



دانشگاه سبزگان

دانشکده علوم-گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی معدنی

سنتز، تبلات و سولاسی خواص کاتالیزور و الکترو شیمیایی سدیاکسیدهای جدید
مگنزیوم و ادیوم با یگاندهای ده دهنده نیتروژن و اسبژر

EVALUATION نگارش:

رحمان بی کس

VALUTAZIONE استاد راهنما:

EVALUATION دکتر حسن حسینی ماسرود

EVALUACIÓN اساتید مشاور:

دکتر محمدعلی کامیابی - دکتر نادر نوشیران زاده

EVALUATION

شهریور 88

تقدیر و تشکر

لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که توفیق اجرای این تحقیق را به من عطا نمود.

از زحمات ارزنده استاد گرانقدر جناب آقای دکتر حسن حسینی منفرد که استاد راهنمای اینجانب بودند و بیشترین زحمت این پروژه با ایشان بود و همواره با راهنمایی‌های بی‌دریغشان این جانب را در طول دوره کارشناسی ارشد و در انجام و تدوین پایان‌نامه یاری رساندند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنم.

از اساتید مشاورم جناب آقای دکتر کامیابی و جناب آقای دکتر نوشیران‌زاده که در طول انجام این پروژه مرا یاری کردند تشکر می‌کنم. از اعضای محترم هیئت داوران، جناب آقای دکتر شعبانی و سرکار خانم دکتر پیری که زحمات ملاحظه و ناوری این پروژه را بر دوشان گذاشتند از راهنمایی‌ها و نکات ارزنده‌شان در نگارش و تدوین این پایان‌نامه استغاثه کرده‌ام بسیار سپاسگزارم.

از پدر و مادرم و خواهر و برادرهایم که همواره مشوق و پشتیبان من در تمامی مراحل زندگی‌ام بودند و زمینه پیشرفت و ادامه تحصیل را برای من فراهم کردند، تشکر می‌کنم.

از کلیه اساتید گروه شیمی دانشکده علوم، دانشکده ریاضیات، دانشکده ادبیات، دانشکده حقوق و اقتصاد، دانشکده مدیریت و اقتصاد، دانشکده مهندسی و معماری، دانشکده هنر و معماری، دانشکده علوم به‌کارشناسان و کارکنان دانشکده علوم به‌ویژه آقای فرزانه و خانم‌ها محمدی، موسوی، صباغیان و عباسی تشکر می‌کنم. از دوستان عزیزم جناب آقای دکتر شاهوردیزاده و آقایان کریمیان، پوررادی، صفی، سلیمی، امینی، شفیعی، نوعی و خانم‌ها محبوبی، علمیه، سیدی‌راد و آقاپور که در انجام این پروژه راهنمایی‌ها و کمک‌های بسیار زیادی به من کردند و انجام این پروژه با کمک این عزیزان برایم بسیار آسان شد، صمیمانه تشکر می‌کنم و برایشان آرزوی سلامتی و موفقیت در تمامی مراحل زندگی دارم.

از همه عزیزانی که به هر نحوی با الطاف و کمک‌های خود مرا در اجرای این پروژه یاری نمودند تشکر و قدردانی می‌کنم.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

1-1	باز	2
2	شیف	2
2-1	تاریخچه سنتز کمپلکس‌های باز شیف	2
3-1	طبقه‌بندی بازهای شیف	4
4-1	اهمیت و کاربرد لیگاندهای باز شیف	5
5-1	لیگاندهای باز شیف نامتقارن	7
6-1	لیگاندهای هیدرازون	7
7-1	کاتالیزگر	
8-1	چرخه	11
9-1	انتخاب کاتالیزگر	12
1-9-1	مناسب	12
2-9-1	فعالیت	12
3-9-1	گزینش پذیری	13
10-1	پایداری	14
1-10-1	طبقه‌بندی کاتالیزگرها	14
1-10-1	کاتالیزگر	15
2-10-1	همگن	15
2-10-1	کاتالیزگرهای	16
11-1	ناهمگن	16
11-1	اکسایش	17
12-1	تاریخچه	

18.....	اپوکسایش.....
	13-1 اکسندهای متداول در اپوکسایش
20.....	
21.....	14-1 مکانیسم‌های اپوکسایش.....
	1-14-1 روش‌های تعیین مکانیسم
	واکنش.....21.....
	2-14-1 مکانیسم‌های پیشنهاد شده برای اپوکسایش توسط کمپلکس‌های منگنز و
	وانادیم.....23.....
	15-1
27.....	وانادیم.....
	1-15-1 ترکیبات
27.....	وانادیم.....
	1-1-1-1 هیدریدهای
28.....	وانادیم.....
	16-1 یون‌های اکسو وانادیم و کمپلکس‌های
	آن.....28.....
	17-1 خواص زیستی و دارویی
	وانادیم.....
	18-1 خواص کاتالیزگری و کاربردهای ترکیبات
	وانادیم.....35.....
	19-1 روش‌های شناسایی
	وانادیم.....36.....
	20-1
37.....	منگنز.....
	21-1 ترکیبات
37.....	منگنز.....
39.....	1-21-1 منگنز (II).....
40.....	2-21-1 منگنز (III).....
41.....	3-21-1 منگنز VII.....
	22-1 نقش زیستی و کاربردهای
42.....	منگنز.....
	23-1 مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

43.....

24-1 فرایندهای فاراده‌ای

44.....

