وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی گرایش معدنی

سنتز و شناسایی باز شیف چهار دندانه‌ی متقارن جدید و کمپلکس‌های نیکل و وانادیل آن شامل اتم‌های دهنده‌ی N_2O_2

توسط:
الهام معصومی خلیل آباد

استاد راهنما
دکتر بیتا شفاعتیان

شهریور ماه ۱۳۹۱

بسم الله الرحمن الرحیم

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی گرایش معدنی

سنتز و شناسایی باز شیف چهار دندانه‌ی متقارن جدید و کمپلکس‌های نیکل و وانادیل آن شامل اتم‌های دهنده‌ی N_2O_2

توسط:
الهام معصومی خلیل آباد

استاد راهنما
دکتر بیتا شفاعتیان

شهریور ماه ۱۳۹۱

به نام خدا

سنتز و شناسایی باز شیف چهار دندانه‌ی متقارن جدید و کمپلکس‌های نیکل و وانادیل آن
شامل اتم‌های دهنده‌ی N_2O_2

به وسیله‌ی:

الهام معصومی خلیل آباد

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیتهای لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

در رشته

شیمی (گرایش معدنی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تایید شده توسط کمیته داوران با درجه:

دکتر بیتا شفاعتیان، استادیار شیمی معدنی، دانشگاه دامغان (استاد راهنما)

دکتر غلامحسین گریوانی، استادیار شیمی معدنی، دانشگاه دامغان (استاد داور)

دکتر عظیم ملک زاده، استادیار شیمی معدنی، دانشگاه دامغان (استاد داور)

دکتر حسین بهنیافر، دانشیار شیمی آلی، دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی)

شهریور ماه ۱۳۹۱

تقدیم

به نام خداوندی که نعمت بزرگ پدر و مادر را بر فرزندانش ارزانی داشت.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم به خاطر تمامی زحماتی که در دوران پر فراز و نشیب زندگی ام متحمل شدند.

تقدیم به برادر و خواهران مهربانم که در تمام طول تحصیل یاریم نمودند.

تقدیم به آنان که دعای خیرشان بدرقه ی راهم بود.

تقدیم به آنان که مشوق راه دانشم بودند.

امیدوارم بتوانم ادای دین کنم و به خواسته آنان جامه عمل بپوشانم.

خدایا عاقبت به خیری و عافیت و طول عمر را برای آنان از درگاهت مسئلت دارم.

سپاسگزاری

از استاد بزرگوارم سرکار خانم دکتر بیتا شفاعتیان که به عنوان استاد راهنما، سرپرستی این پروژه را به بهترین شکل ممکن بر عهده داشته تشکر و قدردانی می کنم و برای ایشان و خانواده محترمشان آرزوی توفیقات روزافزون همراه با سلامتی و سعادت می نمایم.

از اساتید محترم مدعو جناب آقای دکتر غلامحسین گریوانی و جناب آقای دکتر عظیم ملک زاده به دلیل زحمت قرائت پایان نامه و حضور در جلسه دفاعیه تشکر می نمایم.

از جناب آقای دکتر بهنیافر نماینده محترم تحصیلات تکمیلی که در جلسه دفاع بنده حضور داشتند نیز متشکرم.

چکیده

سنتز و شناسایی باز شیف چهار دندانه‌ی متقارن جدید و کمپلکس‌های نیکل و وانادیل آن شامل اتم‌های دهنده‌ی N_2O_2

به وسیله‌ی:

الهام معصومی خلیل آباد

در این تحقیق لیگاند باز شیف چهار دندانه متقارن (H_2L) از واکنش ارتو وانیلین و تیو اوره سنتز شد. کمپلکس‌های لیگاند باز شیف چهار دندانه شامل نیکل و وانادیل از طریق روش تمپلت از ارتو وانیلین، تیواوره و $Ni(OAC)_2.4H_2O$ و $VO(acac)_2$ با استوکیومتری ۱:۱:۲ سنتز شدند.

