

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تقدیم بہ

پدر و مادر

بہ پاس مہربانی ہائشان

سپاس خدای را که خلقت انسان را به تعلیم نوشتن با قلم زینت بخشید و آموخت به آدمی آنچه را که نمی دانست.

الکون که به یاری پروردگاری دیگر از مقاطع تحصیلی خود را به پایان رسانده ام، وظیفه ی خود می دانم از کسانی که در به پایان رساندن این پژوهش مرایاری نموده اند، قدر دانی نمایم. احترام، اتنان و سپاس قلبی را ناشر همه ی آموزگارانم نموده، از خداوند متعال برای ایشان سلامتی و اتنان آرزو مندم.

از استاد راهنمای محترم این پایان نامه جناب آقای دکتر احمد علی دهقانی به خاطر رهنمودهای ارزنده و تجربیات گران بهایشان در پیشبرد این تحقیق صمیمانه سپاسگزاری می نمایم.

از پدر و مادر دلسوز و مهربانم که در تمام مدت تحصیل همواره مشوق و مایه ی امیدم در کسب علم و دانش بوده و همیشه مهر و صفا و محبت صمیمانه شان بدرقه ی راهم بود، تشکر و قدر دانی نموده، برای تمامی دوستان دوره ی تحصیل و عزیزانی که افتخار آشنایی ایشان را داشته ام، آرزوی سرفرازی دارم.

از خداوند منان سلامت و توفیق روز افزون همه این عزیزان را خواستارم.

چکیده

در این پروژه، ابتدا، دی آمین تیواتری نامتقارن 2- (3- آمینوپروپیل تیو) بنزن آمین با جانشینی هسته دوستی اورتو- آمینوتیوفنل با N-(3-برموپروپیل) فتالیمید تهیه شد. سپس لیگاند باز شیف H_2L از طریق واکنش دی آمین تیواتری و پیرول-2-کربالدهید به وسیله روش مستقیم سنتز شد. کمپلکس‌های باز شیف مربوطه با روش تمپلیت با استفاده از دی آمین مربوطه و پیرول-2-کربالدهید با اضافه کردن یون‌های فلزی (Hg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) تهیه شدند. دی آمین تیواتری، لیگاندها و کمپلکس‌های نامتقارن باز شیف بوسیله روش‌های اسپکتروسکوپی مناسب نظیر آنالیز عنصری CHN, 1H NMR, UV-Vis, IR و اسپکتروسکوپی جرمی شناسایی شدند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
1	فصل اول: مقدمه.....
3	1- مقدمه.....
4	1-1-تعریف بازهای شیف.....
4	1-2- مکانیسم تهیه باز شیف.....
5	1-3- تعادل بین فرم‌های لیگاندهای بازشیف.....
6	1-4- طبقه بندی بازهای شیف.....
6	1-4-1- طبقه بندی بر اساس تعداد اتم‌های دهنده.....
6	1-4-2- طبقه بندی بر اساس تقارن.....
7	1-4-3- طبقه بندی حلقوی و غیرحلقوی.....
7	1-5- تاریخچه بازهای شیف.....
7	1-6- اهمیت و کاربرد بازهای شیف.....
11	1-7- روش‌های سنتز کمپلکسهای بازشیف.....
11	1-7-1- سنتز مستقیم لیگاند باز شیف و سپس سنتز کمپلکس.....
12	1-7-2- سنتز باز شیف همزمان با تشکیل کمپلکس.....
12	1-8- واکنش آلدهیدها با 2-آمینوتیوفنول.....
13	1-9- مختصری راجع به حلقه پیرولی.....
14	1-10- لیگاندهای باز شیف حاوی حلقه پیرولی یا مشتقات آن.....
23	1-11- پیوند هیدروژنی در کمپلکس‌های حاوی حلقه پیرولی.....
25	فصل دوم: بخش تجربی.....
25	1-2- دستگاه‌های طیف سنجی.....
	2-3- تهیه لیگاند N-پیرول-2-ایل متیلن 2-(3-پیرول-2-ایل متیلن آمینو پروپیل نیو)
28	آنیلین.....
29	2-1-3- تهیه کمپلکس $[Zn(L)]. 2H_2O$

