

دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده‌ی علوم

گروه آموزشی شیمی

پایان‌نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد
در رشته‌ی شیمی گرایش شیمی معدنی

عنوان:

« تهیه، شناسایی و مطالعه کئوردیناسیون لیگاند شیف باز جدید دارای گروه عاملی
الکلی با برخی از عناصر واسطه»

استاد (اساتید) راهنما:

دکتر مرجان عابدی

استاد (اساتید) مشاور:

دکتر امیرناصر شمخالی

پژوهشگر:

بهرام سلامتی خیاوی

شهریور ۱۳۹۶

نام خانوادگی دانشجو: سلامتی خیاوی		نام: بهرام	
عنوان پایان نامه:			
« تهیه، شناسایی و مطالعه کئوردیناسیون لیگاند شیف باز جدید دارای گروه عاملی الکی با برخی از عناصر واسطه»			
استاد (اساتید) راهنما: دکتر مرجان عابدی			
استاد (اساتید) مشاور: دکتر امیرناصر شمخالی			
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد		رشته: شیمی	
گرایش: شیمی معدنی		دانشگاه: محقق اردبیلی	
دانشکده: علوم		تاریخ دفاع: ۱۳۹۶/۶/۲۱	
		تعداد صفحات: ۱۰۴	
چکیده:			
<p>در این کار پژوهشی لیگاند شیف باز « ۱، ۳- بیس (۲- هیدروکسی نفتالن ۱- یل) متیلن آمینوفنوکسی) پروپان ۲- آل « (H₂L) از واکنش شیمیایی تراکمی دی آمین « ۱ و ۳- بیس (اورتوآمینوفنوکسی)، ۲- پروپانول» و « ۲- هیدروکسی نفتالدهید» به دست آمد. این لیگاند پتانسیل کئوردینه شدن با هفت اتم دهنده را دارد و می تواند سیستم N₂O₅ را برای فلزات فراهم سازد. واکنش نمکهای استات با لیگاند H₂L منجر به تشکیل کمپلکس های دوهسته ای و ماکروسیکلی فلزی (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) شد. لیگاند تهیه شده و کمپلکس های آن با تعیین دمای ذوب و روشهای طیف بینی FT-IR، ¹Hnmr، uv-vis، mass و آنالیز عنصری مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. بر اساس این مطالعات کاتیونهای کبالت (II) در Co₃L₂(OAc)₂·2CH₃CN·H₂O و نیز کاتیونهای مس (II) در Cu₃L₃·4CH₃CN·5H₂O در محیط کئوردیناسی چهاروجهی واپیچیده و کاتیون های نیکل (II) در Ni₂L(OAc)₂·CH₃CN·2.5H₂O در محیط کئوردیناسی هشت وجهی واپیچیده قرار گرفته اند.</p>			
کلید واژه ها: ۲- هیدروکسی نفتالدهید، شیف باز، کمپلکس ها، لیگاند هفت دندانه			

فهرست مطالب

شماره و عنوان مطالب	صفحه
---------------------	------

فصل اول: شیف بازها، تاریخچه و معرفی

۱-۱- مقدمه	۱
۱-۲- تاریخچه ای مختصر از تولید شیف بازها	۱
۱-۳- انواع شیف بازها، تعداد اتم های دهنده	۶
۱-۴- شیف بازهای متقارن و نامتقارن	۱۲
۱-۵- مکانیسم کلی تولید شیف بازها	۱۴
۱-۶- تولید کمپلکسهای شیف باز، نمک های فلزی	۱۵
۱-۷- نمک های مناسب برای تولید کمپلکس های شیف باز	۱۶
۱-۸- اهمیت و کاربرد شیف بازها و کمپلکس های آنها	۱۸
۱-۹- هدف پروژه	۲۶

فصل دوم: بخش تجربی، در آزمایشگاه

۲-۱- مواد به کار رفته	۲۸
۲-۲- دستگاه ها و تجهیزات به کار رفته	۲۹
۲-۳- تهیه مواد	۳۰
۳-۱-۲-۱- تهیه «۳، ۱- بیس (اورتونیترنوفنوکسی) پروپان ۲-ال»	۳۰
۳-۲-۲- تهیه «۳، ۱- بیس (اورتوآمینوفنوکسی) پروپان ۲-ال»	۳۰
۳-۳-۲- تهیه لیگاند شیف باز جدید H_2L	۳۱
۳-۴-۲- تهیه کمپلکس های فلزی با لیگاند H_2L	۳۱
۱-۴-۳-۲- تهیه کمپلکس منگنز	۳۱
۲-۴-۳-۲- تهیه کمپلکس کبالت	۳۱
۳-۴-۳-۲- تهیه کمپلکس نیکل	۳۱
۴-۴-۳-۲- تهیه کمپلکس مس	۳۲
۵-۴-۳-۲- تهیه کمپلکس روی	۳۲

فصل سوم: تحلیل یافته های پژوهش

- ۳-۱-۱- پیش لیگاند، لیگاند و کمپلکس ها.....۳۵
- ۳-۱-۱-۱- ترکیب «۳,۱- بیس (اورتونیتروفنوکیسی) پروپان ۲-أل».....۳۵
- ۳-۱-۲- ترکیب «۳,۱- بیس (اورتوآمینوفنوکیسی) پروپان ۲-أل».....۳۷
- ۳-۱-۳- لیگاند شیف باز جدید H_2L
- ۳-۱-۳-۱- «۳,۱- بیس (۲- هیدروکسی نفتالن ۱- یل) متیلن آمینوفنوکیسی پروپان ۲-أل».....۴۳
- ۳-۱-۳-۲- کمپلکس های تولید شده با شیف باز جدید
- ۳-۱-۴-۱- تحلیل داده های طیفی کمپلکس ها.....۵۶
- ۳-۱-۴-۲- تعیین ساختار کمپلکس ها.....۷۷
- ۳-۲- پیشنهادهای پیش روی پژوهش های آینده.....۸۰
- ۸۱- منابع
- پ- فهرست شکل ها.....
- ج- فهرست شماها (معادلات واکنشهای شیمیایی).....
- ج- فهرست جداول.....
- ج- جدول علائم اختصاری.....

فهرست شکل ها

شماره و عنوان	صفحه
۱-۱- ساختار اولین کمپلکس شیف باز تولید شده	۲
۲-۱- ساختار کمپلکس های سوکول - دابسکی	۴
۳-۱- مشتقات استخلافی سالیسیل آلدهید	۴
۴-۱- اورتو آمینوبنز آلدهید	۴
۵-۱- ۲- پیروول کربالدهید	۵
۱- کمپلکس مس(II) با لیگاند شیف باز متقارن $Cu(acac)_2en$	۵
۷-۱- کمپلکس مس(II) سالیسیل آلدوکسیمات	۷
۸-۱- لیگاند $Rphsal$	۷
۹-۱- سالن و سه شیف باز نوع سالی	۸
۱۰-۱- لیگاند پنج دندانه ای N_2O_2S	۹
۱۱-۱- لیگاند پنج دندانه ای N_2O_3	۹
۱۲-۱- لیگاند شش دندانه ای	۱۰
۱۳-۱- لیگاند شش دندانه ای	۱۰
۱۴-۱- لیگاند هشت دندانه ای	۱۰
۱۵-۱- کمپلکس دوهسته ای با لیگاند هشت دندانه ای	۱۱
۱۶-۱- لیگاند یازده دندانه ای	۱۱
۱۷-۱- کمپلکس چهار هسته ای مس با لیگاند یازده دندانه ای $N_{10}O$	۱۲
۱۸-۱- N, N' - بیس (۴-اکسو ۲-پنتیلیدین) اتان ۱, ۲-دی آمین	۱۲
۱۹-۱- $R=R'$ و موقعیت استخلافی یکسان، شیف باز سالی متقارن	
$R \neq R'$ و یا موقعیت استخلافی متفاوت، شیف باز سالی نامتقارن	۱۳
۲۰-۱- کمپلکس فلزی سالن و یونهای آمید و کلرید	۱۷
۲۱-۱- مسیرهای واکنش نمکهای فلزی مختلف با یک لیگاند شیف باز برای تولید کمپلکس شیف باز	۱۸
۲۲-۱- یک کمپلکس شیف باز به عنوان یک SMM	۲۰
۲۳-۱- کاتالیزگر نیووری	۲۲
۲۴-۱- کاتالیزگر یاکوبسن با دو مرکز کایرال	۲۲
۲۵-۱- کمپلکس شیف باز ضد قارچ	۲۳

