

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه سمنان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

موضوع:

سنتز، شناسایی و بررسی ویژگی‌های بلورنگاری، الکتروشیمیایی و آنتی‌باکتریال کمپلکس‌های باز شیف کبالت (III) مشتق از مزو-۲،۱- دی فنیل-۲،۱- اتیلن دی آمین و استیل استون با لیگاندهای محوری متفاوت

استاد راهنما:

دکتر مهدی بهزاد

استاد مشاور:

دکتر مهدی صالحی

توسط:

محدثه مسعودی

مهر ۱۳۹۳



دانشگاه سمنان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

موضوع:

سنتز، شناسایی و بررسی ویژگی‌های بلورنگاری، الکتروشیمیایی و آنتی‌باکتریال کمپلکس‌های باز شیف کبالت (III) مشتق از مزو-۲،۱-دی فنیل-۲،۱-اتیلن دی آمین و استیل استون با لیگاندهای محوری متفاوت

ارائه شده توسط:

محدثه مسعودی

در تاریخ ۱۳۹۳/۷/۲۲ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

- | | |
|-------------------|---------------------|
| دکتر مهدی بهزاد | ۱- استاد راهنما |
| دکتر مهدی صالحی | ۲- استاد مشاور |
| دکتر فیروزه نعمتی | ۳- استاد داور داخلی |
| دکتر لیلا مأمی | ۴- استاد داور خارجی |

تقدیم به

همه کسانی که محظ اوی بعد انسانی و وجدانی خود را فراموش نمی کنند و بر آستان گران سنگ انسانیت سرفرودمی آورند و انسان را با همه تفاوت هایش ارج می نهند.

تقدیم به پدر بزرگوار و مادر مهربانم

آن دو فرشته ای که از خواسته هایشان گذشتند، سختی هارا به جان خریدند و خود را سپربلای مشکلات و ناملایمات گرفتند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده ام برسم.

الهی حمد و شای بی پایان ما سزاوار تو ست و این تویی که به انسان ناپسند قدرت عظمی بخشیده ای و موجودی ناتوان را بر تواناترین موجودات خویش سطره و سلطنت داده ای.

مشکر و سپاس از استاد با کمالت و شایسته؛ جناب آقای دکتر مهدی بهزاد که در کمال سع و صدر و با حسن خلق زحمت راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند؛

همچنین از استاد مشاور خود جناب آقای دکتر مهدی صاحبی و از اساتید محترم سرکار خانم دکتر فیروزه نعمتی و سرکار خانم دکتر لیلا مامنی که زحمت داورسی این اثر را تقبل نموده اند، سپاسگزار می باشم.

سنتز، شناسایی و بررسی ویژگی‌های بلورنگاری، الکتروشیمیایی و آنتی‌باکتریال کمپلکس‌های باز شیف کبالت (III) مشتق از مزو-۲،۱-دی‌فنیل-۲،۱-اتیلن‌دی‌آمین و استیل استون با لیگاندهای محوری متفاوت

چکیده

در کار حاضر، کمپلکس‌های جدید کبالت (III) با لیگاند باز شیف چهاردندانه‌ی N_2O_2 و لیگاندهای محوری متفاوت، سنتز و شناسایی شد. لیگاند باز شیف مورد استفاده از تراکم مزو-۲،۱-دی‌فنیل-۲،۱-اتیلن‌دی‌آمین با استیل استون تهیه شد. لیگاندهای محوری مورد استفاده شامل (pyridine) py، (4-Methylpyridine) 4-Mepy، (Imidazole) Im، (2-Methylimidazole) 2-MeIm و (1,2-dimethylimidazole) 1,2-diMeIm بوده است. کمپلکس‌های حاصل با روش‌های طیف‌سنجی ^1H-NMR ، FT-IR و انتقال الکترونی UV-Vis شناسایی شدند. خواص الکتروشیمیایی ترکیبات $[CoL(py)_2]PF_6$ و $[CoL(py)_2]ClO_4$ به روش ولتامتری چرخه‌ای بررسی شد. همچنین از کمپلکس‌های $[CoL(py)_2]ClO_4$ ، $[CoL(1,2-diMeIm)_2]ClO_4$ و $[CoL(4-Mepy)_2]PF_6$ تک کریستال تهیه و ساختار آنها توسط پراش اشعه X مطالعه شد. خواص آنتی‌باکتریال کمپلکس‌های $[CoL(py)_2]ClO_4$ ، $[CoL(4-Mepy)_2]PF_6$ و $[CoL(1,2-diMeIm)_2]ClO_4$ در برابر باکتری‌های گرم مثبت باسیلوس سابتیلیس و استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری‌های گرم منفی سالمونلاتیفی و اشرشیاکلی بررسی شد. تمامی این کمپلکس‌ها در مقابل باکتری‌های گرم مثبت و منفی دارای فعالیت آنتی‌باکتریال متوسطی بودند.