29.....	[Ni(L)]. 2H ₂ O	تهیه کمپلکس	2-3-2
30.....	[Cd(L)]. 0.5 Cd(OAC) ₂ . 1.5 EtOH	تهیه کمپلکس	3-3-2
30.....	[Cu(L)]. 0.5 H ₂ O	تهیه کمپلکس	4-3-2
31.....	[Hg(L)]	تهیه کمپلکس	5-3-2
33.....	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری		
35.....	1-3- مقدمه		
35.....	2-3- بررسی سنتز دی آمین تیواتری		
35.....	3-3- بررسی طیف‌های ارتعاشی (FT-IR)		
37.....	4-3- بررسی طیف ¹ H NMR لیگاند [H ₂ L ¹]		
38.....	6-3- بررسی طیف‌های الکترونی		
39.....	7-3- بررسی آنالیز عنصری (CHN)		
39.....	8-3- بررسی هدایت الکتریکی کمپلکس‌ها		
40.....	نتیجه گیری و آینده نگری		
63.....	مراجع		

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل 1-1: سنتز عمومی باز شیف	4
شکل 2-1: مکانیسم تهیه باز شیف	4
شکل 3-1	4
شکل 4-1: تعادل بین فرم‌های باز شیف	5
شکل 5-1: تعدادی از سیستم‌های دهنده در لیگاندهای دارای اتمهای هترو	6
شکل 6-1: باز شیف متقارن (1)، باز شیف نامتقارن (2)	6
شکل 7-1: بازهای شیف به ترتیب دارای فعالیت ضد ویروسی (1)، ضدباکتری (2)، ضدقارچی (3)	8
شکل 8-1: کمپلکس باز شیف به عنوان دارو	8
شکل 9-1: ساختار پلی پیروول آهن (II)	9
شکل 10-1: لیگاند باز شیف به همراه کمپلکس مس آن	10
شکل 11-1	13
شکل 12-1: ساختار حلقه هتروسیکل پیروول	13
شکل 13-1: سنتز ترکیب دارای فعالیت ضدباکتریایی از مشتقات پیروول	14
شکل 14-1: باز شیف دارای اتمهای دهنده N و S دارای کاربردهای فتوشیمیایی	15
شکل 15-1: کمپلکس 4 دندان با دهنده‌های N که از پیروول-2-کربالدهید مشتق شده‌اند	16
شکل 16-1: باز شیف پیروولی دارای فعالیت ضدسرطانی	16
شکل 17-1: کمپلکس‌های باز شیف مس دارای فعالیت ضدباکتریال	17
شکل 18-1: نمونه‌های از کمپلکس‌های مشتق شده از پیروول-2-کربالدهید دارای فعالیت ضدتوموری	17
شکل 19-1: کمپلکس شش دندان مشتق شده از پیروول-2-کربالدهید با دهنده‌های N_4S_2 و N_4O_2	18

- شکل 1-20: کمپلکس سنتز شده از مشتقات پیروول و دارای فعالیت بازدارندگی 18
- شکل 1-21: کمپلکس 4 دندانه سنتز شده از پیروول-2-کربالدهید 19
- شکل 1-22: باز شیف دارای حلقه پیروولی که به عنوان اکسیدانت کاربرد دارد 19
- شکل 1-23: باز شیف دارای حلقه پیروولی و دارای فعالیت ضدباکتریایی 20
- شکل 1-24: نمونه‌ای از لیگاندهای باز شیف حاوی حلقه پیروول با اتمهای نیتروژن کایرال 20
- شکل 1-25: ساختار لیگاند (1) و کمپلکس آن با یونهای فلزی روی (II) و نیکل (II) 21
- شکل 1-26: کمپلکس باز شیف به صورت دیمرهای دوهسته‌ای 22
- شکل 1-27: کمپلکس دارای حلقه پیروولی با فعالیت آنتی اکسیدانت و ضداشتعال 22
- شکل 1-28: 23
- شکل 1-29: 24
- شکل 1-30: ساختارهای کریستالی باز شیف دارای پیوند هیدروژنی 24
- شکل 2-1: سنتز دی آمین تیواتری 28
- شکل 2-2: سنتز لیگاند $[H_2L]$ 28
- شکل 2-3: کمپلکس $[M(L)]$ 29
- شکل 3-1: طیف زیر قرمز دی آمین محافظت شده 43
- شکل 3-2: طیف زیر قرمز دی آمین تیواتری 2-(3-آمینو پروپیلتیو)بنزن آمین 44
- شکل 3-3: طیف زیر قرمز لیگاند $[H_2L]$ 45
- شکل 3-4: طیف زیر قرمز کمپلکس $[Zn(L)]. 2H_2O$ 46
- شکل 3-5: طیف زیر قرمز کمپلکس $[Ni(L)]. 2H_2O$ 47
- شکل 3-6: طیف زیر قرمز کمپلکس $[Cd(L)]. 0.5 Cd(OAC)_2. 1.5 EtOH$ 48
- شکل 3-7: طیف زیر قرمز کمپلکس $[Cu(L)]. 0.5 H_2O$ 49
- شکل 3-8: طیف زیر قرمز کمپلکس $[Hg(L)]$ 50
- شکل 3-9: طیف جذبی لیگاند $[H_2L]$ 51
- شکل 3-10: طیف جذبی کمپلکس $[Zn(L)]. 2H_2O$ 52