۲۴..... لیگاند شیف باز LH موجود در سه کمپلکس روی

۲۵..... لیگاند شیف باز و کمپلکس آن با نیکل (II)

۲۶ ساختار لیگاند H_2L ۱-۲۸
۳۶ طیف FT-IR مولکول ۱,۳- بیس (۲- نیترو فنوکسی) پروپان ۲- ال ۱-۳
۳۸ طیف FT-IR مولکول ۱,۳- بیس (۲- آمینو فنوکسی) پروپان ۲- ال ۲-۳
۳۹ طیف 1H NMR مولکول ۱,۳- بیس (۲- آمینو فنوکسی) پروپان ۲- ال ۳-۳
۴۰ بخش آروماتیک طیف 1H NMR مولکول ۱,۳- بیس (۲- آمینو فنوکسی) پروپان ۲- ال ۴-۳
۴۱ بخش آلیفاتیک طیف 1H NMR مولکول ۱,۳- بیس (۲- آمینو فنوکسی) پروپان ۲- ال ۵-۳
۳۹ طیف جرمی مولکول ۱,۳- بیس (۲- آمینو فنوکسی) پروپان ۲- ال با انرژی ۷۰ eV ۶-۳
۴۴ طیف فرورسرخ لیگاند H_2L ۷-۳
۴۵ انواع پروتون موجود در لیگاند متقارن H_2L ۸-۳
۴۷ طیف 1H NMR لیگاند شیف باز H_2L ۹-۳
۴۸ بخش آلیفاتیک طیف 1H NMR لیگاند ۱۰-۳
۴۸ بخش آروماتیک و پروتون ایمین طیف 1H NMR لیگاند ۱۱-۳
۴۹ پیک پروتونهای فنل در طیف 1H NMR لیگاند H_2L ۱۲-۳
۵۰ طیف جرمی لیگاند H_2L با انرژی ۷۰ eV ۱۳-۳
۵۱ ایزومر هندسی Z-Z لیگاند شیف باز H_2L ۱۴-۳
۵۲ ایزومر هندسی E-E لیگاند شیف باز H_2L ۱۵-۳
۵۳ ایزومر هندسی E-Z لیگاند شیف باز H_2L ۱۶-۳
۵۴ طیف DRS لیگاند H_2L ۱۷-۳
۵۵ طیف مرئی- فرابنفش محلول لیگاند H_2L در دی کلرومتان ۱۸-۳
۵۸ طیف فرورسرخ کمپلکس کبالت ۱۹-۳
۵۹ طیف فرورسرخ کمپلکس مس ۲۰-۳
۶۰ طیف فرورسرخ کمپلکس روی ۲۱-۳
۶۱ طیف فرورسرخ کمپلکس منگنز ۲۲-۳
۶۲ طیف فرورسرخ کمپلکس نیکل ۲۳-۳
۶۳ انواع پروتون کمپلکس روی ۲۴-۳
۶۴ طیف 1H NMR کمپلکس روی ۲۵-۳
۶۵ بخش آلیفاتیک طیف 1H NMR کمپلکس روی ۲۶-۳
۶۶ بخش آروماتیک طیف 1H NMR کمپلکس روی ۲۷-۳
۶۸ طیف مرئی- فرابنفش در حالت جامد کمپلکس منگنز ۲۸-۳
۶۸ طیف مرئی- فرابنفش در حالت محلول کمپلکس منگنز ۲۹-۳
۶۹ طیف مرئی- فرابنفش در حالت جامد کمپلکس کبالت ۳۰-۳

- ۳-۳۱- طیف مرئی- فرابنفش در حالت محلول کمپلکس کبالت ۶۹
- ۳-۳۲- طیف مرئی- فرابنفش در حالت جامد کمپلکس نیکل ۷۰
- ۳-۳۳- طیف مرئی- فرابنفش در حالت محلول کمپلکس نیکل ۷۰
- ۳-۳۴- طیف مرئی- فرابنفش در حالت جامد کمپلکس مس ۷۱
- ۳-۳۵- طیف مرئی- فرابنفش در حالت محلول کمپلکس مس ۷۱
- ۳-۳۶- طیف مرئی- فرابنفش در حالت جامد کمپلکس روی ۷۲
- ۳-۳۷- طیف مرئی- فرابنفش در حالت محلول کمپلکس روی ۷۲
- ۳-۳۸- مقایسه طیف مرئی- فرابنفش در حالت محلول کمپلکس منگنز و لیگاند آزاد ۷۳
- ۳-۳۹- مقایسه طیف مرئی- فرابنفش در حالت محلول کمپلکس کبالت و لیگاند آزاد ۷۴
- ۳-۴۰- مقایسه طیف مرئی- فرابنفش در حالت محلول کمپلکس نیکل و لیگاند آزاد ۷۴
- ۳-۴۱- مقایسه طیف مرئی- فرابنفش در حالت محلول کمپلکس مس و لیگاند آزاد ۷۵
- ۳-۴۲- مقایسه طیف مرئی- فرابنفش در حالت محلول کمپلکس روی و لیگاند آزاد ۷۶
- ۳-۴۳- مقایسه طیف مرئی- فرابنفش در حالت محلول کمپلکس ها و لیگاند آزاد ۷۷
- ۳-۴۴- ناحیه فروسرخ نزدیک در طیف DRS کمپلکس کبالت ۷۸
- ۳-۴۵- ناحیه فروسرخ نزدیک در طیف DRS کمپلکس مس ۷۹
- ۳-۴۶- ناحیه فروسرخ نزدیک در طیف DRS کمپلکس نیکل ۷۹

فهرست شماها

شماره و عنوان	صفحه
۱-۱- واکنش تولید اولین کمپلکس شیف باز	۲
۲-۱- سنتز کمپلکس با روش «الگو- واکنش» توسط بوش	۵
۳-۱- تهیه ایمین ساده	۶
۴-۱- تهیه شیف باز از ویتامین B ₆	۸
۵-۱- تهیه اولین شیف باز متقارن	۱۲
۶-۱- اکسایش آمین به آمید	۱۳
۷-۱- تشکیل دی آمین نامتقارن	۱۳
۸-۱- تشکیل شیف باز نامتقارن	۱۴
۹-۱- واکنش دی کتون با دی آمین	۱۴
۱۰-۱- اکسایش عامل آمینی شیف باز به ایمین و تولید شیف باز بزرگتر	۱۴
۱۱-۱- مکانیسم تولید شیف باز	۱۴
۱۲-۱- کاتالیز نوبوری	۲۱
۱۳-۱- تولید کاتالیزگر نوبوری	۲۱
۱-۳- تهیه مولکول دی نیترو	۳۵
۲-۳- تهیه مولکول دی آمین	۳۷
۳-۳- تهیه H ₂ L	۴۳
۴-۳- تهیه کمپلکس با شیف باز H ₂ L	۵۶

فهرست جداول

شماره	عنوان	صفحه
۱-۲	مواد به کار رفته	۲۸
۲-۲	ویژگیهای فیزیکی لیگاند H ₂ L و کمپلکس های دارای این لیگاند	۳۳
۱-۳	تجزیه عنصری لیگاند به نقل از گزارش اصلی در جدول ۲-۳	۴۶
۳-۲	آنالیز عنصری لیگاند و کمپلکس های تهیه شده در این پژوهش	۵۶
۳-۳	فرمول شیمیایی کمپلکس ها	۵۷
۳-۴	مقایسه فرکانس ارتعاش کششی پیوند «C=N» در طیف فروسرخ	۶۳