در این کمپلکس‌ها، لیگاند باز شیف از طریق اتم‌های نیتروژن ایمینی و اتم‌های اکسیژن انولی به فلزات نیکل و وانادیل کوئوردینه می‌شوند. بررسی‌های طیف سنجی، ساختارهای هندسی تترا هدرال و هرم مربع القاعده را برای کمپلکس‌های نیکل و وانایل نشان می‌دهد. این کمپلکس‌های جدید توسط طیف سنجی‌های IR، UV-Vis، ^1H NMR، هدایت سنجی و آنالیز عنصری شناسایی شدند

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه ۱

۱-۱- بازهای شیف ۲

۱-۱-۱- مقدمه‌ای بر بازهای شیف ۲

۱-۱-۲- تاریخچه بازهای شیف ۲

۱-۱-۳- مکانیسم تشکیل بازهای شیف ۳

۱-۱-۴- انواع بازهای شیف ۵

۱-۱-۴-۱- تقسیم بندی بازهای شیف بر اساس تعداد دندانه ۵

۱-۱-۴-۲- بازهای شیف درشت حلقه ۸

۱-۱-۵- نامگذاری اختصاری ترکیبات باز شیف ۹

۱-۲- کمپلکس‌ها ۱۰

۱-۲-۱- کمپلکس‌های باز شیف ۱۱

۱-۲-۲- مفاهیم ساختاری کمپلکس‌های باز شیف ۱۳

۱-۲-۳- سنتز کمپلکس‌های باز شیف ۱۴

۱-۲-۴- روش‌های شناسایی لیگاند و کمپلکس‌های باز شیف ۱۵

۱-۳- هیدرازون ها ۱۷

۱-۳-۱- ساختار کلی هیدرازون ها و کمپلکس‌های فلزی آن‌ها ۱۷

۱-۳-۲- کاربردهای هیدرازون ها و کمپلکس های فلزی آن‌ها ۱۸

۱-۳-۲-۱ مشاهده خواص ضد میکروبی بعضی از هیدرازون‌ها ۱۸

۱-۳-۲-۲ مشاهده خواص آنتی توموری بعضی ازهیدرازون‌ها ۲۲
۱-۳-۲-۳ استفاده از هیدرازون‌ها در تهیه حسگرها و میکرو الکترودهای یون گزین ۲۳
۱-۴- وانادیم ۲۴
۱-۴-۱- تاریخچه ۲۴
۱-۴-۲- مشخصات ۲۵
۱-۴-۳- خواص ۲۵
۱-۴-۴- ایزوتوپ ها ۲۵
۱-۴-۵- اشکال دیگر وانادیم ۲۶
۱-۴-۶- شیمی وانادیم ۲۶
۱-۴-۷- کاربرد بیو شیمیایی اکسو وانادیم (IV) ۲۸
۱-۴-۸- کمپلکس‌های باز شیف وانادیم ۲۸
۱-۴-۹- کاربردها ۲۹
۱-۵- نیکل ۳۰
۱-۵-۱- ایزوتوپ‌های نیکل ۳۱
۱-۵-۲- ترکیبات نیکل ۳۱
۱-۵-۳- روش‌های تجزیه نیکل ۳۲
۱-۵-۴- کاربردهای نیکل ۳۲
۱-۵-۵- کمپلکس‌های نیکل ۳۲
۱-۵-۶- تعادل‌های ساختاری کمپلکس‌های نیکل ۳۳