کلمات کلیدی: کبالت، لیگاند باز شیف چهاردندانه، ساختار بلوری، خواص آنتی‌باکتریال

فهرست مطالب

مقدمه و مروری بر منابع	۱
۱-۱ مقدمه	۱
۲-۱ معرفی باز شیف	۲
۲-۱ کاربردها و اهمیت باز شیف و کمپلکس‌های آن	۴
۱-۲-۱ فعالیت کاتالیزوری	۴
۲-۲-۱ فعالیت ضد قارچ	۵
۳-۲-۱ فعالیت ضد ویروس	۵
۴-۲-۱ فعالیت ضد باکتری	۵
۵-۲-۱ اثر بازدارندگی	۱۵
۶-۲-۱ فعالیت ضد تومور و ضد سرطان	۱۶
۷-۲-۱ عملیات سنتزی بر روی حشره‌کش‌ها	۱۶
۸-۲-۱ تنظیم‌کننده‌ی رشد گیاه	۱۷
۹-۲-۱ فعالیت ضد باروری و آنزیمی	۱۷
۱۰-۲-۱ بازدارنده مؤثر آنزیمی و فاکتور رونویسی	۱۷
۱۱-۲-۱ رنگ‌ها	۱۹
۱۲-۲-۱ پلیمر	۱۹
۱۳-۲-۱ کاربردهای متفرقه	۱۹
۳-۱ میکروپ شناسی	۲۱
۱-۳-۱ پروکاریوت‌ها	۲۲
۲-۳-۱ ساختمان سلول پروکاریوت	۲۲
۳-۳-۱ طبقه بندی باکتری‌ها	۲۳
۱-۳-۳-۱ طبقه بندی باکتری‌ها بر اساس شکل و اندازه	۲۳
۲-۳-۳-۱ باکتری‌های گرم مثبت و باکتری‌های گرم منفی	۲۴
۴-۱ مکانیسم فعالیت آنتی‌بیوتیک‌ها	۲۴

- ۱-۴-۱ آنتی بیوتیک‌هایی که روی پوشش سلولی مؤثر می‌باشند..... ۲۵
- ۲-۴-۱ آنتی بیوتیک‌هایی که سبب آسیب به غشاء سیتوپلاسمی می‌گردند..... ۲۵
- ۳-۴-۱ آنتی بیوتیک‌های مهار کننده سنتز پروتئین..... ۲۶
- ۴-۴-۱ آنتی بیوتیک‌هایی که بر سنتز و ساختمان اسیدهای نوکلئیک اثر دارند..... ۲۶
- ۵-۴-۱ آنتی بیوتیک‌های باکتریوسیدال در مقایسه با آنتی بیوتیک‌های باکتریواستاتیک..... ۲۶
- ۵-۱ کبالت..... ۲۷
- ۱-۵-۱ خصوصیات قابل توجه..... ۲۷
- ۲-۵-۱ تاریخچه..... ۲۸
- ۳-۵-۱ پیدایش..... ۲۸
- ۴-۵-۱ کاربردهای کبالت..... ۲۸
- ۵-۵-۱ نقش بیولوژیک..... ۲۹
- بخش تجربی..... ۳۰
- ۱-۱ تجهیزات و دستگاه‌های آزمایشگاهی..... ۳۰
- ۲-۲ مواد آزمایشگاهی..... ۳۱
- ۳-۲ سنتز مزو-۲،۱-دی فنیل-۲،۱-اتیلن دی آمین..... ۳۱
- ۴-۲ سنتز لیگاند باز شیف چهار دندانه..... ۳۱
- ۵-۲ سنتز کمپلکس‌های باز شیف کبالت..... ۳۲
- ۱-۵-۲ روش سنتز کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ ۳۲
- ۲-۵-۲ روش سنتز کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{ClO}_4$ ۳۳
- ۳-۵-۲ روش سنتز کمپلکس $[\text{CoL}(\text{Im})_2]\text{ClO}_4$ ۳۴
- ۴-۵-۲ روش سنتز کمپلکس $[\text{CoL}(2\text{-MeIm})_2]\text{ClO}_4$ ۳۵
- ۵-۵-۲ روش سنتز کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$ ۳۵
- ۶-۵-۲ روش سنتز کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{PF}_6$ ۳۶
- ۷-۵-۲ روش سنتز کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$ ۳۷
- ۸-۵-۲ روش سنتز کمپلکس $[\text{CoL}(\text{Im})_2]\text{PF}_6$ ۳۸
- ۹-۵-۲ روش سنتز کمپلکس $[\text{CoL}(2\text{-MeIm})_2]\text{PF}_6$ ۳۸

