

١٧١١٠٧١٥
١٧١٢٢١

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

۸۷/۱۱۵۹۹۱۵
۱۷-۱۳-۵۱



سنتز و شناسایی شیف بازهای جدید و کمپلکس‌های آنها با نمک‌های
استات مس (II)، نیکل (II)، کبالت (II) و بررسی کاربردهای آنها

مریم ساکت اسکویی

دانشکده علوم

گروه شیمی

۱۳۸۶



پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

استاد راهنما:

دکتر حسین حق‌گویی

۱۳۸۷ / ۱۲ / ۲۶

۱۱۰۱۴۹

پایان نامہ: حرم سالت اسکول جہ تاریخ: ۸۶/۹/۵ شماره: ۸۱۶-۲ مورد پذیرش هیات محترمہ
داوران بارتبہ عالی و نمبرہ ۱۹۱۵ قرار گرفت.

۱- استاد راہنما و رئیس ہیئت داوران: دکتر حق گوئی

۲- استاد مشاور: —

۳- داور خارجی: دکتر اسم حسینی

۴- داور داخلی: دکتر استوری

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر برطانی

تقديم به:

پدر و مادر عزیزم

تشکر و قدردانی:

حمد و سپاس بی پایان خداوند عز وجل را که مشیتش بر همه چیز و همه کس جاری است و حیات و مرگ آدمی در ید اوست. حمد او را که جان آدمی را به زیور تقوا و دانش بیاراست و بر وی علم آموخت و عقل را در گرو علم به کمال رسانید تا این موجود خاکی نه تنها از خاک و خاکیان ببرد بلکه از ملائکه ا... برتر و به لقاء... برسد. آنچه در این پایان نامه مشاهده می فرمائید حاصل همیاری و همکاری اساتید گرامی و بعضی دانشجویان عزیز و بخش خدمات دانشکده علوم می باشد که اینجانب را در کلیه مراحل کمک نموده اند و بر خود لازم می دانم که در اینجا بنحو احسن از آنها قدردانی و تشکر گردد.

- از استاد گرانقدر و ارجمندم جناب آقای دکتر حقگوئی که راهنمایی پروژه را عهده دار بودند و برای فراهم نمودن امکانات، حداکثر تلاش را نموده اند تشکر فراوان می نمایم و از خداوند برای ایشان آرزوی موفقیت می نمایم.
- از جناب آقای دکتر فرهادی که در زمینه مطالعات الکتروشیمی از راهنمایی ها و همکاری های ارزشمندشان بهره برده ام، تشکر می کنم.

- از جناب آقای دکتر زینی زاده که از راهنمایی هایشان در طول اجرای پروژه برخوردار بوده ام تشکر می نمایم.
- از آقای قویدل به خاطر ثبت طیف های FT-IR و FT-NMR و آقای ارکاک به خاطر ثبت طیف های UV-Vis و آقای وردست به خاطر آنالیز فلزات با دستگاه جذب اتمی و آقای افغان به خاطر کمک در انجام بعضی کار های آزمایشگاهی کمال تشکر را دارم.

- از ریاست محترم دانشکده علوم، مدیریت و کارکنان محترم گروه شیمی، مسئولین آزمایشگاه ها، همکاران محترم دبیرخانه، آموزش، کارپردازی و... که همواره با روی خوش در رفع نیاز های اینجانب همکاری نموده اند، کمال تشکر را می نمایم.

- از تمامی دوستان و همکلاسی های عزیزم که هریک به نحوی در پیشبرد این کار پژوهشی مرا یاری نموده اند صمیمانه سپاسگذارم.

- در آخر از پدر و مادر بسیار عزیزم به خاطر همه کمک ها و فداکاری ها و دلسوزی های بی دریغشان تشکر و قدردانی می نمایم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	چکیده

