



دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته ی شیمی (معدنی)

سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف بالقوه ۱۰دندانه (N_6O_4) حاوی
پارازایلین و کمپلکس های آن توسط اثر تمپلیت در حضور برخی از
یون های فلزی $M(II)$ عناصر واسطه

توسط:

ظاهره ساری

اساتید راهنما:

دکتر حمید گودرزی افشار و دکتر محسن نیکورزم

استاد مشاور:

دکتر آرش قربانی چقامارانی

اردیبهشت ۱۳۹۰

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

چکیده

سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف بالقوه ۱۰دندانه (N_6O_4) حاوی پارازایلین و کمپلکس های آن توسط اثر تمپلیت در حضور برخی از یون های فلزی $M(II)$ عناصر واسطه

توسط

ظاهره ساری

از آنجایی که گمان می رود کمپلکس های حاوی مراکز فلزی می توانند فرآیند های بیولوژیکی مهم به خصوص انتقال و فعال سازی اکسیژن به وسیله پروتئین های حاوی فلز و آنزیم را مورد بررسی قرار دهند، این واحد های ساختاری موضوع کارهای تحقیقاتی اخیر بوده که به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است.

در این پایان نامه ابتدا لیگاند بزرگ باز حلقه باز شیف بالقوه ۱۰دندانه N_6O_4 تحت واکنش تراکمی و با استفاده از سالیسیل آلدهید و لیگاند شش دندانه (N_6) سنتز گردید سپس توسط اثر تمپلیت یون های فلزات واسطه (Mn^{2+} ، Ni^{2+} ، Zn^{2+} و Cd^{2+}) کمپلکس های باز شیف- فلز تهیه شدند. لیگاند و کمپلکس های تهیه شده، با استفاده از تکنیک های $FT-IR$ ، 1H NMR، ^{13}C NMR، Dept و Mass مورد شناسایی قرار گرفته اند.

به نام خدا

سنتز و شناسایی لیگاند ۳، ۱- بیس (۲- متوکسی فنیل) تیواوره و تشکیل
کمپلکس های آن با برخی از یون های فلزی واسطه سری اول

توسط:

علی تام نهال

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت های
تحصیلی لازم
برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته ی:

شیمی (معدنی)

از دانشگاه ایلام

ایلام

جمهوری اسلامی ایران

در تاریخ ۱۳۹۰/۲/۲۰... توسط هیأت داوران زیر ارزیابی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

دکتر حمید گودرزی افشار، استادیار گروه شیمی (راهنما و رئیس هیأت داوران)

دکتر محمد سلیمان بیگی، استادیار گروه شیمی (راهنما و رئیس هیأت داوران)

دکتر محسن نیکورزم، استادیار گروه شیمی (مشاور)

دکتر علی نقی پور، استادیار گروه شیمی (داور)

دکتر آرش قربانی چقامارانی، استادیار گروه شیمی (داور)

اردیبهشت ۱۳۹۰

تقدیم بہ

قطب عالم امکان، **محمدی** فاطمہ (عج)

,

روح پاک **مادر**م کہ مہربان بود و دلسوز
کہ در بہار زندگیش دچار آبی بیکران شد و بہ ابدیت پیوست.

,

مادرم

کہ تقویم زندگی نیز تلانی کر یک نگاہ محبت آسمنیزش نیست. او کہ وجودم برایش ہمہ رنج بود و وجودش بر ایم ہمہ مہر.

,

خواهران و برادران عزیزم کہ بسیار دوستان می دارم.

پاسنگزاری

باز نمی‌دارد و بیج آفریده‌ای سزاست که تیر حتمی قضایش رایج سپری نماند و لطف و محبت و هدایتش رایج مانعی را محو و سپاس خدایی
به پای شباهت مخلوقات او نمی‌رسد.

قربت و موافق کردنانی به آنچه رضا و من و عصیان و کتانی من، تو را باز نداشت از اینکه راه‌نمایی ام کنی به سوی صراط جمل و نادانی
خسودی تو ست.

پس

هرگاه که تو را خواندم، پاسخم گفتی؛

عنايتم فرمودی؛ هر چه از تو خواستم،

را بر جا آوردم، بر نعمتایم افزودی؛ و هر زمان که شکر

و اینها همه چیست؟

و احسان بی‌پایان تو!؟ جز نعمت تمام و کمال

الکون که با لطف پروردگار به پایان تلاش چند ساله تحصیلی خود در دانشگاه ایلام نزدیک می‌شوم بر خود واجب می‌دانم مراتب قدر دانی و
ارادت خود را نسبت به تمامی عزیزانی که به نحوی موجبات تسهیل نیل به این امر مهم را برای بنده فراهم ساخته اند ابراز دارم.