جدول علائم اختصاری

علامت	مفهوم یا توضیح
-ph	فنیل ($-C_6H_5$)
1H -NMR	طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن سبک (پروتیم)
acac	لیگاند دو دندانه ای استیل استاتو
DFT	نظریه عامل چگالی
DMF	دی متیل فرماید
DMSO- D_6	دی متیل سولفوکسید-هگزادوتره
en	لیگاند دو دندانه ای اتیلن دی آمین
M	مولاریته یا مول بر لیتر
Mass	جرم (طیف سنجی جرمی)
MLCT	انتقال بار از فلز به لیگاند
MRI	تصویر سازی از اعضای داخلی بدن با تشدید مغناطیسی
NLO	خاصیت نوری غیرخطی (درجه دوم)
NMR	طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته
ppm	یک میلیونوم (واحد تغییر قدرت میدان مغناطیسی در NMR)
PET	فرایند انتقال الکترون همراه با از دست دادن فوتون
Rphsal	۴-۲R-- [(۲- پیریدین-۲-یل) هیدرازونو) متیل] فنل
Salen	N^1, N - بیس (سالیسیلیدین) اتان ۱,۲- دی آمین
Salophen	N^1, N - بیس (سالیسیلیدین) بنزن ۱,۲- دی آمین
Salpn	N^1, N - بیس (سالیسیلیدین) پروپان ۱,۳- دی آمین
Saltmen	۱,۱,۲,۲- تترا متیل- N^1, N - بیس (سالیسیلیدین) اتان ۱,۲- دی آمین
SMM	مولکول مغناطیسی منفرد
THF	تتراهیدروفوران
Uv-vis	ناحیه مرئی- فرابنفش امواج الکترومغناطیسی

فصل اول:

شيف بازها

تاريخچه و معرفى

۱-۱- مقدمه

شیمی فلزات واسطه ارتباط وسیعی با شیمی ترکیبات کوئوردیناسیون دارد. این ترکیبات که به کمپلکس‌ها نیز موسومند، نقش بسیار مهمی در زندگی امروزی ما دارند. مطالعه و بررسی آن‌ها برای درک مفاهیم پیوند شیمیایی و آگاهی یافتن از قواعد و قوانین حاکم بر شیمی معدنی و فراگیری آن نقش به‌سزایی دارد. علاوه بر اهمیت کاربردی اقتصادی، این ترکیبات از نقطه نظر بررسی‌های نظری نیز دارای اهمیت زیادی هستند. برای سالیان دراز کمپلکس‌ها فقط مورد توجه شیمیدانان نظری و معدنی بودند اما امروزه کاربرد مهم این ترکیبات بخصوص در زمینه درک فرآیندهای زیستی مشخص شده است. [۱]

از آن جایی که ماده زنده، بر خلاف دنیای ساده و کم تحرک مواد معدنی، برساختارهای پیچیده سلولی استوار است که با برقرار داشتن جریان مداوم غذایی و انرژی، در حالت‌های غیر تعادلی نگه داشته می‌شود، نقش زیستی ترکیبات و یون‌های معدنی اغلب در ارتباط با این جریان‌ها و ایجاد استحکام در ساختار سلولی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۲].

تعیین تاریخ دقیق کشف اولین ترکیب کمپلکس از فلزها، کار دشواری است. شاید نخستین ترکیب کمپلکسی که در تاریخ ثبت شده است کمپلکسی به نام «آبی پروس» (Prussian blue) باشد، این ترکیب در آغاز سده نوزدهم توسط دیسباخ (Diesbach) تهیه شد [۳]. از آن پس، یون‌های فلزی و به ویژه کاتیون‌های واسطه و تولید ترکیبات کمپلکس مورد توجه بیشتری قرار گرفت و تولید اینگونه ترکیبات رونق یافت.

یون‌های فلزی علاوه بر نقشی که در دینامیک فرآیند بیولوژیکی و پایدار کردن صورتبندی‌های مولکول‌های زیستی بزرگ ایفا می‌کنند به صورت مواد معدنی بلورین و یا مواد بی شکل به عنوان مواد ساختمانی در بسیاری از موجودات زنده نیز اهمیت دارند. در بین کمپلکس‌های یون‌های فلزی بی شک یکی از مهمترین نوع این کمپلکس‌ها، ترکیبات دارای لیگاند شیف باز می‌باشند.

۱-۲- تاریخچه ای مختصر از تولید شیف بازها

از واکنش تراکمی بین یک ترکیب دارای گروه کربونیل، که به طور معمول یک آلدهید یا یک کتون ساده و یا استخلاف شده می‌باشد، با آمین‌های نوع اول ترکیب‌های ایمینی حاصل می‌شوند، که با توجه به مطالعات دانشمند آلمانی پروفیسور هوگو شیف^۱ بر روی این ترکیب‌ها، به شیف باز شهرت یافته‌اند.

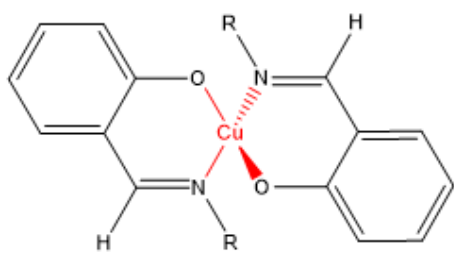
1- Hugo Schiff

امروزه بیش از یک قرن از انتشار اولین گزارش در مورد سنتز شیف باز می‌گذرد. اولین کمپلکس شیف باز با نام بیس(سالیسیل آلدیمینو) مس(II) توسط یورگنسن²، ورنر³ و اتلینگ⁴ ساخته شد. این ترکیب سبز رنگ از واکنش مس(II) استات با سالیسیل آلدهید و یک آمین نوع اول بدست آمد.[۴]



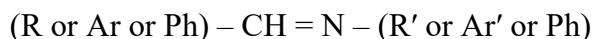
شماي ۱-۱: واکنش تولید اولین کمپلکس شیف باز

ساختار این کمپلکس در شکل ۱-۱ نمایش داده شده است.



شکل ۱-۱: ساختار اولین کمپلکس شیف باز تولید شده

مشتقات $\text{R} = \text{Ph or Ar}$ این کمپلکس در سال ۱۸۶۹ توسط هوگو شیف جداسازی شدند. همچنین نسبت استوکیومتری مس به لیگاند در این ترکیب ها، یک به دو تعیین شد. شیف همچنین کمپلکس‌های دیگری را از تراکم اوره با سالیسیل آلدهید به دست آورد و فعالیت‌های بعدی وی در جهت توسعه و شناخت بیشتر چنین ترکیباتی موجب شد تا امروزه به یادبود ایشان و گرمی داشتن فعالیت‌های علمی که در این زمینه انجام داده اند، لیگاندهای ایمینی که ساختار کلی زیر را دارند شیف باز نامیده شوند.



البته قبل از این، آقای شیف با مطالعه واکنش آنیلین‌ها با آلدهیدهای مثل استالدهید، والرالدهید، سینامالدهید و بنزالدهید در سال ۱۸۶۴ به وجود ایمین‌ها پی برده و اولین مقاله خود در زمینه شیف بازها را با عنوان "سری جدید بازهای آلی" به دست چاپ سپرده بود. همچنین، هوگو شیف روشی ویژه برای تشخیص آلدهیدها و تعیین وجود آنها در بافتهای زنده ابداع نمود که به تست شیف مشهور است و هنوز هم در

آزمایشگاههای شیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد.[۵]

Hugo Schiff

From Wikipedia, the free encyclopedia

Jump to: [navigation](#), [search](#)

Hugo Schiff



Hugo Schiff

Born 26 April 1834
[Frankfurt, Germany](#)

Died 8 September 1915 (aged 81)
[Florence, Italy](#)

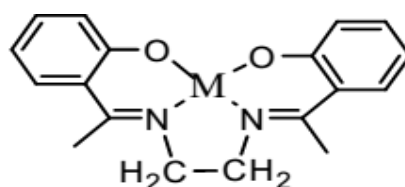
Institutions [University of Pisa](#)
[Museo di Storia Naturale di Firenze](#)
[University of Turin](#)

Alma mater [University of Göttingen](#)

Doctoral advisor [Friedrich Wöhler](#)

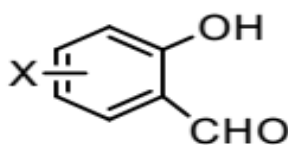
مقارن با هوگو شیف، دلپین⁵ در ۱۸۹۹ نشان داد که نسبت استوکیومتری فلز به لیگاند در کمپلکسهای تهیه شده از واکنش سالیسیل آلدهید و یک آمین نوع اول با نمک استات یک فلز واسطه دوظرفیتی، همان گونه که در شمای ۱-۱ نمایش داده شده است و هوگو شیف برای فلز مس آن را تعیین کرده بود، ۱:۲ می باشد. وی در کارهای خود از اتانول به عنوان حلال استفاده کرد و موجب تسهیل واکنش گردید. [۶]