25-1 ولتامتری

46..... چرخه‌ای

26-1 بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای به دست آمده برای سیستم‌های مختلف

48.....

27-1 انواع فرایندها در ولتامتری چرخه

49..... ای

1-27-1 سیستم‌های برگشت-

49..... پذیر

2-27-1 سیستم‌های برگشت-

52..... نام

1-27-1 سیستم‌های شبه برگشت-

53..... پذیر

28-1 هدف پایان‌نامه

53.....

فصل دوم: بخش تجربی

55..... 1-2 لوازم و دستگاه‌ها

2-2 مواد

55..... شیمیایی

3-2 تهیه لیگاند-

56..... ها

2-3-2 تهیه لیگاند 3-هیدروکسی- (2-هیدروکسی-3-متوکسی بنزیدین)-2-

56..... نفتوهیدرازید (H_2L^1)

2-3-2 تهیه لیگاند 3-هیدروکسی- (2-هیدروکسی بنزیدین)-2- نفتوهیدرازید

57..... (H_2L^2)

58..... 3-3-2 تهیه لیگاند (5-برومو-2-هیدروکسی بنزیدین) 3-هیدروکسی-2-نفتوهیدرازید (H_2L^3)

58..... 4-3-2 تهیه لیگاند (5-برومو-2-هیدروکسی-بنزیدین) بنزوهیدرازید (H_2L^4)

59..... 5-3-2 تهیه لیگاند (2-هیدروکسی-بنزیدین) بنزوهیدرازید (H_2L^5)

6-3-2 تهیه لیگاند (2-هیدروکسی-3-متوکسی-بنزیدین) بنزوهیدرازید

59.....(H₂L⁶)

- 60.....(H₂L⁷) 7-3-2 تهیه لیگاند (2- هیدروکسی - بنزیلیدین) ایزونیکوتینو هیدرازید
- 61.....(H₂L⁸) 8-3-2 تهیه لیگاند (2- هیدروکسی -3-متوکسی - بنزیلیدین) ایزونیکوتینو هیدرازید
- 61.....(H₂L⁹) 9-3-2 تهیه لیگاند (5- برومو-2- هیدروکسی - بنزیلیدین) ایزونیکوتینو هیدرازید
- 62.....(H₂L¹⁰) 10-3-2 تهیه لیگاند { (2- هیدروکسی نفتالن-1-ایل)متیلن } ایزونیکوتینو هیدرازید
- 4-2 تهیه کمپلکس -

62.....ها

- 63.....(1) [VO(L¹)(OMe)] 1-4-2 تهیه کمپلکس
- 63.....(2) [VO(L²)(OMe)] 2-4-2 تهیه کمپلکس
- 64.....(3) [VO(L³)(OMe)] 3-4-2 تهیه کمپلکس
- 64.....(4) [VO(L⁴)(OCH₃)(CH₃OH)] 4-4-2 تهیه کمپلکس
- 65.....(5) [VO(L⁵)(OCH₃)(CH₃OH)] 5-4-2 تهیه کمپلکس
- 66.....(6) [VO(L⁶)(OCH₃)(CH₃OH)].CH₃OH 6-4-2 تهیه کمپلکس
- 66.....(7) [Mn(N₃)(L⁷)(CH₃OH)]₂ 7-4-2 تهیه کمپلکس
- 67.....(8) [Mn(N₃)(L⁸)(CH₃OH)]₂ 8-4-2 تهیه کمپلکس
- 67.....(9) [Mn(N₃)(L⁹)(CH₃OH)]₂ 9-4-2 تهیه کمپلکس
- 67.....(10) [Mn(N₃)(L¹⁰)(CH₃OH)]₂ 10-4-2 تهیه کمپلکس

