

الله أكبر



دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

تهیه، شناسایی و بررسی فعالیت بیولوژیکی کمپلکس‌های باز شیف حاصل از
۱ و ۲- بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان

دانشجو: مهتاب هدایتی اسکی

استاد راهنما :

دکتر اسماعیل سلیمانی

اساتید مشاور:

دکترسید علی نقی طاهری

دکتر ناصر فرخی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۱

پاس خداوند عزوجل که طاعتش موجب قرب است و به شکر اندرش مزید نعمت. پاس و ستایش، خدای را بر نعمت باری که ارزانی داشت و شکر و سپاس، او را بر اندیشه ی نیکویی که بر دل مگاشت و ثنا و تحمین بر آنچه از پیش فرستاد.

اوست خداوندی که خدایی جز او نیست، داننده ی پنهان و آشکار است.

تقدیم به

حامیان زندگی ام

پدر دلسوز و مهربانم

مادر بزرگوار و صبورم

و فرشته کوچک زندگیم

اوستا

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 خواهانم.

از خانواده عزیزم که در این راه از هیچ تلاشی برای من فروگذار نبوده و همیشه حامی و پشتیبانم در همه‌ی مسائل بوده و در تمامی مراحل از من و مشکلاتم با آغوش گرم استقبال کرده‌اند، بی‌نهایت سپاسگزارم.

از استاد راهنمای بزرگوارم، جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی که با راهنمایی‌های بی‌دریغ و به هنگام، مرا در مسیر درست کار قرار دادند تقدیر و تشکر می‌نمایم. از خداوند متعال برای ایشان و خانواده محترم‌شان سلامتی، موفقیت و سعادت آرزو نمودم.

از جناب آقای دکتر سید علی نقی طاهری و جناب آقای دکتر ناصر فرخی اساتید محترم مشاور، که با دقت فراوان این پایان نامه را مطالعه کرده و نکات ارزشمندی را متذکر شدند، تشکر فراوان دارم.

تشکر ویژه ای دارم از جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان از اساتید محترم گروه شیمی معدنی، که بدون داشتن هیچ گونه مسئولیتی در قبالم، مانند یک استاد راهنما، از تجربیات و علمشان در زمینه پروژه پایان نامه‌ام استفاده کردم و با توجه به محدودیت‌هایی که وجود داشت بدون هیچ گونه انتظاری از امکاناتی که در اختیارشان بود بهره‌مند شدم.

از همکاری صمیمانه کارشناسان محترم آزمایشگاه، جناب آقای دکتر وحید کلی، سرکار خانم برنجی، جناب آقای مهندس مومنی، جهت پشتیبانی مواد و وسایل مورد نیاز و راهنمایی‌هایشان قدردانی می‌نمایم.

از تمامی دوستان و همکلاسی‌های خوبم که لحظات خوبی را با آنها سپری کرده‌ام، بسیار سپاسگزارم.

تعهد نامه

اینجانب مهتاب هدایتی اسکی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه ، شناسایی و بررسی فعالیت بیولوژیکی کمپلکس‌های باز شیف حاصل از ۲و۱- بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان 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 منحصراً ، ناماً ، نامه دهی ، ذکر ، مرجع محاذ نموده ، باشد .

چکیده

در این پروژه لیگاند باز شیف درشت حلقه از واکنش ۲و۱- بیس (۲-آمینوتیوفنیل)اتان با ارتو-فتالدهید در حلال اتانول تهیه شد، سپس کمپلکس‌های این لیگاند با یون‌های منگنز(II)، آهن(III)، کبالت(II) و نیکل(II) سنتز شدند. لیگاند باز شیف درشت حلقه و کمپلکس‌های آن بر اساس نتایج هدایت‌سنجی مولی و مطالعات اسپکتروسکوپی نظیر طیف‌سنجی IR، $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ و جرمی شناسایی شدند. این لیگاند چهاردندانه شامل اتم‌های N و S به یون‌های فلزی کئوردینه شده و کمپلکس‌های پایدار تشکیل می‌دهد. خواص بیولوژیکی لیگاند باز شیف درشت حلقه و کمپلکس‌های آن در برابر باکتری و قارچ‌های مختلف مورد سنجش قرار گرفت.

کلمات کلیدی: ارتو-فتالدهید، ۲و۱- بیس (۲-آمینوتیوفنیل)اتان، لیگاند باز شیف درشت حلقه

مقاله مستخرج از پایان نامه

Preparation, characterization and biological activities of Schiff base complexes derived from 2,2'-[ethane-1,2-diylbis(thio)]dianiline

(چهاردهمین کنفرانس شیمی معدنی ایران، دانشگاه صنعتی شریف، ۷-۸ شهریور ۱۳۹۱)

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول : مقدمه و تئوری
۱	۱- ترکیبات کئوردیناسیون
۱	۱-۱ اهمیت ترکیبات کئوردیناسیون
۲	۲-۱ انواع کمپلکس‌ها
۳	۳-۱ لیگاند و انواع آن
۳	۱-۳-۱ باز شیف
۵	۲-۳-۱ تاریخچه‌ی ترکیبات باز شیف
۶	۳-۳-۱ تقسیم بندی لیگاندهای باز شیف
۹	۴-۳-۱ کاربرد ترکیبات باز شیف
۱۰	۱-۴-۳-۱ کاربرد پزشکی
۱۱	۲-۴-۳-۱ کاربرد سنتزی
۱۲	۴-۱ کمپلکس‌های باز شیف
۱۳	۱-۴-۱ سنتز کمپلکس‌های باز شیف
۱۴	۵-۱ روش‌های تهیه آزمایشگاهی ۱-۲-بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان
۲۱	۶-۱ تهیه کمپلکس‌ها بر مبنای ماده واسطه ۱-۲-بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان
	فصل دوم : بخش تجربی
۲۴	۱-۲ مواد مورد استفاده
۲۴	۲-۲ دستگاه‌های مورد استفاده
۲۶	۳-۲ تهیه لیگاند و کمپلکس‌ها
۲۶	۱-۳-۲ تهیه ماده واسطه ۱-۲-بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان
۲۶	۲-۳-۲ تهیه لیگاند درشت حلقه N',N - (ارتو-فتالالکدیمین) - ۱-۲-بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان

۲۷	۳-۳-۲ تهیه کمپلکس $[Mn(L)(OAc)_2]$
۲۷	۴-۳-۲ تهیه کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$
۲۸	۵-۳-۲ تهیه کمپلکس $[Co(L)(OAc)_2]$
۲۹	۶-۳-۲ تهیه کمپلکس $[Ni(L)Cl_2].H_2O$
۳۰	۴-۲ آزمایشات فعالیت‌های بیولوژیکی

فصل سوم : بحث و نتیجه‌گیری

۳۲	۱-۳ بررسی و شناسایی لیگاند درشت حلقه L
۳۲	۱-۱-۳ واکنش تهیه لیگاند درشت حلقه L
۳۶	۲-۱-۳ شواهد تشکیل لیگاند درشت حلقه L
۳۶	۱-۲-۱-۳ بررسی طیف IR لیگاند درشت حلقه L
۳۹	۲-۲-۱-۳ بررسی طیف ^1H-NMR و $^{13}C-NMR$ لیگاند درشت حلقه L
۴۳	۳-۲-۱-۳ بررسی طیف UV-Vis لیگاند درشت حلقه L
۴۳	۴-۲-۱-۳ بررسی طیف جرمی لیگاند درشت حلقه L
۴۸	۲-۳ شناسایی کمپلکس $[Mn(L)(OAc)_2]$
۴۸	۱-۲-۳ بررسی هدایت سنجی کمپلکس $[Mn(L)(OAc)_2]$
۴۸	۲-۲-۳ بررسی طیف IR کمپلکس $[Mn(L)(OAc)_2]$
۵۱	۳-۲-۳ بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[Mn(L)(OAc)_2]$
۵۳	۴-۲-۳ نتیجه‌گیری
۵۳	۳-۳ شناسایی کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$
۵۳	۱-۳-۳ بررسی هدایت سنجی کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$
۵۴	۲-۳-۳ بررسی طیف IR کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$
۵۶	۳-۳-۳ بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$
۵۸	۴-۳-۳ بررسی طیف جرمی کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$

۶۱	۵-۳-۳ نتیجه گیری
۶۲	۴-۳ شناسایی کمپلکس $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})_2]$
۶۲	۱-۴-۳ بررسی هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})_2]$
۶۲	۲-۴-۳ بررسی طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})_2]$
۶۵	۳-۴-۳ بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})_2]$
۶۷	۴-۴-۳ نتیجه گیری
۶۷	۵-۳ شناسایی کمپلکس $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
۶۷	۱-۵-۳ بررسی هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
۶۸	۲-۵-۳ بررسی طیف IR کمپلکس $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
۷۰	۳-۵-۳ بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$
۷۲	۴-۵-۳ نتیجه گیری
۷۳	۶-۳ بررسی رفتارهای بیولوژیکی ترکیبات سنتزی
۷۷	۷-۳ آینده نگری

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱- ترکیبات کئوردیناسیون

ترکیبات کئوردیناسیون یا کمپلکس‌ها ترکیباتی هستند که از فلز واسطه در مرکز و چند لیگاند در اطراف آن تشکیل شده‌اند. لیگاندها یک یا چند جفت الکترون به صورت پیوند داتیو در اختیار اتم مرکزی قرار می‌دهند. نخستین ترکیب کئوردیناسیون در آغاز سده هیجدهم به نام آهن (III) پتاسیم هگزا سیانو فرات $K_4[Fe(CN)_6]$ یا آبی پروس توسط دیز باخ^۱ کشف شد.

بعدها ترکیب هگزا آمین کبالت (III) کلرید توسط تاسرت^۲ به سال ۱۷۹۸ تهیه شد. سنتز این ترکیبات و خواص منحصر به فرد آن، محققان را تشویق به ساخت کمپلکس‌های مشابه کرد. در ابتدا نظریه‌ی زنجیری بلامسترند^۳ و یورگنسن^۴ جهت توجیه ساختار کمپلکس مطرح شد، بعدها نظریه‌ی آلفرد ورنر^۵ توانست تشکیل، ساختار کمپلکس و ویژگی‌های آن‌ها را تفسیر کند که به نظریه کئوردیناسیون ورنر معروف است. طبق این نظریه گونه‌های شیمیایی که به یون مثبت فلزی متصل و با آن تشکیل کمپلکس می‌دهند، لیگاند و به تعداد لیگاندهای اطراف اتم مرکزی عدد کئوردیناسیون گویند. سیجویک^۶ ۳۰ سال بعد از نظریه‌ی ورنر با استفاده از نظریه‌ی الکترون‌های ظرفیتی، لیگاند دهنده‌ی جفت الکترون را، باز لوئیس و اتم مرکزی (فلزواسطه) پذیرنده‌ی جفت الکترون را، اسید لوئیس نامید [۱].

۱-۱ اهمیت ترکیبات کئوردیناسیون

¹ Diesbach

² Tassaert

³ Blamstrand

⁴ Jorgensen

⁵ Alfred Werner

⁶ Sidgwick

ترکیبات کئوردیناسیون نقش مهمی در پیشبرد صنایع شیمیایی و حیات ایفا می‌کنند. اهمیت ترکیبات کئوردیناسیون وقتی روشن می‌شود که پی بیریم کلروفیل^۱ که برای فتوسنتز در گیاهان حیاتی می‌باشد، کمپلکسی از منیزیم است. هموگلوبین که اکسیژن را به سلول‌های حیوانی می‌رساند، کمپلکسی از آهن است. همچنین ترکیبات کئوردیناسیون به‌عنوان کاتالیزور در فرآیندهای شیمیایی استفاده می‌شوند. تشکیل کمپلکس‌های فلزی اغلب با تغییرات بسیار قابل توجهی در رنگ همراه هستند. مثلاً کمپلکسی از کبالت به عنوان جوهر نامرئی استفاده می‌شود [۲].



۱-۲ انواع کمپلکس‌ها

۱-۲-۱ کمپلکس‌های ورنر (کلاسیک)

ترکیبات کئوردیناسیونی که در آن فلز مرکزی با حالت‌های اکسایش متفاوت به وسیله لیگاندهای دهنده غیر کربن احاطه شده‌اند مانند: $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

۱-۲-۲ کمپلکس‌های آلی - فلزی

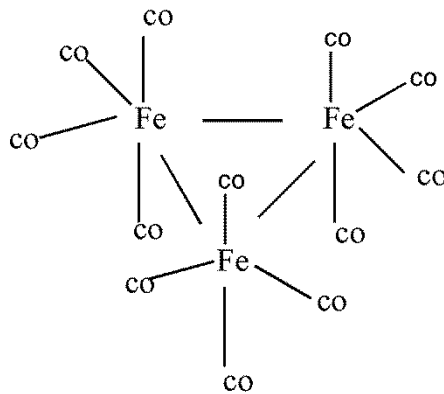
در این کمپلکس‌ها فلز با عدد اکسایش متفاوت حتی منفی به طور مستقیم با کربن بنیان‌های آلی پیوند تشکیل می‌دهد مانند: $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$

در کمپلکس‌ها پیوند بین فلز و گروه‌های غیرفلزی دهنده الکترون (لیگاند) از نوع کئوردیناسیون می‌باشد.

¹ Chlorophyl

۳-۲-۱ کمپلکس‌های کلاستر^۱ (خوشه ای)

در این ترکیبات کئوردیناسیون، فلزات نیز مانند لیگاندها با گروهی از فلزات پیوند تشکیل می‌دهند. مانند: شکل ۱-۱ که اتم‌های آهن در گوشه‌های یک مثلث جای گرفته، به طوری که دو فلز آهن به همراه ۴ گروه کربونیل ساختار هشت وجهی را در اطراف هر اتم آهن ایجاد می‌کنند [۳].



شکل ۱-۱ نمونه‌ای از کمپلکس خوشه ای

۳-۱ لیگاند و انواع آن

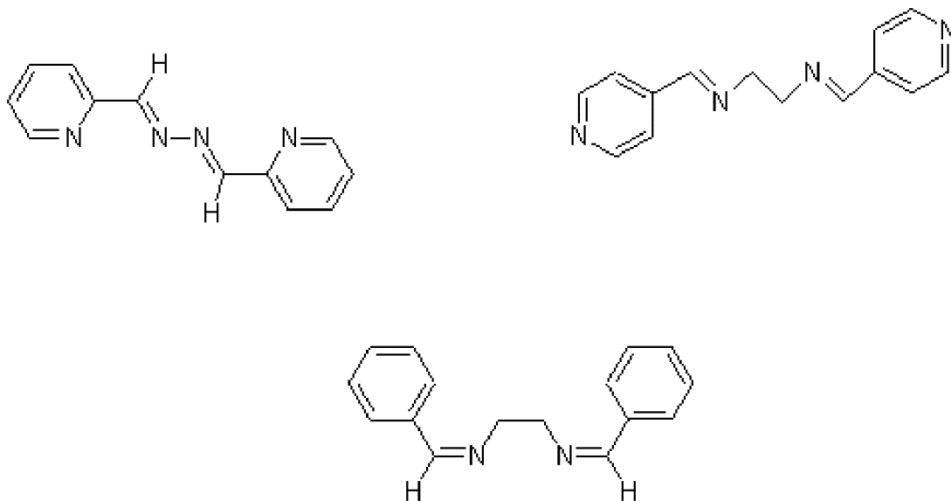
لیگاند به یک گونه شیمیایی اعم از ملکول یا یون گفته می‌شود که جفت الکترون ناپیوندی به اتم مرکزی واگذار می‌کند. اگر لیگاندی دارای یک اتم دهنده باشد تک دندان^۲ و بیش از یک اتم دهنده داشته باشد را چند دندان^۳ می‌گویند. لیگاندهای چنددندان^۳ را که هم‌زمان از دو یا چند محل به اتم مرکزی متصل هستند، کی‌لیت یا حلقه‌ساز می‌گویند.

لیگاندهای کی‌لیت دهنده می‌توانند هم‌زمان بیش از یک موقعیت به فلز متصل شوند. کی‌لیتهایی که با یون‌های فلزی حلقه‌های ۵ و یا ۶ عضوی تشکیل دهند، موجب تشکیل کمپلکس پایدار می‌شوند.

۱-۳-۱ باز شیف^۴

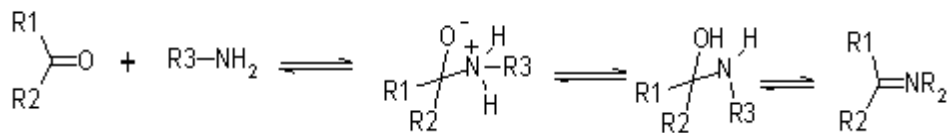
¹ Cluster
² Monodentate
³ Multidentate
⁴ Schiff Base

ترکیبات باز شیف، حاصل واکنش تراکمی بین یک گروه کربونیل و آمین نوع اول هستند. این ترکیبات دارای یک گروه عاملی ایمین یا آزومتین (-HC=N-) بوده که از طریق زوج الکترون غیرپیوندی روی نیتروژن، دارای خصلت بازی لوئیس و مستعد برای حمله نوکلئوفیلی به یک فلز می‌باشند نمونه ای از آنها در شکل ۱-۲ نشان داده شده‌اند [۴-۶].



شکل ۱-۲ نمونه ای از ترکیبات باز شیف با گروه عاملی ایمین یا آزومتین (-HC=N-)

در واکنش تهیه‌ی این ترکیبات که برگشت‌پذیرند، پیشرفت واکنش توسط یک واسطه‌ی کاربینول آمین^۱ و خروج آب انجام می‌گیرد شکل ۱-۳، که اغلب به‌وسیله‌ی تقطیر آزنوتروپیک^۲ با حلال‌های آلی نظیر بنزن، با بازده بالا بدست می‌آیند [۷].



شکل ۱-۳ واکنش تهیه‌ی ترکیبات باز شیف

¹ Carbinol amine

² Azeotropic

تشکیل لیگاندهای باز شیف با کتون‌ها نسبت به آلدهیدها تحت شرایط سخت‌تری انجام گرفته و همچنین بازده کمتری دارد. به همین دلیل ترکیبات باز شیف حاصل از آلدهیدها بیشتر بررسی شده است [۸].

۱-۳-۲ تاریخچه‌ی ترکیبات باز شیف

در سال ۱۸۴۰ اولین ترکیب باز شیف تهیه شد. اتلینگ^۱ بیس(سالیسیل آلدیمینو) مس(II) را از واکنش نمک مس(II) استات و سالیسیل آلدهید و آمین نوع اول، جداسازی کرد. پس از او هوگوشیف^۲ مشتقات آریل و فنیل این ترکیبات را در سال ۱۸۶۹ سنتز و جداسازی کرد و نشان داد که نسبت لیگاند به فلز در این ترکیبات دو به یک است. به این ترتیب هوگوشیف روش سنتزی مناسب کمپلکس‌های فلزی سالیسیل آلدهید با آمین‌های نوع اول را کشف کرد. او ترکیبات دیگری را از تراکم اوره با سالیسیل آلدهید نیز به دست آورد.

در سال ۱۸۹۹ دلپین^۳، کمپلکس‌های دیگری از همین نوع با مشتقات بنزیل و متیل در حلال الکل تهیه کرد. در این ترکیبات نیز نسبت لیگاند به فلز دو به یک بوده است [۹].

فیفر^۴ و همکارانش طی سال‌های ۱۹۳۱ تا ۱۹۴۲، کمپلکس‌های باز شیف متنوعی از سالیسیل آلدهید و مشتقات آن را تهیه و شناسایی کردند [۱۰].

بررسی منابع بیانگر این واقعیت است که با آن که از زمان تهیه و شناسایی اولین بازهای شیف بیش از یک قرن می‌گذرد، ولی مطالعات در زمینه‌ی سنتز انواع جدید بازهای شیف متقارن و نامتقارن و بررسی خواص آن‌ها از اوایل دهه‌ی هفتاد تاکنون از شدت بیشتری برخوردار بوده است [۱۱].

در دو دهه‌ی اخیر، انواع زیادی از ترکیبات باز شیف متقارن مشتق شده از سالیسیل آلدهید تهیه شدند و تاثیر گروه‌های الکترون دهنده و الکترون کشنده در حلقه بنزنی بر فعالیت شیمیایی باز شیف حاصل و نیز تاثیر آن‌ها بر رفتار شیمیایی فلز مرکزی کمپلکس، مورد بررسی قرار گرفتند [۱۲].

¹ Ethling

² Hugo Schiff

³ Delepine

⁴ Phipper

۳-۳-۱ تقسیم بندی لیگاندهای باز شیف

اساس طبقه بندی لیگاندهای باز شیف، متنوع است. بر اساس بارالکتریکی به انواع خنثی و آنیونی، بر اساس تعداد اتم‌های کئوردینه شونده در آن به انواع یک، دو الی هفت دندانه و از نظر تقارن به انواع متقارن و نامتقارن دسته بندی می‌شوند.

۱-۳-۳-۱ لیگاندهای باز شیف حلقوی و غیرحلقوی

ترکیبات باز شیف به دلیل داشتن انعطاف پذیری زیاد، می‌توانند به صورت حلقوی و غیرحلقوی ساخته شوند و به عنوان لیگاندهای کی‌لیت شونده بر حسب موقعیت‌های اتصال به یون‌های فلزی اتصال یابند [۱۳]. این ترکیبات در اثر واکنش با NaBH_4 به یک پلی‌آمین کاهش می‌یابند و توسط طیف بینی‌های IR, NMR و Mass شناسایی می‌شوند [۱۴].

۲-۳-۳-۱ لیگاندهای باز شیف حفره ای حلقوی

لیگاندهای باز شیف حفره ای حلقوی لیگاندهای بزرگ حلقوی با چند اتم هستند که در ساختارشان سه یا تعداد بیشتری از اتم‌های الکترون دهنده با یون فلز مرکزی پیوند یافته‌اند. این اتم‌ها بطور معمول نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و یا مجموعه مختلفی از این سه عنصر هستند.

سه دسته مهم آن‌ها فتالوسیانین، پورفیرین و اترتاجی هستند. کمپلکس‌های فتالوسیانین فلزی جزو گونه‌های حلقوی به شدت رنگی بوده و کاربردهای زیادی در تهیه رنگ و رنگ دانه‌ها دارند. تاکنون حلقه‌هایی مانند پورفیرین و کورین به دلیل رابطه با سیستم‌های زیستی مثل کلروفیل و ویتامین B_{12} شناسایی شده اند [۱۵].

اترهای تاجی درشت حلقه براساس نوع اتم‌های دهنده به عنوان اترهای تاجی اکسیژن دار و نیتروژن دار دسته بندی می‌شوند. واژه تاج اشاره به شباهت بین تاج نشسته بر سر و اتر، دارد. درشت حلقه‌های دیگری شامل گوگرد، فسفر، آرسنیک نیز وجود دارند. دو نمونه از لیگاندهای باز شیف حلقوی در شکل ۱-۴ نشان داده شده است.



شکل ۴-۱ دو نمونه از لیگاند باز شیف حلقوی

۳-۳-۳-۱ لیگاند های باز شیف غیر حلقوی

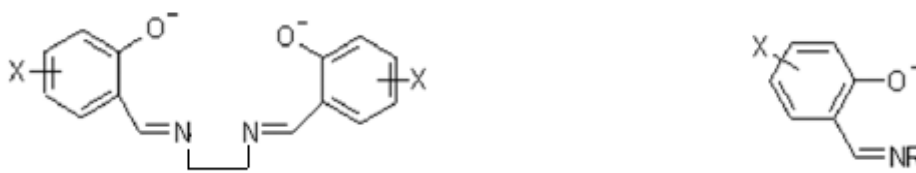
لیگاندهای باز شیف غیر حلقوی انتها و جانبی آزاد دارند. بسیاری از آنها می‌توانند به صورت دودندانه یا چنددندانه از طریق اتم اکسیژن الکی یا فنولی خود عمل کنند [۱۶]. دو نمونه از لیگاندهای باز شیف غیر حلقوی در شکل ۵-۱ نشان داده شده است.



