٩٩٩١٩

۸۷/۱/۱۰ ۴۳۹۹
۸۷/۱۱/۱۴

دانشگاه تبریز
دانشکده شیمی
گروه شیمی معدنی

پایان‌نامه جهت دریافت درجه کارشناسی‌ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان

سنتز و مطالعه شیف‌بازها با دهنده‌های N_2O_5 و N_4O_5 بر پایه مورفولین و تتراهیدروفوران و کمپلکس‌های آن‌ها با برخی از فلزات

استاد راهنما

دکتر علی‌اکبر خاندار

اساتید مشاور

دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی

دکتر بهروز شعبانی

پژوهشگر

پانته‌آ- نیک‌سیرت

۱۳۸۷ /۵/ ۱

بهمن ماه ۸۶

۹۹۹۱۹

تقدیم به:

اولین آموزگارانم در زندگی

پدر بزرگوارم و مادرمهربانم

که همواره در دوران تحصیل مشوق من بوده اند.

و خواهر عزیزم

ماندانا

با تشکر و سپاس فراوان از :

استاد ارجمندم

آقای دکتر علی اکبر خاندار

که امر راهنمایی این پروژه را بر عهده داشته اند و در تمام مراحل از محضر علمی و اخلاقی ایشان بهره مند بوده ام.

تقدیر و تشکر از:

* با تشکر و سپاس فراوان از استاد ارجمندم آقای دکتر علی اکبر خاندار که امر راهنمائی این پروژه را برعهده داشته‌اند و در تمام مراحل از محضر علمی و اخلاقی ایشان بهره‌مند بوده‌ام.

* اساتید محترم آقای دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی و آقای دکتر بهروز شعبانی که امر مشاورهٔ این پایان‌نامه را برعهده داشته‌اند و همواره از همفکری‌های علمی ارزشمندشان استفاده کرده‌ام.

* استاد محترم آقای دکتر عبدالعلی عالمی به جهت تقبل امر داوری این پایان‌نامه.

* مدیریت محترم گروه شیمی معدنی، جناب آقای دکتر بهروز شعبانی، اساتید و اعضای محترم گروه شیمی معدنی.

* ریاست محترم دانشکده، آقای دکتر مجیدی، معاونت محترم آموزشی، آقای دکتر خاندار و معاونت محترم پژوهشی آقای دکتر نیائی.

* نماینده تحصیلات تکمیلی در دانشکده شیمی، شورای تحصیلات تکمیلی دانشکده شیمی، و تحصیلات تکمیلی دانشگاه تبریز.

* کارمندان محترم دانشکده در بخش‌های مختلف انبار، زیراکس، دبیرخانه، کتابخانه، شیشه‌گری، امور دانشجوئی و حسابداری.

* آقای دکتر نوجوان از دانشگاه شهید بهشتی جهت طیف جرمی و خانم دکتر خسروی از گروه ایمونولوژی دانشگاه تهران، خانم مهندس درمحمدی از آزمایشگاه پاتوبیولوژی نور و آقای دکتر زرینی از گروه میکروبیولوژی دانشگاه تبریز جهت بررسی بیولوژیکی.

* همکاران محترم آزمایشگاه کئوردیناسیون به ویژه خانم عابدی که در طول این مدت از نقطه نظرات ارزشمندشان در ارتباط با کارهای پژوهشی بهره‌مند می‌شدم و آقایان بختیاری، عارف، پورعلی، اکبری، سعادت و زارعی و نیز دانشجویان تحصیلات تکمیلی.

* دوستان عزیز خانم‌ها حلاج، فرزام‌پور، زارع، مصطفوی، علاجی، شعار، قاسمی، فرجی، مرتضوی، زارعی، ایرانی، هاشمیان، طلوعی، راخ، صالحی، طاهرزاده و آقایان محمود زارعی و فتاحی.