فصل دوم: تجربی ۳۵

۲-۱- منابع مواد شیمیایی ۳۶
۲-۲- تکنیک‌ها و روش‌ها ۳۶

۲-۲-۱- تکنیک طیف سنجی IR ۳۶
۲-۲-۲- تکنیک طیف سنجی رزونانسی مغناطیسی پروتون ۳۶
۲-۲-۳- اندازه‌گیری نقطه ذوب ۳۶
۲-۲-۴- اندازه‌گیری pH ۳۷
۲-۲-۵- آنالیز عنصری ۳۷
۲-۲-۶- طیف سنجی مرئی – ماوراء بنفش ۳۷
۲-۳- سنتز لیگاندها و کمپلکس‌های بازشیف ۳۷
۲-۳-۱- سنتز باز شیف چهار دندانه‌ی N_2O_2 ..... ۳۷
۲-۳-۲- سنتز کمپلکس باز شیف نیکل، در حضور هیدروکسید آمونیوم (به روش تمپلت) ۳۸
۲-۳-۳- سنتز کمپلکس باز شیف وانادیل، در حضور هیدروکسید آمونیوم (به روش تمپلت) ۳۸

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری ۴۰
۳-۱- باز شیف چهار دندانه ۴۱
۳-۱-۱- سنتز و شناسایی باز شیف چهار دندانه‌ی N_2O_2، (H_2L) ۴۱
۳-۱-۲- طیف FT-IR باز شیف (H_2L) ۴۱
۳-۱-۳- طیف ^{1}H NMR باز شیف(H_2L) ۴۴
۳-۱-۴- طیف الکترونی باز شیف(H_2L) ۴۴
۳-۱-۵- اندازه‌گیری هدایت باز شیف (H_2L) ۴۹
۳-۱-۶- آنالیز عنصری باز شیف(H_2L) ۴۹
۳-۲- کمپلکس باز شیف نیکل ۵۰
۳-۲-۱- سنتز و شناسایی کمپلکس نیکل (NiL) ۵۰
۳-۲-۲- طیف FT-IR کمپلکس نیکل (NiL) ۵۱
۳-۲-۳- طیف ^{1}H NMR کمپلکس نیکل (NiL) ۵۳

۳-۲-۴- طیف الکترونی کمپلکس نیکل (NiL) ۵۳
۳-۲-۵- اندازه‌گیری هدایت کمپلکس نیکل (NiL) ۵۵
۳-۲-۶- آنالیز عنصری کمپلکس نیکل (NiL) ۵۵
۳-۳- کمپلکس باز شیف وانادیل ۵۶
۳-۳-۱- سنتز و شناسایی کمپلکس وانادیل (VOL) ۵۶
۳-۳-۲- طیف FT-IR کمپلکس وانادیل (VOL) ۵۶
۳-۳-۳- طیف الکترونی کمپلکس وانادیل (VOL) ۵۹
۳-۳-۴- اندازه‌گیری هدایت کمپلکس وانادیل (VOL) ۵۹
۳-۳-۵- آنالیز عنصری کمپلکس وانادیل (VOL) ۶۱

منابع و مراجع ۶۲

فهرست شکل‌ها

شکل۱-۱:حالت کلی مکانیسم تشکیل ایمین ۳

شکل۱-۲: مراحل تشکیل ایمین ۴

شکل۱-۳: واکنش هیدرولیز ۴

شکل۱-۴: مثال‌هایی از بازهای شیف دو دندانه هنگام تشکیل کمپلکس با الف) منگنز ب) روی ۵

شکل۱-۵: نمونه‌هایی از بازهای شیف سه دندانه هنگام تشکیل کمپلکس ۶

شکل۱-۶: ساختارهای باز شیف چهاردندانه هنگام تشکیل کمپلکس با الف) و ب) آهن ج) ومس ۷

شکل۱-۷: نمونه‌هایی از بازهای شیف الف) پنج دندانه(N_2O_3) ب) شش دندانه (N_4O_2) ج) هفت دندانه (N_4O_3) ۸

شکل۱-۸: دو نمونه از لیگاندهای بازشیف درشت حلقه ۹

شکل۱-۹: ترکیب N′, N - بیس (سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین ۹

شکل۱-۱۰: ترکیب ***N′***,N- بیس (۳- متوکسی سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین ۱۰

