

الله أكبر
الله أكبر

دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی معدنی

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های نامتقارن باز شیف حاوی تیوفن-۲-کربالدهید

استاد راهنما:

دکتر احمدعلی دهقانی فیروز آبادی

پژوهش و نگارش:

منیره زارعی محمودآبادی

خرداد ۱۳۹۲

این ناچیز را اگر قدری است

تقدیم می کنم به

دو موجود مقدس

آنان که ناتوان شدند تا من به توانایی برسم

موهایشان سپید شد تا من در اجتماع روسپید شوم

و عاشقانه سوختند تا روشنگر راهم باشند و گرمابخش وجودم

پدر بزرگوار و مادر مهربانم

تقدیم می کنم به

بهترین های بی بدیل زندگی

برادران بزرگوار و فرزانه ام

تقدیم می کنم به

کلیه اساتید و آموزگاران در تمامی دوران تحصیل و همه کسانی که به هر نوعی برایم

زحمت کشیدند

خداوند مهربان را شاکرم که مسیر رفتنم را به نورهای مکرر روشن ساخت، چرا که اگر خواست او نبود این روشنایی‌ها را به همراه نداشتم.

از استاد بردبارم، جناب آقای دکتر احمدعلی دهقانی، که تمام روزهایی که تحت نظارت ایشان مشغول به کار بودم سرشار از آموختن توامان علم و اخلاق بود، نهایت تشکر را دارم. در پرتو روحیه پر از امید ایشان بود که تمام دلسردی‌ها رنگ می‌باخت و در سایه وجود خستگی-ناپذیرشان، پرسش‌های گاه و بی‌گاهم پاسخ می‌یافت.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر رسول وفازاده و جناب آقای دکتر علیرضا گرجی به عنوان داوران داخلی و خارجی این پایان نامه کمال تشکر را دارم.

از خانواده عزیزم که همواره پشتیبانم هستند با تمام وجود قدردانم.

از دوستان خوبم که در این مدت همراه من بودند سپاسگذارم.

چکیده

در این پروژه، ابتدا، آمین تیواتری نامتقارن ۲-۲-آمینواتیل تیو) بنزن آمین با جانشینی هسته دوستی اورتو-آمینوتیوفنول با N-(۲-برمواتیل)فتالیمید تهیه شد. سپس لیگاند باز شیف L از طریق واکنش آمین تیواتری و تیوفن-۲-کربالدهید به روش مستقیم سنتز شد. کمپلکس‌های باز شیف مربوط به این لیگاند نامتقارن با اضافه کردن یون‌های فلزی (Hg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+}) (Cu^{2+}) به این لیگاند نامتقارن تهیه شدند. آمین تیواتری، لیگاند و کمپلکس‌های نامتقارن باز شیف به وسیله روش‌های اسپکتروسکوپی مناسب نظیر IR, UV-Vis, 1H NMR، تجزیه عنصری و اسپکتروسکوپی جرمی شناسایی شدند.

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- تاریخچه سنتز بازهای شیف
۲	۲-۱- معرفی ترکیبات باز شیف
۳	۳-۱- مکانیسم سنتز بازهای شیف
۵	۴-۱- طبقه‌بندی بازهای شیف
۵	۱-۴-۱- طبقه‌بندی بر اساس تعداد اتم‌های دهنده
۶	۲-۴-۱- طبقه‌بندی بر اساس تقارن
۷	۵-۱- اهمیت و کاربرد بازهای شیف
۸	۶-۱- اهمیت و کاربرد کمپلکس‌های فلزی باز شیف
۹	۷-۱- روش‌های سنتز کمپلکس‌های باز شیف
۹	۱-۷-۱- سنتز مستقیم لیگاند باز شیف و سپس سنتز کمپلکس
۱۰	۲-۷-۱- سنتز باز شیف همزمان با تشکیل کمپلکس
۱۰	۱-۲-۷-۱- مزایای روش سنتز باز شیف همزمان با تشکیل کمپلکس
۱۱	۲-۲-۷-۱- معایب روش سنتز باز شیف همزمان با تشکیل کمپلکس
۱۱	۸-۱- خواص اسپکتروسکوپی بازهای شیف
۱۱	۹-۱- باز شیف ۲-آمینوتیوفنول
۱۵	۱۰-۱- واکنش آلدهیدها با ۲-آمینوتیوفنول
۱۶	۱۱-۱- لیگاندهای باز شیف حاوی تیوفن-۲-کربوکسالدئید
۲۱	۱۲-۱- بازهای شیف نامتقارن
۲۲	۱۳-۱- هدایت الکتریکی
۲۲	۱۴-۱- کاربرد کمپلکس‌های فلزات واسطه مورد نظر