فصل اول

مقدمه

۲	۱-۱ تاریخچه و کشف
۳	۲-۱ سنتز شیف بازها
۵	۳-۱ روش عمومی سنتز کمپلکسهای شیف باز
۶	۴-۱ انواع کمپلکس های شیف بازها
۶	۴-۱-۱-۱-۱ کمپلکس تک هسته ای شیف بازها
۷	۴-۱-۲-۱-۱ کمپلکس تک هسته ای شیف بازها
۱۰	۴-۱-۲-۴-۱ کمپلکس دو هسته ای شیف بازها
۱۲	۴-۱-۳-۴-۱ کمپلکس سه هسته ای شیف بازها
۱۳	۴-۱-۴-۴-۱ کمپلکس چهار هسته ای شیف بازها
۱۴	۴-۱-۵-۴-۱ کمپلکس پنج هسته ای شیف بازها
۱۷	۵-۱-۵-چند نمونه از کار بردهای شیف بازها و کمپلکس های آنها
۱۷	۵-۱-۱-۵-استفاده از کمپلکس های شیف باز به عنوان کاتالیزور به صورت ساپورت شده
۲۰	۵-۲-۱-۵-اهمیت بیولوژیکی شیف بازها
۲۱	۵-۳-۱-۵-کاربرد شیف بازها به عنوان بازدارنده های خوردگی
۲۲	۵-۴-۱-۵-کاربرد کمپلکس های شیف بازها به عنوان پیش ماده کاتالیزور مورد استفاده در پلیمریزاسیون اتیلن
۲۵	۵-۵-۱-۵-کاربرد کمپلکس های شیف باز به عنوان کاتالیزور درواکنش های کوپلیمریزاسیون

- ۶-۱ اهمیت پیوند هیدروژنی در شیف بازها..... ۲۶
- ۶-۱-۱ انرژی پیوند هیدروژنی درون ملکولی..... ۲۷
- ۶-۲-۱ ماهیت انتقال پروتون در شیف بازها..... ۲۸
- ۷-۱ اهمیت پیوند هیدروژنی در کمپلکس های شیف بازها..... ۲۹

فصل دوم

بخش تجربی

- کلیات..... ۳۴
- ۱-۲ سنتز شیف بازهای جدید مشتق شده از ۴-نیتروآنیلین و سالیسیل آلدهید و مشتقات آن..... ۳۴
- ۱-۲-۱ تهیه شیف باز ۲- (۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل فنول (NMP)..... ۳۴
- ۱-۲-۲ تهیه شیف باز ۴-برومو ۲- (۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل فنول (BNMP)..... ۳۶
- ۱-۲-۳ تهیه شیف باز ۴-کلرو ۲- (۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل فنول (CNMP)..... ۳۷
- ۱-۲-۴ تهیه شیف باز ۵-متوکسی ۲- (۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل فنول (MNMP)..... ۳۸
- ۲-۲ تهیه کمپلکس های مس، کبالت و نیکل از شیف بازهای سنتز شده..... ۳۹
- ۱-۲-۲-۱ تهیه کمپلکس اکوا بیس ۲- (۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل فنول (کبالت) $(\text{Co}(\text{NMP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ (II)..... ۳۹
- ۲-۲-۲ تهیه کمپلکس اکوا بیس ۲- (۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل فنول (مس) $(\text{Cu}(\text{NMP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ (II)..... ۴۰
- ۲-۲-۳ تهیه کمپلکس اکوا بیس ۲- (۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل فنول (نیکل) $(\text{Ni}(\text{NMP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ (II)..... ۴۱
- ۲-۲-۴ تهیه کمپلکس اکوا بیس ۴-برومو ۲- (۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل فنول (کبالت) (II)..... ۴۱
- $(\text{Co}(\text{BNMP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ۴۱
- ۲-۲-۵ تهیه کمپلکس اکوا بیس ۴-برومو ۲- (۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل فنول (مس) (II)..... ۴۲
- $(\text{Cu}(\text{BNMP})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ ۴۲
- ۲-۲-۶ تهیه کمپلکس اکوا بیس ۴-برومو ۲- (۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل فنول (نیکل) (II)..... ۴۲