بعد از فوت شیف در ۱۹۱۵، تهیه شیف بازها و مطالعه آنها به نوعی دچار وقفه شد تا در ۱۹۳۱ فیفر⁶ و همکارانش کمپلکسهای جدیدی با لیگاندهای شیف باز تهیه کردند و همزمان سوکول⁷ و دابسکی⁸ کمپلکس مس(II) و نیکل(II) با ساختار شکل ۱-۲ را تهیه نمودند. [۷]

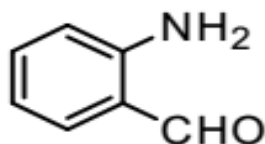


شکل ۱-۲: ساختار کمپلکس های سوکول - دابسکی

در طی یک دهه، فیفر و همکارانش، با تلاشی ستودنی، ترکیبات متنوعی از کمپلکسهای شیف باز بدست آمده از سالیسیل آلدهید و مشتقات استخلافی آن (شکل ۱-۳)، اورتوآمینوبنزآلدئید (شکل ۱-۴) و ۲- پیرول کربآلدئید (شکل ۱-۵) را تهیه کردند. [۸]

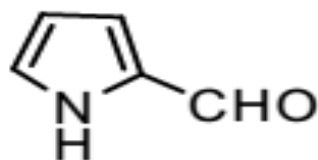


شکل ۱-۳: مشتقات استخلافی سالیسیل آلدهید



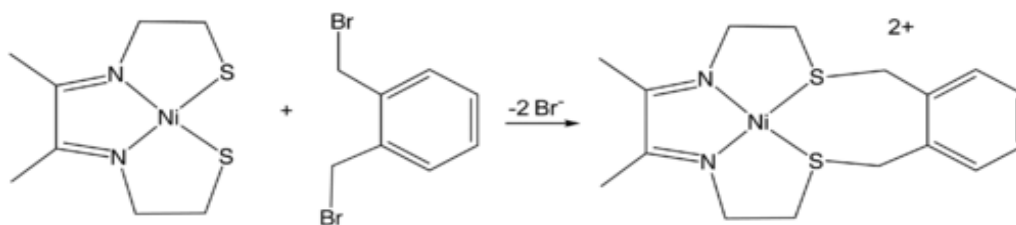
شکل ۱-۴: اورتوآمینوبنزآلدئید

5- Delepine 6- Pfeiffer 7- Sokol 8- Dubsy



شکل ۵-۱: ۲-پیرول کربآلدئید

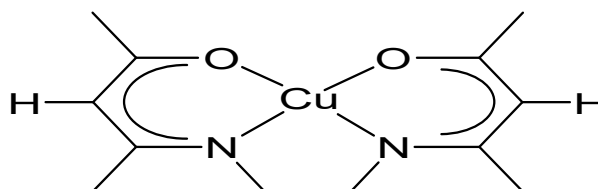
همچنین، ایشان به نقش یون فلزی در تشکیل کمپلکسها توجه نمودند و آن را با برنامه ریزی مورد مطالعه قرار دادند، و از آنجا که ایکهورن^۹ و لاتیف^{۱۰} در ۱۹۵۴ خود تراکمی اورتوآمینوبنزآلدئید را در حضور کاتیونهای دوظرفیتی واسطه ای بررسی نمودند اما قادر به جداسازی و شناسایی کمپلکسهای ماکروسیکلی درون مخلوط واکنش نشدند[۹]، اهمیت مطالعه نقش یونهای فلزی بیش از پیش نمایان شد. بنابراین اهمیت یون فلزی در سنتز این گونه ترکیبات مورد توجه قرار گرفت و منجر به جمع‌آوری اطلاعات کیفی در این زمینه شد. یکی از اولین نمونه‌ها در این زمینه، سنتز با روش «تمپلت»^{۱۱} بود (شمای ۱-۲) که توسط بوش^{۱۲} انجام شد.[۱۰]



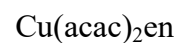
شمای ۱-۲: سنتز کمپلکس ماکروسیکلی با روش «تمپلت» توسط بوش

شاید خالی از لطف نباشد که به تهیه اولین کمپلکس شیف باز متقارن در سال ۱۸۸۹ توسط کامبس^{۱۳} اشاره

کنیم که در شکل ۶-۱ نشان داده شده است.[۱۱]



شکل ۱-۶: کمپلکس مس(II) با لیگاند شیف باز متقارن



9- Eichhorn 10- Latif 11- Template Reaction

12- Busch 13- Combes

مورگان¹⁴ و ماین اسمیت¹⁵ در ۱۹۲۵ کمپلکسهای دیگری مشابه با ساختار شکل ۱-۶ را تهیه

نمودند، [۱۲] در آن زمان تصور میشد که این کمپکسها از واکنش لیگاند آزاد شیف باز بیس (استیل- استون)

اتیلن دی ایمین با کاتیونهای فلزی تولید شده اند، اما مطالعات NMR در سال ۱۹۶۱ نشان داد که لیگاند آزاد

شیف باز به شکل انول ایمین نیست و به فرم بتا - کتو آمین (شکل ۱۸-۱) می باشد. [۱۳]

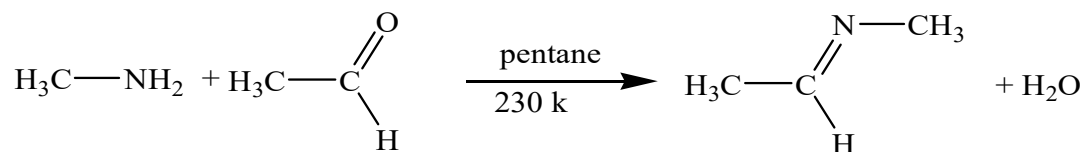
۳-۱- انواع شیف بازها، تعداد اتمهای دهنده

در تهیه شیف بازها، تعداد اتمهای دهنده اهمیت ویژه ای دارد و شیف بازها را با نام تعداد اتمهای دهنده

معرفی می کنند، نامهایی همچون N_2 , NO , NOS و غیره، تعداد اتمهای دهنده لیگاند شیف باز را مشخص می کنند.

(آ) لیگاند یک دندان ای ایمینی را، همان طوری که در شمای ۳-۱ نشان داده شده است، می توان از اتانال

و متیل آمین به دست آورد:



z- Isomer, main product

شمای ۳-۱: سنتز لیگاند «N-متیل، اتان آلدیمینو»

بدیهی است که می توان گروههای متیل را با آلکیل ها یا آریل های فاقد گروههای دهنده تعویض کرد. [۱۴]

(ب) برای تهیه لیگاند شیف باز دودندانه ای میتوان از سالیسیل آلدهید استفاده کرد واز یک آمین نوع اول

بهره برد (واکنش شمای ۱-۱)، در این صورت شیف باز NO تولید می شود. گروه وسیعی از شیف بازهای دو

دندان ای به عنوان لیگاندهایی که دارای گروههای دهنده N و O هستند، مورد استفاده قرار گرفته اند، با توجه

به اینکه اکسیژن، اغلب، در این ترکیبات به صورت OH- وجود دارد، این لیگاندها میتوانند به عنوان عامل کی

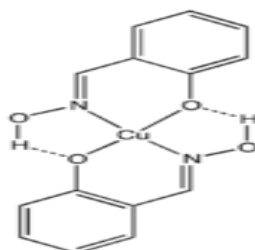
لیت کننده تک آنیونی عمل کنند.

یادآوری می شود که اولین شیف باز تهیه شده نیز یک لیگاند دو دندانه ای NO بود که بوسیله اتلینگ و همکارانش به صورت کمپلکس مس (II) (شکل ۱-۱) جداسازی شد.