نام خانوادگی دانشجو: نیک سیرت **نام:** پانته‌آ

عنوان پایان‌نامه: سنتز و مطالعه شیف‌بازها با دهنده‌های N_2O_5 و N_4O_5 بر پایه مورفولین و تتراهیدروفوران و کمپلکس‌های آن‌ها با برخی از فلزات

استاد راهنما: دکتر علی‌اکبر خاندار

اساتید مشاور: دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی، دکتر بهروز شعبانی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد **رشته:** شیمی **گرایش:** معدنی **دانشگاه:** تبریز

دانشکده: شیمی **تاریخ فارغ التحصیلی:** ۸۶/۱۲/۱ **تعداد صفحه:** ۱۱۵

کلید واژه‌ها: شیف باز، مورفولین، تتراهیدروفوران، کمپلکس‌های مس و کبالت

چکیده:

در این کار پژوهشی لیگاندهای شیف‌باز ۱و۳- بیس [۲- ((تتراهیدروفوران-۲- ایل) متیل‌ایمینو) متیل) فنوکسی] پروپان-۲- اول (H_2L^1) و ۱و۳- بیس [۲- (۳- مورفولینوپروپیل‌ایمینو) متیل) فنوکسی] پروپان ۲- اول (H_2L^2) از تراکم دی‌آلدئید ۲-[۳-(۲-فرمیل فنوکسی)-۲-هیدروکسی پروپوکسی)] بنزآلدهید با آمین‌های تتراهیدروفورفوریل‌آمین و ۳- مورفولینوپروپیل‌آمین تهیه شدند. لیگاندهای احیا شده شیف‌بازهای H_2L^1 و H_2L^2 نیز به ترتیب تحت عناوین۱و۳- بیس[۲- ((تتراهیدروفوران-۲- ایل) متیل آمینو) متیل)فنوکسی] پروپان-۲-اول (H_2L^3) و ۱و۳- بیس[۲- ((۳- مورفولینوپروپیل‌آمینو) متیل) فنوکسی] ۲- اول (H_2L^4) تهیه شدند.

واکنش نمک‌های کلرید مس و کبالت و روی با این لیگاندها بررسی شد که در مورد مس و کبالت منجر به تشکیل کمپلکس‌های دوهسته‌ای گردید. لیگاندهای سنتز شده و کمپلکس‌های آن‌ها توسط تکنیک‌های FT-IR، ^{1}H-NMR، ^{13}C-NMR، UV-Vis، آنالیز عنصری، طیف‌سنجی جرمی، هدایت‌سنجی و ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. هدایت‌سنجی تمام کمپلکس‌ها در محلول DMF بررسی گردید و مشخص شد که کمپلکس‌های مس به صورت دو

یونی می‌باشند. طیف‌های الکترونی کمپلکس‌ها در حلال DMF ثبت گردیدند که علاوه برجابجائی نوارها نسبت به طیف UV/Vis لیگاندها، جذب‌هائی را نیز در نواحی ۱۱۰۰-۴۰۰ nm نشان می‌دهد که به انتقالات d-d فلزات واسطه مربوط است. مطالعات الکتروشیمیایی کمپلکس‌ها در حلال DMSO نشان داد که لیگاندها از لحاظ الکتروشیمیایی اکتیو می‌باشند و از بین کمپلکس‌های آنها تنها کمپلکس $Cu_2L^1Cl_4$ رفتاری برگشت‌پذیر دارد. تست خاصیت آنتی‌باکتریال در مورد ترکیبات حاوی مورفولین، H_2L^2، H_2L^4 و $Cu_2L^4Cl_4$ نشانگر این است که این ترکیبات پتانسیل کاربرد به عنوان ترکیبات آنتی‌باکتریال را دارند.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: بررسي منابع

مقدمه ۱

۱-۱- شیف‌بازها ۲

۱-۲- تقسیم‌بندی شیف‌بازها ۳

۱-۲-۱-کمپلکس‌های تک‌هسته‌ای ۵

۱-۲-۲- کمپلکس‌های دوهسته‌ای ٦

۱-۲-۳-کمپلکس‌های چندهسته‌ای ۸

۱-۳- اهمیت و کاربرد شیف‌بازها و کمپلکس‌های آن‌ها ۱۰

۱-٤-مورفولین و شیف‌بازهای بر پایه آن ۱۵

۱-٤-۱- مورفولین و اهمیت آن ۱۵

۱-٤-۲- شیف‌بازهای بر پایه مورفولین ۱٦

۱-۵- تتراهیدروفوران و شیف‌بازهای بر پایه آن ۱۹

۱-۵-۱- تتراهیدروفوران ۱۹

۱-۵-۲- شیف‌بازهای بر پایه تتراهیدروفوران ۲۰

۱-٦- هدف پروژه ۲۱

فصل دوم: مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد به کار رفته ۲۳

۲-۲- دستگاه‌ها و تجهیزات به کار رفته ۲٤

۲-۳- روش تهیه مواد ۲۵

۲-۳-۱- تهیه۲-[۳-(۲-فرمیل فنوکسی)-۲-هیدروکسی پروپوکسی] بنزالدئید ۲۵

عنوان صفحه

۲-۳-۲-تهیهٔ لیگاند ۱و۳- بیس [۲-(((تراهیدروفوران-۲-ایل) متیل ایمینو) متیل) فنوکسی] پروپان۲-اول(H_2L^1).....۲۶