5-2 خاصیت

63.....کاتالیزگری

1-5-2 شرایط دستگاه کروماتوگرافی

68.....گازی

2-5-2 طریقه نمونه برداری از بخار

69.....واکنش

6-2 روش کلی برای

70.....اپوکسایش

7-2 بررسی اپوکسایش اولفین های مختلف با هیدرون

71.....پراکسید

72.....8-2 زمان های بازداری مواد اولیه و محصولات در واکنش اپوکسایش

9-2

74.....الکتروشیمی

فصل سوم: نتایج و بحث

- 1-3 بررسی و تفسیر نتایج لیگاند 3-هیدروکسی (2-هیدروکسی-3-متوکسی بنزیلیدن)-2-نفتوهیدرازید
(H₂L¹) 76
- 2-3 بررسی و تفسیر نتایج لیگاند 3-هیدروکسی (2-هیدروکسی- بنزیلیدن)-2-
نفتوهیدرازید..... 81
- 3-3 بررسی و تفسیر نتایج لیگاند 3-هیدروکسی (5-برومو-2-هیدروکسی-بنزیلیدن)-2-نفتوهیدرازید
(H₂L³) 87
- 4-3 بررسی و تفسیر نتایج لیگاند (5-برومو-2-هیدروکسی- بنزیلیدن) بنزوهیدرازید (H₂L⁴)..... 94
- 5-3 بررسی و تفسیر نتایج لیگاند (2-هیدروکسی- بنزیلیدن) بنزوهیدرازید (H₂L⁵)..... 96
- 6-3 بررسی و تفسیر نتایج لیگاند (2-هیدروکسی-3-متوکسی-بنزیلیدن) بنزوهیدرازید (H₂L⁶)..... 101
- 7-3 بررسی و تفسیر نتایج لیگاند (2-هیدروکسی بنزیلیدن) ایزونیکوتینوهیدرازید (H₂L⁷)..... 105
- 8-3 بررسی و تفسیر نتایج لیگاند (2-هیدروکسی-3-متوکسی-بنزیلیدن) ایزونیکوتینوهیدرازید
1... 11.....
- 9-3 بررسی و تفسیر نتایج لیگاند (5-برومو-2-هیدروکسی- بنزیلیدن)
ایزونیکوتینوهیدرازید..... 118
- 10-3 بررسی و تفسیر نتایج لیگاند (2-هیدروکسی-بنزیلیدن) ایزونیکوتینوهیدرازید
{(2-هیدروکسی-بنزیلیدن) ایزونیکوتینوهیدرازید}..... 124
- 11-3 بررسی و تفسیر نتایج حاصل از سنتز کمپلکس [VO(L¹)(OCH₃)] (1)..... 130
- 1-11-3 تهیه و شناسایی کمپلکس [VO(L¹)(OCH₃)] (1) 130
- 2-11-3 بررسی خواص طیفی کمپلکس [VO(L¹)(OCH₃)] (1)..... 134
- 12-3 بررسی و تفسیر نتایج حاصل از سنتز کمپلکس [VO(L²)(OCH₃)] (2)..... 142
- 1-12-3 تهیه و شناسایی کمپلکس [VO(L²)(OCH₃)] (2) 142
- 2-12-3 بررسی خواص طیفی کمپلکس [VO(L²)(OCH₃)] (2)..... 145
- 13-3 بررسی ساختارهای کمپلکس های (1) و (2) به سبب داده های حاصل از
بلورشناسی..... 152
- 1-13-3 بررسی طیفی طول و زوایای پیوندی در کمپلکس های (1) و (2)
..... 152
- 2-13-3 بررسی پیوند هیپردروژنی در کمپلکس های (1) و
(2)..... 154
- 14-3 بررسی و تفسیر نتایج حاصل از سنتز کمپلکس [VO(L³)(OCH₃)] (3)..... 155

- 155.....(3) [VO(L³)(OCH₃)] کمپلکس و شناسایی کمپلکس 1-14-3
- 156.....(3) [VO(L³)(OCH₃)] کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس 2-14-3
- 165.....(4) [VO(L⁴)(OCH₃)(CH₃OH)] کمپلکس و تفسیر نتایج حاصل از سنتز کمپلکس 15-3
- 165.....(4) [VO(L⁴)(OCH₃)(CH₃OH)] کمپلکس و شناسایی کمپلکس 1-15-3
- 168.....(4) [VO(L⁴)(OCH₃)(CH₃OH)] کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس 2-15-3
- 173.....(5) [VO(L⁵)(OCH₃)(CH₃OH)] کمپلکس و تفسیر نتایج حاصل از سنتز کمپلکس 16-3
- 173.....(5) [VO(L⁵)(OCH₃)(CH₃OH)] کمپلکس و شناسایی کمپلکس 1-16-3
- 174.....(5) [VO(L⁴)(OCH₃)(CH₃OH)] کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس 2-16-3
- 180..... (6) [VO(L⁶)(OCH₃)(CH₃OH)].CH₃OH کمپلکس و تفسیر نتایج حاصل از سنتز کمپلکس 17-3
- 180.....(6) [VO(L⁶)(OCH₃)(CH₃OH)].CH₃OH کمپلکس و شناسایی کمپلکس 1-17-3
- 181..... (6) [VO(L⁶)(OCH₃)(CH₃OH)].CH₃OH کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس 2-17-3
- 181..... (7) [Mn(N₃)(L⁷)(CH₃OH)] کمپلکس و تفسیر نتایج حاصل از سنتز کمپلکس 18-3
- 181..... (7) [Mn(N₃)(L⁷)(CH₃OH)] کمپلکس و شناسایی کمپلکس 1-18-3
- 181..... (7) [Mn(N₃)(L⁷)(CH₃OH)] کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس 2-18-3
- 191..... (7) [Mn(N₃)(L⁷)(CH₃OH)]₂ کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس 2-18-3
- 192..... (8) [Mn(N₃)(L⁸)(CH₃OH)]₂ کمپلکس و تفسیر نتایج حاصل از سنتز کمپلکس 19-3
- 192..... (8) [Mn(N₃)(L⁸)(CH₃OH)]₂ کمپلکس و شناسایی کمپلکس 1-19-3
- 192..... (8) [Mn(N₃)(L⁸)(CH₃OH)]₂ کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس 2-19-3
- 193..... (9) [Mn(N₃)(L⁹)(CH₃OH)]₂ کمپلکس و تفسیر نتایج حاصل از سنتز کمپلکس 20-3
- 195..... (9) [Mn(N₃)(L⁹)(CH₃OH)]₂ کمپلکس و شناسایی کمپلکس 1-20-3
- 195..... (9) [Mn(N₃)(L⁹)(CH₃OH)]₂ کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس 2-20-3
- 197..... (10) [Mn(N₃)(L¹⁰)(CH₃OH)]₂ کمپلکس و تفسیر نتایج حاصل از سنتز کمپلکس 21-3
- 197..... (10) [Mn(N₃)(L¹⁰)(CH₃OH)]₂ کمپلکس و شناسایی کمپلکس 1-21-3
- 197..... (10) [Mn(N₃)(L¹⁰)(CH₃OH)]₂ کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس 2-21-3
- 22-3 بررسی خواص طیفی کاتالیزگری کمپلکس های تهیه شده
- 201.....
- 23-3 بررسی خواص کاتالیزگری کمپلکس های 1، 2 و 3
- 202.....
- 2-23-3 بررسی اثر