ابتداء صمیمانه ترین سپاس ها را تقدیم به بزرگواران، اساتید راه‌نمایی عزیزم آقایان دکتر حمید کوردزی افشار و دکتر محسن نیکورزم می‌نمایم که

همواره در طول مدت تحصیل از راه‌نمایی های ایشان بهره مند بوده ام.

از جناب آقای دکتر آرش قربانی - المارانی استاد بزرگوارم که زحمت مشاوره پایان نامه بنده را تقبل فرمودند صمیمانه شکر و قدر دانی می‌نمایم

هم‌چنین از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر سلیمان بیگی و سرکار خانم دکتر سلیمان‌زاده که زحمت خواندن پایان‌نامه و داوری آن را
مقبول شدند تشکر می‌نمایم. از مدیر محترم گروه شیمی دکتر سلیمان بیگی و کارمندان محترم دانشگاه ایلام پاسکزارم و از تمامی اساتید
بزرگوارانی که در طول دوره کارشناسی و کارشناسی ارشد افتخار تگ‌گردیشان را داشته‌ام، خالصانه و صمیمانه تشکر می‌نمایم.
لطف و مهربانی تمامی دوستان و هم‌کلاسی‌های عزیزم را هم سپاس گفته و قدردان زحماتشان هستم.
و در آخر از زحمات پدر بزرگوارم، مادر مهربان و فداکارم و خواهران و برادران عزیزم که در تمام مراحل زندگی مشوق من بودند نهایت
تشکر و قدردانی را می‌نمایم.

چکیده.....د

فهرست جدول ها.....ع

فهرست شکل ها.....ق

فصل اول (تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده)

۱-۱- معرفی باز شیف و مکانیسم تشکیل آن.....۱

۲-۱- اهمیت و کاربرد باز های شیف.....۲

۳-۱- فعالیت های بیولوژیکی باز های شیف.....۳

۴-۱- تاریخچه سنتز باز های شیف.....۵

۵-۱- لیگاندهای پلی آمین نیتروژن دار.....۸

۶-۱- سنتز کمپلکس های باز شیف.....۹

۱-۶-۱- سنتز مستقیم باز شیف و سپس سنتز کمپلکس.....۹

۲-۶-۱- سنتز باز شیف در حین تشکیل کمپلکس.....۱۰

۷-۱- پایداری کمپلکس های باز شیف.....۱۲

۸-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده.....۱۳

۱-۸-۱- انواع لیگاندها با دهندهای N_6O_4۱۳

۲-۸-۱- انواع لیگاندها با دهندهای N_6۱۸

۳-۸-۱- انواع لیگاندها با دهندهای N_{10}۲۳

۹-۱- زایلین ها..... ۲۳

۱۰-۱- سنتز لیگاند با استفاده از مشتقات زایلین..... ۲۴

فصل دوم: کارهای تجربی

۱-۲- مواد شیمیایی..... ۲۶

۲-۲- وسایل و تجهیزات..... ۲۶

۳-۲- تهیه لیگاند..... ۲۶

۱-۳-۲- تهیه ترکیب ۲،۲-دی فتالیمیدو دی اتیل آمین (I)..... ۲۶

۲-۳-۲- تهیه ترکیب ۲،۲'،۲''،۲'''- [۲،۲'،۲''،۲'''-۴،۱-فنیلن بیس (متیلن)) بیس (آزا نیتریل) تتراکیس (اتان-۲،۱- ۲۶

-دی ایل) [تترا ایزو ایندولین-۳،۱-دی ان (II)..... ۲۶

۲-۳-۳-۲- تهیه لیگاند N',N-۴،۱-فنیلن بیس (متیلن)) بیس (N²-کلرو- N¹-۲- (کلرو آمینو) اتیل) اتان-۲،۱- دی آمین

(L)..... ۲۷

۴-۲- تهیه کمپلکس برخی از فلزات واسطه با لیگاند باز شیف بالقوه ده دندان (N6O4) مشتق شده از هگزآ آمین (L) و سالیسیل

آلدهید با روش تمپلیت..... ۲۸

۱-۴-۲- تهیه کمپلکس Cd²⁺..... ۲۸

۲-۴-۲- تهیه کمپلکس Mn²⁺..... ۲۸

۳-۴-۲- تهیه کمپلکس Zn²⁺..... ۲۹

۴-۴-۲- تهیه کمپلکس Ni²⁺..... ۲۹

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۳- مقدمه..... ۳۰

۲-۳- بررسی سنتز و شناسایی ترکیب (I)..... ۳۰

۱-۲-۳- بررسی طیف IR..... ۳۰

۲-۲-۳- بررسی طیف ¹HNMR..... ۳۱

۳-۲-۳- بررسی طیف ¹³CNMR..... ۳۱

۳-۳- بررسی سنتز و شناسایی ترکیب (II)..... ۳۲

۱-۳-۳- بررسی طیف IR..... ۳۲

۴-۳- بررسی سنتز و شناسایی ترکیب (L)..... ۳۳

۱-۴-۳- بررسی طیف IR..... ۳۳

۲-۴-۳- بررسی طیف ¹HNMR..... ۳۳

۳-۴-۳- بررسی طیف ¹³CNMR..... ۳۴

۵-۳- بررسی تشکیل کمپلکس برخی از فلزات واسطه با لیگاند باز شیف بالقوه ده دندان‌ه L₁ مشتق شده از هگزا آمین (L) و سالیسیل

