





دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

تهیه ، شناسایی و بررسی فعالیت بیولوژیکی کمپلکس های
باز شیف حاصل از ۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنز آلدهید

دانشجو: سیده سمیه حسینی

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل سلیمانی

اساتید مشاور:

دکتر سید علی نقی طاهری

دکتر ناصر فرخی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۱

سپاس فدای را که سفنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن
نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند.

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگان

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این سردترین
روزگار بهترین پشتیبان است

به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و سرگردانی و ترس در
پناهِشان به شجاعت می گراید و به پاس محبت های بی دریغشان که
هرگز فروکش نمی کند این مجموعه را به پدر و مادر عزیزم تقدیم
می کنم.

تشکر و قدردانی

با نام خدا آغاز می کنم قدردانیم را از تمام کسانی که در این دوره تحصیلی به هر نحوی در راستای پیشبرد این پایان نامه مرا یاری رساندند و آرزوی بهترین ها را از خداوند متعال برایشان مسألت دارم.

از خانواده عزیزم که در مدت این دو سال مرا حمایت کردند، بی نهایت سپاسگزارم. از استاد راهنمای بزرگووارم، جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی که تا انتهای این پروژه مرا مورد حمایت قرار دادند تقدیر و تشکر می کنم. از خداوند متعال برای ایشان و خانواده محترمشان سلامتی، موفقیت و سربلندی آرزومندم.

از جناب آقای دکتر سید علی نقی طاهری و دکتر ناصر فرخی، اساتید محترم مشاور، که در طول این مدت همواره با محبت ها و راهنمایی های ارزنده مرا مورد لطف خود قرار می دادند، تشکر فراوان دارم. از همکاری صمیمانه و بی شائبه کارشناسان محترم آزمایشگاه، جناب آقای مهندس وحید کلی، سرکار خانم برنجی، جناب آقای مهندس مومنی، جهت پشتیبانی مواد و وسایل مورد نیاز و راهنمایی هایشان قدردانی می نمایم.

همچنین از کلیه اساتیدی که افتخار شاگردی در محضرشان را داشتیم، و سایر اعضای محترم گروه شیمی تشکر می کنم.

از تمامی دوستان و همکلاسی های خوبم به خصوص آقایان رحمانیان، نوری و خانم ها امیدیان، مفتاح و هدایتی که در کنارشان ماندگارترین لحظاتم را سپری کردم بسیار سپاسگزارم.

در نهایت از تمام کسانی که به هر نحو زحمتی بر دوش آنها نهادم قدردانی می کنم و از خداوند متعال سلامتی و موفقیت آنها را در تمام مراحل زندگی خواستارم.

تعهد نامه

اینجانب سیده سمیه حسینی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه ، شناسایی و ویژگی های لیگاند و کمپلکس های باز شیف مشتق شده از ۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید تحت راهنمایی دکتر اسماعیل سلیمانی متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد

چکیده

در این پروژه لیگاند باز شیف مشتق شده از واکنش ۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزآلدهید با ۱ و ۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان با نسبت مولی ۲ به ۱ در حلال اتانول تهیه شد. سپس کمپلکس های آهن (III)، کبالت (II) و مس (II) این لیگاند باز شیف نیز سنتز شد. شناسایی این لیگاند و کمپلکس های آن به کمک آنالیز هدایت سنجی، طیف بینی های IR، $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ و طیف جرمی انجام گرفت. این لیگاند باز شیف شش دندان از طریق اتم های O، N و S به یون فلزی کئوردینه شده و کمپلکس های پایداری ایجاد می کند. لیگاند درشت حلقه و کمپلکس های آن مورد سنجش رفتار ضد میکروبی قرار گرفتند. کمپلکس های آهن (III) و مس (II) رفتار ضد میکروبی در مقابل *E. coli*، *X. citri*، *E. amylovera* و *M. phaseolina* دارند.

کلمات کلیدی: ۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزآلدهید، ۱ و ۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان، طیف بینی IR، NMR، فعالیت ضد باکتری.

مقاله مستخرج از پایان نامه

Preparation, Characterization and biological activity of Schiff base complexes derived from 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde

چهاردهمین کنفرانس شیمی معدنی ایران، ۷ و ۸ شهریور ماه ۱۳۹۱، دانشگاه صنعتی شریف.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول : مقدمه و تئوری

- ۱-۱- ترکیبات کئوردیناسیونی.....۲
- ۲-۱- بازهای شیف.....۳
- ۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف.....۵
- ۴-۱- کاربرد بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها.....۶
- ۴-۱-۱- کاربرد بیولوژیکی و پزشکی.....۷
- ۴-۱-۲- کاربرد کاتالیزوری.....۸
- ۵-۱- بازهای شیف حاصل از آمین‌های آروماتیک.....۹
- ۵-۱-۱- روش‌های تهیه آزمایشگاهی ۱و ۲- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان.....۹
- ۶-۱- بازهای شیف حاصل از سالیسیل آلدهید.....۱۴

فصل دوم : بخش تجربی

- ۱-۲- مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده ۲۹
- ۲-۲- دستگاه های مورد استفاده..... ۲۹
- ۳-۲- تهیه لیگاند باز شیف درشت حلقه H_2L و کمپلکس های آن..... ۳۱
- ۱-۳-۲- تهیه ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان..... ۳۱
- ۴-۲- تهیه لیگاند N', N - بیس (۳-متوکسی سالیسیلیدین) - ۱و۲ - بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان (H_2L)..... ۳۲
- ۱-۴-۲- تهیه ی کمپلکس $[Cu(L)].2H_2O$ ۳۳
- ۲-۴-۲- تهیه ی کمپلکس $[Co(L)]$ ۳۴
- ۳-۴-۲- تهیه ی کمپلکس $[Fe(L)Cl].H_2O$ ۳۵
- ۵-۲- آزمایشات فعالیت های بیولوژیکی..... ۳۶
- ۱-۵-۲- آزمایشات سنجش رفتار ضد میکروبی..... ۳۶

فصل سوم : بحث و نتایج

- ۱-۳- لیگاند N', N - بیس (۳-متوکسی سالیسیلیدین) - ۱ و ۲ - بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان (H_2L) ۳۹
- ۱-۱-۳ - واکنش تهیه لیگاند درشت حلقه H_2L ۳۹
- ۲-۱-۳ - شواهد تشکیل لیگاند درشت حلقه H_2L ۴۲
- ۱-۲-۱-۳ - بررسی طیف IR لیگاند درشت حلقه H_2L ۴۲
- ۲-۲-۱-۳ - بررسی طیف $^1H NMR$, $^{13}C NMR$ لیگاند درشت حلقه H_2L ۴۴
- ۳-۲-۱-۳ - بررسی طیف UV-Vis لیگاند درشت حلقه H_2L ۴۹
- ۴-۲-۱-۳ - بررسی طیف جرمی لیگاند درشت حلقه H_2L ۵۰
- ۵-۲-۱-۳ - بررسی آنالیز حرارتی لیگاند درشت حلقه H_2L ۵۴
- ۲-۳ - بررسی و شناسایی کمپلکس $[Cu(L)].2H_2O$ ۵۶
- ۱-۲-۳ - بررسی هدایت سنجی کمپلکس $[Cu(L)].2H_2O$ ۵۶
- ۲-۲-۳ - بررسی طیف IR کمپلکس $[Cu(L)].2H_2O$ ۵۷
- ۳-۲-۳ - بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[Cu(L)].2H_2O$ ۵۹
- ۴-۲-۳ - بررسی آنالیز حرارتی کمپلکس $[Cu(L)].2H_2O$ ۶۰
- ۳-۳ - بررسی و شناسایی کمپلکس $[Co(L)]$ ۶۲
- ۱-۳-۳ - بررسی هدایت سنجی کمپلکس $[Co(L)]$ ۶۲
- ۲-۳-۳ - بررسی طیف IR کمپلکس $[Co(L)]$ ۶۳
- ۳-۳-۳ - بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[Co(L)]$ ۶۵
- ۴-۳-۳ - بررسی آنالیز حرارتی کمپلکس $[Co(L)]$ ۶۶

- ۶۸.....[Fe(L)Cl].H₂O کمپلکس و شناسایی ۴-۳-۳
- ۶۸.....[Fe(L)Cl].H₂O کمپلکس هدایت سنجی ۱-۴-۳
- ۶۹.....[Fe(L)Cl].H₂O کمپلکس IR طیف ۲-۴-۳
- ۷۱.....[Fe(L)Cl].H₂O کمپلکس UV-Vis طیف ۳-۴-۳
- ۷۲.....[Fe(L)Cl].H₂O کمپلکس آنالیز حرارتی ۴-۴-۳
- ۷۴.....بیولوژیکی. نتایج آزمایشات رفتار ۵-۳
- ۷۸.....نتیجه گیری نهایی ۶-۳
- ۸۰.....آینده نگری ۷-۳

فصل اول

مقدمه

۱-۱- ترکیبات کئوردیناسیون

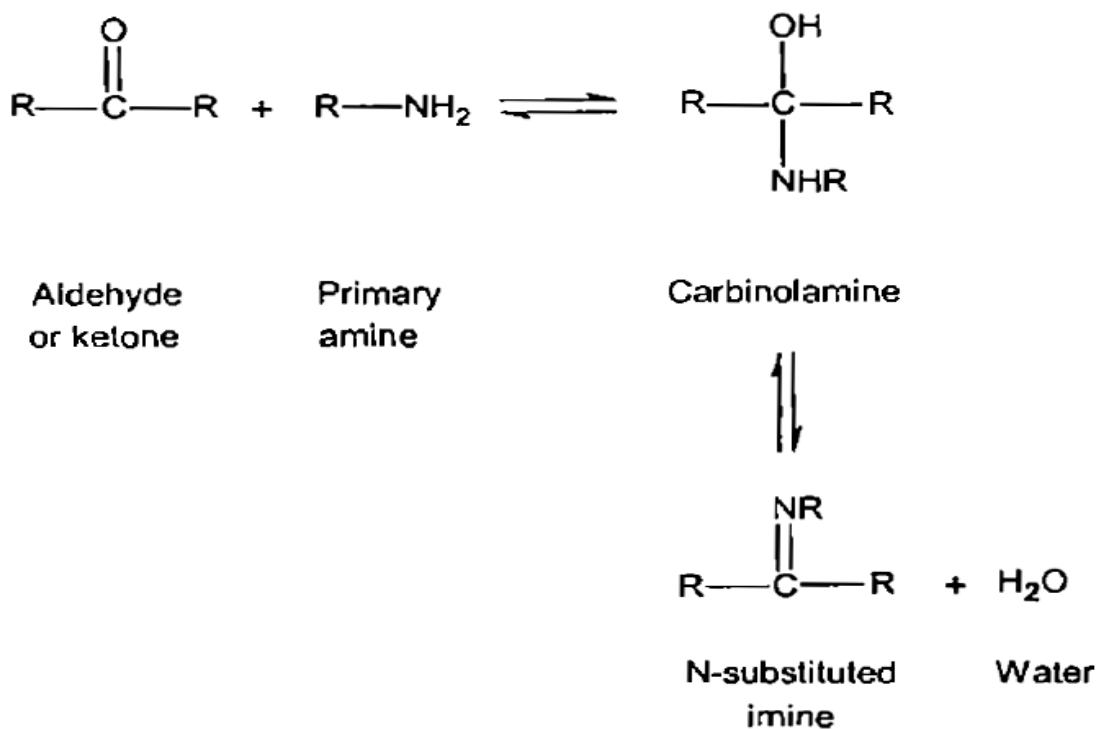
شیمی ترکیبات کئوردیناسیونی در سالهای ۱۸۶۶-۱۹۱۹ توسط آلفرد وارنر با استفاده از ترکیبات مختلف کلرید و آمونیاک فلز واسطه مس مطرح شد [۱]. ترکیباتی از عناصر واسطه که در آنها پیوندهای کئوردینه وجود داشته باشد را ترکیبات کئوردیناسیونی می‌گویند [۲]. ترکیبات کئوردیناسیونی یا کمپلکس‌ها اغلب رنگی هستند که پیوندهای بین فلز و لیگاند بر اساس اسید و باز لوپس است که معمولاً فلز به‌عنوان پذیرنده جفت الکترون یا اسید لوپس عمل می‌کند [۱ و ۳]. کمپلکس‌های فلزی کاربردهای فراوانی دارند که به‌عنوان مثال هموگلوبین که اکسیژن را به سلول‌های حیوانی می‌رساند، کمپلکسی از آهن است و یا ویتامین B₁₂ کمپلکسی از کبالت است و همچنین ترکیبات کئوردیناسیونی به‌عنوان کاتالیزور در فرایندهای شیمیایی استفاده می‌شوند [۲]. در ترکیبات کئوردیناسیونی لیگاندها بر اساس تعداد اتم‌های متصل‌شونده به یون فلزی خود به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند:

الف) لیگاندهای تک دندانه، که یک اتم متصل به اتم مرکزی است.

ب) لیگاندهای چنددندانه یا لیگاندهای کی‌لیت (حلقه‌ساز)، که چند اتم همزمان از دو یا چند محل متصل به اتم مرکزی هستند [۲].

۱-۲- بازهای شیف

بازهای شیف ترکیبات آلی هستند که اولین بار توسط هوگو شیف در سال ۱۸۶۴ سنتز شدند و دارای گروه فعال ایمینی $C=N$ می‌باشند [۴]. بازهای شیف از واکنش آمین‌های نوع اول با آلدهیدها یا کتون‌ها در شرایط و حلال‌های متفاوت با حذف ملکول آب به دست می‌آیند. سنتز باز شیف بر اساس واکنش‌های افزایشی نوکلئوفیلی است که آمین به‌عنوان نوکلئوفیل در مرحله اول مکانیسم با آلدهید یا کتون واکنش می‌دهد و یک ترکیب افزایشی ناپایدار به نام کربینول آمین تولید می‌شود. کربینول آمین در مرحله بعد با کمک اسید، آب از دست می‌دهد و در آخر با خارج شدن پروتون، باز شیف سنتز می‌شود [۵]. مراحل انجام واکنش در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ مراحل انجام واکنش تهیه باز شیف

در این مکانیسم، آب زدائی کربینول آمین، مرحله تعیین کننده سرعت است که معمولاً توسط یون H^+ کاتالیز می شود. غلظت اسید نبایستی خیلی بالا باشد زیرا باعث پروتونه شدن آمین ها می شوند. در نتیجه دیگر نقش نوکلئوفیل ایفا نمی کنند و حدواسط کربینول آمین تولید نمی شود و تعادل به سمت چپ برمی گردد. بنابراین سنتز بازهای شیف بایستی در PH اسیدی متوسط انجام گیرد. تمام مراحل مکانیسم به صورت تعادلی است که اغلب خیلی سریع اتفاق می افتد [۶].

فرمول عمومی باز شیف به صورت $R_1R_2C=NR_3$ است که گروه متصل شونده به اتم نیتروژن بایستی آریل یا آلکیل باشد نه اتم هیدروژن. باز شیف را زمانی آزومتین می نامند که کربن گروه ایمینی به یک هیدروژن متصل باشد $(R_1HC=NR_2)$ [۷ و ۸]. باز شیف آلدئیدهای آلیفاتیک معمولاً ناپایدارند و به سرعت به پلیمر تبدیل می شوند. در صورتی که آلدئیدهای آروماتیک دارای سیستم مزدوج مؤثری هستند که پایداری به ملکول می دهند [۹]. در سنتز بازهای شیف از آمین های آروماتیک، اگر گروه های الکترون کشنده در موقعیت پارا باشند سرعت واکنش کاهش می یابد [۸].

وجود گروه های عاملی دیگر در بازهای شیف به جای هیدروژن نظیر OH و SH در نزدیکی $C=N$ یک لیگاند سه، چهار، پنج یا شش دندانه تولید می کنند. اولین بار سنتز یک لیگاند سه دندانه از نوع (ONS) در سال ۱۹۷۴ انجام شد [۱۰].

۱-۳- کمپلکس‌های باز شیف

بازهای شیف نقش مهمی در توسعه شیمی کئوردیناسیون داشته و کمپلکس‌های پایدار با یون‌های واسطه تشکیل می‌دهند. وجود جفت الکترون در اوربیتال هیبریدی SP^2 اتم نیتروژن گروه ایمینی، ویژگی‌های شیمیایی خاصی به آن داده که در کنار اتم‌های دهنده مناسب دیگر نظیر اکسیژن و نیتروژن ترکیبات پایداری با عدد اکسایش‌های متفاوت به وجود می‌آورند [۴].

کمپلکس‌های باز شیف طی دو مسیر سنتز می‌شوند:

(۱) روش مستقیم

در این روش ابتدا از تراکم آمین با کتون یا آلدهید لیگاند باز شیف تهیه و جداسازی شده، سپس با یون‌های فلزی کمپلکس‌های پایدار تشکیل می‌دهند. در این روش لیگاند حاصل به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC)، طیف بینی IR و H-NMR شناسایی می‌شود.

(۲) روش تک مرحله ای (تراکم همزمانی)

در این روش واکنش تراکمی آلدهید یا کتون با آمین در حضور یون فلزی انجام شده و در پی آن کمپلکس‌های فلزی مربوط حاصل می‌شوند. در این روش شناسایی لیگاند امکان پذیر نیست ولی راندمان تهیه کمپلکس نسبت به روش اول بیشتر است، زیرا یون فلزی از انجام واکنش‌های جانبی جلوگیری می‌کند، اما در محیط واکنش علاوه بر یون‌های فلزی و لیگاند در حال تولید، مواد اولیه لیگاند نیز وجود دارند که توانایی کئوردینه شدن داشته، موجب ناخالصی و آلودگی کمپلکس باز شیف می‌شوند.

۴-۱ کاربرد بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها

کمپلکس‌های بازهای شیف به خاطر داشتن کاربرد های صنعتی، ضد قارچی^۱، ضد باکتریایی^۲، ضد سرطانی^۳ و خاصیت علف‌کشی^۴ مورد توجه زیادی قرار گرفته اند، همچنین به عنوان مدلی جهت فعالیت بیولوژیکی و فعالیت کاتالیزوری واکنش های شبه زیستی به خدمت گرفته شده اند. لیگاند های باز شیف حاوی اتم های O، S، N و دارای فعالیت های بیولوژیکی^۵ وسیع و همچنین راه های گوناگون جهت اتصال با یون های فلزی هستند [۱۱ و ۱۲]. تعداد و موقعیت نسبی اتم‌های دهنده و اندازه حفره در لیگاندهای باز شیف درشت حلقه، بر فعالیت آن‌ها در زمینه بیولوژیکی، پزشکی و صنعتی اثر می‌گذارد. برای به‌دست آمدن محصول بایستی شرایط واکنش کنترل شده باشد، زیرا با تغییر PH، دما، حلال و حتی ماهیت فلز محصولات متفاوتی به‌دست می‌آید [۱۳ و ۱۴]. فلز مرکزی در این کمپلکس‌ها در نقش جایگاه فعال عمل کرده و باعث انجام بسیاری از واکنش‌های کاتالیزی در سنتز ترکیبات آلی می‌گردند. کمپلکس‌های باز شیف به دلیل ارزانی، سنتز آسان، پایداری گرمایی و شیمیایی کاربردهای فراوانی در زمینه بیولوژیکی و دارویی دارند [۱۵]. بازهای شیف در تهیه رنگدانه‌ها، سنتز پلیمرها در نقش تثبیت‌کننده کاربرد دارند. بازهای شیف با داشتن اثرات دارویی در نقش عوامل بازدارنده در برابر رشد باکتری‌ها، قارچ‌ها و تومورهای سرطانی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۶-۱۸].

بازهای شیف و کمپلکس‌های مربوطه با خاصیت فلورسانسی با یون‌های فلزی Zn^{2+} و Cd^{2+} با سیستم مزدوج نظیر حلقه‌های آروماتیک در تهیه مواد فلورسنت استفاده می‌شوند [۱۸-۲۰]. کمپلکس‌های باز شیف به دلیل نقش فعال اکسایش-کاهشی در فرایندهای بیوشیمی کارایی دارند [۲۱ و ۲۲].

¹ Antifungal

² Antibacterial

³ Anticancer

⁴Herbicial

⁵ Biological activity

۱-۴-۱- کاربرد بیولوژیکی و پزشکی

بازهای شیف و کمپلکس‌های فلزی آن بخاطر عدم حساسیت به رطوبت و هوا در زمینه‌ی پزشکی و بیولوژیکی کارایی دارند [۱۱ و ۲۳].

از بین ترکیبات فراوان این گروه به مشتقات تیوکربوهیدرازون و تشکیل کمپلکس با عناصر واسطه سری اول در نقش داروهای ضدویروسی و آنتی بیوتیک نام برد [۲۴]. بازهای شیف حدواسط واکنش‌های آنزیمی هستند که در آن یک گروه آمینی با گروه کربونیل سابستریت واکنش داده و بازهای شیف تشکیل می‌دهند مثلاً متیل گلاکسال و گروه آمینی زنجیره‌ی لایسین (آمینواسیدی) از این دسته‌اند [۲۵ و ۲۶]. طی سال‌های اخیر کمپلکس‌های باز شیف بخاطر قابلیت اندرکنش با DNA در شیمی درمانی به کار می‌روند. در این زمینه مطالعاتی در بازهای شیف مشتق شده از ایندول -۳-کربوکسالدئید و مت‌آمینوبنزوتیک اسید و کمپلکس‌های تشکیل شده با یون‌های فلزی Cu^{2+} ، Ni^{2+} ، Zn^{2+} ، Co^{2+} و همچنین بازهای شیف مشتق شده از تیوکربوهیدرازون انجام شده است. این ترکیبات باعث شکستن DNA در حضور اکسند می‌شوند. کمپلکس‌ها در اثر واکنش با هیدروژن پراکسید رادیکال هیدروکسیل ایجاد که باعث اکسایش DNA و تخریب سلول می‌شوند [۲۷ و ۲۸]. از دیگر فعالیت‌های بیولوژیکی کمپلکس‌های بازشیف انتقال اکسیژن است که کاهش غلظت آنها باعث کاهش جذب اکسیژن می‌شود [۲۹].

لیگاند باز شیف دارای گروه‌های دهنده N و S، با یون Fe^{3+} کمپلکس‌های چندهسته‌ای تشکیل داده که در نقش متالوپروتئین‌ها در انتقال اکسیژن در سیستم بیولوژیکی عمل می‌کنند [۱۰].

کمپلکس‌های باز شیف لانتانیدی^۱ به دلیل داشتن ویژگی‌هایی نظیر پایداری بالا، غیر سمی بودن و رفتار پارامغناطیسی^۲ در نقش عامل رها سازی پروتون آب در تصویر های NMR^۳ مورد استفاده قرار می‌گیرند.

^۱ Lanthanide

^۲ Paramagnetic

^۳ Resonance magnetic nuclear

این ترکیبات توانایی دارند که به طرز قابل قبولی کیفیت تصویر های رزونانس مغناطیس هسته ای را بهبود ببخشند. از این رو مطالعه و بررسی زیادی در کمپلکس های بازهای شیف لانتانیدی انجام گرفته است. هر چه این کمپلکس ها محل های بیشتری برای کئوردینه شدن آب به فلز پارا مغناطیس داشته باشند، توانایی بیشتری در زمینه ی پدیده رها سازی پروتون آب از خود نشان می دهند. بنابراین از بین دو دسته کمپلکس های لانتانیدی مشتق شده از باز های شیف چهار و شش دندانه، کمپلکس های چهار دندانه به دلیل داشتن تعداد کمتر نیتروژنهای کئوردینه کننده، محل های بیشتری جهت کئوردیناسیون مولکول های آب دارند [۳۰].

۱-۴-۲- کاربرد کاتالیزوری

لیگاندهای باز شیف به آسانی سنتز شده و با اتصال به فلز، حلالیت و پایداری آنها افزایش یافته است و کمپلکس های آنها در نقش کاتالیزورهای یکنواخت و غیریکنواخت به کار می روند [۲۰]. بسیاری از کمپلکس های باز شیف از پایداری گرمایی و شیمیایی مناسب، جهت واکنش های کاتالیزوری در دمای بالا و در حضور رطوبت برخوردارند [۱۵ و ۳۱]. این ترکیبات با تغییر در عدد اکسایش فلز مرکزی اکسیدکننده مناسب در فرایندهای کاتالیزوری هستند [۱۵].

شماری از کمپلکس های باز شیف نظیر ترکیبات بیسموت در واکنش های کاتالیزوری اکسایش دی سولفیدها به سولفوکسیدها مورد استفاده قرار گرفته اند [۲۳]. به طور کلی بیشتر بازهای شیف، حاصل از آلدئیدها و دی آمین ها به همراه کمپلکس هایشان به طور وسیعی در کاتالیز کردن واکنش های پلیمری، اپوکسایش الکن ها، هیدروکسی دار کردن و باز کردن حلقه نامتقارن اپوکسیدها به کار می روند [۳۳ و ۳۴].