203.....	حلال.....
3-23-3	بررسی اثری.....
205.....	دما.....
4-23-3	بررسی اثری.....
205.....	کاتالیزورها.....
24-3	بررسی خاصیت کاتالیزگری کمپلکس‌های 1، 2 و 3 در شرایط بهینه شده.....
207.....	207.....
25-3	بررسی اپوکسایش کاتالیز شده اولفین‌های مختلف.....
208.....	208.....
26-3	مکانیسم ممکن بن‌رای واکنش کاتالیزگری.....
211.....	211.....
27-3	بررسی خاصیت کاتالیزگری کمپلکس‌های 4، 5 و 6.....
213.....	213.....
27-3	تاثیر غلظت اسید هیدروژن پراکسید (H_2O_2) در وکسایش با کمپلکس.....
213.....	213.....
2-27-3	بررسی اثری.....
212.....	حلال.....
3-27-3	بررسی اثری.....
215.....	دما.....
4-27-3	بررسی اثری.....
215.....	کاتالیزورها.....
28-3	مقایسه خاصیت کاتالیزگری کمپلکس‌های 4، 5 و 6.....
217.....	217.....
29-3	مطالعه رفتار اکتروشیمیایی کمپلکس‌های تهیه شده.....
219.....	219.....
30-3	نتیجه‌گیری.....
226.....	کلی.....
228.....	منابع و مراجع.....
	فصل چهارم: منابع و مراجع.....

علامت‌های اختصاری

نام کامل	علامت اختصاری
3- هیدروکسی- (2- هیدروکسی- 3-متوکسی بنزلییدن)- 2- نفتوهیدرازید	H ₂ L ¹
3- هیدروکسی- (2- هیدروکسی بنزلییدن)- 2- نفتوهیدرازید	H ₂ L ²
(5- برومو- 2- هیدروکسی بنزلییدن)- 3- هیدروکسی- 2- نفتوهیدرازید	H ₂ L ³
(5- برومو- 2- هیدروکسی- بنزلییدن) بنزوهیدرازید	H ₂ L ⁴
(2- هیدروکسی- بنزلییدن) بنزوهیدرازید	H ₂ L ⁵
(2- هیدروکسی- 3-متوکسی- بنزلییدن) بنزوهیدرازید	H ₂ L ⁶
(2- هیدروکسی- بنزلییدن) ایزونیکوتینو هیدرازید	H ₂ L ⁷
(2- هیدروکسی- 3-متوکسی- بنزلییدن) ایزونیکوتینو هیدرازید	H ₂ L ⁸
(5- برومو- 2- هیدروکسی- بنزلییدن) ایزونیکوتینو هیدرازید	H ₂ L ⁹
{(2- هیدروکسی- بنزلییدن) ایزونیکوتینو هیدرازید، متیل، 1- ایل، متیلن}	H ₂ L ¹⁰
ولامتری چرخه‌ای	CV
تترا بوتیل آمونیوم پرکلرات	TBAP
پتانسیل پیک	Ep
کروماتوگراف گازی	GC
رزونانس مغناطیسی هسته‌ای	NMR
مادون قرمز	IR

Jaws PDF Creator

فصل اول

EVALUATION

VALUTAZIONE

مقدمه

EVALUATION

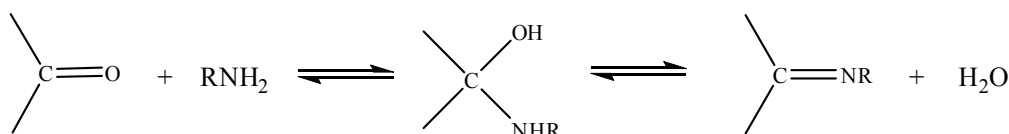
EVALUACIÓN

EVALUATION

1-1 باز شیف¹

بازهای شیف ترکیباتی هستند که از واکنش تراکمی آمین نوع اول با یک ترکیب کربونیل دار حاصل می‌شوند. گروه عاملی مشخصه بازهای شیف $R'-N=CR-$ می‌باشد که آزومتین یا ایمین² نامیده می‌شود و دارای پیوند دوگانه بین کربن و نیتروژن است [1-3].

واکنش کلی تهیه بازهای شیف به صورت زیر است:



واکنش تهیه بازهای شیف برای دو مرحله تبادلی است به ترتیب اول آن با عنوان سد واسطه شناخته می‌شود. [4] ترکیبات شیف در صورتی که گروه عاملی منانده مانند OH، SH و ... در دسترس جهت محلول تراکمی (گروه ایمین) داشته باشند، می‌توانند به عنوان یک کی‌لیت³ دهنده‌ی خوب مورد استفاده قرار گیرند [1، 2].

1-2 تاریخچه سنتز کمپلکس‌های باز شیف

در سال 1840 یورگنسون⁴ ورتن⁵ و ایتلینگ⁶ - کسول بلوری سبز تیرهای را از واکنش مس استات، سالیسیل آلدهید و آمین جدا کردند. بز داده بیمر (سالسیر - لیدیپینو) مرز (1) برد که ساختار آن در شکل 1-1 نشان داده شده است.