آلدهید..... ۳۴

۳-۵-۱- بررسی تشکیل کمپلکس $[Mn_2L^1]^{4+}$ ۳۶

۳-۵-۱-۱- بررسی طیف IR..... ۳۶

۳-۵-۲- بررسی طیف سنجی جرمی..... ۳۶

۳-۵-۲- بررسی تشکیل کمپلکس $[Zn_2L^1]^{4+}$ ۳۹

۳-۵-۲-۱- بررسی طیف IR..... ۳۹

۳-۵-۲-۲- بررسی طیف 1H NMR..... ۳۹

۳-۵-۲-۳- بررسی طیف D₂O..... ۴۰

۳-۵-۲-۴- بررسی طیف ^{13}C NMR..... ۴۰

۳-۵-۲-۵- بررسی طیف DEPT13..... ۴۰

۳-۵-۲-۶- بررسی طیف سنجی جرمی..... ۴۱

۳-۵-۳- بررسی تشکیل کمپلکس $[Cd_2L^1]^{4+}$ ۴۳

۳-۵-۳-۱- بررسی طیف IR..... ۴۳

۳-۵-۳-۲- بررسی طیف 1H NMR و ^{13}C NMR و DEPT135..... ۴۳

۳-۵-۳-۳- بررسی طیف سنجی جرمی..... ۴۴

۳-۵-۴- بررسی تشکیل کمپلکس $[Ni_2L^1]^{4+}$ ۴۵

۳-۵-۴-۱- بررسی طیف IR..... ۴۵

۳-۵-۴-۲- بررسی طیف سنجی جرمی..... ۴۶

منابع..... ۴۸

پیوست ها ۵۵

فهرست جداول

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| ۳۱ | جدول ۱-۳- نتایج طیفی $^1\text{H NMR}$ ترکیب (I)..... |
| ۳۱ | جدول ۲-۳- نتایج طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب (I)..... |
| ۳۴ | جدول ۳-۳- نتایج طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب (L)..... |
| ۳۴ | جدول ۴-۳- نتایج طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب (L)..... |
| ۳۹ | جدول ۵-۳- نتایج مربوط به طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{Zn}_2\text{L}^1]^{4+}$ |
| ۴۰ | جدول ۶-۳- نتایج مربوط به طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{Zn}_2\text{L}^1]^{4+}$ |

فهرست شکل ها

صفحه

عنوان و شماره

| | |
|---|--|
| ۱ | شکل ۱-۱- واکنش های افزایشی و حذفی منجر به تشکیل باز شیف..... |
| ۲ | شکل ۲-۱- سرعت تراکم یک مشتق آمونیاکی با یک ترکیب کربونیل دار به عنوان تابعی از pH..... |
| ۴ | شکل ۳-۱- تشکیل ایمین در واکنش پیریدو کسال فسفات..... |

