١٣٥٨.٩

دانشگاه تربیت معلم تهران

دانشکده شیمی

رساله برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی آلی

تهیه و تعیین ساختار کمپلکسهای فلزی باز شیف

N,N´–bis (Pyridin-2-ylmethylene) benzene-1,3-diamine

استاد راهنما :

دکتر کتایون مرجانی

استاد مشاور :

دکتر محمود شریفی مقدم

نگارنده :

یونس عباسی

۱۳۸۸/۳/۲۴

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
مرکز مدارک

بهمن ۸۷

۱۲۵۸۰۶

تاریخ .....
شماره .....
پیوست .....
واحد .....

صورت‌جلسهٔ دفاع از پایان‌نامهٔ کارشناسی‌ارشد دانشکدهٔ شیمی

جلسهٔ دفاع از پایان‌نامهٔ کارشناسی‌ارشد آقای **یونس عباسی** دانشجوی کارشناسی‌ارشد رشتهٔ شیمی گرایش آلی تحت عنوان:

تهیه و تعیین ساختار کمپلکس‌های باز شیف

N,N'-bis (Pyridin-2-ylmethylene) benzene-1,3-diamine

مورخ ۱۳۸۷/۱۱/۱۶ در محل سالن همایش‌های دانشکده شیمی با حضور امضاء کنندگان ذیل تشکیل شد. ایشان خلاصه کارهای تحقیقاتی خود را ارائه نموده و پس از پرسش و پاسخ هیأت داوران، کار تحقیقاتی نامبرده را در سطح خیلی ارزشیابی نموده و نمره ۱۹/۵ (نوزده و پنج) تمام را منظور نمودند.

۱ـ استادراهنما: خانم دکتر کتایون مرجانی

۲ـ استادراهنما: _____

۳ـ استاد مشاور: دکتر محمود شریفی مقدم کاخکی

۴ـ عضو هیأت علمی (داور داخلی): دکتر مسعود رفیع‌زاده

۵ـ عضو هیأت علمی (داور داخلی): دکتر عزیزاله حبیبی

۶ـ نماینده تحصیلات تکمیلی دانشکده: دکتر مهرداد قائمی

اسدا. . .بیرقی

رئیس دانشکدهٔ شیمی

۱۱/۱۶

خیابان شهیدمفتح
ده به انقلاب، پ۴۱
ستی ۱۴۹۱۱-۱۵۷۱۹
س: ۸۸۴۲۹۱۲۰-۱
نتهای خیابان شهید
سی میدان دانشگاه
Tarbiat Modares
Tarbiat Modares
University
P.O. Box 14115-175
Tehran, I.R. Iran

خداوندا ،

به شناخت تو زندگانیم
و به نصرت تو شادمانیم
و به کرامت تو نازانیم

خداوندا ،

نه شناخت تو را توان،
نه ثنای تو را زبان،
نه دریای جلال وکبریای تو را کران،

پس تو را مدح و ثنا چون توان؟

مناجات نامه «خواجه عبدا... انصاری»

تقدیر و تشکر

- از پدر عزیز و بزرگوارم که همواره در کنار او احساس آرامش می کنم و همه ی موفقیتهای خود را مرهون ایشان می دانم، کمال قدر شناسی و تشکر را دارم.
- از برادر ارجمندم آقای محمد علی عباسی که در همه ی مراحل زندگی همواره مشوق و حامی بنده بوده اند، صمیمانه تشکر می کنم.
- نهایت تقدیر و تشکر را از سرکار خانم دکتر کتایون مرجانی که سمت استاد راهنمای بنده را در انجام این پروژه به عهده داشتند، دارم.
- از داوران عزیز، آقایان دکتر عزیزا... حبیبی و دکتر مسعود رفیع زاده که کار تصحیح نهایی پایان نامه را به عهده داشتند، تشکر می نمایم.
- از آقای دکتر محسن موسوی که با بنده در انجام این پروژه همکاری نمودند و مرا از تجربیات خود بهره مند ساختند و همچنین از دوستان عزیزم در آزمایشگاه که حضورشان در کنار من همواره مایه ی دلگرمی و روحیه بوده، نهایت تشکر و سپاس گزاری را دارم.