¹ Schiff base

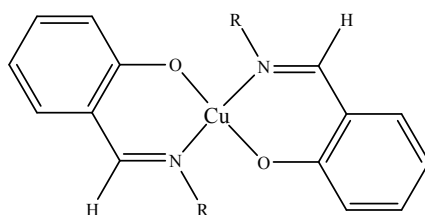
² Imine

³ Chelate

⁴ Jorgonson

⁵ Werner

⁶ Etling



شکل 1-1 محصول واکنش مس استات با سالیسیل آلدهید و آمین

پس از این کار در سال 1869 شیف توانست با تغییر گروه‌های R و استفاده از مشتقات آریلی روش تهیه طبقه‌بندی شده‌ای برای سنتز این مولکول‌ها و کمپلکس‌های آن‌ها ارائه دهد. این تحول بزرگ باعث شد تا نام بازهای شیف بر این دسته از ترکیبات شیمیایی گذاشته شود [5] به طوری که اولین کمپلکس باز شیف سنتز شده را به سال 1869 توسط هوگوشیف نسبت می‌دهند [6].

این مطالعات زمینه‌ها را برای بسط و توسعه تهیه کاتالیزورهای بر شیمیایی ساخت به زار - مل می‌نوا، به تحقیق دپین در سال 1899، دابسکی⁸ در سال 1901، فifer⁹ در سال‌های 1931 تا 1942 [8]

و مورگان و اسمیت¹⁰ در سال 1961 [9] اشاره کرد. طراحی، سنتز و مطالعه لیگاندهای باز شیف چهار دندان از سال 1980 به طور گسترده توسط کاستس¹¹ و کویاتکوسکی¹² و مارک کیواتکوسکی¹³ از کشور لهستان شروع شد و هم اکنون نیز توسط بسیاری از محققان ادامه دارد [4]. در شکل 1-2 روش سنتز چند نمونه از باز شیف با پایه سالی¹ نشان داده شده است:

⁷ Delpine

⁸ Deubsky

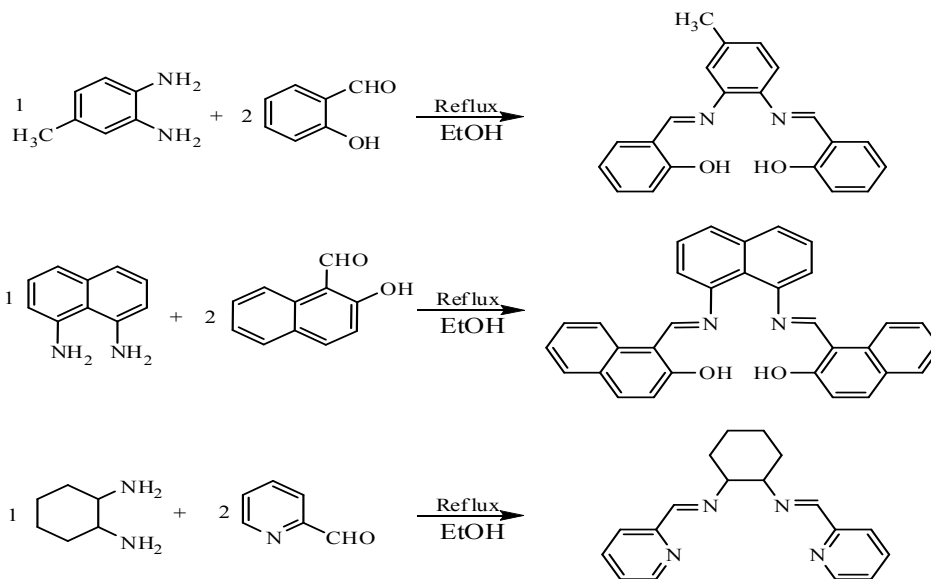
⁹ Fifer

¹⁰ Morgan and Smith

¹¹ Costes

¹² Kwiatkowsky

¹³ Salen



شکل 1-2 روش سنتز چند نمونه از لیگاندهای باز شیف با پایه سالن

مان طوری که اشاره شد همین مورد استاده در با های شیف ... اند انواع آمینو ... با ...

ترکیبات سربویل-ار مور- استفاده می-راند شامل انواع مخسب ،دهیدها، آمینو اسپها، سمی کاربازیدها و

تیوسمی کاربازیدها باشند که باز شیف حاصل از دو گروه اخیر به ترتیب سمی کاربازون‌ها¹⁴ و تیوسمی کاربازون‌ها¹⁵ نامیده می‌شوند. [10].



تیوسمی کاربازون سمی کاربازون

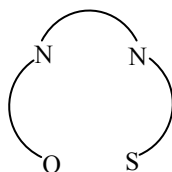
1-3 طبقه بندی بازهای شیف

ترکیبات باز شیف بر اساس تعداد اتم‌های کوئور، داندن شوندند آنها به دسته‌های دو دندانه، سه دندانه، چهار دندانه و ... تقسیم می‌شوند [10]. نوع دیگر تقسیم‌بندی نیز بر اساس نوع و تعداد اتم کوئوردینانس شونده صورت می‌گیرد مثلاً لیگاندهای باز شیف چهار دندانه به گروه‌های N_4 ، N_3C ، N_2O_2 ، N_2OS و ...