شکل ۵-۱ دو نمونه از لیگاند باز شیف غیر حلقوی

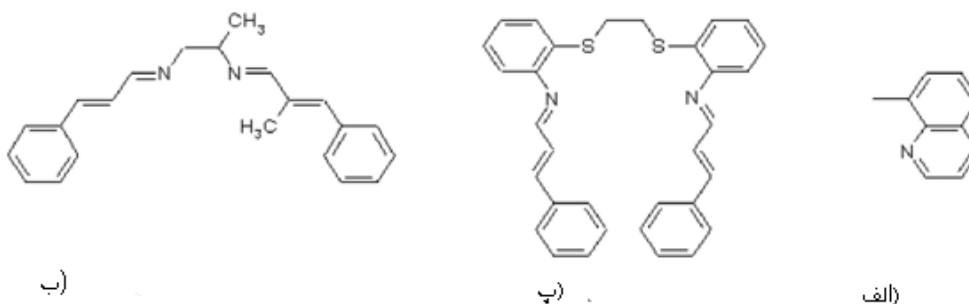
۴-۳-۳-۱ لیگاندهای باز شیف آنیونی و خنثی

لیگاندهای آنیونی غالباً باز شیفی هستند که از مشتقات سالیسیل آلدهید بدست می‌آیند و بخاطر رفتار اسیدی گروه $-OH$ فنولی در تشکیل کمپلکس آنیونی رفتار می‌کنند. لیگاندهای آنیونی مانند لیگاندهای مشتقات سالن می‌باشند که برای بررسی در جهت شیمی فضایی کمپلکس‌های باز شیف به کار می‌روند. دو نمونه از لیگاندهای باز شیف آنیونی در شکل ۶-۱ نشان داده شده است [۱۷].



شکل ۱-۶ دو نمونه از لیگاندهای باز شیف آنیونی

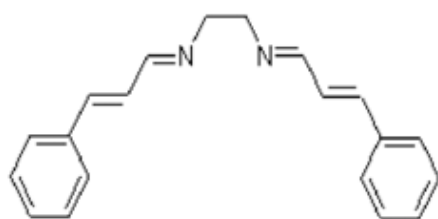
اغلب لیگاندهای باز شیف در غیاب گروه فنولی و یا اسیدی، از نوع لیگاندهای خنثی بوده که به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند و شامل لیگاندهای باز شیف کی‌لیت شونده‌ی یک، دو، سه و چنددندانه بوده که بر اساس موقعیت اتصال به یون‌های فلز، طراحی و ساخته می‌شوند. چند نمونه از این نوع لیگاندهای باز شیف خنثی در شکل ۱-۷ نشان داده شده است [۱۸ و ۱۹].



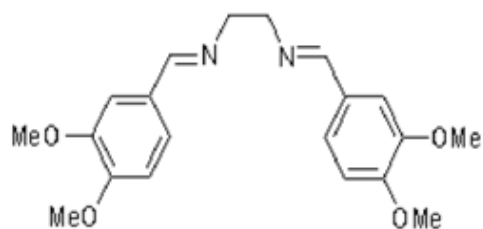
شکل ۱-۷ سه نمونه از لیگاند باز شیف خنثی (الف) یک دندانه (ب) دو دندانه (پ) چند دندانه

۱-۳-۳-۵ لیگاندهای باز شیف متقارن و نامتقارن

لیگاندهای باز شیف براساس مکان قرارگیری اتم‌ها و نوع آن‌ها، ساختار متقارن یا نامتقارن دارند. نمونه‌ای از ساختارهای متقارن و نامتقارن در شکل ۱-۸ نشان داده شده است.



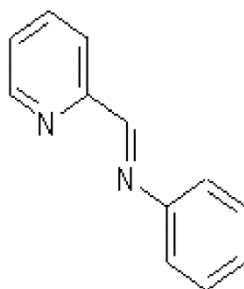
(الف)



(ب)

شکل ۱-۸ الف) دی‌ایمین مزدوج متقارن حاصل از تراکم اتیلن‌دی‌آمین و ترانس سینامالدهید [۲۰]

ب) لیگاند مزدوج متقارن N,N' - بیس (۴۳ - دی‌متوکسی بنزآلدئید) اتیلن‌دی‌ایمین [۲۱]



(پ)

پ) دی‌ایمین نامتقارن شامل ایمینو پیریدین [۲۲]

۴-۳-۱ کاربرد ترکیبات باز شیف

بازهای شیف واسطه‌های مهمی در تعدادی از واکنش‌های آنزیمی هستند که در این واکنش‌ها گروه آمین آنزیم با گروه کربونیل مواد مختلف واکنش می‌دهد. مطالعات شیمی فضایی انجام گرفته به کمک مدل‌های مولکولی نشان می‌دهد، بازهای شیفی که بین متیل‌گلی‌اکسال^۱ و گروه آمین بخش لیسین زنجیره پروتئین‌ها تشکیل می‌شود به سمت اتم N گروه‌های پپتید خم شده تا انتقال بار بین این گروه و اتم اکسیژن بازهای شیف اتفاق بیافتد [۲۳].

¹ Methylglyoxal

بازهای شیف مشتق شده از پریدوکسال^۱ (گونه فعال ویتامین B₆) و آمینواسیدها در نقش مدل‌های آنزیمی به کار گرفته شدند. برخی خصوصیات بیولوژیکی بازهای شیف شامل فعالیت‌های ضدباکتریایی [۲۴]، ضدقارچی [۲۵]، ضد میکروبی [۲۶]، ضد تشنج [۲۷]، ضدایدز [۲۸]، ضد اشتعال بودن [۲۹] و ضد تومور [۳۰ و ۳۱] می‌باشد. در این زمینه بازهای شیف پلیمری ضد توموری کشف شده- اند [۳۱]. تعدادی از کمپلکس‌های بازهای شیف فلزهای واسطه نظیر Mn(II), Zn(II), Vo(II), Hg(II), Ni(II), رفتار ضد میکروبی و آنتی-باکتریایی از خود نشان داده‌اند [۳۲]. در سال‌های اخیر لیگاندهای باز شیف کاربرد وسیعی در شیمی آلی فلزی، شیمی زیست‌معدنی، کاتالیزوری، پزشکی و صنایع مختلف شیمیایی از خود نشان داده‌اند [۳۳ و ۳۴]، علاوه بر این در زمینه‌های بیولوژیکی بسیار مفید هستند [۳۵]. اخیراً مطالعات زیادی روی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات مختلف با مولکول DNA صورت گرفته، که یکی از مهمترین این ترکیبات بازهای شیف هستند. نحوه‌ی برهم‌کنش ترکیبات باز شیف با مولکول DNA توسط تکنیک‌های الکتروشیمیایی و طیف‌سنجی مختلف شناسایی می‌شوند. نتایج آزمایشات نشان می‌دهد که این مولکول‌ها قادر به تشکیل پیوند با رشته‌ی DNA هستند [۳۶].

۱-۳-۴-۱ کاربرد پزشکی

یکی از دلایلی که باعث شده کمپلکس‌های بازهای شیف لانتانیدها^۲ در زمینه‌ی پزشکی بیشتر مورد استفاده قرار گیرند این است که بعضی از این کمپلکس‌ها به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند پایداری بالا، غیرسمی بودن و پارامغناطیسی^۳ بالا در نقش عامل رهاسازی پروتون آب در تصویرهای NMR^۴ مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ترکیبات توانایی این را دارند که به طرز قابل قبولی کیفیت تصویرهای رزونانس مغناطیس هسته‌ای را بهبود ببخشند. از این رو مطالعه و بررسی زیادی بر روی کمپلکس‌های

¹ Pyridoxal

² Lanthanide

³ Paramagnetic

⁴ Resonance magnetic nuclear

بازهای شیف لانتانیدها انجام گرفته و مقالات زیادی در این زمینه منتشر شده است. هر چه این کمپلکس‌ها محل‌های بیشتری برای کئوردینه شدن آب به فلز پارا مغناطیس داشته باشند، توانایی بیشتری در زمینه‌ی پدیده رهاسازی پروتون آب از خود نشان می‌دهند. بنابراین از بین دو دسته کمپلکس‌های لانتانیدی مشتق شده از بازهای شیف چهار و شش دندانه، کمپلکس‌های چهاردندانه به دلیل دارا بودن تعداد کمتر نیتروژن‌های کئوردینه کننده، محل‌های بیشتری برای کئوردینه شدن مولکول‌های آب دارند. اما برخلاف این تفاسیر کمپلکس‌های شش دندانه‌ی بازهای شیف در این زمینه بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و استفاده و بحث در مورد لیگاندهای چهاردندانه در این زمینه کمتر به چشم می‌خورد [۳۷].

بعضی از کمپلکس‌های بازهای شیف فلزات واسطه قادرند در اثر برهمکنش با DNA باعث شکستن آن و جدا شدن دو رشته DNA از هم شوند و به این صورت توانایی تکثیر شدن آن را مختل کنند. بنابراین در مواردی که هدف از کار انداختن DNA و سلول باشد، از این نوع ترکیبات در درمان بیماری سرطان و از بین بردن سلول‌های سرطانی استفاده می‌کنند [۳۸].

۱-۳-۴-۲ کاربرد سنتزی

بازهای شیف در فرآیندهای سنتزی آلی به طور گسترده در نقش محافظت کننده گروه آمینو مورد استفاده قرار می‌گیرند [۳۹]. در مواردی از کارهای سنتزی که در آنها مولکول‌های دارای چند گروه عاملی از جمله گروه آمین درگیر باشند، برای جلوگیری از شرکت گروه آمین در واکنش‌ها، آن را طی فرآیند تهیه‌ی بازهای شیف و افزودن ترکیب کربونیل دار مناسب به ایمین تبدیل می‌کنند و پس از انجام تغییرهای مورد نظر در مولکول بار دیگر گروه ایمین تولید شده را به گروه آمین اولیه تبدیل و به این صورت گروه آمین را از شرکت در واکنش محافظت می‌کنند.

۱-۳-۴-۳ فعالیت کاتالیزوری

استفاده از کمپلکس‌های بازهای شیف جهت کاتالیزکردن واکنش‌های آلی در سال‌های اخیر توجه زیادی را به خود جلب کرده است. کمپلکس‌های بازهای شیف روتنیم دارای اتم‌های اکسیژن و نیتروژن کئوردینه شده رفتار کاتالیزوری بسیار موثری دارند [۴۰].

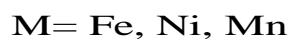
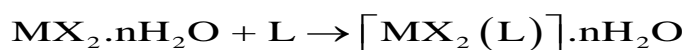
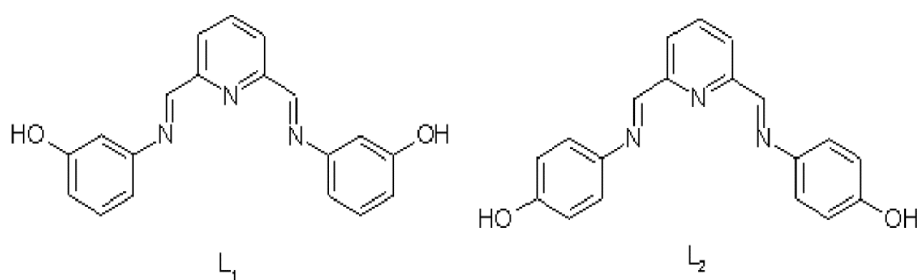
تعدادی از کمپلکس‌های باز شیف در اکسایش الکل‌های نوع اول و دوم به آلدئید و کتون‌ها، از خود رفتار کاتالیزوری نشان داده اند. حضور این کمپلکس‌های باز شیف باعث تسریع در انجام این واکنش شده است [۴۱].

اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله کمپلکس‌های باز شیف نیز انجام شد. کاربرد این ترکیبات در این زمینه نیز موفقیت آمیز بوده و نتایج قابل قبولی را به همراه داشته است [۴۲].

۱-۴-۱ کمپلکس‌های باز شیف

کمپلکس‌های حاصل از لیگاندهای باز شیف فراوان هستند که این نشان دهنده‌ی سنتز آسان و کاربرد گسترده آن‌ها است [۴۳]. ایمین‌ها در پیوند با یون‌های فلزی از طریق زوج الکترون اتم نیتروژن به مرکز فلزی کوئوردینه و کمپلکس تشکیل می‌دهند. آن‌ها می‌توانند به صورت تک دندان، دو، سه و حتی چهار دندان عمل کنند [۴۴].

کمپلکس‌های درشت حلقه از بازشیف‌گزینش‌پذیری و حساسیت بالاتری نسبت به یون‌های فلز واسطه دارند. در شکل ۱-۹ دو نمونه از این لیگاندها و واکنش تهیه‌ی کمپلکس‌های مربوطه نشان داده شده است [۴۵].



شکل ۱-۹ دو نمونه از لیگاند باز شیف درشت حلقه و کمپلکس مربوطه

۱-۴-۱ سنتز کمپلکس‌های باز شیف

بازهای شیف از طریق اتم‌های نیتروژن گروه آزومتین (C=N) با یون‌های فلزی کمپلکس پایدار تشکیل می‌دهند [۴۶]. سنتز کمپلکس‌های باز شیف به دو صورت انجام می‌گیرد:

الف) سنتز مستقیم ب) سنتز تک مرحله‌ای (تراکم هم‌زمانی)

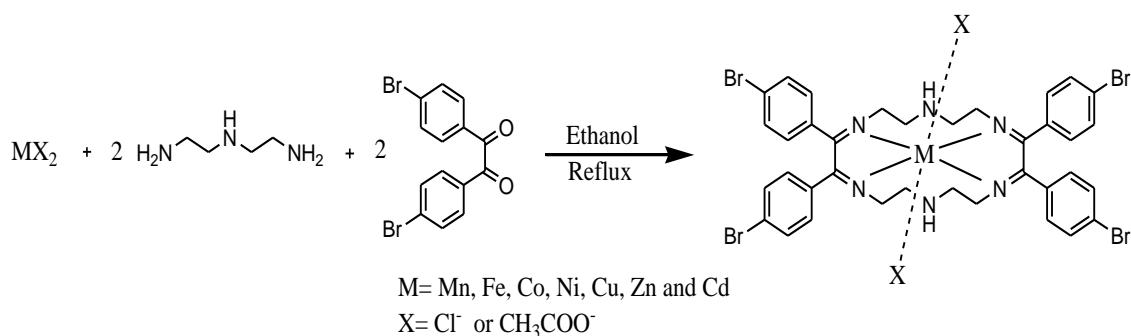
۱-۱-۴-۱ سنتز مستقیم

در این روش ابتدا لیگاند باز شیف تهیه و جداسازی شده و سپس در واکنش با یون‌های فلزی کمپلکس‌های باز شیف تشکیل می‌شود. در این روش لیگاند و کمپلکس مجزا توسط روش‌های مختلف طیف‌بینی شناسایی می‌شوند [۴۷].

۲-۱-۴-۱ سنتز تک مرحله ای (تراکم همزمانی)

در این روش آلدهید یا کتون با آمین در حضور یون فلزی واکنش داده [۴۸]، در پی آن کمپلکس‌های فلزی حاصل می‌شوند [۴۷]. در واقع تشکیل باز شیف و کمپلکس حاصل از آن با یون‌های فلزی، هم‌زمان انجام می‌گیرد [۴۹]. در این روش شناسایی لیگاند امکان‌پذیر نیست. راندمان تولید کمپلکس باز شیف نسبت به روش اول بیشتر است، زیرا یون فلزی از انجام واکنش‌های جانبی مانند پلیمری شدن جلوگیری می‌کند، اما چون در محیط واکنش علاوه بر یون‌های فلزی و لیگاند در حال تولید، مواد اولیه (تهیه لیگاند) نیز وجود دارند که با کئوردینه شدن به یون فلزی، موجب ناخالصی و آلودگی کمپلکس باز شیف می‌شوند [۴۷]. تراکم هم‌زمانی یکی از برجسته‌ترین روش برای سنتز کمپلکس باز-شیف است [۵۰ و ۵۱].

یک نمونه از سنتز کمپلکس باز شیف به روش تراکم هم‌زمانی در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است.



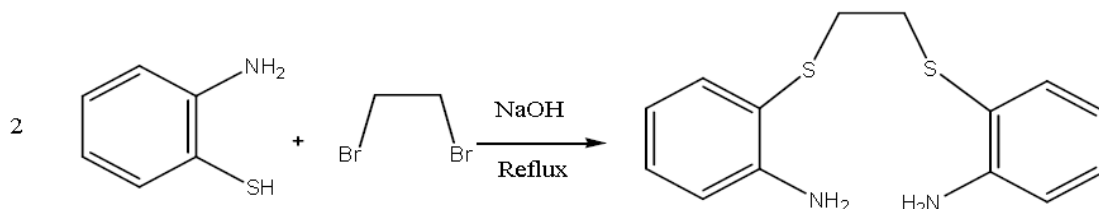
شکل ۱-۱۰ یک نمونه از کمپلکس باز شیف تهیه شده از طریق تراکم هم‌زمانی

۵-۱ روش‌های تهیه آزمایشگاهی ۲-بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان

در این روش یک محلول اتانولی دی برمواتان به تدریج به محلول اتانولی ارتو-آمینوفنل و سدیم افزوده شده و مخلوط واکنش طی یک ساعت بازروانی^۱ می‌گردد. سپس با شستشوی مخلوط واکنش و

^۱ Reflux

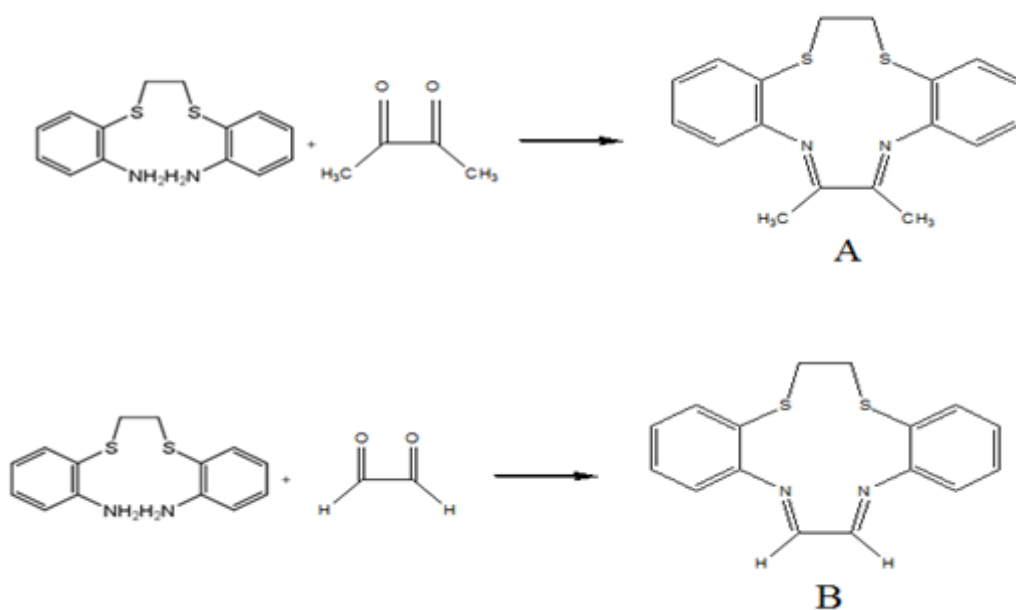
تبلور مجدد ماده خام، ۱-۲-بیس(۲-آمینوتیوفنیل)اتان بدست می‌آید [۵۲]. شمای کلی واکنش در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۱ روش تهیه ۱-۲-بیس(۲-آمینوتیوفنیل)اتان

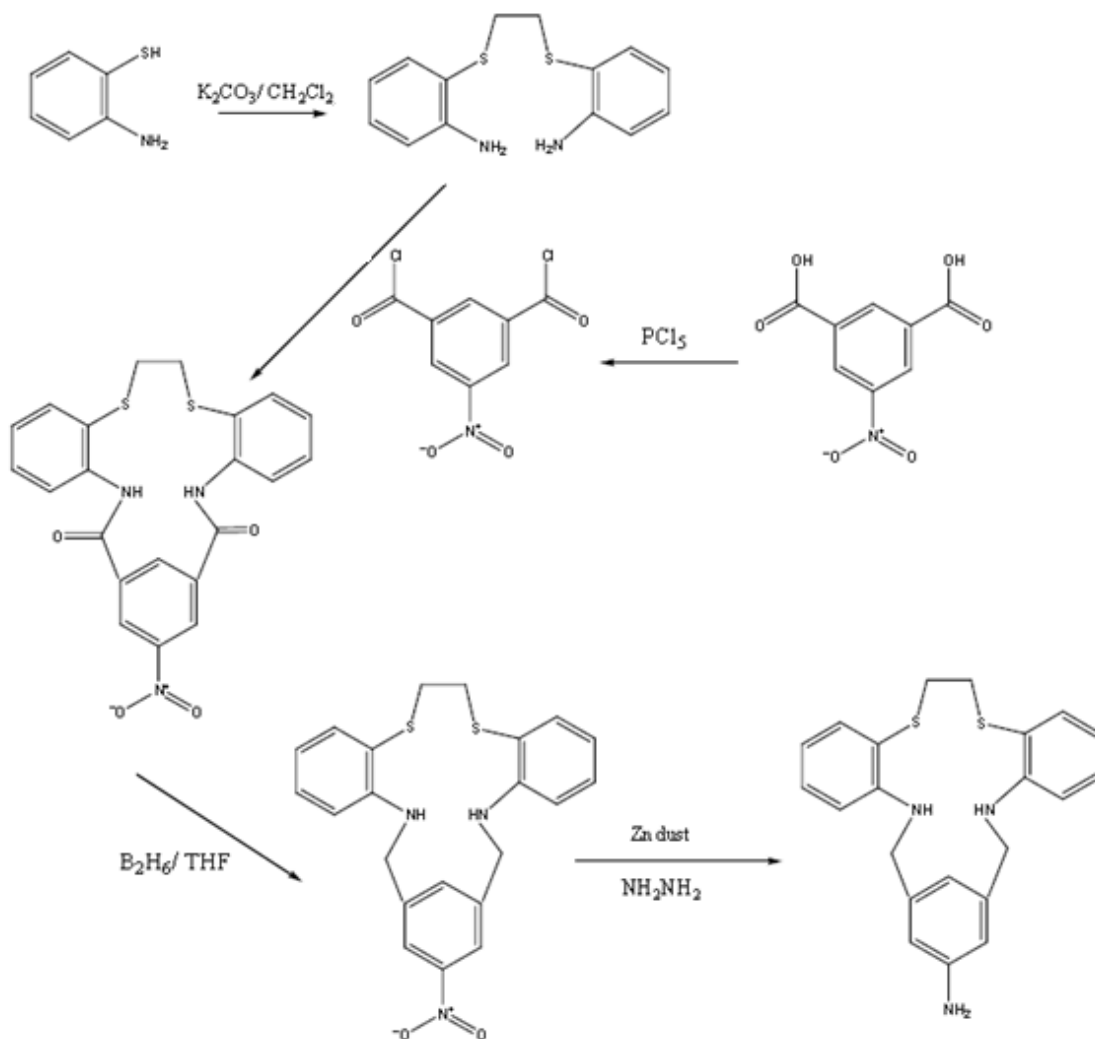
در تهیه برخی از لیگاندهای درشت حلقه چهاردندانه می‌توان از ۱-۲-بیس(۲-آمینوتیوفنیل)اتان به عنوان ماده واسطه استفاده کرد که در ادامه به چند مورد اشاره می‌شود.

• گروه پژوهشی صلواتی نیاسری در سال ۲۰۰۸ لیگاندهای درشت حلقه A , B را با استفاده از ماده واسطه ۱-۲-بیس(۲-آمینوتیوفنیل)اتان و دی‌آلدهید و دی‌کتون مربوطه تهیه کردند (شکل ۱-۱۲) [۵۳].