چکیده

در این پایان نامه تلاشهای زیادی برای سنتز و شناسایی لیگاند

N,N´–bis (Pyridin-2-ylmethylene) benzene-1,3-diamine (2P3A)

انجام گرفت و سنتز این ترکیب در حلال های متفاوت از جمله استونیتریل، تولوئن، متانول، اتانول، پروپانول و تتراهیدروفوران انجام شد. نتایج نشان می دهند که اتانول مناسبترین حلال برای سنتز این ترکیب در بین حلال های یاد شده می باشد و تهیه ی لیگاند در این حلال انجام شد. ساختار این ترکیب با استفاده از طیف بینی های IR , ^{13}C NMR , ^{1}H NMR، طیف جرمی و تجزیه عنصری(CHN) شناسایی شد.

به دنبال سنتز این لیگاند ، کمپلکسهای $[Hg_2(2P3A)Cl_4]$, $[Cd(2P3A)Cl_2]$ $[Cu(2P3A)](NO_3)_2.(H_2O)_2$, $[Ag(2P3A)](NO_3)$, $[Zn_2(2P3A)Cl_4]$ $[Ni(2P3A)]Br_2.(H_2O)_2$, $[Co_2(2P3A)Cl_4]$, $[Co(2P3A)](NO_3)_2.(H_2O)_3$ از آن تهیه شد. شناسایی این کمپلکسها با طیف بینی های IR , ^{13}C NMR , ^{1}H NMR وهدایت سنجی، کلر سنجی(درکمپلکسهای حاوی کلر) و تجزیه عنصری(CHN) انجام شد.

داده های به دست آمده ازطیف بینی های NMR نشان می دهند که کمپلکسهایNi , Cu , Co دارای ویژگی پارامغناطیسی می باشند.

تلاش های فراوانی برای تهیه ی تک بلور از این کمپلکسها صورت گرفت که تنها برای کمپلکس $[Zn_2(2P3A)Cl_4]$ به ثمرنشست و بلورهای مناسبی از آن تهیه شد و جهت تعیین ساختار با X-ray ارسال شد.

مخفف ها

UV	Ultera Voilet
nPmA	*N,N´*–bis (Pyridin-n-ylmethylene) benzene-1,m-diamine
2P2A	*N,N´*–bis (Pyridin-2-ylmethylene) benzene-1,2-diamine
2P3A	*N,N´*–bis (Pyridin-2-ylmethylene) benzene-1,3-diamine
2P4A	*N,N´*–bis (Pyridin-2-ylmethylene) benzene-1,4-diamine
3P2A	*N,N´*–bis (Pyridin-3-ylmethylene) benzene-1,2-diamine
3P3A	*N,N´*–bis (Pyridin-3-ylmethylene) benzene-1,3-diamine
3P4A	*N,N´*–bis (Pyridin-3-ylmethylene) benzene-1,4-diamine
4P2A	*N,N´*–bis (Pyridin-4-ylmethylene) benzene-1,2-diamine
4P3A	*N,N´*–bis (Pyridin-4-ylmethylene) benzene-1,3-diamine
4P4A	*N,N´*–bis (Pyridin-4-ylmethylene) benzene-1,4-diamine
S.D	Slow Diffusion
V.D	Vapor Diffusion
Pz	Pyrazine
bpy	4,4'- bipyridine
dib	1,4'- dicyanobenzene
PyCN	4 - cyanopyridine

MeOH	Methanol
EtOH	Ethanol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
MeCN	Acetonitrile
DMF	Dimethylformamide
DMSO	Dimethylsulfoxide
Py	Pyridine
THF	Tetrahydrofuran
E.A.	Ethyl acetate