۳۹	۲-۵-۱۰ روش سنتز کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{PF}_6$
۴۰	۲-۶ مطالعات الکتروشیمیایی.....
۴۰	۲-۶-۱ مطالعه خواص الکتروشیمیایی کمپلکس‌های کبالت (III).....
۴۰	۲-۷ مطالعات آنتی‌باکتریال.....
۴۰	۲-۷-۱ تهیه محیط‌های کشت باکتری.....
۴۱	۲-۷-۱-۱ تهیه محیط کشت نوترینت آگار.....
۴۱	۲-۷-۱-۲ تهیه محیط کشت براث BHI.....
۴۲	۲-۷-۲ آماده‌سازی باکتری‌ها.....
۴۲	۲-۷-۲-۱ تهیه استاندارد مک‌فارلند ۰/۵.....
۴۲	۲-۷-۲-۲ تکثیر باکتری با روش سوسپانسیون مستقیم کلونی.....
۴۲	۲-۷-۳ تعیین MIC و MBC به روش رقیق سازی براث.....
۴۳	۲-۷-۴ تعیین MIC به روش انتشار دیسک.....
۴۴	تحلیل و بررسی نتایج.....
۴۴	۳-۱ شناسایی مزو-۲،۱-دی‌فنیل-۲،۱-اتیلن‌دی‌آمین.....
۴۵	۳-۲ شناسایی ترکیبات سنتز شده.....
۴۵	۳-۲-۱ شناسایی لیگاند باز شیف.....
۴۸	۳-۲-۲ شناسایی کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$
۵۰	۳-۲-۳ شناسایی کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$
۵۲	۳-۲-۴ شناسایی کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{PF}_6$
۵۵	۳-۲-۵ شناسایی کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$
۵۷	۳-۳ بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس‌های کبالت.....
۵۹	۳-۴ بررسی خاصیت آنتی‌باکتریال کمپلکس‌ها.....
۵۹	۳-۳-۱ فعالیت آنتی‌باکتریال کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$
۶۰	۳-۳-۲ فعالیت آنتی‌باکتریال کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$
۶۱	۳-۳-۳ فعالیت آنتی‌باکتریال کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{PF}_6$

۶۳ [Co(4-Mepy) ₂]PF ₆ کمپلکس	۴-۳-۳	فعالیت آنتی‌باکتریال
۶۴ ترکیبات	۵-۳-۳	مقایسه خاصیت ضد میکروبی
۶۵	۵-۳	بررسی ساختارهای بلوری
۶۵ [CoL(py) ₂]ClO ₄	۱-۵-۳	بررسی ساختار بلوری کمپلکس
۶۷ [CoL(1,2-diMeIm) ₂]ClO ₄	۲-۵-۳	بررسی ساختار بلوری کمپلکس
۶۹ [CoL(4-Mepy) ₂]PF ₆	۳-۵-۳	بررسی ساختار بلوری کمپلکس
۷۱		ضمایم
۱۲۱		منابع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ تشکیل باز شیف از آلدهید یا کتون..... ۲
- شکل ۲-۱ سنتز مشتقات (۲-هیدروکسیل بنزیلیدن) پیریدین-۲-آمین ۷
- شکل ۳-۱ کمپلکس تک هسته‌ای Ru ۸
- شکل ۴-۱ ساختار لیگاند MPZOATA ۸
- شکل ۵-۱ ساختار کمپلکس‌های سنتز شده با لیگاند bapnaf و damnaf ۱۱
- شکل ۶-۱ ساختار کمپلکس‌های $[CoL^X(py)_2]PF_6.Solv.$ ۱۲
- شکل ۷-۱ سنتز لیگاند باز شیف $H_2L^1 (X=O)$ و $H_2L^2 (X=S)$ مشتق از استواستانیلیدو-۴-آمینواتیپیرین و ۲-آمینوفنول ۱۳
- شکل ۸-۱ ساختار لیگاند باز شیف و روش سنتز کمپلکس‌های (۱) $[Co(L)(L^1)(NCS)]ClO_4$ و (۲) $[Co(L^2)(N_3)]_2.4H_2O$ ۱۴
- شکل ۹-۱ ساختار $[Co(acacen)(X)_2]^+$ و مشتقات آن (منحصرأ کاتیون) ۱۸
- شکل ۱۰-۱ واکنش $[Co(acacen)(X)_2]^+$ با 4MeIm ۱۹
- شکل ۱۱-۱ ساختار ترکیبات 2a تا 2n ۲۰
- شکل ۱۲-۱ ریخت شناسی باکتری‌ها بر اساس شکل ۲۴
- شکل ۱-۲ ساختار لیگاند باز شیف ۳۲
- شکل ۲-۲ ساختار کمپلکس $[CoL(py)_2]ClO_4$ ۳۳
- شکل ۳-۲ ساختار کمپلکس $[CoL(4-Mepy)_2]ClO_4$ ۳۴
- شکل ۴-۲ ساختار کمپلکس $[CoL(Im)_2]ClO_4$ ۳۴
- شکل ۵-۲ ساختار کمپلکس $[CoL(2-MeIm)_2]ClO_4$ ۳۵
- شکل ۶-۲ ساختار کمپلکس $[CoL(1,2-diMeIm)_2]ClO_4$ ۳۶
- شکل ۷-۲ ساختار کمپلکس $[CoL(py)_2]PF_6$ ۳۷
- شکل ۸-۲ ساختار کمپلکس $[CoL(4-Mepy)_2]PF_6$ ۳۷
- شکل ۹-۲ ساختار کمپلکس $[CoL(Im)_2]PF_6$ ۳۸
- شکل ۱۰-۲ ساختار کمپلکس $[CoL(2-MeIm)_2]PF_6$ ۳۹
- شکل ۱۱-۲ ساختار کمپلکس $[CoL(1,2-diMeIm)_2]PF_6$ ۳۹
- شکل ۱-۳ روش سنتز مزو-۲،۱-دی‌فنیل-۲،۱-اتیلن دی‌آمین ۴۵
- شکل ۲-۳ سنتز لیگاند باز شیف ۴۶