- شکل ۴-۱- مثال هایی از ترکیبات باز شیف دارای فعالیت بیولوژیکی..... ۵
- شکل ۵-۱- ساختار اولین کمپلکس باز شیف سنتز شده بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II)..... ۶
- شکل ۶-۱- ساختار نخستین کمپلکس بتا کتوآمین. سنتزی..... ۶
- شکل ۷-۱- اکسایش ایندول به وسیله کمپلکس باز شیف کبالت (II)..... ۷
- شکل ۸-۱- کمپلکس باز شیف چهار دندانه ای حامل نیتروژن..... ۸
- شکل ۹-۱- نقش یون فلز در جدا نمودن باز شیف از مخلوط تعادلی..... ۱۱
- شکل ۱۰-۱- ساختار کمپلکس سرب با لیگاند حدواسط..... ۱۴
- شکل ۱۱-۱- ساختار کمپلکس سرب با لیگاند تک حلقه..... ۱۴
- شکل ۱۲-۱- ساختار کمپلکس سرب با لیگاند دو حلقه ای N_6O_4 ۱۵
- شکل ۱۳-۱- ساختار لیگاند سنتزی توسط فتون و همکارانش..... ۱۶
- شکل ۱۴-۱- ساختار لیگاندهای سنتز شده توسط گروه شیمی معدنی دانشگاه ایلام..... ۱۷
- شکل ۱۵-۱- پلی آمین خطی..... ۱۸
- شکل ۱۶-۱- پلی آمین شاخه دار..... ۱۹
- شکل ۱۷-۱- ماکروسایکل تک حلقه ای..... ۱۹
- شکل ۱۸-۱- ماکروسایکل حلقه ای..... ۱۹
- شکل ۱۹-۱- ماکروسایکل با شاخه جانبی ترانس..... ۲۰
- شکل ۲۰-۱- پلی آمین سه پایه ای..... ۲۰
- شکل ۲۲-۱- ساختار لیگاندهای سنتز شده توسط جرارد و همکارانش..... ۲۲
- شکل ۲۳-۱- ساختار لیگاندهای سنتز شده توسط گروه شیمی معدنی دانشگاه ایلام..... ۲۲
- شکل ۲۴-۱- سه ایزومر زایلین..... ۲۴
- شکل ۲۵-۱- ساختار لیگاندهای سنتز شده توسط کی پور و همکارانش..... ۲۵
- شکل ۱-۳- ساختار ترکیب (I)..... ۳۰
- شکل ۲-۳- ساختار ترکیب (II)..... ۳۲
- شکل ۳-۳- ساختار ترکیب (L)..... ۳۳
- شکل ۴-۳- لیگاند (L)، با توجه به تعداد باند های ایمنی..... ۳۶
- شکل ۵-۳- کمپلکس $[Mn_2L^1]^{4+}$ ۳۶
- شکل ۶-۳- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[Mn_2L^1]^{4+}$ ۳۸
- شکل ۷-۳- کمپلکس $[Zn_2L^1]^{4+}$ ۳۹
- شکل ۸-۳- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[Zn_2L^1]^{4+}$ ۴۳
- شکل ۹-۳- کمپلکس $[Cd_2L^1]^{4+}$ ۴۳
- شکل ۱۰-۳- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[Cd_2L^1]^{4+}$ ۴۵
- شکل ۱۱-۳- کمپلکس $[Ni_2L^1]^{4+}$ ۴۵
- شکل ۱۱-۳- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[Ni_2L^1]^{4+}$ ۴۷
- شکل ۳۶-۱- اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها با حضور تری کلرو ایزوسیانوریک اسید..... ۲۶
- شکل ۳۷-۱- اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها در حضور سدیم پرورات و یا سدیم پرکربورات..... ۲۷

- شکل ۱-۳۸- اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها در حضور سدیم پرورات و یا سدیم پرکربورات..... ۲۷
- شکل ۱-۳۹- اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها با حضور کاتالیزور L-Proline..... ۲۷
- شکل ۱-۴۰- اکسایش سولفیدهای آروماتیک و آلیفاتیک به سولفو کسیدهای مربوطه با حضور کاتالیزور N-برومو سوکسینید ایمید (NBS)..... ۲۸
- شکل ۱-۴۱- استفاده از یون Cr(III) در اکسایش گزینش پذیر سولفیدها به سولفو کسیدها..... ۲۸
- شکل ۱-۴۲- اکسایش گزینش پذیر سولفیدها را به سولفو کسیدها با هیدروژن پراکسید در حضور سیلیکا سولفوریک اسید به عنوان یک اسید جامد..... ۲۸
- شکل ۱-۴۳- اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها با حضور کاتالیزور ۱-بنزیل ۴-آزا ۱-آزونیای سیکلو [۲،۲و۲] اکتان (BABOT)..... ۲۹
- شکل ۱-۴۴- اکسایش شیمی گزین و همانند گزین سولفیدها به سولفو کسیدها با استفاده از پلی وینیل پیرولیدین (PVP) با استفاده از NaBr و KBr..... ۲۹
- شکل ۲-۱- لیگاند ۲،۲- دی فتالیمیدو دی اتیل آمین..... ۳۳
- شکل ۲-۲- لیگاند ۲،۲'،۲''- تری فتالیمید تری اتیل آمین هیدرو برمید..... ۳۴
- شکل ۲-۳- لیگاند ۲،۲'،۲''- تری آمینو تری اتیل آمین ترا هیدرو کلرید..... ۳۵
- شکل ۲-۴- فتالیمید..... ۳۵
- شکل ۲-۵- پتاسیم فتالیمید..... ۳۶
- شکل ۲-۶- N-(۳-برمو پروپیل) فتالیمید..... ۳۶
- شکل ۲-۷- لیگاند ۲،۲'،۳''- تری فتالیمیدو دی اتیل پروپیل ترا هیدرو برمید..... ۳۷
- شکل ۲-۸- لیگاند ۲،۲'،۳''- تری آمینو دی اتیل پروپیل آمین ترا هیدرو کلرید..... ۳۷
- شکل ۲-۹- لیگاند ۳'،۳''- دی فتالیمیدو دی پروپیل آمین..... ۳۸
- شکل ۲-۱۰- ۳'،۳''- تری فتالیمیدو تری پروپیل آمین هیدرو برمید..... ۳۹
- شکل ۲-۱۱- ۳'،۳''- تری آمینو تری پروپیل آمین ترا هیدرو کلرید..... ۳۹
- شکل ۳-۱- ساختار کمپلکس $[MgL^1]^{2+}$ و پروتون های متفاوت آن در طیف 1H NMR..... ۵۵
- شکل ۳-۲- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[MgL^1]^{2+}$ ۵۶
- شکل ۳-۳- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[SrL^1]^{2+}$ ۵۸
- شکل ۳-۴- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[BaL^1]^{2+}$ ۶۰
- شکل ۳-۵- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[NaL^1]^{+}$ ۶۲
- شکل ۳-۶- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[CdL^1]^{2+}$ ۶۴
- شکل ۳-۷- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[ZnL^1]^{2+}$ ۶۷
- شکل ۳-۸- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[CuL^1]^{2+}$ ۶۸
- شکل ۳-۹- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[NiL^1]^{2+}$ ۶۹
- شکل ۳-۱۰- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[MnL^1]^{2+}$ ۷۱
- شکل ۳-۱۱- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[CdL^2]^{2+}$ ۷۳
- شکل ۳-۱۲- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[CuL^2]^{2+}$ ۷۴
- شکل ۳-۱۳- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[NiL^2]^{2+}$ ۷۶