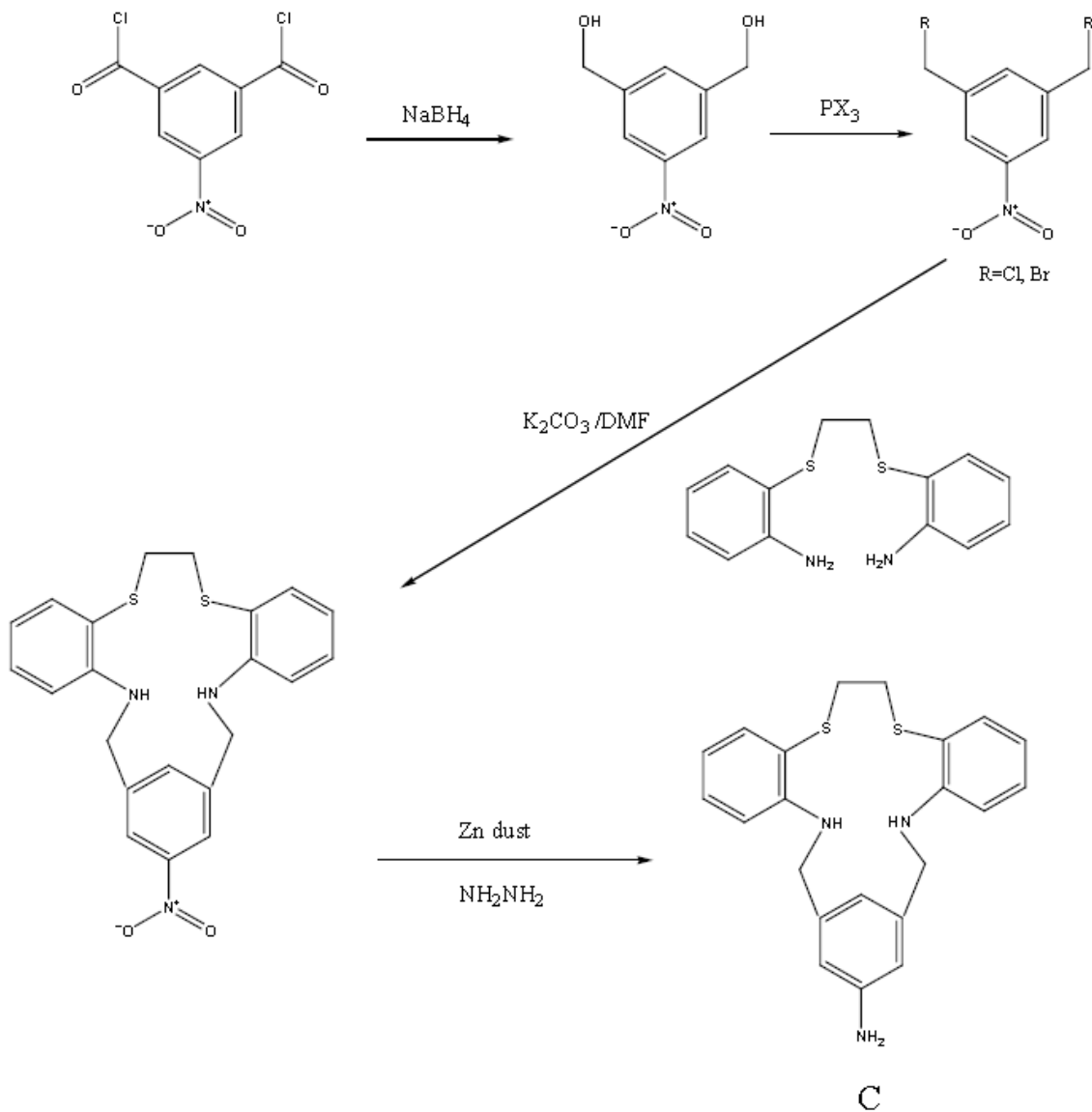
شکل ۱-۱۲ روش تهیه لیگاندهای درشت حلقه A و B

- گروه پژوهشی نیتین^۱ در سال ۲۰۰۵ لیگاند درشت حلقه C را با دو روش متفاوت (شکل ۱-۱۳ و شکل ۱-۱۴) و با استفاده از ماده واسطه ۱-۲-بیس(۲-آمینوتیوفنیل)اتان و ۵-نیترو ایزو فتالئیک اسید کردند [۵۴].



شکل ۱-۱۳ روش اول تهیه لیگاند درشت حلقه C

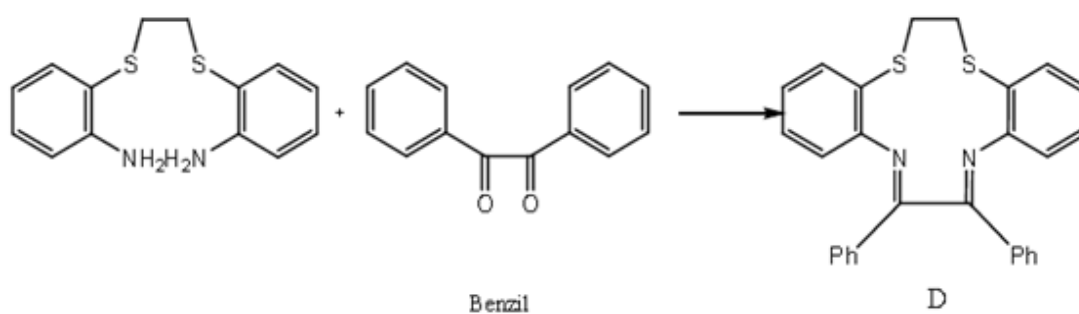
^۱ Nitin



شکل ۱-۱۴ روش دوم تهیه لیگاند درشت حلقه C

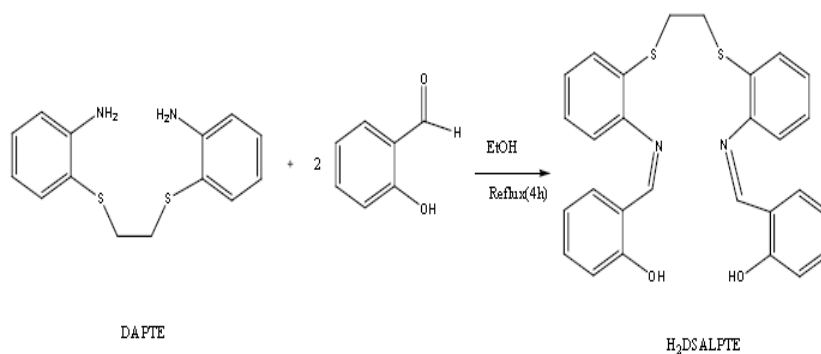
- در سال ۲۰۰۴ گروه پژوهشی چندرا^۱ با استفاده از بنزیل^۲ و ۱-۲ بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان، لیگاند درشت حلقه D را تهیه کردند (شکل ۱-۱۵) [۵۵].

¹ Chandra
² Benzil



شکل ۱-۱۵ روش تهیه لیگاند درشت حلقه D

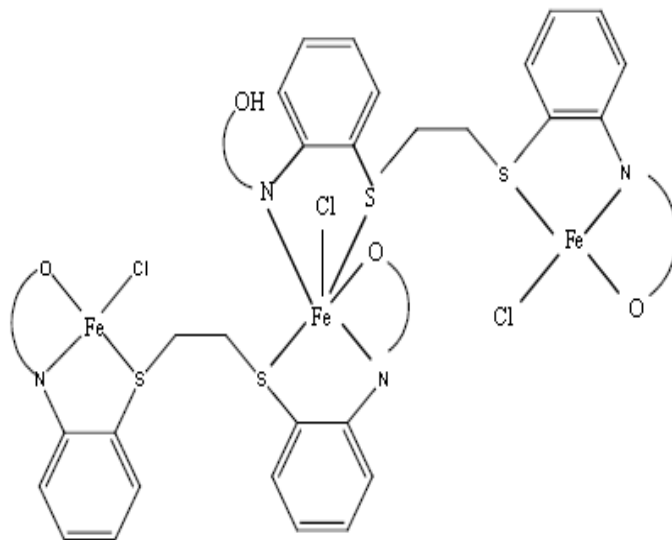
۱ و ۲-بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان به خاطر داشتن دو گروه آمین نوع اول قادر است با سالیسیل آلدهید در یک واکنش تراکمی شرکت کند و یک لیگاند باز شیف حلقه حاوی دو گروه آزومتین ($H_2DSALPTE$) را ایجاد نماید که روش تهیه این باز شیف در شکل ۱-۱۶ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۶ روش تهیه لیگاند باز شیف $H_2DSALPTE$

آهن به عنوان مهم‌ترین فلز واسطه، نقش مهمی در سیستم‌های بیولوژیکی دارد. کمپلکس‌های چند هسته‌ای آهن به علت حضورشان به صورت خوشه (کلاستر) در چندین نوع آنزیم و پروتئین‌های

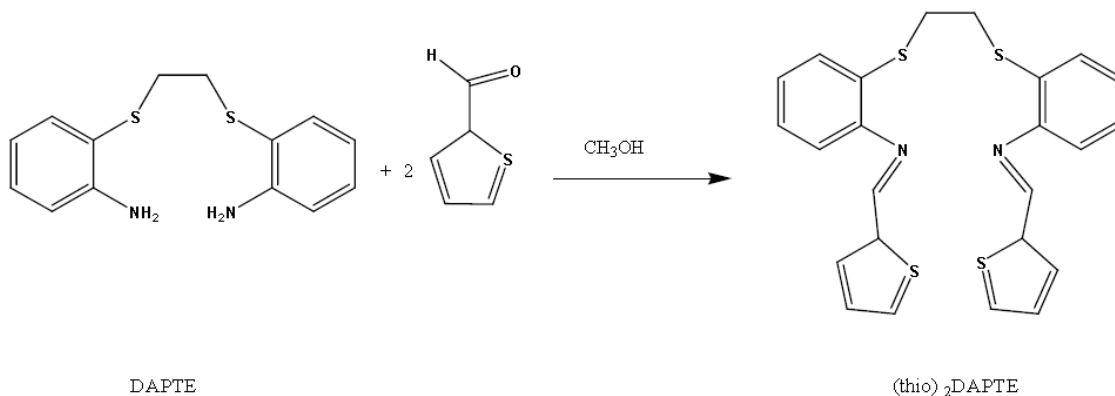
حامل اکسیژن مورد توجه قرار گرفته‌اند. از این رو در سال ۱۹۸۸، سایلندرا^۱ و همکارانش کمپلکس-های چند هسته‌ای آهن را با استفاده از لیگاند باز شیف فوق H₂DSALPTE تهیه کردند. لیگاند H₂DSALPTE در واکنش با نمک فلزی به عنوان یک لیگاند شش دندانه عمل می‌کند. با بررسی‌های انجام شده، مانند هدایت‌سنجی و اندازه‌گیری گشتاور مغناطیسی تشکیل یک نوع کمپلکس سه هسته-ای با فرمول کلی $[Fe_3(DSALPTE)(HDSALPTE)Cl_3] Cl_3$ اثبات شده است [۵۶]. شمای کلی ساختار کمپلکس در شکل ۱-۱۷ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۷ ساختار کمپلکس سه هسته‌ای آهن با لیگاند H₂DSALPTE

یکی دیگر از واکنش‌های تراکمی که در آن ۲-۱ بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان حضور دارد تشکیل باز-شیف درشت حلقه (Thio₂)DAPTE در نتیجه واکنش با تیوفن کربالدهید با نسبت مولی یک به دو است. روش تهیه این باز شیف در شکل ۱-۱۸ نشان داده شده است.

¹ Sailendra



شکل ۱-۱۸ روش تهیه لیگاند باز شیف (Thio)₂DAPTE

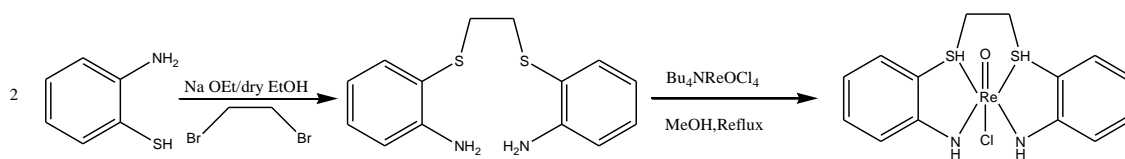
لیگاند (Thio)₂DAPTE قابلیت کئوردینه شدن به یون فلزی Cu(I) را دارد. فرمول کلی کمپلکس تشکیل شده $[\text{Cu}_2(\mu\text{-I})_2(\mu\text{-(thio)}_2\text{DAPTE})]_n$ می باشد. ساختار کمپلکس متشکل از لیگاند با Cu(I) یک پلیمر کئوردینه فلزی می باشد.

۱-۶ تهیه کمپلکس ها بر مبنای ماده واسطه او ۲- بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان

در سال های اخیر توجه بسیاری به شیمی کئوردیناسیون ترکیب های تکنسیم و رنیم با لیگاند N_2S_2 شده است. هسته ^{99}Tc نشر کننده پرتو γ و هسته ایزوتوپ های ^{182}Re / ^{188}Re نشر کننده پرتو β هستند، از این رو در پرتودرمانی^۱ سلول های سرطانی از آنها استفاده می شود. پلاک^۲ و همکارانش در سال ۲۰۰۵ کمپلکس های تکنسیم و رنیم را مورد بررسی قرار دادند. کمپلکس های تکنسیم با هسته TcO^{3+} و رنیم هسته ReO^{3+} با لیگاندهای N_2S_2 و N_3S در محیط بدن پایدارند و به همین دلیل در پرتودرمانی کاربرد دارند. شمای کلی واکنش در شکل ۱-۱۹ نشان داده شده است [۵۷].

¹ Radiotherapy

² Pulak

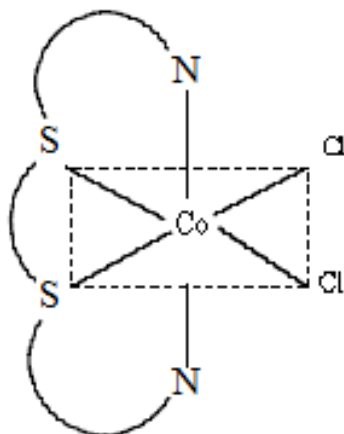


شکل ۱-۱۹ روش تهیه کمپلکس اکسورنیم

پدار^۱ و همکارانش کمپلکس‌های ۱-۲ بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان با نمک‌های فلزی Ni(II)، Pd(II) و Co(III) را تهیه کردند.

لیگاند ۴ دندانه N_2S_2 با Co(III) کمپلکس پایدار تشکیل می‌دهد. فرمول کلی کمپلکس ایجاد شده به فرم $[CoCl_2(N_2S_2)]Cl$ بوده که به کمک هدایت‌سنجی اثبات شده است.

آرایش فضایی در نظر گرفته شده برای این کمپلکس کم اسپین در شکل ۱-۲۰ نشان داده شده است [۵۸].



شکل ۱-۲۰ آرایش فضایی کمپلکس $[CoCl_2(N_2S_2)]Cl$

^۱ poddar

لیگاند ۱-۲ بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان با نمک فلزی Ni(II) کمپلکس پایدار $[NiX_2(N_2S_2)]$ که $X = Cl^-, Br^-$ را تشکیل می‌دهد. سنجش هدایت محلول در نیتروبنزن بیانگر یک محلول غیرالکترولیت است. آرایش فضایی در نظر گرفته شده در مورد این کمپلکس کم اسپین، مسطح مربعی است. طیف IR این کمپلکس بیانگر کئوردینه شدن هر دو اتم نیتروژن و گوگرد به Ni(II) است. جذب گروه عاملی NH_2 در $3275 - 3295 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شده است [۵۸].

لیگاند ۱-۲ بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان با Pd(II) به صورت چهاردندانه کمپلکس پایدار $[PdX_2(N_2S_2)]$ تشکیل می‌دهد. طیف IR این کمپلکس فقط کئوردینه شدن دو اتم گوگرد را نشان داده است. جذب گروه عاملی NH_2 در ناحیه $3350 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ بیانگر عدم مشارکت گروه عاملی NH_2 در کئوردینه شدن با Pd(II) است. اندازه‌گیری هدایت مولی در حلال نیتروبنزن یک محلول غیرالکترولیت را اثبات کرده است.

کمپلکس شدن لیگاند ۱-۲ بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان با Cu(II)، به علت حضور کروموفر CuN_2S_2 در پروتئین‌های مس-آبی، دارای اهمیت می‌باشد. کمپلکس این لیگاند با نمک آهن (II)، منگنز (II) مولیبدن و تنگستن نیز مشاهده شده است [۵۸].

با آگاهی از فعالیت‌های ضدقارچی و ضد میکروبی این دسته از ترکیبات در این پروژه ابتدا از اندرکنش ۲-آمینوتیوفنل با ۱-۲ دی برومواتان و فتالدهید لیگاند درشت حلقه تهیه و سپس از واکنش این لیگاند باز شیف با نمک‌های Ni, Co, Fe, Mn کمپلکس‌های باز شیف مربوطه تهیه شدند. شناسایی این لیگاند باز شیف و کمپلکس‌های آن به روش هدایت سنجی و روش‌های مختلف طیف-بینی انجام شد.

فصل دوم

بخش تجربی

۱-۲ مواد مورد استفاده

متانول، اتانول، دی کلرومتان، دی متیل سولفوکسید، کلروفرم، استونیتریل، ارتو-فتالدهید، ۲-آمینوتیوفنل، ۱ و ۲-دی برومو اتان، منگنز (II) استات چهارآبه ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)، آهن (III) کلریدشش آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، نیکل (II) کلریدشش آبه ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) و کبالت (II) استات چهار آبه ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)

و دیگر مواد شیمیایی مورد استفاده جهت سنجش رفتار ضدباکتری و ضدقارچی

عصاره مخمر (yeast extract)، پپتون (peptone) و آگار دکستروز سیب زمینی (potato dextroz agar)، سویه (نژاد) باکتری‌ها از پژوهشگاه ملی مهندسی ژنتیک و بیولوژی تهران و سویه قارچ‌ها از مؤسسه گیاه پزشکی کشور خریداری شدند.

• ۲-۲ دستگاه‌های مورد استفاده

۱-۲-۲ دستگاه تعیین نقطه ذوب

از دستگاه Electrothermal 9100 با محدوده ی دمایی صفر الی 400°C استفاده شد.

۲-۲-۲ دستگاه طیف‌سنج IR

از دستگاه IR شرکت shimadzu مدل ۴۷۰ جهت ثبت طیف‌های IR استفاده شد. نمونه‌های جامد به صورت قرص یکنواخت و شفاف از مخلوط پتاسیم برمید (KBr) و مقدار بسیار کمی از نمونه در محفظه مخصوص تهیه و این قرص برای گرفتن طیف در دستگاه قرار داده می‌شد. سپس با دستگاه، طیف نمونه ثبت می‌گردید.

۳-۲-۲ دستگاه رزونانس مغناطیسی هسته

طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ با استفاده از دستگاه Avance III با Uldrashield, Bruker 400 در حلال دی متیل سولفو کسید دوتره ($\text{DMSO}-d_6$) ثبت شد.

۴-۲-۲ دستگاه طیف سنج UV-Vis

از دستگاه UV-vis شرکت shimadzu مدل ۱۶۰ دو پرتوی جهت ثبت طیف الکترونی استفاده شد. در ابتدا برای تصحیح اثرات حلال بوسیله دو سل کوارتزی یک سانتیمتری و در دمای اتاق از حلال مربوطه خط زمینه گرفته و سپس با جایگزین کردن سل نمونه به جای سلی که در معرض نور لامپ قرار دارد طیف جذبی نمونه‌ها بدست آمد. کلیه تغییرات طیفی بوسیله طیف سنج UV-Vis دریافت و توسط کامپیوتر ثبت گردید.

• ۵-۲-۲ دستگاه طیف سنج جرمی

• دستگاه طیف سنج جرمی مورد استفاده از شرکت Agilent technology (HP) و مدل آن Selective 5973 Network Mass Detector می‌باشد.

۶-۲-۲ دستگاه هدایت سنج

دستگاه هدایت سنج مورد استفاده از شرکت Jenway مدل 4020 بود. این دستگاه هر بار به وسیله محلول پتاسیم کلرید 0.001M کالیبره گردید. هدایت یون‌های موجود در محلول میان دو الکترود پلاتین اندازه‌گیری و غلظت محلول‌های کمپلکس 0.001M در حلال متانول تهیه شد.

۳-۲ تهیه لیگاند و کمپلکس‌ها

۱-۳-۲ تهیه ماده واسطه ۲ا-۲ بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان

برای تهیه ماده واسطه ۲ا-۲ بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان ۰/۲ گرم (۸ mmol) فلز سدیم در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل و به آن یک گرم (۸ mmol) ۲-آمینوتیوفنیل اضافه شد. بالن محتوی این مخلوط در حمام پارافین با دمای 75°C طی ۲۰ دقیقه رفلکس شد. سپس ۰/۳۷ میلی لیتر (۴ mmol) ۲ا-۲ دی برمواتان حل شده در ۲ میلی لیتر متانول قطره قطره طی مدت ۱۵ دقیقه به محلول قبلی اضافه و دو ساعت رفلکس شد. محلول سفید رنگ به ظرف تبخیر منتقل و بعد از خروج حلال، رسوب حاصل صاف و با ۲۰۰ میلی لیتر آب شستشو داده شد. این رسوب در اتانول تبلور مجدد و خالص سازی شد.

۲-۳-۲ تهیه لیگاند درشت حلقه N',N -(ارتو-فتالآلدیمین)-۲ا-۲ بیس (۲)-آمینوتیوفنیل) اتان

۰/۲۷۶ گرم (۱ mmol) ۲ا-۲ بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان در ۱۰ میلی لیتر اتانول حل و به آن ۰/۱۳۴ گرم ارتو-فتالدهید (۱ mmol) اضافه و ۵ ساعت رفلکس شد. رسوب سبز رنگ صاف و با اتانول شسته و در آون خشک شد. دمای ذوب آن 182°C تا 184°C و راندمان ۵۲٪ بود. این لیگاند در دی کلرومتان، کلروفرم، تتراکلریدکربن و DMSO محلول، در اتانول و متانول داغ کم محلول، در آب، استونیتریل و استون نامحلول است.

داده‌های طیفی لیگاند به شرح زیر می باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 3050, 2925, 1651, 1575, 1463, 1390, 1198, 1060, 1034, 758, 722, 656, 558

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 269 (4775), 367.5 (2224)

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6), ppm: 8.459, 7.800-7.845, 7.649-7.661, 7.312-7.341, 7.134-7.266, 7.105-7.111, 3.211

$^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO- d_6), ppm : 162.67, 150.51, 130.96, 130.47, 126.54, 125.63, 125.28, 123.77, 122.93, 37.67

۳-۳-۲ تهیه کمپلکس $[\text{Mn}(\text{L})(\text{OAc})_2]$

به ۱۵ ml محلول اتانول داغ از ۰/۲۷۶ گرم (۱ mmol) و ۱-۲ بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان، محلول اتانولی داغ از ۰/۲۴۴ گرم (۱ mmol) منگنز (II) استات ۴ آبه در ۱۵ ml اتانول، به صورت قطره قطره حین گرم کردن و همزدن اضافه شد که محلول طلایی رنگ به دست آمد. این محلول طی ۴۰ دقیقه تحت رفلکس قرار گرفت. سپس به آن ۰/۱۳۴ گرم (۱ mmol) ارتو-فتالدهید و دو قطره اسیداستیک افزوده، ۸ ساعت دیگر رفلکس ادامه یافت. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه (حدود ۱۵ ml) توسط حرارت ملایم و سپس سرد کردن آن، رسوب حاصل صاف، با اتانول، استون و دی اتیل اتر شسته و در دسیکاتور خشک شد. راندمان رسوب زرشکی رنگ ۴۳٪ و دمای ذوب آن 215°C تا 218°C بود. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال دی-متیل سولفوکسید $4/9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ به دست آمد. این کمپلکس تنها در حلال DMSO و دی کلرومتان محلول است.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می باشد:

IR(KBr, cm^{-1}): 3050, 2925, 1648, 1637, 1575, 1468, 1380, 1198, 1058, 1023, 750, 722, 656, 560, 538

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 265 (4836) , 358 (910)

۴-۳-۲ تهیه کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]/\text{Cl}$

به محلول اتانول داغ از ۰/۲۷۶ گرم (۱ mmol) و ۱-۲ بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان، محلول اتانولی داغ از ۰/۲۷۴ گرم (۱ mmol) آهن (III) کلرید ۶ آبه در ۱۵ ml اتانول، به صورت قطره قطره حین گرم کردن و همزدن اضافه شد که محلول قهوه‌ای رنگ به دست آمد. این محلول طی ۴۰ دقیقه تحت رفلکس قرار گرفت، سپس به آن ۰/۱۳۴ گرم (۱ mmol) ارتو-فتالدهید افزوده، ۷ ساعت دیگر رفلکس ادامه یافت. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه (حدود ۱۵ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن رسوب حاصل صاف، با اتانول، استون و دی اتیل اتر شسته و در دسیکاتور خشک شد

راندمان آن ۶۴٪ و در دمای ۲۱۰°C تجزیه شد. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار این کمپلکس در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید $120 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ به دست آمد. این کمپلکس در حلال DMSO محلول، در آب، اتانول، متانول و استون نامحلول است.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می باشد:

IR(KBr, cm^{-1}): 3050, 2925, 1635, 1580, 1500, 1470, 1458, 755, 720, 582, 545

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 279 (3075) , 368.5 (530.4)

۵-۳-۲ تهیه کمپلکس [Co(L)(OAc)₂]

به محلول اتانول داغ از ۰/۲۷۶ گرم (۱ mmol) و ۱-۲ بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان، محلول اتانولی داغ از ۰/۲۴۹ گرم (۱ mmol) کبالت (II) استات ۴ آبه در ۱۵ ml اتانول به صورت قطره قطره حین گرم کردن و هم‌زدن اضافه شد که محلول صورتی رنگ به دست آمد. این محلول طی ۴۰ دقیقه تحت رفلکس قرار گرفت. سپس به آن ۰/۱۳۴ گرم (۱ mmol) ارتو-فتالدهید افزوده، ۶ ساعت دیگر رفلکس ادامه یافت. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه (حدود ۱۵ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن رسوب حاصل صاف با اتانول، استون و دی اتیل اتر شسته و در دسیکاتور خشک شد. راندمان رسوب خاکستری رنگ ۵۶٪ و دمای ذوب آن در ۲۸۵ °C تجزیه شد. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید $6/4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ اندازه‌گیری شد. این کمپلکس تنها در حلال DMSO داغ حل می‌شود.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می باشد:

IR (KBr, cm^{-1}): 3050, 2925, 1645, 1580, 1425, 750, 560

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$): 274.5 (736) , 363.5 (166)

۶-۳-۲ تهیه کمپلکس $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

به محلول اتانول داغ از ۰/۲۷۶ گرم (۱ mmol) و ۱-۲ بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان، محلول اتانولی داغ از ۰/۲۳۸ گرم (۱ mmol) نیکل (II) کلرید ۶ آبه در ۱۵ ml اتانول، به صورت قطره قطره، حین گرم کردن و هم زدن اضافه شد که محلول آبی رنگ به دست آمد. این محلول طی ۴۰ دقیقه تحت رفلکس قرار گرفت سپس به آن ۰/۱۳۴ گرم (۱ mmol) ارتو-فتالدهید افزوده، ۱۲ ساعت دیگر رفلکس ادامه یافت. با کاهش حجم محلول به نصف مقدار اولیه (حدود ۱۵ ml) توسط حرارت ملایم، سپس سرد کردن رسوب حاصل صاف، با اتانول، استون و دی اتیل اتر شسته و در دسیکاتور خشک شد. راندمان رسوب قرمز رنگ ۶۷٪ و دمای ذوب 208°C تا 211°C بود. هدایت مولی محلول ۰/۰۰۱ مولار کمپلکس در حلال دی متیل سولفوکسید $10^{-1}\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\Omega^{-1}$ اندازه گیری شد. این کمپلکس در حلال تتراکلرید کربن، DMSO، THF و کلروفرم محلول ولی در اتانول، متانول، استون نامحلول است.