- $(Ni(BNMP)_2 \cdot H_2O)$ ۴۳
 ۲-۲-۷ تهیه کمپلکس اکوا بیس (۴-کلرو-۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول) کبالت (II)
- $(Co(CNMP)_2 \cdot H_2O)$ ۴۴
 ۲-۲-۸ تهیه کمپلکس اکوا بیس (۴-کلرو-۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول) مس (II)
- $(Cu(CNMP)_2 \cdot H_2O)$ ۴۵
 ۲-۲-۹ تهیه کمپلکس اکوا بیس (۴-کلرو-۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول) نیکل (II)
- $(Ni(CNMP)_2 \cdot H_2O)$ ۴۵
 ۲-۲-۱۰ تهیه کمپلکس اکوا بیس (۵- متوکسی -۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول) کبالت (II)
- $(Co(MNMP)_2 \cdot H_2O)$ ۴۶
 ۲-۲-۱۱ تهیه کمپلکس اکوا بیس (۵- متوکسی -۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول) مس (II)
- $(Cu(MNMP)_2 \cdot H_2O)$ ۴۷
 ۲-۲-۱۲ تهیه کمپلکس اکوا بیس (۵- متوکسی -۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول) نیکل (II)
- $(Ni(MNMP)_2 \cdot H_2O)$ ۴۸

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

- ۵۰ سنتز شیف بازها و بررسی خصوصیات آنها
- ۵۰ ۱-۳ سنتز شیف بازهای حاصل از واکنش تراکمی سالیسیل آلدهید و مشتقات آن با ۴-نیترو آنیلین
- ۵۱ ۲-۳ مکانیسم واکنش تراکمی آلدهید و آمین در حضور کاتالیزورهای مختلف
- ۵۵ ۳-۳ بررسی واکنش پذیری آمین ها و آلدهید های مختلف در واکنش تراکمی سنتز شیف بازها
- ۵۷ ۴-۳ بررسی خصوصیات فیزیکی شیف بازهای سنتز شده

- ۵-۳ بررسی طیف IR شیف بازهای سنتز شده..... ۶۰
- ۱-۵-۳ بررسی طیف IR شیف باز ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (NMP)..... ۶۰
- ۲-۵-۳ بررسی طیف IR شیف باز ۴- برومو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (BNMP)..... ۶۲
- ۳-۵-۳ بررسی طیف IR شیف باز ۴- کلرو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (CNMP)..... ۶۳
- ۴-۵-۳ بررسی طیف IR شیف باز ۵- متوکسی ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (MNMP)..... ۶۴
- ۵-۵-۳ بررسی قدرت نسبی پیوند هیدروژنی شیف باز های سنتز شده با استفاده از طیف IR..... ۶۶
- ۶-۵-۳ بررسی علت پایین بودن فرکانس کششی C=N در شیف باز های سنتز شده..... ۶۷
- ۶-۳ بررسی طیف NMR شیف باز های سنتز شده..... ۶۸
- ۱-۶-۳ مقایسه طیف NMR شیف باز های سنتز شده و مواد اولیه آنها..... ۶۸
- ۲-۶-۳ استفاده از طیف NMR در تعیین قدرت نسبی پیوند هیدروژنی درون ملکولی..... ۶۸
- ۳-۶-۳ تبادل دوتریم در شیف بازهای سنتز شده..... ۶۹
- ۷-۳ بررسی طیف الکترونی ماورای بنفش مرئی شیف باز های سنتز شده..... ۷۰
- بررسی کمپلکس های سنتز شده و خصوصیات آنها..... ۷۴
- ۸-۳ بررسی روشهای سنتزی کمپلکس های تهیه شده..... ۷۴
- ۹-۳ بررسی خصوصیات فیزیکی کمپلکس های تهیه شده..... ۷۴
- ۱۰-۳ بررسی خصوصیات طیف IR کمپلکس های تهیه شده..... ۷۵
- ۱۱-۳ بررسی طیف الکترونی ماورای بنفش مرئی کمپلکس های سنتز شده..... ۸۴
- ۱۲-۳ مطالعات جذب اتمی بر روی کمپلکس های سنتز شده..... ۸۶
- ۱۳-۳ بررسی های هدایت سنجی بر روی کمپلکس های سنتز شده..... ۸۸
- ۱۴-۳ بررسی آنالیز عنصری بر روی یکی از کمپلکس های سنتز شده..... ۸۸
- ۱۵-۳ نمونه ای از کاربرد های کمپلکس های فلزی سنتز شده در الکتروشیمی..... ۸۹