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
الف: بخش نظری	
بازهای شیف و کمپلکسهای آنها	
۱- مقدمه	۱
۲- معرفی بازهای شیف و واکنش تهیه ی آنها	۲
۳- تهیه ی بازهای شیف	۳
۴- آبکافت بازهای شیف	۴
۵- کاربرد بازهای شیف و کمپلکسهای آنها	۶
۵- ۱- مقدمه	۶
۵- ۲- کاربرد پزشکی	۷
۵- ۲- ۱- کاربرد به عنوان عوامل بهبود کیفیت تصویرهای NMR در پزشکی	۷
۵- ۲- ۲- شکستن DNA و کاربرد به عنوان داروهای ضد سرطان	۸
۵-۳- کاربردهای کاتالیتیکی	۹
۵- ۳- ۱- کاربرد کاتالیتیکی کمپلکسهای بازهای شیف درواکنش اکسایش الکلها	۹
۵- ۳- ۲- کاربرد کاتالیتیکی کمپلکسهای بازهای شیف درواکنش اپوکسیداسیون آلکنها	۱۰
۵- ۳- ۳- کاربرد کاتالیتیکی کمپلکسهای بازهای شیف درواکنش پلیمر شدن اتیلن	۱۰
۵- ۴- کاربرد سنتزی	۱۱
۵- ۵- کاربرد در شیمی تجزیه	۱۱
۵- ۶- کاربرد به عنوان ماده ی میکروب کش	۱۲
۶- بازهای شیف مشتق شده ازآمینهای آروماتیک	۱۲

۷- بازهای شیف مشتق شده از دی آمینوبنزن وپیریدین کربالدهید(nPmA) ۱۳
۷- ۱- مقدمه ۱۳
۷- ۲- ساختار لیگاندهای nPmA به حالت آزاد ۱۴
۷- ۳- بازآرایی در لیگاندهای حاصل از تراکم دی آمینوبنزن و پیریدین کربالدهید ۱۶
۷- ۴- چگونگی شرکت لیگاندهای nPmA در تشکیل کمپلکس ۱۷
۷- ۵- لیگاند 2P3A ۲۲

ب: بخش تجربی

فصل اول : مواد و روشهای تهیه ی لیگاند و کمپلکسهای آن

مقدمه ۲۳
دستگاههای به کار رفته در این پایان نامه ۲۳
مواد استفاده شده در این پایان نامه ۲۴
تعیین درصد کلر در ساختار کمپلکسهای حاوی کلر ۲۴
هدایت سنجی(تکنیک استفاده شده برای تعیین تعدادیونهای کئوردینه نشده کمپلکسها) ۲۵
روشهای متفاوت تبلور مجدد استفاده شده در این پایان نامه ۲۷
تشخیص کئوردینه بودن یا نبودن آب به فلز در کمپلکسهای حاوی آب ۲۸
I - تهیه ی لیگاند 2P3A ۳۰
روش عمومی سنتز کمپلکسها ۳۰
II - تهیه کمپلکس $[Cd(2P3A)Cl_2]$ ۳۱
III - تهیه کمپلکس $[Hg_2(2P3A)Cl_4]$ ۳۲
IV – تهیه کمپلکس $[Zn_2(2P3A)Cl_4]$ ۳۳
V - تهیه کمپلکس $[Ag(2P3A)](NO_3)$ ۳۴
VI- تهیه کمپلکس $[Cu(2P3A)](NO_3)_2.(H_2O)_2$ ۳۵
VII - تهیه کمپلکس $[Co(2P3A)](NO_3)_2.(H_2O)_3$ ۳۶

VIII - تهیه کمپلکس $[Co_2(2P3A)Cl_4]$ ۳۷
IX - تهیه کمپلکس $[Ni(2P3A)]Br_2.(H_2O)_2$ ۳۸
آزمایش های نا موفق تشکیل کمپلکس در جریان این پایان نامه ۳۹
فصل دوم: بحث و نتیجه گیری ۴۰
ج: مراجع ۶۱
د: پیوست ها (طیفهای NMR و IR و جرمی)

الف:

بخش نظری

بازهای شیف

و

کمپلکسهای آنها

۱ - مقدمه

کمپلکسهای فلزی مشتق شده از بازهای شیف از سال ۱۸۴۰م یعنی زمانیکه بیس (سالیسیلیدین آمیدو)مس(II) توسط اتلینگ[۱] جدا شد،معرفی شدند[۱]. از آن تاریخ به بعد این کمپلکسها نقش اساسی را در گسترش شیمی کئوردینانسیونی بازی کرده اند و در زمینه ی کارهای سنتزی و بررسی های شیمی فیزیکی و زیستی مدرن بر روی کمپلکسهای فلزی ، منجر به انتشار تعداد زیادی مقاله شده اند.کمپلکسهای مشتق شده از بازهای شیف چند دندانه، به عنوان لیگاند وفلزهای واسطه گرایش زیادی به الیگومر شدن دارند که این مسئله منجر به ایجاد شکلهای ساختاری متفاوت و ویژگی های مغناطیسی بدیع می شود.آنها حالتهای متفاوت اکسایش و پیوندهای M-C راپایدارمی کنند.همچنین مشخص شده که این مواد دارای کاربردهای زیادی درزمینه های متفاوت ازجمله کاربرد به عنوان کاتالیزگر درواکنشهای گوناگون ویا به عنوان مدلهایی برای گونه های مهم زیستی مانند آنزیمها و...، می باشند. این کمپلکسها می توانند پلیمرها یی را با ویژگی های گرمایی والکتریکی جالب تشکیل دهند [۲،۳،۴،۵،۶].

متاسفانه بیشتر بازهای شیف از لحاظ شیمیایی ناپایدار هستند و گرایشی را به سمت شرکت در تعادل های متفاوت از قبیل تبادل های توتومری، هیدرولیز و یا تشکیل گونه های یونیزه، از خود نشان می دهند[۷،۸]. از این رو کاربرد موفقیت آمیز بازهای شیف به مطالعه ی دقیق ویژگیهای

---

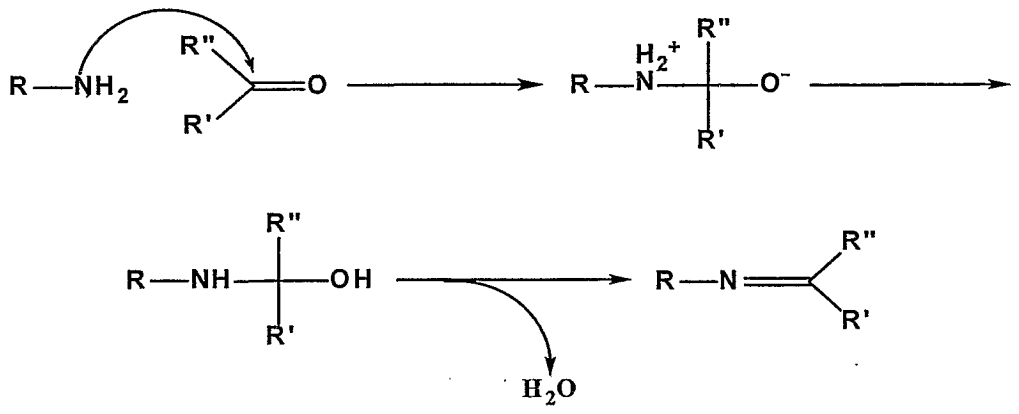
۱. Ettling

آنها نیازدارد[۹].

کاتیون لانتانیدها دربرخورد با مواد اولیه تشکیل دهنده ی بازهای شیف می توانند باعث ترویج تراکم شیف بازی و منجر به تشکیل کمپلکس از بازهای شیف شوند که این بازها از روش های دیگر غیر قابل تحصیل هستند. این حقیقت همراه با کاربردهای دیگر کمپلکسهای بازهای شیف لانتانیدها در زیست شناسی و پزشکی، باعث افزایش پژوهشها در زمینه ی سنتز و بررسی بازهای شیف شده است[۱۰،۱۱].