۱-۵- بازهای شیف حاصل از آمین‌های آروماتیک

در سالهای اخیر چندین مقاله در مورد بازهای شیف چهار دندانه مشتق شده از اتیلن دی آمین منتشر شده که در آنها از آمین آلیفاتیک استفاده شده است. پس از سنتز بازهای شیف مشتق شده از ترکیبات آلیفاتیک، پژوهشگران به دنبال افزایش پایداری، سنتز بازهای شیف آروماتیک مشابه را آغاز کردند که در آنها فنیلن دی آمین (یک آمین آروماتیک) جایگزین اتیلن دی آمین شده است. همچنین لیگاندها و کمپلکس‌های مشابهی با آمین‌های آروماتیک ساخته شدند [۳۵ و ۳۶].

۱-۵-۱- روش‌های تهیه آزمایشگاهی (۲۱- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان

در روش اول یک محلول اتانولی دی برمواتان به تدریج به محلول اتانولی اورتو- آمینو فنل و سدیم افزوده می‌شود و مخلوط واکنش به مدت یک ساعت باز روانی^۱ می‌گردد. سپس با شستشوی مخلوط واکنش و تبلور مجدد ماده خام، ۲۱- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان بدست می‌آید [۳۷ و ۳۸].

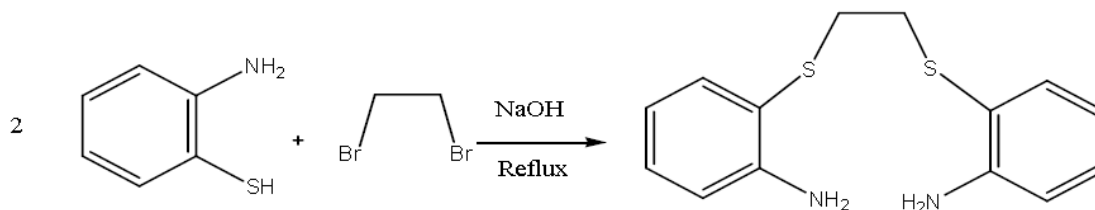
در روشی دیگر دی برمواتان خالص به تدریج به مخلوطی از سدیم اتوکسید و اورتو آمینو فنل در اتانول خشک افزوده و پس از ۶ ساعت بازروانی و کنترل پیشرفت واکنش با TLC، حلال واکنش تبخیر می‌گردد و فراورده خام به وسیله استخراج با زوج حلال آب/دی کلرو متان از واکنشگرها جدا می‌شود. پس از تبخیر حلال آلی و تبلور مجدد در اتانول، ۲۱- بیس (۲- آمینو تیو فنیل) اتان بدست می‌آید [۳۹].

در روش سوم دی برمواتان به تدریج به محلول در حال بازروانی ۲- آمینو تیو فنل، سدیم هیدروکسید یا سدیم کربنات و آب مقطر افزوده و مخلوط واکنش به مدت ۲ ساعت بازروانی می‌شود. پس از شستشوی

^۱ Reflux

ماده خام با n-هگزان، آب و تبلور مجدد در زوج حلال اتانول و آب، ۱و۲- بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان بدست می‌آید [۴۰].

شمای کلی واکنش در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.

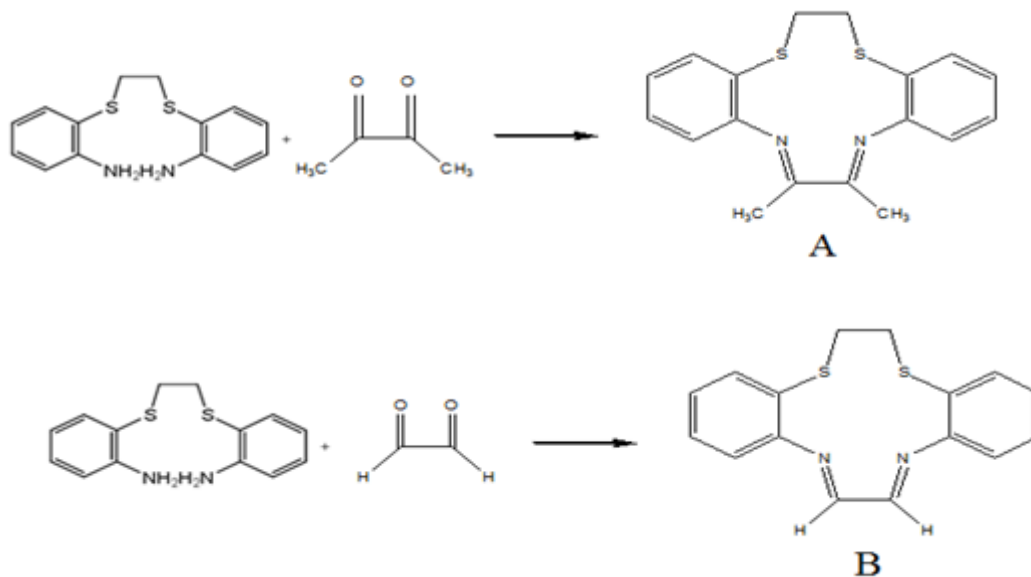


شکل ۱-۲ روش تهیه ۱و۲- بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان.

در تهیه لیگاند های درشت حلقه چهار دندانه از ۱و۲- بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان در نقش ماده واسطه استفاده می‌شود که در ادامه به چند مورد اشاره می‌شود.

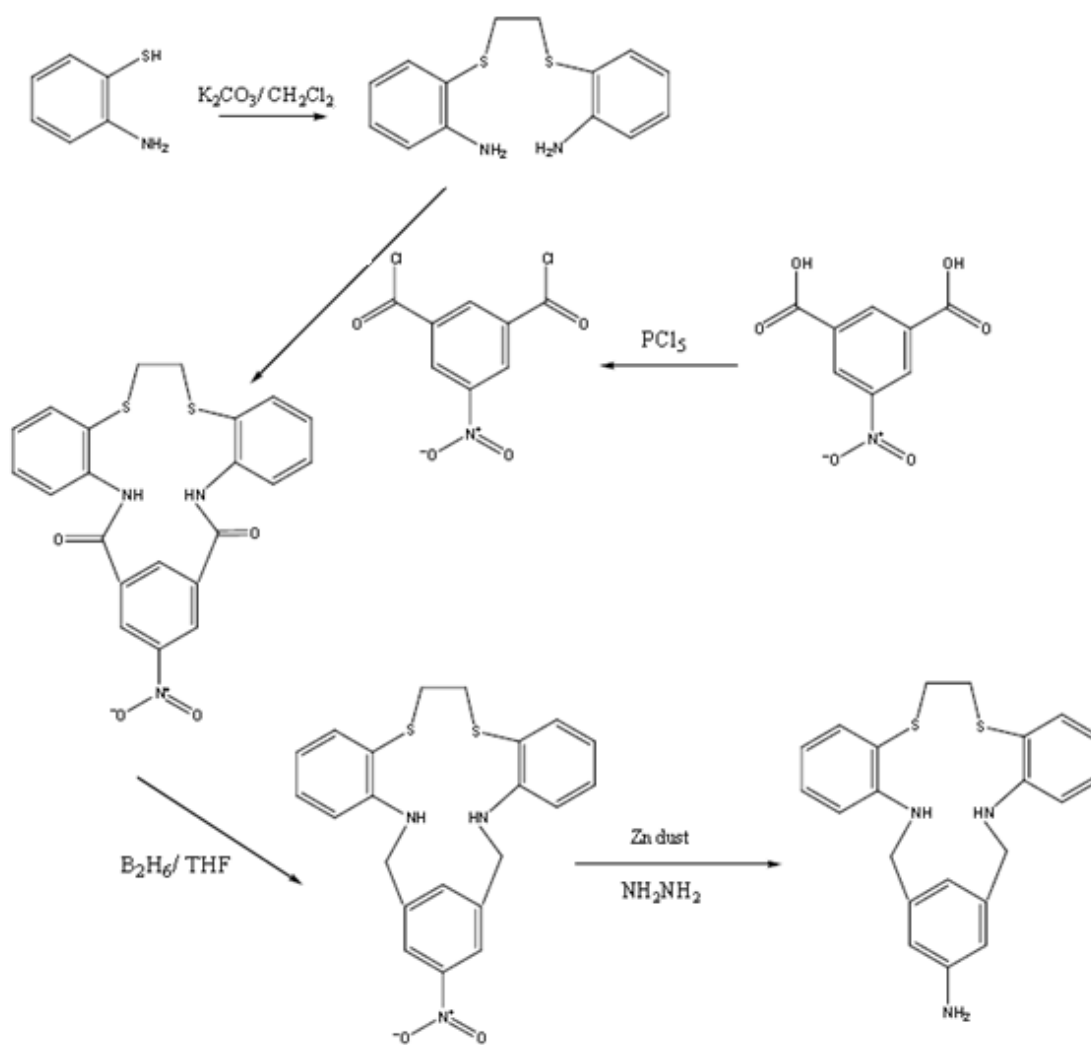
● گروه پژوهشی صلواتی نیاسری در سال ۲۰۰۸ لیگاند های درشت حلقه A , B را با استفاده از ۱ و ۲-

بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان و دی آلدهید و دی کتون مربوطه تهیه کردند (شکل ۱-۳) [۴۱].



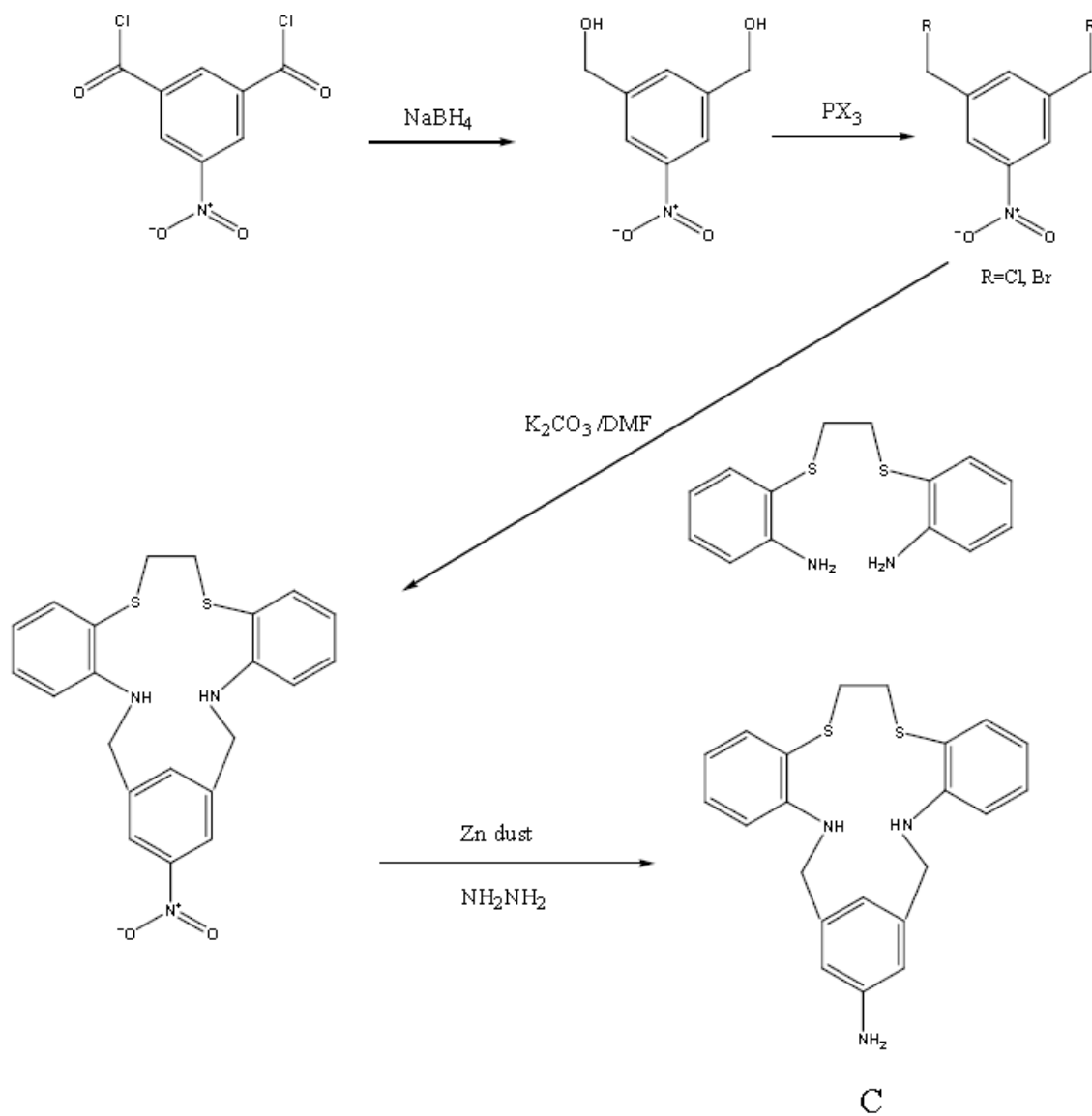
شکل ۱-۳ روش تهیه لیگاند های درشت حلقه A و B.

- گروه پژوهشی نیتین^۱ در سال ۲۰۰۵ لیگاند درشت حلقه C را با دو روش متفاوت (شکل ۱-۴ و شکل ۱-۵) و با استفاده از ۲-بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان و ۵-نیترو ایزوفتالیک اسید تهیه کردند [۳۹].



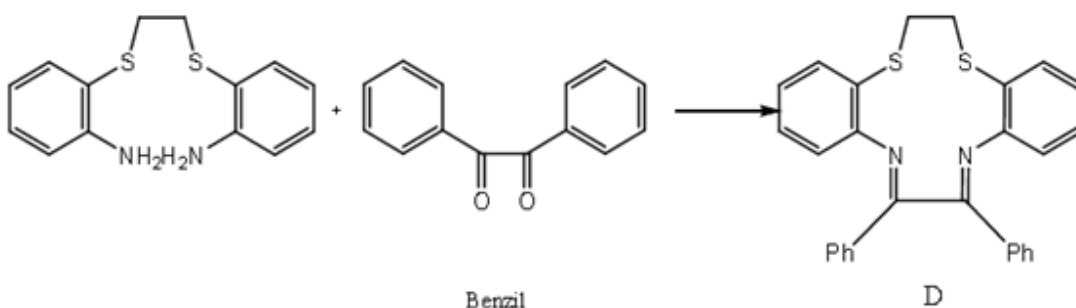
شکل ۱-۴ روش اول تهیه لیگاند درشت حلقه C.

^۱ Nitin



شکل ۱-۵ روش دوم تهیه لیگاند درشت حلقه C.

● در سال ۲۰۰۴ گروه پژوهشی چندرا^۱ با استفاده از بنزیل^۲ و ۲ا^۱ - بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان ، لیگاند درشت حلقه D را تهیه کردند (شکل ۶-۱) [۴۰-۴۲].



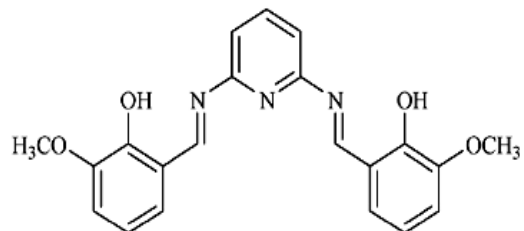
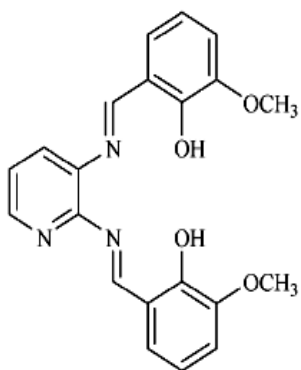
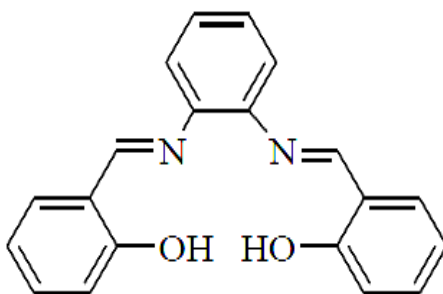
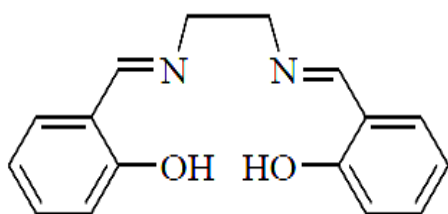
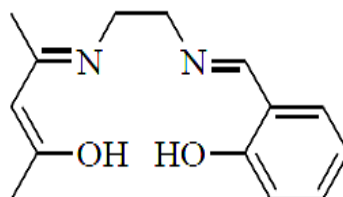
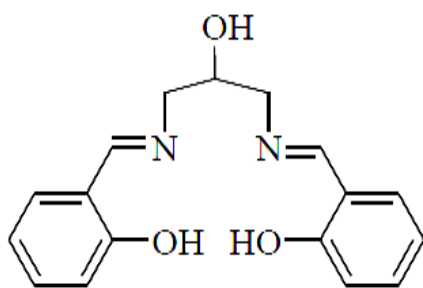
شکل ۶-۱ روش تهیه لیگاند درشت حلقه D.

۶-۱ - بازهای شیف مشتق شده از سالیسیل آلدهید

بازهای شیف در مقایسه با دیگر ترکیبات آلی پایداری محیطی و دمایی بیشتری دارند که به دلیل خاصیت کئوردیناسیونی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۴۳]. بازهای شیف مشتق شده از سالیسیل آلدهیدها معروف به سالن‌ها به راحتی سنتز می‌شوند که تاکنون بیشترین بررسی‌ها روی کمپلکس‌های آن‌ها صورت گرفته است. این لیگاندها به صورت متقارن و نامتقارن وجود دارند که مجموعه‌ای از آن‌ها را در شکل ۷-۱ نشان داده شده است [۴۴ و ۴۵]. سالن‌ها قلمرو وسیعی در شیمی معدنی دارند. اولین سالن توسط Thompson و همکارانش در سال ۱۹۹۱ به نام [N,N-bis(salicylaldehyde)ethylene] با اتم‌های دهنده N و O به صورت چهار دندانه سنتز شد. در ادامه به مجموعه‌ای از سالن‌هایی که تا به حال سنتز شده‌اند اشاره می‌شود [۴۶].

¹ Chandra

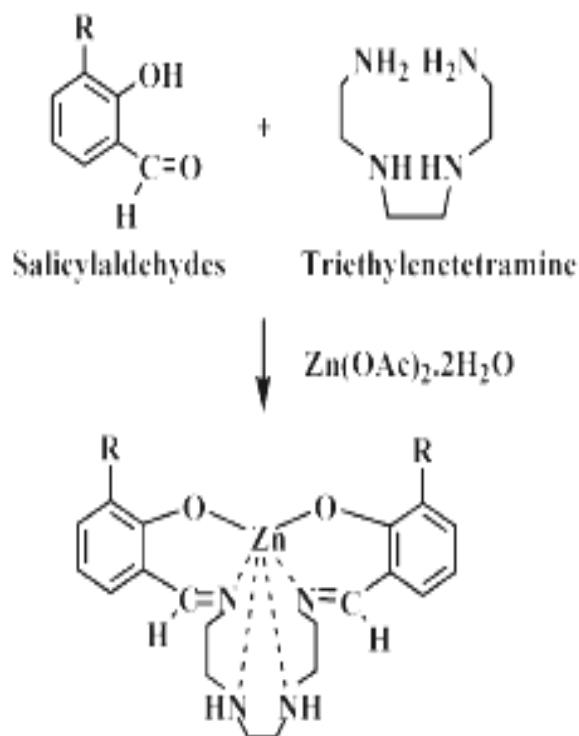
² Benzil



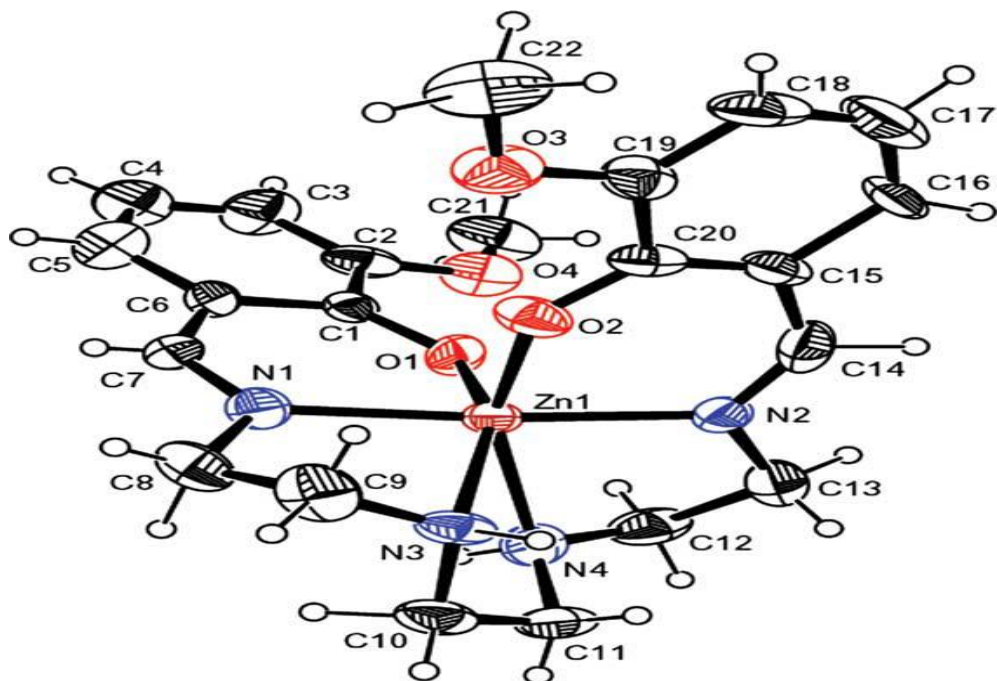
شکل ۱-۷ بازهای شیف مشتق شده از سالیسیل آلدهیدها

❖ کمپلکس‌های فلزات واسطه حاصل از سالن‌های چهاردندانه در نقش مواد کاتالیزوری در اصلاح سطح الکترودها در حسگرها به کار گرفته شدند. کمپلکس‌های Cu^{2+} بازهای شیف حاصل از اتیلن دی آمین، دی فنیل اتیلن دی آمین با استخلاف‌های نیترو، برم و متوکسی سالیسیل آلدهید در این راستا در واکنش اپوکسایش الفین‌ها مورد آزمایش قرار گرفته‌اند [۴۷].

❖ بازهای شیف تهیه شده از سالیسیل آلدهید با پلی آمین‌ها قادرند لیگاندهای پنج یا شش دندانه به وجود آورند. در سال ۲۰۰۴ کمپلکس $[Zn(sal_2trien)]$ از واکنش متوکسی سالیسیل آلدهید با تری اتیلن تترا آمین تهیه و ساختار آن شناسایی شد (شکل ۸-۱ و شکل ۹-۱) [۴۸].

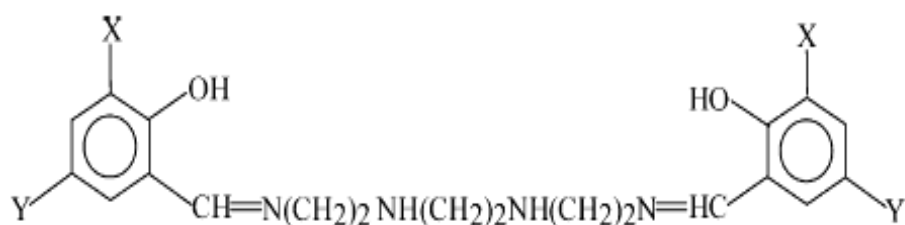


شکل ۸-۱ تهیه کمپلکس $[Zn(sal_2trien)]$ که در آن R برابر Me است.



شکل ۹-۱ ساختار بلوری کمپلکس باز شیف [Zn(sal₂trien)].