14- Morgan

15- Main-Smith

سالیسیل آلدوکسیم یکی از مهمترین شیف بازهای دو دندانه ای NO است که تمایل زیادی برای جذب کاتیونهای مس(II) دارد و در فرآیند استخراج مس به کار می رود. ساختار کمپلکس مس(II) این لیگاند در شکل ۱-۷ آمده است. [۱۵]

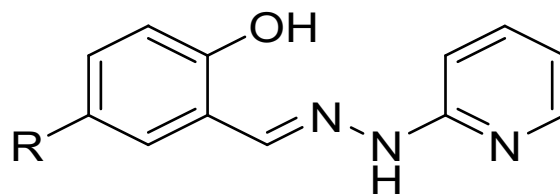


شکل ۱-۷: کمپلکس مس(II) سالیسیل آلدوکسیمات

پ) بسیاری از لیگاندهای شیف باز سه دندانه ای به عنوان لیگاندهای آنیونی دارای گروههای دهنده NSO, NO₂, NOS, N₂O و غیره میباشند. این لیگاندها را شاید بتوان به طور عمومی مشتقی از لیگاندهای دو دندانه ای بوسیله افزایش گروههای دهنده دیگر در نظر گرفت. اما تعداد محدودی از آنها نیز به صورت لیگاندهای آزاد مشخص شده اند.

شکل ۱-۸ ساختار یک نوع جدید از لیگاند های شیف باز سه دندانه ای با اتم های دهنده N,N,O با نام

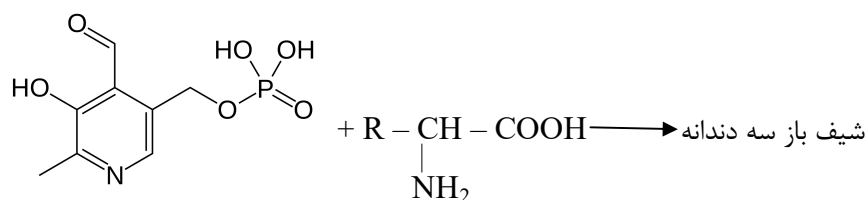
شیمیایی ۴-R-۲-((۲-پیریدین-۲-یل) هیدرازونو) متیل فنول (Rphsal)، که در سال ۲۰۰۶ توسط سارکار^{۱۶} و پال^{۱۷} سنتز شد، را نشان می دهد. برای تولید، این لیگاند شیف باز سه دندانه، واکنش تراکمی بین «۲-هیدرازینوپیریدین» با «۵-R، سالیسیل آلدئید» انجام می شود. همچنین، سارکار و پال موفق شدند که کمپلکس اکسوآندیوم این لیگاند شیف باز را تهیه کنند که با استفاده از پراش پرتو X ساختار این کمپلکس یعنی [VO (Rphsal)(acac)] تعیین شد و مشخص گردید که N ایمین، N پیریدین و O⁻ فنات به V(III) کوردینه می شوند و N آمینی در کوردیناسیون کاتیون مرکزی شرکت نمی کند. [۱۶]



شکل ۸-۱ : لیگاند Rphsal

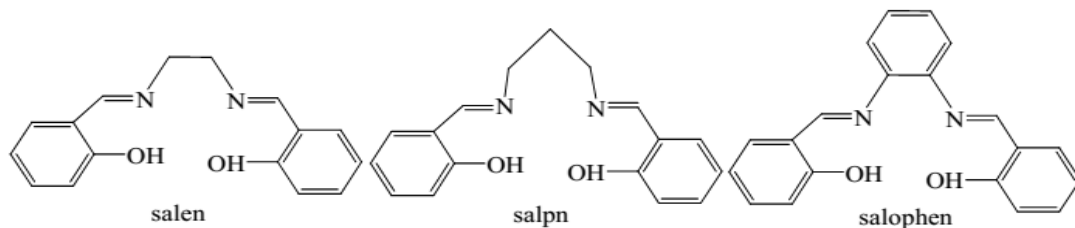
16- Sarkar 17- Pal

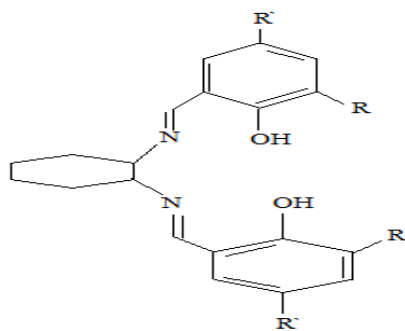
از مثالهای مهم شیف بازهای سه دندانه ای می توان به شیف بازهای حاصل از پیریدوکسال فسفات و آمینواسیدها اشاره کرد (شماي ۴-۱) که در بسیاری از واکنش های مهم زیستی و همچنین کربوکسیل زدایی به کار می روند. این شیف بازها به عنوان لیگاندهای سه دندانه از طریق نیتروژن ایمین، اکسیژن فنولی و یکی از اتمهای اکسیژن کربوکسیلات قابلیت کوئوردینه شدن به فلزات را دارند. [۱۷]



شماي ۴-۱: واکنش یک آمینواسید با پیریدوکسال فسفات (ویتامین B₆)

ت) شیف بازهای چهار دندانه ای را باید از آن خانواده سالن‌ها (شکل ۹-۱) دانست که سردسته آنها فرآورده واکنش سالیسیل آلدئید با ۲،۱-تان دی آمین می باشد که به نام اختصاری سالین معروف شده است. البته، شیف بازهای چهار دندانه ای دیگری هم وجود دارند که تاکنون تهیه و بکار گرفته شده اند اما شهرت آنها به اندازه سالن‌ها نمی باشد.

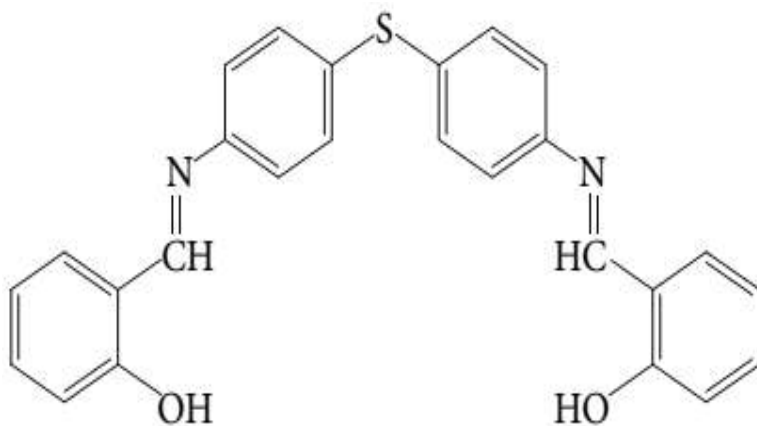




N, N'-bis (3-R, 5-R', Salicylidene)-1, 2-CycloHexanediamin

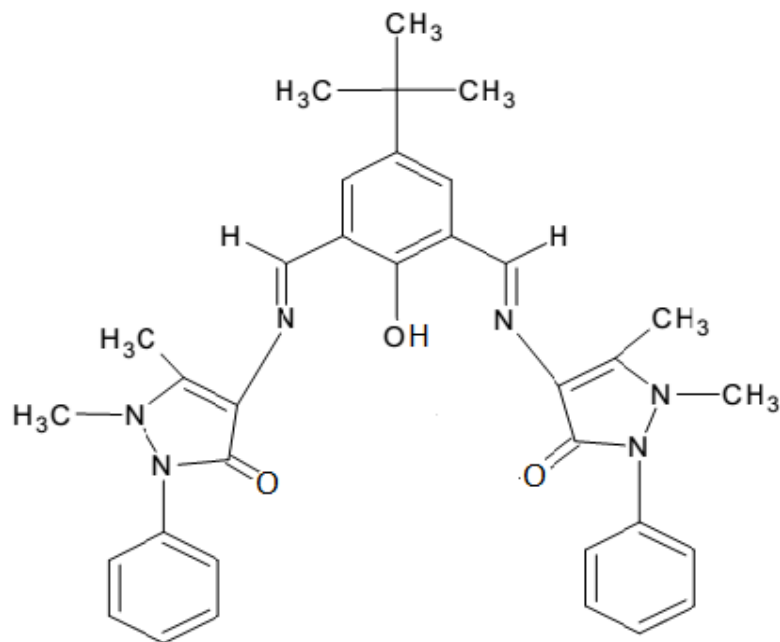
شکل ۱-۹: سالن و سه شیف باز نوع سالنی

شایان ذکر است که هر چهار شیف باز لیگاندهای چهاردندانه دوآنیونی می باشند. [۱۸]
 (ث) شیف بازهای با تعداد دندانه های بیشتر (شکل های ۱۰-۱ تا ۱۷-۱)، که کمتر برای کی لیت کردن یک کاتیون به کار می روند، اگر دارای دهنده های O یا S باشند، برای افزایش تعداد هسته های فلزی استفاده میشوند. لازم به یادآوری است که ممکن است تعداد اتمهای مستعد کوردینه شدن با تعداد اتمهای کوردینه شونده برابر نباشند.