۲۲	۱-۱۴-۱ - فلز مس
۲۳	۲-۱۴-۱ - فلز روی
۲۳	۳-۱۴-۱ - فلز کادمیم
۲۳	۴-۱۴-۱ - فلز منگنز
۲۴	۵-۱۴-۱ - فلز جیوه

فصل دوم: بخش تجربی

۲۸	۱-۲ - دستگاه‌های طیف سنجی
۲۸	۲-۲ - تهیه آمین تیواتری ۲-(۲-آمینواتیل تیو)بنزن آمین
	۳-۲ - تهیه لیگاند ۲-(۲-تیوفن-۲-ایل متیلن آمینو)اتیل تیو-N-(تیوفن-۲-ایل)-
۲۹	متیلن)بنزن آمین L
۳۰	۱-۳-۲ - سنتز کمپلکس‌های باز شیف
۳۱	۲-۳-۲ - تهیه کمپلکس $[CdL_2]Cl_2.EtOH.CH_3CN$
۳۱	۳-۳-۲ - تهیه کمپلکس $[MnL_2]Cl_2.EtOH.CH_3CN$
۳۱	۴-۳-۲ - تهیه کمپلکس $[ZnL]Cl_2.0.5CH_3CN.4H_2O$
۳۲	۵-۳-۲ - تهیه کمپلکس $[CuL]Cl_2.CuCl_2.1.5CH_3CN$
۳۲	۶-۳-۲ - تهیه کمپلکس $[HgL(NO_3)_2].Hg(NO_3)_2.4H_2O.EtOH$

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳۴	۱-۳ - مقدمه
۳۴	۲-۳ - بررسی سنتز آمین تیواتری و لیگاند L
۳۴	۳-۳ - بررسی طیف‌های ارتعاشی (FT-IR)
۳۶	۴-۳ - بررسی طیف 1H NMR لیگاند L
۳۷	۵-۳ - بررسی طیف جرمی لیگاند L

- ۳۹-۳-۶- بررسی طیف‌های الکترونی
- ۴۰-۳-۷- بررسی آنالیز عنصری (C,H,N)
- ۴۰-۳-۸- بررسی هدایت الکتریکی لیگاند و کمپلکس‌ها
- ۴۱-۳-۹- نتیجه‌گیری و آینده‌نگری