شکل۱۱-۱: چهار حالت کوئوردیناسی معمول کمپلکس‌های سالن الف) مسطح مربع ب) هرم مربعی ج) هشت وجهی، د) دو هرمی پنج ضلعی و L= لیگاند خنثی یا دارای بار منفی ۱۳

شکل۱-۱۲: ساختار مسطح سالوفن فلزی ۱۴

شکل۱-۱۳: مکانیسم تشکیل هیدرازون ۱۷

شکل۱-۱۴: نمونه‌هایی از کمپلکس‌های سنتز شده بر پایه هیدرازون و بررسی خواص ضد میکروبی ۲۰

شکل۱-۱۵: مشتقاتی از بنزوفورکسان برپایه آسیل هیدرازون ۲۱

شکل۱-۱۶: مکانیسم تشکیل گوانافوراسین ۲۱

شکل۱-۱۷: ۲- هیدروکسی-N′-(۲- اکسو ایندولین -۳- ایلیدن) بنزو هیدرازید (L) ۲۳

شکل۱-۱۸: نمونه‌هایی از کمپلکس‌های سنتزشده بر پایه هیدرازون و بررسی خواص آنتی توموری ۲۳

شکل۱-۱۹:´N-(۲- هیدروکسی ۱ و ۲ دی فنیل اتیلیدن)بنزو هیدرازید ۲۴
شکل۱-۲۰: ساختار برخی کمپلکس‌های وانادیم ۲۹
شکل۳-۱: واکنش تهیه‌ی بار شیف چهاردندانه‌ی N_2O_2 ۴۱
شکل۳-۲: طیفFT-IR(KBr, cm^{-1}) باز شیف (H_2L) ۴۳
شکل۳- ۳: طیف^1H NMR($d_6$500 Hz,DMSO,) باز شیف (H_2L) ۴۵
شکل۳-۴: طیف گسترده ^1H NMR($d_6$500 Hz,DMSO,) باز شیف (H_2L) ۴۶
شکل۳-۵: طیف گسترده ^1H NMR($d_6$500 Hz,DMSO,) باز شیف (H_2L) ۴۷
شکل ۳-۶: طیفUV-Vis باز شیف (H_2L) ۴۸
شکل۳-۷: واکنش تهیه‌ی کمپلکس باز شیف نیکل ۵۰
شکل۳-۸: طیفFT-IR(KBr, cm-1)کمپلکس باز شیف نیکل(NiL) ۵۲
شکل۳-۹: طیف UV-Vis کمپلکس باز شیف نیکل (NiL) ۵۴
شکل۳-۱۰: واکنش تهیه‌ی کمپلکس باز شیف وانادیل ۵۶
شکل۳-۱۱: طیفFT-IR(KBr, cm^{-1}) کمپلکس باز شیف وانادیل (VOL) ۵۸
شکل۳-۱۲: طیفUV-Vis کمپلکس باز شیف وانادیل (VOL) ۶۰