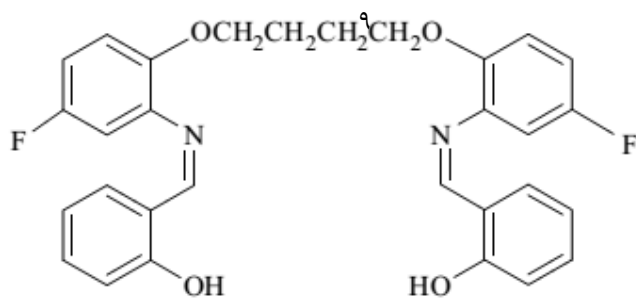
شکل ۱۰-۱: لیگاند پنج دندانه N_2O_2S [۱۹]

[بیس (۴- سالیسیلیدین فنیل) تیواتر]



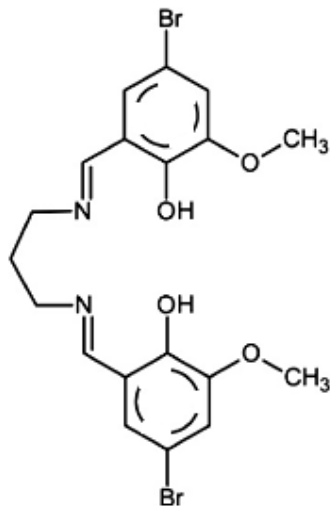
شکل ۱۱-۱: لیگاند پنج دندانه N_2O_3 [۲۰]

[۴- ترسیوبوتیل، ۲و۶- دی فرمیل بیس (۴- آمینوآنتی پیرین) فنل]

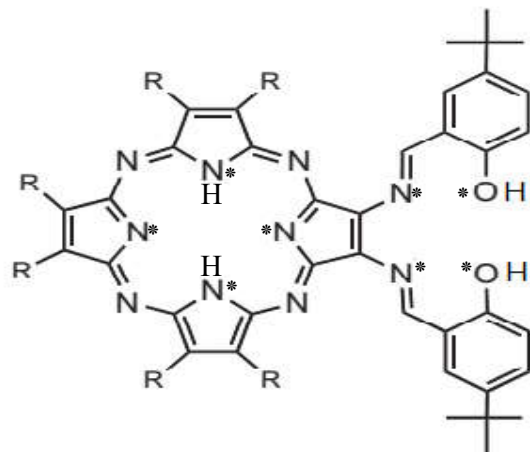


شکل ۱۲-۱: لیگاند شش دندانه ای [۲۱]

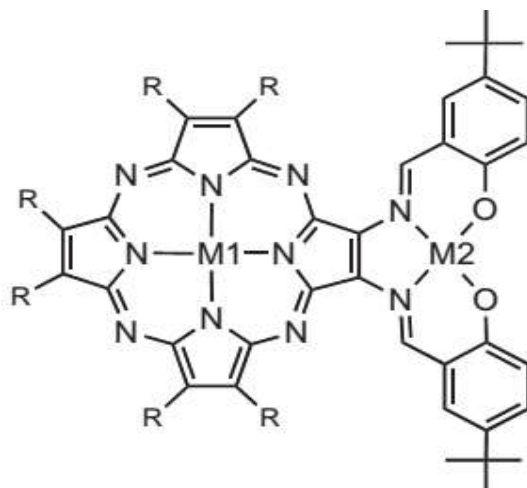
[۴,۱- بیس (۴- فلئورو، ۲- سالیسیلیدین) فنوکسی بوتان]



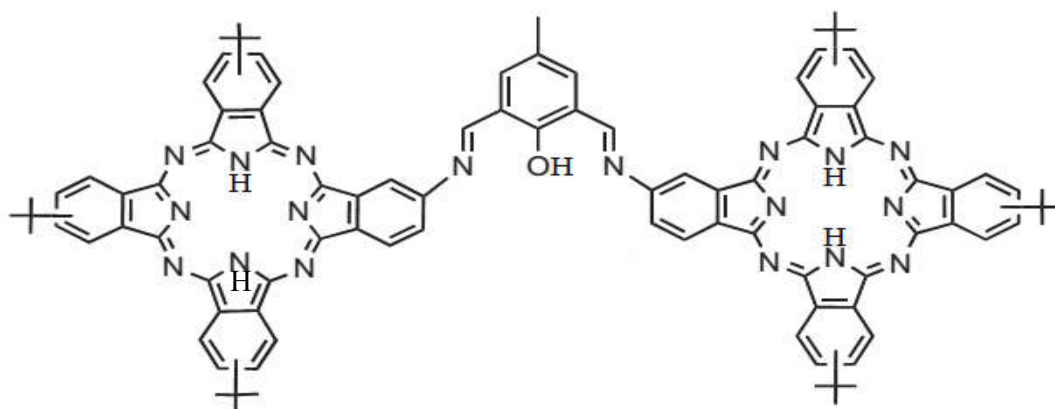
شکل ۱۳-۱: لیگاند شش دندانه ای [۲۲]
 [N, N'] - بیس (۵-برومو، ۳-متوکسی سالیسیلیدین) پروپیلن-۱، ۳-دی آمین



شکل ۱۴-۱: لیگاند هشت دندانه ای (علائم * مکانهای کوردینه شدن را نشان می دهند)
 شکل ۱۵-۱ نشان می دهد که لیگاند شکل ۱۴-۱ یک لیگاند دوهسته ای ساز است و از N_4 حلقه برای
 کی لیت کردن یک مرکز فلزی استفاده می کند و با N_2O_2 قسمت سالن به مرکز فلزی دیگر پیوند می یابد.

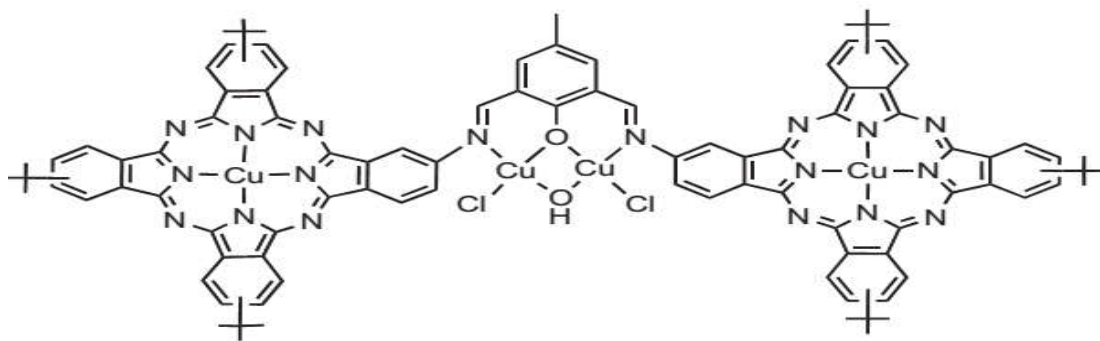


شکل ۱-۱۵: کمپلکس دوهسته ای با لیگاند هشت دندانده ای شکل ۱-۱۴



شکل ۱-۱۶: لیگاند یازده دندانده ای

کوردیناسیون لیگاند این شیف باز به مراکز کاتیونی در درون حلقه ها، همانند شیف باز قبلی، از طریق دو نیتروژن آمینی و دو نیتروژن ایمینی انجام خواهد پذیرفت. به راحتی میتوان پیش بینی کرد که با این لیگاند بیش از دو هسته می توانند در یک کمپلکس شرکت داده شوند، برای نمونه کمپلکس دارای کاتیونهای مس (II)، که با لیگاند شکل ۱-۱۶ کی لیت شده اند، در شکل ۱-۱۷، در صفحه بعدی، نمایش داده شده است. نسبت لیگاند شیف باز به کاتیون فلزی در کمپلکس شکل ۱-۱۷ یک به چهار می باشد. [۲۳]

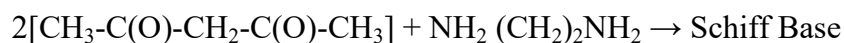


شکل ۱۷-۱: کمپلکس چهار هسته ای مس با لیگاند یازده دندان ای $N_{10}O$

۴-۱- شیف بازهای متقارن و نامتقارن

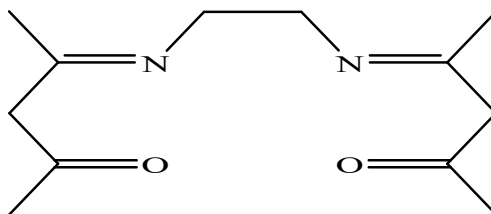
همانگونه که قبلاً نیز ذکر شد، شیف بازها از تراکم آمینها با ترکیبات کربنیل دار، مثل آلدئیدها یا کتونهای ساده، تولید می شوند. استفاده از یک دی آمین این امکان را به وجود می آورد که از دو گروه کربنیل دار یکسان و یا متفاوت برای تشکیل شیف بازها استفاده کرد که در این صورت شیف بازها به ترتیب متقارن یا نامتقارن خواهند بود.