¹⁴ Semi Carbazone

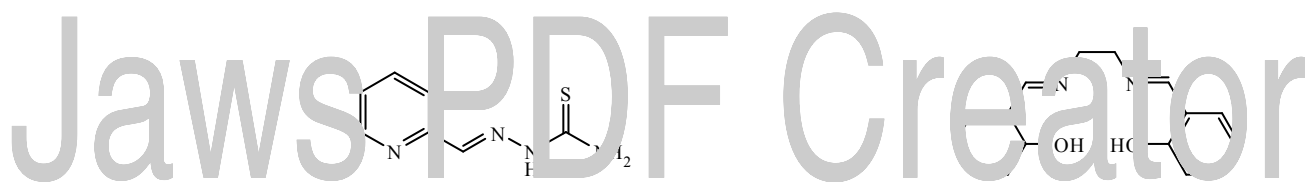
¹⁵ Thiosemi Carbazone

طبقه‌بندی می‌شوند. بدین معنی که در سیستم N_2OS باز شیف دارای دو اتم دهنده نیتروژن، یک اتم دهنده‌ی اکسیژن و یک اتم دهنده گوگرد است [11].



شکل 1-3 شکل کلی باز شیف چهار داندانه از نوع N_2OS

لیگاندهای باز شیف از نظر تقارن به دو دسته متقارن^{۱۶} و نامتقارن^{۱۷} تقسیم می‌شوند [10، 11].



2- فورمیل پیریدین تیوسمی کاربازون

بیس (سالسیل آلدهید) اتیلن دی ایمین

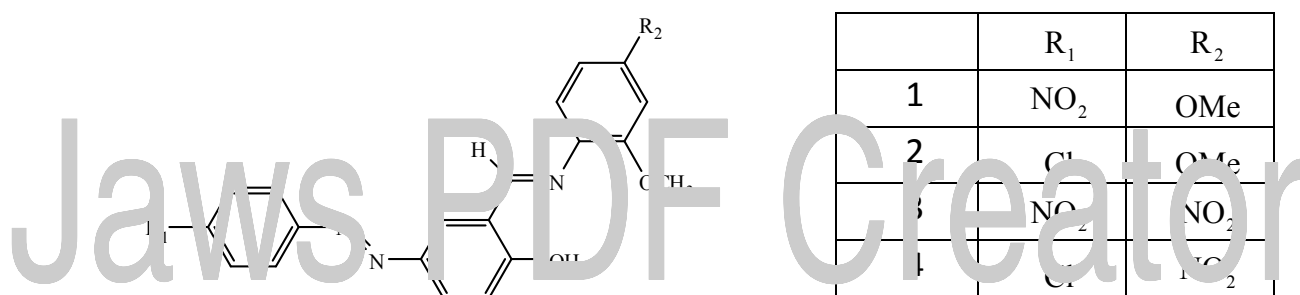
1-4 اهمیت و کاربرد لیگاندهای باز شیف

در دهه‌های اخیر لیگاندهای باز شیف به علت ویژگی خاص کوئوردیناسیونی و کاربرد مشتقات آن‌ها به شدت مورد بررسی قرار گرفته‌اند [12، 13]. کمپلکس‌های فلزی لیگاندهای باز شیف نقش مهمی را در شیمی کوئوردیناسیون بازی می‌کنند [14]. بسیاری از کمپلکس‌های باز شیف، به عنوان مدل‌هایی برای گونه‌های مهم زیستی محسوب می‌شوند [15، 16] و برخی از آن‌ها فعالیت ضدتومور و ضدقارچ از خود نشان داده‌اند [17]. خواص کاتالیزگری و جذب رنگشیت‌پذیر اکسیدین در کمپلکس‌های باز شیف، شبیه متالوپورفیرین‌ها است [18]. لیگاندهای باز شیف به دلایل تعدد پیوندی با فلزات می‌توانند با انواع یون‌های فلزی پیوند تشکیل داده و کمپلکس‌هایی با خاصیت مناسب به وجود آورند. روش‌های آسان سنتز این ترکیبات باعث شده مقادیر زیاد آن‌ها به راحتی و با قیمت کم برای کاربردهای صنعتی تهیه شود [19، 20].

¹⁶ Symmetrical

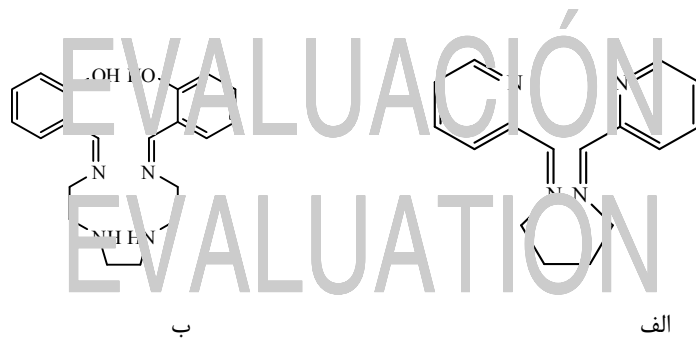
¹⁷ Unsymmetrical

بسیاری از کمپلکس‌های باز شیف کاربردهای کاتالیزگری در اپوکسید کردن نامتقارن و اکسایش اولفین‌ها دارند [21]. خاصیت نوری غیرخطی (NLO) برخی از لیگاندهای باز شیف و کمپلکس‌های آن‌ها باعث شده است تا از آن‌ها در دستگاه‌ها و وسایل نوری استفاده شود که در این زمینه گزارش‌هایی مبنی بر مطالعه خواص الکترونی و نوری غیرخطی مرتبه دوم تعدادی از لیگاندهای باز شیف سالیسیل آلدیمیناتو در منابع به چاپ رسیده است. در شکل 1-4 یک دسته از این ترکیبات نشان داده شده است [22، 23].