۲-۳-۳-تهیه لیگاند ۱و۳- بیس [۲-(۳-مورفولینوپروپیل ایمینو) متیل) فنوکسی] پروپان۲-اول (H_2L^2).....۲۶

۲-۳-٤-تهیه لیگاند۱و۳- بیس[۲- (((تراهیدروفوران-۲- ایل) متیل آمینو) متیل)فنوکسی] پروپان-۲-اول (H_2L^3).....۲۷

۲-۳-۵-تهیه لیگاند۱و۳- بیس[۲-((۳-مورفولینوپروپیل آمینو) متیل)فنوکسی]پروپان ۲- اول (H_2L^4).....۲۸

۲-۳-٦- تهیه کمپلکس‌های مس لیگاندهای (H_2L^1)، (H_2L^2)، (H_2L^4).....۲۸

۲-۳-۷-تهیه کمپلکس کبالت لیگاند (H_2L^1) ۲۹

۲-۳-۸-بررسی واکنش نمک کلرید روی با لیگاند (H_2L^2) ۲۹

۲-۳-۹-تشکیل کمپلکس روی آمین ۳-مورفولینوپروپیل آمین($ZnACl_2$).....۲۹

فصل سوم: نتایج و بحث

۳-۱- پیش لیگاندها، لیگاندها و کمپلکس‌ها.....۳۱

۳-۱-۱- ترکیب۲-[۳-(۲-فرمیل فنوکسی)-۲-هیدروکسی پروپوکسی] بنزالدئید(۱).....۳۱

۳-۱-۲- لیگاندهای۱و۳- بیس [۲-(((تراهیدروفوران-۲-ایل) متیل ایمینو) متیل) فنوکسی] پروپان۲- اول(H_2L^1) و۱و۳- بیس [۲-((۳-مورفولینوپروپیل ایمینو) متیل) فنوکسی] پروپان ۲- اول(H_2L^2) ۳۲

۳-۱-۳- کمپلکس‌های مس و کبالت لیگاندهای H_2L^1 و H_2L^2.....۵۲

۳-۱-٤- بررسی واکنش نمک کلرید روی با لیگاند H_2L^2.....۵۹

عنوان صفحه

۳-۱-۵- لیگاندهای۱و۳- بیس[۲- (((تتراهیدروفوران-۲- ایل) متیل آمینو) متیل) فنوکسی] پروپان-۲- اول (H_2L^3) و۱و۳- بیس[۲-((۳-مورفولینوپروپیل آمینو) متیل) فنوکسی] پروپان ۲- اول (H_2L^4) ٦٤