اطلاعات تکمیلی IR, NMR, UV-Vis

مراجع

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۵	شکل ۱-۱: لیگاند باز شیف دودندانه
۶	شکل ۲-۱: لیگاند باز شیف سه‌دندانه
۶	شکل ۳-۱: لیگاند باز شیف چهاردندانه
۶	شکل ۴-۱: لیگاند باز شیف پنج‌دندانه
۱۳	شکل ۵-۱: (E)-۲-(پیریدین-۲-یل‌متیل‌نآمینو)بنزنتیول
۱۴	شکل ۶-۱: ساختار باز شیف H_2L
۱۶	شکل ۷-۱: ساختار بیس (تیوفن ۲-کربوکسالدئید) اتیلندیا‌مین
۱۶	شکل ۸-۱: ساختار لیگاند BTMEA
۱۷	شکل ۹-۱: لیگاند پنج‌دندانه باز شیف N_3S_2
۱۹	شکل ۱۰-۱: ساختار لیگاند TNAM
۱۹	شکل ۱۱-۱: کمپلکس مس با لیگاند TNAM
۲۰	شکل ۱۲-۱: کمپلکس‌های دارای فعالیت بیولوژیکی
۲۱	شکل ۱۳-۱: ساختار لیگاندهای باز شیف TDNA و TCA
۳۷	شکل ۱-۳: ساختار لیگاند L با هیدروژن‌های نشانه‌گذاری شده
۴۴	شکل ۲-۳: طیف زیر قرمز آمین محافظت شده
۴۴	شکل ۳-۳: طیف زیر قرمز آمین تیواتری ۲-(۲-آمینواتیل‌تیو)بنزن آمین
۴۵	شکل ۴-۳: طیف زیر قرمز لیگاند L
۴۵	شکل ۵-۳: طیف زیر قرمز کمپلکس $[CdL_2]Cl_2.EtOH.CH_3CN$
۴۶	شکل ۶-۳: طیف زیر قرمز کمپلکس $[MnL_2]Cl_2.EtOH.CH_3CN$
۴۶	شکل ۷-۳: طیف زیر قرمز کمپلکس $[ZnL]Cl_2.0.5CH_3CN.4H_2O$
۴۷	شکل ۸-۳: طیف زیر قرمز کمپلکس $[CuL]Cl_2.CuCl_2.1.5CH_3CN$

- شکل ۳-۹: طیف زیر قرمز کمپلکس $[\text{HgL}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ ۴۷
- شکل ۳-۱۰: طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن لیگاند L در CDCl_3 ۴۸
- شکل ۳-۱۱: طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن لیگاند L در CDCl_3 (ناحیه آلیفاتیک) ۴۸
- شکل ۳-۱۲: طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن لیگاند L در CDCl_3 (ناحیه آروماتیک) ۴۹
- شکل ۳-۱۳: طیف جرمی لیگاند L ۴۹
- شکل ۳-۱۴: طیف الکترونی لیگاند L ۵۰
- شکل ۳-۱۵: طیف الکترونی کمپلکس $[\text{CdL}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ۵۰
- شکل ۳-۱۶: طیف الکترونی کمپلکس $[\text{MnL}_2]\text{Cl}_2 \cdot \text{EtOH} \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ۵۱
- شکل ۳-۱۷: طیف الکترونی کمپلکس $[\text{ZnL}]\text{Cl}_2 \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CN} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ۵۱
- شکل ۳-۱۸: طیف الکترونی کمپلکس $[\text{CuL}]\text{Cl}_2 \cdot \text{CuCl}_2 \cdot 1.5\text{CH}_3\text{CN}$ ۵۲
- شکل ۳-۱۹: طیف الکترونی کمپلکس $[\text{HgL}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$ ۵۲

فهرست طرحها

صفحه	عنوان
۳	طرح ۱-۱: سنتز بازهای شیف
۴	طرح ۲-۱: مکانیسم تشکیل پیوند ایمین از واکنش هسته‌دوستی بین آمین نوع اول و کربونیل
۱۰	طرح ۳-۱: سنتز مستقیم لیگاند (۱) و سپس تشکیل کمپلکس (۲)
۱۰	طرح ۴-۱: سنتز باز شیف همزمان با تشکیل کمپلکس
۱۲	طرح ۵-۱: شکلهای تعادلی باز شیف و بنزوتیازولین
۱۲	طرح ۶-۱: لیگاند باز شیف شش‌دندانه $N_2O_2S_2$
۱۳	طرح ۷-۱: لیگاند باز شیف چهاردندانه حاوی ۲-آمینوتیوفنول
۱۴	طرح ۸-۱: کمپلکس باز شیف تک هسته‌ای Ru(II)
۱۵	طرح ۹-۱: واکنش آلدئیدها با ۲-آمینوتیوفنول در تولید دی‌هیدروبنزوتیازول (۱) یا بنزوتیازول (۲)
۱۷	طرح ۱۰-۱: سنتز لیگاند باز شیف ۲-تیوفن-۲-ایلمتیلناآمینو)بنزنتیول
۱۸	طرح ۱۱-۱: سنتز لیگاند باز شیف بیس (تیوفن-۲-ایلمتیلن)بنزن-۱،۴-دی‌آمین
۱۹	طرح ۱۲-۱: سنتز لیگاند باز شیف N- (تیوفن-۲-ایلمتیلن)-۲-وینیلبنزن‌آمین
۲۰	طرح ۱۳-۱: سنتز لیگاند باز شیف حاوی تیوفن-۲-کربوکسالدهید
۲۹	طرح ۱-۲: تهیه آمین تیواتری ۲- (۲-آمینواتیل تیو)بنزن‌آمین
۳۰	طرح ۲-۲: تهیه لیگاند ۲- (۲-تیوفن-۲-ایل متیلن آمینو) اتیل تیو) -N- (تیوفن-۲- ایل متیلن) بنزن آمین
۳۰	طرح ۳-۲: سنتز کمپلکس‌های مربوط به لیگاند L