- شکل ۳-۳ نمایش انواع پروتون‌های لیگاند باز شیف ۴۷
- شکل ۳-۴ سنتر کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ ۴۸
- شکل ۳-۵ نمایش انواع پروتون‌های کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ ۴۹
- شکل ۳-۶ سنتر کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$ ۵۰
- شکل ۳-۷ نمایش انواع پروتون‌های کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$ ۵۱
- شکل ۳-۸ سنتر کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{PF}_6$ ۵۳
- شکل ۳-۹ نمایش انواع پروتون‌های کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{PF}_6$ ۵۴
- شکل ۳-۱۰ سنتر کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$ ۵۵
- شکل ۳-۱۱ نمایش انواع پروتون‌های کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$ ۵۶
- شکل ۳-۱۲ نمودار ولتاگرام کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ با غلظت 10^{-3} مولار در حلال DMSO با استفاده از تترابوتیل آمونیوم هگزا فلوربورو فسفات به عنوان الکترولیت حامل با غلظت ۰/۱ مولار و سرعت پیمایش ۰/۱ ولت بر ثانیه ۵۸
- شکل ۳-۱۳ نمودار ولتاگرام کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{PF}_6$ با غلظت 10^{-3} مولار در حلال DMSO با استفاده از تترابوتیل آمونیوم هگزا فلوربورو فسفات به عنوان الکترولیت حامل با غلظت ۰/۱ مولار و سرعت پیمایش ۰/۱ ولت بر ثانیه ۵۸
- شکل ۳-۱۴ نمودار MIC و MBC کمپلکس $[\text{Co}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ بر حسب میلی گرم بر میلی لیتر ۶۰
- شکل ۳-۱۵ نمودار MIC و MBC کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$ بر حسب میلی گرم بر میلی لیتر ۶۱
- شکل ۳-۱۶ نمودار MIC و MBC کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{PF}_6$ بر حسب میلی گرم بر میلی لیتر ۶۲
- شکل ۳-۱۷ نمودار MIC و MBC کمپلکس $[\text{Co}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$ بر حسب میلی گرم بر میلی لیتر ۶۳
- شکل ۳-۱۸ نمودار مقادیر MBC کمپلکسها به تفکیک باکتریها ۶۴
- شکل ۳-۱۹ نمودار مقادیر MIC کمپلکسها به تفکیک باکتریها ۶۵
- شکل ۳-۲۰ ساختار بلوری کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ ۶۶
- شکل ۳-۲۱ انباشتگی بلوری کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ ۶۷
- شکل ۳-۲۲ ساختار بلوری کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$ ۶۸
- شکل ۳-۲۳ انباشتگی بلوری کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$ ۶۸
- شکل ۳-۲۴ ساختار بلوری کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$ ۶۹
- شکل ۳-۲۵ انباشتگی بلوری کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$ ۷۰
- شکل ۴-۱ طیف FT-IR مزو-۲،۱-دی فنیل-۲،۱-اتیلن دی آمین ۷۲
- شکل ۴-۲ طیف FT-IR لیگاند باز شیف ۷۲
- شکل ۴-۳ طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند باز شیف ۷۳
- شکل ۴-۴ طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند باز شیف ۷۴

۷۵ شکل ۴-۵ طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند باز شیف
۷۶ شکل ۴-۶ طیف CNMR لیگاند باز شیف
۷۷ شکل ۴-۷ طیف UV-Vis لیگاند باز شیف با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO
۷۷ شکل ۴-۸ طیف FT-IR کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$
۷۸ شکل ۴-۹ طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$
۷۹ شکل ۴-۱۰ طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$
۸۰ شکل ۴-۱۱ طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$
۸۱ شکل ۴-۱۲ طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO
۸۱ شکل ۴-۱۳ طیف FT-IR کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$
۸۲ شکل ۴-۱۴ طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$
۸۳ شکل ۴-۱۵ طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$
۸۴ شکل ۴-۱۶ طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$
۸۵ شکل ۴-۱۷ طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$ با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO
۸۵ شکل ۴-۱۸ طیف FT-IR کمپلکس $[\text{CoL}(\text{Py})_2]\text{PF}_6$
۸۶ شکل ۴-۱۹ طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{PF}_6$
۸۷ شکل ۴-۲۰ طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{PF}_6$
۸۸ شکل ۴-۲۱ طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{PF}_6$
۸۹ شکل ۴-۲۲ طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{CoL}(\text{Py})_2]\text{PF}_6$ با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO
۸۹ شکل ۴-۲۳ طیف FT-IR کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$
۹۰ شکل ۴-۲۴ طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{ClO}_4$
۹۱ شکل ۴-۲۵ طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{ClO}_4$
۹۲ شکل ۴-۲۶ طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{ClO}_4$
۹۳ شکل ۴-۲۷ طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$ با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO

فهرست جداول

جدول ۱-۱	فعالیت آنتی-باکتریال کمپلکس‌های (۱) $[\text{Co}(\text{L})(\text{L}^1)(\text{NCS})]\text{ClO}_4$ و (۲) $[\text{Co}(\text{L}^2)(\text{N}_3)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ و	ترکیبات مربوطه
۱۵		
جدول ۲-۱	خواص عنصر کبالت	۲۷
جدول ۱-۳	نتایج طیف FT-IR مربوط به مزو-۲،۱-دی‌فنیل-۲،۱-اتیلن‌دی‌آمین	۴۵
جدول ۲-۳	نتایج FT-IR لیگاند	۴۶
جدول ۳-۳	نتایج $^1\text{H-NMR}$ لیگاند باز شیف	۴۷
جدول ۴-۳	نتایج طیف FT-IR کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$	۴۸
جدول ۵-۳	نتایج طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$	۴۹
جدول ۶-۳	نتایج طیف FT-IR کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$	۵۱
جدول ۷-۳	نتایج طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$	۵۲
جدول ۸-۳	نتایج طیف FT-IR کمپلکس $[\text{CoL}(\text{pye})_2]\text{PF}_6$	۵۳
جدول ۹-۳	نتایج طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{PF}_6$	۵۴
جدول ۱۰-۳	نتایج طیف FT-IR کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$	۵۵
جدول ۱۱-۳	نتایج طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$	۵۶
جدول ۱۲-۳	مقادیر E^0 ، E^c و E^a بر حسب ولت برای کمپلکس‌های $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ و $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{PF}_6$	۵۷
جدول ۱۳-۳	مقادیر MIC و MBC کمپلکس $[\text{Co}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$	۵۹
جدول ۱۴-۳	مقادیر MIC و MBC کمپلکس $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$	۶۰
جدول ۱۵-۳	مقادیر MIC و MBC کمپلکس $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{PF}_6$	۶۲
جدول ۱۶-۳	مقادیر MIC و MBC کمپلکس $[\text{Co}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$	۶۳
جدول ۱-۴	داده‌های کامل کریستالوگرافی بلورنگاری و پالایش مربوط به ترکیب $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$	۹۴
جدول ۲-۴	مختصات نهایی و پارامترهای جابه‌جایی ایزوتوپی اکیوالانی اتم‌های مربوط به ترکیب $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$	۹۵
جدول ۳-۴	طول پیوند مربوط به ترکیب $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$	۹۷
جدول ۴-۴	زاویه پیوند مربوط به ترکیب $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$	۹۸
جدول ۵-۴	پارامترهای جابه‌جایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به ترکیب $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$	۱۰۰
جدول ۶-۴	زاویه پیچش مربوط به $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$	۱۰۱
جدول ۸-۴	مختصات نهایی و پارامترهای جابه‌جایی ایزوتوپی اکیوالانی اتم‌های مربوط به $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$	
۱۰۴		

جدول ۹-۴	طول پیوندها در ترکیب $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$	۱۰۶
جدول ۱۰-۴	زاویه پیوندها در ترکیب $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$	۱۰۷
جدول ۱۱-۴	پارامترهای جابه‌جایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به ترکیب $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$	۱۰۸
جدول ۱۲-۴	داده‌های کامل کریستالوگرافی بلورنگاری و پالایش مربوط به ترکیب $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$	۱۱۰
جدول ۱۳-۴	مختصات نهایی و پارامترهای جابه‌جایی ایزوتوپی اکیوالانی اتم‌های مربوط به $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$	۱۱۱
جدول ۱۴-۴	طول پیوندها در ترکیب $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$	۱۱۴
جدول ۱۵-۴	زاویه پیوندها در کمپلکس $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$	۱۱۵
جدول ۱۶-۴	پارامترهای جابه‌جایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به ترکیب $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{ClO}_4$	۱۱۹

فصل اول

مقدمه و مروری بر منابع

۱-۱ مقدمه

در دهه‌های اخیر موضوع شیمی کوئوردیناسیون کمپلکس‌های باز شیف کبالت مورد تحقیقات گسترده قرار گرفته است [۱]. این دسته از کمپلکس‌ها به دلیل برخورداری از خواص حائز اهمیت، در زمینه‌های مختلفی به عنوان کاتالیزور [۲، ۳] مولکول‌های حامل اکسیژن [۴، ۵] و در بیوشیمی معدنی [۶-۱۱] مورد استفاده قرار گرفته‌اند. رابطه ساختار-کارکرد از اهمیت کلیدی در طراحی و کاربرد این کمپلکس‌ها بوده است. چندین گزارش ظریف درباره‌ی نقش کوئوردیناسیون بیرونی در اطراف یون فلز مرکزی وجود دارد که در نهایت بر ساختار و ویژگی‌های کمپلکس، تأثیر می‌گذارد [۹، ۱۲-۱۷].

کمپلکس‌های باز شیف کبالت (III) با آرایش d^6 و ساختار بلوری هشت‌وجهی، به دلیل داشتن لیگاندهای محوری ناپایدار و قابل تعویض در سیستم‌های بیولوژیکی فعالیت آنتی‌باکتریال و ضد ویروس بیشتری از خود نشان داده‌اند [۸، ۱۸-۲۴].