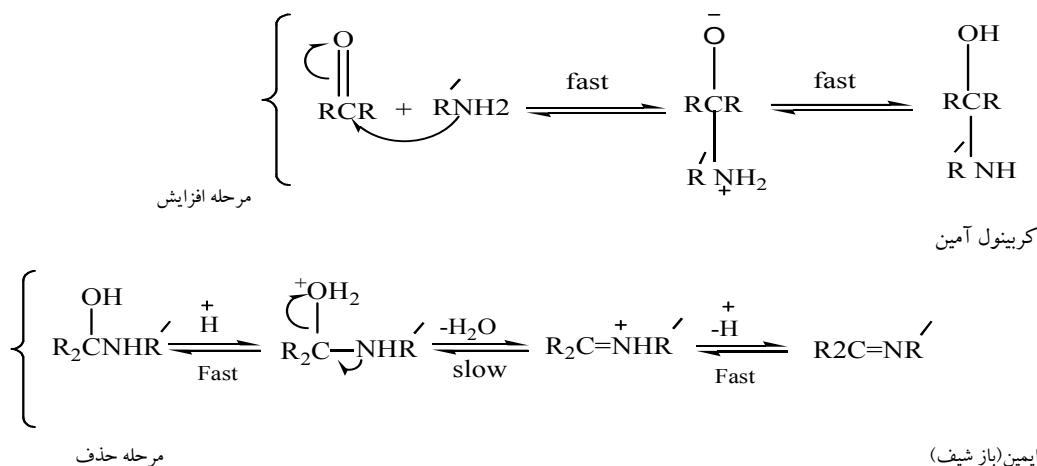
- شکل ۳-۱۴- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[MnL^{2+}]^{2+}$ ۷۷
- شکل ۳-۱۵- قطعات مرتبط با طیف جرمی لیگاند L^3 ۷۸
- شکل ۳-۱۶- قطعات مرتبط با طیف جرمی لیگاند $[ZnL^{3+}]^{2+}$ ۸۰
- شکل ۳-۱۷- قطعات مرتبط با طیف جرمی لیگاند $[CdL^{3+}]^{2+}$ ۸۱
- شکل ۳-۱۸- قطعات مرتبط با طیف جرمی لیگاند $[NiL^{3+}]^{2+}$ ۸۲
- شکل ۳-۱۹- قطعات مرتبط با طیف جرمی لیگاند $[CuL^{3+}]^{2+}$ ۸۳
- شکل ۳-۲۰- قطعات مرتبط با طیف جرمی لیگاند $[MnL^{3+}]^{2+}$ ۸۴
- شکل ۳-۲۱- قطعات مرتبط با طیف جرمی لیگاند $[CdL^{4+}]^{2+}$ ۸۶
- شکل ۳-۲۲- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[CuL^{4+}]^{2+}$ ۸۷
- شکل ۳-۲۳- قطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[NiL^{4+}]^{2+}$ ۸۹
- شکل ۳-۲۴- اکسایش گزینش پذیر سولفیدهای گوناگون به سولفو کسید ۹۲
- شکل ۳-۲۵- گزینش پذیری در اکسایش سولفیدها ۹۵
- شکل ۳-۲۶- شیمی گزینی در اکسایش سولفیدها ۹۵
- شکل ۳-۲۷- اکسایش همانند گزین تیانترن به تیانترن منو سولفو کسید ۹۶
- شکل ۳-۲۸- مکانیسم احتمالی برای اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها ۹۶
- شکل ۳-۲۹- مراحل مکانیسم احتمالی برای انجام اکسایش سولفیدها به سولفو کسیدها ۹۷
- شکل ۳-۳۰- اکسایش تیانترن به تیانترن منوسولفو کسید ۹۷
- شکل ۳-۳۱- اکسایش ۲-هیدروکسی اتیل فنیل سولفید به ۲-هیدروکسی اتیل فنیل سولفو کسید ۹۸
- شکل ۳-۳۲- اکسایش ۲-متیل تیو اتانول به ۲-متیل سولفینیل اتانول ۹۸