همان طور که در بخش ۲-۱ نیز اشاره شد، اولین شیف باز متقارن در اواخر قرن نوزدهم توسط کومبس تولید و کمپلکس آن با کاتیون مس (II) تهیه شد (شکل ۶-۱). واکنش تهیه این شیف باز در شمای ۵-۱ نشان داده شده است:



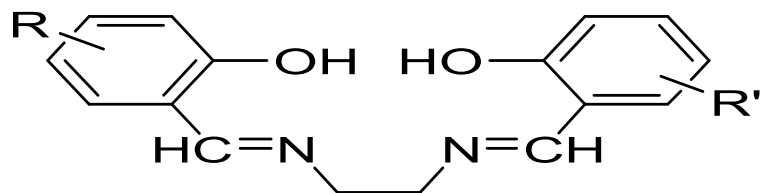
شمای ۵-۱: تهیه شیف باز متقارن

و ساختار این شیف باز متقارن در شکل ۱۸-۱ به نمایش در آمده است:



شکل ۱۸-۱: N,N' - بیس (۴-آکسو-۲-پنتیلیدین) اتان ۱،۲-دی آمین

مشهورترین شیف باز متقارن سالن می باشد (شکل ۱۰-۱)، که میتوان با تغییر گروههای آلکیل یا آریل مشتقات نامتقارن آن را تهیه نمود. شکل ۱۹-۱ ساختار عمومی مشتقات متقارن و نامتقارن لیگاند شیف باز سالن را نشان می دهد.

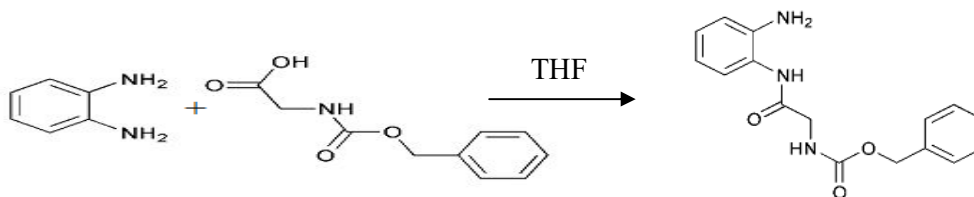


شکل ۱-۱۹: $R=R'$ و موقعیت استخلافی یکسان، شیف باز سالنی متقارن

$R \neq R'$ و یا موقعیت استخلافی متفاوت، شیف باز سالنی نامتقارن

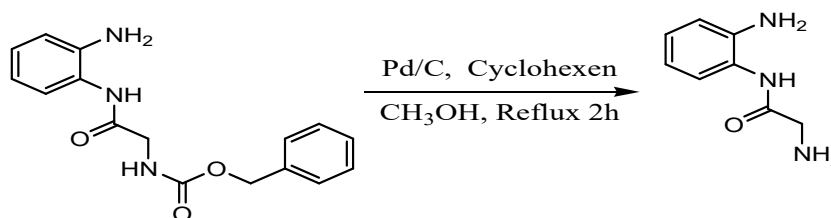
برای تهیه شیف باز متقارن، به ازای یک مول دی آمین متقارن دو مول از یک آلدئید یا کتون ساده مورد استفاده قرار می گیرد، اما برای تهیه شیف باز نامتقارن، یا از دی آمین نامتقارن استفاده میشود و یا ابتدا یکی از دو گروه عاملی آمین، با افزودن یک آلدئید به نسبت یک به یک، به گروه ایمین تبدیل می شود و سپس با استفاده از یک آلدئید متفاوت گروه باقیمانده آمین نیز به عامل ایمینی تبدیل میگردد. ناگفته پیداست که، تهیه شیف باز نامتقارن کار سختی بوده و به روش پیچیده تر و دقت بیشتری نیاز دارد. برای نمونه، پژوهشگران کلمبیایی در سال ۲۰۰۰ میلادی برای تهیه یک شیف باز نامتقارن از یک آمین نامتقارن استفاده نمودند. [۲۴]

ابتدا یکی از گروههای آمینی به آمید تبدیل میشود (شمای ۶-۱):



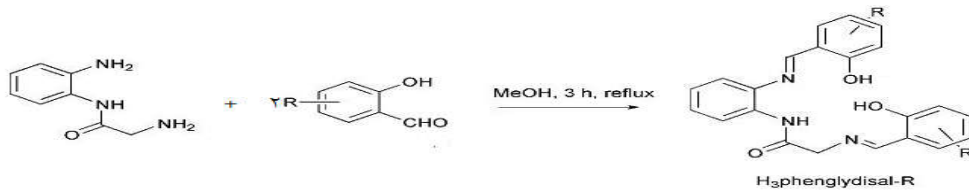
شمای ۶-۱: اکسایش آمین به آمید

سپس، با ایجاد شرایط لازم و استفاده از یک حلال مناسب، فرآورده واکنش شمای ۶-۱ به یک دی آمین نامتقارن تبدیل می شود (شمای ۷-۱):



شمای ۷-۱: تشکیل یک دی آمین نامتقارن

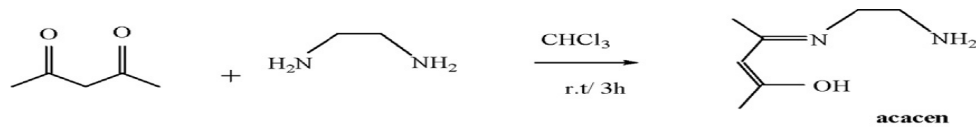
و در نهایت دی آمین به دست آمده به شیف باز نامتقارن تبدیل می شود (شمای ۸-۱):



شمای ۸-۱: تشکیل شیف باز نامتقارن

در سال ۲۰۱۵ پژوهشگران ایرانی و جمهوری چک یک شیف باز نامتقارن را از یک دی آمین متقارن تهیه

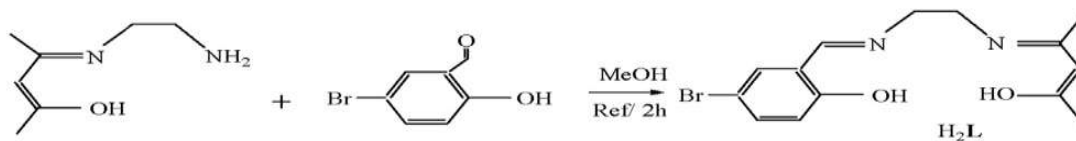
نمودند. [۲۵] ایشان با تبدیل یکی از عوامل آمین به ایمین کار را آغاز نمودند (شمای ۹-۱):



شمای ۹-۱: واکنش دی کتون با دی آمین

و سپس عامل آمینی شیف باز به دست آمده را به عامل ایمین تبدیل نمودند تا یک مولکول شیف باز نامتقارن

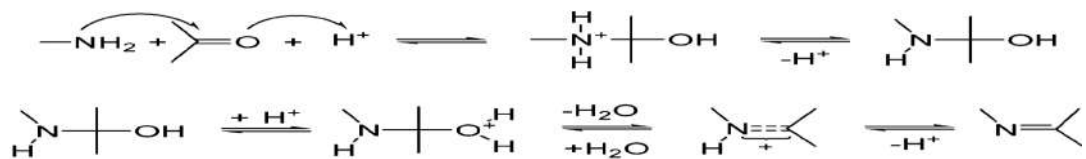
تولید شود (شمای ۱۰-۱):