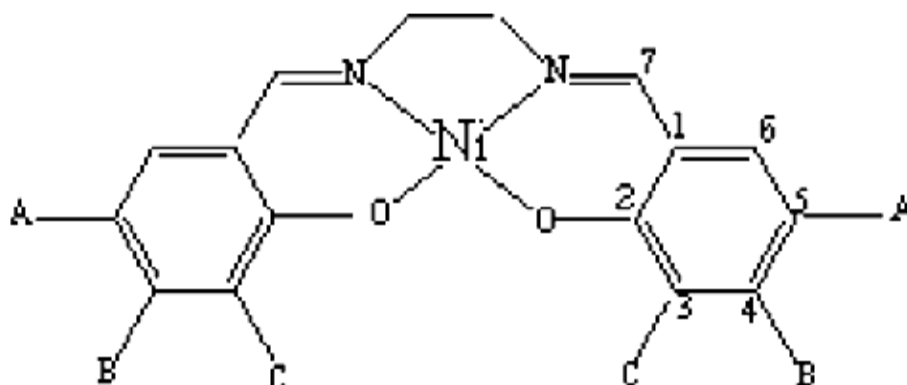
❖ ترکیبات Mn^{3+} در نقش اکسنده در تعدادی از واکنش‌های الکل‌ها، کربوکسیلیک اسیدها، فنل‌ها و اترها به کار رفتند. جایگاه فعال برخی از آنزیم‌های تجزیه‌کننده آب در عمل فتوسنتز جزء این دسته از ترکیبات می‌باشند، مثلاً لیگاند باز شیفی که بتواند فضا و پایداری مناسبی برای یون‌های Mn^{2+} و Mn^{3+} ایجاد کند به صورت شش دندانه N_4O_2 عمل می‌کند (شکل ۱۰-۱) [۴۹].



X	Y	Ligand
H	Br	H ₂ (5-Br-sal-N-1,4,7,10)
H	H	H ₂ (sal-N-1,4,7,10)
H	Cl	H ₂ (5-Cl-sal-1,4,7,10)
OCH ₃	H	H ₂ (3-methoxy-sal-N-1,4,7,10)

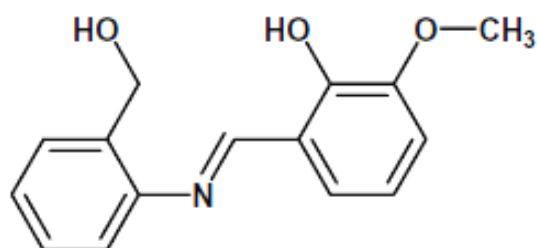
شکل ۱-۱۰ ساختار لیگاند باز شیف

❖ کمپلکس‌های فلزی حاصل از بازهای شیف دی آمین‌های آروماتیک و مشتقات سالیسیل آلدهید به طور گسترده در نقش کاتالیزورهای نامتقارن و مدل‌های متالوپروتئین‌ها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، مثلاً لیگاندهای چهار دندانه N₂O₂ با یون Ni²⁺ واکنش داده و نقش زیادی در توسعه صنعت دارویی و شیمیایی دارند (شکل ۱-۱۱) [۴۵].

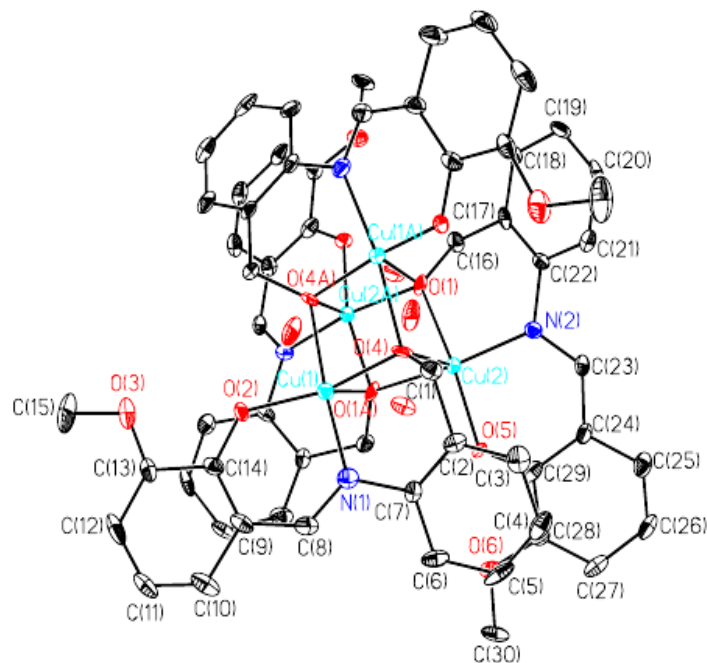


شکل ۱-۱۱ ساختار کمپلکس باز شیف [Ni(Salen)] که در آن [A = MeO, H, Br and Cl; B, C = MeO]

❖ اخیراً توجه زیادی به کمپلکس‌های Cu^{2+} در طراحی مواد مغناطیسی به صورت چند هسته‌ای و خوشه‌ای گزارش شده که اکسیژن فنلی و انولی و نیتروژن ایمینی به صورت پل بین یون‌های فلزی قرار گرفته‌اند. این لیگاند از واکنش ۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید با ۲-آمینو بنزیل الکل به دست می‌آید و کمپلکس $[\text{Cu}_4(\text{L}^1)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ را ایجاد می‌کند که ساختار لیگاند (L^1) و کمپلکس در شکل ۱۲-۱ و ۱۳-۱ نشان داده شده است [۵۰].

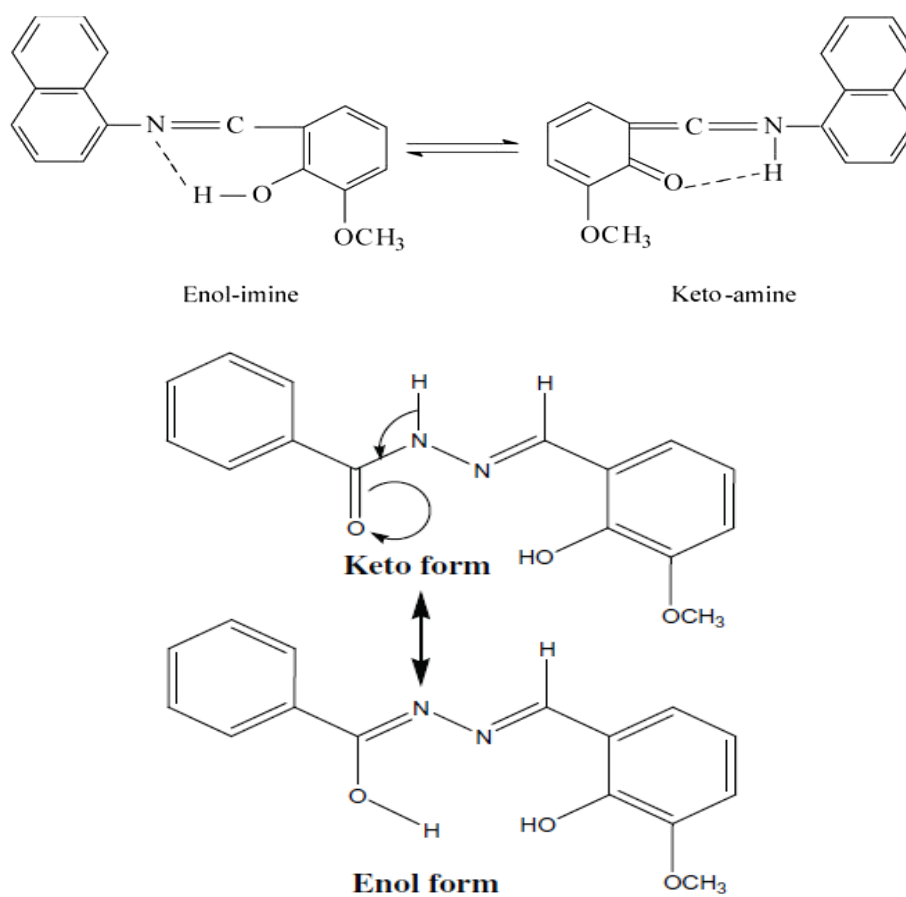


شکل ۱۲-۱ ساختار لیگاند باز شیف (L^1).



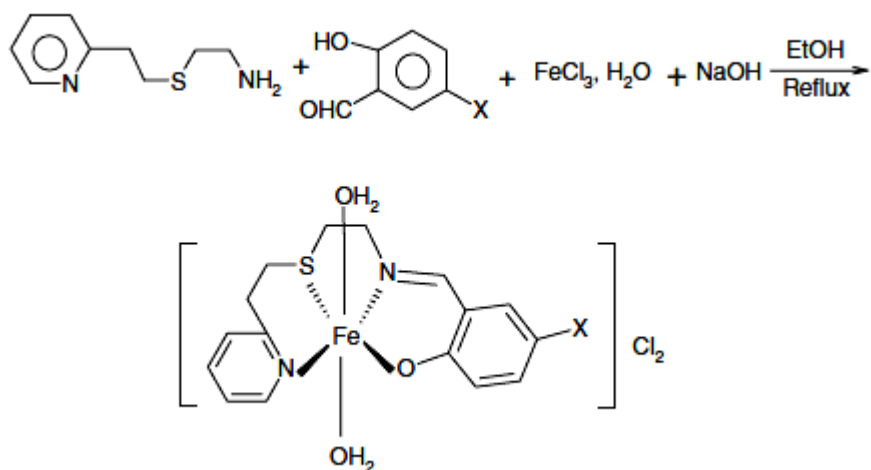
شکل ۱۳-۱ ساختار بلوری کمپلکس $[\text{Cu}_4(\text{L}^1)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

❖ بسیاری از لیگاندهای باز شیف بخصوص مشتقات سالیسیل آلدهید علاوه بر نقش کئوردیناسیونی در شیمی معدنی، می‌توانند در نقش مواد فتوکرومیسم هم به کار روند. خاصیت فتوکرومیسم به‌وسیله انتقال پروتون (تاتومری) درون ملکولی از اتم اکسیژن هیدروکسیل به اتم نیتروژن ایمین ایجاد شده که در زمینه‌های کنترل و اندازه‌گیری شدت پرتو و کامپیوترهای نوری کاربرد دارند. نمونه‌هایی از این تاتومری انول-ایمین یا کتو-آمین برخی لیگاندهای باز شیف در شکل ۱-۱۴ نشان داده شده است [۵۱ و ۵۲].



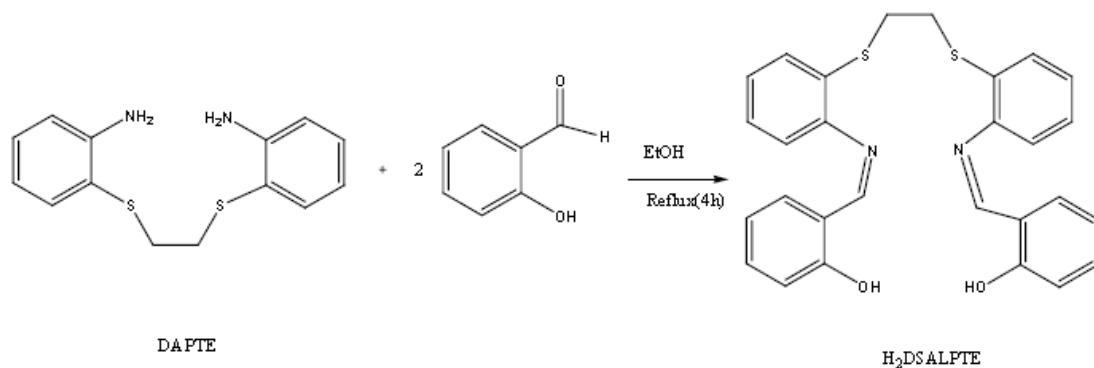
شکل ۱-۱۴ تاتومری لیگاندهای باز شیف حاصل از سالیسیل آلدهید.

❖ همان طور که قبلاً اشاره شد جایگاه فعال بسیاری از آنزیم‌ها مانند ریبونوکلوئوتید ردوکتاز، لیپوکسیژناز و حتی پروتئین‌های مسئول انتقال الکترون و ذخیره آهن در بدن یون‌های فلزی هستند. جدا از ویژگی بیولوژیکی کمپلکس‌های یون فلزی Fe^{3+} با بازهای شیف، نقش این کمپلکس‌ها در مواد مغناطیسی به دلیل داشتن اسپین بالا، پایین و متوسط بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در شکل ۱-۱۵ تشکیل کمپلکس حاصل از باز شیف چهار دندانه N_2SO نشان داده شده که فعالیت‌های ضدویروسی و ضد میکروبی از خود نشان می‌دهند [۵۳ و ۵۴].



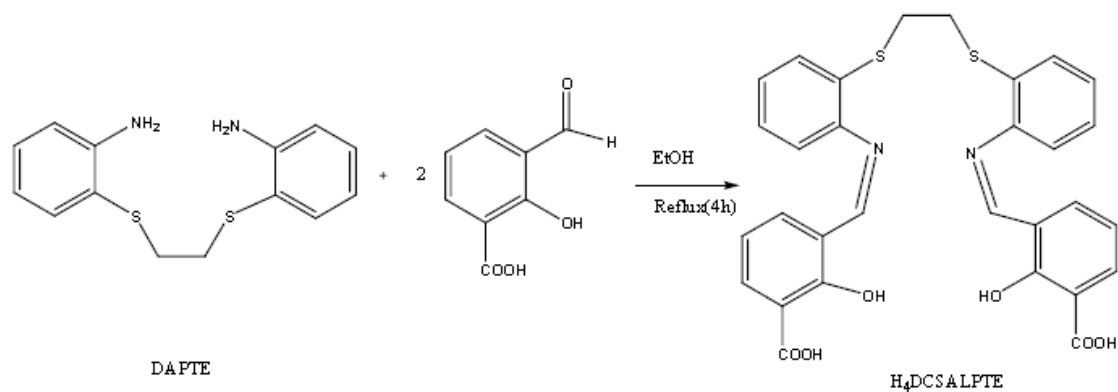
شکل ۱-۱۵ مراحل سنتز کمپلکس باز شیف $[Fe(Salen)(H_2O)_2]Cl_2$ که در آن $(X = I, NO_2, OMe, NPh_2)$.

❖ ۱ و ۲-بیس(۲-آمینو تیو اتان) به خاطر داشتن دو گروه آمین نوع اول قادر است با سالیسیل آلدهید در یک واکنش تراکمی شرکت و لیگاند باز شیف درشت حلقه حاوی دو گروه آزو متین را ایجاد نماید. روش تهیه این لیگاند باز شیف درشت حلقه در شکل ۱-۱۶ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۶ روش تهیه لیگاند باز شیف H₂DSALPTE.

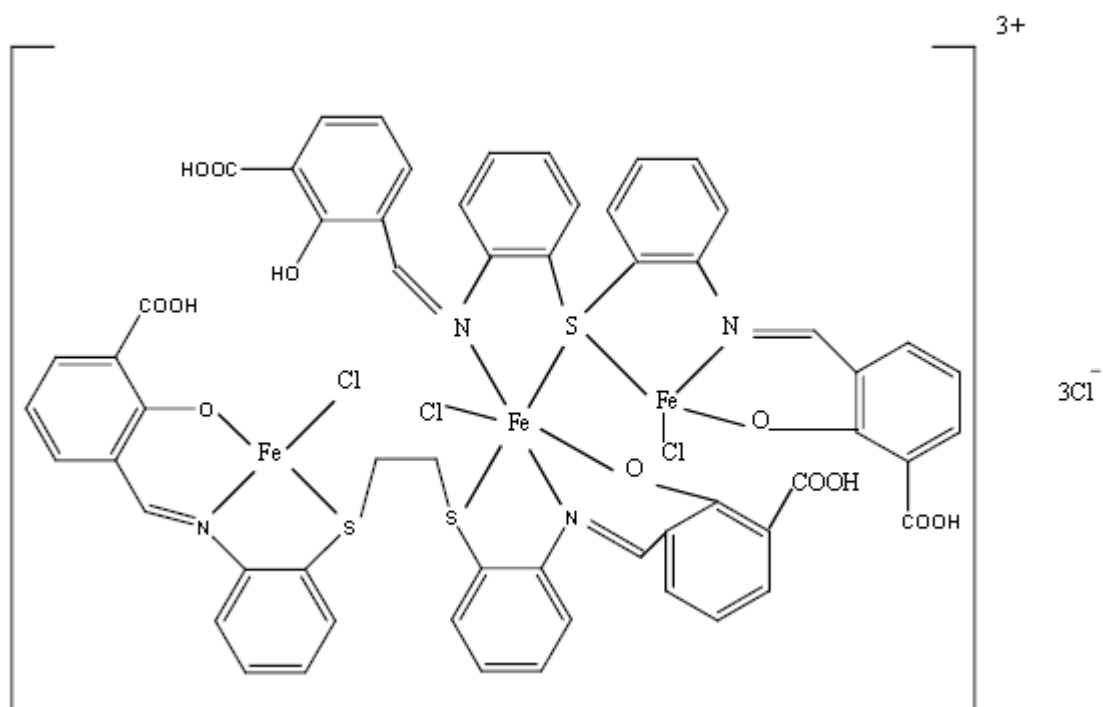
❖ ۱ و ۲-بیس(۲-آمینو تیو فنیل) اتان به خاطر داشتن گروه‌های آمینی نوع اول می‌تواند در یک واکنش تراکمی با نسبت یک به دو با یکی از مشتقات سالیسیل آلدهید وارد واکنش شده و لیگاند باز شیف درشت حلقه را تولید کند. روش تهیه این لیگاند باز شیف درشت حلقه در شکل ۱-۱۷ نشان داده شده است [۱۰ و ۵۵].



شکل ۱-۱۷ روش تهیه باز شیف H₄DCSALPTE

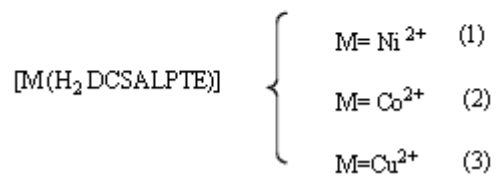
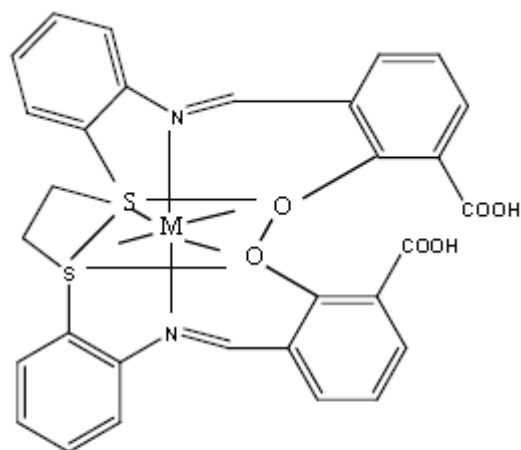
لیگاند درشت حلقه $H_4DSALPTE$ با یون Fe^{2+} کمپلکس سه هسته‌ای با فرمول $[Fe(H_2DCSALPTE)(H_3DCSALPTE)Cl_3]Cl_3$ تشکیل می‌دهد، که یک Fe^{2+} در آرایش هشت وجهی و دو $Fe(II)$ در آرایش چهاروجهی قرار دارد.

وقتی واکنشگرها به نسبت ۱:۱ استفاده شده باشند، این کمپلکس به نسبت ۳:۲ (فلز : لیگاند) تشکیل می‌شود. ساختار پیشنهادی برای کمپلکس سه هسته‌ای آهن از لیگاند $H_4DCSALPTE$ ، در شکل ۱-۱۸ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۸ ساختار پیشنهادی برای کمپلکس $[Fe(H_2DCSALPTE)(H_3DCSALPTE)Cl_3]Cl_3$

کمپلکس‌های دیگری مانند $[Ni(H_2DCSALPTE)]$ ، $[Cu(H_2DCSALPTE)]$ و $[Co(H_2DCSALPTE)]$ از لیگاند $H_2DCSALPTE$ تهیه شده است. ساختار پیشنهادی این کمپلکس‌ها در شکل ۱۹-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱۹-۱ ساختار پیشنهادی کمپلکس‌های ۱ تا ۳.

با توجه به فعالیت‌های بیولوژیکی کمپلکس‌های باز شیف، در این پروژه از بر همکنش ۱ و ۲ - بیس (۲) - آمینو تیو فنیل) اتان با ۳-متوکسی سالیسیل آلدهید لیگاند باز شیف درشت حلقه N', N - بیس (۳) - متوکسی سالیسیل‌دیمین) - ۱ و ۲ - بیس (۲) - آمینو تیو فنیل) اتان^۱ (H₂L) تهیه و سپس کمپلکس‌های این لیگاند باز شیف با یون‌های Fe³⁺، Cu²⁺، Co²⁺ تهیه شد. شناسایی این لیگاند و کمپلکس‌های آن به روش هدایت سنجی، طیف بینی‌های IR ، ¹HMR ، ¹³CNMR و طیف جرمی انجام گرفت.

¹ N,N'- bis(3- Methoxysalicyldimene)-1,2- bis (2- amino thio phenyl)ethane

فصل دوم

بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده

۲- آمینو تیو فنل، ۱-۲- دی برمواتان، ۲- هیدروکسی-۳- متوکسی بنزآلدهید، فلز سدیم، استات مس (II) یک آبه، استات کبالت (II) چهار آبه، کلرید آهن (III) شش آبه، که همگی از شرکت مرک (Merck) و آلدریچ (Aldrich) خریداری شدند، و به همان صورت مورد استفاده قرار گرفتند. عصاره مخمر (yeast extract)، پپتون (peptone) و آگار دکستروز سیب زمینی (potato dextroz agar) از شرکت Merck (آلمان) تهیه شد.

سویه (نژاد) باکتری‌ها از پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک و بیولوژی تهران و سویه‌های قارچی اهدایی از مؤسسه گیاه پزشکی کشور بودند.

متانول (CH_3OH)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، دی کلرو متان (CH_2Cl_2) و دی متیل سولفوکسید (DMSO) که این مواد نیز از شرکت مرک (Merck) خریداری شدند، و به همان صورت مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

۲-۲-۱- طیف سنجی IR

از دستگاه IR شرکت shimadzu مدل ۴۷۰ جهت تهیه طیف های مادون قرمز استفاده شد. از نمونه های جامد قرص یکنواخت و شفاف از مخلوط KBr با مقدار کمی از نمونه در محفظه مخصوص تهیه شد و این قرص برای گرفتن طیف در دستگاه قرار داده شد. سپس با دستگاه طیف نمونه ثبت گردید.

۲-۲-۲- طیف سنجی $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$

طیف $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$ با استفاده از دستگاه ۳۰۰ Bruker, Uldrashield با Avance III در حلال دی متیل سولفوکسید دوتره ($\text{d}_6\text{-DMSO}$) گرفته شده است.

۲-۲-۳- دستگاه هدایت سنجی

دستگاه هدایت سنج مورد استفاده از شرکت Jenway مدل ۴۰۲۰ بود. ثابت سل این دستگاه هر بار با محلول پتاسیم کلرید ۰/۰۱ مولار محاسبه می‌شد. هدایت یون‌های موجود در محلول میان دو الکترود پلاتین اندازه‌گیری می‌شد. هدایت محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس‌ها در حلال DMSO اندازه‌گیری شد.

۲-۳-۱- اندازه‌گیری هدایت یونی

برای اندازه‌گیری هدایت یونی کمپلکس‌های به دست آمده، ابتدا در حلال DMSO یک نمونه ۰/۰۰۱ مولار از هر کمپلکس تهیه و سپس به کمک دستگاه کالیبره شده، هدایت آنها اندازه‌گیری شد.

۲-۲-۴- دستگاه طیف سنج جرمی

دستگاه طیف سنج جرمی مورد استفاده از شرکت (HP) Agilent technology و مدل ۵۹۷۳ Network Mass Selective Detector بوده است.

۲-۲-۵- دستگاه آنالیز حرارتی

دستگاه آنالیز حرارتی مورد استفاده مدل TA ساخت کشور آمریکا بوده است که نمونه‌ها در حضور گاز آرگون و با سرعت $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ مورد آنالیز قرار گرفت.

۲-۳- تهیه لیگاند باز شیف درشت حلقه H_2L و کمپلکس‌های آن

۲-۳-۱- تهیه ۲-بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان

برای تهیه ۲-بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان 0.2 گرم (8 mmol) فلز سدیم در 10 میلی لیتر اتانول حل و به آن یک گرم (8 mmol) ۲-آمینو تیوفنیل اضافه شد. بالن محتوی این مخلوط در حمام پارافین طی 20 دقیقه رفلکس شد. سپس مقدار 0.37 میلی لیتر (4 mmol) ۲-دی برمواتان حل شده در 2 میلی لیتر متانول قطره قطره طی مدت 20 دقیقه به محلول قبلی اضافه و دو ساعت حرارت داده شد. محلول زرد رنگ به ظرف تبخیر منتقل شده و بعد از خارج شدن حلال رسوب حاصل صاف و با 200 میلی لیتر آب شستشو داده شد. این رسوب در اتانول تبلور مجدد و خالص سازی شد [۳۸].