فصل اول

مقدمه

۱-۱- معرفی باز شیف و مکانیسم تشکیل آن

یکی از واکنشهای افزایشی - حذفی آلدئیدها و کتونها تراکم با آمونیاک و مشتقات آن می باشد. آمونیاک (به عنوان نوکلئوفیل) به گروه کربونیل یک آلدئید یا کتون (به عنوان الکتروفیل) حمله می کند و در پایان ترکیبی به نام ایمین^۱ که دارای گروه C=N می باشد تشکیل می شود. ایمینهایی که از آمونیاک به دست می آیند ناپایدار می باشند و تجزیه یا پلیمره می گردند اما اگر به جای آمونیاک از آمینهای نوع اول استفاده شود ایمینهای پایدارتری تشکیل می شود و همچنین اتصال حداقل یک گروه آریل به اتم نیتروژن یا کربن ایمین نیز باعث افزایش پایداری آن می شود. از آنجایی که سنتز این ایمینها برای اولین بار توسط شیف گزارش شد لذا بازهای شیف^۲ نیز نامیده می شوند [۱].



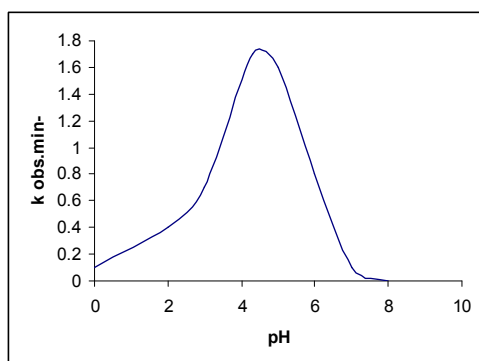
شکل (۱-۱) واکنش های افزایشی و حذفی منجر به تشکیل باز شیف

همانطور که مشاهده می شود سنتز باز شیف در دو مرحله صورت می گیرد. مرحله اول با حمله نوکلئوفیلی آمین به کربونیل آغاز می شود و با جدا شدن یک پروتون از نیتروژن و پیوند یک پروتون به اکسیژن و تشکیل یک حد واسط به نام کربینول آمین پایان می پذیرد. در مرحله دوم ابتدا یک پروتون به گروه OH چسبیده و سپس یک مولکول آب حذف می شود. به طور کلی تشکیل ایمین یا باز شیف شدیداً به pH وابسته می باشد. برای درک این موضوع مراحل اول و دوم تشکیل باز شیف را در نظر می گیریم در مرحله اول، گروه NH₂ می بایست به کربن گروه کربونیل حمله کند و اگر محلول اسیدی باشد غلظت آمین نوع اول که در محلول به صورت غیر پروتونه باقیمانده ناچیز خواهد بود.

1 - Imine
2 - Schiff base

و در چنین حالتی سرعت مرحله اول کاهش خواهد یافت و این مرحله، تعیین کننده سرعت خواهد بود. در مرحله دوم، گروه OH پروتونه شده و به صورت یک مولکول آب حذف می گردد و برخلاف مرحله اول سرعت این مرحله با افزایش غلظت اسید افزایش خواهد یافت. (به خاطر آورید که OH⁻ یک باز قوی بوده و بنابراین یک گروه ترک کننده ضعیف می باشد در حالیکه OH₃⁺ یک باز ضعیف بوده و به صورت H₂O گروه ترک کننده خوبی می باشد).

بنابراین با کاهش pH محلول و افزایش غلظت H⁺ مرحله دوم سریعتر و مرحله اول کندتر خواهد شد و بالعکس با کاهش غلظت H⁺ مرحله اول سریعتر و مرحله دوم کندتر خواهد بود بنابراین سرعت کلی واکنش به غلظت H⁺ وابسته می باشد و در یک pH بهینه به بیشترین حد خود خواهد رسید در واقع در این pH اگرچه بخشی از کل آمین، پروتونه شده است ولی بخش دیگری از آن به صورت آزاد نقش نوکلئوفیلی خود را بازی می کند و از طرف دیگر غلظت اسید به اندازه ای است که واکنش حذفی با سرعت قابل قبولی انجام می گیرد [۱]. شکل (۱-۲) وابستگی سرعت کلی واکنش به غلظت H⁺ را به خوبی نشان می دهد [۲].