۱-۱۵-۳. اهمیت احیای اکسیژن.....	۸۹
۲-۱۵-۳ پدیده الکتروکاتالیز و کاربردهای آن.....	۹۰
۳-۱۵-۳ استفاده از ترکیبات کبالت (II)، در احیای اکسیژن (الکتروکاتالیز اکسیژن).....	۹۰
۴-۱۵-۳ کاربرد کمپلکس تازه سنتز شده در الکتروکاتالیز اکسیژن.....	۹۱
داده های طیفی.....	۹۵
منابع.....	۱۳۵

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
	فصل اول
۴.....	شکل ۱-۱ مکانیسم تشکیل ایمین.....
۴.....	شکل ۲-۱ حمله نوکلئوفیل به گروه کربونیل.....
۷.....	شکل ۳-۱ روش های سنتزی لیگاند ها و کمپلکس های فلزی سالن.....
۷.....	شکل ۴-۱ ساختارهای کمپلکس های فلزی سالن.....
۹.....	شکل ۵-۱ سنتز لیگاند های شش دندانه ای H_2L^1, H_2L^2
۹.....	شکل ۶-۱ ساختار ملکولی NiL^2 در حالت جامد.....
۱۰.....	شکل ۷-۱ ولتامتری چرخه ای CuL^1 (....) و CuL^2 (—) در DMF با سرعت اسکن ۰/۱ ولت بر ثانیه.....
۱۱.....	شکل ۸-۱ سنتز کمپلکس های دو هسته ای $1b-2b$
۱۱.....	شکل ۹-۱ ساختار کریستالی کمپلکس $2b$
۱۲.....	شکل ۱۰-۱ ساختار کمپلکس های شیف باز سنتز شده.....
۱۳.....	شکل ۱۱-۱ لیگاند $N-(2-هیدروکسی-متیل-فیل)سالیسیلیدن$ ایمین، H_2L^1
۱۳.....	شکل ۱۲-۱ ساختار کریستالی حاصل از تفرق اشعه X مربوط به کمپلکس $[Ni_4Cl_2(L1)_2(HL1)_2]$
۱۴.....	شکل ۱۳-۱ ساختار کریستالی حاصل از تفرق اشعه X مربوط به کمپلکس $[Mn_2Ni_2Cl_2(L1)_4(H_2O)_2]$
۱۴.....	شکل ۱۴-۱ ساختار کریستالی حاصل از تفرق اشعه X مربوط به کمپلکس $[Ni_4(L2)_4(CH_3OH)_4]$
۱۶.....	شکل ۱۵-۱ سنتز لیگاند H_4L و کمپلکس $[Cu_5L(OH)_2(H_2O)_2](ClO_4)_4 \cdot 3H_2O$
	شکل ۱۶-۱ b ساختار کریستالی حاصل از تفرق اشعه X مربوط به کمپلکس
۱۷.....	شکل ۱۷-۱ مراحل مختلف تهیه کاتالیزور ساپورت شده روی پلیمر.....
۲۰.....	شکل ۱۸-۱ محصولات حاصل از اکسیداسیون فنول با هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور ساپورت شده.....

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱۹ سنتز کمپلکس های Zn(II) با شیف بازهای آمینو اسیدی.....	۲۱
شکل ۱-۲۰ ساختار شیمیایی شیف بازهایی که دارای خاصیت بازدارنده خوردگی هستند.....	۲۲
شکل ۱-۲۱ سنتز پیش ماده لیگاند.....	۲۳
شکل ۱-۲۲ سنتز ترکیبات کوئوردیناسیون.....	۲۴
شکل ۱-۲۳ کمپلکس های آهن (II) کلرید با پل های فنیلنی.....	۲۴
شکل ۱-۲۴ ساختار کمپلکس های سالن و کاربرد آنها به عنوان کاتالیزور در واکنش های کوپلیمریزاسیون.....	۲۵
شکل ۱-۲۵ پیوند هیدروژنی درون ملکولی در باز مانیک و شیف باز.....	۲۶
شکل ۱-۲۶ کفورمرهای مختلف برای محاسبه انرژی پیوند هیدروژنی درون ملکولی.....	۲۷
شکل ۱-۲۷ فرم های رزونانسی حاصل از انتقال پروتون در شیف بازها.....	۲۹
شکل ۱-۲۸ نمودار پتانسیل بر حسب تابعی از فاصله O-H (NC-H) و موقعیت فرم های رزونانسی و حالات ساکن.....	۲۹
شکل ۱-۲۹ سنتز لیگاند های H_2L^1 و H_2L^2	۳۱
شکل ۱-۳۰ ساختار ملکولی کمپلکس (۱) و کمپلکس (۲).....	۳۱
شکل ۱-۳۱ ساختار زنجیری پیوند هیدروژنی کمپلکس (۱).....	۳۲
شکل ۱-۳۲ ساختار زنجیری پیوند هیدروژنی کمپلکس (۲).....	۳۳
فصل سوم	
شکل ۳-۱ مکانیسم پیشنهادی برای تشکیل محصول فرعی.....	۵۴
شکل ۳-۲ یونیزه شدن گروه کربونیل عامل آلدهیدی.....	۵۵
شکل ۳-۳ شیف بازهای سنتز شده و ساختار ملکولی آنها.....	۵۸
شکل ۳-۴ بررسی قدرت پیوند هیدروژنی درون ملکولی.....	۵۹
شکل ۳-۵ مقایسه ای بین طیف IR شیف باز سنتز شده NMP و مواد اولیه آن.....	۶۱
شکل ۳-۶ مقایسه ای بین طیف IR شیف باز سنتز شده BNMP و مواد اولیه آن.....	۶۳