۲-۴- تهیه لیگاند باز شیف درشت حلقه N,N'-بیس(۳-متوکسی سالیسیلیدین)-۲و۱- بیس(۲-آمینو تیو فنیل) اتان (H₂L)

۰/۱۳۸ گرم (۰/۵ mmol) ۲و۱- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان را در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل و به آن ۰/۱۵۳ گرم (۱ mmol) (نسبت مولی یک به دو)، ۳-متوکسی سالیسیل آلدهید اضافه و دو ساعت حرارت داده شد. رسوب زرد رنگ صاف و با اتانول شسته و در آون خشک شد. راندمان محصول ۷۲٪ و دمای ذوب آن ۱۸۱ تا ۱۸۴°C بود [۱۰].

این لیگاند در استونیتریل گرم، اتانول گرم، استون گرم، کلروفرم، DMF و DMSO محلول ولی در آب، دی کلرو متان و متانول نامحلول بود.

طیف FT-IR لیگاند باز شیف درشت حلقه H₂L در شکل ۳-۳، طیف ¹H NMR در شکل ۳-۴، طیف ¹³C NMR در شکل ۳-۶، طیف UV-Vis در شکل ۳-۷ و طیف جرمی آن در شکل ۳-۸ آورده شده است.

IR (KBr/ cm⁻¹): 1612, 1556, 1458, 1195, 1249, 732

¹H NMR (DMSO /ppm): 13/626 (s , 2H, OH), 8/633 (s , 2H , HC=N), 7/337-7/222 (m , 10H , Ar), 7/930-6/891 (t , 2H , Ar), 7/217-7/013 (m , 4H , Ar), 3/138 (s , 4H , CH₂S), 3/963 (s , 6H , OCH₃)

¹³C NMR (DMSO/ppm): 31/644 (1C, CH₂S), 56/138 (1C,OCH₃), 114/773-151/375 (12C, Ar), 161/939 (1C, HC=N)

UV-Vis (DMSO), λ_{max}, nm (ε, dm³.mol⁻¹.cm⁻¹): 275(4814), 371(2225)

۲-۴-۱- تهیه کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})].2\text{H}_2\text{O}$

۰/۰۷۳ گرم (۰/۱ mmol) لیگاند H_2L در ۱۰ میلی لیتر اتانول داغ با دمای رفلکس (78°C) حل شد. سپس ۰/۰۲۳ گرم (۰/۱ mmol) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2.\text{H}_2\text{O}$ حل شده در اتانول به صورت داغ قطره قطره به آن اضافه و ۵ ساعت رفلکس شد، در این شرایط رنگ محلول با اضافه کردن نمک فلزی از زرد به سبز روشن تغییر رنگ یافت. رسوب سبز حاصل صاف و با اتانول شسته و در آون خشک شد. راندمان ۶۲٪ و دمای ذوب 205 الی 208°C بود.

هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال متانول $\Lambda_m = 3/09 \Omega^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ اندازه گیری شد. این کمپلکس در DMF ، DMSO ، استون و استونیتریل گرم محلول، در متانول و اتانول کم محلول و در آب و دی کلرومتان نامحلول است.

طیف IR کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})].2\text{H}_2\text{O}$ در شکل ۳-۱۳ و طیف UV-Vis آن در شکل ۳-۱۴ آورده شده است.

IR ($\text{KBr}/\text{cm}^{-1}$): 1604, 1438, 1189, 1235, 741

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{dm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$): 273, 301, 414

۲-۴-۲- تهیه کمپلکس [Co(L)]

۰/۰۷۳ گرم (۰/۱mmol) لیگاند H₂L در ۱۰ میلی لیتر اتانول داغ با دمای رفلکس (۷۸ °C) حل شد. سپس ۰/۰۳۳ گرم (۰/۱mmol) Co(CH₃COO)₂.4H₂O حل شده در اتانول به صورت داغ قطره قطره به آن اضافه و ۵-۶ ساعت رفلکس شد، در این شرایط رنگ محلول با اضافه کردن نمک فلزی از زرد به قهوه‌ای تغییر رنگ یافت. رسوب قهوه‌ای حاصل صاف و با اتانول شسته و در آون خشک شد. راندمان ۶۶٪ و دمای ذوب ۲۴۰ الی ۲۴۲ °C بود.

هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال متانول $\Lambda_m = 6/13 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ اندازه گیری شد. این کمپلکس در DMF، DMSO، استون و استونیتریل گرم محلول، در متانول و اتانول کم محلول و در آب و دی کلرومتان نامحلول است.

طیف IR کمپلکس [Co(L)] در شکل ۳-۱۸، طیف UV-Vis آن در شکل ۳-۱۹ آورده شده است.

IR (KBr/ cm⁻¹): 1604, 1535, 1427, 1234, 1180, 740

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm (ϵ , dm³.mol⁻¹.cm⁻¹): 275, 358, 444

۲-۴-۳- تهیه‌ی کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

۰/۰۹ گرم (۰/۱mmol) لیگاند H_2L در ۱۰ میلی‌لیتر اتانول گرم با دمای رفلکس (78°C) حل شد. سپس ۰/۰۳۹ گرم (۰/۱mmol) $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ حل شده در اتانول به صورت داغ بتدریج به آن اضافه و پنج ساعت رفلکس شد. در این شرایط رنگ محلول با اضافه کردن نمک فلزی از زرد تیره به سبز تیره تغییر یافت. رسوب تیره حاصل صاف، با اتانول شسته و در آون خشک شد. راندمان ۶۸٪ و دمای ذوب 228 الی 230°C بود.

هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در متانول $\Lambda_m = 20/53 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ اندازه‌گیری شد. این کمپلکس در DMF، DMSO، استون و استونیتریل گرم محلول، در متانول و اتانول کم‌محلول و در آب و دی‌کلرومتان نامحلول است.

طیف IR کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ در شکل ۳-۲۳ و طیف UV-Vis آن در شکل ۳-۲۴ آورده شده است.

IR (KBr/ cm^{-1}): 1589, 1542, 1427, 1188, 1250, 744

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 273, 371

۲-۵- آزمایش فعالیت‌های بیولوژیکی

باکتری‌ها و قارچ‌های مورد استفاده عبارتند از: باکتری گرم مثبت *Bacillus subtilis* (جدا شده از درخت سیب)، (منشاء جانوری) و سه باکتری گرم منفی *Erwinia amylovera* (جدا شده از درخت سیب)، *Xanthamonus citri* (جدا شده از لیمو ترش)، *Escherichia coli* (منشاء جانوری) و قارچ‌های *Macrophomina phaseolina* (جدا شده از مزارع لوبیا) و *Rhizoctonia solani* (منشاء سیب زمینی).

۲-۵-۱- آزمایشات سنجش رفتار ضد میکروبی

(۱) تهیه محلول استوک

ده میلی گرم از هر ترکیب در یک میلی لیتر از دی متیل سولفوکسید حل می‌شد.

(۲) محیط‌های کشت

الف) محیط کشت مایع YP (Yeast extracte and Peptone) برای باکتری

یک محلول ۲۰ میلی لیتری از انحلال مخلوطی از ۵ گرم پپتون، ۰/۳ گرم عصاره مخمر و یک گرم آگار با افزودن آب دو بار تقطیر شده در یک بالن حجمی تهیه شد.

ب) محیط کشت جامد PDA (Potato Dextroz Agar) برای قارچ

مقدار ۴۰ گرم پودر آماده از PDA در یک لیتر آب دو بار تقطیر شده حل شد. بعد از قرار دادن آن در دستگاه اتوکلاو طی ۲۰ دقیقه در دمای °C ۱۲۰ به درون تشک استریل شده منتقل شد.

۳) نحوه انجام آزمایش تعیین رفتار ضد باکتری

مقدار ۱۵ میکرو لیتر استوک ترکیب شمیایی (لیگاند باز شیف و کمپلکس‌های آن) به داخل دیسک (کاغذ Watmann No 1) اضافه و در دمای اتاق خشک گردید. دیسک در حاشیه تشک (petri) آغشته به ۱۰۰ میکرو لیتر سوسپانسیون باکتری طی ۲۴ ساعت در یک انکوباتور (گرمخانه) با دمای 30°C قرار گرفت. رفتار ضد باکتری ترکیبات با اندازه گیری قطر نواحی باز دارنده بر حسب میلی متر سنجیده شد. دی متیل سولفوکسید در نقش کنترل منفی فعالیت میکروبی به کار گرفته شد.

۴) نحوه انجام آزمایش تعیین رفتار ضد قارچی

ابتدا قارچ‌ها در یک محیط کشت جامدی از PDA دو بار کشت داده شدند. سپس ۱۵ میکرو لیتر استوک ترکیب شمیایی (لیگاند باز شیف و کمپلکس‌های آن) به داخل دیسک (کاغذ Watmann No 1) اضافه و در دمای اتاق خشک گردید. دیسک در حاشیه تشک (petri) طی ۴۸ ساعت در یک انکوباتور (گرمخانه) با دمای 30°C قرار گرفت. رفتار ضد قارچی با اندازه‌گیری وضعیت باز دارندگی ترکیبات در مقابل قارچ‌ها سنجیده شد.

فصل سوم

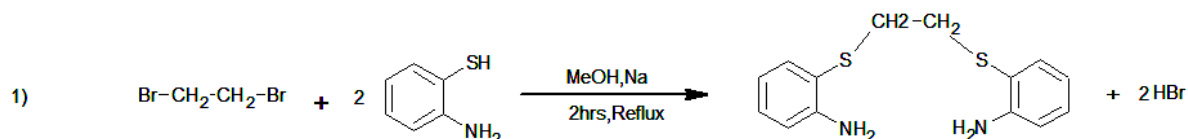
بحث و نتایج

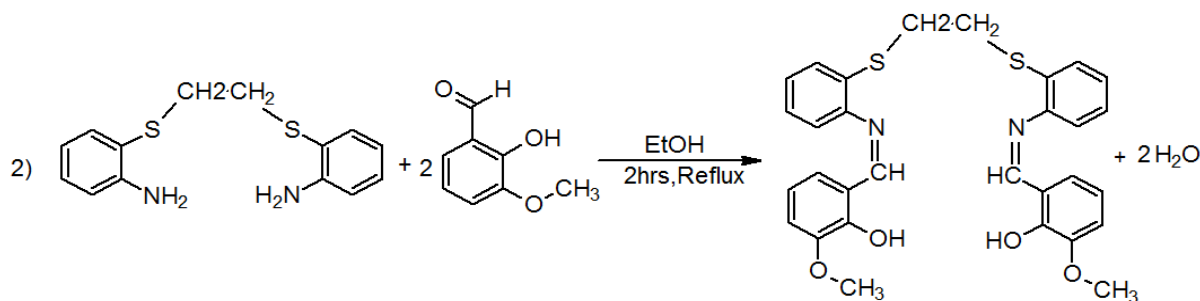
در این پروژه یک لیگاند باز شیف درشت حلقه جدید با نماد H_2L و کمپلکس‌های آن با یون‌های فلزی $Cu(II)$ ، $Co(II)$ ، $Fe(III)$ تهیه و شناسایی شدند. پس از تهیه این ترکیبات، ویژگی‌های ساختاری آنها با طیف بینی‌های IR، 1H NMR و ^{13}C NMR، UV-Vis و طیف جرمی مورد بررسی قرار گرفته اند. لیگاند درشت حلقه (H_2L) به صورت شش دندانه عمل کرده و از سوی اتم‌های N و S و O با یون فلزی پیوند می‌دهد.

۳-۱-۱- لیگاند N,N' -بیس(۳-متوکسی سالیسیلیدین)-۲-بیس(۲-آمینو تیوفنیل) اتان (H_2L)

۳-۱-۱- واکنش تهیه لیگاند درشت حلقه H_2L

لیگاند درشت حلقه H_2L از واکنش ۱ و ۲-بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان و ۳-متوکسی سالیسیل آلدهید با نسبت مولی ۱ به ۲ در حلال اتانول طی دو مرحله بدست می‌آید. ابتدا ۱ و ۲-بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان و در مرحله بعد لیگاند درشت حلقه سنتز شدند. طرح شماتیک تهیه لیگاند درشت حلقه در شکل ۱-۳ نشان داده شده است.



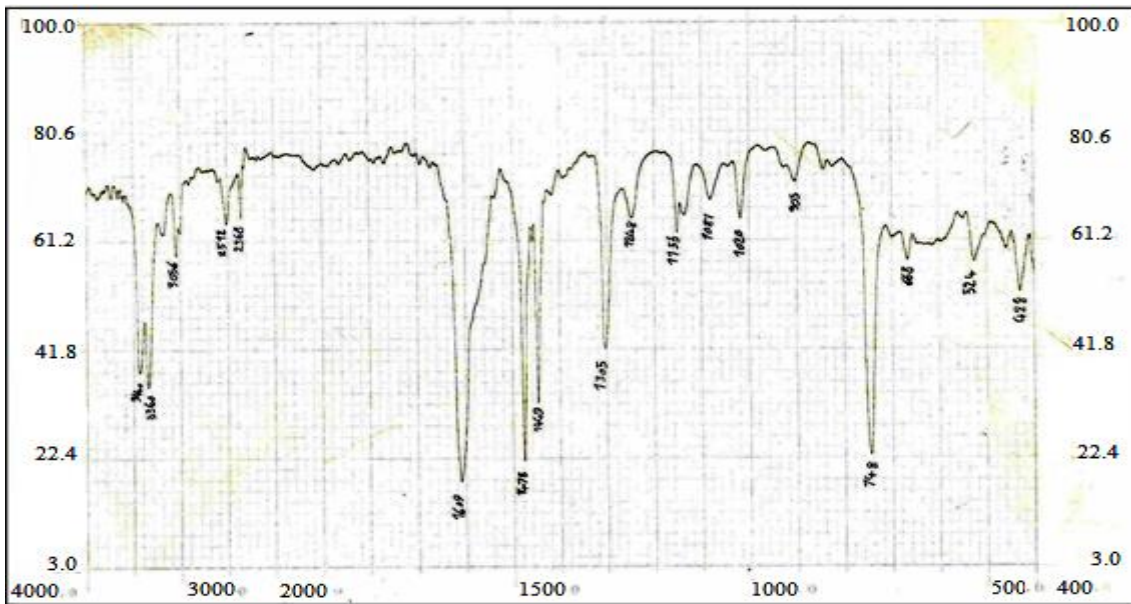


شکل ۱-۳ مراحل واکنش‌های تهیه لیگاند درشت حلقه H₂L

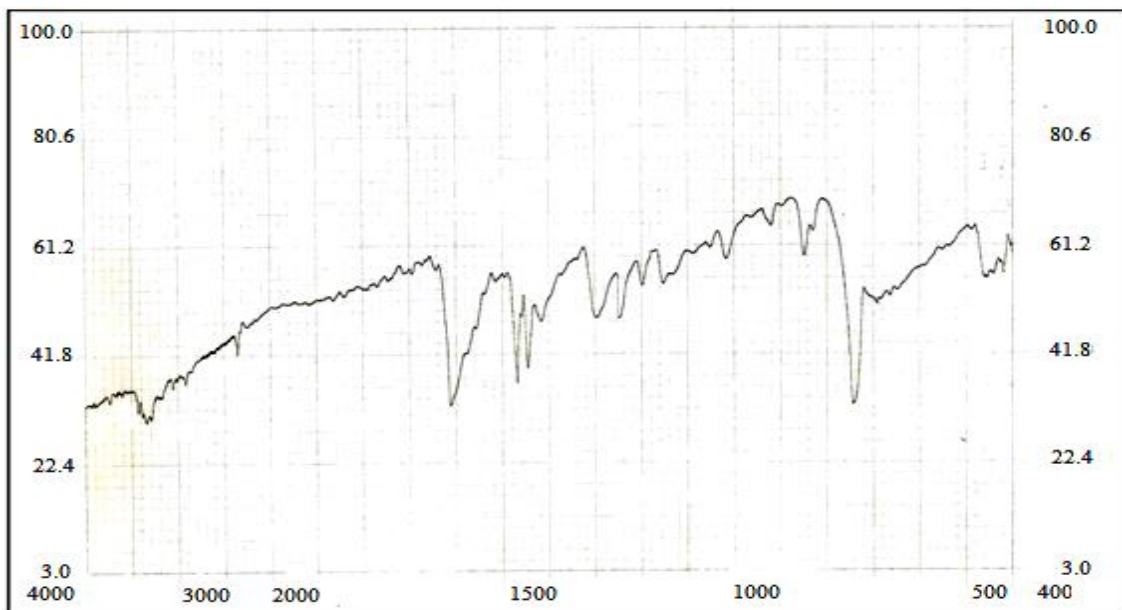
مرحله اول یک واکنش جانشینی هسته دوستی است که طی آن دو گروه تیو فنل از دو سو به یک آلکیل دی هالید حمله و با از دست دادن دو مولکول HBr به ماده واسطه دارای پیوندهای C-S تبدیل می‌شود (در واقع گوگرد در ۲-آمینو تیو فنل به آلکیل متصل می‌شود). مرحله دوم شامل واکنش دو مول آلدهید با یک مول ترکیب دی آمین است که با حذف دو مولکول آب، محصول یعنی همان لیگاند درشت حلقه H₂L بدست می‌آید.

از مقایسه طیف‌های IR ماده واسطه تشکیل شده از مرحله اول یعنی ۱ و ۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان با ۲-آمینو تیو فنل، وجود ماده واسطه تایید شد (شکل ۲-۳). عدم وجود نوار 2500 cm^{-1} در طیف ماده واسطه نشان از حذف پروتون گروه تیوفنل و تشکیل پیوند C-S است [۱۴]. از طرفی نوار جذبی دو قلو در 3320 و 3385 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی NH_2 می باشد [۳۸]. همین طور نوار جذبی در 745 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی پیوند C-S ماده واسطه است [۵۶].

(الف)



(ب)



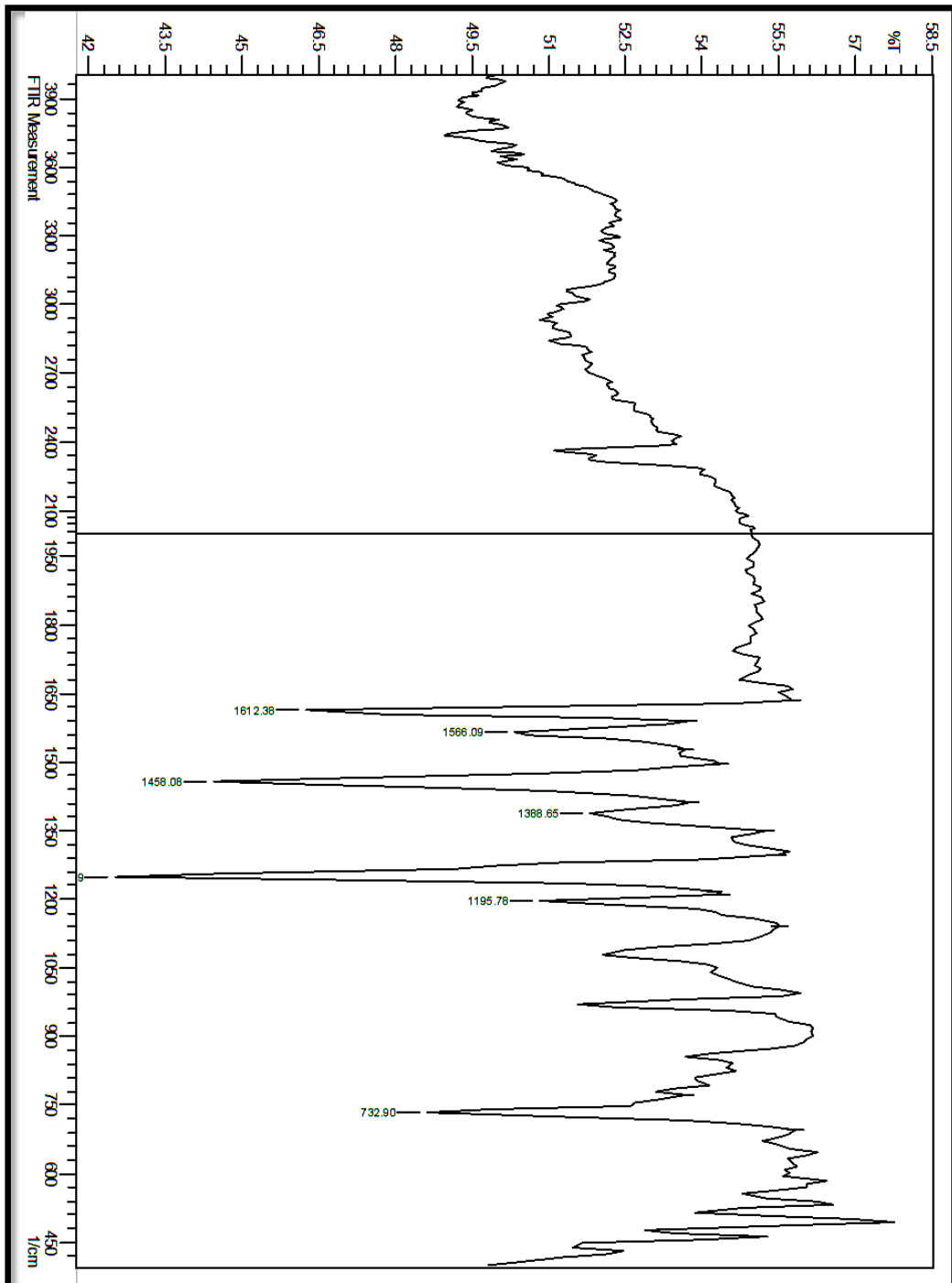
شکل ۳-۲ طیف IR مربوط به الف) ۲-آمینو تیوفنیل و ب) ۱) ۲- بیس (۲-آمینو تیوفنیل) اتان

۳-۱-۲- شواهد تشکیل لیگاند درشت حلقه H₂L

لیگاند درشت حلقه H₂L به دست آمده به وسیله طیف‌بینی‌های IR، ¹HNMR، ¹³CNMR و آنالیز جرمی مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. برخی خواص فیزیکی لیگاند H₂L با مواد اولیه آن کاملاً متفاوت بوده است. مثلاً دمای ذوب لیگاند L برابر ۱۸۲ °C تا ۱۸۴ °C، درحالی‌که دمای ذوب ۱ و ۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان برابر ۷۵ °C و دمای ذوب ۲-آمینو تیو فنل ۲۷ °C است. ۱ و ۲- بیس (۲-آمینو تیو فنیل) اتان رسوب سفید رنگ ولی لیگاند L جامد زرد رنگ است.