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۳۵	جدول ۱-۳: نوارهای اصلی ارتعاشی لیگاند و کمپلکس‌های مربوطه (cm^{-1})
۳۷	جدول ۲-۳: نتایج طیف جرمی لیگاند و قطعات یونی ایجاد شده
۳۹	جدول ۳-۳: نتایج طیف الکترونی لیگاند و کمپلکس‌های مربوطه در حلال DMF
۴۰	جدول ۴-۳: نتایج آنالیز عنصری کمپلکس‌های Hg^{2+} ، Cu^{2+} ، Mn^{2+} ، Cd^{2+} ، Zn^{2+} با لیگاند L
۴۱	جدول ۵-۳: اندازه‌گیری هدایت الکتریکی لیگاند و کمپلکس‌های سنتز شده

فصل اول

مقدمه

۱-۱- تاریخچه سنتز بازهای شیف

تاریخ سنتز اولین ترکیب باز شیف^۱ به سال ۱۸۴۰ برمی‌گردد که اتلینگ^۲ از واکنش مس(II) استات با سالیسیل آلدهید و آمین، محصول جامد سبز تیره‌ای را به دست آورد و آن را بیس سالیسیل آلدیمینو مس(II) نام‌گذاری کرد. پس از آن هوگو شیف^۳ شیمی‌دان جوان آلمانی در سال ۱۸۶۹ مشتقات آریل و فنیل این ترکیب را سنتز و جداسازی نمود و به این ترتیب روش تهیه مؤثر کمپلکس‌های سالیسیل آلدیمین را از برهم‌کنش کمپلکس‌های فلزی سالیسیل آلدهید با آمین‌های نوع اول کشف کرد و نیز ترکیبات مشابهی را از واکنش اوره با این آلدهید به دست آورد. پس از آن کمپلکس‌های دیگری از همین نوع با مشتقات بنزیل و متیل توسط دلپین^۴ در سال ۱۸۸۹ تهیه گردید.

در فاصله زمانی ۱۹۳۱ تا ۱۹۴۲ فیفر^۵ و همکارانش تحقیقات جامعی را بر روی ترکیبات باز شیف انجام دادند و انواع مختلفی از کمپلکس‌های باز شیف حاصل از سالیسیل آلدهید و مشتقات آن را سنتز و شناسایی کردند [۱]. بررسی منابع بیانگر این واقعیت است که با آن که مدت زمان زیادی از شناسایی و سنتز بازهای شیف می‌گذرد ولی مطالعات در زمینه سنتز انواع بازهای شیف متقارن و نامتقارن و بررسی خواص آن‌ها، از اوایل دهه هفتاد تاکنون از شدت بیشتری برخوردار بوده است.

۱-۲- معرفی ترکیبات باز شیف

ایمین‌ها یا بازهای شیف ترکیباتی هستند که از واکنش تراکمی بین آمین‌های نوع اول و گروه‌های کربونیل با حذف یک مولکول آب با فرمول $R'R''C=NR$ تشکیل می‌شوند که پیشرفت واکنش به ماهیت آمین و به ویژه ترکیبات کربونیل‌دار که وضعیت تعادل واکنش را تعیین می‌کنند، بستگی دارد [۲].

¹Schiff base

²Etling

³Hugo Schiff

⁴Delepine

⁵P.Feiffer