داده‌های طیفی کمپلکس به شرح زیر می باشد:

IR(KBr, cm^{-1}): 3050, 2925, 1647, 1575, 1470, 1380, 1305, 1194, 743, 562

UV-Vis (DMSO), λ_{max} , nm (ϵ , $\text{dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$): 268 (89300), 367.5 (2224), 498.5 (706)

۴-۲ آزمایشات فعالیت‌های بیولوژیکی

باکتری‌ها و قارچ‌های مورد استفاده عبارتند از: یک باکتری گرم مثبت *Bacillus subtilis* (منشاء-

جانوری) و سه باکتری گرم منفی *mylovera* 29 (منشاء درخت سیب)، *Xanthamonas citri*

(منشاء لیموترش)، Escherichiacoli (منشاء جانوری) و قارچ‌های (منشاء بلغور) - Macrophomina phaseolina و Rhizoctoniasolani (منشاء سیب زمینی).

۲-۴-۱ آزمایشات سنجش رفتار ضد میکروبی

(۱) تهیه محلول استوک

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

(۲) محیط‌های کشت

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

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

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

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 به درون تشک petri استریل شده منتقل شد.

(۳) نحوه انجام آزمایش تعیین رفتار ضد باکتری

مقدار ۱۵ میکرو لیتر استوک ترکیب شیمیایی (لیگاند باز شیف و کمپلکس‌های آن) به داخل دیسک افزوده و در حاشیه تشک petri آغشته به ۱۰۰ میکرو لیتر سوسپانسیون باکتری طی ۲۴ ساعت در یک

انکوباکتور(گرمخانه) با دمای 30°C قرار گرفت. رفتار ضدباکتری ترکیبات با اندازه گیری قطر نواحی باز دارنده بر حسب میلی متر سنجیده می 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 شیمیایی (لیگاند باز شیف و کمپلکس های آن) به داخل دیسک افزوده و در حاشیه تشک petri طی ۴۸ ساعت در یک انکوباکتور(گرمخانه) با دمای 30°C قرار گرفت. رفتار ضدقارچی با اندازه گیری وضعیت بازدارندگی ترکیبات در مقابل قارچها سنجیده می شد.

فصل سوم

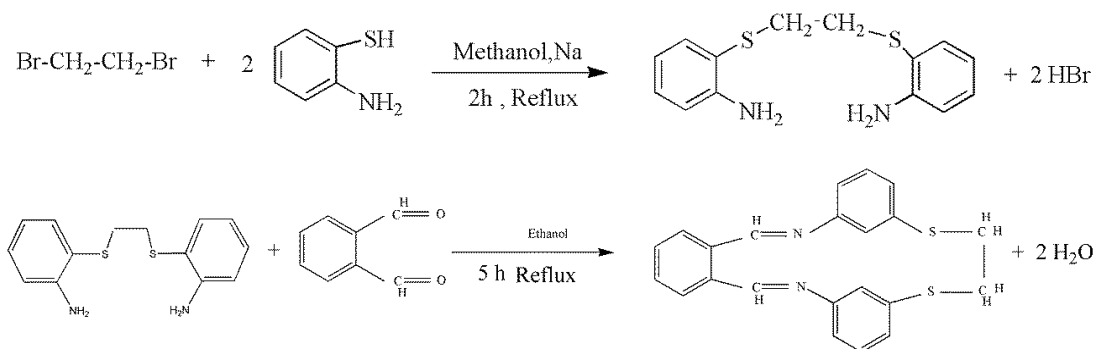
بحث و نتیجه‌گیری

در این پروژه یک لیگاند جدید باز شیف درش L و کمپلکس‌های آن با یون‌های فلزی تهیه و شناسایی شدند. پس از تهیه این ترکیبات، شناسایی بزرگی‌های ساختاری آن‌ها توسط هدایت سنجی و روش‌های مختلف طیف‌سنجی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. یکی از خواص متمایز این نوع لیگاندها، قدرت الکترون‌دهی آن‌هاست، لیگاند L به صورت چهاردندانه عمل کرده، از سوی اتم‌های N و S با یون‌های فلزی پیوند داتیو می‌دهد.

۱-۳ بررسی و شناسایی لیگاند درشت حلقه L

۱-۱-۳ واکنش تهیه لیگاند درشت حلقه L

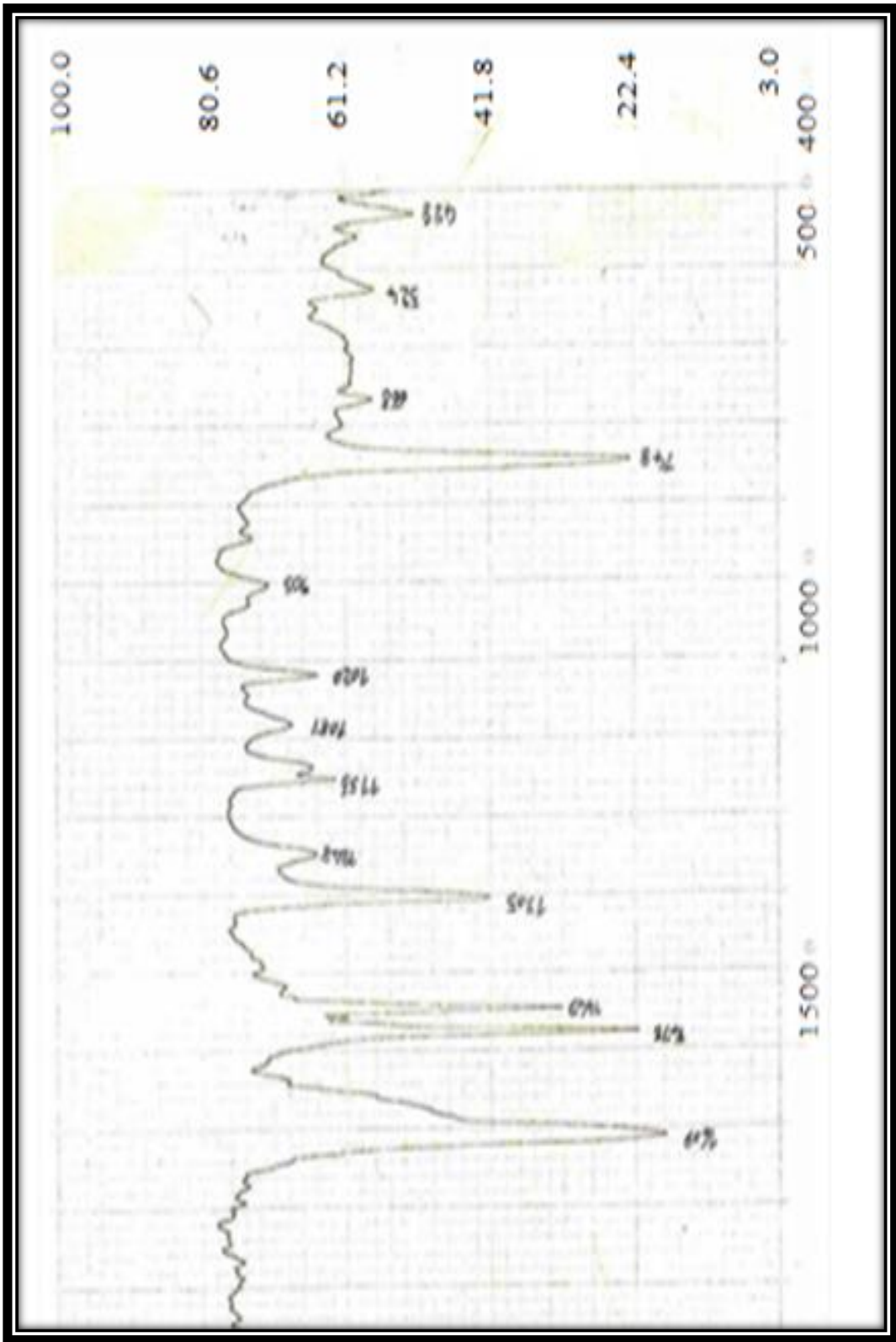
لیگاند درشت حلقه L از واکنش تراکمی سه جزء ۱ و ۲-دی برمواتان، ۲-آمینوتیوفنل و ارتو-فتالدهید با نسبت‌های مولی ۱:۲:۱ مرحله اول درحلال متانول و مرحله دوم درحلال اتانول طبق واکنش دو مرحله‌ای زیر تهیه شد (شکل ۱-۳).



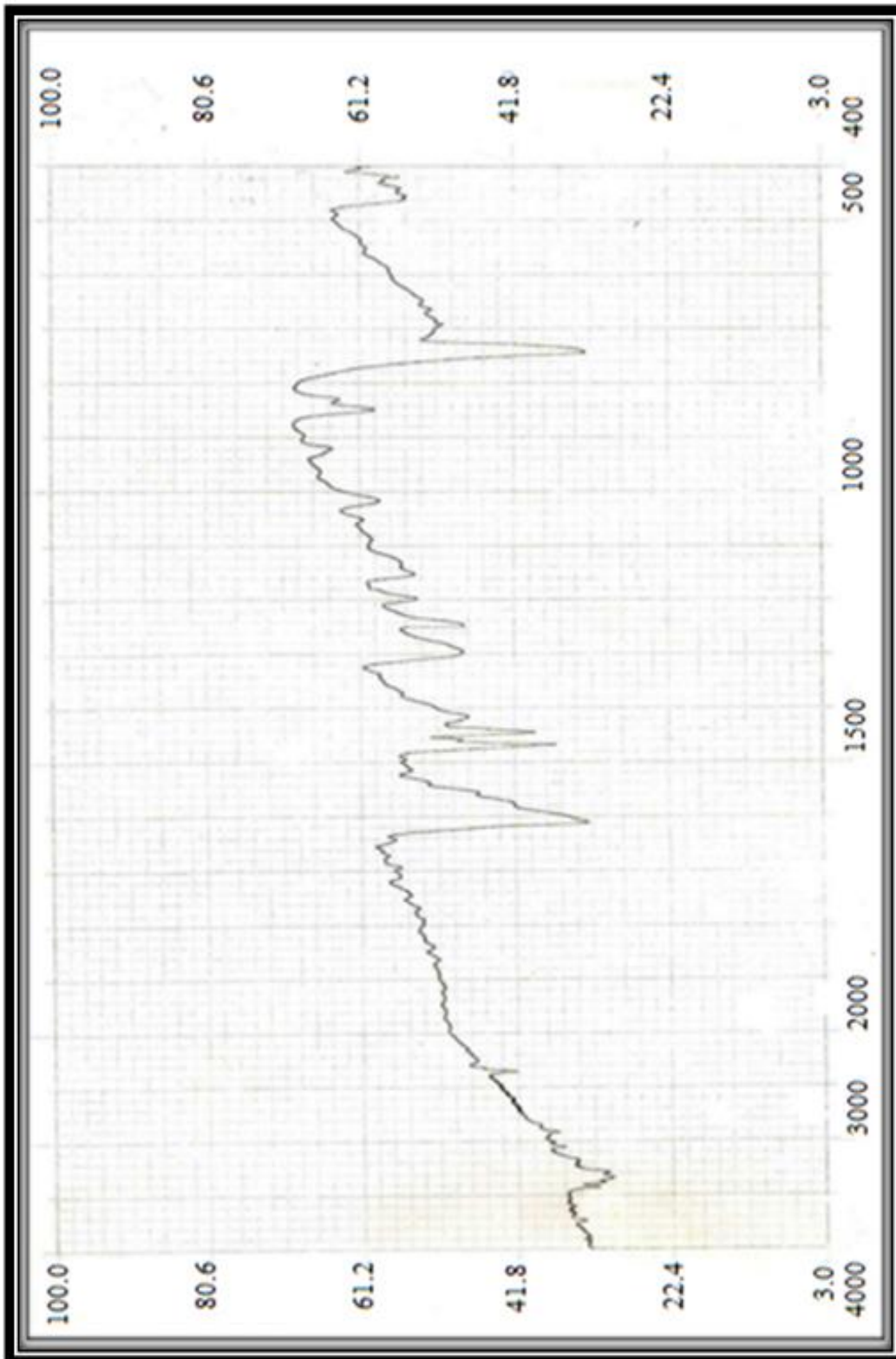
شکل ۱-۳ مراحل واکنش تهیه لیگاند درشت حلقه L

مرحله اول یک واکنش جانشینی هسته دوستی است که طی آن دو گروه تیوفنل از دو سو به یک آلکیل دی هالید حمله و با از دست دادن ۳۲ HBr به ماده واسطه دارای پیوندهای C-S تبدیل می‌شود (گوگرد ۲-آمینوتیوفنل به آلکیل متصل می‌شود). مرحله دوم شامل واکنش یک مول دی‌آلدهید با یک مول ترکیب دی آمین است که با حذف دو مولکول آب محصول باز شیف یعنی همان لیگاند درشت حلقه L بدست می‌آید.

از مقایسه طیف‌های IR ماده واسطه تشکیل شده از مرحله اول یعنی ۱و۲- بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان با ۲-آمینوتیوفنل، تشکیل ماده واسطه تایید شد (شکل ۳-۲). عدم وجود نوار در 2500 cm^{-1} در طیف ماده واسطه نشان از حذف پروتون گروه تیوفنل و تشکیل پیوند C-S است. از طرفی نوار جذبی دو قلو در 3320 و 3385 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی -NH_2 در طیف IR ۲-آمینوتیوفنل در طیف ماده واسطه هم مشاهده شد، که مسیر دیگری بر تائید تشکیل ماده واسطه ۱و۲- بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان است. همین طور نوار جذبی در 745 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی پیوند C-S است [۵۹].



ج



شکل ۲-۳ طیف‌های IR مربوط به الف) ۲-آمینوتیوفنل و ب) ۲ا- بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان

35

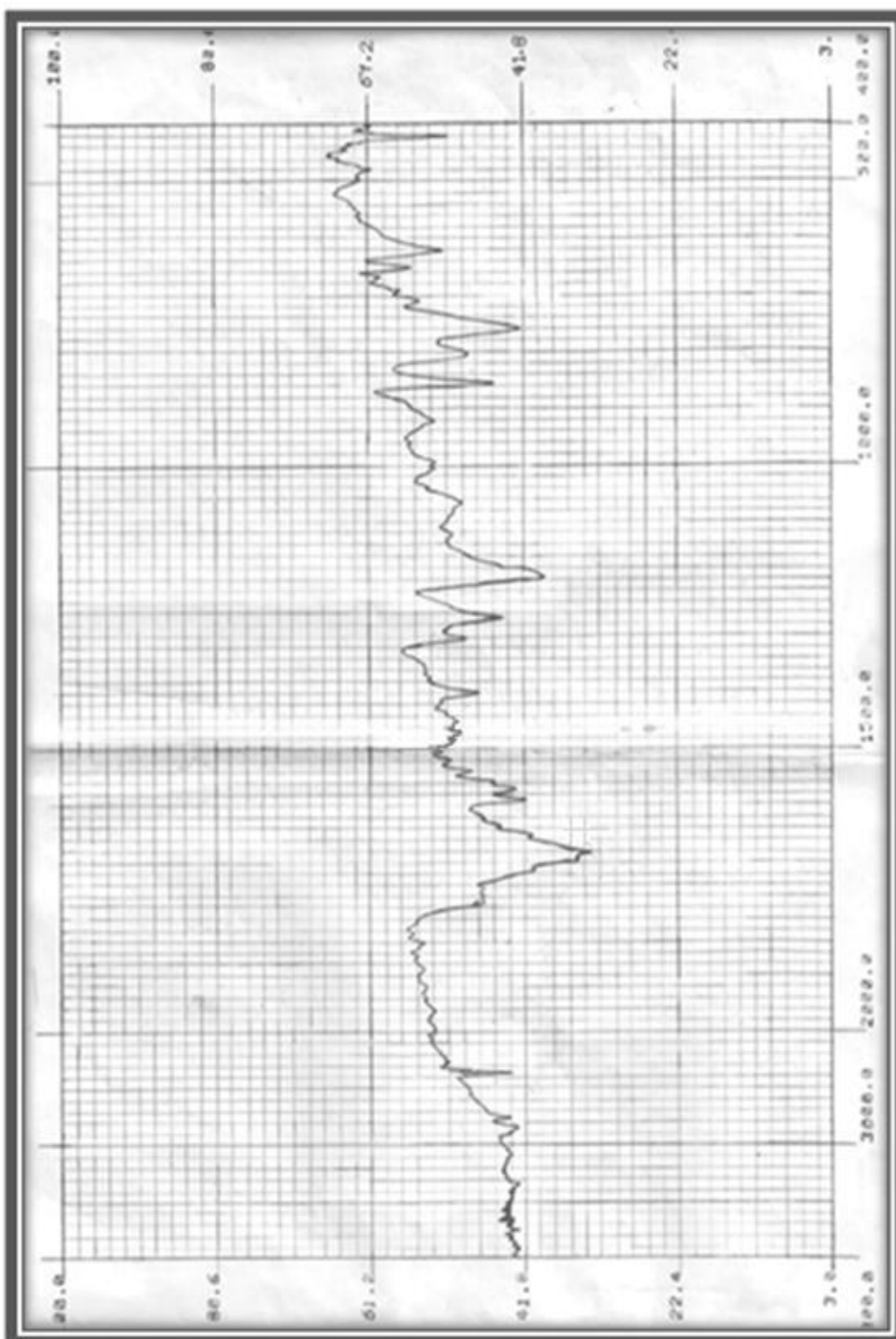
۲-۱-۳ شواهد تشکیل لیگاند درشت مسه

لیگاند درشت حلقه L به دست آمده به وسیله طیف‌بینی‌های IR، $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. برخی خواص فیزیکی لیگاند L با مواد اولیه آن کاملاً متفاوت بوده است. مثلاً دمای ذوب لیگاند L برابر 182°C تا 184°C ، درحالی‌که دمای ذوب ۱ و ۲- بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان برابر 75°C و دمای ذوب ۲-آمینوتیوفنیل 27°C است. ۱ و ۲- بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان و لیگاند L در آب حل نمی‌شود. در ضمن ۱ و ۲- بیس (۲-آمینوتیوفنیل) اتان رسوب سفید رنگ ولی لیگاند L رسوب سبزرنگ است.

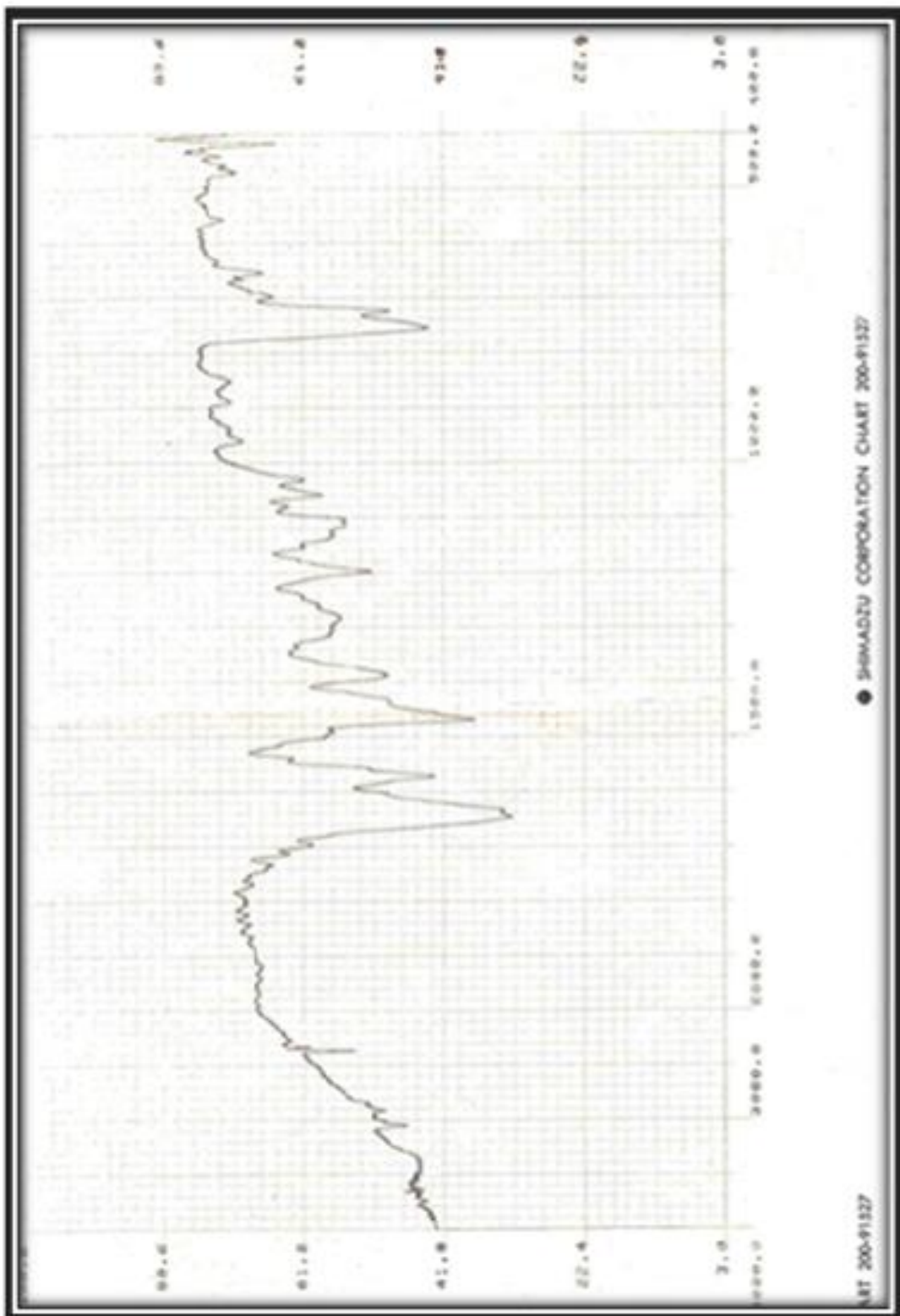
۳-۱-۲-۱ بررسی طیف IR لیگاند درشت حلقه L

طیف‌های IR ماده اولیه ارتو-فتالدهید و لیگاند L به ترتیب در شکل ۳-۳ و شکل ۴-۳ نشان داده شده‌اند. از مقایسه طیف‌های IR این دو ترکیب می‌توان تشکیل لیگاند درشت حلقه را اثبات کرد. نوارهای جذبی در نواحی 3050 cm^{-1} و 2925 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی -CH- حلقه آروماتیک و -CH₂- آلیفاتیکی است. نوار جذبی در 1680 cm^{-1} در طیف ارتو-فتالدهید مربوط به فرکانس کششی گروه C=O که در طیف لیگاند مشاهده نشده است. در عوض نوار جذبی 1651 cm^{-1} در طیف لیگاند ظاهر شده که مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=N ایمینی است [۶۰]. نوار جذبی در 1463 و 1575 cm^{-1} در طیف لیگاند مربوط به فرکانس ارتعاش پیوند دوگانه C=C حلقه بنزن است. سرانجام نوار جذبی در 758 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی -S-CH₂- گروه تیوفنوکسی موجود در لیگاند L است [۶۰]. حذف نوار 1680 cm^{-1} گروه C=O در فتالدهید و مشاهده نوار 1651 cm^{-1} به خوبی تشکیل لیگاند باز شیف L را اثبات می‌کند.