در این پژوهش کمپلکس‌های جدید باز شیف کبالت (III) از طریق تغییر لیگاند محوری سنتز و شناسایی شدند. لیگاند باز شیف به کار رفته در این کمپلکس‌ها از تراکم مزو-۲،۱-دی فنیل-۲،۱-اتیلن دی آمین با استیل استون سنتز شد.

کمپلکس‌های حاصل با روش‌های طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$ ، FT-IR و انتقال الکترونی UV-Vis شناسایی شدند و خواص الکتروشیمیایی آن‌ها به روش ولتامتری چرخه‌ای بررسی شد. فعالیت آنتی‌باکتریال کمپلکس‌ها نسبت به دو گروه از باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی مورد آزمایش قرار گرفت. همچنین از کمپلکس‌های $[\text{CoL}(\text{py})_2]\text{ClO}_4$ ، $[\text{CoL}(4\text{-Mepy})_2]\text{PF}_6$ و $[\text{CoL}(1,2\text{-diMeIm})_2]\text{ClO}_4$ تک کریستال تهیه شد و ساختار آن‌ها توسط پراش اشعه X مورد مطالعه قرار گرفت.

۱-۲ معرفی باز شیف

باز شیف‌ها (آزومتین یا ایمین هم نامیده می‌شوند). بعد از هوگو شیف^۱، به افتخار او نامگذاری شدند. باز شیف‌ها با ساختار عمومی $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}_3$ دارای پیوند دوگانه نیتروژن-کربن است که در آن اتم نیتروژن به یک گروه آلکیل یا آریل متصل می‌باشد؛ و نقش این گروه در تثبیت پیوند ایمینی باز شیف است. در آزومتین کربن به یک هیدروژن متصل می‌شود و زنجیر کربنی متصل به نیتروژن باز شیف را یک ایمین پایدار می‌کند. باز شیف‌ها ترکیباتی هستند که از تراکم یک گروه کربونیل (کتون یا آلدهید) با یک آمین نوع اول تشکیل می‌شود (شکل ۱-۱). این واکنش از طریق یک افزایش هسته‌دوستی انجام می‌شود که منجر به تشکیل یک همی-آمینال و بعد از دست دادن آب و در نتیجه تولید ایمین می‌شود. استفاده از آلدهید منجر به تشکیل ایمین از نوع $\text{R}_1\text{HC}=\text{N}-\text{R}_2$ می‌شود. این در حالی است که نتیجه واکنش با کتون آمین از نوع $\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{N}-\text{R}_3$ می‌باشد. گروه کربونیل در آلدهید به الدایمین و گروه کربونیل در کتون به کتوایمین تبدیل می‌شود. باید توجه داشت که واکنش کتون آهسته تر از آلدهید انجام می‌شود. یون‌های فلزی مختلفی با لیگاندهای باز شیف در تشکیل کمپلکس شناخته شده است [۲۵].



شکل ۱-۱ تشکیل باز شیف از آلدهید یا کتون

¹ Hugo Schiff

بازهای شیف، فعالیت زیستی قابل توجهی از خود نشان می‌دهند و نقش مهمی در شیمی زیست‌معدنی برعهده دارند. کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه به‌عنوان کاتالیزورهای قدرتمندی در واکنش‌های شیمیایی مختلف شناخته شده‌اند. بیوسنسورهای الکتروشیمیایی، اختصاصی گونه‌های زیستی بوده و توان تجزیه‌ای روش‌های الکتروشیمیایی را دارا هستند [۲۶-۲۸]. کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه به دلیل ویژگی‌های فارماکولوژیک و کاربردهای متعدد آن‌ها به‌عنوان عامل‌های ضد سرطان و آنتی‌باکتریال توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲۹-۳۱]. پتانسیل ردوکس در کمپلکس‌های باز شیف مستقیماً به خصوصیات شیمیایی بیولوژیکی کمپلکس مثل قابلیت اتصال دی‌اکسیژن و هسته‌دوستی (نوکلئوفیلیسیته) مربوط می‌شود؛ بنابراین، تلاش‌هایی در جهت تعیین پتانسیل-های ردوکس کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه و درک ارتباط بین این پتانسیل‌ها و جزئیات ساختاری لیگاند باز شیف صورت گرفته است. تثبیت یک عامل اصلاحگر، ویژگی‌های فیزیکی شیمیایی اصلاحگر را به سطح الکتروود منتقل کرده و به این ترتیب رفتار سطح مشترک الکتروود/محلول مشخص و کنترل می‌شود [۳۲-۳۴].

از باز شیف به‌عنوان سوبسترا در تهیه ترکیبات فعال زیستی و صنعتی متعددی از طریق واکنش‌های جانثینی، حلقه‌زایی و بسته شدن حلقه استفاده می‌شود. علاوه بر این، معلوم شده که باز شیف از فعالیت‌های زیستی گوناگونی همچون آنتی‌باکتریال [۳۵]، ضد قارچ [۳۶]، ضد تومور [۳۷، ۳۸] و آنتی‌اکسیدان [۳۹] برخوردار است. از باز شیف به‌عنوان لیگاند برای کمپلکس دهی یون‌های فلزی استفاده شده است. در مقیاس صنعتی، این ترکیبات کاربرد فراوانی از جمله به‌عنوان رنگ‌ها و رنگینه‌ها دارند. کمپلکس‌های باز شیف نقش مهمی در طراحی کمپلکس‌های فلزی مرتبط با حامل‌های اکسیژن طبیعی و سنتزی ایفا می‌کنند [۴۰]. کمپلکس‌های فلزی، ترکیبات مؤثری به‌عنوان کاتالیزورهای فضاویژه در زمینه‌ی اکسایش، کاهش، فعالیت زیستی هیدرولیز و سایر تبدیلات در شیمی آلی و معدنی فراهم می‌کنند.