شمای ۱۰-۱: اکسایش عامل آمین شیف باز به ایمین و تولید شیف باز بزرگتر

۵-۱- مکانیسم کلی تولید شیف بازها

به طور کلی، در تهیه شیف بازها می توان مکانیسم عمومی زیر را در نظر گرفت:



شمای ۱۱-۱: مراحل تولید شیف باز

استفاده از حلال پروتیک مانند اتانول برای انجام مراحل موجود در شمای ۱۱-۱ کاملاً ضروری است تا مبادله پروتون در زمان لازم صورت پذیرد، ضمن اینکه، حضور مواد جاذب آب مانند منیزیم سولفات به انجام مرحله آخر واکنش کمک خواهد کرد تا با خروج آب، تعادل در جهت رفت و تولید فرآورده جابجا شود. [۲۶]

۶-۱- تهیه کمپلکسهای شیف باز، نمکهای فلزی

برای تهیه کمپلکسهایی که دارای لیگاندهای شیف باز می باشند، به طور معمول، از دو روش کلی استفاده می شود، که با تکنیکهای مختلفی به انجام می رسند. این تکنیکها روز به روز تغییر کرده اند و در جهت افزایش بازده تولید و کنترل بهینه واکنشها تلاش نموده اند. با این وجود، نمی توان یکی از این تکنیکها را به عنوان تکنیک جامع و کامل انتخاب کرد.

I. روش مورگان- اسمیت: در این روش، تولید شیف باز در حضور یون فلزی انجام می شود تا بلافاصله یون فلزی با شیف باز تولید شده واکنش دهد و کمپلکس شیف باز تهیه شود. همان طور که قبلاً نیز گفته شد، اتلینگ، ورنر و یورگنسن اولین کمپلکس شیف باز را در اواسط قرن نوزده با این روش تولید نمودند و مورگان و ماین اسمیت در ۱۹۲۵ از همین روش استفاده می کردند.

II. روش مک کارتی¹⁸: در این روش، ابتدا لیگاند شیف باز آزاد را تهیه کرده و در مرحله بعد به وسیله واکنش با یونهای فلزی به کمپلکس شیف باز تبدیل میشود. در حال حاضر، برای تولید کمپلکس روش مک کارتی از اقبال بیشتری برخوردار است و به طور معمول در پژوهشهای علمی مورد استفاده قرار میگیرد. [۲۷]

چند نمونه از تکنیکهای مختلف استفاده از روشهای فوق عبارتند از:

(a) روش کلاسیک شیف

(b) افزودن نمک فلزی در متانول آبی به محلول متانولی لیگاند شیف باز [۲۸]

(c) واکنش بین نمک فلزی بی آب و لیگاند شیف باز در حضور یک باز با یک واسطه غیر آبی [۲۹]

(d) واکنش لیگاند شیف باز با سوسپانسیونی از نمک هیدروکسید فلزی در یک حلال غیر آبی [۳۰]

(e) جانشینی یک لیگاند شیف باز به جای بتا-دی کتون در کمپلکس فلزی آن [۳۱]

(f) روش تمپلت شامل واکنش کمپلکس فلز آمین و ترکیب کربنیل دار مناسب [۳۲]

(g) بازروانی مخلوط سوسپانسیون آلکوکسید فلزی و لیگاند شیف باز در یک واسطه غیر آبی [۳۳]

(h) یک روش مناسب جدید برای تهیه کمپلکسهای شیف باز توسط کاربونارو¹⁹ و همکاران وی گزارش شده است. این روش بر اساس واکنش انتقال ایمین مابین نمکهای آمونیوم یا آمونیوم مانند و بخش ایمینی کیلیتهای فلزی سالیسیل آلدیمین، که نیتروژن آن شاخه دار شده است، می باشد. [۳۴]

۱-۷-۱- نمکهای مناسب برای تولید کمپلکس های شیف باز

با توجه به تکنیکهایی که در قسمت قبلی بیان شد و پس از تولید لیگاند آزاد شیف باز، برای اتصال آن به یون فلزی، نمک های فلزی مختلفی مورد استفاده قرار گرفته اند: [۳۵]

[مسیر ۱] استفاده از آلکوکسیدهای فلزی $M(OR)_n$: این مسیر شامل استفاده از آلکوکسیدهای فلزی برای سنتز کمپلکس های فلزی شیف باز میباشد. این روش اغلب برای فلزاتی مانند تیتانیم و زیرکونیم استفاده میشود، چرا که مشتقات آلکوکسید این فلزات به راحتی در بازار یافت می شوند. واکنش یک شیف باز با آلکوکسیدهای فلزی یک واکنش تعادلی است، در نتیجه، شناسایی و تعیین ماهیت گونه تولید شده به وسیله این روش گاهی دشوار به نظر میرسد.

وارد کردن یک گروه حجیم در لیگاند می تواند، ماهیت هم فازی کمپلکس را به وسیله جابجا کردن تعادل به سمت تشکیل یک گونه تنها کنترل کند، یکی از موانع استفاده از آلکوکسیدهای فلزی، به ویژه لانتانیدها، حساسیت زیاد کمپلکس های آنها نسبت به مقادیر کم آب می باشد. از آنجا که وجود آب موجب هیدرولیز نمک می شود، در نتیجه در سیستم یک گونه پل ساز $\mu-OXO$ تولید می شود که تشکیل این گونه پل ساز می تواند باعث عدم صحت نتایج واکنش های کاتالیزوری گردد.

[مسیر ۲] استفاده از آمیدهای فلزی $M(NMe_2)_4$: این ترکیب ها آغازگرهای مناسبی برای تشکیل کمپلکسهای شیف باز فلزاتی نظیر تیتانیم و زیرکونیم می باشند. تشکیل کمپلکس در این ترکیبها از طریق حذف پروتون اسیدی فنولی شیف باز و تشکیل گونه فرار $NHMe_2$ رخ میدهد. واکنش نمک های فلزی تیتانیم (IV) دی متیل آمید یا زیرکونیم (IV) دی متیل آمید با سالن، کمپلکسهای شیف باز شکل ۲۰-۱ را، که دارای گروههای فلز-آمید می باشند، تولید می کند که با افزودن Me_3SiCl به محیط یونهای کلرید جانشین یونهای آمید موجود می شوند.

Family name: Salamaty e Kheivay	Name: Bahram
Title of Thesis : Synthesis, characterization and coordination study of new Schiff-Base ligand containing alcohol group with some of the transition metals	
Supervisor(s): Dr. Abedi.M Advisor(s): Dr. Shamkhali.A.N	
Graduate Degree M.Sc.	
Major: Chemistry	Specialty: inorganic chemistry
University: Mohaghegh Ardabili	Faculty: science
Graduation date:	Number of pages:118
<p>Abstract:</p> <p>In the present research a heptadentate ligand, (H₂L), [1,3-bis(2-((2-hydroxynaphthalen-1-yl)methyleneamino)phenoxy)propan-2-ol] was prepared by condensation reaction of 2-Hydroxy-naphthaldehyde with 1,3-Bis-(2-amino-phenoxy)-propan-2-ol. Reaction of H₂L with Nickel (II) , Copper (II), Cobalt (II), Manganese(II) and zinc (II) acetate salts give metallomacrocycles and dinuclear complexes Ni₂ L (CH₃COO)₂. CH₃CN .2.5H₂O, ..., Co₃ L₂ (CH₃COO)₂. 2CH₃CN .H₂O. The synthesized ligand and their complexes have been characterized by FT-IR, ¹H NMR, elemental analysis, Uv-visible and mass spectroscopy. In the basis of these studies, cobalt (II) and copper (II) cations are in distorted tetrahedral coordination environments and the Ni₂ L (CH₃COO)₂. CH₃CN .2.5H₂O complex has a distorted octahedral coordination environment around the metals.</p>	
Keywords: 2-Hydroxy-naphthaldehyde, Complexes, Heptadentate ligand, Schiff base	



University of Mohaghegh Ardabili

Faculty of Science

Department of Chemistry

**Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of
M.Sc. in Inorganic Chemistry**

Title:

**Synthesis, Characterization and Coordination Study of New Schiff-Base Ligand
Containing Alcohol Group with Some of the Transition Metals**

Supervisor(s):

M. Abedi (Ph. D)

Advisor:

A. N. Shamkhali (Ph. D)

By:

Bahram Salamaty e Kheiavy

September – 2017