۲- معرفی بازهای شیف وواکنش تهیه ی آنها

بازهای شیف ترکیب های ایمینی هستند که شامل یک پیوند C=N می باشند که درآن اتم کربن حداقل به یک گروه آریل متصل شده است.این ترکیب ها ازتراکم آمینهای نوع اول وکتون ها یا آلدهیدها طبق معادله ۱ تهیه می شوند :



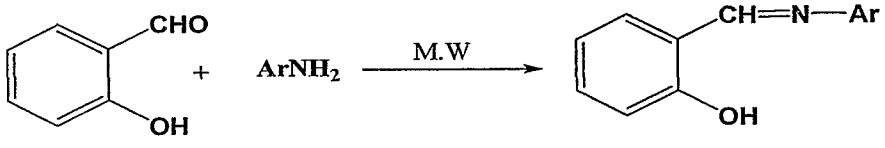
معادله ۱: واکنش تهیه ی بازهای شیف [۱۲].

ایمینی که در معادله ۱ تولید می شود تجزیه و یا پلیمریزه می شود مگر اینکه حداقل یک گروه

آریل به اتم نیتروژن یااتم کربن آن متصل باشد. شمارخیلی زیادی ازانواع بازهای شیف با آمینها و ترکیب های کربونیل دار متفاوت و همچنین بسیاری از کمپلکسهای آنها تهیه شده اند و این ترکیب ها شاخه ی بزرگی را در جهان شیمی به وجود آورده اند[۱۲،۱۳،۱٤].

۳- تهیه بازهای شیف

سنتز بازهای شیف عموماً طی یک فرایند با کاتالیزگر اسیدی و به وسیله ی بازروانی مخلوط آلدهید (یا کتون) و آمین در حلال آلی انجام می شود[۱۵]. اماگاهی اوقات روش دیگری نیز برای سنتز این ترکیب ها به کار می رود و آن استفاده از تابش ریز موج می باشد. با حضور تابش ریز موج دیده شده که واکنش تراکم آمین وگروه کربونیل برای ایجاد یک ایمین سریعتر پیش می رود و نیازی به حلال ندارد اما فراورده ها باید به وسیله ی تبلور مجدد دریک حلال مناسب یا مخلوطی از حلالها، خالص سازی شوند. در این روش بازده تولید فراورده نسبت به روش دیگر یعنی استفاده از حلال و کاتالیزگر اسیدی ، بالاتر است. معادله ۲ یکی از فرایند هایی را که درآن بااستفاده از این روش، باز شیف تولید می شود، نشان می دهد[۱٦].

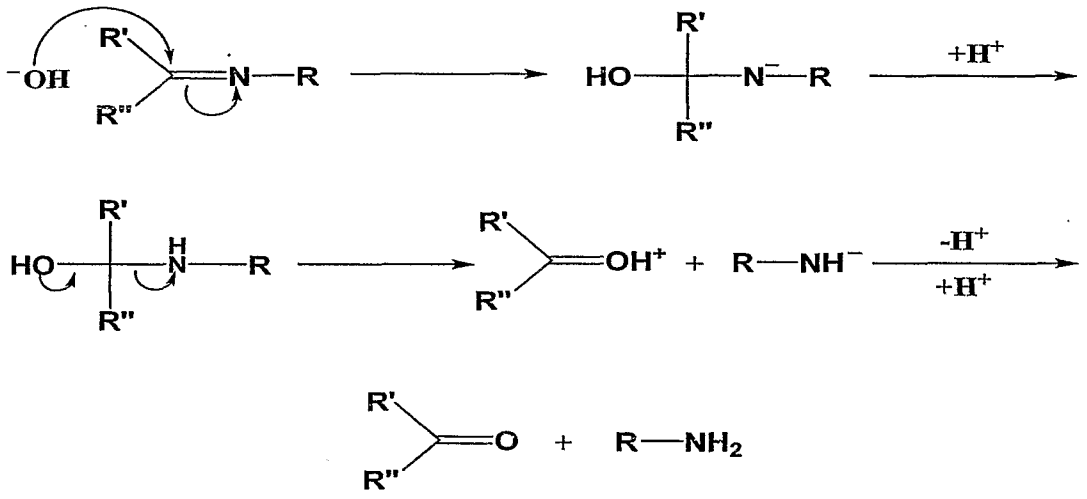


معادله ۲: نمونه ای از واکنشهای تشکیل بازهای شیف با استفاده از M.W [۱٦] .