در ترکیبات آلی، وجود $-N=C-$ همراه با سایر گروه‌های عاملی، کمپلکس‌های پایدار بیشتری را نسبت به ترکیباتی که فقط جزء کوئوردینه‌شونده‌ی $-N=C-$ دارند، پدید می‌آورد. مشتقات پیریدین نیز به دلیل نقشی که در شیمی آلی طبیعی و سنتزی دارند، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند. محصولات فراوانی که یک زیر واحد پیریدینی دارند، فعالیت‌های زیستی مثل میکروب‌کشی [۴۱] و ضد سل [۴۲] از خود بروز می‌دهند؛ بنابراین، انتظار می‌رود بازهای شیف دارای پیریدین، فعالیت‌های زیستی قابل‌ملاحظه‌ای داشته باشند. به خوبی مشخص شده که فعالیت زیستی مربوط به ترکیب هیدرازون، به وجود فارماکوفور^۱ ($-CONH-N=C-$) برمی‌گردد؛ بنابراین، بر طبق منابع علمی، بسیاری از ترکیبات هیدرازون که این جزء فعال را دارند، فعالیت‌های زیستی خوبی از خود نشان داده‌اند.

همان‌طور که گفته شد بازهای شیفی که گزارش شده، فعالیت آنتی‌باکتریال [۴۳-۴۶]، ضد قارچی [۴۷] و ضد توموری [۴۸] از خود نشان می‌دهند. بعلاوه، ترکیبات و کمپلکس‌های فلزی آن‌ها، ویژگی‌های فتوفیزیکی قابل‌ملاحظه‌ای دارند [۴۹]. رفتار طیفی بازهای شیف برای تشریح ساختار آن‌ها مورد بررسی قرار گرفته است [۵۰-۵۳].

^۱ اتم‌هایی که در مولکول دارویی اثر درمانی دارند Pharmacophore

سالیسیل ایمین‌ها، فتوکرومی مهمی نشان می‌دهند که طی آن جذب نور باعث تبدیل بینابینی توتومرهای انول-ایمین و کتو-آمین به واسطه انتقال درون مولکولی هیدروژن می‌شود. این ترکیبات، فعالیت‌های زیستی متنوعی نشان می‌دهند که ترکیبات سالیسیل‌آلدهید استخلاف‌دار از فعالیت‌های بیشتری برخوردارند [۵۴]. این امر موجب شده تا تحقیقات زیادی بر این دسته از ترکیبات و کمپلکس‌های فلزی [۵۵] آن‌ها متمرکز شود. همچنین، وجود هترواتم‌ها در بازهای شیف، فعالیت آن را تقویت می‌کند [۵۶].

۱-۲ کاربردها و اهمیت باز شیف و کمپلکس‌های آن

۱-۲-۱ فعالیت کاتالیزوری

کمپلکس‌های فلزات واسطه می‌توانند به عنوان کاتالیست در صنعت عمل کنند. خاصیت کاتالیزوری این کمپلکس‌ها در سال ۱۹۹۵ برای اولین بار گزارش شد و هر روزه کاربردهای مختلف آن‌ها در واکنش‌های متنوع زیست‌معدنی مشخص می‌شود. کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه قادر به کاتالیز کردن واکنش‌هایی شامل اکسایش هیدروکربن‌ها [۵۷]، نیتروژن دار کردن آلکن‌ها [۵۸]، جداسازی سینتیکی هیدرولیتیک اپوکسیدها [۵۹]، الکیل دار کردن آلدهیدها [۶۰] و اکسایش سولفیدها [۶۱-۶۳] می‌باشند. طراحی این ترکیبات توسط چندین پارامتر همچون هندسه کوئوردیناسیون فلز مرکزی، خصوصیات ساختاری لیگاندهای آلی، سیستم حلال، دما و زمان کنترل می‌شود. از این میان انتخاب لیگاندهای چند دندانه مناسب، لیگاندهای پل مزدوج کوچک و یون‌های فلزی ضروری است [۶۴]. مسیر مناسب تهیه و پایداری گرمایی لیگاندهای باز شیف سهم مهمی را برای کاربردشان در کمپلکس‌های فلزی به عنوان کاتالیزور دارد. نقش کمپلکس‌های فلزات واسطه باز شیف در فعالیت‌های کاتالیزوری به عنوان کاتالیزورهای همگن و کاتالیزورهای ناهمگن گزارش شده است [۶۵]. سیستم کاتالیزوری همگن با سایر اجزای واکنش یک فاز می‌دهد؛ اما در سیستم کاتالیزوری ناهمگن با کاتالیزور و سوبسترا دو فاز جداگانه تشکیل می‌دهند و واکنش در فصل مشترک دو فاز انجام می‌شود [۶۶].