- 53..... [Ni(L)]. 2H₂O طيف جذبي کمپلکس شکل 3-11:
- 54..... [Cd(L)]. 0.5 Cd(OAC)₂. 1.5 EtOH طيف جذبي کمپلکس شکل 3-12:
- 55..... [Cu(L)]. 0.5 H₂O طيف جذبي کمپلکس شکل 3-13:
- 56..... [Hg(L)] طيف جذبي کمپلکس شکل 3-14:
- 57..... [H₂L] ليگانډ طيف جرمي ليگانډ شکل 3-15:
- 58..... [Ni(L)]. 2H₂O طيف جرمي شکل 3-16:
- 59..... [Hg(L)] طيف جرمي شکل 3-17:
- 60..... [Cu(L)]. 0.5 H₂O طيف جرمي کمپلکس شکل 3-18:
- 61..... [Zn(L)]. 2H₂O طيف جرمي کمپلکس شکل 3-19:
- 62..... [H₂L] ليگانډ ¹H NMR طيف شکل 3-20:

فهرست جدول‌ها

عنوان.....	صفحه.....
جدول 1-2: نتایج حاصل از آنالیز عنصری	29.....
جدول 2-2: نتایج حاصل از آنالیز عنصری	30.....
جدول 2-3: نتایج حاصل از آنالیز عنصری	30.....
جدول 2-4: نتایج حاصل از آنالیز عنصری	30.....
جدول 2-5: نتایج حاصل از آنالیز عنصری	31.....
جدول 3-1: نوارهای طیف‌های ارتعاشی لیگاند [H ₂ L] و کمپلکس‌های آنها (cm ⁻¹)	37.....
جدول 3-2: نتایج طیف جرمی لیگاند سنتز شده [H ₂ L] و کمپلکس‌های مربوطه	38.....
جدول 3-3: نتایج طیف الکترونی لیگاند و کمپلکس‌های آن	38.....
جدول 3-5: اندازه‌گیری هدایت الکتریکی کمپلکس‌های سنتز شده	40.....

فصل اول

مقدمه

ترکیبات کوئوردیناسیون نقش مهمی در زندگی بشر دارند. شیمی کوئوردیناسیون کمپلکس‌های فلزی از لیگاندهای باز شیف در حدود 40 سال است که مورد بررسی قرار دارد، هر چند اولین بررسی‌های علمی در مورد ترکیبات کوئوردیناسیون، در سال 1798 توسط تاساерт¹ بر روی کمپلکسی از کبالت انجام شد. اما نحوه تشکیل و ساختار هندسی کمپلکس‌های فلزی و خواص آن‌ها برای اولین بار در سال 1893 توسط آلفرد ورنر² شیمی دان جوان سوئسی پیشنهاد شد و به واسطه همین تحقیقات، جایزه نوبل شیمی در سال 1913 به وی اهدا شد. یک سری از این ترکیبات کوئوردیناسیون که اهمیت زیادی در سیستم زنده دارند، کمپلکس‌های باز شیف هستند. بازهای شیف دارای کاربردهای زیادی می‌باشند، به عنوان مثال می‌توان به کاربرد این ترکیبات در سنتز ترکیبات آلی و درک فرآیندهای زیستی اشاره کرد [1]. کاربردهای بیولوژیکی این ترکیبات در سال‌های اخیر کشف شده است. بازهای شیف از متداول‌ترین و مهم‌ترین سیستم‌های لیگاند کوئوردینه شونده با اتم‌های مختلف در شیمی کوئوردیناسیون هستند که دارای پیوند ایمینی (C=N) می‌باشند. گروه متصل به نیتروژن یا کربن این ترکیبات تأثیر زیادی روی پایداری آن‌ها می‌گذارد.