۳-۱-۲-۱- بررسی طیف IR لیگاند درشت حلقه H₂L

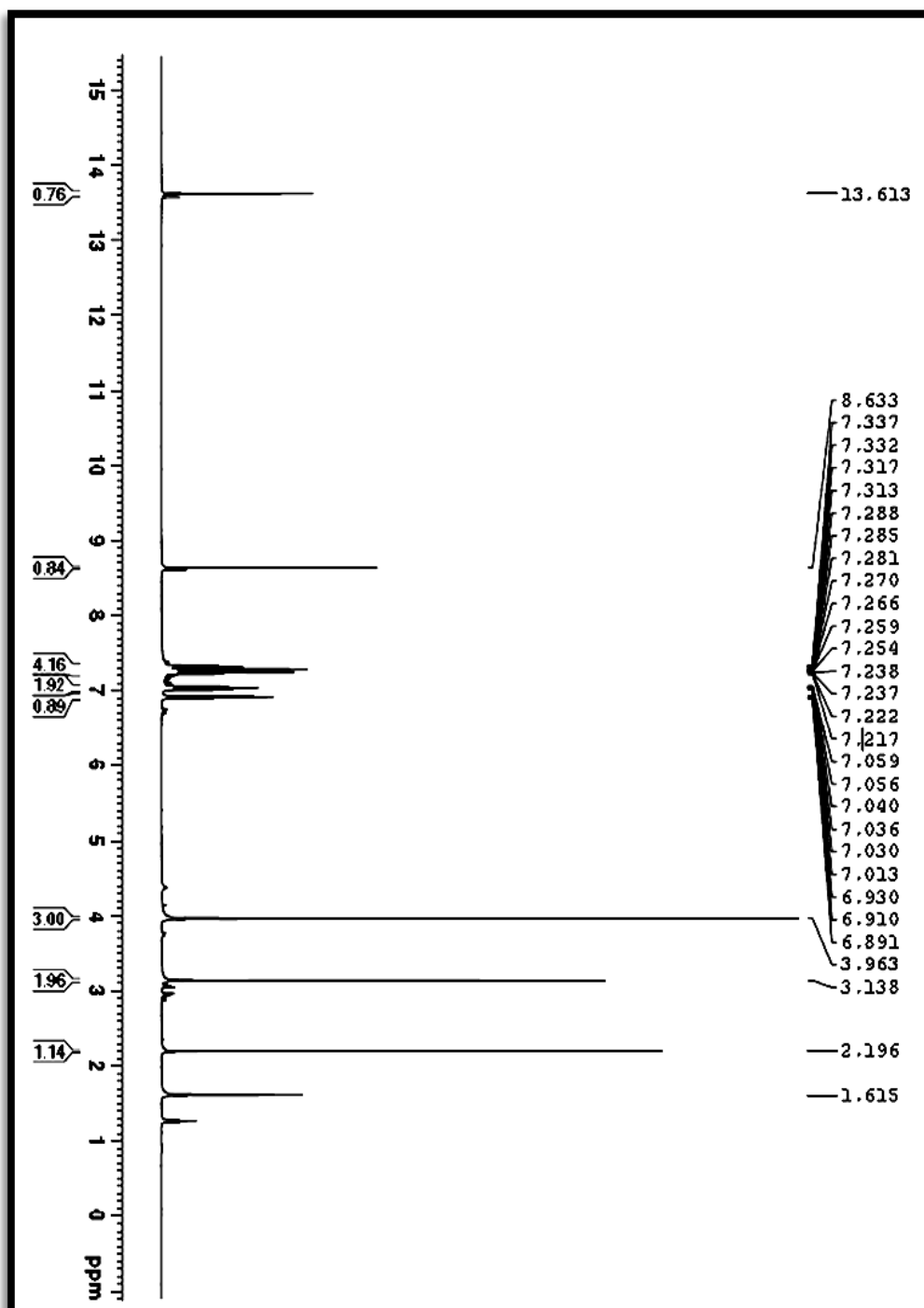
طیف IR لیگاند درشت حلقه H₂L در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. نوار دوقلو در نواحی ۳۲۰۰ الی ۳۴۰۰ cm⁻¹ مربوط به فرکانس کششی NH₂ مشاهده نشده است [۱۴ و ۵۶]. پس گروه NH₂ از بین رفته و از طرفی نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه ۱۶۱۲ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمنی است [۵۷]. نوارهای جذبی در نواحی ۱۴۵۸ و ۱۵۵۶ cm⁻¹ مربوط به فرکانس کششی C=C حلقه آروماتیک هستند [۴۲ و ۴۴]. نوار جذبی در ۱۱۹۵ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی C-O گروه متوکسی حلقه آروماتیک است [۵۸ و ۵۹]. نوار جذبی در ناحیه ۱۲۴۹ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش کششی C-O فنلی است [۵۷ و ۵۹]. نوار جذبی در ۷۳۲ cm⁻¹ مربوط به فرکانس کششی S-CH₂- گروه تیوفنوکی موجود در لیگاند درشت حلقه L است [۱۰ و ۵۶]. نوار جذبی در ۱۳۸۸ cm⁻¹ مربوط به فرکانس خمشی گروه متیل است [۶۰]. نوارهای جذبی در نواحی ۳۰۸۲ و ۲۸۹۳ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به فرکانس کششی C-H حلقه آروماتیک و زنجیر آلیفاتیک است [۶۲]. سرانجام محدوده جذبی پهن در ۳۶۰۰-۳۷۰۰ cm⁻¹ مربوط به فرکانس کششی O-H فنولی موجود در اسکلت لیگاند H₂L است [۶۰].

شکل ۳-۳ طیف IR لیگاند H₂L

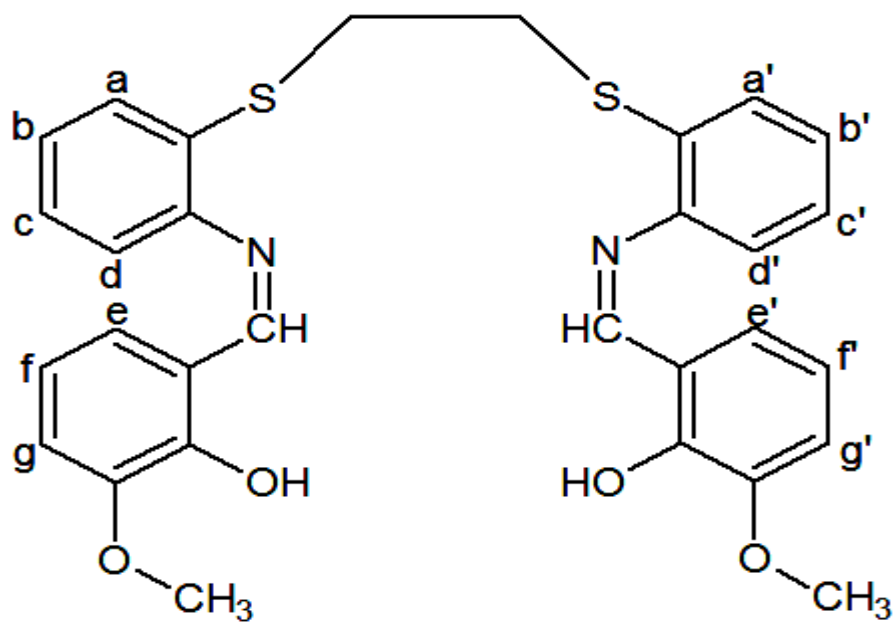
۳-۱-۲-۲- بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند درشت حلقه H_2L

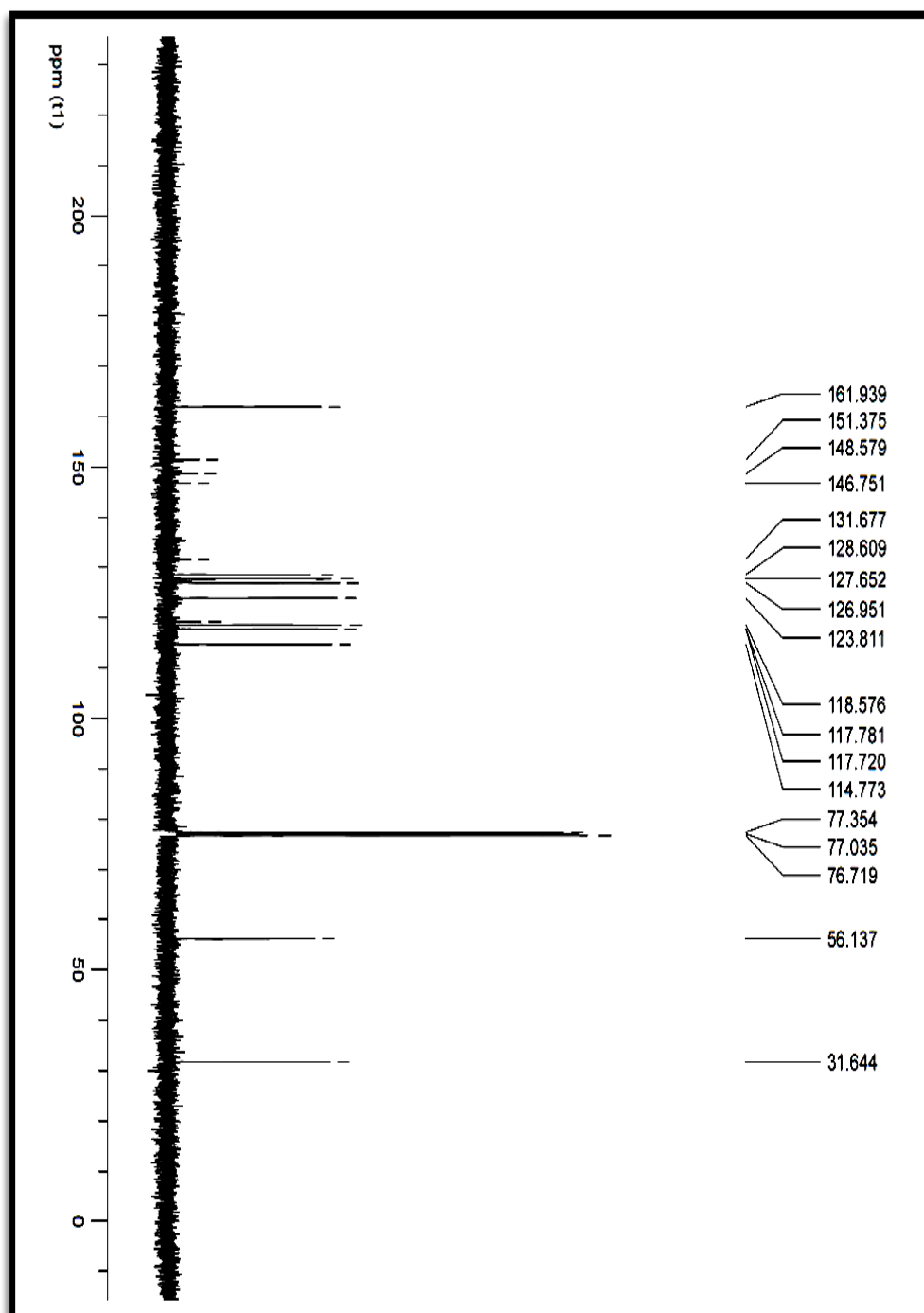
طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند درشت حلقه H_2L در شکل ۳-۴ و انواع پروتون‌های موجود در لیگاند L در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. یک پیک یکتایی در ناحیه ۱۳/۶۲ ppm با سطح انتگرال، ۲H مربوط به پروتون گروه O-H فنولی در لیگاند است که رفتار اسیدی از خود نشان می‌دهد [۶۲]. پیک یکتایی در دیگر ناحیه ۸/۶۳ ppm با سطح انتگرال، ۲H مربوط به پروتون آزومتین -CH=N است [۶۳]. وجود این پیک نشان دهنده تشکیل پیوند C=N یا ایجاد لیگاند باز شیف است. پیک‌های چندتایی در نواحی ۶/۹۱ الی ۷/۳۳ ppm مربوط به پروتون‌های آروماتیک دو حلقه ۲-آمینو تیو فنول و ۳-متوکسی سالیسیل آلدهید است [۶۰]. پیک یکتایی در ناحیه ۳/۹۶ ppm با سطح انتگرال، ۶H مربوط به پروتون‌های گروه متوکسی $\text{CH}_3\text{-O}$ [۵۸] و پیک یکتایی دیگر در ناحیه ۳/۱۳ ppm با سطح انتگرال، ۴H مربوط به پروتون‌های دو گروه متیلن متصل به گوگرد تیو فنوکسی یعنی -S $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{S}$ - است [۱۰].

طیف ^{13}C NMR لیگاند درشت حلقه در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. در بررسی طیف ^{13}C NMR لیگاند دو پیک در نواحی کربن آلیفاتیک مشاهده شده است. یکی از آن‌ها یعنی پیک ۳۱/۶۴ ppm مربوط به کربن متصل به گوگرد یا CH_2S و پیک دیگری در ناحیه ۵۶/۱۳ ppm مربوط به کربن متصل به اکسیژن یعنی کربن گروه متوکسی $\text{CH}_3\text{-O}$ است [۵۰ و ۵۷]. دوازده پیک در نواحی کربن آروماتیک مشاهده شده است، یعنی پیک‌هایی از نواحی ۱۱۴/۷۷ ppm الی ۱۵۱/۳۷ ppm که می‌توان به ۱۲ کربن متصل به دو حلقه آروماتیک ۲-آمینو تیوفنول و ۳-متوکسی سالیسیل آلدهید نسبت داد [۵۰ و ۶۴]. سرانجام پیک ۱۶۱/۹۳۹ ppm که در میدان بسیار پایین مشاهده شده، مربوط به کربن پیوند آرومتین، -N=CH- است [۶۵]. پیک‌های موجود در طیف ^{13}C NMR به روشنی ساختار لیگاند درشت حلقه باز شیف H_2L را تأیید می‌کند.



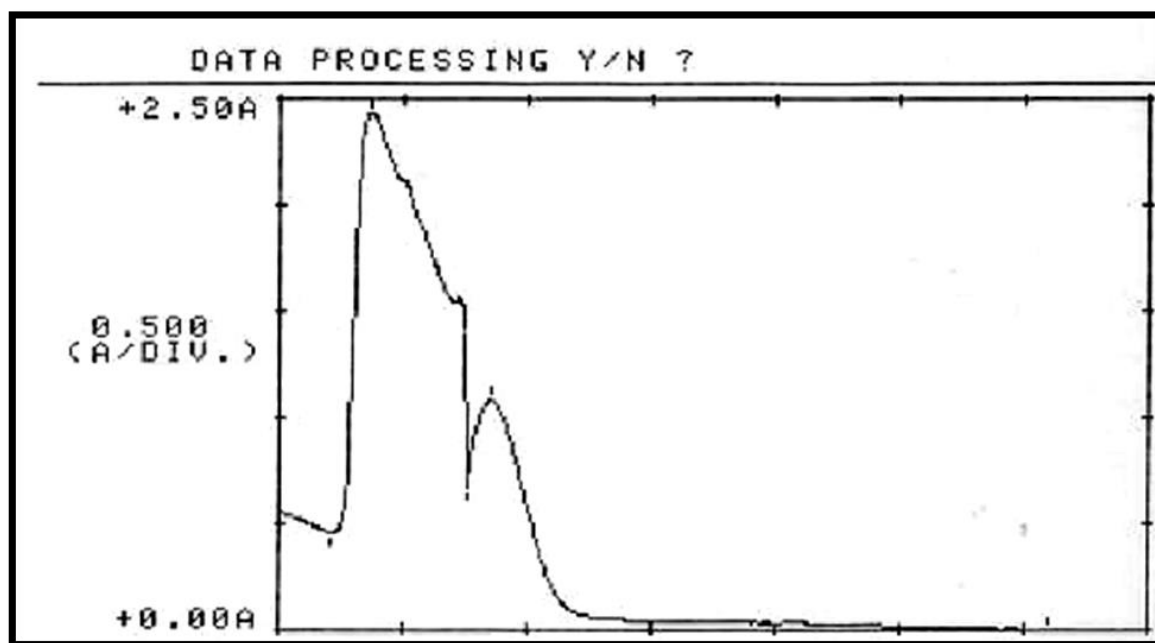
شکل ۳-۴ ^1H NMR لیگاند درشت حلقه H_2O

شکل ۳-۵ انواع پروتون ها در لیگاند H_2L

شکل ۳-۶ طیف ^{13}C NMR لیگاند درشت حلقه H_2L

۳-۲-۱-۳- بررسی طیف UV-Vis لیگاند درشت حلقه H₂L

طیف UV-Vis لیگاند H₂L با غلظت ۰/۰۰۰۵ M در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰ در حلال DMSO ثبت و در شکل ۷-۳ نشان داده شده است. نوارهای جذبی در نواحی ۲۷۵ و ۳۷۱ nm به ترتیب با ضریب جذب مولی ۴۸۱۴ و ۲۲۲۵ dm³.mol⁻¹.cm⁻¹ با توجه به شدت بالای آن‌ها وابسته به انتقالات لیگاندی است [۶۳]. نوار اولی مربوط به جهش $\pi \rightarrow \pi^*$ سیستم حلقه آروماتیک غیراشباعی و نوار دوم مربوط به جهش $n \rightarrow \pi^*$ گروه آزومتین، C=N موجود در لیگاند درشت حلقه باز شیف است [۶۶].



شکل ۷-۳ طیف UV لیگاند درشت حلقه H₂L در حلال DMSO.

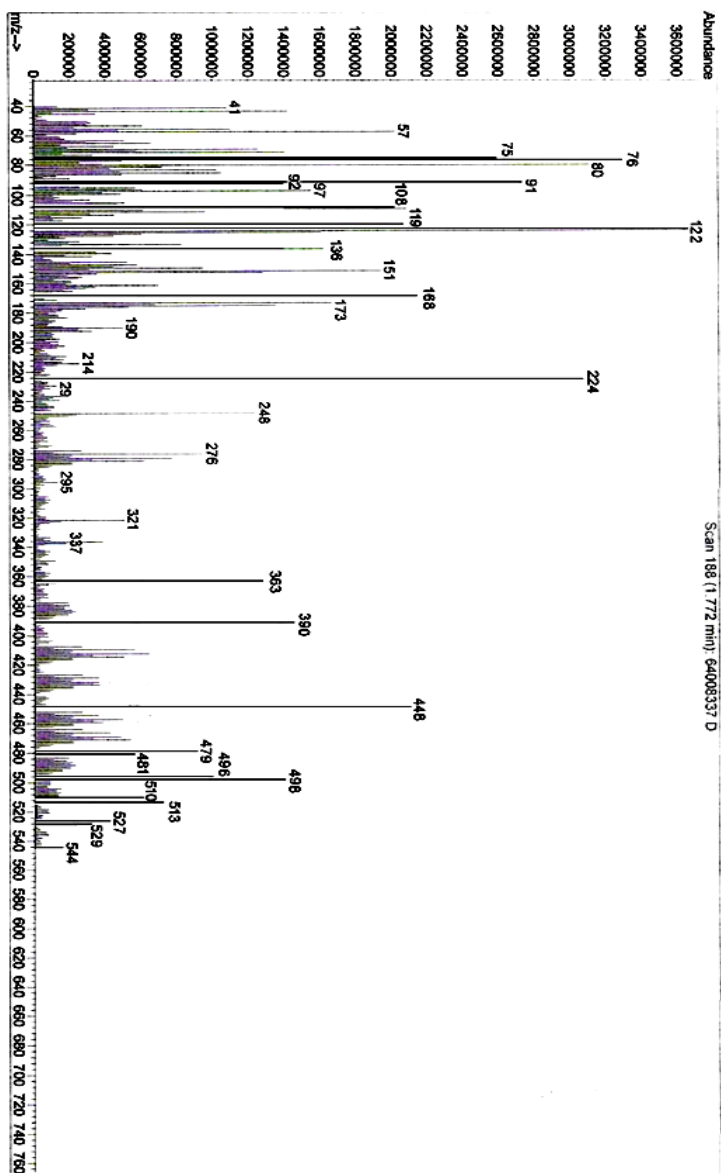
۳-۱-۲-۴- بررسی طیف جرمی لیگاند درشت حلقه H_2L

طیف سنج جرمی یکی از تکنیک‌های شناسایی ترکیبات آلی است که توسط آن می‌توان جرم و فرمول مولکولی ترکیب را تا حدودی تعیین کرد [۶۳]. طیف جرمی لیگاند درشت حلقه L در شکل ۳-۸ و الگوی شکست آن در شکل ۳-۹ نشان داده شده است. آخرین پیک در ناحیه $\frac{m}{z}$ ۵۴۴ مربوط به یون مولکولی مادر لیگاند درشت حلقه با فرمول $C_{30}H_{28}N_2O_4S_2$ مطابقت دارد. این یون مولکولی $[C_{30}H_{28}N_2O_4S_2]^+$ در یک مسیر با از دست دادن یک گروه متوکسی، OCH_3 به یون $[C_{29}H_{25}N_2O_3S_2]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۵۱۳ تبدیل می‌شود. یون مولکولی مادر در یک مسیر دیگر با از دست دادن گروه هیدروکسیل، در دو مرحله به ترتیب به یون‌های $[C_{30}H_{27}N_2O_3S_2]^+$ و $[C_{30}H_{26}N_2O_2S_2]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۵۲۷ و ۵۱۰ تبدیل می‌شود. یون آخری با از دست دادن یک گروه متوکسی، OCH_3 به یون $[C_{29}H_{23}N_2OS_2]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۴۷۹ تبدیل می‌شود. این یون از مسیر دیگری با از دست دادن OCH_3 و OH از یون $[C_{30}H_{27}N_2O_3S_2]^+$ در دو مرحله هم بدست می‌آید. یون $[C_{29}H_{23}N_2OS_2]^+$ با از دست دادن یک گروه متوکسی، OCH_3 به یون پایدار $[C_{28}H_{20}N_2S_2]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۴۴۸ تبدیل می‌شود.

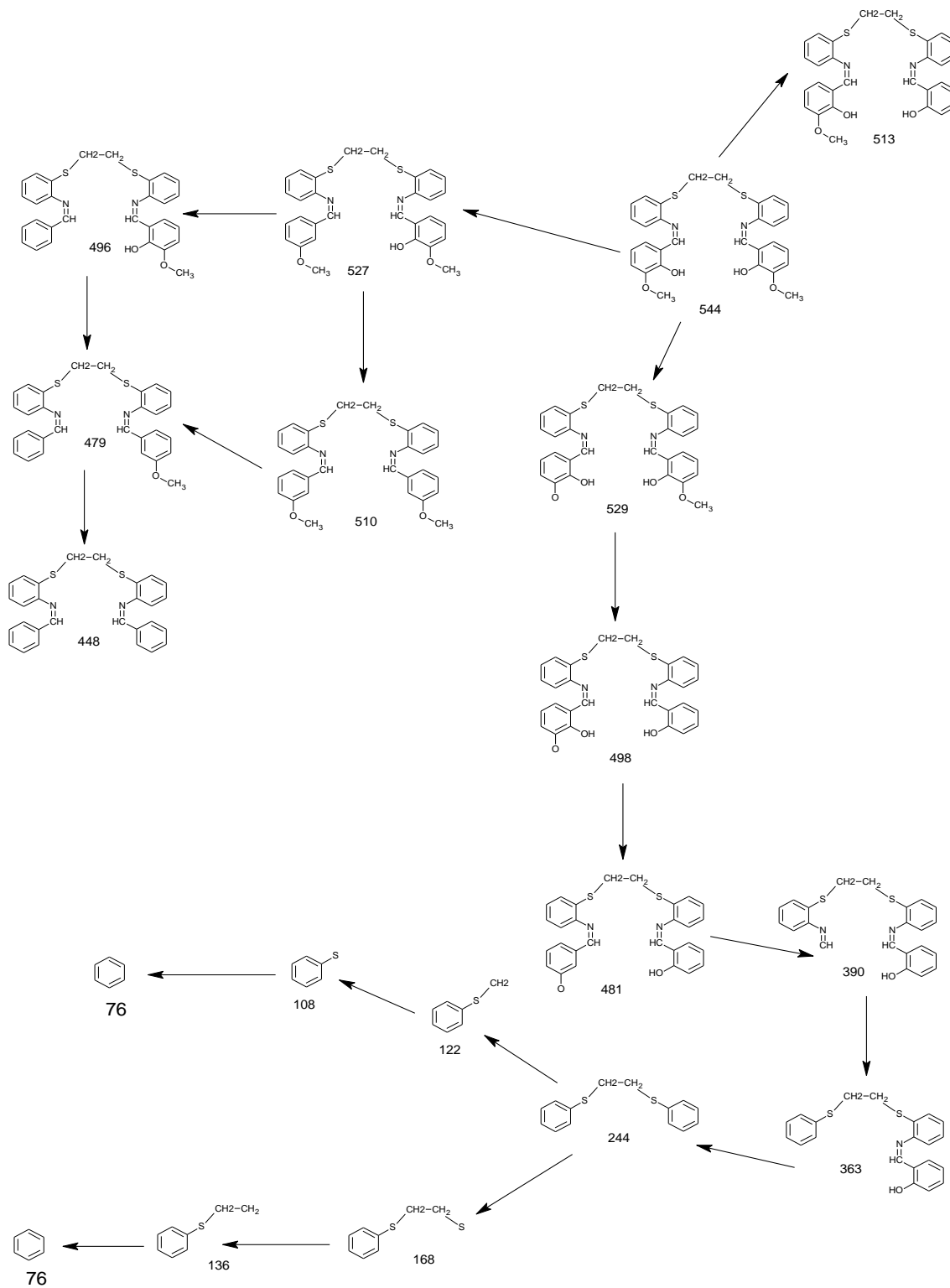
یون مولکولی مادر یعنی $[C_{30}H_{28}N_2O_4S_2]^+$ در مسیر سوم در چند مرحله متوالی با از دست دادن گروه‌های CH_3 ، OCH_3 ، OH ، C_6H_3O ، $-N=CH$ ، $N=CH-C_6H_3OH$ به ترتیب به یون‌های $[C_{29}H_{25}N_2O_4S_2]^+$ ، $[C_{28}H_{22}N_2O_3S_2]^+$ ، $[C_{28}H_{21}N_2O_2S_2]^+$ ، $[C_{22}H_{18}N_2OS_2]^+$ ، $[C_{21}H_{17}NOS_2]^+$ و $[C_{14}H_{12}S_2]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۵۲۹، ۴۹۸، ۴۸۱، ۳۹۰، ۳۶۳ و ۲۴۴ تبدیل می‌شود که $\frac{m}{z}$ همه آن‌ها به خوبی در طیف جرمی مشاهده شده است. یون آخری یعنی $[C_{14}H_{12}S_2]^+$ خود در دو مرحله مجزا سرانجام به یون فنلین پایدار با $\frac{m}{z}$ برابر ۷۶ تبدیل می‌گردد. در مرحله اول به دو یون کاملاً یکسان $[C_6H_6S]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۱۲۲ تبدیل شده و در ادامه با از دست دادن متوالی گروه‌های CH_2 و S به ترتیب به یون‌های $[C_6H_4S]^+$ و $[C_6H_4]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۱۰۸ و ۷۶ تبدیل می‌شود. یون‌های حاصل از پایداری بالایی برخوردار

بوده که بدین خاطر دارای درصد فراوانی زیادی هستند. در مسیر دیگر یون $[C_{14}H_{12}S_2]^+$ با از دست دادن متوالی گروه‌های $-C_6H_4$ ، S و $-SCH_2CH_2$ به ترتیب به یون‌های پایدار با فراوانی بالای $[C_8H_8S_2]^+$ ، $[C_8H_8S]^+$ و $[C_6H_4]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۱۶۸، ۱۳۶ و ۷۶ تبدیل شده که $\frac{m}{z}$ همه آن‌ها به خوبی در طیف جرمی مشاهده شده است. الگوی شکسته شدن طیف جرمی بار دیگر ساختار مولکولی لیگاند درشت حلقه باز شیف H_2L را به خوبی اثبات می‌کند.