- شکل ۳-۷ مقایسه ای بین طیف IR شیف باز سنتز شده CNMP و مواد اولیه آن..... ۶۴
- شکل ۳-۸ مقایسه ای بین طیف IR شیف باز سنتز شده MNMP و مواد اولیه آن..... ۶۵
- شکل ۳-۹ اشکال رزونانسی مربوط به شیف باز ۵- متوکسی-۲- ((۳- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (MNMP)..... ۷۳
- شکل ۳-۱۰ طیف مقایسه ای کمپلکس $\text{Co(NMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و مواد اولیه آن..... ۷۶
- شکل ۳-۱۱ طیف مقایسه ای کمپلکس $\text{Cu (NMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و مواد اولیه آن..... ۷۷
- شکل ۳-۱۲ طیف مقایسه ای کمپلکس $\text{Ni(NMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و مواد اولیه آن..... ۷۷
- شکل ۳-۱۳ طیف مقایسه ای کمپلکس $\text{Co(BNMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و مواد اولیه آن..... ۷۸
- شکل ۳-۱۴ طیف مقایسه ای کمپلکس $\text{Cu (BNMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و مواد اولیه آن..... ۷۹
- شکل ۳-۱۵ طیف مقایسه ای کمپلکس $\text{Ni(BNMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و مواد اولیه آن..... ۷۹
- شکل ۳-۱۶ طیف مقایسه ای کمپلکس $\text{Co(CNMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و مواد اولیه آن..... ۸۰
- شکل ۳-۱۷ طیف مقایسه ای کمپلکس $\text{Cu (CNMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و مواد اولیه آن..... ۸۱
- شکل ۳-۱۸ طیف مقایسه ای کمپلکس $\text{Ni (CNMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و مواد اولیه آن..... ۸۱
- شکل ۳-۱۹ طیف مقایسه ای کمپلکس $\text{Co(MNMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و مواد اولیه آن..... ۸۲
- شکل ۳-۲۰ طیف مقایسه ای کمپلکس $\text{Cu (MNMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و مواد اولیه آن..... ۸۳
- شکل ۳-۲۱ طیف مقایسه ای کمپلکس $\text{Ni(MNMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ و مواد اولیه آن..... ۸۳
- شکل ۳-۲۲ جذب اتمی مربوط به کمپلکس $\text{Cu(BNMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ۸۷
- شکل ۳-۲۳ جذب اتمی مربوط به کمپلکس $\text{Co(CNMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ۸۷
- شکل ۳-۲۴ جذب اتمی مربوط به کمپلکس $\text{Ni(BNMP)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ۸۷
- شکل ۳-۲۵ ساختار کمپلکس $[(\text{tim})\text{Co}]^{2+}$ ۹۱
- شکل ۳-۲۶ ولتامتری چرخه ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با کمپلکس اکوا بیس (۴- کلرو -۲-((۴- نیتروفنیل ایمینو) متیل) فنول) کبالت (II)، در pH ۴ (بافراستات)..... ۹۲