اخیراً به علت مشاهده فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف در سنتز محصولات شاخه‌دار با اهمیت، پلی‌اتیلن‌های خطی و همچنین پلیمریزاسیون الفین‌ها، تهیه این کمپلکس‌ها مورد توجه زیادی قرار گرفته است. باز شیف‌های آروماتیک کمپلکس‌های فلزی واکنش‌های اکسیژناسیون و هیدرولیز و تجزیه را سرعت می‌بخشند. کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه کبالت در اکسیژناسیون آلکن‌ها، فعالیت کاتالیزوری نشان می‌دهند [۶۷]. برخی از کمپلکس‌های مس مشتق شده از آمینواسید، سرعت واکنش هیدرولیز را تا ۱۰ الی ۵۰ برابر نسبت به یون مس مشابه بالا می‌برند [۶۸]. برخی کمپلکس‌های فلزی باز شیف (مانند کمپلکس‌های کبالت سیانوهایدرین) با پیوندهای پلیمری در تجزیه هیدروژن پراکسید و اکسیداسیون آسکروبیک اسید فعالیت کاتالیزوری نشان می‌دهند.

کمپلکس‌های باز شیف Co(II) ، Fe(III) و Ru(III) مشتق شده از هیدروکسی بنز آلدهید در اکسیداسیون سیکلوهگزان به سیکلوهگزانول و سیکلوهگزانون، در حضور هیدروژن پراکسید، استفاده می‌شود. به نظر می‌رسد

کمپلکس‌های جدید منگنز (II) و (III) مشتق از N,N-بیس (سالیسیلیدین)-۲،۱-دی‌آمیدو-۲-متیلن مدل کارآمدی برای فعالیت پراکسیداز باشند [۶۹]. طیف وسیعی از کمپلکس‌های کبالت (II) برای اتصال دی‌اکسیژن به صورت برگشت پذیر شناخته شده‌اند؛ بنابراین اغلب به عنوان مدل ترکیبات برای حامل اکسیژن طبیعی و برای استفاده از آن‌ها در ذخیره سازی O₂ و همچنین در سنتز آلی با توجه به ویژگی‌های کاتالیزوری خود تحت شرایط ملایم، مورد مطالعه قرار می‌گیرند [۷۰].

۱-۲-۲ فعالیت ضد قارچ

باز شیف و کمپلکس‌های فلزی آن‌ها که از فوران یا فوریل گلیکوزال با آمین‌های مختلف تشکیل شده، فعالیت ضد قارچ علیه هلمینتوس پوریوم گرامنیوم^۱ و سینسفالوستروم راکموسوس^۲ (عامل فاسد کننده‌ی گوجه) نشان می‌دهند. فعالیت میکروبی ترکیب N-(۲-هیدروکسی-۱-نفتالیدن) فنیل گلاسن و کمپلکس‌های فلز واسطه آن مورد بررسی قرار گرفت. از داده‌های غربالگری ضد قارچ آن می‌توان نتیجه گرفت که فعالیت لیگاند بر کمپلکس افزایش یافته است. کمپلکس‌های Ni(II), Cu(II) و Co(II) فعالیت ضد قارچی بهتری در مقایسه با لیگاند و نمک-های فلزی مربوطه آن نشان دادند [۷۱].

کمپلکس مس (II) پلی کی‌لیت، فعالیت بالایی در برابر کاندیدا آلبیکنس^۳ نشان می‌دهد و همچنین فعالیت خفیفی نسبت به سایر باکتری‌ها دارد. حضور گروه‌های دهنده نیتروژن و اکسیژن در لیگاند و فلز پلی کی‌لیت آن، تولید آنزیم را مهار می‌کند به این علت که آنزیم‌ها برای فعالیت خود به گروه‌های هیدروکسیل آزاد نیاز دارند [۷۲].

۱-۲-۳ فعالیت ضد ویروس

باز شیف‌های گوسیپول (رنگ دانه سمی پنبه) فعالیت ضدویروس بالا نشان می‌دهد [۷۳]. کمپلکس نقره در حالت اکسیداسیون یک بار مثبت عامل بازدارنده علیه ویروس کاسامبر موسیاک می‌باشد. باز شیف Ag(I) گلاسن سالیسل آلدئید تا ۷۴٪ نتیجه را علیه این ویروس مؤثرتر می‌کند [۷۴].

۱-۲-۴ فعالیت ضد باکتری

در گذشته، بیماری‌هایی که عامل آن‌ها، باکتری‌های بیماری‌زای گرم-مثبت و گرم-منفی بود، در سراسر دنیا شایع شده و به عنوان تهدید تلقی می‌شد. این شیوع بیماری به همراه ایمنی در برابر آنتی‌بیوتیک‌های متداول، باعث شد دسته جدیدی از عامل‌های ضد باکتری (آنتی‌باکتریال) برای مقابله با عفونت‌ها توسعه پیدا کند. در شیمی علوم

^۱ *Helminthosporium gramineum*

^۲ *Syncephalostrum racemosus*

^۳ *Candida albicans*