File : C:\MSDCHEM\4\DATA\64008337.D
Operator :
Acquired : 26 Oct 2012 10:00 using AcqMethod TEST ARI
Instrument :
Sample Name: B3
Misc Info :
Vial Number: 1



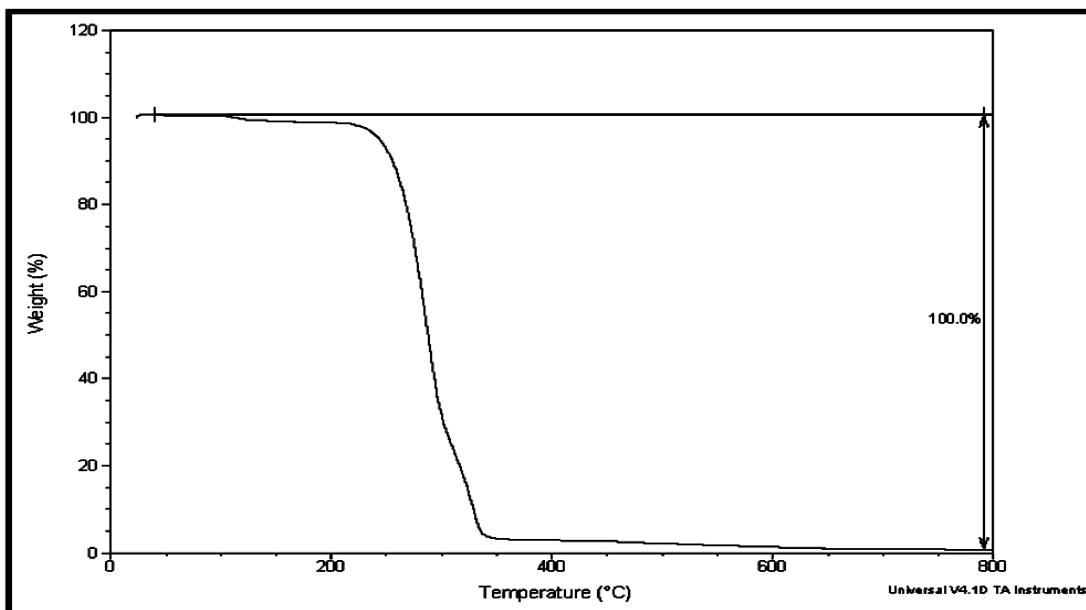
شکل ۸-۳ طیف جرمی لیگاند درشت H_2L



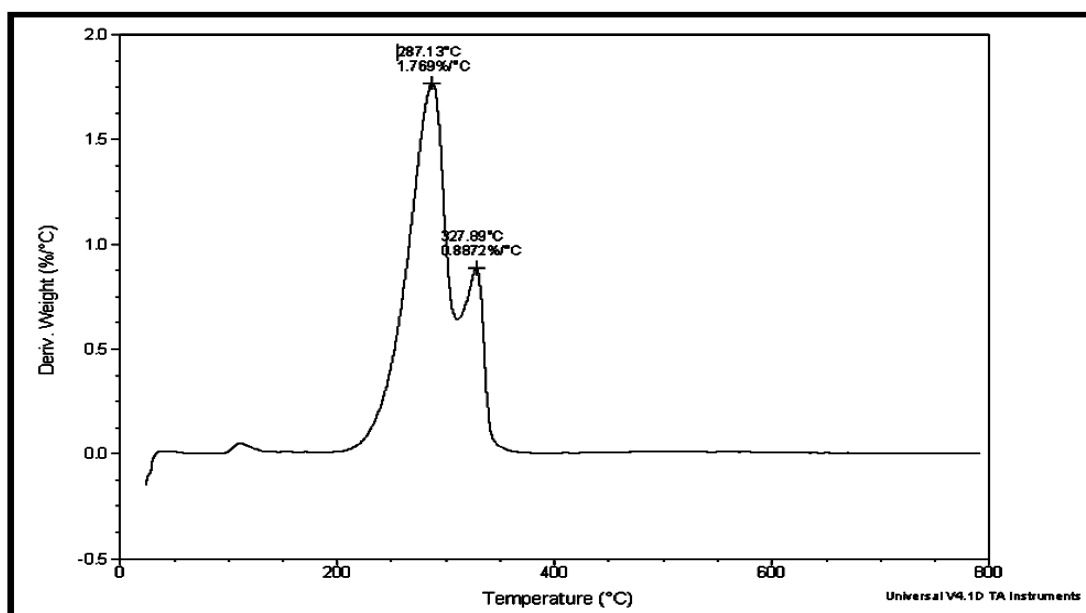
شکل ۳-۹ الگوی شکسته شدن طیف جرمی لیگاند درشت حلقه H_2L

۳-۱-۲-۵- بررسی آنالیز حرارتی لیگاند درشت حلقه H_2L

آنالیز حرارتی اطلاعات مفیدی درباره پایداری حرارتی ترکیب و نیز وجود یا عدم وجود H_2O به صورت آب تبلور و یا کئوردیناسیون می‌دهد [۶۹]. نمودارهای TG و DTG لیگاند درشت حلقه L در گستره دمایی ۲۵ الی $800^{\circ}C$ ثبت و به ترتیب در شکل ۳-۱۰ و ۳-۱۱ نشان داده شده است. در گستره دمایی ۲۵ الی $200^{\circ}C$ که با یک فرایند گرماگیر در دمای $135^{\circ}C$ همراه است کاهش جرمی در حدود $2/5\%$ رخ داده و این رفتار نشان دهنده وجود مولکول آب به صورت تبلور در ساختار لیگاند است که با مقدار نظری کاهش جرم $3/2\%$ مطابقت دارد [۷۰]. در گستره دمایی ۲۰۰ الی $300^{\circ}C$ کاهش جرمی تقریباً $72/5\%$ مشاهده شده که که مربوط به خروج $C_{23}H_{22}NO_3S$ است که با مقدار نظری $70/6\%$ تطابق دارد. در نهایت در گستره ۳۰۰ الی $800^{\circ}C$ باقیمانده لیگاند در اثر حرارت تخریب و از بین رفته است که در این گستره دمایی دو فرآیند گرماگیر مشاهده شده ، که اولی در دمای $287^{\circ}C$ و دومی در دمای $327^{\circ}C$ یک تغییر فاز رخ داده است.



شکل ۳-۱۰ نمودار TG لیگاند درشت حلقه H_2L



شکل ۳-۱۱ نمودار DTG لیگاند درشت حلقه H_2L

۲-۳- بررسی و شناسایی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})].2\text{H}_2\text{O}$

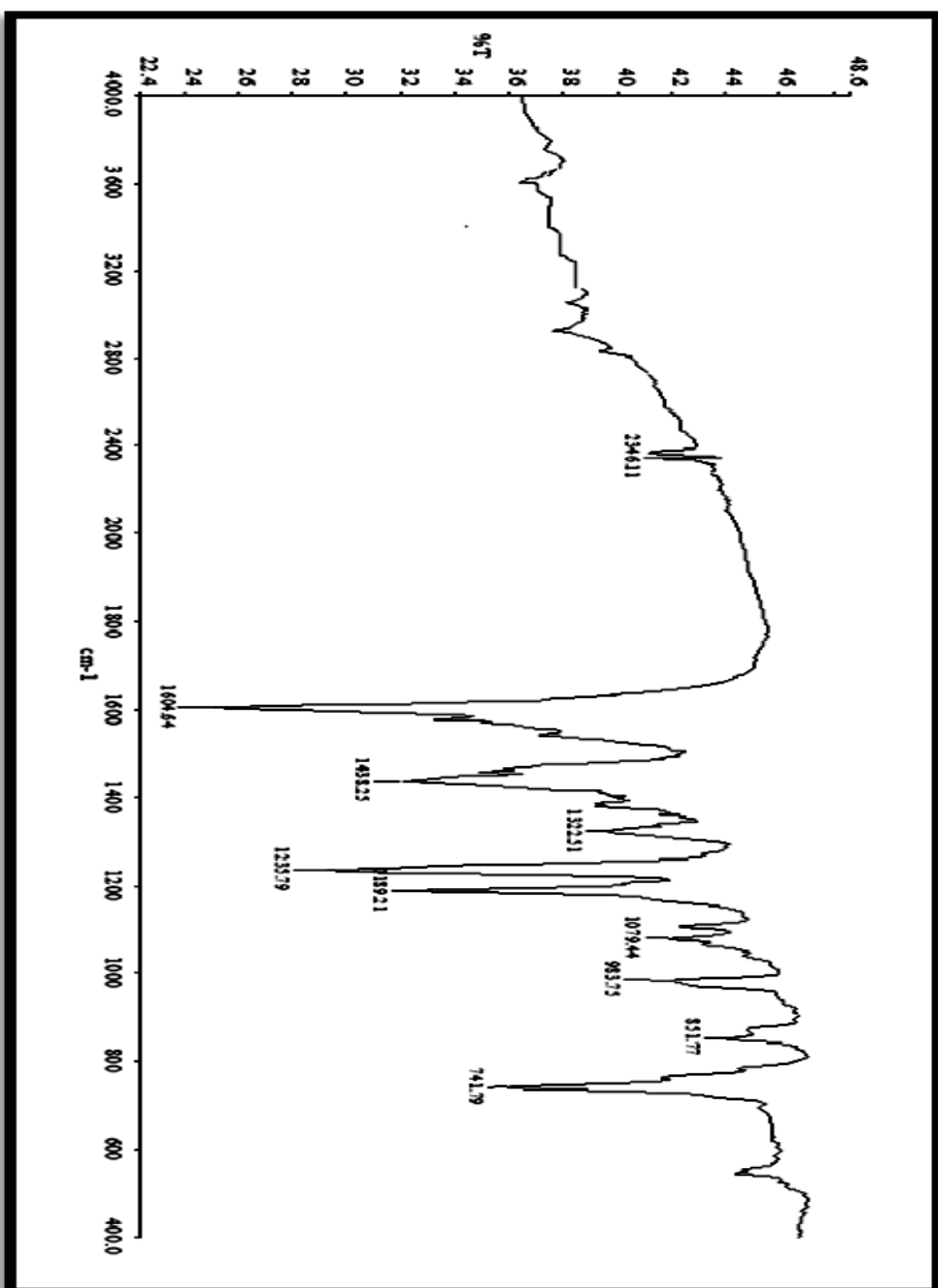
از واکنش لیگاند درشت حلقه H_2L با نمک $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی یک به یک، کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})].2\text{H}_2\text{O}$ حاصل شد که خواص فیزیکی آن از جمله حلالیت و دمای ذوب با لیگاند متفاوت است. این کمپلکس به وسیله طیف‌بینی‌های IR، UV-Vis، هدایت سنجی و آنالیز حرارتی مورد شناسایی قرار گرفت.

۱-۲-۳- بررسی هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})].2\text{H}_2\text{O}$

با اندازه‌گیری هدایت مولی کمپلکس‌ها در محلول می‌توان به تعداد یون‌های موجود در محلول پی برده و سپس فرمول ترکیب را تعیین کرد. به عبارت بهتر یون‌هایی که در قشر کئوردیناسیون داخلی و یا خارجی اتم مرکزی قرار گرفته بر اساس هدایت محلول قابل پیش‌بینی است. برای تعیین هدایت مولی کمپلکس ابتدا محلولی از KCl به غلظت 0.001 M تهیه و با اندازه‌گیری هدایت محلول، ثابت سل دستگاه هدایت سنج $1/43 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ محاسبه شد. سپس محلول‌هایی از کمپلکس با غلظت 0.001 M تهیه کرده و توسط دستگاه هدایت‌سنج، هدایت آنها (L) اندازه‌گیری و با استفاده از رابطه $\kappa = \frac{L}{C}$ هدایت مخصوص کمپلکس‌ها (κ) محاسبه شد. سرانجام از رابطه $\Lambda_m = \frac{1000 \cdot \kappa}{M}$ هدایت مولی کمپلکس‌ها (Λ_m) به دست آمد. از مقایسه هدایت مولی کمپلکس‌ها می‌توان تعداد یون‌ها را حدس زده و سپس درباره مشارکت یون استات در قشر داخلی یا خارجی کمپلکس اظهار نظر کرد. هدایت مولی محلول 0.001 M کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})].2\text{H}_2\text{O}$ ، برابر $3/09 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ به دست آمد که این مقدار هدایت نشان دهنده عدم وجود یون در محلول است [۱۰]. به دلیل حضور دو گروه فنولی در لیگاند و از دست دادن هر دو پروتون به صورت آنیونی عمل و بار مثبت فلز را خنثی می‌کند. بنابراین فرمول $[\text{Cu}(\text{L})].2\text{H}_2\text{O}$ برای کمپلکس پیشنهاد می‌شود.

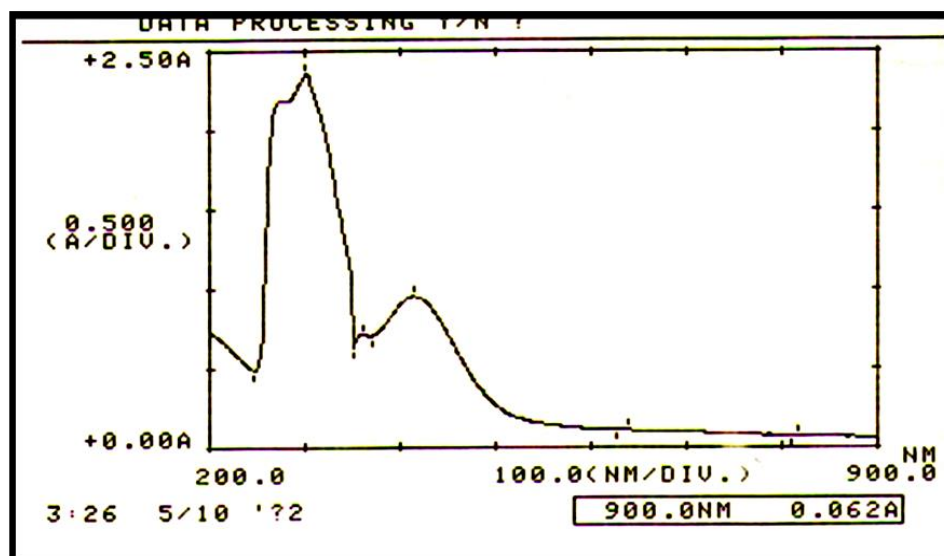
۳-۲-۲- بررسی طیف IR کمپلکس $[Cu(L)].2H_2O$

طیف IR کمپلکس $[Cu(L)].2H_2O$ در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است. نوار جذبی 3600 cm^{-1} مربوط به O-H گروه فنولی لیگاند در طیف IR کمپلکس مس (II) مشاهده نشده که دلیلی بر جدا شدن پروتون فنولی است [۵۴]. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوند آزومتینی، C=N از 1612 cm^{-1} در لیگاند به 1604 cm^{-1} در کمپلکس $[Cu(L)].2H_2O$ جابجا شده که نشانه کئوردیناسیون نیتروژن آزومتینی به یون فلزی مس است [۶۸]. نوار جذبی در 741 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی S-CH₂ تیوفنوکسی نسبت به لیگاند (732 cm^{-1}) به فرکانس بالاتر جا به جا شده که این تغییر فرکانس دلیلی بر کئوردیناسیون اتم گوگرد گروه تیوفنوکسی به یون فلزی مس (II) است [۶۹]. جابجائی نوار جذبی C-O گروه فنولی در 1235 cm^{-1} در کمپلکس مس (II) نسبت به لیگاند (1249 cm^{-1}) حاکی از اتصال اکسیژن فنوکسیدی به طورت آنیونی به یون مس (II) است [۷۰ و ۷۱]. نوارهای جذبی در نواحی 3066 cm^{-1} و 2933 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانسهای کششی C-H حلقه آروماتیک و آلیفاتیک هستند [۶۱]. همچنین نوار 1438 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه C=C حلقه آروماتیک و نوار 1189 cm^{-1} مربوط به فرکانس C-O گروه متوکسی در کمپلکس $[Cu(L)].2H_2O$ است [۴۴ و ۵۹]. با توجه به موارد فوق لیگاند درشت حلقه باز شیف به صورت آنیون دو بار منفی و شش دندان از طریق دو اتم اکسیژن فنوکسیدی، دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و دو اتم نیتروژن آزومتینی به یون Cu(II) متصل شده است.

شکل ۳-۱۲ طیف IR کمپلکس [Cu(L)].2H₂O

۳-۲-۳- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})].2\text{H}_2\text{O}$

طیف الکترونی (UV-Vis) کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})].2\text{H}_2\text{O}$ در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰ در حلال DMSO با غلظت ۰/۰۰۲ مولار ثبت و در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است. دو نوار ۲۷۳ nm و ۳۰۱ nm با شدت بالا مربوط به جهش‌های درون لیگاندی است [۶۳]. نوار جذبی اولی در ناحیه ۲۷۳ nm مربوط به جهش درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ به خاطر وجود سیستم π غیر اشباعی حلقه آروماتیک و نوار دوم در ناحیه ۳۰۱ nm مربوط به جهش $n \rightarrow \pi^*$ ناشی از زوج الکترون‌های نیتروژن آزومتینی و گوگرد تیوفنوکسی است [۷۲]. یک نوار جذبی در ناحیه ۴۱۴ nm با شدت پایین‌تر مربوط به جهش میدان لیگاندی $d \rightarrow d$ از نوع ${}^2\text{Eg} \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}$ است [۷۳].

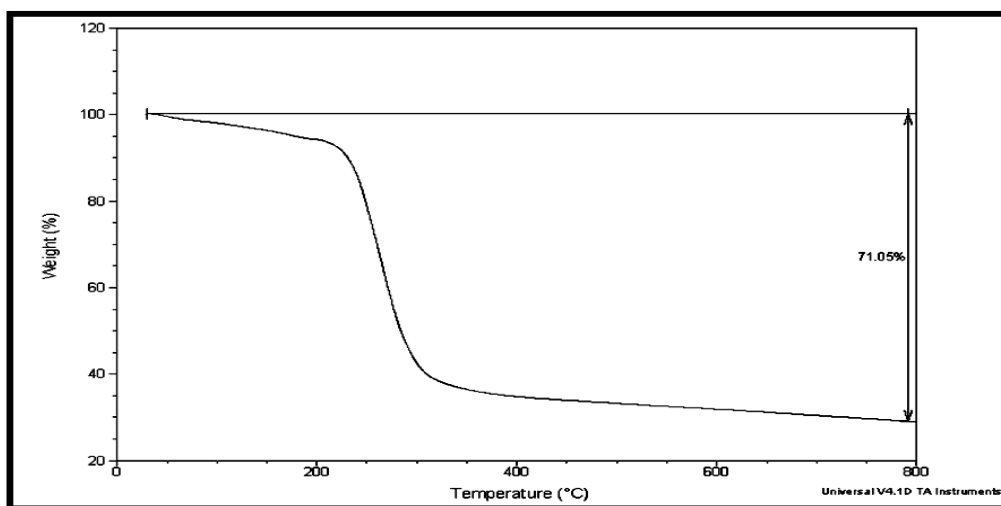


شکل ۳-۱۳ طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})].2\text{H}_2\text{O}$

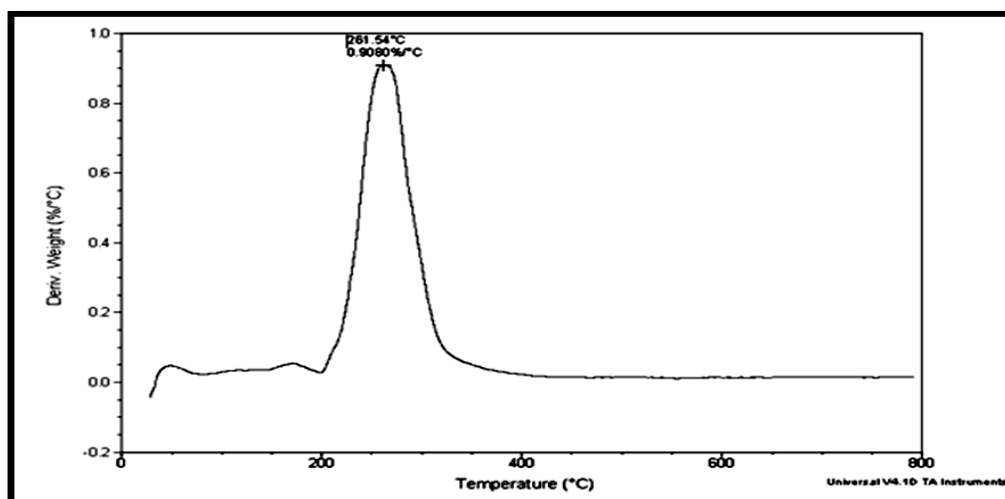
۳-۲-۴- بررسی آنالیز حرارتی کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

نمودارهای TG و DTG کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در گستره دمایی ۲۵ الی ۸۰۰ °C ثبت و به ترتیب در شکل ۳-۱۴ و ۳-۱۵ نشان داده شده است. در گستره دمایی ۲۵ الی ۲۰۰ °C با یک فرایند گرماگیر در دمای ۱۷۵ °C کاهش جرمی در حدود ۵/۵٪ رخ داده است. این رفتار نشان دهنده وجود دو مولکول آب به صورت آب تبلور در ساختار کمپلکس است که با مقدار نظری کاهش جرم ۵/۶۱٪ تطابق خوبی دارد [۶۹].

در گستره دمایی ۲۰۰ الی ۸۰۰ °C کاهش جرمی تقریباً ۶۵/۵٪ مشاهده شده که همراه با یک فرایند گرماگیر در ۲۶۱ °C است. این کاهش جرم نشان دهنده خروج $\text{C}_3\text{OH}_2\text{O}_2$ از ترکیب است که با مقدار نظری ۶۵/۱۰٪ تطابق دارد. درصد باقی مانده مربوط به تشکیل $\text{Cu}(\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2)$ است که از تجزیه گرمایی حاصل شد [۷۰]. جرم محاسبه شده ۲۹/۲۹٪ که تطابق خوبی با نتیجه تجربی یعنی ۲۹٪ دارد.