فهرست جداول

جدول۳-۱ نتایج طیف FT-IR برای لیگاند H_2L ۴۲

جدول ۳-۲ نتایج آنالیز عنصری و داده‌های فیزیکی برای لیگاند H_2L ۴۹

جدول ۳-۳ نتایج طیف FT-IR برای کمپلکس NiL ۵۱

جدول ۳-۴ نتایج آنالیز عنصری و داده‌های فیزیکی برای کمپلکسNiL ۵۵

جدول ۳-۵ نتایج طیف FT-IR برای کمپلکسVOL ۵۷

جدول ۳-۶ نتایج آنالیز عنصری و داده‌های فیزیکی برای کمپلکس VOL ۶۱

فصل اول

مقدمه

۱-۱- بازهای شیف

۱-۱-۱- مقدمه‌ای بر بازهای شیف

بازهای شیف دسته‌ای مهم ازترکیبات آلی هستند که به طور کلی آن‌ها را به صورت $RR'C=NR''$ نشان می‌دهند. این ترکیبات ازپرکاربردترین ترکیبات آلی هستند که در صنایع مختلف از آن‌ها استفاده می‌شود. اما شاید مهم‌ترین کاربرد این ترکیبات، مصارف آن‌ها در علوم زیستی باشد، چرا که به واسطه حضور C=N (گروه ایمین یا آزو متین)، می‌توانند خواص متفاوت ضد باکتری، ضد قارچی و آفت کشی در علوم گیاهی و کلینیکی را از خود نشان دهند. از دیگر کاربردهای این مواد می‌توان به حضور آن‌ها در سنتز ترکیبات آلی، صنایع تولید رنگ و پلاستیک اشاره کرد [۱].

۱-۱-۲- تاریخچه بازهای شیف

تاریخ تهیه‌ی اولین ترکیب باز شیف به سال ۱۸۴۰ برمی‌گردد که اتلینگ[1] از واکنش نمک استات مس(II) با سالیسیل آلدهید و آمین، محصول جامد سبز تیره-ای را جداسازی کرده و نام آن را بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس(II) گذاشت. سپس هوگوشیف[2] مشتقات آریل و فنیل این ترکیبات را در سال ۱۸۶۹ سنتز و جداسازی نمود و نشان داد که نسبت لیگاند به فلز در این ترکیبات ۱:۱ می‌باشد [۲].

در دو دهه اخیر، انواع زیادی از بازهای شیف متقارن مشتق شده از سالیسیل آلدهید تهیه و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در این تحقیقات اثر گروه‌های الکترون دهنده و الکترون گیرنده بر فعالیت شیمیایی سالیسیل آلدهید به هنگام تشکیل باز شیف و نیز تأثیر آن‌ها بر رفتار شیمیایی فلز مرکزی کمپلکس مورد بحث و بررسی قرار گرفته است [۳].

[1] Etling
[2] Hugo Schiff

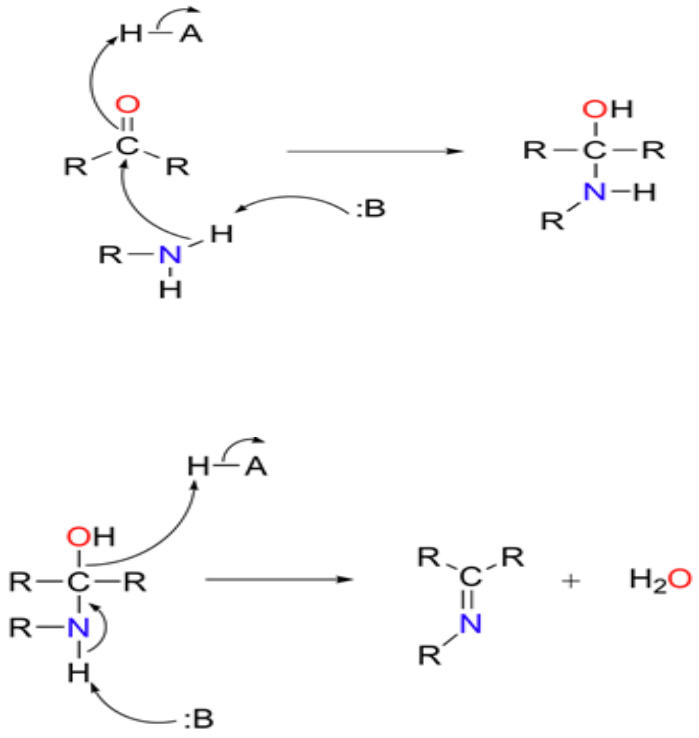
با آن‌که از زمان تهیه و شناسایی اولین بازهای شیف بیش از یک قرن می‌گذرد، ولی مطالعات در زمینه سنتز انواع جدید بازهای شیف متقارن و نامتقارن و نیز بررسی خواص آن‌ها از اوایل دهه هفتاد تاکنون از شدت بیش‌تری برخوردار بوده است [۴].