(الف)



شکل ۳-۳ طیف IR مربوط به ارتوفتالدهید



شکل ۳-۴ طیف IR مربوط به لیگاند درشت حلقه L

۲-۲-۱-۲ بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند 38 حلقه L

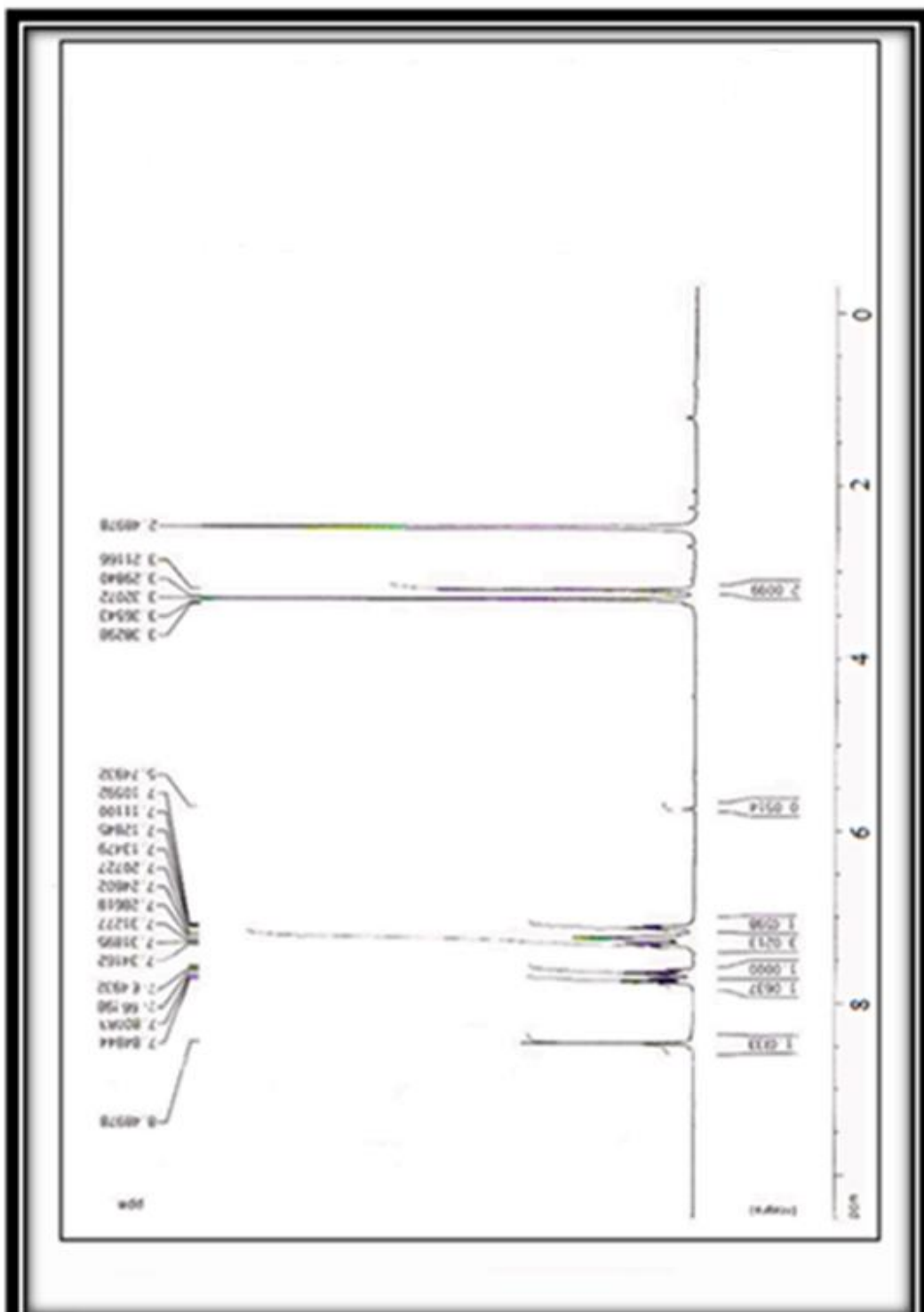
ساختار لیگاند درشت حلقه به وسیله داده‌های طیف $^{13}\text{C-NMR}$ و $^1\text{H-NMR}$ ثبت شده در DMSO-d_6 تأیید شده است. نوارهای مربوط به پروتون‌ها بر اساس اندرکنش اسپین-اسپین و مقایسه آن‌ها با منابع نسبت داده شده‌اند [۶۱ و ۶۲].

طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند درشت حلقه **L** در شکل ۳-۵ و انواع پروتون‌های موجود در لیگاند درشت حلقه **L** در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. نوار یکتایی در ناحیه ۸/۴۵ ppm مربوط به پروتون‌های ایمینی $-\text{CH}=\text{N}-$ است [۱۹]. وجود این پیک نشان دهنده تشکیل باز شیف در اسکلت لیگاند درشت حلقه است.

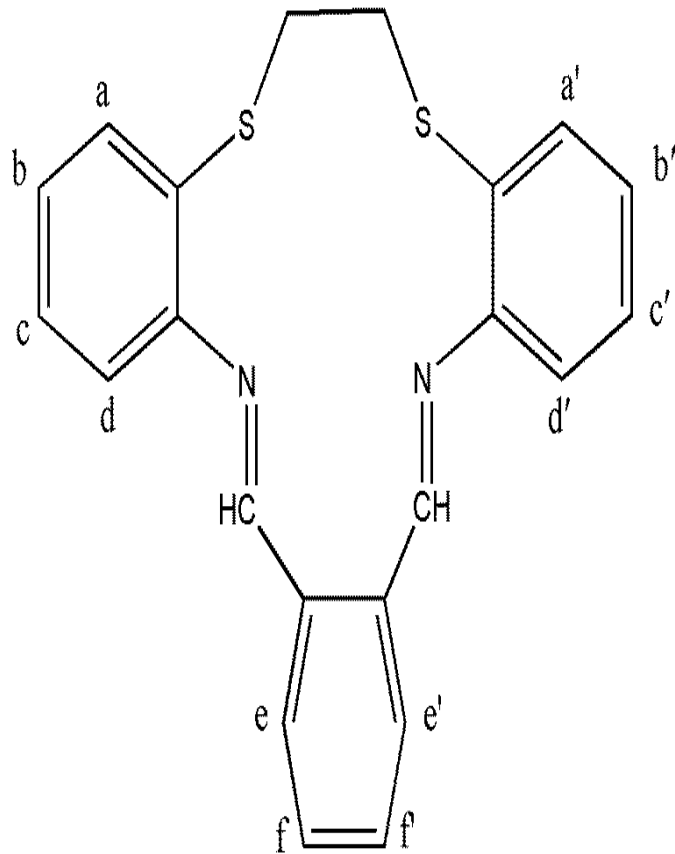
پروتون‌های حلقه ۲-آمینوتیوفنل به صورت دو نوار سه تایی در نواحی ۷/۳۴ و ۷/۲۶ ppm و یک نوار دو تایی در ۷/۱۱ ppm ظاهر شده اند. نوار اولی مربوط به پروتون‌های Ha و Ha' ، نوار دوم مربوط به پروتون‌های هم‌ارز Hb و Hb' و Hc و Hc' و نوار آخری مربوط به پروتون‌های Hd و Hd' حلقه ۲-آمینوتیوفنل است. نوار یکتایی در ناحیه ۳/۲۱ ppm مربوط به دو گروه متیلن هم‌ارز متصل به گوگرد تیو فنوکسی یعنی $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{S}-$ است [۱۹]. پروتون‌های هم‌ارز He و He' به صورت یک نوار دو تایی در ۷/۸۴ ppm و پروتون‌های هم‌ارز Hf و Hf' هم به صورت نوار دو تایی در ۷/۶۶ ppm ظاهر شدند.

طیف $^{13}\text{CNMR}$ لیگاند **L** در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌کنید ۱۱ نوع کربن در طیف $^{13}\text{CNMR}$ مشاهده می‌شود که با ۱۱ نوع کربن موجود در لیگاند مطابقت دارد. نوار ۳۷/۶۷ ppm در طیف $^{13}\text{CNMR}$ لیگاند **L** مربوط به اتم‌های کربن گروه‌های CH_2S است.

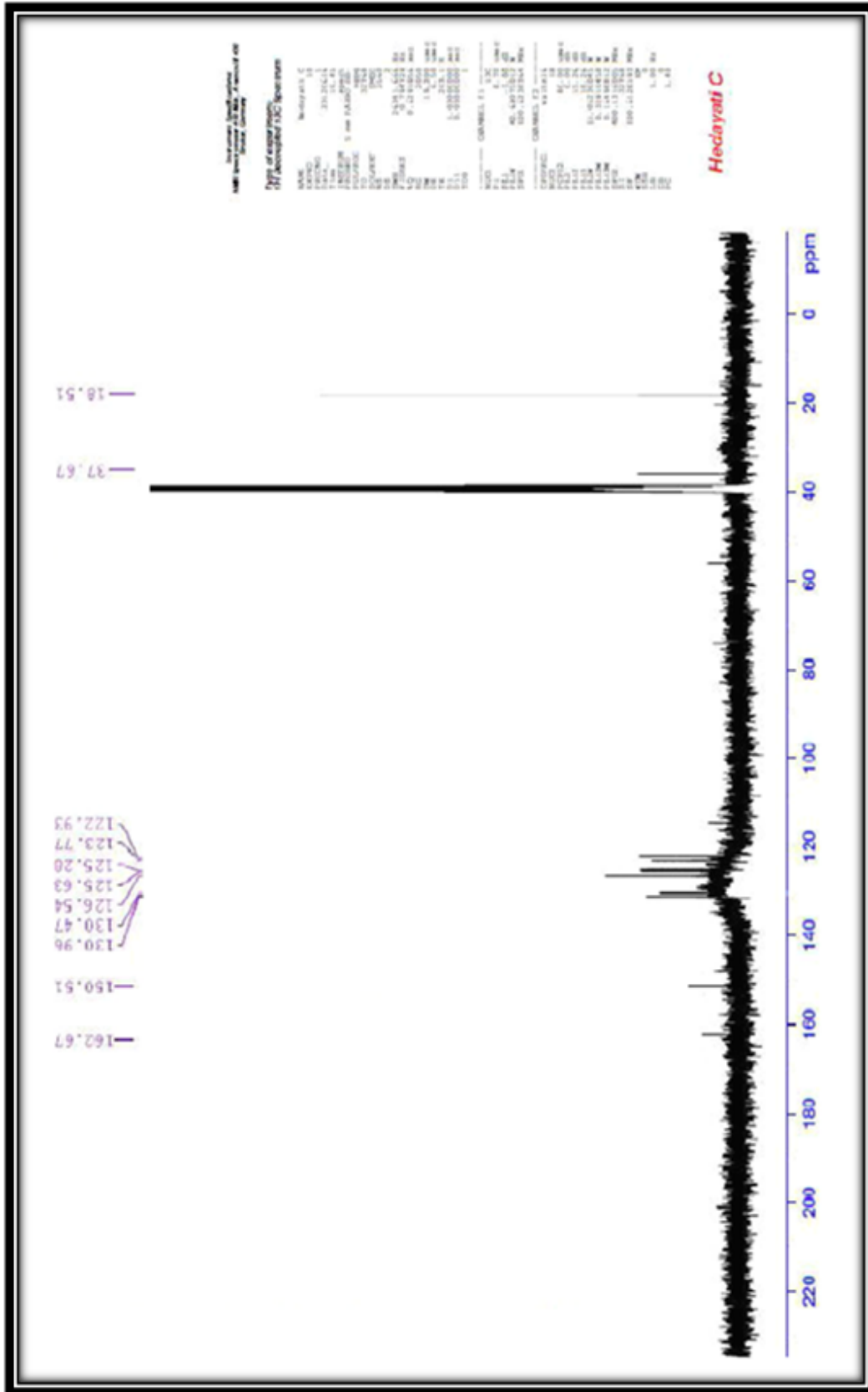
نوارهای موجود در فواصل ۱۲۲/۹۳ الی ۱۵۰/۵۱ ppm مربوط به نه اتم کربن حلقه‌های آروماتیک است [۶۳]. نوار ۱۶۲/۶۷ ppm مربوط به اتم‌های کربن $(\text{C}=\text{N})$ گروه ایمینی است [۶۴].



شکل ۳-۵ طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند درشت حلقه L



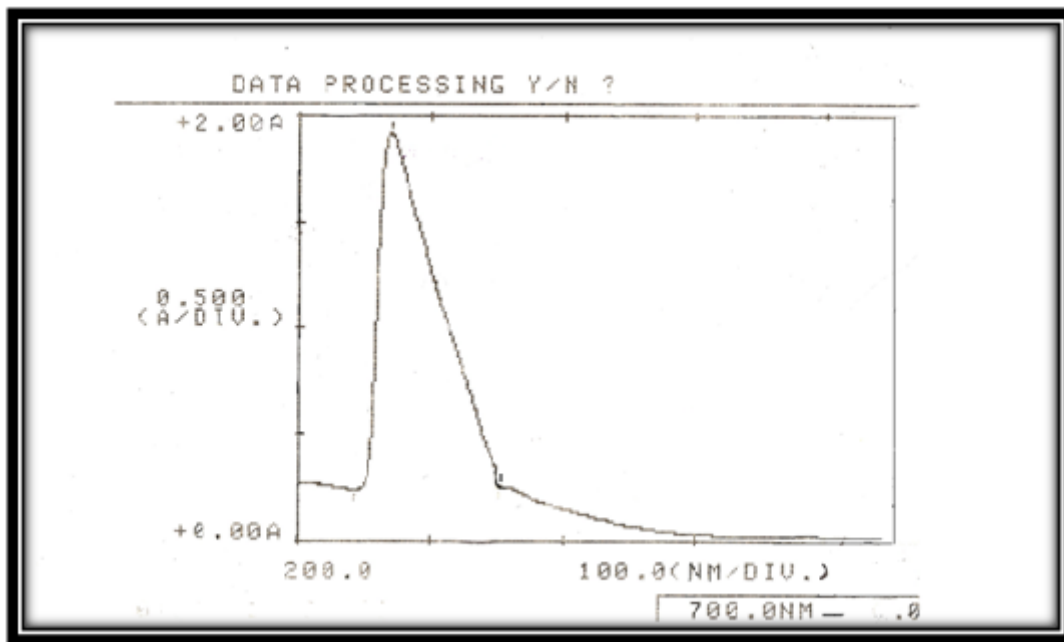
شکل ۳-۶ انواع پروتون‌ها در لیگاند درشت حلقه L



شکل ۳-۷ طیف ^{13}C NMR لیگاند درشت حلقه L

۳-۲-۱-۳ طیف UV-Vis لیگاند درشت حلقه L

طیف UV-Vis لیگاند درشت حلقه L با غلظت 0.0005 M در حلال DMSO ثبت گردید و در شکل ۸-۳ نشان داده شده است. دو نوار جذبی در ناحیه $269\text{ (}37174\text{ cm}^{-1}\text{)}$ و $367.5\text{ nm (}27210\text{ cm}^{-1}\text{)}$ به ترتیب با ضریب جذب مولی 4775 و $2224\text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ مشاهده شده است. که به جهش الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ نسبت داده می‌شود [۶۵ و ۶۶ و ۶۷].



شکل ۸-۳ طیف UV-Vis لیگاند درشت حلقه L در حلال DMSO با غلظت 0.0005 M

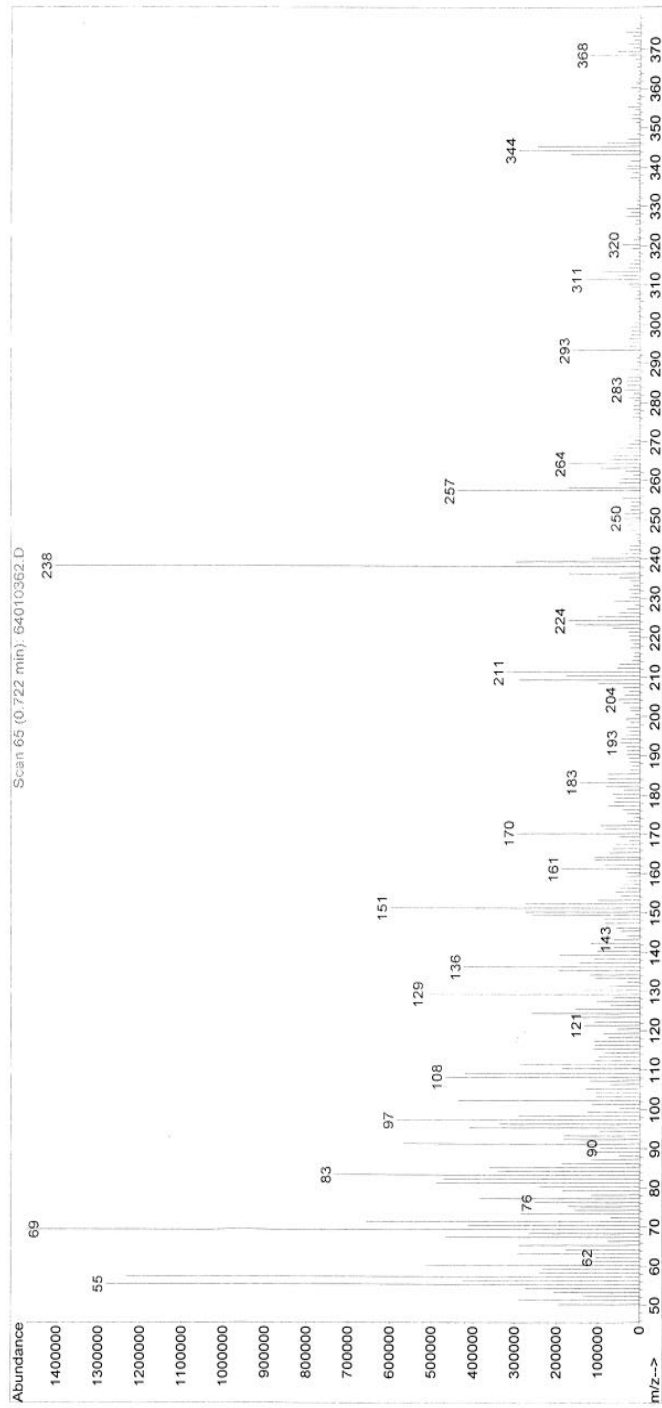
۴-۲-۱-۳ طیف جرمی لیگاند درشت حلقه L

طیف سنجی جرمی یکی دیگر از تکنیک‌های شناسایی برای ترکیبات آلی است که توسط آن می‌توان جرم مولی ترکیب و فرمول مولکولی آن را تا حدودی تعیین کرد [۶۸].

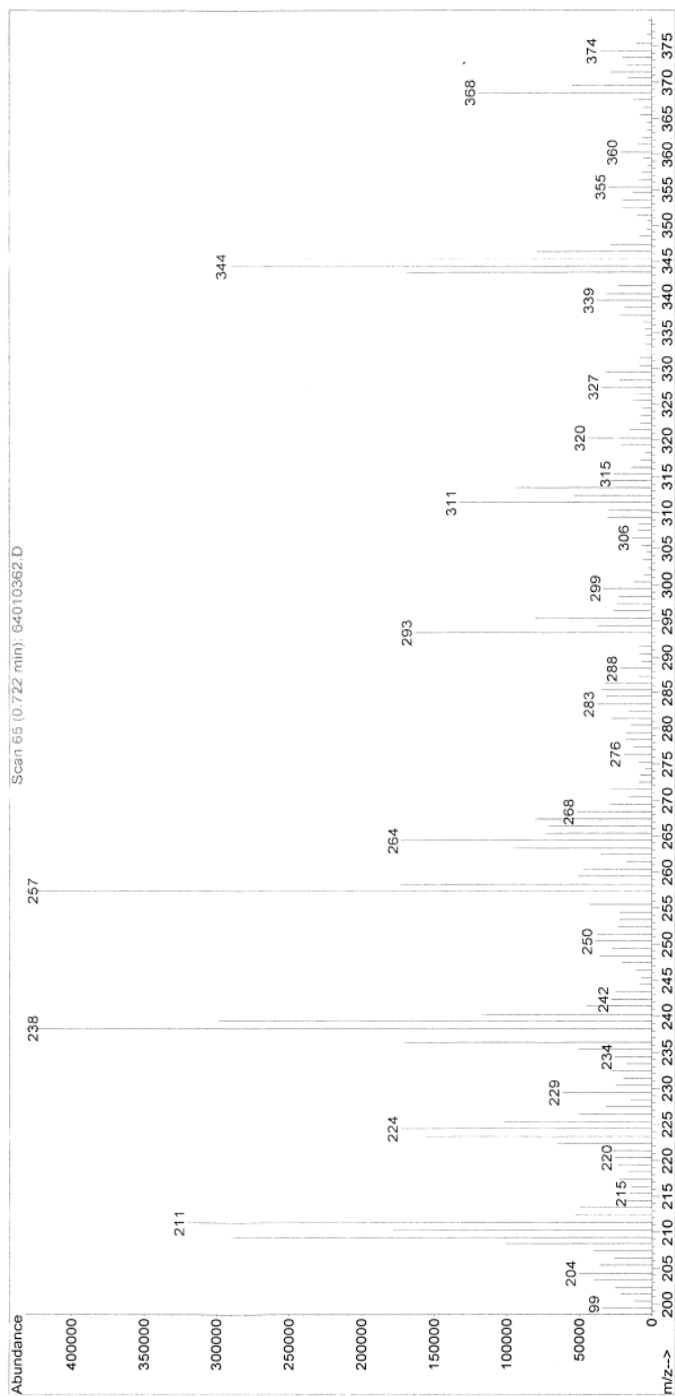
طیف جرمی لیگاند درشت حلقه L در شکل ۹-۳ و الگوی شکسته شدن آن در شکل ۱۰-۳ نشان داده شده است. آخرین نوار در ناحیه $374\frac{m}{z}$ مربوط به جرم M می‌باشد که با جرم مولی لیگاند مطابقت می‌کند. یون مولکولی مادر $[C_{22}H_{18}N_2S_2]^+$ در یک مسیر با از دست دادن گروه C_6H_3 به یون

با $[C_{21}H_{15}N_2S]^+$ یون $HSCH_2$ به دست دادن در مسیر دیگر با از دست دادن $\frac{m}{z}$ برابر ۲۹۹ و در مسیر دیگر با از دست دادن $\frac{m}{z}$ برابر ۳۲۷ تبدیل می‌شود. یون ملکولی آخر در چهار مرحله متوالی با از دست دادن گروه‌های C_6H_5 ، C ، N و CH به ترتیب به یون‌های $[C_{15}H_{10}N_2S]^+$ ، $[C_{14}H_{10}N_2S]^+$ ، $[C_{14}H_{10}NS]^+$ و $[C_{13}H_9NS]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۲۵۰، ۲۳۸، ۲۲۴ و ۲۱۱ تبدیل می‌شود. یون $[C_{16}H_{15}N_2S_2]^+$ در یک مسیر طی هفت مرحله متوالی با از دست دادن گروه‌های NH_2 ، SH ، C ، CH_2 ، CH ، $C_6H_4-CH=N$ و S به ترتیب به یون‌های $[C_{16}H_{13}NS_2]^+$ ، $[C_{16}H_{12}NS]^+$ ، $[C_{15}H_{12}NS]^+$ ، $[C_{14}H_{10}NS]^+$ و $[C_{13}H_9NS]^+$ ، $[C_6H_4S]^+$ و $[C_6H_4]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۲۵۰، ۲۸۳، ۲۳۸، ۲۲۴، ۲۱۱، ۱۰۸ و ۷۶ تبدیل و در مسیر دیگری طی سه مرحله متوالی با از دست دادن گروه‌های SC_2H_4S ، N و $C_6H_4N=CH$ و CH_2 به ترتیب به یون‌های $[C_{14}H_{11}N]^+$ ، $[C_7H_6]^+$ و $[C_6H_4]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۹۰، ۹۳ و ۷۶ تبدیل می‌شود.