۳-۱-٦- کمپلکس مس لیگاند H_2L^4..... ۸۰

۳-۲- بررسی طیف‌های الکترونی لیگاندها و کمپلکس‌ها ۸٤

۳-۳- مطالعات ولتامتری چرخه‌ای ۹۵

۳-۳-۱- مطالعات ولتامتری چرخه‌ای لیگاندها ۹۵

۳-۳-۲- مطالعات ولتامتری چرخه‌ای کمپلکس‌ها ۹۹

۳-۳-۲-۱- مطالعات ولتامتری چرخه‌ای کمپلکس‌های مس ۹۹

۳-۳-۲-۲- مطالعات ولتامتری چرخه‌ای کمپلکس کبالت ۱۰۳

۳-٤- بررسی خواص آنتی‌باکتریال ۱۰٤

نتیجه‌گیری ۱۰٦

پیشنهادات ۱۰۷

منابع مورد استفاده ۱۰۸

ضمائم ۱۱۵

فهرست اشکال

عنوان صفحه

شمای۱-۱- ساختار تعدادی از لیگاندهای شیف‌باز ۳
شمای ۱-۲- لیگاندهای سه‌دندانه، چهاردندانه و پنج‌دندانه ۳
شمای۱-۳- شیف‌باز N_5O_4 ..... ٤
شمای۱-٤- شیف‌بازهای متقارن و بی‌تقارن ٤
شمای۱-٥- کمپلکس‌های شیف‌باز تک‌هسته‌ای مس ٥
شمای۱-٦- کمپلکس‌های تک‌هسته‌ای از شیف‌باز(۱٥) ٥
شمای۱-۷- لیگاند(۱۸) و کمپلکس دو هسته‌ای آن(۱۹) ٦
شمای ۱-۸- ماکروسیکل شیف‌باز دوهسته‌ای از مس ۷
شمای۱-۹- کمپلکس شیف‌باز دوهسته‌ای از نیکل ۷
شمای ۱-۱۰- کمپلکس شیف‌باز دوهسته‌ای از روی، بازدارنده آنزیم زانتین اکسیداز ۸
شمای ۱-۱۱- واکنش ایجاد کمپلکس چهارهسته‌ای مس(۲٤) ۹
شمای ۱-۱۲- کمپلکس سه‌هسته‌ای از شیف‌باز ۹
شمای ۱-۱۳- شیف‌بازهای بازدارنده خوردگی فولاد ۱۰
شمای ۱-۱٤- شیف‌بازهای بازدارنده خوردگی آلومینیوم ۱۱
شمای ۱-۱٥- کمپلکس منگنز از لیگاند شیف‌باز ۱۱
شمای ۱-۱٦- کاتالیست بدون گروه آزاکران‌اتر ۱۲
شمای ۱-۱۷- واکنش کاتالیزوری ۱۲
شمای۱-۱۸- کاتالیست‌های موثر در اپوکسیداسیون اولفین‌ها ۱۲
شمای ۱-۱۹- شیف‌باز با خاصیت کریستال مایع ۱۳
شمای ۱-۲۰- شیف‌بازهای به کار رفته در تهیه الکترودهای یون‌گزین ۱۳
شمای ۱-۲۱- لیگاند شیف‌باز Sharma ۱٤

عنوان | صفحه

شمای ۱-۲۲- کمپلکس گالیوم از لیگاند شیف‌باز(٤٠) ١٤
شمای ۱-۲۳- کمپلکس منیزیم از لیگاند شیف‌باز(٤٢) ١٤
شمای ۱-۲٤- کمپلکس شیف‌باز ضدسرطان(٤٣) ١٥
شمای ۱-۲۵- مورفولین ١٥
شمای ۱-۲٦- ساختار لینزولید و جفینیتیب ١٦
شمای ۱-۲۷- شیف‌بازهای بر پایه مورفولین ١٧
شمای ۱-۲۸- شیف‌بازهای مورفولینی(٤٨)و(٤٩) ١٧
شمای ۱-۲۹- شیف‌بازهای مورفولینی مشتق از ۵- کلروسالیسیل‌آلدئید ١٧
شمای ۱-۳۰- لیگاند شیف‌باز مورفولینی(٥٤) ١٨
شمای ۱-۳۱- شیف‌باز مورفولینی(٥٥) ١٨
شمای ۱-۳۲- کمپلکس Co^{3+} از شیف‌باز مورفولینی(٥٦) ١٩
شمای ۱-۳۳- لیگاندهای مورفولینی(٥٧)و(٥٨) ١٩
شمای ۱-۳٤- تتراهیدروفوران ٢٠
شمای ۱-۳۵- شیف‌باز بر پایه تتراهیدروفوران ٢٠
شمای ۱-۳٦- ساختارهای کمپلکس شیف‌باز(٦٠) ٢٠
شمای ۱-۳۷- شیف‌باز حاصل از آسیل‌فروسن و تتراهیدروفورفوریل‌آمین ٢١
شمای ۱-۳۸- تشکیل کمپلکس پالادیوم از شیف‌باز ٢١
شمای ۱-۳۹- شیف‌بازهای L_1 و L_2 ..... ٢٢
شمای ۱-٤٠- لیگاندهای H_2L^3وH_2L^4 ..... ٢٢
شمای۳-۱- روش تهیه ترکیب(۱) ٣١
شمای۳-۲- مراحل تهیه لیگاندهای H_2L^1 و H_2L^2 ..... ٣٢