۱-۱-۳- مکانیسم تشکیل بازهای شیف

اتم‌های کربن الکتروفیلی آلدهیدها و کتون‌ها توسط آمین‌ها مورد حمله نوکلئوفیلی قرار می‌گیرند. همان‌طور که در شکل (۱-۱) مشاهده می‌کنید نتیجه نهایی این واکنش، ترکیبی است که در آن باند دو گانه C=O به‌وسیله باند دو گانه C=N جانشین می‌شود. این نوع ترکیبات به‌عنوان ایمین یا باز شیف شناخته می‌شوند.

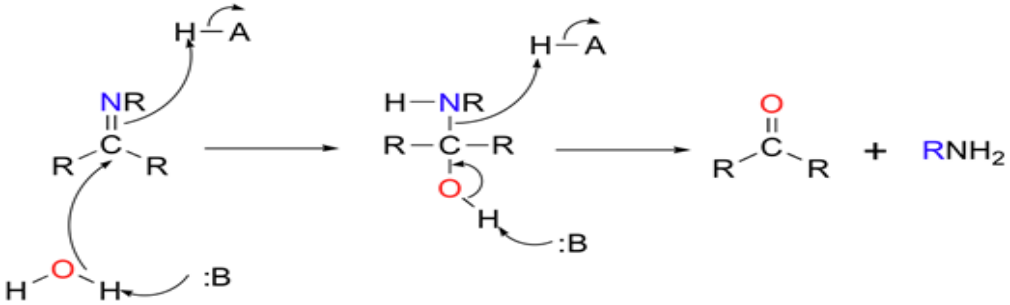
شکل ۱-۱ حالت کلی مکانیسم تشکیل ایمین

از نظر مکانیسمی، تشکیل ایمین شامل دو مرحله است که در شکل (۱-۲) آورده شده است. اول، نیتروژن آمین به‌عنوان یک نوکئوفیل به کربن کربونیل حمله می‌کند که این مرحله تقریباً مشابه تشکیل همی استال یا همی کتال است. بر اساس دانسته‌هایمان درباره مکانیسم تشکیل استال و کتال، انتظار می‌رود مرحله بعد شامل حمله آمین دوم برای تشکیل ترکیبی با یک کربن متصل شده به دو گروه آمین باشد، اما در واقع در مرحله بعدی ابتدا نیتروژن پروتون زدایی می‌شود و سپس الکترون‌ها برای بیرون کردن اکسیژن از پیوند N-H به کربن حمله کرده و به این صورت ترکیبی با پیوند دو گانه C=N یا ایمین ایجاد می‌کنند و مولکول آب به‌جا می‌ماند.



شکل ۱-۲ مراحل تشکیل ایمین

واکنش بازگشت تبدیل ایمین به آلدهید و کتون، هیدرولیز نامیده می‌شود و مکانیسم آن به-طور ساده مطابق شکل (۱-۳) معکوس تشکیل ایمین می‌باشد [۵].