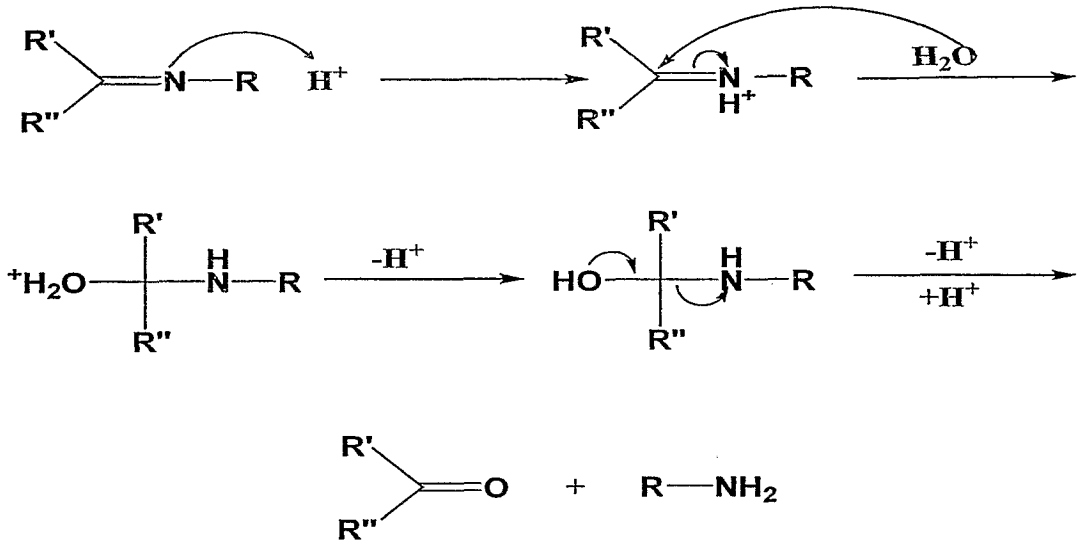
مزیتی که این روش نسبت به روش دیگر دارد ، این است که در این روش مشکل حذف حلال از مخلوط واکنش، استخراج مایع به ویژه در مورد حلالهای دو قطبی آپروتیک با دمای جوش بالا و یا جدا سازی فراورده از راه استخراج مایع –مایع وجود ندارد [۱۶]. بنابراین در مواردی که این مشکلها موانعی را در فرایند های سنتزی بازهای شیف ایجاد می کنند ، استفاده از این روش می تواند مفید و گره گشا باشد.

۴ – آبکافت بازهای شیف

آبکافت بازهای شیف توسط افراد مختلفی بررسی شده است. در بیشتر موارد واکنش آبکافت در شرایط اسیدی یا بازی انجام می شود[۱۸،۱۷]. معادله های ۳ و ۴ این واکنشها رانشان می دهند:



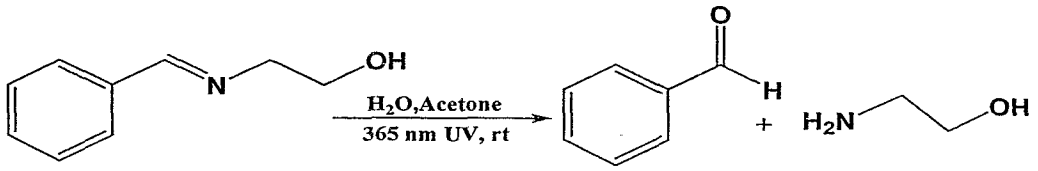
معادله ۳ : آبکافت بازهای شیف در محیط بازی .



معادله ۴: آبکافت بازهای شیف در محیط اسیدی .