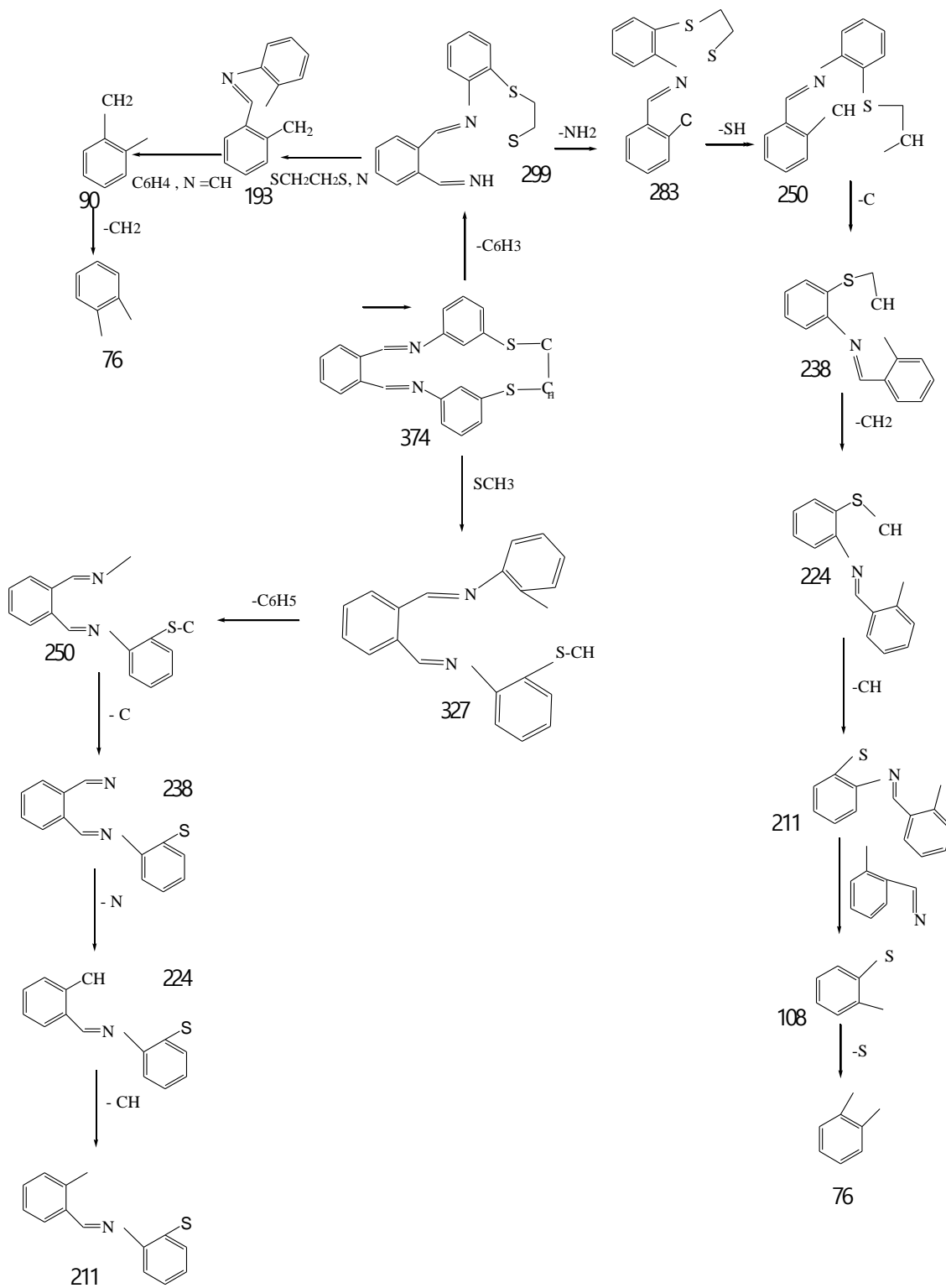
File : C:\MSDCHEM\4\DATA\Snapshot\64010362.D
Operator :
Acquired : 14 Aug 2012 8:44 using AcqMethod TEST ARI
Instrument : Instrument
Sample Name : MH2
Misc Info :
Vial Number : 1



File : C:\MSDCHEM\4\DATA\Snapshot\64010362.D
Operator :
Acquired : 14 Aug 2012 8:44 using AcqMethod TEST ARI
Instrument : Instrument
Sample Name: MH2
Misc Info :
Vial Number: 1



شکل ۳-۹ طیف جرمی لیگاند درشت حلقه L



شکل ۳-۱۰ الگوی شکافتگی طیف جرمی لیگاند درشت حلقه L

۲-۳ شناسایی کمپلکس $[\text{Mn}(\text{L})(\text{OAc})_2]$

۱-۲-۳ هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Mn}(\text{L})(\text{OAc})_2]$

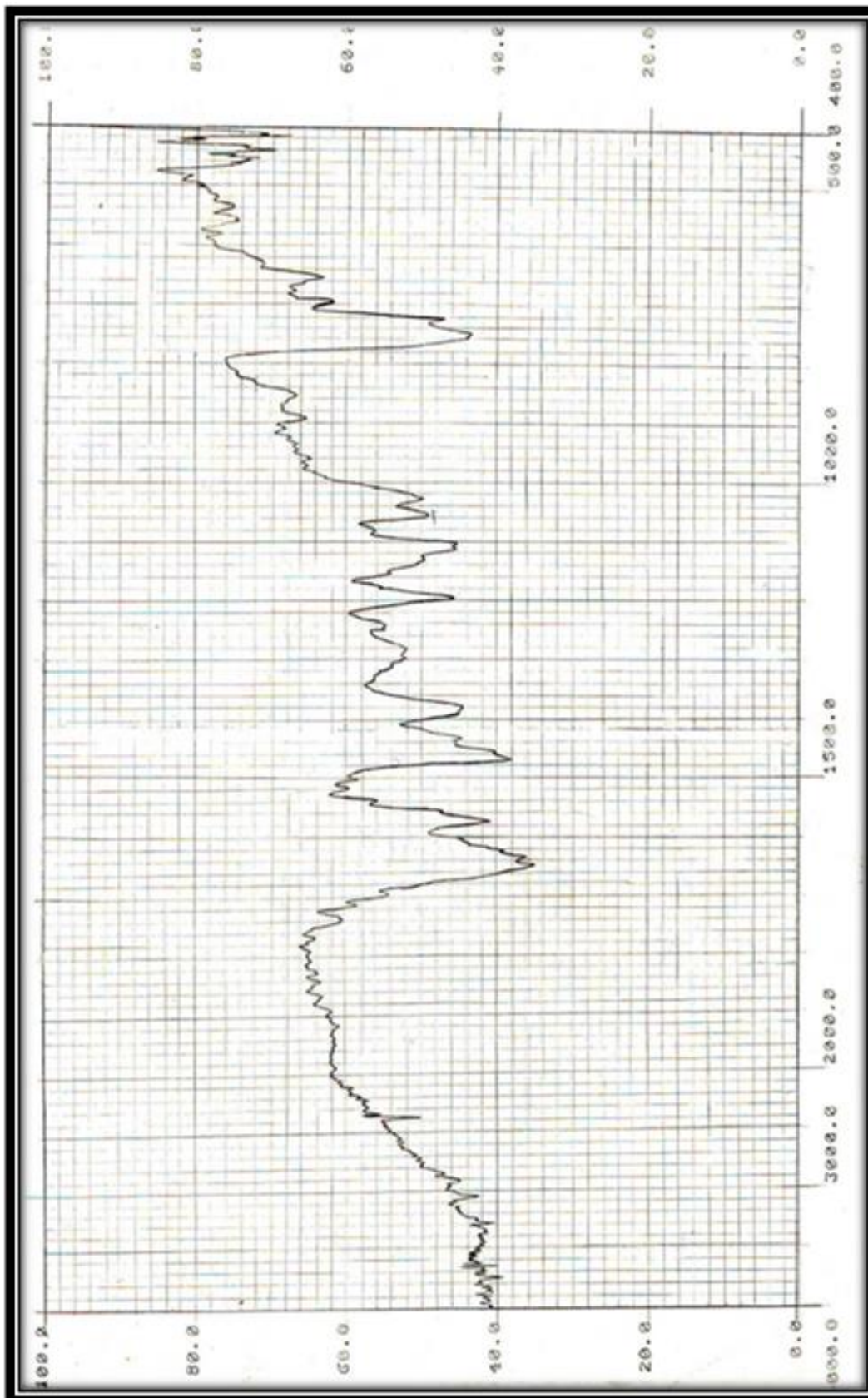
با اندازه‌گیری هدایت مولی کمپلکس‌ها در محلول می‌توان به تعداد یون‌های موجود در محلول پی برده، سپس فرمول ترکیب را تعیین کرد. به عبارت بهتر یون‌هایی که در قشر کئوردیناسیون داخلی و یا خارجی اتم مرکزی قرار می‌گیرند بر اساس هدایت محلول قابل تعیین می‌باشند. برای تعیین هدایت مولی کمپلکس ابتدا محلولی از KCl به غلظت 0.01 M تهیه و با اندازه‌گیری هدایت محلول ثابت سل $1.57 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ محاسبه شد. سپس محلول‌هایی از کمپلکس با غلظت 0.01 M تهیه و هدایت آن‌ها (I) توسط دستگاه هدایت‌سنج، اندازه‌گیری و با استفاده از رابطه $\kappa = \frac{l}{c}$ هدایت مخصوص کمپلکس‌ها (κ) محاسبه شد.

سرانجام با استفاده از رابطه $\Lambda_m = \frac{1000 k}{M}$ هدایت مولی کمپلکس‌ها تعیین می‌شد. از مقایسه هدایت مولی کمپلکس‌ها می‌توان تعداد یون‌های موجود در محلول را حدس زده و در مورد مشارکت آنیون‌ها در ساختار کمپلکس اظهار نظر کرد. هدایت مولی محلول 0.01 M کمپلکس $[\text{Mn}(\text{L})(\text{OAc})_2]$ در حلال DMSO برابر $4.9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ بود. با توجه به این مقدار هدایت مولی، این ترکیب غیرالکترولیت بوده و فرمول پیشنهادی آن به صورت $[\text{Mn}(\text{L})(\text{OAc})_2]$ است.

۲-۲-۳ طیف IR کمپلکس $[\text{Mn}(\text{L})(\text{OAc})_2]$

طیف IR کمپلکس $[\text{Mn}(\text{L})(\text{OAc})_2]$ در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمینی از 1651 cm^{-1} در لیگاند به 1648 cm^{-1} در کمپلکس جا به جا شده که نشانه کئوردیناسیون نیتروژن آزومتین به یون فلزی منگنز (II) است [۶۰]. دو نوار جذبی در 1637 و 1468 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی ضدمتقارن و متقارن یون استات ($-\text{COO}^-$) است.

اختلاف انرژی 169 cm^{-1} نشان دهنده اتصال یون استات به صورت تک‌دندانه به یون فلزی منگنز (II) است [۶۹ و ۷۰]. نوار جذبی در 1575 cm^{-1} در طیف IR کمپلکس مربوط به فرکانس ارتعاش پیوند دوگانه C=C حلقه بنزن است که بدون تغییر در همان محل قبلی مشاهده شده است. نوار جذبی در ناحیه 750 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی -S-CH₂ گروه تیوفنوکسی است که نسبت به لیگاند (758 cm^{-1}) حدود 8 cm^{-1} به فرکانس پایین‌تر جا به جا شده است. این تغییر فرکانس دلیلی بر اتصال اتم گوگرد گروه تیوفنوکسی به یون فلزی منگنز (II) است [۷۱]. دو نوار جذبی در نواحی 3050 و 2925 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی پیوند C-H حلقه آروماتیک و آلیفاتیک است [۷۲].

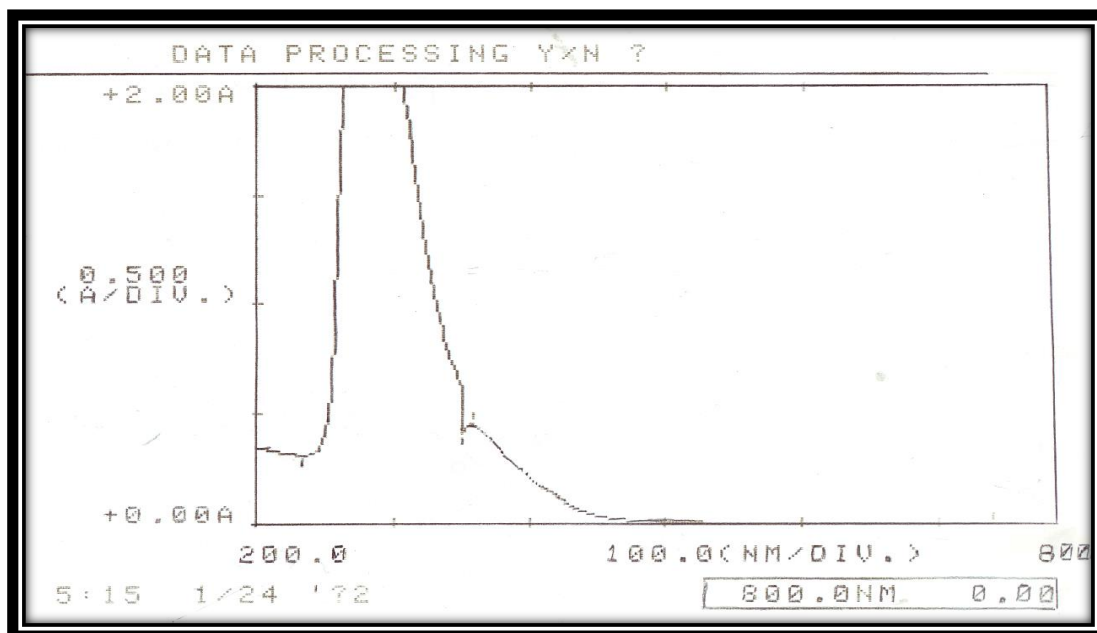


شکل ۳-۱۳ طیف IR کمپلکس $[Mn(L)(OAc)_2]$

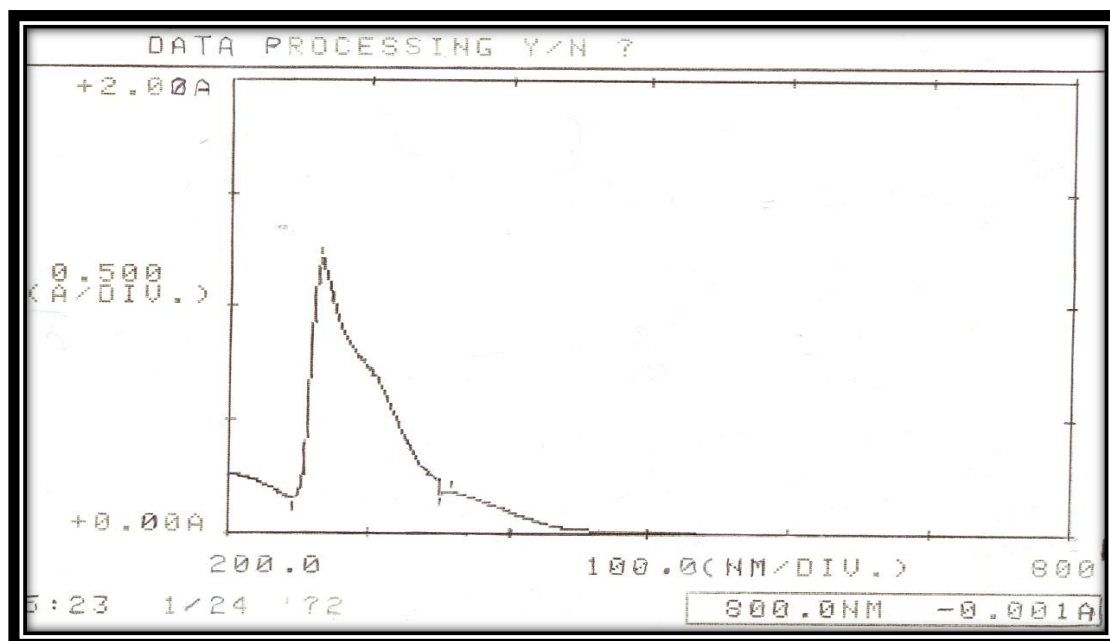
۳-۲-۳ بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Mn}(\text{L})(\text{OAc})_2]$

طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Mn}(\text{L})(\text{OAc})_2]$ در محدوده ۲۰۰ الی ۷۰۰ nm (الف) با غلظت 0.00025 M و (ب) با غلظت 0.00025 M در حلال DMSO ثبت شده که در شکل ۳-۱۴ نشان داده شده است. در طیف الکترونی این کمپلکس دو نوار جذبی در نواحی $265 (\text{cm}^{-1})$ و 358 nm (93327 cm^{-1}) با ضریب جذب مولی 4836 و $910 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ مشاهده شده است. این نوارها به ترتیب مربوط به جهش درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ است [۶۶ و ۶۷]. طبق انتظار برای یون Mn^{2+} بخاطر آرایش الکترونی d^5 ، در کمپلکس هشت وجهی هیچ نوار جذبی مجاز اسپینی $d \rightarrow d$ مشاهده نشده است.

(الف)



(ب)

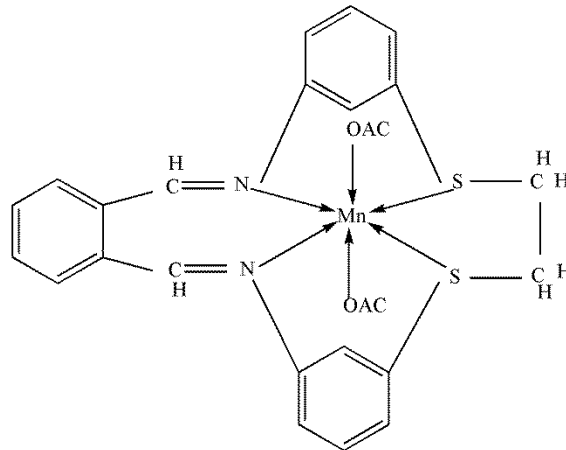


۱۴-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $[Mn(L)(OAc)_2]$ در حلال DMSO (الف) با غلظت ۰/۰۰۰۵ مولار

(ب) با غلظت ۰/۰۰۰۲۵ مولار

۴-۲-۳ نتیجه گیری

از داده‌های هدایت مولی، طیف‌بینی‌های IR و UV-Vis می‌توان نتیجه گرفت که کمپلکس منگنز (II) غیرالکترولیت است و لیگاند L با دو اتم نیتروژن گروه آزومتینی، دو اتم گوگرد گروه تیوفنوکسی و دو اتم اکسیژن گروه استاتی، با عدد کئوردیناسیون ۶ به یون Mn^{2+} متصل شده است. ساختار احتمالی کمپلکس $[Mn(L)(OAc)_2]$ در شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۵ ساختار احتمالی کمپلکس $[Mn(L)(OAc)_2]$

۳-۳ شناسایی کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$

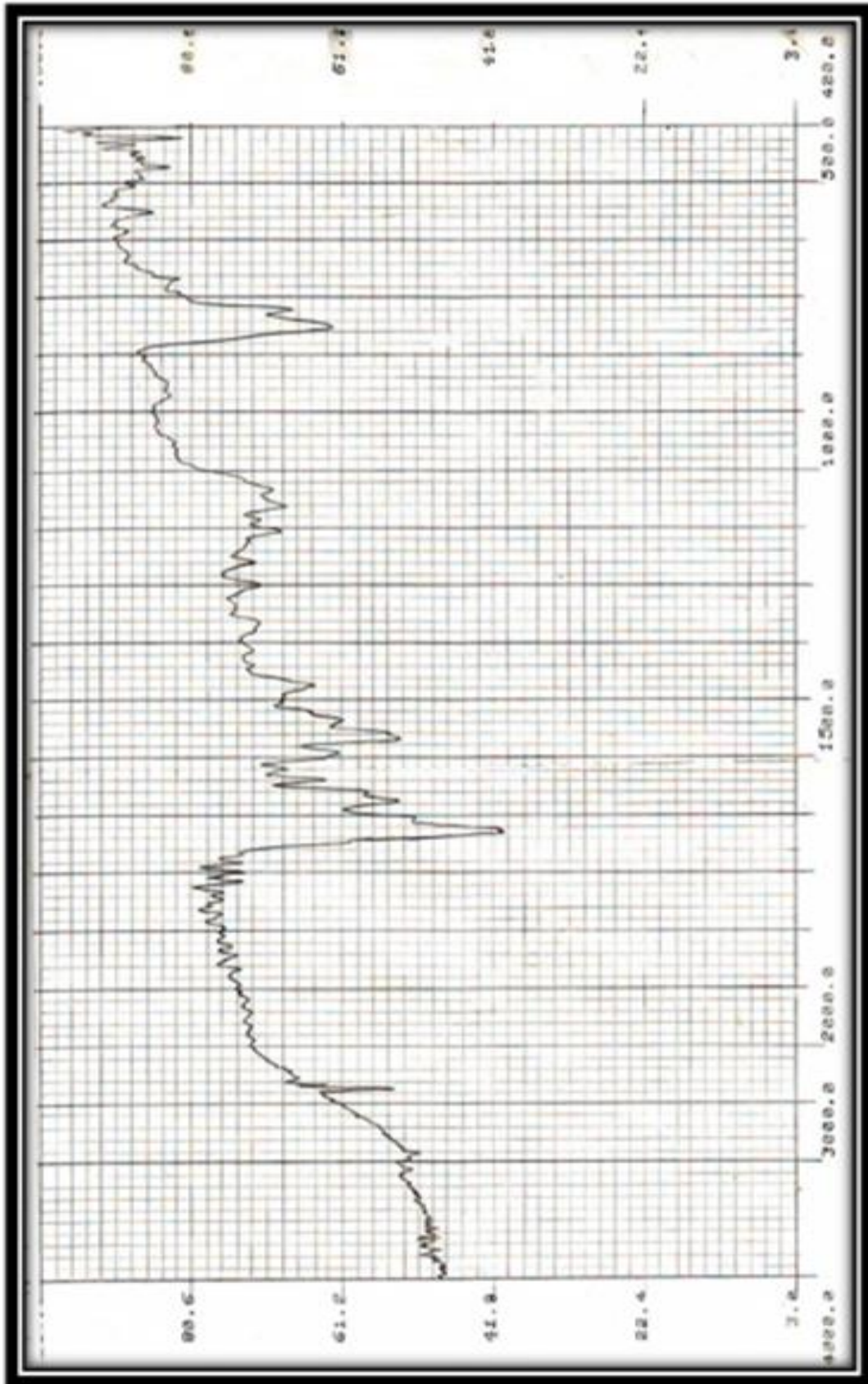
۱-۳-۳ بررسی هدایت سنجی کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$

هدایت مولی محلول $0.001M$ کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$ در حلال DMSO برابر $120 \Omega^{-1} \cdot cm^2 \cdot mol^{-1}$ است. با توجه به این مقدار هدایت مولی، کمپلکس دارای دو یون $[Fe(L)Cl_2]^+$ و Cl^- است. به این معنی که از ۳ یون کلرید، یکی در قشر خارجی و دو تای دیگر در قشر داخلی اتم مرکزی قرار گرفته و بارهای Fe^{3+} را خنثی می‌کنند. بنابراین فرمول پیشنهادی کمپلکس آهن به صورت $[Fe(L)Cl_2]Cl$ است.

۲-۳-۳ طیف IR کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$

53

طیف IR کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی $\text{C}=\text{N}$ ایمینی از 1651 cm^{-1} در لیگاند به 1635 cm^{-1} در کمپلکس جا به جا شده که نشانه کئوردیناسیون نیتروژن آزومتین به یون فلزی آهن (III) است [۶۰]. نوارهای جذبی در 1580 cm^{-1} و 1500 cm^{-1} در طیف IR کمپلکس مربوط به فرکانس ارتعاش پیوند دوگانه $\text{C}=\text{C}$ حلقه بنزن است که بدون تغییر در همان محل قبلی مشاهده شده است [۷۱]. نوار جذبی در 755 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی -S-CH_2 گروه تیوفنوکسی است که نسبت به لیگاند (758 cm^{-1}) حدود 3 cm^{-1} به فرکانس پایین تر جا به جا شده است. این تغییر فرکانس دلیلی بر اتصال اتم گوگرد گروه تیوفنوکسی به یون فلزی آهن (III) است [۷۱]. دو نوار جذبی در نواحی 3050 و 2925 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی پیوند C-H حلقه آروماتیک و آلیفاتیک است [۷۲].