- شکل ۳-۲۷ ولتامتری چرخه ای الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با کمپلکس اکوا بیس (۴-کلرو-۲-((۴-نیتروفنیل ایمینو) متیل) فنول) کبالت (II) در pH ۷ (بافر فسفات)..... ۹۲
- شکل ۳-۲۸ اثر کاتالیستی ترکیب را در مجاورت مقادیر مختلف اکسیژن در pH=۷ (بافر فسفات)..... ۹۳
- شکل ۳-۲۹ اثر pH را در احیای الکتروکاتالیکی اکسیژن..... ۹۴
- داده های طیفی..... ۹۵

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ جابه جایی باندهای جذب در اولین باندهای جذب الکترونی	۲۸
جدول ۱-۳ روشهای سنتزی قابل اجرا برای شیف بازهای مورد بررسی	۵۱
جدول ۲-۳ راندمان حاصل از شیف بازهای سنتزی با روش های مختلف	۵۱
جدول ۳-۳ مهمترین خواص فیزیکی شیف بازهای سنتز شده	۵۸
جدول ۳-۴ تعدادی از باندهای جذب مهم NMP	۶۱
جدول ۳-۵ تعدادی از باندهای جذب مهم BNMP	۶۲
جدول ۳-۶ تعدادی از باندهای جذب مهم CNMP	۶۴
جدول ۳-۷ تعدادی از باندهای جذب مهم MNMP	۶۵
جدول ۳-۸ باندهای جذب مربوط به شیف بازهای سنتز شده در محلول 10^{-4} مولار DMSO	۷۰
جدول ۳-۹ باندهای جذب مربوط به شیف بازهای سنتز شده در محلول 5×10^{-3} مولار DMSO	۷۱
جدول ۳-۱۰ باندهای جذب مربوط به شیف بازهای سنتز شده در محلول 10^{-4} مولار کلروفرم	۷۱
جدول ۳-۱۱ باندهای جذب مربوط به شیف بازهای سنتز شده در محلول 5×10^{-3} مولار کلروفرم	۷۱
جدول ۳-۱۲ برخی از خصوصیات فیزیکی مربوط به کمپلکس های سنتز شده	۷۵
جدول ۳-۱۳ نمونه ای از ارتعاشات مهم مربوط به شیف باز ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (NMP) و کمپلکسهای مربوطه اش	۷۶
جدول ۳-۱۴ نمونه ای از ارتعاشات مهم مربوط به شیف باز ۴- برومو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (BNMP) و کمپلکسهای مربوطه اش	۷۸
جدول ۳-۱۵ نمونه ای از ارتعاشات مهم مربوط به شیف باز ۴- کلرو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (CNMP) و کمپلکسهای مربوطه اش	۸۰

جدول ۱۶-۳ نمونه ای از ارتعاشات مهم مربوط به شیفت باز ۵- متوکسی ۲- (۴- نیترو فنیل ایمنو) متیل	
فنول (MNMP) و کمپلکسهای مربوطه اش.....	۸۲
جدول ۱۷-۳ باندهای جذبی مربوط به کمپلکس های سنتز شده در محلول 10^{-4} مولار DMSO.....	۸۵
جدول ۱۸-۳ باندهای جذبی مربوط به کمپلکس های سنتز شده در محلول 5×10^{-3} مولار DMSO.....	۸۶
جدول ۱۹-۳ نتایج حاصل از بررسی های هدایت سنجی کمپلکس های سنتز شده.....	۸۸
جدول ۲۰-۳ نتایج آنالیز عنصری کمپلکس $(Co(BNMP)_2 \cdot H_2O)$	۸۸

Abbreviations

MCPBA	meta Chloroperoxybenzoic acid
PhIO	Iodosylbenzene
NaOCl	sodium hypochlorite
MAO	Methylaluminoxane
NMP	2-((4-nitrophenylimino)methyl)phenol
BNMP	4-bromo-2-((4-nitrophenylimino)methyl)phenol
CNMP	4-chloro-2-((4-nitrophenylimino)methyl)phenol
MNMP	5-methoxy-2-((4-nitrophenylimino)methyl)phenol
DMSO	Dimethylsulfoxide
DMF	N,N-dimethylformamide
tim	2,3,9,10-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-1,3,8,10-tetraene
s	Strong
w	Weak
m	medium
b	broad

چکیده

شیف بازها به عنوان دسته مهمی از ترکیبات آلی محسوب می شوند؛ که کاربرد وسیعی در بیولوژی دارند. وجود این کاربرد وسیع شیف بازها، سنتز کمپلکس های آن را پراهمیت ساخته است. کمپلکس های فلزات واسطه شیف باز ها یکی از موضوعاتی است که مطالعات زیادی به خود اختصاص داده است. چراکه این کمپلکس ها در زمینه های تجزیه ای و پزشکی کاربرد فراوانی دارند.