شکل ۱۴-۳ نمودار TG کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})].2\text{H}_2\text{O}$



شکل ۱۵-۳ نمودار DTG کمپلکس $[\text{Cu}(\text{L})].2\text{H}_2\text{O}$

۳-۳- بررسی و شناسایی کمپلکس [Co(L)]

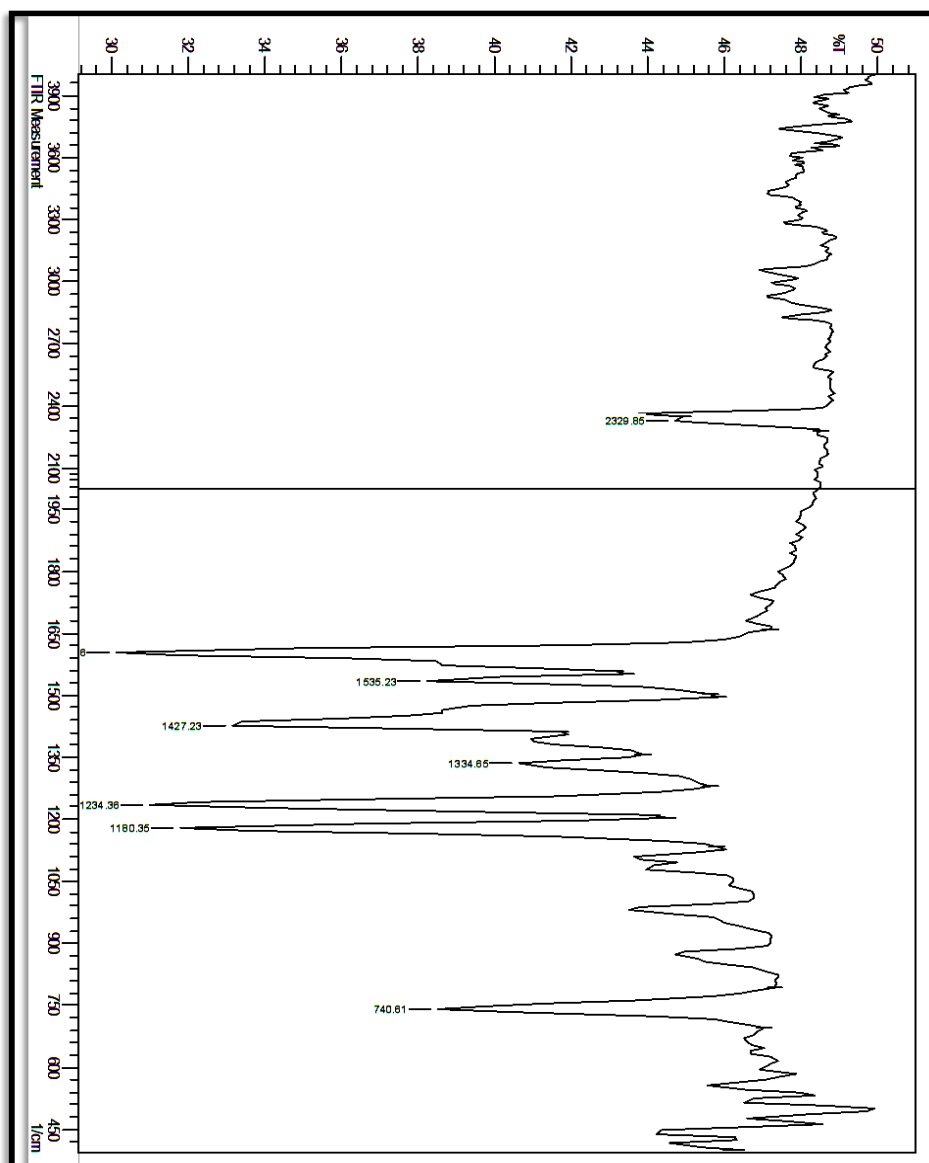
از واکنش لیگاند درشت حلقه H_2L با نمک $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ با نسبت مولی یک به یک، کمپلکس [Co(L)] حاصل شد که خواص فیزیکی آن از جمله حلالیت و دمای ذوب آن با لیگاند متفاوت است. این کمپلکس به وسیله طیف‌بینی‌های IR، UV-Vis، هدایت سنجی و آنالیز حرارتی مورد شناسایی قرار گرفت.

۳-۳-۱- بررسی هدایت سنجی کمپلکس [Co(L)]

هدایت مولی اندازه‌گیری شده محلول $0.001 M$ کمپلکس [Co(L)] در حلال DMSO برابر $6.139 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ به دست آمد که این مقدار هدایت نشان دهنده عدم وجود یون در محلول است [۱۰]. به دلیل حضور دو گروه فنولی در لیگاند و از دست دادن هر دو پروتون به صورت آنیونی عمل و بار مثبت فلز را خنثی می‌کند. بنابراین فرمول پیشنهادی کمپلکس [Co(L)] است.

۳-۲-۳- بررسی طیف IR کمپلکس [Co(L)]

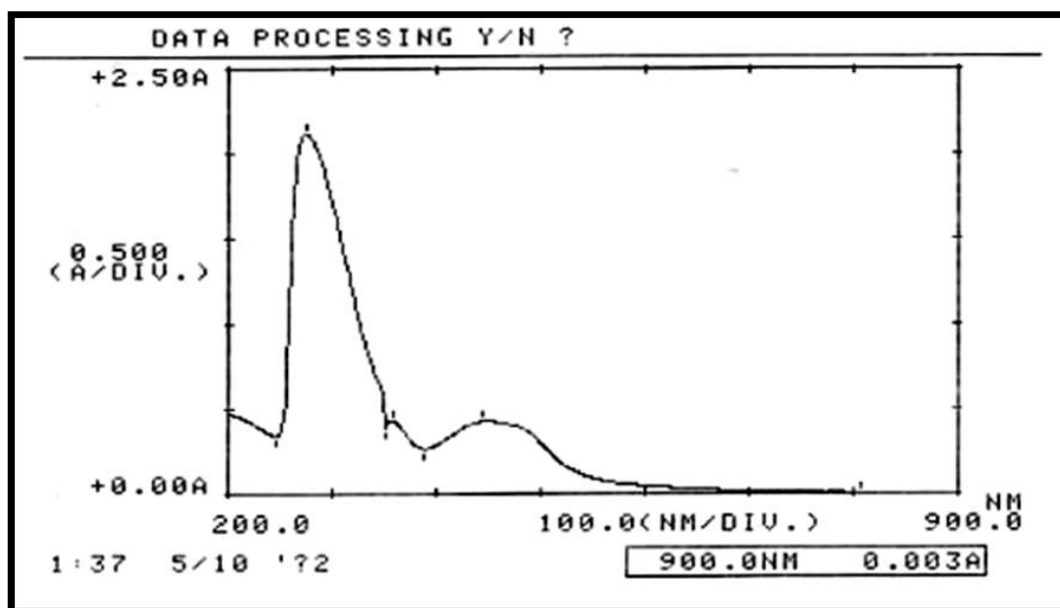
طیف IR کمپلکس [Co(L)] در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است. نوار جذبی 3600 cm^{-1} مربوط به O-H گروه فنولی لیگاند در طیف IR کمپلکس کبالت (II) مشاهده نشده که دلیلی بر جدا شدن پروتون فنولی است [۵۴]. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوند آزومتینی، C=N از 1612 cm^{-1} در لیگاند به 1604 cm^{-1} در کمپلکس [Co(L)] جابجا شده که نشانه کئوردیناسیون نیتروژن آزومتینی به یون فلزی کبالت است [۶۸]. نوار جذبی در 740 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی S-CH₂ تیوفنوکسی نسبت به لیگاند (732 cm^{-1}) به فرکانس بالاتر جا به جا شده که این تغییر فرکانس دلیلی بر کئوردیناسیون اتم گوگرد گروه تیوفنوکسی به یون فلزی کبالت (II) است [۶۹]. جابجائی نوار جذبی C-O گروه فنولی در 1234 cm^{-1} در کمپلکس کبالت (II) نسبت به لیگاند (1249 cm^{-1}) حاکی از اتصال اکسیژن فنوکسیدی به طورت آنیونی به یون کبالت (II) است [۷۰ و ۷۱]. نوارهای جذبی در نواحی 3060 و 2980 cm^{-1} و 2895 به ترتیب مربوط به فرکانس‌های کششی C-H حلقه آروماتیک و آلیفاتیک هستند [۶۱]. همچنین نوار 1427 و 1535 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه C=C حلقه آروماتیک و نوار 1180 cm^{-1} مربوط به فرکانس C-O گروه متوکسی در کمپلکس [Co(L)] است [۴۴ و ۵۹]. با توجه به موارد فوق لیگاند درشت حلقه باز شیف به صورت آنیون دو بار منفی و شش دندانه از طریق دو اتم اکسیژن فنوکسیدی، دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و دو اتم نیتروژن آزومتینی به یون Co(II) متصل شده است.



شکل ۳-۱ طیف IR کمپلکس [Co(L)]

۳-۳-۳- طیف UV-Vis کمپلکس [Co(L)]

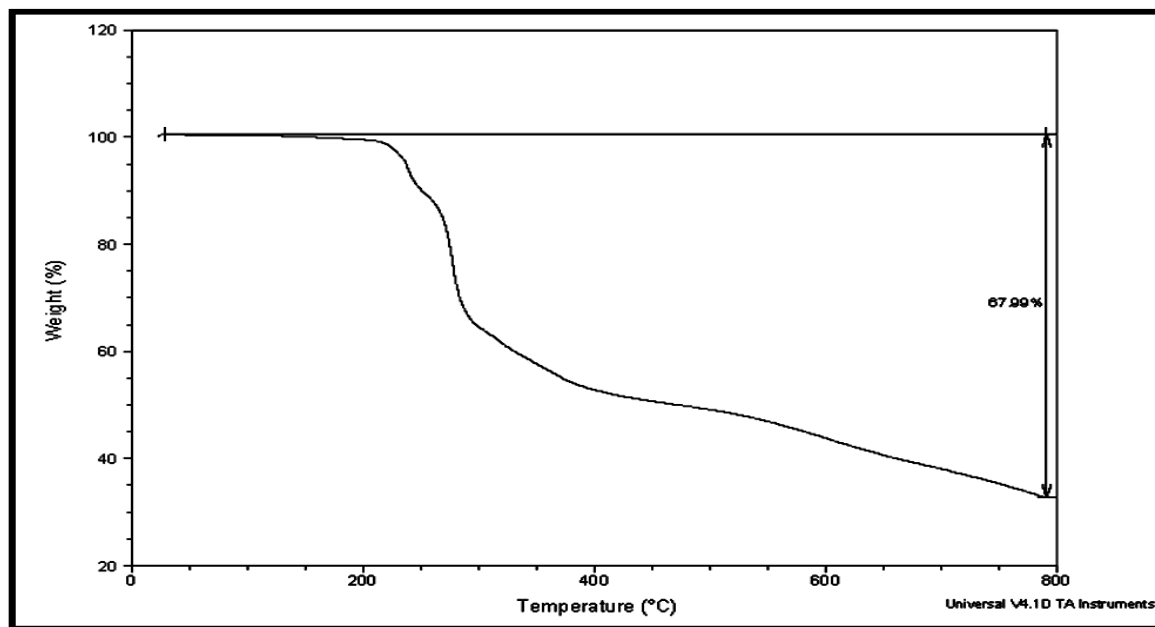
طیف الکترونی (UV-Vis) کمپلکس [Co(L)] در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰ در حلال DMSO با غلظت ۰/۰۰۲ مولار ثبت و در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. نوار ۲۷۵ nm با ضریب جذب بالا مربوط به جهش درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ به خاطر وجود سیستم π غیر اشباعی حلقه آروماتیک ست [۵۶]. نوار جذبی مربوط به جهش الکترونی درون لیگاندی $n \rightarrow \pi^*$ مشاهده نشده است. دو نوار جذبی ۳۵۸ و ۴۴۴ nm با شدت پائین تر از نوع $d \rightarrow d$ به ترتیب مربوط به جهش‌های مجاز اسپینی $4T_{1g} \rightarrow 4T_{2g}$ و $4T_{1g}(F) \rightarrow 4T_{1g}(P)$ است [۶۴].



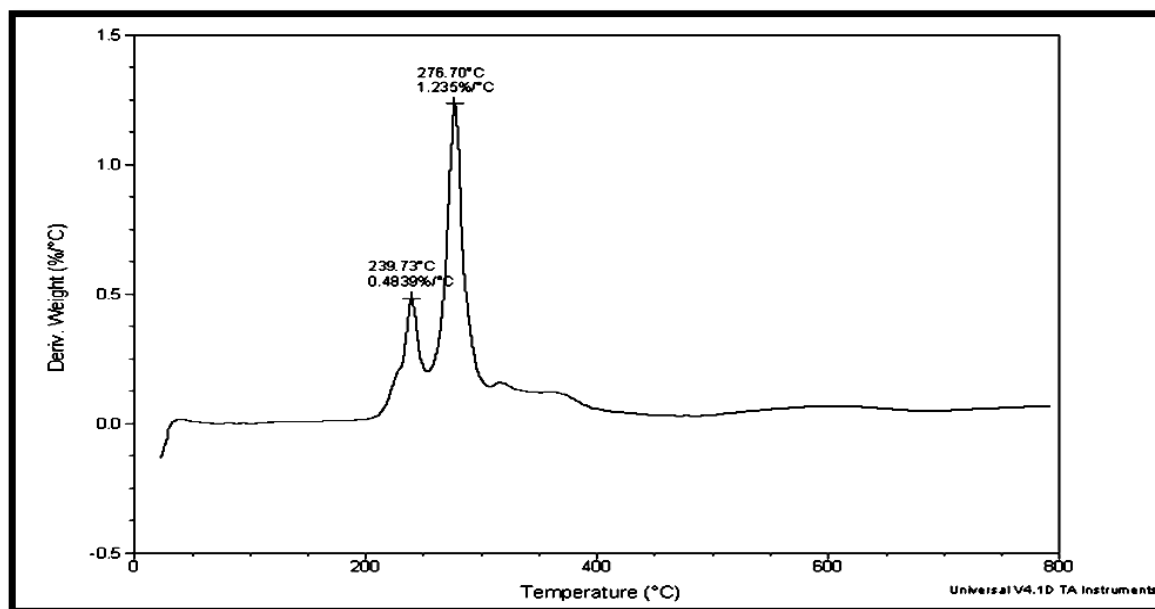
شکل ۳-۱۷ طیف UV-Vis کمپلکس [Co(L)]

۳-۳-۴- بررسی آنالیز حرارتی کمپلکس [Co(L)]

نمودارهای TG و DTG کمپلکس [Co(L)] در گستره دمایی ۲۵ الی ۸۰۰ °C ثبت و به ترتیب در شکل ۳-۱۸ و ۳-۱۹ نشان داده شده است. در گستره دمایی ۲۵ الی ۲۵۵ °C با یک فرایند گرماگیر در دمای ۲۳۹ °C کاهش جرمی در حدود ۱۱٪ رخ داده است. این رفتار نشان دهنده حذف دو گروه OCH₃ در ساختار کمپلکس است که با مقدار نظری کاهش جرم ۱۰/۳۲٪ تطابق خوبی دارد [۶۹]. در گستره دمایی ۲۵۵ الی ۳۰۰ °C کاهش جرمی تقریباً ۳۱/۵٪ مشاهده شده که نشان دهنده خروج دو گروه C₆H₄CH از ترکیب است که با مقدار نظری ۲۹/۶۲٪ تطابق دارد. در گستره دمایی ۳۰۰ الی ۸۰۰ °C کاهش جرمی در حدود ۲۴/۵٪ همراه با یک فرایند گرماگیر در دمای ۲۶۱ °C مشاهده شده که نشان دهنده حذف دو گروه C₆H₄ بوده که با نتیجه تجربی یعنی ۲۵/۲۹٪ تطابق خوبی دارد. باقی مانده مربوط به تشکیل ترکیب Co(N₂O₂S₂) حاصل از تجزیه گرمایی است [۷۰].



شکل ۱۸-۳ نمودار TG کمپلکس [Co(L)]



شکل ۱۹-۳ نمودار DTG کمپلکس [Co(L)]

۳-۴- بررسی و شناسایی کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

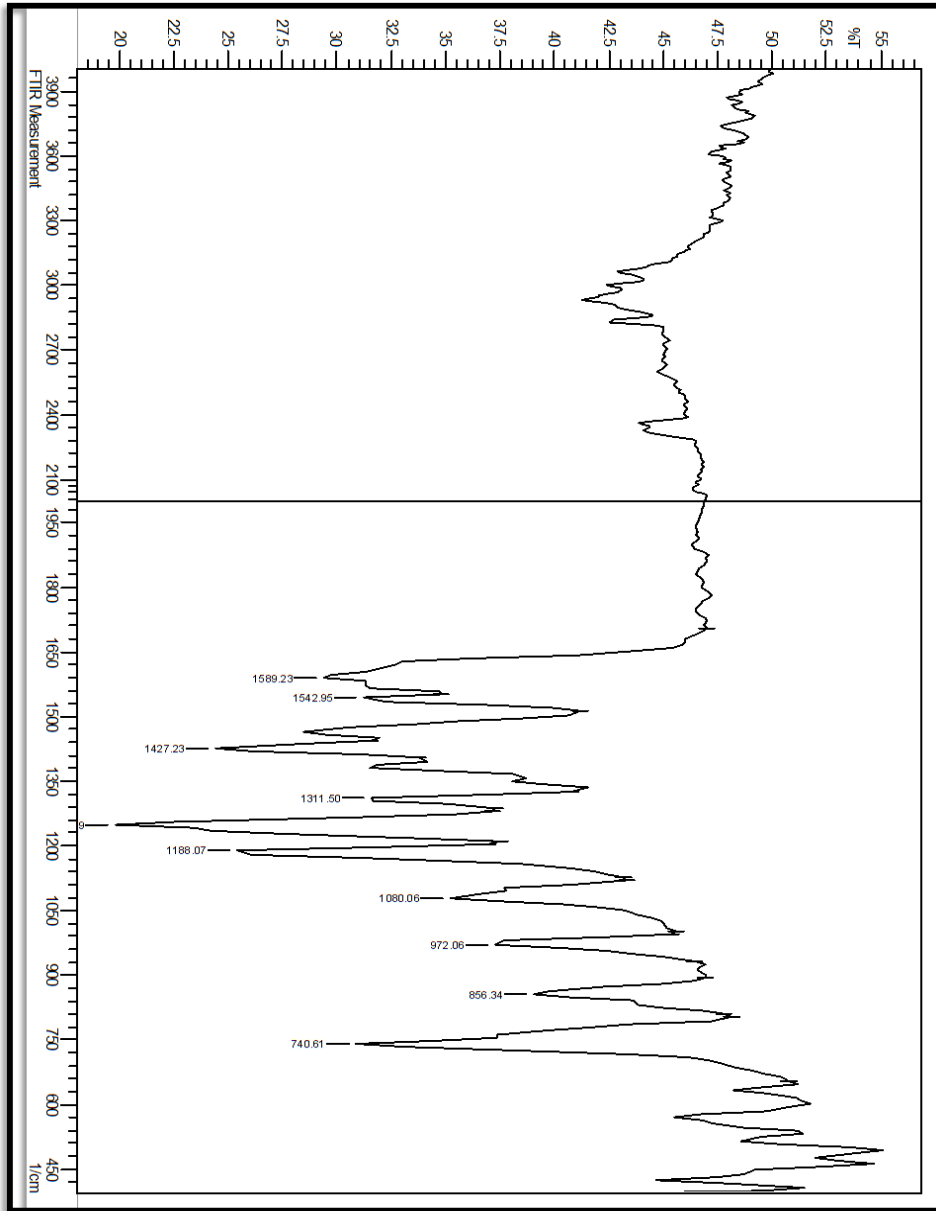
از واکنش لیگاند درشت حلقه H_2L با نمک $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با نسبت مولی یک به یک، کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ حاصل شد که خواص فیزیکی آن از جمله حلالیت و دمای ذوب با لیگاند متفاوت است. این کمپلکس به وسیله طیف‌بینی‌های IR، UV-Vis، هدایت سنجی و آنالیز حرارتی مورد شناسایی قرار گرفت.

۳-۴-۱- بررسی هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

هدایت مولی اندازه‌گیری شده محلول 0.001 M این کمپلکس در حلال DMSO برابر $20/53 \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ به دست آمد که این مقدار هدایت مولی نشان دهنده رفتار غیرالکترولیت محلول کمپلکس است [۱۰]. پس یون Cl^- در قشر کئوردیناسیون داخلی قرار دارد. یک یون Cl^- به همراه دو بار منفی ناشی از دو گروه فنوکسیدی بار مثبت فلز را خنثی می‌کند. بنابراین فرمول پیشنهادی کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ است.

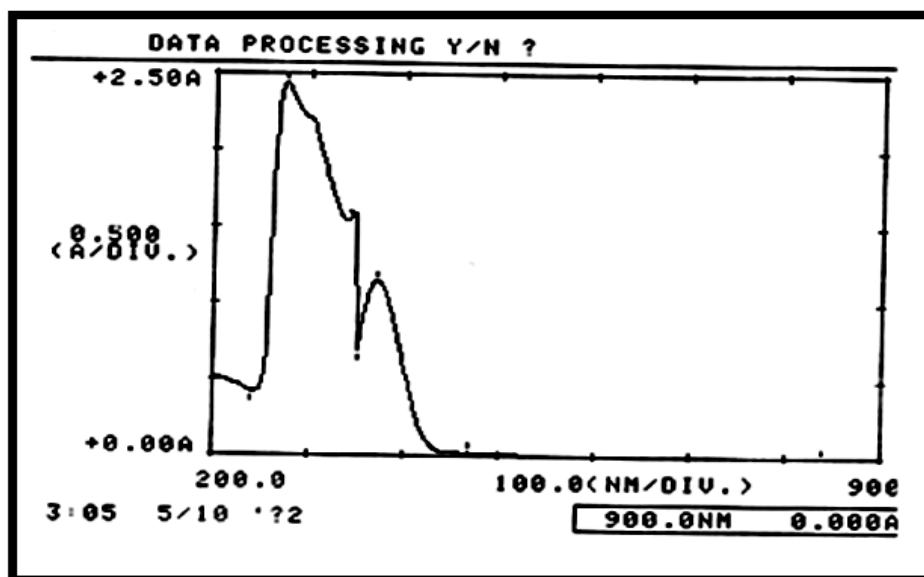
۳-۴-۲- بررسی طیف IR کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

طیف IR کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ در شکل ۳-۲۰ نشان داده شده است. نوار جذبی 3600 cm^{-1} مربوط به O-H گروه فنولی لیگاند در طیف IR کمپلکس آهن (III) مشاهده نشده که دلیلی بر جدا شدن پروتون فنولی است [۵۴]. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی پیوند آزومتینی، C=N از 1612 cm^{-1} در لیگاند به 1589 cm^{-1} در کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ جابجا شده که نشانه کنوردیناسیون نیتروژن آزومتینی به یون فلزی آهن است [۶۸]. نوار جذبی در 740 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی S-CH₂ تیوفنوکسی نسبت به لیگاند (732 cm^{-1}) به فرکانس بالاتر جا به جا شده که این تغییر فرکانس دلیلی بر کنوردیناسیون اتم گوگرد گروه تیوفنوکسی به یون فلزی آهن (III) است [۶۹]. جابجائی نوار جذبی C-O گروه فنولی در 1250 cm^{-1} در کمپلکس آهن (III) نسبت به لیگاند (1249 cm^{-1}) حاکی از اتصال اکسیژن فنوکسیدی به صورت آنیونی به یون آهن (III) است [۷۰ و ۷۱]. نوارهای جذبی در نواحی 3060 و 2940 cm^{-1} و 2820 به ترتیب مربوط به فرکانسهای کششی C-H حلقه آروماتیک و آلیفاتیک هستند [۶۱]. همچنین نوار 1427 و 1542 cm^{-1} مربوط به فرکانس ارتعاشی پیوند دوگانه C=C حلقه آروماتیک و نوار 1188 cm^{-1} مربوط به فرکانس C-O گروه متوکسی در کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot \text{H}_2\text{O}$ است [۴۴ و ۵۹]. با توجه به موارد فوق لیگاند درشت حلقه باز شیف به صورت آنیون دو بار منفی و شش دندانه از طریق دو اتم اکسیژن فنوکسیدی، دو اتم گوگرد تیوفنوکسی و دو اتم نیتروژن آزومتینی به یون Fe(III) متصل شده است.