شکل (۱-۲) سرعت تراکم یک مشتق آمونیاکی با یک ترکیب کربونیل دار به عنوان تابعی از pH

۲-۱- اهمیت و کاربرد بازهای شیف

ترکیبات بزرگ حلقه^۱ و بزرگ باز حلقه^۲ به خاطر نقشی که در فهم فرایندهای مولکولی انجام شده در بیوشیمی، علم مواد، کاتالیز، فعال سازی، پدیده های انتقال و جداسازی و... ایفا می کنند مورد توجه روزافزون شیمیدان ها می باشند. لیگاندهای بسیاری برای شبیه سازی عملکرد حاملای طبیعی

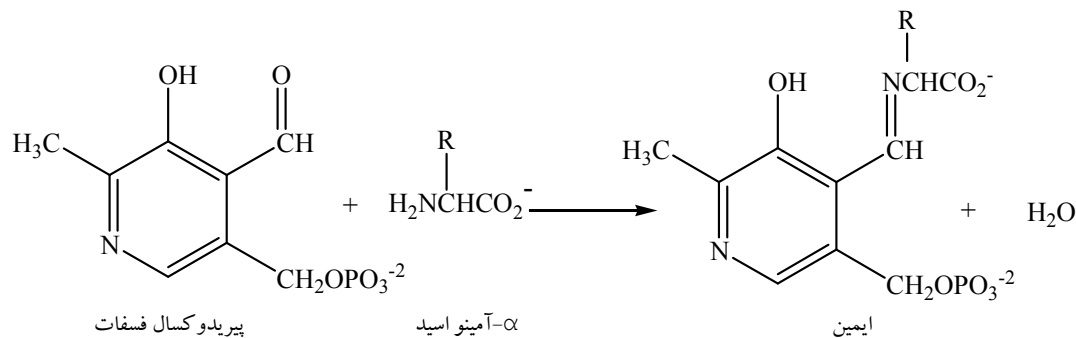
1-Macrocyle
2-Macrooacyle

شناسایی و حمل و نقل یون های فلزی مشخص، آنیون ها یا مولکول های خنثی و درک ساز و کار کاتالیتیکی متالوآنزیم ها و پروتئین ها و تهیه آن ها، طراحی و ساخته شده اند [۱۱-۳]. در این مطالعات، همواره بازهای شیف حضور قریب به اتفاق داشته و گونه های متنوعی از این ترکیبات به صورت لیگاندهای بزرگ حلقه و یا بزرگ باز حلقه جهت بررسی نقش اتم های دهنده متفاوت، موقعیت نسبی آن ها، تعداد و اندازه حلقه های کی لیت شونده، انعطاف پذیری و شکل ناحیه کئوردیناسیون در پیوندهای انتخابی از گونه های باردار یا خنثی، سنتز شده اند [۱۴-۱۲]. از طرف دیگر، به دلیل فعالیت و شناسایی دقیق لیگاندهای باز شیف از آنها به عنوان لیگاندهای دارای امتیاز نامبرده شده، به این دلیل که آنها به آسانی تهیه می شوند و قادرند در حضور فلزات مختلف در شرایط اکسیداسیون متفاوت پایدار باشند، همچنین کمپلکس های بازشیف در نتیجه انعطاف پذیری بالای سنتز آنها، حساسیت و انتخاب پذیری نسبت به یونهای فلزی مختلف به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته اند [۱۵]. از دیگر دلایلی که این ترکیبات را در حیطه شیمی کئوردیناسیون به عنوان لیگاند، پر اهمیت و مطلوب جلوه داده است، پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی با اتم های اکسیژن و نیتروژن می باشد که در تشکیل کمپلکس های فلزی نقش مهمی را ایفا می کنند و دیگر اینکه در اثر انتقال پروتون گروه هیدروکسیل به اتم نیتروژن ایمنی، باعث بروزخواص ویژه ای در فاز جامد این ترکیبات می گردند [۱۶]. بازهای شیف و کمپلکس های آن ها، به خاطر خواص جالب و مهمی مانند توانایی جذب و واجذب اکسیژن، فعالیت کاتالیتیکی در هیدروژندار کردن اولفین ها و قابلیت تشکیل کمپلکس با برخی فلزات سمی به طور گسترده مورد مطالعه و تحقیق قرار گرفته اند [۲۰-۱۷].