عنوان صفحه

شمای۳-۳- ساختار لیگاندهای H_2L^1 و H_2L^2 و علامت‌گذاری برخی از اتم‌های آن ٤١
شمای ۳-٤- ساختار لیگاند H_2L^2 و علامت‌گذاری برخی از اتم‌های آن ٥١
شمای ۳-٥- واکنش تشکیل کمپلکس $ZnACl_2$ ٦٠
شمای ۳-٦- مراحل تهیه لیگاندهای H_2L^3 و H_2L^4 ..... ٦٥
شمای ۳-۷- ساختار لیگاندهای H_2L^3 و H_2L^4 و علامت‌گذاری برخی از اتم‌های آن ٧١
شمای ۳-۸- ساختار پیشنهادی برای کمپلکس $Cu_2L^1\ Cl_4$ و $Cu_2L^2\ Cl_4$ ٩٢
شمای ۳-۹- ساختار پیشنهادی برای کمپلکس $Co_2L^1\ Cl_4$ ٩٣
شمای ۳-۱۰- ساختار پیشنهادی برای کمپلکس $Cu_2L^4\ Cl_4$ ٩٥
شکل۳-۱- طیف FT-IR لیگاند H_2L^1 ..... ٣٤
شکل۳-۲- طیف FT-IR لیگاند H_2L^2 ..... ٣٥
شکل۳-۳- طیف جرمی لیگاند H_2L^2 ..... ٣٨
شکل۳-٤- طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^1 ..... ٣٩
شکل۳-٥- طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^2 ..... ٤٠
شکل۳-٦- طیف ^{1}H-NMR گسترده ناحیه ایمینی و آروماتیکی لیگاند H_2L^1 ..... ٤٣
شکل۳-۷- طیف ^{1}H-NMR گسترده ناحیه آلیفاتیکی لیگاند H_2L^1 در ناحیه (۳/۳۰-٤/۲ppm) ٤٤
شکل۳-۸- طیف ^{1}H-NMR گسترده ناحیه آلیفاتیکی لیگاند H_2L^1 در ناحیه(۰/۸-۱/۸ppm) ٤٥
شکل۳-۹- طیف ^{1}H-NMR گسترده ناحیه ایمینی و آروماتیکی لیگاند H_2L^2 ..... ٤٦
شکل۳-۱۰- طیف ^{1}H-NMR گسترده ناحیه آروماتیکی لیگاند H_2L^2 ..... ٤٧
شکل۳-۱۱- طیف ^{1}H-NMR گسترده ناحیه آلیفاتیکی لیگاند H_2L^2 در ناحیه (۳/٤-٤/٤ ppm) ٤٨
شکل۳-۱۲- طیف ^{1}H-NMR گسترده ناحیه آلیفاتیکی لیگاند H_2L^2 در ناحیه (۱/۱٤-۲/۳ppm) ٤٩
شکل۳-۱۳- طیف ^{13}C-NMR لیگاند H_2L^2 ..... ٥٠
شکل۳-۱٤- طیف FT-IR کمپلکس $Cu_2L^1\ Cl_4$ ٥٤
شکل۳-۱٥- طیف FT-IR کمپلکس $Cu_2L^2\ Cl_4$ ٥٥