درمواردی دیده شده، شکستن گروه ایمینی بازهای شیف به گروه آمین به وسیله هیدروژنه کردن کاتالیتیکی انجام می شود[۱۹] .به هرحال این روشها زمانی که گروههای عاملی دیگر درمولکول سوبسترا موجود باشند ممکن است با واکنشهای جانبی همراه باشند. از این رو دانشمندان تلاش کرده اند برای رفع این مشکل، از روشهای دیگر برای این کار استفاده کنند از جمله این روشها، می توان به روشی با استفاده از نور فرابنفش[۱] اشاره کرد. در این روش با استفاده از نور فرابنفش بازشیف که دارای گروه ایمینی است به آمین وگروه کربونیل اولیه که گروه ایمینی ازتراکم آنها ایجاد شده است، تبدیل می شود [۲۰]. معادله۵ یکی ازفرایند هایی که با استفاده ازنور فرابنفش پدیده ی آبکافت گروه ایمینی انجام داده شده، را نشان می دهد:

۱. UV



معادله ۵ : آبکافت نمونه ای از بازهای شیف با استفاده از نورفرابنفش[۲۰].

۵- کاربرد بازهای شیف و کمپلکسهای آنها

۵ - ۱- مقدمه

تعداد زیادی از بازهای شیف و کمپلکسهای آنها به دلیل داشتن ویژگی های جالب و مهمی مانند فعالیت کاتالیستی، انتقال گروه آمینو، ویژگیهای فتوکرومیک وتوانایی کمپلکس شدن بابعضی از فلزهای سمی ، مورد بررسی قرار گرفته اند[۲۱،۲۲].

بازهای شیف کیلیت کننده چهار نیتروژنه، مدلهایی برای آنزیمها و ویتامینهای گروه B هستند [۲۳،۲٤]. این ترکیب ها دارای ویژگی های قارچ کشی و ضد میکروبی[۲۵] و همچنین دارای کاربردهای عمده در فرایندهای سنتزی آلی وکاتالیستی می باشند.آنها همچنین با کاتیونهای فلزی توانایی تشکیل کمپلکس را دارند و کمپلکسهایی با شکل های ساختاری بدیع تولید می کنند [۲۶،۲۷].

کاربرد بسیاری از وسایل تجزیه ای جدید به حضور عامل های آلی به عنوان اجزای اصلی سیستم اندازه گیری، وابسته می باشد. به عنوان مثال این ترکیب ها درحسگرهای نوری والکتروشیمیایی،

در روشهای متفاوت کروماتوگرافی و... استفاده می شوند. در بین عامل های آلی که معمولاً استفاده می شوند، بازهای شیف دارای تعدادی ویژگیهای جالب هستند که کاربرد آنها را در این زمینه تقویت می کنند. از جمله این که بازهای شیف شباهت ساختاری زیادی به مواد زیستی دارند و دیگر اینکه روش سنتزی نسبتاً ساده و انعطاف پذیری دارند که طراحی ویژگی های ساختاری مناسب را برای آنها ممکن می کند [۹،۲۸،۲۹].

عاملی که باعث افزایش تحقیقات در زمینه ی بازهای شیف و کمپلکسهای آنها شده، کاربرد این دسته از مواد در زمینه های گوناگون است که می توان به موردهایی از قبیل کاربرد به عنوان مدل های زیستی ، کاربردهای کاتالیستی و شیمی مواد بیشتر از بقیه اشاره کرد[۳۰،۳۱،۳۲]. در ادامه بحث چند نمونه از کاربرد های بازهای شیف و کمپلکسهای آنها آورده شده است.

۵ – ۲– کاربرد پزشکی

۵ – ۲– ۱– کاربرد به عنوان عوامل بهبود کیفیت تصویرهای NMR در پزشکی

یکی از دلایلی که باعث شده که کمپلکسهای بازهای شیف لانتانیدها در زمینه ی پزشکی بیشتر مورد استفاده قرارگیرند این است که بعضی ازاین کمپلکسها به دلیل داشتن ویژگی هایی مانند پایداری بالا، غیر سمی بودن و ویژگیهای پارامغناطیسی بالا به عنوان عامل رها سازی پروتون آب درتصویرهایNMR مورد استفاده قرار می گیرند[۳۳،۳٤]. این ترکیب ها توانایی این رادارند