتیل آمین تترا هیدرو کلراید.....	33.....
4-1-3 روش کلی تهیه کمپلکس برخی از فلزات با لیگاند تترا آمین L به روش قالبی.....	33.....

1-4-1-3 تهیه کمپلکس برخی از فلزات با لیگاند تترا آمین
L به
روش
قالبی.....
34..

1-4-1-3 تهیه کمپلکس با Cd^{2+}
لیگاند L.....
34.....

1-4-1-3 تهیه کمپلکس با Ni^{2+}
لیگاند L.....
34.....

3-1-4-1-3 تهیه کمپلکس با Cu^{2+}
لیگاند L.....
35.....

4-1-4-1-3 تهیه کمپلکس با Mg^{2+}
لیگاند L.....
35.....

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

1-4
مقدمه.....
36.....

2-4 بررسی سنتز قالبی کمپلکس برخی از فلزات با لیگاند باز
شیف بالقوه هفت دندانه L مشتق شده از تترا آمین سه پایه ای
متقارن (tren) و 2-تیوفن
کربالدهید.....
36..

-2-4
1 کمپلکس $[CdL]^{2+}$
36.....

2-2-4
کمپلکس $[NiL]^{2+}$
41.....

-2-4
3 کمپلکس $[CuL]^{2+}$

.....
43.....
-2-4
..... [MgL]²⁺ کمپلکس
.....
45.....

فهرست جدول ها

عنوان و شماره

صفحه



جدول (1-4) مشخصات مربوط به طیف
..... IR کمپلکس [CdL]²⁺
37.....

جدول (2-4) نتایج مربوط به
..... طیف ¹H NMR کمپلکس [CdL]²⁺
38.....

جدول (3-4) نتایج مربوط به طیف
..... ¹³C NMR کمپلکس [CdL]²⁺
39.....

جدول (4-4) نتایج طیف سنجی جرمی
..... کمپلکس [CdL]²⁺
40.....

جدول (5-4)
..... طیف IR کمپلکس [NiL]²⁺
.....
41.....

جدول (4-6) نتایج طیف سنجی جرمی کمپلکس $[NiL]^{2+}$	42.....
جدول (4-7) طیف IR کمپلکس $[CuL]^{2+}$	43.....
جدول (4-8) نتایج طیف سنجی جرمی کمپلکس $[CuL]^{2+}$	44.....
جدول (4-9) طیف IR کمپلکس $[MgL]^{2+}$	46.....
جدول (4-10) نتایج مربوط به طیف 1H NMR کمپلکس $[MgL]^{2+}$	47.....
جدول (4-11) نتایج مربوط به طیف ^{13}C NMR کمپلکس $[MgL]^{2+}$	47.....
جدول (4-12) نتایج طیف سنجی جرمی کمپلکس $[MgL]^{2+}$	48.....

فهرست شکل ها

صفحه

عنوان و شماره

شکل (1-1) مکانیسم تشکیل باز

شیف.....
.....
2.....

شکل (2-1) سنتز کمپلکس های $Mn(III)$ (7-10) از D-

2 و 3 بیس (آریلیدن آمینو) -1 و 4 بوتان دیول..... 4.....

شکل (3-1) اپوکسید دار کردن ایندین با استفاده از کمپلکس

های $Mn(III)$ از D- 2 و 3 بیس (دی ترشیوبوتیل سالیسیلیدن آمینو) -

1 و 4 بوتان دیول و دی بنزیل

اتر.....
4.....

شکل (4-1) واکنش اپوکسید دار شدن کانژوگه اولفین ها

با $Mn(III)$ (کاتالیست

یا کوبسن)..... 5.....

شکل (5-1) واکنش تشکیل

حلقه.....
.....

6.....

شکل (6-1) واکنش تراکم آلدولی با آلدهید های

متفاوت.....
8.....

شکل (7-1) مکانیسم هیدرو کسید دار کردن فنول به وسیله

کاتالیست پلیمری محافظت

کننده..... 9.....

شکل (8-1) تشکیل کمپلکس با روش

تمپلیت.....
13.....

شکل (9-1) انواع بزرگ حلقه پلی

آمین.....
.....

14.

شکل (10-1) تراکم بزرگ حلقه بین دی کربونیل با دی آمین با

نسبت های

مختلف..... 15.....

شکل (11-1) تراکم بزرگ حلقه بین دو گروه تری کربونیل با سه گروه دی آمینی.....16

شکل (12-1) واکنش تراکمی بین آمین و کربونیل برای تشکیل لیگاند باز شیف.....17

شکل (13-1) واکنش بین دی کربونیل با مونو آمین.....
17.....

صفحه

عنوان و شماره

شکل (14-1) سنتز لیگاندهای $a[3+1]$ و $b[1+3]$
19.....

شکل (15-1) تشکیل ایمین در واکنش پیریدوکسال فسفات با α -آمینو اسید.....
21.....

شکل (1-2) تشکیل لیگاند از تراکم تری آمین با 2-پیریدین کربوکسالدهید-N-اکسید.....
25.....

شکل (2-2) تشکیل باند ایمینی در تراکم تترا آمین با 2-پیریدین کربوکسالدهید-N-اکسیم.....
26.....