عنوان صفحه

شکل۳-۱۶- طیف FT-IR کمپلکس $Co_2L^2Cl_4$ ۵۶
شکل۳-۱۷- طیف FT-IR کمپلکس $ZnACl_2$ حاصل از شکسته شدن شیف‌باز ۶۱
شکل۳-۱۸- طیف IR کمپلکس $ZnACl_2$ حاصل از واکنش مستقیم آمین و نمک ۶۲
شکل۳-۱۹- طیف FT-IR لیگاند H_2L^3 ..... ۶۶
شکل۳-۲۰- طیف FT-IR لیگاند H_2L^4 ..... ۶۷
شکل۳-۲۱- طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^3 ..... ۶۹
شکل۳-۲۲- طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^4 ..... ۷۰
شکل۳-۲۳- طیف ^{1}H-NMR گسترده ناحیه آروماتیکی لیگاند H_2L^3 ..... ۷۴
شکل۳-۲۴- طیف ^{1}H-NMR گسترده ناحیه آلیفاتیکی لیگاند H_2L^3 در ناحیه (۳/۴-۵/۴ppm) ۷۵
شکل۳-۲۵- طیف ^{1}H-NMR گسترده ناحیه آلیفاتیکی لیگاند H_2L^3 در ناحیه (۱-۲/۷ppm) ۷۶
شکل۳-۲۶- طیف ^{1}H-NMR گسترده ناحیه آروماتیکی و آلیفاتیکی لیگاند H_2L^4 ..... ۷۷
شکل۳-۲۷- طیف ^{1}H-NMR گسترده ناحیه آروماتیکی لیگاند H_2L^4 ..... ۷۸
شکل۳-۲۸- طیف ^{1}H-NMR گسترده ناحیه آلیفاتیکی لیگاند H_2L^4 ..... ۷۹
شکل۳-۲۹- طیف FT-IR کمپلکس $Cu_2L^4Cl_4$ ۸۲
شکل۳-۳۰- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^1 در حلال DMF و غلظت 10^{-5} مولار ۸۵
شکل۳-۳۱- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^2 در حلال DMF و غلظت 10^{-5} مولار ۸۵
شکل۳-۳۲- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^3 در حلال DMF و غلظت 10^{-5} مولار ۸۶
شکل۳-۳۳- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^4 در حلال DMF و غلظت 10^{-5} مولار ۸۶
شکل۳-۳۴- طیف UV-Vis کمپلکس‌های $Cu_2L^1Cl_4$ و $Co_2L^1Cl_4$ ولیگاند H_2L^1 در حلال DMF و غلظت 10^{-5} مولار ۸۸
شکل۳-۳۵- طیف UV-Vis کمپلکس $Cu_2L^2Cl_4$ ولیگاند H_2L^2 درحلال DMF و غلظت 10^{-5} مولار. ۸۹
شکل۳-۳۶- طیف UV-Vis کمپلکس $Cu_2L^1Cl_4$ درحلال DMF و غلظت 10^{-2} مولار ۹۰
شکل۳-۳۷- طیف UV-Vis کمپلکس $Co_2L^1Cl_4$ درحلال DMF وغلظت 10^{-3} مولار ۹۰

عنوان
صفحه

شکل۳-۳۸- طیف UV-Vis کمپلکس $Cu_2L^2Cl_4$ درحلال DMF وغلظت 10^{-2} مولار ۹۱
شکل۳-۳۹- طیف UV-Vis کمپلکس $Cu_2L^4Cl_4$ درحلال DMF وغلظت 10^{-2} مولار ۹۴
شکل۳-۴۰- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول زمینه لیتیم پرکلرات(۰/۱M و $LiClO_4$) و سرعت رویش $0/3 vs^{-1}$ در حلال DMSO ۹۶
شکل۳-۴۱- ولتاموگرام چرخه‌ای لیگاند H_2L^1 (10^{-3}M) و سرعت‌های رویش مختلف ۹۷
شکل۳-۴۲- ولتاموگرام چرخه‌ای لیگاند H_2L^2 (10^{-3}M) و سرعت‌های رویش مختلف ۹۷
شکل۳-۴۳- ولتاموگرام چرخه‌ای لیگاند H_2L^3 (10^{-3}M) و سرعت‌های رویش مختلف ۹۸
شکل۳-۴۴- ولتاموگرام چرخه‌ای لیگاند H_2L^4 (10^{-3}M) و سرعت‌های رویش مختلف ۹۸
شکل۳-۴۵- ولتاموگرام چرخه‌ای محلول فروسن (10^{-3}M) و سرعت رویش $0/3 vs^{-1}$ ۹۹
شکل۳-۴۶- ولتاموگرام چرخه‌ای نمک کلرید مس(II) دو آبه(10^{-3}M) وسرعت رویش $0/3 vs^{-1}$ .. ۱۰۰
شکل۳-۴۷- ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس $Cu_2L^1Cl_4$ (10^{-3}M) و سرعت رویش $0/3 vs^{-1}$ ۱۰۱
شکل۳-۴۸- ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس $Cu_2L^2Cl_4$ (10^{-3}M) و سرعت رویش $0/3 vs^{-1}$ ۱۰۱
شکل۳-۴۹- ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس $Cu_2L^4Cl_4$ (10^{-3}M) و سرعت رویش $0/3 vs^{-1}$ ۱۰۲
شکل۳-۵۰- ولتاموگرام چرخه‌ای نمک کلریدکبالت(II)شش‌آبه(10^{-3}M)وسرعت‌رویش $0/3 vs^{-1}$ ... ۱۰۳
شکل۳-۵۱- ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس $Co_2L^1Cl_4$ (10^{-3}M) و سرعت رویش $0/3 vs^{-1}$ ۱۰۳