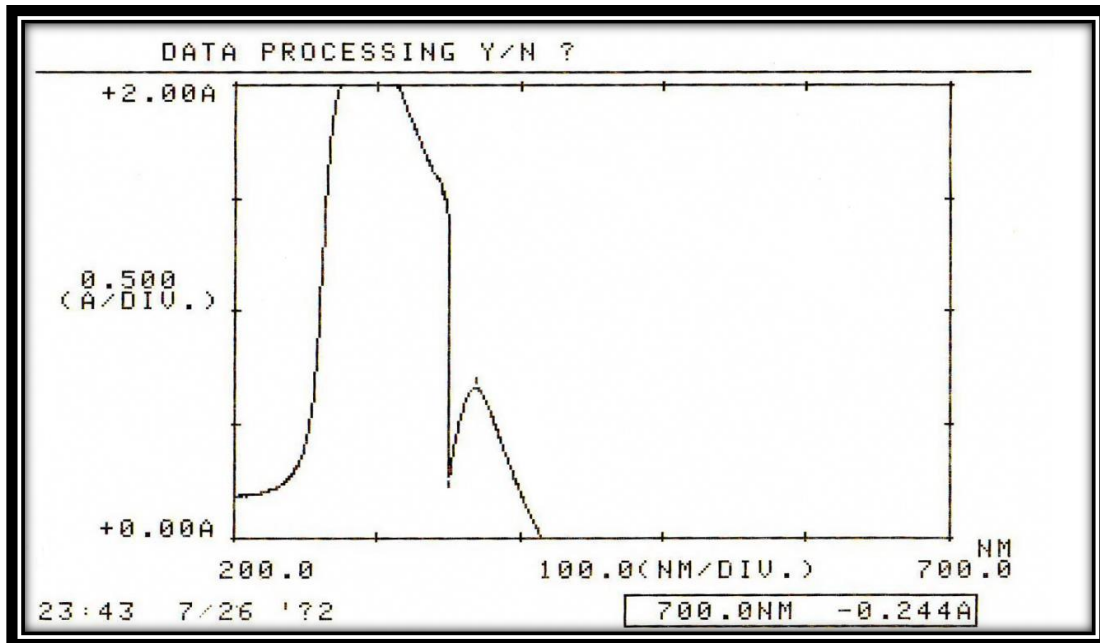


شکل ۳-۱۶ طیف IR کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$

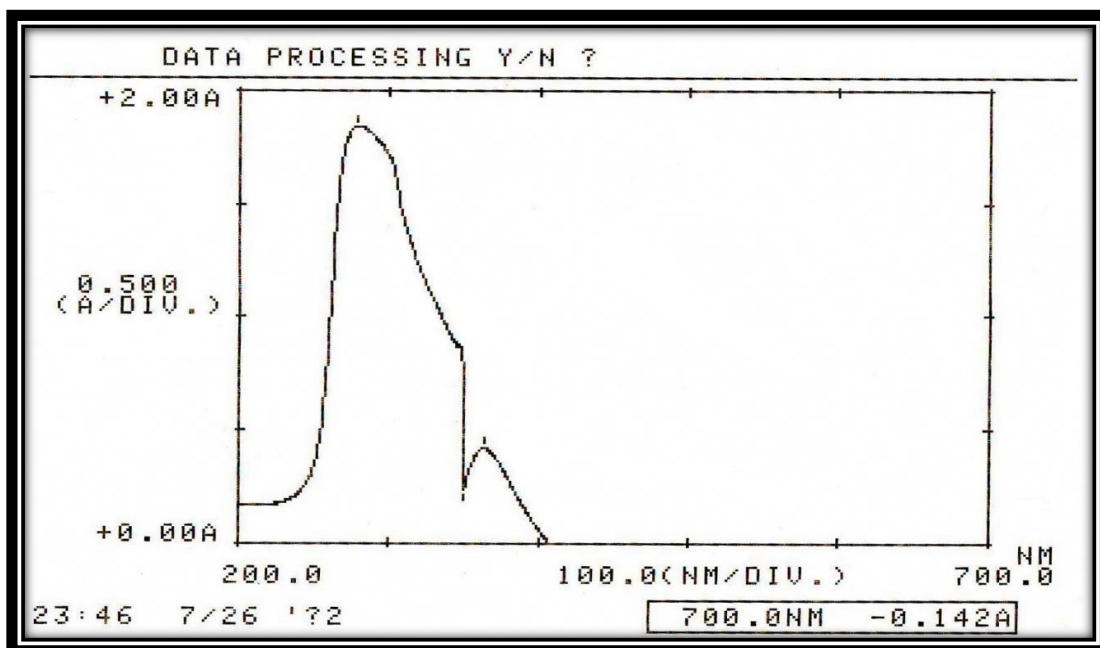
طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ۳-۳-۳

طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ در محدوده ۲۰۰ الی ۷۰۰ nm (الف) با غلظت ۰/۰۰۱ M و (ب) با غلظت ۰/۰۰۰۶ M در حلال DMSO ثبت شده که در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. در طیف الکترونی دو نوار جذبی در نواحی ۲۷۹ (35842 cm^{-1}) و ۳۶۸/۵ (27137 cm^{-1}) با شدت جذب ۳۰۷۵ و $530/4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ مشاهده شده است. این نوارها به ترتیب مربوط به جهش درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ است [۶۶ و ۶۷]. طبق انتظار برای یون Fe^{3+} با آرایش d^5 در ساختار هشت وجهی هیچ جهش مجاز اسپینی $d \rightarrow d$ مشاهده نشده است.

(الف)



(ب)

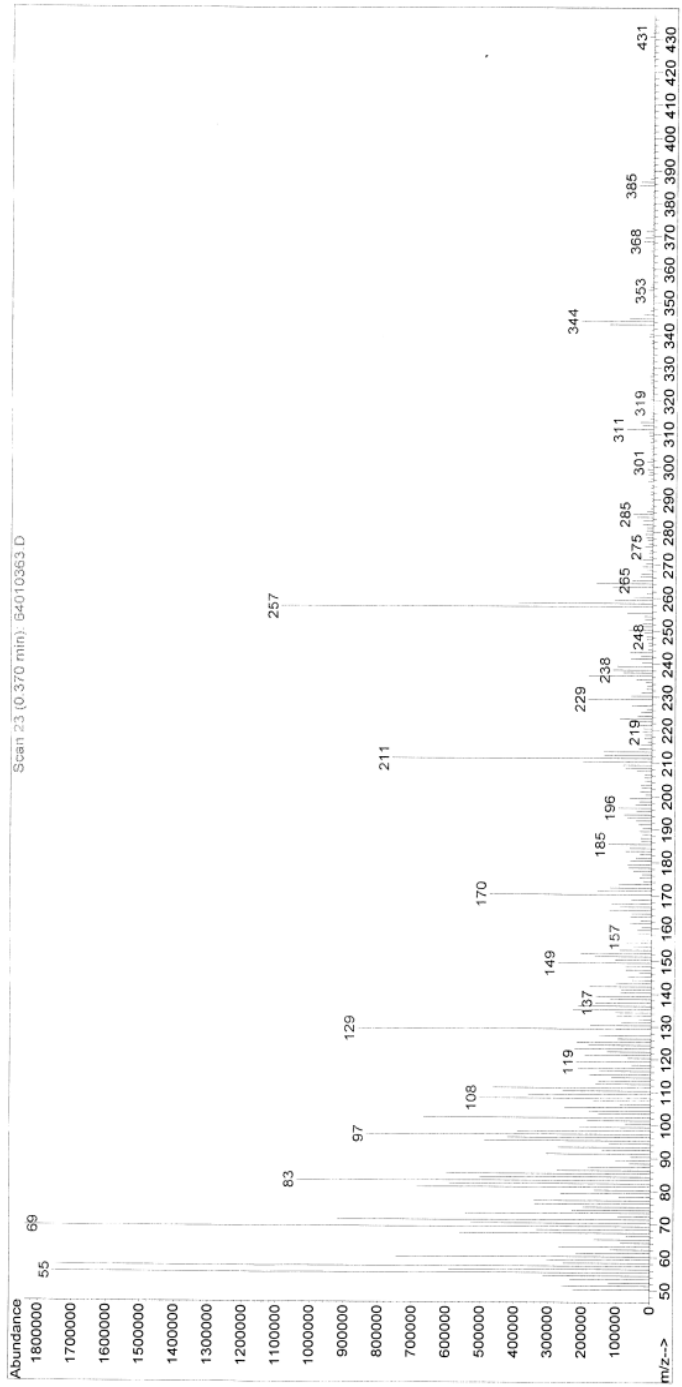


۱۷-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ در حلال DMSO (الف) با غلظت 0.001 M (ب) با غلظت 0.006 M

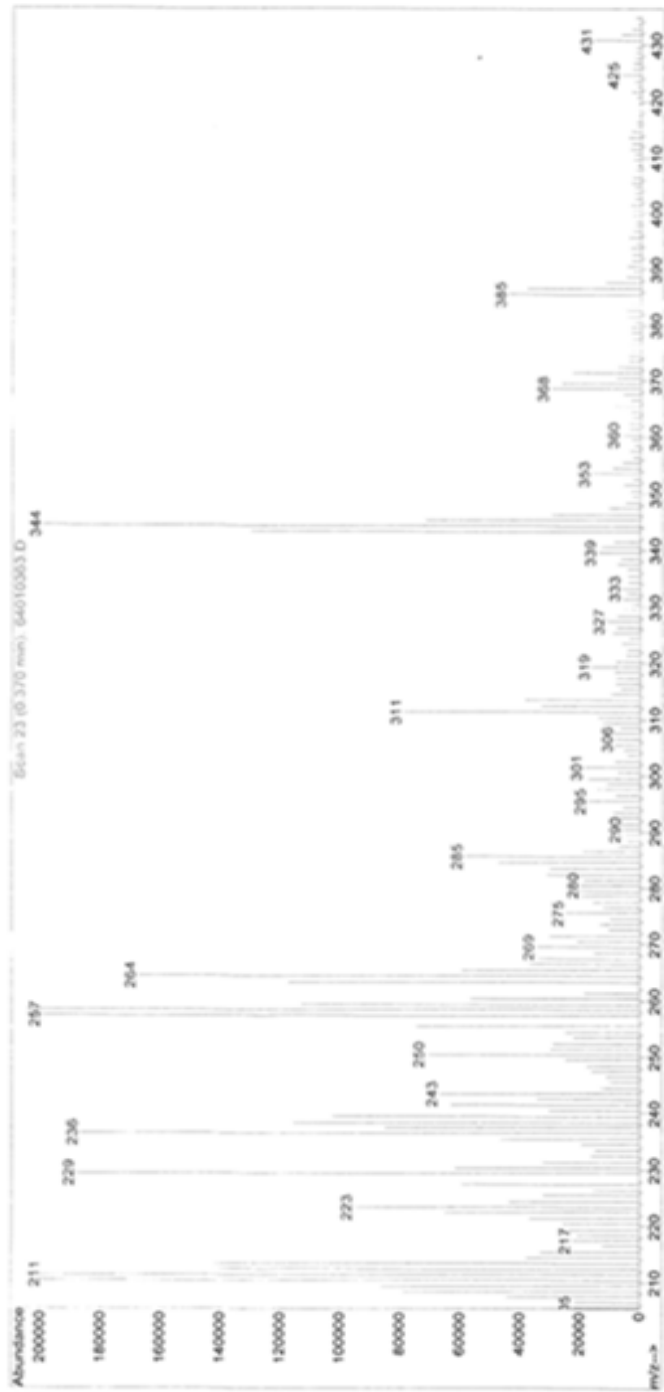
۴-۳-۳ بررسی طیف جرمی کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

طیف جرمی کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ در شکل ۳-۱۸ و الگوی شکسته شدن آن در شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است. آخرین نوار در ناحیه $\frac{m}{z}$ ۴۳۱ مربوط به جرم M می‌باشد که با جرم مولی کمپلکس مطابقت می‌کند. یون مولکولی مادر $[\text{FeC}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{S}_2]^+$ در یک مسیر با از دست دادن گروه C_7H_5 به یون $[\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۲۸۵ و در مسیر دیگر با از دست دادن SC_6H_4 به یون $[\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۲۶۵ تبدیل می‌شود. یون ملکولی با قطعه یونی $\frac{m}{z}$ برابر ۲۸۵ در دو مرحله متوالی با از دست دادن گروه‌های $\text{N}=\text{CH}$ و $\text{S}_2\text{NC}_8\text{H}_9$ به یون‌های $[\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NS}_2]^+$ و $[\text{C}_6\text{H}_4]^+$ ، با $\frac{m}{z}$ برابر ۲۵۷ و ۷۶ و یون ملکولی با قطعه یونی ۲۶۵ در دو مرحله متوالی با از دست دادن گروه‌های $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$ و $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}$ به یون‌های $[\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NS}]^+$ و $[\text{C}_6\text{H}_4\text{S}]^+$ با $\frac{m}{z}$ برابر ۲۱۱ و ۱۰۸ تبدیل می‌شود.

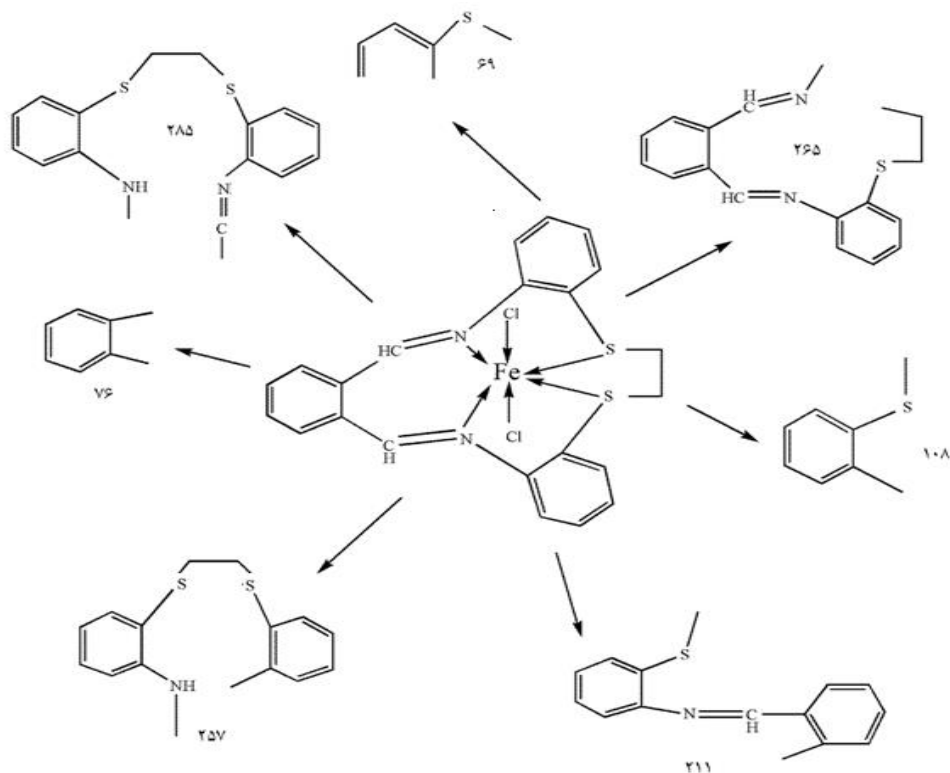
File : C:\MSDCHEM\4\DATA\Snapshot\64010363.D
Operator :
Acquired : 14 Aug 2012 8:48 using AcqMethod TEST ARI
Instrument : Instrument
Sample Name: MH1
Misc Info :
Vial Number: 1



File : C:\MSDCHEM\4\DATA\Snapshot\64010363.D
Operator :
Acquired : 14 Aug 2012 8:48 using AcqMethod TEST ARI
Instrument : Instrumen
Sample Name: MH1
Misc Info :
Vial Number: 1



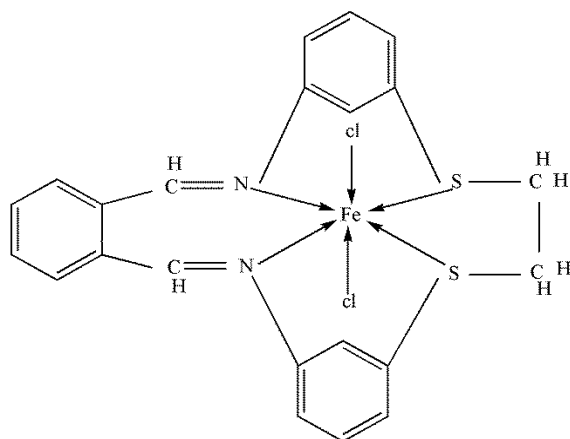
شکل ۳-۱۸ طیف جرمی کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}$



شکل ۱۹-۳ الگوی شکستگی کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$ توسط طیف جرمی

۵-۳-۳ نتیجه گیری

با توجه به الگوی شکستگی طیف جرمی، هدایت مولی، داده‌های IR و UV-Vis کمپلکس دارای فرمول $[Fe(L)Cl_2]Cl$ است که در آن دو یون کلرید در قشر کئوردیناسیون داخلی و یکی در قشر خارجی قرار دارد. لیگاند باز شیف درشت حلقه به صورت چهاردندانه از طریق دو اتم نیتروژن گروه‌های آزومتین و دو گوگرد گروه‌های تیوفنوکسی به همراه دو یون کلرید با عدد کئوردیناسیون ۶ به یون Fe^{3+} متصل شده است. ساختار احتمالی کمپلکس $[Fe(L)Cl_2]Cl$ در شکل ۳-۲۰ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۰ ساختار احتمالی کمپلکس $[\text{Fe}(\text{L})\text{Cl}_2]\text{Cl}$

۴-۳ شناسایی کمپلکس $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})_2]$

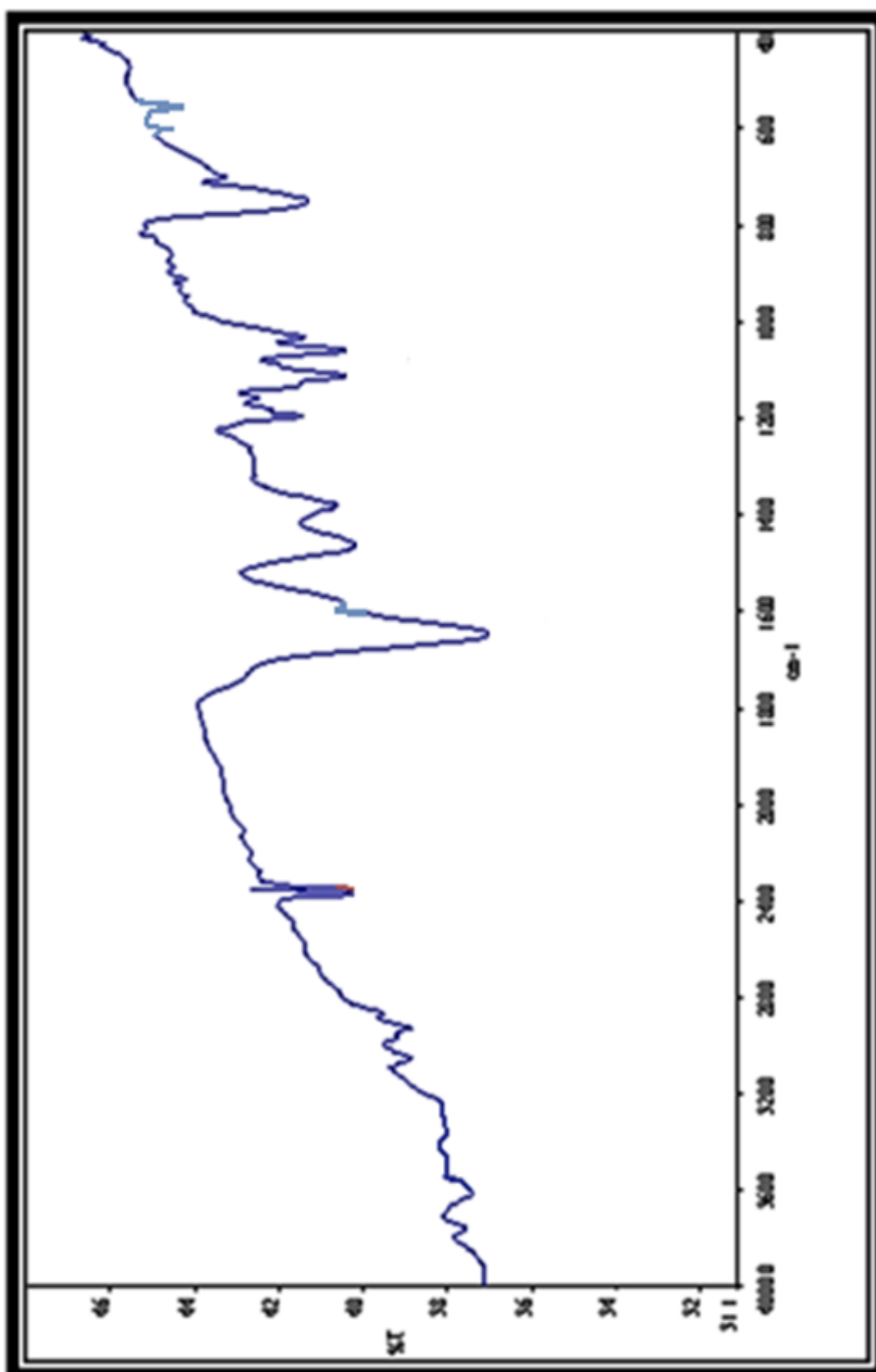
۱-۴-۳ بررسی هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})_2]$

هدایت مولی اندازه گیری شده محلول 0.001 M کمپلکس $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})_2]$ در حلال DMSO برابر $6/4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ است. با توجه به این مقدار هدایت مولی، انتظار بر این است که ترکیب غیرالکترولیت و خنثی باشد. لذا فرمول پیشنهادی کمپلکس به صورت $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})_2]$ است که در آن دو یون استات در قشر کئوردیناسیون داخلی اتم مرکزی قرار دارند.

۲-۴-۳ طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})_2]$

طیف IR کمپلکس $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})_2]$ در شکل ۳-۲۱ نشان داده شده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمنی از 1651 cm^{-1} در لیگاند به 1645 cm^{-1} در کمپلکس جا به جا شده که نشانه اتصال نیتروژن آزومتین به یون فلزی کبالت (II) است [۶۰]. همچنین دو نوار جذبی در 1645 cm^{-1} و 1425 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی ضدمتقارن و متقارن یون استات ($-\text{COO}^-$) است

[۶۹ و ۷۰]. اختلاف انرژی 220 cm^{-1} نشان دهنده اتصال یون استات به صورت تک‌دندانه به یون فلزی کبالت (II) است. نوار جذبی در 1580 cm^{-1} در طیف IR کمپلکس مربوط به فرکانس ارتعاش پیوند دوگانه $\text{C}=\text{C}$ حلقه بنزن است که بدون تغییر در همان محل قبلی مشاهده شده است. نوار جذبی در ناحیه 750 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی $\text{S}-\text{CH}_2$ - گروه تیوفنوکسی است که نسبت به لیگاند (758 cm^{-1}) حدود 8 cm^{-1} به فرکانس پایین‌تر جا به جا شده است. این تغییر فرکانس دلیلی بر اتصال اتم گوگرد گروه تیوفنوکسی به یون فلزی کبالت (II) است [۷۱]. دو نوار جذبی در نواحی 3050 و 2925 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی پیوند $\text{C}-\text{H}$ حلقه آروماتیک و آلیفاتیک است [۷۲].