شکل (3-2) ساختار کمپلکس نیکل با لیگاند غیر حلقوی باز شیف یکتایی.....
27.....

شکل (4-2) سنتز کمپلکس باز شیف شش دندانه.....
27.....

شکل (2-5) دو لیگاند بالقوه هفت دندانه $(a)py_3tpt$

و $(b)py_3ppe$
28.....

شکل (2-6) نحوه کوئوردینه شدن اتم نیتروژن نوع سوم به

فلز.....
29.....

شکل (2-)

7)
.....
30.....

شکل (3-1) لیگاند $2و2$ دی فتالیمیدو دی اتیل آمین

.....
32

شکل (3-2) لیگاند $2و2و2$ تری فتالیمیدو تری اتیل آمین
هیدروگرومید

.....
32 ... شکل (3-3) لیگاند $2و2و2$ تری آمینو تری اتیل آمین
تترا هیدرو کلراید
.....
33 ...

شکل (3-4) ساختار لیگاند هفت

دندانه.....
.....
34.....

شکل (4-1) ساختار

کمپلکس $[CdL]^{2+}$
.....
36.....

شکل (4-2) قطعات مرتبط با طیف سنجی جرمی

کمپلکس $[CdL]^{2+}$
40.....

شکل (4-3) ساختار

کمپلکس $[NiL]^{2+}$
.....
41.....

شکل (4-4) قطعات مرتبط با طیف سنجی جرمی
کمپلکس $[NiL]^{2+}$

42.....

صفحه

عنوان و شماره

شکل (5-4) ساختار

کمپلکس $[CuL]^{2+}$

43.....

شکل (6-4) قطعات مرتبط با طیف سنجی جرمی
کمپلکس $[CuL]^{2+}$

44.....

شکل (7-4) ساختار

کمپلکس $[MgL]^{2+}$

45.....

شکل (8-4) قطعات مرتبط با طیف سنجی جرمی
کمپلکس $[MgL]^{2+}$

48.....

فهرست طیف ها

صفحه

عنوان و شماره

..... [CdL] ²⁺ کمپلکس IR طیف (1 طیف)	
.....	
58.....	
	(طیف 2)
..... [CdL] ²⁺ کمپلکس ¹ H NMR طیف	
.....	
59.....	
	(طیف 3)
..... [CdL] ²⁺ کمپلکس ¹ H NMR طیف	
.....	
60.....	
	(طیف 4)
..... [CdL] ²⁺ کمپلکس ¹³ C NMR طیف	
.....	
61.....	
	(طیف 5) طیف جرمی
..... [CdL] ²⁺ کمپلکس	
.....	
62.....	
..... [NiL] ²⁺ کمپلکس IR طیف (6 طیف)	
.....	
63.....	

(طيف 7) طيف جرمى

.....[NiL]²⁺ كمپلكس

.....

64.....

(طيف 8) طيف IR كمپلكس

.....[CuL]²⁺

.....

65...

(طيف 9) طيف جرمى

.....[CuL]²⁺ كمپلكس

.....

66.....

(طيف 10) طيف IR كمپلكس [MgL]²⁺

.....

68.....

(طيف 11)

.....[CdL]²⁺ كمپلكس¹HNMR طيف

.....

69.....

(طيف 12)

.....[CdL]²⁺ كمپلكس¹³CNMR طيف

.....

70.....

(طيف 13) طيف جرمى كمپلكس

.....[MgL]²⁺

71.....

فصل اول:
مقدمه

1-1 معرفی لیگاندهای باز شیف

ترکیب باز شیف اولین بار توسط هوگو شیف¹ در سال 1864 تهیه گردید و به افتخار این دانشمند آلمانی به این نام خوانده می شود [1]. ترکیب باز شیف به ترکیبی می گویند که شامل یک بخش ایمینی با یک استخلاف آریلی یا آلکیلی است که به اتم نیتروژن ایمین² متصل گردیده است. فرآیند باز شیف یک تراکم برگشت پذیر است که توسط یک کاتالیزگر اسیدی از آمین اولیه (غیر آمونیاکی) و آلدهید یا کتون بدست می آید. نوع شرایط برای تشکیل ایمین نیازمند به حلال پروتونی خشک می باشد که مانع ایجاد هیدرولیز بعدی و تشکیل باندا ایمینی دیگری شود. بنابراین می توان گفت که وجود این شرایط تشکیل باندا ایمینی را آسان می نماید، هرچند که در طی این مسیر به گرما برای دمای بالای حلال و غربال مولکولی جهت از بین بردن محصولات جانبی و آب نیاز می باشد.

واکنش کلی در شکل (1-1) نشان داده شده است. همانطور که دیده می شود به یک پروتون یا یک اسید لوئیس برای پروتون دار کردن اتم اکسیژن و افزایش خاصیت الکتروفیلی اتم کربن گروه کربونیل نیاز داریم، این مرحله پروتون دار کردن، حمله نوکلئوفیلی اتم نیتروژن را تسهیل می کند. در ادامه با یک جابجایی¹ و H3 مولکول آب حذف می شود و باندا دو گانه تشکیل می شود [2-3].

¹Hugo Schiff

²Imin