فهرست جداول

عنوان صفحه

جدول۲-۱- مواد به کار رفته ۲۳

جدول۳-۱- اعداد موجی (cm^{-1}) برخی شیوه‌های ارتعاشی ترکیب (۱) ۳۱

جدول۳-۲- برخی مشخصات فیزیکی لیگاندهای شیف‌باز ۳۳

جدول۳-۳- اعداد موجی(cm^{-1}) برخی شیوه‌های ارتعاشی لیگاندهای H_2L^1 و H_2L^2 ..... ۳۶

جدول۳-٤- داده‌های آنالیز عنصری(٪) لیگاندهای H_2L^1 و H_2L^2 ..... ۳۷

جدول۳-۵- جابجایی شیمیاییδ پروتون‌های موجود درساختمان لیگاندها نسبت به TMS درحلال $CDCl_3$ ٤۱

جدول۳-٦- جابجایی شیمیاییδ کربن‌های موجود درساختمان لیگاندها نسبت به TMS درحلال $CDCl_3$ ۵۱

جدول۳-۷- نتایج هدایت‌سنجی لیگاندهای H_2L^1 و H_2L^2 با غلظت 10^{-3} مولار در حلال DMF و دمای $25^{\circ}C$ ۵۲

جدول ۳-۸- برخی مشخصات فیزیکی کمپلکس‌های مس (II) و کبالت (II) و بهره واکنش تهیه آن‌ها ۵۳

جدول۳-۹- نتایج آنالیز عنصری(٪) کمپلکس‌های مس (II) و کبالت (II) ۵۳

جدول۳-۱۰- اعداد موجی (cm^{-1}) برخی شیوه‌های ارتعاشی کمپلکس‌های مس(II) وکبالت (II) ... ۵۷

جدول ۳-۱۱- نتایج هدایت‌سنجی کمپلکس‌های مس(II) و کبالت(II) با غلظت 10^{-3} مولار در حلال DMF و دمای $25^{\circ}C$ ۵۸

جدول۳-۱۲- مقایسه شیوه‌های ارتعاشی کمپلکس $ZnACl_2$ حاصل از شکسته شدن شیف‌باز و طیف IR کمپلکس $ZnACl_2$ حاصل از واکنش مستقیم آمین و نمک ٦۳

جدول۳-۱۳- مقایسه داده‌های آنالیز عنصری(٪)کمپلکس $ZnACl_2$ ٦٤

جدول۳-۱٤- برخی مشخصات فیزیکی لیگاندهای H_2L^3 و H_2L^4 ..... ٦۵

عنوان صفحه

جدول۳-۱۵- اعداد موجی(cm^{-1}) برخی شیوه‌های ارتعاشی لیگاندهای H_2L^3 و H_2L^4..... ٦٨

جدول۳-۱٦- جابجایی شیمیایی δ پروتون‌های موجود در ساختمان لیگاندها نسبت به TMS در حلال $CDCl_3$..... ٧١

جدول ۳-۱۷- نتایج هدایت‌سنجی لیگاندهای H_2L^3 و H_2L^4 با غلظت 10^{-3} مولار در حلال DMF و دمای ۲۵° C..... ٨٠

جدول۳-۱۸- برخی مشخصات فیزیکی کمپلکس $Cu_2L^4Cl_4$ و بهره واکنش تهیه آن..... ٨١

جدول۳-۱۹- نتایج آنالیز عنصری(٪) کمپلکس $Cu_2L^4Cl_4$..... ٨١

جدول۳-۲۰- اعداد موجی(cm^{-1}) برخی شیوه‌های ارتعاشی کمپلکس $Cu_2L^4Cl_4$..... ٨٣

جدول ۳-۲۱- نتایج هدایت‌سنجی کمپلکس مس (II) با غلظت 10^{-3} مولار در حلال DMF و دمای ۲۵° C..... ٨٤

جدول۳-۲۲- طول موج‌های (nm) ناشی از بررسی طیف‌های UV-Vis لیگاندها..... ٨٧

جدول ۳-۲۳- نتایج حاصل از مطالعات ولتامتری چرخه‌ای کمپلکس $Cu_2L^4Cl_4$ 10^{-3} مولار DMSO و سرعت روبش $0/3 vs^{-1}$..... ١٠٢