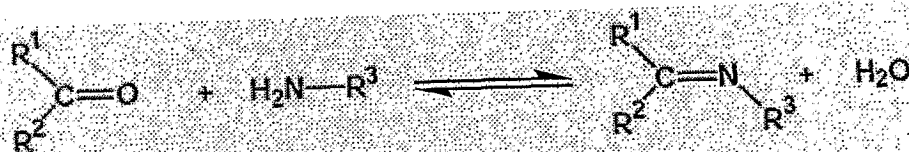
در این کار پژوهشی سه دسته از کمپلکس های تک هسته ای شیف باز های جدید ارائه شده است. شیف بازهای جدید که در این کمپلکس ها به عنوان لیگاند مورد استفاده قرار گرفته اند، از واکنش تراکمی ۴- نیترو آنیلین و سالیسیل آلدهید و مشتقات آن (شامل ۵- برومو سالیسیل آلدهید، ۵- کلرو سالیسیل آلدهید و ۴- متوکسی سالیسیل آلدهید)، بدست آمده اند. سنتز این شیف بازها، با روش های مختلفی انجام گرفته و خصوصیات آنها مورد بحث و بررسی واقع شده است. در سنتز این شیف باز ها اثر استخلاف های مختلف روی آلدهید و آمین در واکنش پذیری آن ها، برای سنتز شیف باز مربوطه، مورد بحث قرار گرفته است. مطالعات اسپکتروسکوپی این ترکیبات وجود پیوند هیدروژنی درون ملکولی، را در ساختار آنها به اثبات می رساند. مطالعه پیوند هیدروژنی درون ملکولی بسیار جالب توجه است؛ چرا که باعث پایداری ساختاری و ترمودینامیکی ترکیبات مورد بررسی می گردد. واکنش شیف باز های سنتز شده با هسته های فلزی مختلف منجر به تشکیل کمپلکس های تک هسته ای می گردد. از تکنیک های $^{13}\text{CNMR}$ ، $^1\text{HNMR}$ ، FT-IR ، هدایت سنجی، آنالیز عنصری، اسپکتروسکوپی UV/Vis و جذب اتمی برای بررسی و شناسایی ترکیبات سنتز شده، استفاده شده است.

فصل اول

مقدمه

۱-۱ تاریخچه و کشف

از واکنش تراکمی آلدهید یا کتون با آمین نوع اول، ایمین ها ساخته می شوند؛ این واکنش با آزاد شدن یک ملکول آب همراه است (معادله ۱-۱). اگر آمین به کار رفته برای این واکنش، آمونیاک باشد ($R^3=H$)، در این صورت ایمین به دست آمده ناپایدار است. درحالی که هرگاه آمین به کار رفته برای این واکنش، یک آمین آروماتیک باشد، در این حالت محصول ایمینی بسیار پایدار و قابل جداسازی است. ترکیبات کربونیلی نیز نسبت به آمین ها واکنش پذیری متفاوتی از خود نشان می دهند؛ بعضی از آنها سریعاً وارد واکنش می شوند و تولید ترکیبات پایدار می کنند و تعادل



$R^1, R^2, R^3 = H, \text{ alkyl or aryl}$

معادله ۱-۱ واکنش تراکمی گروه کربونیل با آمین نوع اول

را به سمت رفت جابه جا می کنند؛ برخی دیگر واکنش شان کند بوده و برای پیش برد واکنش باید آب را از محیط عمل خارج کرد؛ تا تعادل به سمت رفت جابه جا گردد.^۱

این نوع ترکیبات که دارای گروه آزومتین ($RC=N-$) در ساختار خود هستند، شیف باز نامیده می شوند. اتم نیتروژن در ساختار شیف بازها دارای یک جفت الکترون غیر پیوندی است؛ و می تواند به عنوان یک باز لوئیس عمل کند؛ و با یون های فلزات واسطه تشکیل کمپلکس دهد.