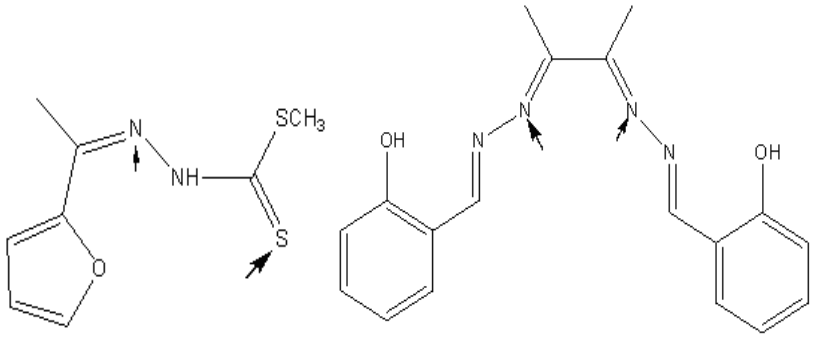
شکل ۱-۳ واکنش هیدرولیز

۱-۱-۴- انواع بازهای شیف

۱-۱-۴-تقسیم بندی بر اساس تعداد دندانه

بازهای شیف را با توجه به تعداد اتم‌های کوئوردینه دهنده آن‌ها طبقه بندی می‌کنند. بازهای شیف که دارای دو سر برای کوئوردیناسیون هستند را دو دندانه و آن‌هایی را که دارای سه سر کوئوردینه دهنده هستند سه دندانه می‌نامند.

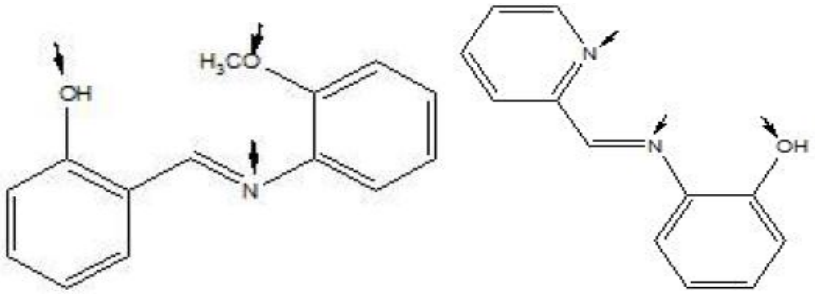
ساختار بازهای شیفی که دارای هفت سر کوئوردینه دهنده (هفت دندانه) هستند نیز شناسایی شده‌اند. بازهای شیف دو دندانه معمولا دارای اتم‌های کوئوردینه دهنده ازنوع NN، NO یا NS هستند. مثال‌هایی از بازهای شیف دو دندانه در شکل (۱-۴) نشان داده شده‌اند [۶-۸].



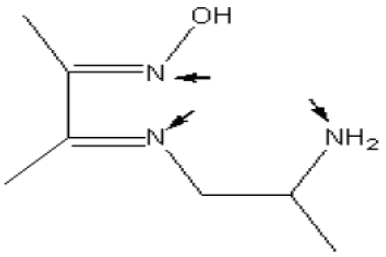
ب الف

شکل ۱-۴ مثال‌هایی از بازهای شیف دو دندانه هنگام تشکیل کمپلکس با الف) منگنز ب) روی

لیگاندهای بازشیف سه دندانه غالبا دارای گروه‌های کوئوردینه دهنده ازنوع NNN، ONO، NNO یا NSO هستند. بسیاری از این ترکیبات از تراکم سالیسیل آلدهید یا مشتقات آن با آمین‌ها تشکیل می‌شوند. نمونه‌هایی از بازهای شیف سه دندانه در شکل (۱-۵) نشان داده شده‌اند [۹-۱۱].



الف ب



ج

شکل ۱-۵ نمونه‌هایی از بازهای شیف سه دندانه هنگام تشکیل کمپلکس با الف) کادمیم ب) زیرکونیم ج) نیکل

بازهای شیف چهار دندانه به‌طورگسترده‌ای مورد مطالعه قرارگرفته‌اند. سالن‌ها[1] و سالوفن‌ها[2] که از جمله پر کاربردترین بازهای شیف هستند در این دسته قرار می‌گیرند. اکثر بازهای شیف چهار دندانه گروه‌های دهنده N_2O_2 دارند [۱۲, ۱۳]. اما ساختارهای بازشیف چهاردندانه با سرهای دهنده N_2O و N_4 نیز گزارش شده است [۱۴, ۱۵]. تعدادی از این باز-های شیف در شکل (۱-۶) نمایش داده شده‌اند.

[1] Salen
[2] Salophen