جدول۳-۲٤- نتایج اثر لیگاند بر باکتری‌ها..... ١٠٤

فصل اول

بررسی منابع

مقدمه:

شیف‌بازها نقش مهمی در توسعه شیمی کئوردیناسیون ایفا می‌کنند. این ترکیبات به سهولت کمپلکس‌های پایداری را با اغلب فلزات واسطه ایجاد می‌نمایند. در زمینه بیوشیمی معدنی[1] کمپلکس‌های شیف‌باز به عنوان مدل‌های سنتزی برای متالوپروتئین‌ها و آنزیم‌های حاوی فلز مورد توجه قرارگرفته‌اند[۱]. علاوه بر اهمیت این ترکیبات در مطالعات زیستی، برخی کمپلکس‌های شیف‌باز در تولید کاتالیزور، داروهای ضدسرطان، ترکیبات آنتی‌باکتریال، عوامل بازدارنده خوردگی و استخراج گزینشی کاتیون‌های فلزی به کار می‌روند[۲-٤].

خاصیت جالب دیگری که برخی از کمپلکس‌های شیف‌باز از خود نشان می‌دهند، خاصیت کریستال مایع است. کریستال‌های مایع در زمره مواد هوشمند به حساب می‌آیند و می‌توان آن‌ها را در ساخت دستگاه‌های نمایشی الکترواپتیکال[2] مانند مانیتور صفحه نمایش تلویزیون و نمایشگرهای رقمی[3] به کار برد. این ترکیبات موجب کاهش مصرف انرژی دستگاه و افزایش کیفیت تصویر می‌شوند[٥].

با توجه به اهمیت موضوع، در آزمایشگاه کئوردیناسیون گروه شیمی معدنی انواع شیف‌بازهای پیرولی با دهنده‌های N_4O_2 وN_4S_2 و نیز شیف‌بازهای چهاردندانه‌ای از نوع N_2O_2 و شش دندانه‌ای از نوع N_2O_4 و کمپلکس‌های آنها با برخی از فلزات واسطه سنتز شده و خواص الکتروشیمیایی، اسپکتروسکوپی، خاصیت NLO وخواص کریستال مایع آنها بررسی‌شده اند[٦].

[1] Bioinorganic chemistry
[2] Electro optical display device
[3] Digital

۱-۱- شیف‌بازها:

شیف‌بازها[1] یا آزومتین‌ها[2] گروهی از حدواسط‌های آلی شامل پیوند دوگانه کربن- نیتروژن می‌باشند که بعد از هوگوشیف[3] به این نام معروف شدند. شیف‌بازها دارای فرمول کلی $R_1R_2C=N-R$ می‌باشند که اغلب از واکنش تراکمی بین یک ترکیب آلدئید یا کتون با یک آمین نوع اول ایجاد می‌گردند. واکنش پایه برای سنتز شیف‌باز شامل واکنش زیر می‌باشد[۷].

$$RNH_2 + R_1R_2CO \rightleftharpoons RN=CR_1R_2 + H_2O \qquad \text{واکنش(۱)}$$

برخی از شیف‌بازها و کمپلکس‌های فلزی آن‌ها دارای فعالیت آنتی‌باکتریال و آنتی‌توموری می‌باشند، به این علت شیف‌بازها و کمپلکس‌های آن‌ها گستره قابل توجهی را به خود اختصاص داده‌اند[۸].

اولین کمپلکس شیف‌باز در سال ۱۸۶۹ توسط هوگو شیف سنتز شد[۸]. پس از شیف تلاش‌ها برای ایجاد ساختارهای جدیدی از این ترکیبات ادامه یافت. تعدادی از شیف‌بازهایی که اخیرا سنتز شده‌اند در شمای(۱-۱) آورده شده‌اند[۲و۹-۱۲].

---

[1] Schiff bases
[2] Azomethine
[3] Hogo Schiff

هوگوشیف (۲۶ آوریل ۱۸۳٤- ۸ دسامبر ۱۹۱۵)شیمیدان آلمانی که دانشجوی فریدریک وهلر بود و در سال ۱۸۷۹ انیستیتو شیمی دانشگاه فلورنس را پایه گذاری کرد. وی کاشف شیف باز بوده و تحقیقات زیادی در زمینه سنتز ایمین ها، آلدئیدها و اسیدهای آمینه انجام داده است. امروزه در دانشگاه فلورنس مجموعه بین المللی هوگوشیف همچنان موجود است.