شکل ۲۰-۳ طیف IR کمپلکس [Fe(L) Cl].H₂O

۳-۴-۳- طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

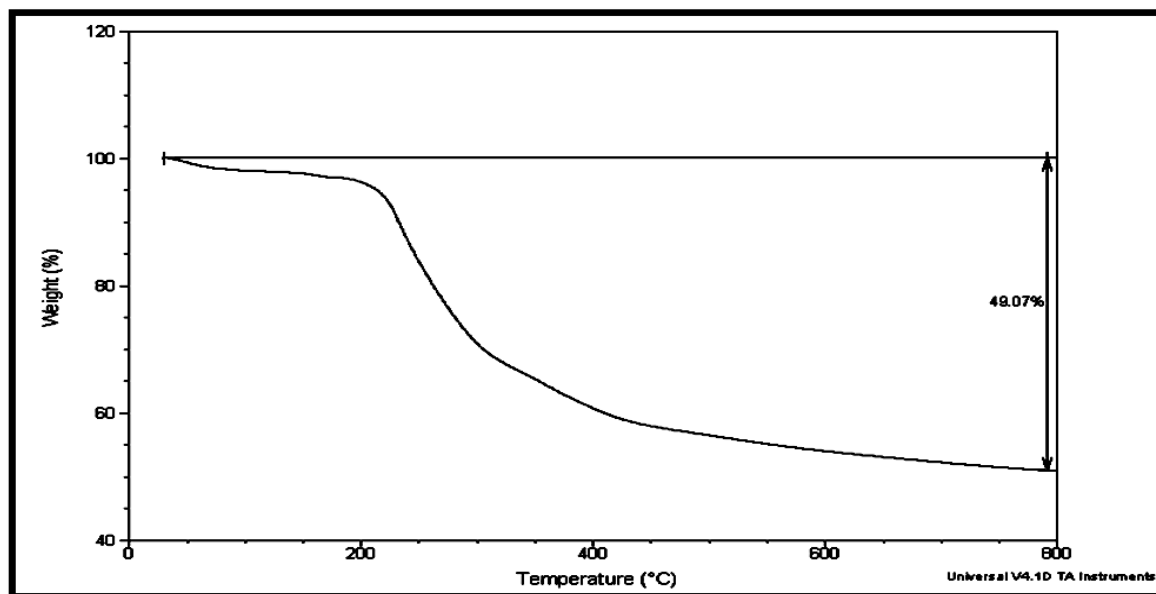
طیف الکترونی (UV-Vis) کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ در محدوده ۲۰۰ الی ۱۱۰۰ در حلال DMSO با غلظت ۰/۰۰۲ مولار ثبت و در شکل ۳-۲۱ نشان داده شده است. دو نوار ۲۷۳ nm و ۳۷۱ nm با شدت بالا مربوط به جهش‌های درون لیگاندی است [۶۴]. نوار جذبی اولی در ناحیه ۲۷۳ nm مربوط به جهش درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ به خاطر وجود سیستم π غیر اشباعی حلقه آروماتیک و نوار دوم در ناحیه ۳۷۱ nm مربوط به جهش $n \rightarrow \pi^*$ ناشی از زوج الکترون‌های نیتروژن آزومتینی و گوگرد تیوفنوکسی است [۷۲]. هیچ جهش میدان لیگاندی $d \rightarrow d$ از نوع برای این کمپلکس آهن (III) با آرایش d^5 مشاهده نشده است.



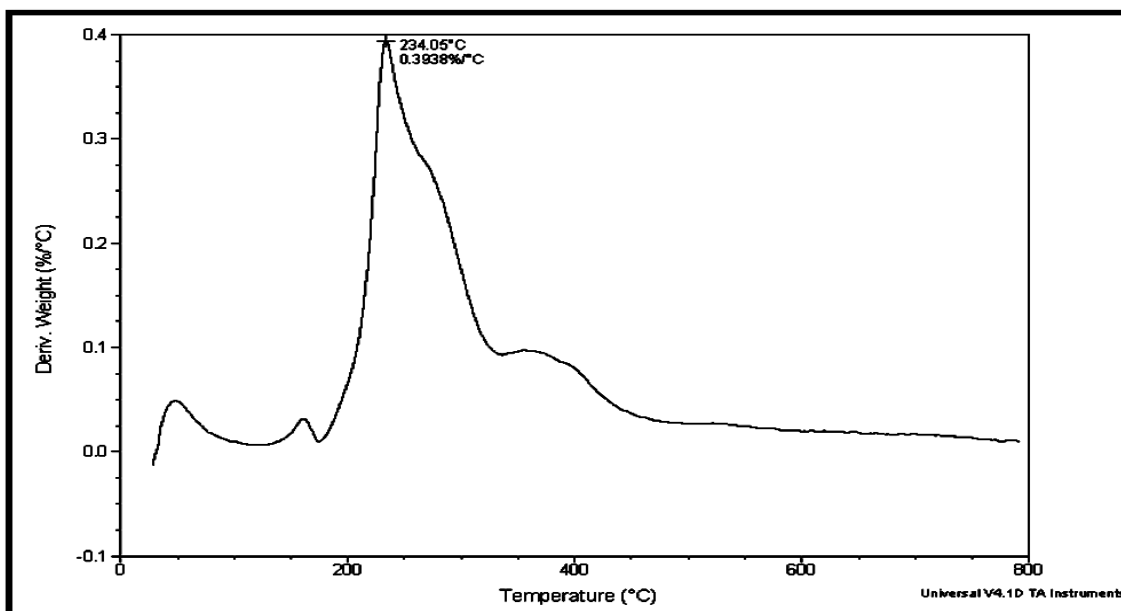
شکل ۳-۲۱ طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

۳-۴-۴- بررسی آنالیز حرارتی کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

نمودارهای TG و DTG کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ در گستره دمایی ۲۵ الی 800°C ثبت و به ترتیب در شکل ۳-۲۲ و ۳-۲۳ نشان داده شده است. طبق نمودار DTG، دو فرآیند گرماگیر در دمای 50°C و 160°C مشاهده شده که با جرم کاهش یافته در نمودار TG در گستره دمایی ۲۵ الی 180°C سازگاری دارد. این کاهش جرم مربوط به حذف مولکول آب تبلور در کمپلکس است [۶۶]. مجموع جرم کاهش یافته دو مولکول آب در قشر کئوردیناسیون خارجی حدوداً $3/06\%$ است که با مقدار نظری آن $2/76\%$ سازگاری خوبی دارد. در گستره دمایی 170°C الی 355°C کاهش جرم 32% مربوط به خروج دو گروه $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_3$ است که با مقدار نظری $32/5\%$ تطابق خوبی دارد. در گستره دمایی 355°C الی 800°C کاهش جرمی تقریباً 14% مشاهده شده که نشان دهنده خروج HCl و C_4H_6 از ترکیب است که با مقدار نظری $13/8\%$ تطابق دارد. جرم باقیمانده 51% مربوط به تشکیل $\text{FeO}_2(\text{NC}_6\text{H}_4\text{S})_2$ است که با جرم محاسبه شده $50/9\%$ مطابقت دارد [۶۷]. در نهایت با توجه به رفتار تجزیه حرارتی کمپلکس و مقدار هدایت مولی ساختار پیشنهادی کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ است.



شکل ۲۲-۳ نمودار TG کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$



شکل ۲۳-۳ نمودار DTG کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}]\cdot\text{H}_2\text{O}$

۳-۵- بررسی نتایج آزمایشات رفتار بیولوژیکی

ترکیبات شیمیایی شامل لیگاند باز شیف درشت حلقه و کمپلکس‌های آهن (III)، کبالت (II)، و مس (II) آن مورد سنجش رفتار ضد باکتری در مقابل یک باکتری گرم مثبت مانند *Bacillus subtilis* (منشاء جانوری) و سه باکتری گرم منفی نظیر *Erwinia amylov* (جدا شده از درخت سیب)، *Xanthamonas citri* (جدا شده از لیمو ترش)، *Escherichia coli* (منشاء جانوری) و سنجش رفتار ضد قارچی در مقابل *Macrophomina phaseolina* (جدا شده از مزارع لوبیا) و *Rhizoctonia solani* (منشاء سیب زمینی) قرار گرفتند. رفتار ضد باکتری با اندازه گیری قطر ناحیه باز دارنده بر حسب میلی متر سنجیده شد. نتایج مربوط به آزمایشات تعیین رفتار ضد باکتری و ضد قارچی لیگاند باز شیف درشت حلقه و کمپلکس‌های آن در مقابل یک باکتری گرم مثبت، سه باکتری گرم منفی و دو تا قارچ در جدول ۱-۳ نشان داده شده است.

ترکیب شیمیایی	هاله عدم رشد (قطر ناحیه باز دارنده) بر حسب میلی متر					
	<i>B. subtilis</i> (G-)	<i>E. amylovera</i> (G+)	<i>X. citri</i> (G+)	<i>E. coli</i> (G+)	<i>M. phaseolina</i> (Fung)	<i>R. solani</i> (Fung)
لیگاند باز شیف درشت حلقه	0	0	0	0	+	-
کمپلکس کبالت (II)	0	0	0	0	-	-
کمپلکس آهن (III)	0	10	8	4	+	-
کمپلکس مس (II)	0	12	14	10	+	+

کمپلکس کبالت (II) هیچ نوع رفتار ضد باکتری و ضد قارچی مورد سنجش از خود نشان نداد، در حالی که لیگاند باز شیف درشت حلقه فقط رفتار ضد قارچی در برابر *M. phaseolina* نشان داد. از طرفی کمپلکس‌های آهن (III) و مس (II) رفتارهای ضد باکتری و ضد قارچی (البته نه برای همه باکتری‌ها و نیز

همه قارچ‌ها) نشان دادند، این دو کمپلکس یعنی کمپلکس‌های آهن (III) و مس (II) رفتار ضد باکتری در مقابل گرم منفی *B. Subtilis* ندارند.

بالاترین رفتار ضد میکروبی مربوط به کمپلکس مس (II) است. زیرا رفتار ضد باکتری و نیز ضد قارچی کمپلکس مس (II) همواره بیشتر از کمپلکس آهن (III) است. کمپلکس مس (II) رفتار ضد میکروبی در مقابل *B. Subtilis* و نیز رفتار ضد قارچی در برابر *R. solani* ندارد.

۳-۶- نتیجه گیری نهایی

داده‌های به دست آمده در جداول زیر سنتز لیگاند باز شیف و کمپلکس‌های آن را اثبات می‌کند.

جدول ۳-۲ نوارهای جذبی مهم طیف IR لیگاند باز شیف و کمپلکس‌های آن بر حسب cm^{-1}

ترکیب	ν Ar-OH	ν C=N	ν -S-CH ₂	ν Ar-O	ν Ar-OCH ₃
H ₂ L	۳۶۰۰	۱۶۱۲	۷۳۲	۱۲۴۹	۱۱۹۵
[Cu(L)].2H ₂ O	—	۱۶۰۴	۷۴۱	۱۲۳۵	۱۱۸۹
[Co(L)]	—	۱۶۰۴	۷۴۰	۱۲۳۴	۱۱۸۰
[Fe(L)Cl].H ₂ O	—	۱۵۸۹	۷۴۰	۱۲۵۰	۱۱۸۸

جدول ۳-۳ نوارهای جذبی مهم طیف UV-Vis لیگاند باز شیف و کمپلکس‌های آن بر حسب nm

ترکیب	$\pi \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$d \rightarrow d$	
H ₂ L	۲۷۵	۳۷۱	—	
[Cu(L)].2H ₂ O	۲۷۳	۳۰۱	${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$	۴۱۴
[Co(L)]	۲۷۵	—	${}^4T_{1g(F)} \rightarrow {}^4T_{1g(P)}$	۳۵۸
			${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$	۴۴۴
[Fe(L)Cl].H ₂ O	۲۷۳	۳۷۱	—	

جدول ۳-۴ آنالیز حرارتی لیگاند باز شیف درشت حلقه و کمپلکس‌ها

ترکیب	TGmax	گستره دمایی (°C)	گونه‌های خارج شده	گونه باقیمانده	درصد کاهش جرم (محاسبه شده)
H ₂ L	۱۳۵	۲۵-۲۰۰	-H ₂ O		۲/۵(۳/۴۲)
	۲۸۷	۲۰۰-۳۰۰	-C ₂₃ H ₂₂ NO ₃ S		۷۲/۵(۷۰/۱۶)
	۳۲۷	۳۰۰-۸۰۰	-NC ₆ H ₄ SCH ₂		۲۵(۲۵/۹۸)
[Cu(L)].2H ₂ O	۱۷۵	۲۵-۲۰۰	-2H ₂ O		۵/۸۲(۵/۵۲)
	۲۶۱	۲۰۰-۸۰۰	C ₃₀ H ₂₆ O ₂	Cu(S ₂ N ₂ O ₂)	۲۸/۹۵(۳۱/۰۲) ۲۹(۲۹/۲۹)
[Co(L)]	۲۳۹	۲۵-۲۵۵	-2OCH ₃		۱۱(۱۰/۳۲)
	۲۷۸	۲۵۵-۳۰۰	-2C ₆ H ₄ CH		۳۱/۵(۲۹/۶۲)
	۳۷۰	۳۰۰-۸۰۰	-2C ₆ H ₄	Co(S ₂ N ₂ O ₂)	۲۴/۵(۲۵/۲۹) ۳۳(۳۴/۷۷)
[Fe(L)Cl]. H ₂ O	۱۶۰	۲۵-۱۷۰	-H ₂ O		۳/۰۶(۲/۷۶)
		۱۷۰-۳۵۵	-2CH ₃ OC ₆ H ₃		۳۲(۳۲/۵)
		۳۵۰-۸۰۰	-(HCl , C ₄ H ₆)	FeO ₂ (NC ₆ H ₄ S) ₂	۱۴(۱۳/۸) ۵۱(۵۰/۹)

۳-۶- آینده نگری

- ۱- سنتز و شناسایی دیگر لیگاندهای باز شیف درشت حلقه.
- ۲- با توجه به رفتار ضد میکروبی کمپلکس‌های باز شیف می‌توان آن‌ها را در فرآیندهای بهداشتی، استریل کردن ظروف و پزشکی استفاده کرد.
- ۳- بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری و جلوگیری از خوردگی و سایر خواص شیمیایی لیگاندها و کمپلکس‌های باز شیف

- [1] V. Macho, M. Kralik, J. Hudec, J. Cingelova, *J. Mol. Cat. A: Chem.* 2004, 209, 69.
- [۲] سلیمانی الف. ۱۳۸۷، شیمی کئوردیناسیون، چاپ اول، نوآوران شریف، تهران ص ۹ و ۱۰.
- [3] N. E. Borisova, M. D. Reshetova, Y. A. Ustynyuk, *Chem. Rev.* 2007, 107, 46.
- [4] A. Prakash, D. Adhikari, *J. Chem Tech.* 2011, 1891, 4.
- [5] N.O. Mahmoodi, E. Asadollahi, N. Naseri, *Orient. J. Chem.* 2010, 26, 1257.
- [6] M. E. Mohamed, C. Y. Ishakb, H. I. Wahbi, *Chem. Sinica.* 2011, 2, 133.
- [7] S. Kumar, D. N. Dhar, P. N. Sexena, *J. Sci. Indust. Res.* 2009, 68, 181.
- [8] P. K. Panchal, M. N. Patel, *Pharm. Chem. J.* 2006, 40, 10.
- [9] S. Arulmurugan, H. P. Kavitha, B. R. Venkatraman, *Rasayan. J. Chem.* 2010, 385, 3.
- [10] S. Sarkar, K. Dey, *Spectrochim. Acta A* 2005, 62, 383.
- [11] A. Golcu, M. Tumer, H. Demirelli, R. A. Wheatley, *Inorg. Chim. Acta.* 2005, 358, 1785.
- [12] A. Prakash, B. K. Singh, N. Bhojak, D. Adhikari, *Spectrochim. Acta A* 2010, 76, 356.
- [13] C. Celik, M. Aslantas, E. Sahn, A. Kayraldiz, M. Tumer, *J. Optoelect. Adv. Mater.* 2009, 11, 1404.
- [14] D. P. Singh, K. Kumar, C. Sharma, *J. Med. Chem.* 2009, 44, 3299.
- [15] H. S. Abbob, S. J. Titinchi, R. Prasad, S. Chand, *J. Mol. Catal.* 2005, 225, 225
- [16] A. A. El-Sherif, T. M. Eldebss, *Spectrochim. Acta A* 2011, 79, 1803.
- [17] C. M. Dasilva, D. L. Dasilva, L. V. Modolo, R. B. Alves, M. A. Deresende, C. B. Martins, A. Defatima, *J. Adv. Res.* 2011, 2, 1.
- [18] A. A. Abdel Aziz, I.A. Badr, I. A. El-Sayed, *Spectrochim. Acta A* 2012, 97, 388
- [19] S. Basak, S. Sen, C. Marschner, J. Baumgartner, S. R. Batten, D. R. Turner, S. Mitra, *Polyhedron* 2008, 27, 1193.

- [20] G. Ceyhan, M. Tumer, M. Kose, V. McKee, S. Akar, *J. Lumin.* 2012, 132, 2917.
- [21] M. H. Habibi, E. Askari, M. Amirnasr, A. Amiri, Y. Yamane, T. Suzuki, *Spectrochim. Acta A* 2011, 79, 666.
- [22] M. H. Habibi, R. Mokhtari, M. Mikhak, M. Amirnasr, A. Amiri, *Spectrochim. Acta A* 2011, 79, 1524.
- [23] M. G. Tajgardoan, M. Jafari, E. Rafiee, M. Feyzi, M. Joshaghani, *Int. Nano Lett.* 2011, 1, 69.
- [24] A. A. Abou-Hussein, W. Linert, *Spectrochim. Acta A* 2012, 95, 596.
- [25] S. A. Sallam, M. I. Ayad, *J. Korean Chem. Soc.* 2003, 47, 3.
- [26] S. Kasselouri, *J. Coord. Chem.* 1998, 44, 1.
- [27] M. S. Nair, D. Arish, R. S. Joseyphus, *J. Saudi Chem. Soc.* 2012, 16, 83.
- [28] D. Arish, M. S. Nair, *Spectrochim. Acta A* 2011, 82, 191.
- [29] A. A. Emar, A. M. Ali, A. F. El-Asmy, E. M. Ragab, *J. Saudi Chem. Soc.* 2011.
- [30] R.-M. Wang, N.-P. He, P.-F. Song, Y.-F. He, L. Ding, Z. Lei, *Pure Appl. Chem.* 2009, 81, 12.
- [31] K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* 2008, 252, 1420.
- [32] E. S. Aazam, M. P. Coles, *Eur. J. Chem.* 2010, 8, 1305.
- [33] K. C. Gupta, A. K. Sutar, *React. Func. Polym.* 2008, 68, 12.
- [34] M. H. Habibi, M. Montazerozohori, A. Lalegani, R. W. Harrington, W. Clegg, *J. Fluor. Chem.* 2006, 127, 769.
- [35] M. Tsiouri, K. Skorda, C. Papadimitriou, Y. Li, J. Derek Woollins, J. C. Plakatouras, *Bioinorg. Chem. Appl.* 2010, 2010, 7.
- [36] P. E. Aranha, M. P. Dos Santos, S. Romera, E. R. Dockal, *Polyhedron* 2006, 11, 5.
- [37] C. G. Densmore, H. Wheeler, R. Cohenour, T. W. Robison, D. Hasam, B. J. Cordova, P. C. Stark, E. N. Fuller, O. Charles, J. Cook, O. Holly, A. Weber, *Org. Res. Develope.* 2007, 11, 996.
- [38] D. Cannon, B. Chiswell, L. M. Venanzi, *Inorg. Phys. Theor.* 1967, 1277.

[39] B. S. Chhikara, N. Kumar, V. Tendon, A. K. Mishra, *Bioorg. Med. Chem.* 2005, 13, 4713.

[40] S. Chandra, R. Kumar, *Transit. Met. Chem.* 2004, 29, 269.

[41] M. S. Niasari, *Transit. Met. Chem.* 2008, 33, 443.

[۴۲] نوری ه. ۱۳۹۰، پایان نامه ارشد، تهیه، شناسایی و ویژگی‌های لیگاندها و کمپلکس‌های باز شیف مشتق شده از ۲-آمینو تیو فنل، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[43] C. Maxim, T. D. Pasatoiu, V. C. Kravtsov, S. Shova, C. A. Muryn, R. P. Winpenny, F. Tuna, M. Andruh, *Inorg. Chim. Acta A* 2008, 381, 3903.

[44] M. Asadi, K. A. Jamshid, A. H. Kyanfar, *Inorg. Chim. Act A* 2007, 360, 1725.

[45] S. Zolezzi, E. Spodine, A. Decinti, *Polyhedron* 2002, 21, 55.

[46] B. N. Bessy Raj, M. R. Kurup, E. Suresh, *Spectrochim. Acta A* 2008, 71, 1253

[47] N. Chantarasiri, V. Ruangpornvisuti, N. Muangsin, H. Detsen, T. Mananunsap, C. Batiya, N. Chaichit, *J. Mol. Struct.* 2004, 701, 93.

[48] A. Panja, N. Shaikh, R. J. Butcher, P. Banerjee, *Inorg. Chim. Acta A* 2003, 351, 27.

[49] J. Lu, Y. Huang, S. Lo, H. Wei, *Inorg. Chem. Comm.* 2007, 10, 1210.

[50] H. Unver, M. Yıldız, B. Dulger, O. Ozgen, E. Kendi, T. N. Durlu, *J. Mol. Struct.* 2005, 737, 159.

[51] J. Chakraborty, S. Thakurta, G. Pilet, D. Luneau, S. Mitra, *Polyhedron* 2009, 28, 819.

[52] S. Majumder, S. Dutta, L. M. Carrella, E. Rentschler, S. Mohanta, *J. Mol. Struct.* 2011, 1008, 216.

[53] L. A. Saghatforoush, A. Aminkhani, F. Chalabian, *Transit. Met. Chem.* 2009, 34, 899.

[54] W. Rehman, F. Samanand, I. Ahmad, *J. Russ. Coord. Chem.* 2008, 34, 9.

[55] P. K. Dhara, B. Das, J. M. Lo, P. Chattopadhyay, *Appl. Rad. Isotope.* 2005, 62, 729.

[56] G. G. Mohamed, M. M. Omar, A. A. Ibrahim, *Spectrochim. Acta A* 2010, 75, 678.

[57] C. Senol, Z. Hayvali, H. Dal, T. Hokelek, *J. Mol. Struct.* 2011, 997, 53.

[۵۸] پاویا. د، لمپمن. گ، کریز. ج، نگرشی بر طیف سنجی، ترجمه. برهمن. م، چاپ سوم، انتشارات علم و فن، تهران، ۱۳۷۰، صفحه ۳۶، ۳۷، ۱۴۳، ۲۷۰ و ۳۰۹.

[59] S. Ilhun, H. Temal, *Transit. Met. Chem.* 2007, 32, 584.

[60] G. Y. Yeapa, S. T. Haa, N. Ishizawa, K. Sudab, Peng-Lim Boeya, W. K. Mahmood, *J. Mol. Struct.* 2003, 658, 87.

[61] J. C. Byan, N. H. Lee, D. H. Mun, K. M. Park, *Inorg. Chem. Commun.* 2010, 13, 1156.

[62] E. W. Pozda, W. Lusocho, B. Wlodarczyk-Gajda, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630, 597.

[63] S. S. Konstantinovic, B. V. Konstantinovic, J. M. Jovanovic, *Chem. Indus. Chem. Engin. Quart.* 2009, 15, 279.

[64] H. Unver, Z. Hayvali, *Spectrochim. Acta A* 2010, 75, 782.

[65] B-Z. Jovanovic, A. D. Marinkovic, F. V. Assaleh, J. Csanadi, *J. Mol. Struct.* 2005, 744, 411.

[66] A. A. Elasmy, A. Z. Al-Abdene, W. M. A. El-Maaty, M. M. Mostafa, *Spectrochim. Acta A* 2010, 75, 15.

[67] M. Shebel, H. S. Seleem, B. A. El-Shetary, *Spectrochim. Acta A* 2010, 75, 428.

[68] Z. M. Zaki, S. S. Haggag, A. A. Sayed, *Spectrosc. Lett.* 1998, 31, 757.

[69] S. Arunachalam, N. P. Priya, C. Jayabalakrishnan, V. Chinnusamy, *Spectrochim. Acta A* 2009, 74, 591.

[70] G. G. Mohamed, N. E. A. El-Gamel, F. Teixidor, *Polyhydron* 2001, 20, 2689.

[71] G. G. Mohamed, M. A. Zayed, N. E. A. El-Gamel, *Spectrochim. Acta A* 2002, 58, 3167.

[72] M. Sheble, *Spectrochim. Acta A* 2008, 70, 850.

[73] G. G. Mohamed, M. H. Soliman, *Spectrochim. Acta A* 2010, 76, 344.

Preparation, Characterization and biological activity of Schiff base complexes derived from 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde

Abstract

In this study ligand have been prepared from the reaction of 1,2-bis(2- aminothiophenyl) ethane with 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde in ethanol solution, then Cu(II), Co(II), Fe(III) complexes of ligand have been synthesized in ethanol. Characterization of these ligand and its complexes have been carried out by conductivity measurements, IR, ¹HNMR, ¹³CNMR and Mass spectrometry. These ligands as hexadentate containing atoms (N, S, and O), coordinate to the transition metal ions and form stable complexes, then ligand and the metal complexes were also tested for their in vitro antimicrobial activities to assess their inhibiting potential. Cu(II) and Fe(III) complexes were screened for their antimicrobial activity against E.amylovera, X. citri, E. coli and M. phaseolina .

Key words: 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, 1, 2-bis (2-aminothiophenyl) ethane, IR and NMR spectrometry, antimicrobial activitiy.



Shahrood University of technology
Faculty of chemistry

**Preparation, Characterization and biological activity of Schiff base complexes derived
from 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde**

S. S. Hoseini

Supervisor:
Dr. E. Soleimani

Advisor:
Dr. S. A. N. Taheri
Dr. N. Farokhi

February 2013