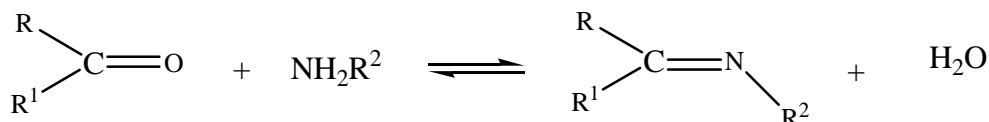
در سال‌های اخیر استفاده از لیگاندهایی که دارای نیتروژن (سخت) و گوگرد (نرم) هستند مورد توجه بوده است که به خاطر فعالیت‌های بیولوژیکی آن‌ها است [2]. همچنین فعالیت‌های کاتالیتیکی کمپلکس‌هایی که دارای نیتروژن هستند در سیکلوپروپانه کردن، اپوکسید کردن آلکن‌ها دیده شده است [3]. کاربردهای وسیع بیولوژیکی از جمله متصل شدن به DNA، خواص ضدباکتریال، ضدسرطانی و ضداشتعال کمپلکس‌های حاوی حلقه‌ی پیرولی باعث شده این کمپلکس‌ها مورد توجه باشند [4].

¹Tassaert

² Alferd werner

1-1- تعریف بازهای شیف¹

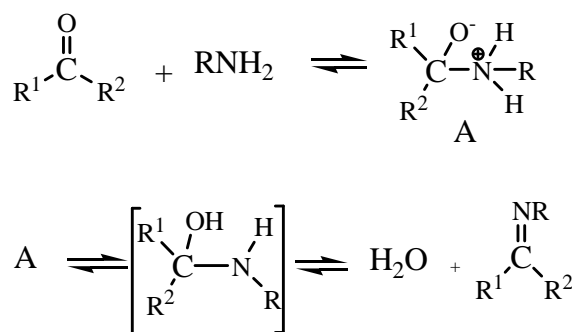
از واکنش آمین‌های نوع اول با یک آلدهید یا کتون، بازهای شیف تشکیل می‌شوند و دارای گروه ایمینی (C=N) هستند [4]. سنتز عمومی یک باز شیف در طرح زیر نشان داده شده است (شکل 1-1).



شکل 1-1: سنتز عمومی باز شیف

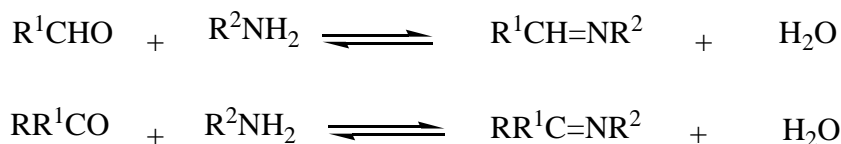
1-2- مکانیسم تهیه باز شیف

واکنش تهیه باز شیف، برگشت‌پذیر و دو مرحله‌ای است (طرح 1-2). مرحله اول از طریق حدواسط کربینول آمین پیش می‌رود و در مرحله دوم از کربینول آمین که یک حدواسط ناپایدار است آب زدایی می‌شود.



شکل 1-2: مکانیسم تهیه باز شیف

باز شیف بسته به این که ترکیب کربونیلی مورد استفاده آلدهید یا کتون باشد به ترتیب، آلدیمین یا کتیمین نامیده می‌شود (شکل 1-3).



شکل 1-3

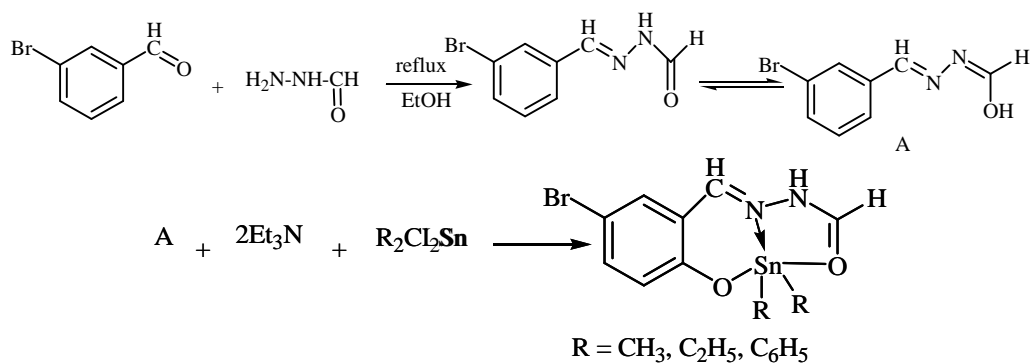
¹ Schiff bases

لیگاندهای باز شیف که به لیگاندهای پر مزیت معروف هستند [5] مورد مطالعات زیادی قرار گرفته‌اند که به خاطر کاربردهای وسیع آن‌ها می‌باشد. لیگاندهای باز شیف می‌توانند به فلزات متعدد کوئوردینه شوند و آن‌ها را در حالت‌های اکسایش متفاوت پایدار کنند.