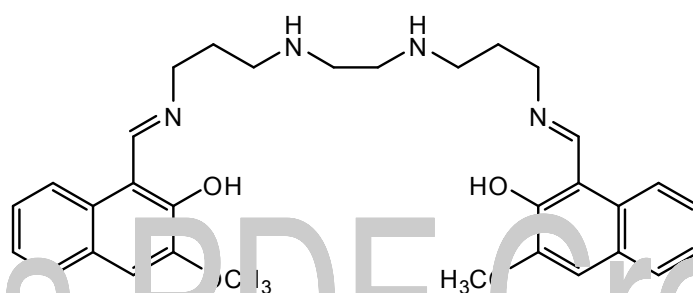
شکل 1-4 لیگاند باز شیف با خاصیت نوری غیرخطی

لیگاندهای باز شیف توانایی بسیار خوبی در کمپلکس کردن یون‌های فیزی از خود نشان می‌دهند از طرف دیگر، خصلت آلی دوستی این پذیرنده‌ها یون موجب شده است تا از آن‌ها در مطالعات استخراج حلالی، استخراج فاز جامد [24-27] و استخراج نقطه لای [28] استفاده شود. از لیگاندهای باز شیف به طور گسترده در تهیه الکترودهای یون گزین استفاده می‌شود. به عنوان مثال از باز شیف شکل 1-5 الف و 1-5 ب به ترتیب در تهیه الکترودهای یون گزین Cd²⁺ و Ni²⁺ استفاده شده است [29، 30].



شکل 1-5 ساختار لیگاندهای یون گزین کادمیم (الف) و نیکل (ب)

لیگاند باز شیف شکل 1-6 اخیراً توسط شارما¹⁸ و همکارانش در دانشگاه واشنگتن سنتز شده است. کمپلکس گالیم این لیگاند با استفاده از نمک گالیم (III) استیل استونات در حلال متانول سنتز شده است که پتانسیل استفاده در درمان شیمیایی سلول‌های سرطان پوست را دارد [31].



شکل 1-6 ساختار لیگاند سنتز شده توسط شارما و همکارانش

EVALUATION VALUTAZIONE

1-5 لیگاندهای باز شیف نامتقارن

در دو دهه اخیر طراحی، سنتز و استفاده از لیگاندهای باز شیف نامتقارن به عنوان کاتالیزگر برای انجام انواع واکنش‌ها، بیش از گذشته مورد توجه قرار گرفته است. ترکیب نامتقارن اجازه می‌دهد که هم خواص الکترونی و هم اثرات فضایی به طور همزمان تنظیم شوند. به طور کلی عملکرد باز شیف نامتقارن را حداکثر می‌کند. در کمپلکس‌های باز شیف نامتقارن، فلز محیط شیمیایی مشابه با منابوپورفیرین را تجربه می‌کند. فلز مرکزی در بازهای شیف نامتقارن، مانند فلزات واسطه موجود در متال آنزیم‌ها، به سیستم‌های ماکروسیکل مانند حلقه‌ی هم¹⁹ یا اتم‌های دهنده زنجیر پپتید اتصال دارند. بنابراین می‌توان گفت شیمی

¹⁸ Sharma

¹⁹ Heme

بازهای شیف به ویژه بازهای شیف نامتقارن با شیمی پورفیرین‌ها شباهت زیادی به هم دارند و در مطالعات الگویی برای بررسی رفتار پورفیرین‌ها، از لیگاندهای بازشیف نامتقارن می‌توان استفاده کرد [32-35]. باز شیف نامتقارن می‌تواند به یک، دو یا سه فلز متصل شود [36].

لیگاندهای هیدرازون²⁰ در خواص دهندگی‌شان مشابه لیگاندهای سالن نامتقارن عمل می‌کنند [37]. با توجه به این مسئله و سنتز یک دسته از لیگاندهای هیدرازون در این تحقیق، به بررسی این دسته از لیگاندها می‌پردازیم.

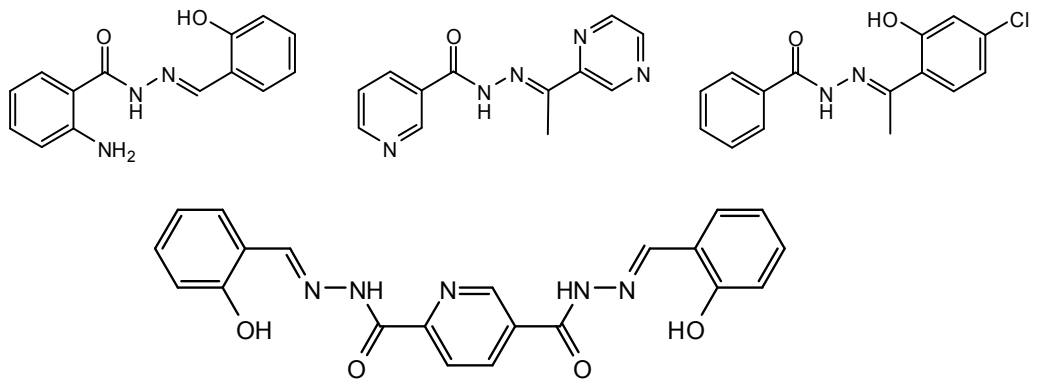
1-6 لیگاندهای هیدرازون

هیدرازون‌ها ترکیب مهمی از ترکیبات خانواده بازهای شیف هستند و با طبقه‌بندی بسیار بزرگ آزن‌ها تعلق دارند. علامت مشخصه آن‌ها وجود گروه $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ کلی آن‌ها به صورت $\text{R}''\text{R}'\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ است [38-40]. حضور اتم نیتروژن متصل به هم، آن‌ها را از ایمین‌ها، اکسی ایمین‌ها، اکسیم‌ها و سایر لیگاندهای بازشیف متمایز می‌کند [39,40].