ترکیب شیف باز برای اولین بار در سال ۱۸۴۰ از واکنش استات مس (II) با سالیسیل آلدهید و آمین، توسط Etling، سنتز شد. محصول این واکنش ترکیب جامد سبز تیره ای بود که بنام بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) نامگذاری شد. در سال ۱۸۶۹، Schiff، مشتقات آریل و فنیل این ترکیب را، سنتز کرد؛ او ثابت کرد که نسبت استوکیومتری فلز به لیگاند ۲:۱ است؛ در این کار، شیف روش سنتزی مهم تهیه کمپلکس های فلزی سالیسیل آلدهید با آمین های نوع اول را، کشف کرد و به همین ترتیب کمپلکس های دیگری از تراکم آورده با سالیسیل آلدهید،

بدست آورد. در سال ۱۸۹۹، Delepine، کمپلکس‌های دیگری از همین نوع را (با بنزیل و متیل R) در حلال الکل تهیه و استوکیومتری ۲:۱ (نسبت استوکیومتری فلز به لیگاند) را در ساختار آنها، بدست آورد. بعد از یک دوره نسبتاً غیر فعال، تهیه کمپلکس‌های شیف باز توسط Pfeiffer و همکارانش در سال ۱۹۳۱، مجدداً آغاز شد. در همین سال Sokol و Dubsky کمپلکس‌های [N و N- بیس (سالیسیلیدن) اتیلن دی آمینو] مس (II) و نیکل (II) را تهیه، جداسازی و شناسایی کردند. از سال ۱۹۳۱ تا ۱۹۴۲، Pfeiffer و همکارانش در یک سری مطالعات کلاسیک، انواع مختلفی از کمپلکس‌های شیف باز سالیسیل آلدئید و مشتقات آن را، تهیه و شناسایی کردند.^۲ در دو دهه اخیر انواع زیادی از شیف بازهای مشتق شده از سالیسیل آلدئید، سنتز و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.^{۱۱-۳} تأثیر استخلافهای الکترون دهنده و الکترون کشنده و فعالیت شیمیایی سالیسیل آلدئید هنگام تشکیل شیف باز، و همچنین تأثیر آن بر رفتار الکترونی فلز مرکزی کمپلکس، از جمله مواردی است که در مطالعات بر آنها تأکید شده است.^{۱۲} با وجود آنکه از کشف و سنتز شیف بازها بیش از یک قرن می‌گذرد؛ ولی بررسی منابع بیانگر این واقعیت است که تحقیقات در زمینه سنتز شیف بازهای جدید از نوع متقارن و نامتقارن و نیز بررسی خواص آنها از اوایل دهه هفتاد تاکنون از شدت بیشتری برخوردار بوده است.

شیف بازها به طور وسیعی در شیمی کوئوردیناسیون به کار گرفته می‌شوند؛ چرا که سنتز آنها فوق العاده سریع و راحت صورت می‌گیرد و خصوصیات فضایی و الکترونی آنها قابل کنترل و تنظیم است و از طرف دیگر این لیگاند ها در حلال‌های متداول آلی، انحلال پذیرند.^{۱۳} یکی دیگر از دلایل کاربرد وسیع این ترکیبات در شیمی کوئوردیناسیون، این است که لیگاند های شیف باز در حالت جامد، خصوصیات فوتوکرومیسم و ترموکرومیسم از خود نشان می‌دهند.^{۱۴} از طرف دیگر، کمپلکس‌های شیف بازها، کاربردهای بیولوژیکی گسترده ای دارند که از میان آنها میتوان به کاربرد آنها در درمان سرطان، به عنوان آنتی باکتری، به عنوان آنتی ویروس و به عنوان آنتی قارچ، اشاره کرد.^{۱۵}

۱-۲ سنتز شیف بازها

واکنش بین ترکیب کربونیلی و آمین، معمولاً با رفلاکس آنها در یک حلال مطلق (مانند اتانول) صورت می‌گیرد. آب حاصل از واکنش ممکن است باعث هیدرولیز شیف باز شود که این امر محدودیت زیادی ایجاد می‌کند؛ که در