۱-۳- فعالیت های بیولوژیکی بازهای شیف

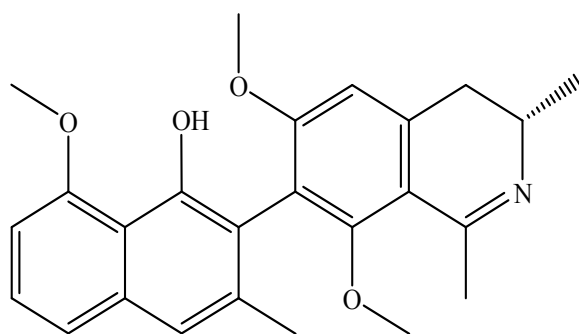
در بسیاری از فرآیندهای زیستی، به واسطه ارتباط ویژه ای که بین دو گونه شیمیایی خاص وجود دارد، واکنش شیمیایی در مراحل مختلف صورت می پذیرد. این ارتباط می تواند شکل های متفاوتی داشته باشد. می تواند ارتباط ضعیفی از نوع جاذبه وان دروالس، برهمکنش قوی تری مانند پیوند هیدروژنی، یا جاذبه الکترواستاتیکی بین یک اتم با بار مثبت از یک مولکول و اتمی از مولکول دیگر با بار منفی باشد. تشکیل پیوند کووالنسی بین دو گونه واکنش پذیر، ارتباطی بسیار مستحکم پدید می آورد. این موضوع، معمولا در فرایندهای زیستی که در آنها آلدئیدها یا کتون ها با آمین ها واکنش داده و از یک حد واسط ایمنی عبور می کنند، رخ می دهد.

مثالی از یک آلدئید زیستی مهم، پیریدوکسال فسفات^۱ است که فرم فعال ویتامین B₆ و یک کوآنزیم برای بسیاری از واکنش‌های α-آمینو اسیدها است. در این واکنش‌ها، آمینو اسید در واکنش با کوآنزیم، به آن می‌چسبد تا منجر به تشکیل ایمین شود. سپس واکنش در قسمت آمینو اسیدی ایمین انجام می‌گیرد. در مرحله پایانی، توسط هیدرولیزی که با آنزیم کاتالیز می‌شود ایمین را به پیریدوکسال و آمینو اسید تغییر یافته می‌شکند شکل (۳-۱)، [۲۱].

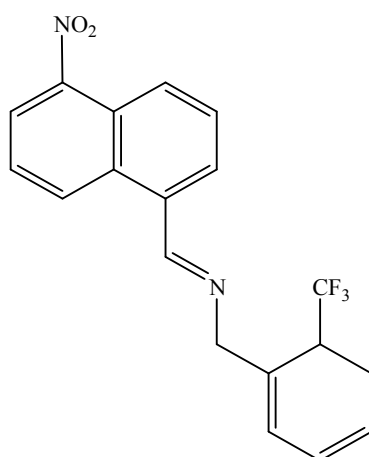


شکل (۳-۱) تشکیل ایمین در واکنش پیریدوکسال فسفات

از دیگر موارد استفاده از بازهای شیف در سیستم‌های زیستی، فعالیت ضد مالاریایی این ترکیبات است. مالاریای انسانی به طور اساسی به وسیله چهارنوع پلاسمودیوم^۲ ایجاد می‌شود. بنابراین تحقیق و بررسی برای تولید داروهای جدید، واکنش‌ها و حشره کش‌ها برای پیشگیری یا درمان این بیماری در اولویت قرار داده شده است. بازهای شیف به عنوان بخش‌های جالبی برای طرح عامل‌های ضد مالاریا در نظر گرفته شدند. به عنوان مثال ترکیب ضد مالاریا (۱)، یک محصول ثانویه و تغییر شکل یافته تولید شده در گیاهان است که یک گروه ایمینی در اسکلت مولکولی آن وجود دارد و نشان داده شده که در مقابل یکی از چهار نوع ویژه پلاسمودیوم فعال است، ترکیب باز شیف (۲) نیز عامل ضد مالاریای بسیار موثری است که از مشتقات ۵-نیتروزو کوینولاینها^۳ سنتز شده است، شکل (۴-۱) [۲۲].



(۱)



(۲)

شکل (۴-۱) مثال هایی از ترکیبات باز شیف دارای فعالیت بیولوژیکی

۱-۴- تاریخچه سنتز بازهای شیف

بیش از یک قرن است که از انتشار اولین گزارش در مورد بازهای شیف می گذرد. در طول این مدت، انواع ترکیب های به نسبت پایدار از بازهای شیف با فلزهای واسطه و غیر واسطه سنتز و از دیدگاه های متفاوت مورد مطالعه قرار گرفته اند. اولین کمپلکس باز شیف در سال ۱۸۴۰ توسط یورگنسن^۱، ورنر^۲ و اتلینگ^۳ ساخته شد. این ترکیب بیس (سالسیل آلدیمینو) مس (II) شکل (۱-۵) با رنگ سبز تیره بود که از واکنش استات مس با سالسیل آلدهید و آمین تهیه شد، [۲۳].

1-Jorgensen
2-Werner
3-Etling