لیگاندهای هیدرازون بسته به همدیگر، اسخلاف‌های متصل به واحد هیدرازون می‌توانند دو دندانه، سه دندانه یا چهار دندانه عمل کنند [41]. لیگاندهای هیدرازون سنتز شده از تراکم آلفاتیک اسید هیدرازیدها و آروماتیک اسید هیدرازیدها (گروه‌های آروماتیک -2- پیدوکسی ترونیال، یک دسته از لیگاندهای دهنده نیتروژن و اکسیژن مهم هستند که دلیل مایل کوتاه پیوند $\text{N}-\text{N}$ معمولاً به صورت سه دندانه عمل می‌کنند [36,37,42]. این دسته از لیگاندها در پرتز به صورت لیگاند کالیت عمل می‌کنند و از نیتروژن ایمین و اکسیژن‌های آیدین، فنول کوئردینانس می‌شوند [15].

در شکل 1-7 ساختار چند لیگاند هیدرازون سنتز شده نشان داده شده است.

²⁰ Hydrazone



شکل 1-7 ساختار تعدادی از لیگاندهای هیدرازون سنتز شده

شیوه‌های گوناگون کوئوردینانس شدن لیگاند هیدرازون حاصل از تراکم پیریدین 2- کربوکسالدئید و

بنزئیدازین را در مکان 8 مشاهده می‌نماید [37].



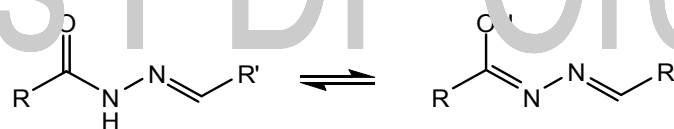
شکل 8- شیوه‌ای کوئوردینانس شدن یک لیگاند هیدرازون سه دانه

مطالعات گوناگون نشان می‌دهد که گروه آزوستین با این جفت الکترون نیریزنی در اوربیتال p یا اوربیتال

هیبریدی sp^2 روی نیتروژن اهمیت زیستی قابل ملاحظه‌ای دارد [43,37].

نوارهای کششی که لیگاند هیدرازون در ناحیه 1671 cm^{-1} ، 1639 cm^{-1} و 3265 cm^{-1} نشان می‌دهد، به ترتیب به کشش $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}=\text{N}$ و $\text{N}-\text{H}$ نسبت داده می‌شود. به علاوه نوار قوی که در 1617 cm^{-1} دیده می‌شود به کشش گروه $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ نسبت داده می‌شود. در اثر کمپلکس شدن، نوار $\text{C}=\text{N}$ به محدوده فرکانسی پایین‌تر از 1625 cm^{-1} جا به جا می‌شود که نشان می‌دهد اتم نیتروژن آزمونین به یون فلز واسطه کوئوردینانس شده است. فرکانس کششی گروه $\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C}$ که در 1617 cm^{-1} دیده می‌شود در اثر کوئوردینانس شدن به آهن به 1602 cm^{-1} جا به جا می‌شود. نوارهای مربوط به کشش CO و NH در کمپلکس از بین می‌روند که این امر نشان می‌دهد در اثر کمپلکس شدن لیگاند، توتومری شدن²¹ کتو-ایمین (یا کتو-انول) رخ داده است [43]. توتومری کتو-انول در هیدرازون‌ها در بسیاری از منابع

[41-45] گزارش شده است. توتومری در این لیگاندها در شکل 1-5 نشان داده شده است.



شکل 1-5 توتومری شدن لیگاندهای هیدرازون

در اثر توتومری، هیدروژن²¹ رده NH می‌تواند خارج شود و یگاد دارای یک بار منفی شود. لیگاندهای هیدرازون معمولاً با کوئوردینانس شدن از اتم‌های اکسیژن و نیتروژن، محیطی مشابه با سیستم‌های زیستی ایجاد می‌کنند [45]، بنابراین کمپلکس‌های یبید از آن یون‌های فاندن واسطه عمل‌های مفیدی برای توصیف مکانیسم ممانعت آنزیمی فراهم می‌کنند [46].

ترکیبات کوئوردیناسیونی هیدرازون‌ها به عنوان بازدارنده‌های آنزیمی فعالیت می‌کنند [15، 41، 45، 47]. نشان داده شده است که کمپلکس‌های سالیسیل آلدهید بنزوئیل هیدرازون و پیریدین-2-کربوکسالدید-2-پیریدیل هیدرازون، یک بازدارنده در سنتز DNA هستند [17، 48]. کمپلکس‌های هیدرازون خاصیت ضد باکتری، ضد قارچ، ضد سل، ضد تومور و ضد التهاب دارند [46، 48، 49]. کمپلکس‌های

²¹ Tautomerization