لیگاندهای باز شیف دارای توانایی در اتصال به یون‌های فلزی و تشکیل کمپلکس‌های باز شیف هستند و پایداری کمپلکس‌های باز شیف در حالت‌های اکسایش مختلف دارای کاربردهای وسیعی می‌باشد [6]. نقش بازهای شیف در شیمی کوئوردیناسیون بسیار مورد توجه است که به دلیل آسانی تهیه‌ی آن‌ها، خواص الکترونی و حلالیت خوب آن‌ها در حلال‌های رایج آلی است. شیمی کوئوردیناسیون آن‌ها بستگی به نوع اتم‌های دهنده و ممانعت فضایی دارد [7].

3-1- تعادل بین فرم‌های لیگاندهای باز شیف

تعادل بین فرم‌های بازهای شیف بسیار مهم است. بازهای شیف بسته به شرایط، دارای تعادل بین فرم‌های آلدولی-ایمینی و ایمینی-الکی می‌باشند [8]. به عنوان نمونه باز شیف زیر دارای این تعادل می‌باشد. کمپلکس‌های باز شیف قلع با این لیگاند دارای فعالیت ضدقارچی می‌باشند (شکل 4-1).

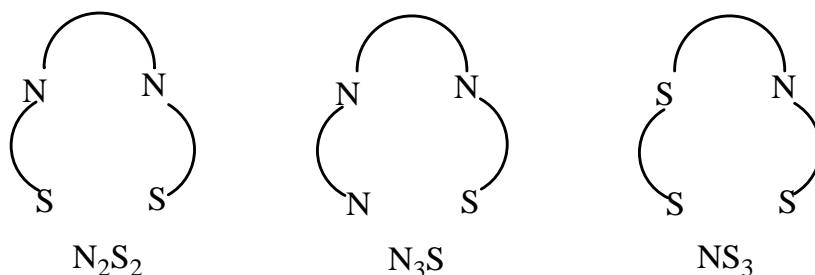


شکل 4-1: تعادل بین فرم‌های باز شیف

1-4-4- طبقه‌بندی بازهای شیف

1-4-4-1- طبقه بندی بر اساس تعداد اتم‌های دهنده

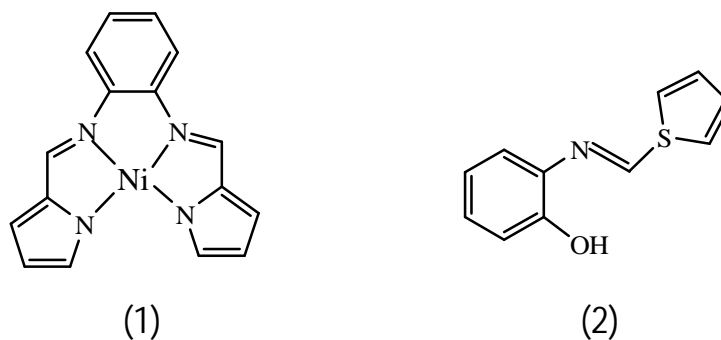
بازهای شیف بر اساس تعداد اتم‌های دهنده به انواع دو دندانه، سه دندانه، چهار دندانه و غیره طبقه بندی می‌شوند. نحوه کوئوردینه شدن لیگاندهای باز شیف اساس طبقه بندی و نام‌گذاری آن‌ها را تشکیل می‌دهد. مثال‌هایی از بازهای شیف با دهنده‌های گوگرد و نیتروژن در شکل 1-5 نشان داده شده است [9].



شکل 1-5: تعدادی از سیستم‌های دهنده در لیگاندهای دارای اتم‌های هترو

1-4-4-2- طبقه بندی بر اساس تقارن

بازهای شیف بر اساس تقارن به دو گروه متقارن و نامتقارن تقسیم می‌شوند. این طبقه بندی از آن جهت اهمیت می‌یابد که بررسی‌های متعدد، نشان داده که در مواردی، لیگاندهای متقارن و نامتقارن که از لحاظ ساختاری مشابه‌اند، عمل‌کرد متفاوتی در سیستم‌های بیولوژیکی و فرآیندهای کاتالیستی از خود نشان می‌دهند [10]. مثال‌هایی در این مورد در شکل 1-6 نشان داده شده است.



شکل 1-6: باز شیف متقارن (1)، باز شیف نامتقارن (2)