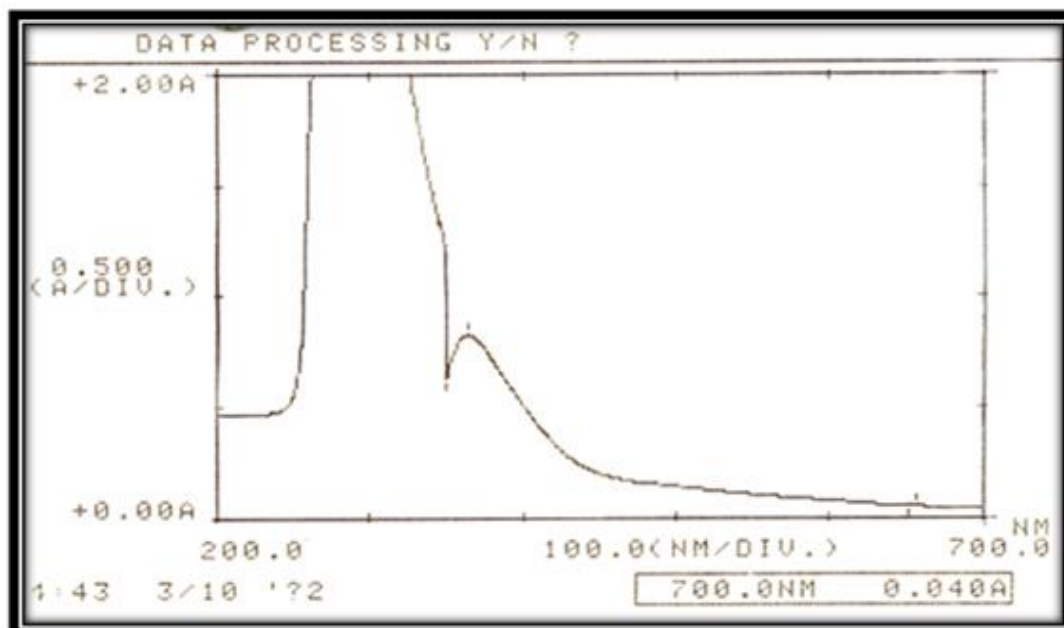


شکل ۳-۲۱ طیف IR کمپلکس $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})_2]$

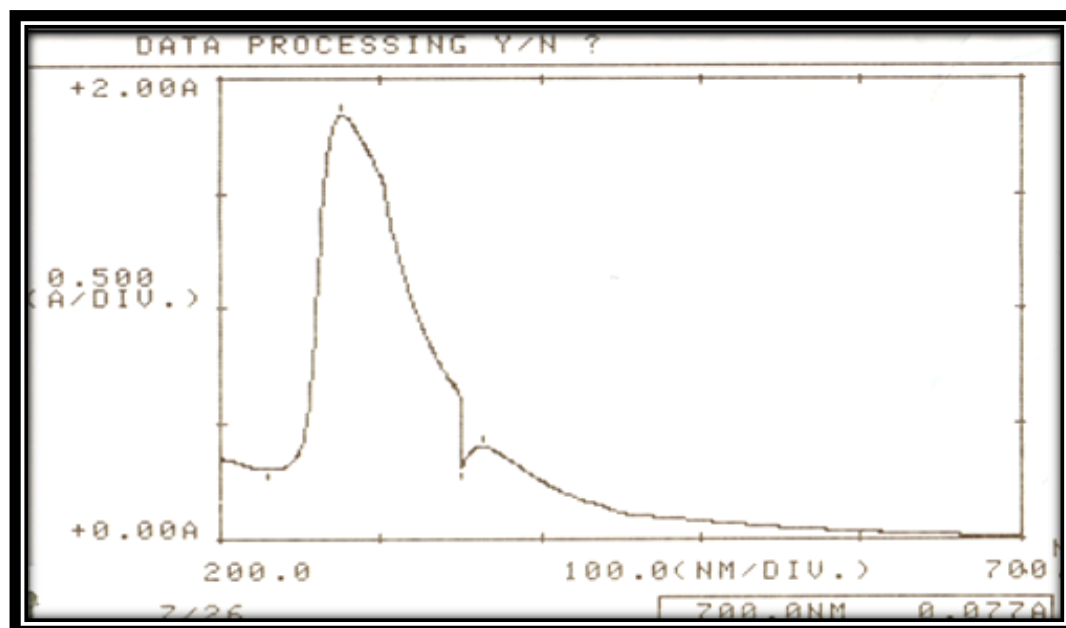
۳-۴-۳ بررسی طیف UV-Vis کمپلکس [Co(L)(OAc)₂]

طیف UV-Vis کمپلکس [Co(L)(OAc)₂] در محدوده ۲۰۰ الی ۷۰۰ nm (الف) با غلظت ۰/۰۰۵ M و (ب) با غلظت ۰/۰۰۲۵ M در حلال DMSO ثبت شده که در شکل ۳-۲۲ نشان داده شده است. در طیف الکترونی دو نوار جذبی در نواحی ۲۷۴/۵ (۳۶۴۲۹ cm⁻¹) و ۳۶۳/۵ nm (۲۷۵۱۰ cm⁻¹) با ضریب جذب مولی ۷۳۶ و ۱۶۶ dm³.mol⁻¹.cm⁻¹ مشاهده شده است. این نوارهای جذبی به ترتیب مربوط به جهش درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ است. [۶۶ و ۶۷].

(الف)



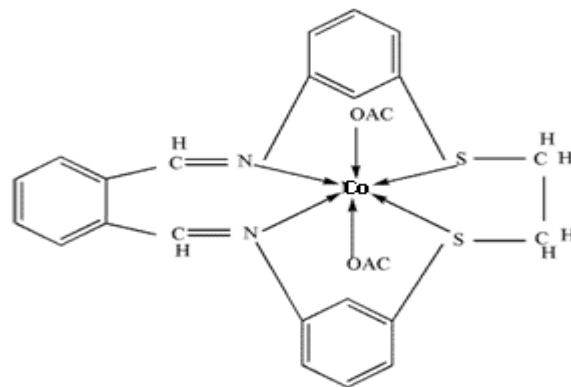
(ب)



شکل ۳-۲۲ طیف UV-Vis کمپلکس $[Co(L)(OAc)_2]$ (الف) با غلظت ۰/۰۰۵ مولار (ب) با غلظت ۰/۰۰۲۵ مولار در حلال DMSO

۴-۴-۳ نتیجه گیری

از داده‌های هدایت مولی، طیف‌بینی‌های IR و UV-Vis می‌توان نتیجه گرفت که کمپلکس کبالت (II) غیرالکترولیت است. یعنی دو یون استات در قشر کئوردیناسیون داخلی قرار دارند. لیگاند باز شیف درشت حلقه به صورت چهاردندانه از طریق دو اتم نیتروژن گروه آزومتینی و دو اتم گوگرد گروه تیوفنوکسی به همراه دو یون استات با عدد کئوردیناسیون ۶ به یون کبالت (II) متصل شده و ساختار احتمالی کمپلکس $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})_2]$ در شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۳ ساختار احتمالی کمپلکس $[\text{Co}(\text{L})(\text{OAc})_2]$

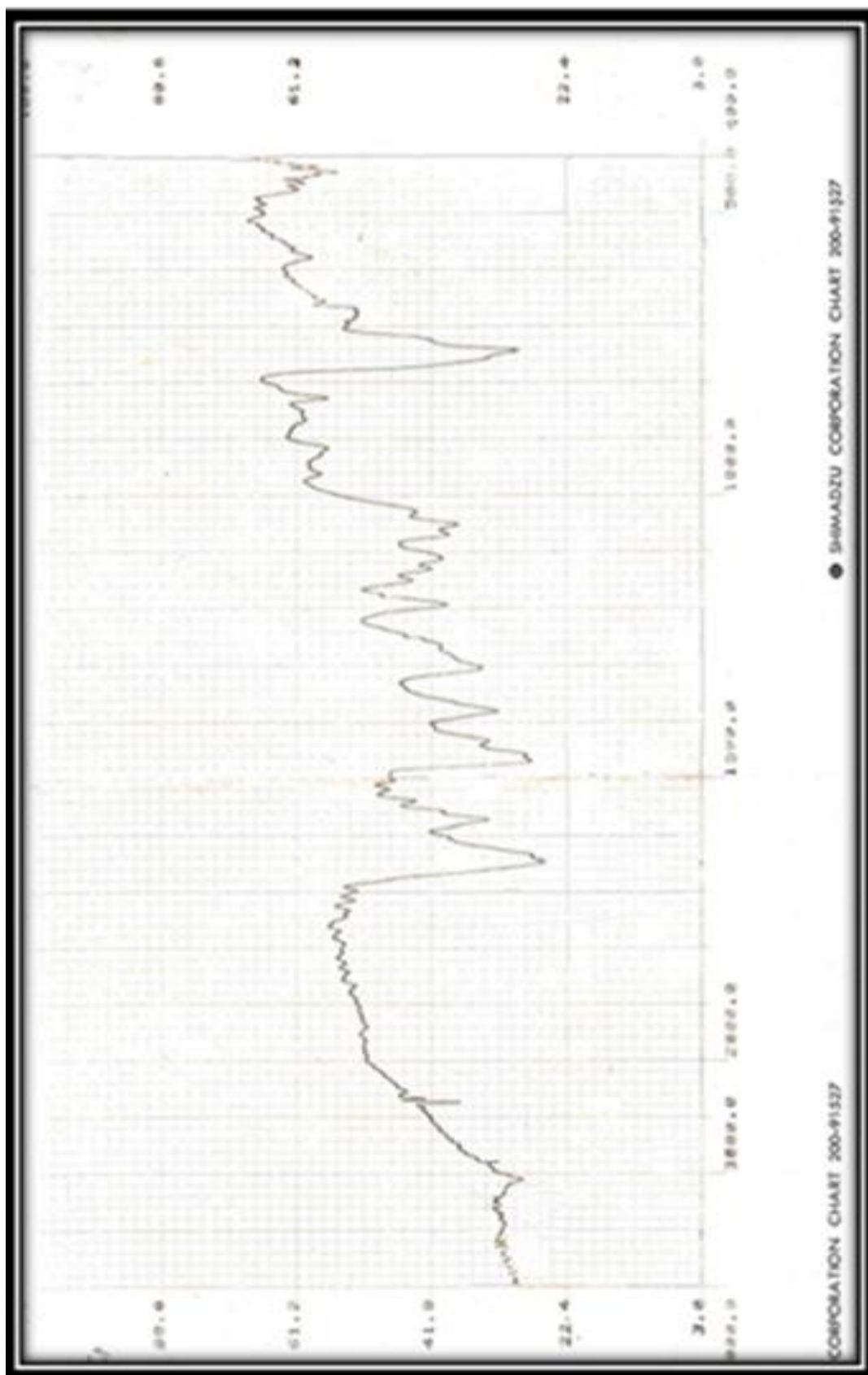
۵-۳ شناسایی کمپلکس $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

۱-۵-۳ بررسی هدایت سنجی کمپلکس $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$

هدایت مولی محلول 0.001 M $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ در حلال DMSO برابر $5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ است. با توجه به این مقدار هدایت مولی، انتظار بر این است کمپلکس نیکل (II) غیرالکترولیت و خنثی باشد. لذا فرمول پیشنهادی کمپلکس به صورت $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ است که در آن دو یون کلرید در قشر کئوردیناسیون داخلی اتم مرکزی قرار دارند.

۲-۵-۳ طیف IR $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

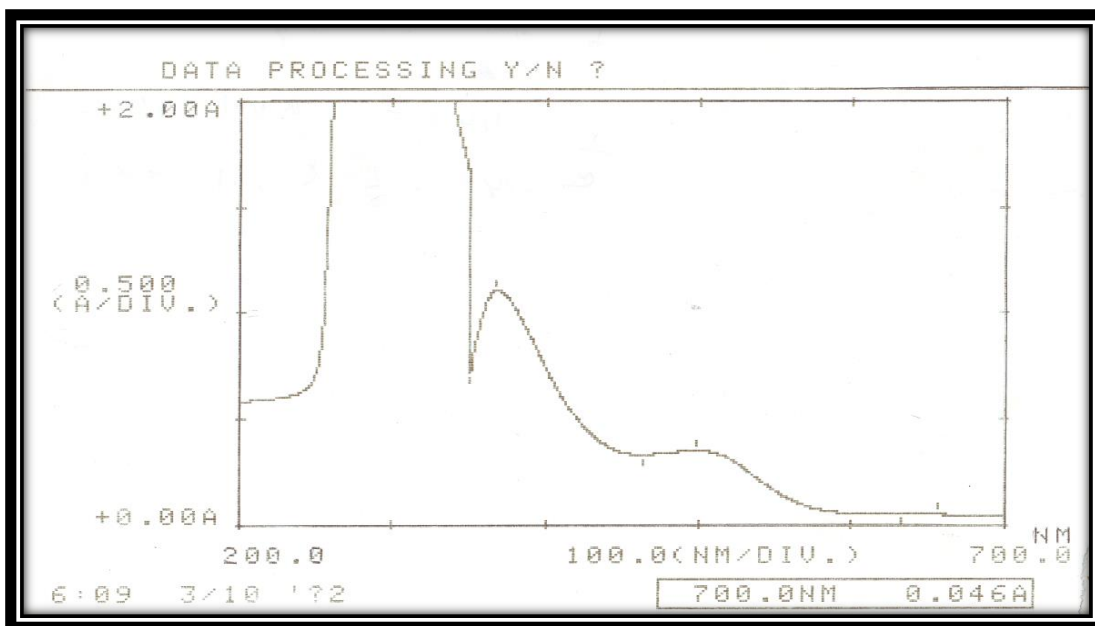
طیف IR کمپلکس $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ در شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است. نوار جذبی مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمنی از 1651 cm^{-1} در لیگاند به 1647 cm^{-1} در کمپلکس جا به جا شده است که نشانه اتصال نیتروژن آزومتین به یون فلزی نیکل (II) است. نوارهای جذبی در 1575 و 1470 cm^{-1} در طیف کمپلکس مربوط به فرکانس ارتعاش پیوند دوگانه C=C حلقه بنزن است که بدون تغییر در همان محل قبلی مشاهده شده است [۷۱]. نوار جذبی در 743 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی -S-CH₂ گروه تیوفنوکسی است که نسبت به لیگاند (758 cm^{-1}) حدود 15 cm^{-1} به فرکانس پایین تر جا به جا شده است. این تغییر فرکانس دلیلی بر اتصال اتم گوگرد گروه تیوفنوکسی به یون فلزی نیکل (II) است [۷۱]. دو نوار جذبی در نواحی 3050 و 2925 cm^{-1} به ترتیب مربوط به فرکانس کششی پیوند C-H حلقه آروماتیک و آلیفاتیک است [۷۲].



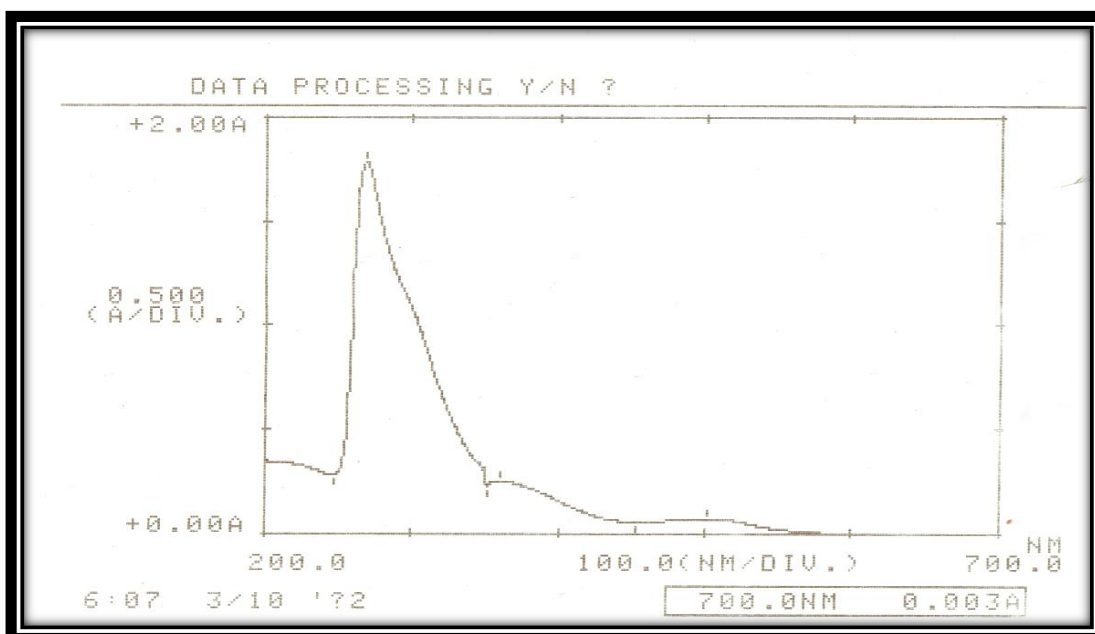
شکل ۳-۲۴ طیف IR کمپلکس $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

۳-۵-۳ بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$

طیف UV-Vis کمپلکس $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ در محدوده ۲۰۰ الی ۷۰۰ nm (الف) با غلظت M ۰/۰۰۰۰۵ و (ب) با غلظت M ۰/۰۰۰۰۲ در حلال DMSO ثبت شده که در شکل ۳-۲۵ نشان داده شده است. در طیف الکترونی سه نوار جذبی در نواحی ۲۶۸ (37313 cm^{-1}) ، ۳۶۷/۵ (27210 cm^{-1}) و ۴۹۸/۵ (20060 cm^{-1}) مشاهده شده است. نوار جذبی ۲۶۸nm با ضریب جذب مولی $89300 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ مربوط به جهش درون لیگاندی $\pi \rightarrow \pi^*$ است [۶۶ و ۶۷]. نوارهای جذبی که در ۳۶۷/۵ nm و ۴۹۸/۵ با ضریب جذب مولی ۲۲۲۴ و $706 \text{ dm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ مشاهده شده است به ترتیب مربوط به جهش میدان لیگاندی $d \rightarrow d$ از نوع ${}^3A_2g \rightarrow {}^3T_1g$ و ${}^3A_2g \rightarrow {}^3T_2g$ است [۷۳].



(ب)



شکل ۳-۲۵ طیف UV-Vis کمپلکس $[Ni(L)Cl_2].H_2O$ در حلال DMSO الف) با غلظت $0.0005\ M$ (ب) با

غلظت $0.0002\ M$

طبق داده‌های هدایت‌سنجی، طیف IR فرمول پیشنهادی کمپلکس به صورت $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ می‌باشد که در آن دو یون کلرید در قشر کئوردیناسیون داخلی قرار دارند. لیگاند باز شیف درشت حلقه L به صورت چهاردندانه از طریق دو اتم نیتروژن گروه‌های آزومتینی و دو اتم گوگرد گروه‌های تیوفنوکسی به همراه دو یون کلرید به اتم مرکزی (یون نیکل(II)) متصل شده و عدد کئوردیناسیون شش را در اطراف آن به وجود می‌آورند.

۳-۶ بررسی رفتارهای بیولوژیکی ترکیبات سنتزی

ترکیبات شیمیایی شامل لیگاند باز شیف درشت حلقه و کمپلکس‌های منگنز(II)، آهن(III)، کبالت(II) و نیکل(II) مورد سنجش رفتار ضدباکتری در مقابل یک باکتری گرم مثبت مانند *Bacillus subtilis* (منشاء جانوری) و سه باکتری گرم منفی نظیر *Erwinia amylovera* (منشاء لیمو ترش)، *Xanthomonas citri* (منشاء سیب زمینی)، *Escherichia coli* (منشاء جانوری) و سنجش رفتار ضد- قارچی در مقابل *Macrophomina phaseolina* (منشاء بلغور) و *Rhizoctonia solani* (منشاء سیب زمینی) قرار گرفتند. رفتار ضدباکتری با اندازه‌گیری قطر ناحیه بازدارنده بر حسب میلی-متر سنجیده شد.

نتایج مربوط به آزمایشات تعیین رفتار ضدباکتری و ضدقارچی لیگاند باز شیف درشت حلقه و کمپلکس‌های آن در مقابل یک باکتری گرم مثبت، سه باکتری گرم منفی و دو تا قارچ در جدول ۳-۱ نشان داده شده است..

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

لیگاند باز شیف درشت حلقه و کمپلکس منگنز(II) آن هیچ نوع رفتار ضدباکتری و ضدقارچی مورد سنجش از خود نشان نمی‌دهند، در حالی که کمپلکس‌های آهن(III) و نیکل(II) رفتارهای ضدباکتری و ضدقارچی نشان می‌دهند، البته نه برای همه باکتری‌ها و نیز همه قارچ‌ها. این دو کمپلکس یعنی کمپلکس‌های آهن(III) و نیکل(II) رفتار ضدباکتری در مقابل *B. subtilis* و *E. amylovera* ندارند. کمپلکس کبالت(II) فقط رفتار ضدقارچی نشان داده و هیچ رفتار ضدباکتری ندارد. بالاترین رفتار ضد میکروبی مربوط به کمپلکس نیکل(II) است که در برابر *E. coli* و *X. citri* از خود نشان می‌دهد. سه تا کمپلکس آهن(III)، کبالت(II) و نیکل(II) رفتار ضدقارچی در برابر *R. solani* دارند، در حالی که کمپلکس کبالت(II) علاوه بر آن رفتار ضدقارچی در برابر *M. phaseolina* هم دارد.

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

ترکیب	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{s-CH}_2}$	$\nu_{\text{COO}_{\text{Sym}}}$	$\nu_{\text{COO}_{\text{asy}}}$	$\nu_{\text{C-H}}$ Aromatic	$\nu_{\text{C-H}}$ Aliphatic
L	1651	758	-	-	3050	2925
[Mn(L)(OAc) ₂]	1648	750	1468	1637	3050	2925
[Fe(L)Cl ₂]Cl	1635	755	-	-	3050	2925
[Co(L)(OAc) ₂]	1645	750	1425	1645	3050	2925
[Ni(L)Cl ₂].H ₂ O	1647	743	-	-	3050	2925

جدول ۳-۳ نوارهای جذبی در طیف UV-vis لیگاند و کمپلکس‌ها بر حسب nm

L	269 , 367.5
[Mn(L)(OAc) ₂]	265 , 358
[Fe(L)Cl ₂]Cl	279 , 368.5
[Co(L)(OAc) ₂]	274.5 , 363.5
[Ni(L)Cl ₂].H ₂ O	268 , 367.5, 706

جدول ۴-۳ هدایت مولی لیگاند و کمپلکس‌ها بر حسب $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

L	-
[Mn(L)(OAc) ₂]	4.9
[Fe(L)Cl ₂]Cl	120
[Co(L)(OAc) ₂]	6.4
[Ni(L)Cl ₂].H ₂ O	5

۷-۳ 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

- [۱] آقابزرگ ح ، شیمی معدنی ۲ ، جلد اول ، چاپ چهارم ، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد تربیت معلم ، تهران ، ۱۳۸۳ ، صفحه ۱۹ و ۱۲.
- [۲] سلیمانی ا ، شیمی ترکیبات کئوردیناسیون ، انتشارات پژوهشی نوآوران شریف، تهران، ۱۳۸۷، صفحه ۹.
- [۳] عابدینی م ، محمدی بقایی د ، شیمی آلی فلزی ، چاپ اول ، انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف ، تهران ، ۱۳۷۳ ، صفحه ۱۸.
- [4] A. A. DehnoKhalaji, M. Weil, H. Hadadzadeh, M. Daryanavard, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 4840.
- [5] G. Mahmoudi, A. Morsali, *Polyhedron* **2008**, 27, 1073.
- [6] G. Mahmoudi, A. Morsali, M. Zeller, *Sol. Sta. Sci.* **2008**, 10, 285.
- [7] S. R. Collinson, D. Fenton, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 30.
- [8] H. D. Lece, K. C. Emregu, O. Atacol, *Corrosion Science.* **2008**, 50, 1460.
- [9] R. W. Layer, *Chem. Rev.* **1963**, 63, 489.
- [10] R. H. Holm, A. Chacravorty, *Inorg. Chem.* **1966**, 7, 83.
- [11] N. E. Borisova, M. D. Reshetova, M. D. Ustynyuk, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 46.
- [12] P. G. Cozzi, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 410.
- [13] U. Casellato, S. Tamburini, P. Tomasin, P. A. Vigato, *Chimica. Acta* **2004**, 357, 4110.
- [14] A. Cassol, P. Di. Bernardo, P. L. Zanonato, S. Tamburing, P. Tamasin, P A. Vigato, *Supramol. Chem.* **2001**, 13, 469.
- [15] S. A. Patil, U. kumar, V. Kamble, P. S. Badami, *Pharm. Chem.* **2009**, 1, 210.
- [16] P. A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1817.
- [17] S. Yamada. *Coord. Chem.* **1999**, PP, 543.
- [18] M. Montazero Zohori, S. Joohari, S. Alireza Musavi, *Coord. Chem.* **2009**, 62, 1285.
- [19] M. Morshedi, M. Amirnasr, J. Deroc Wells, A. Dehno Khalaji, *Polyhedron* **2009**, 28, 167.

- [20] M. Amirnasr, K. J. Schenk, M. Salavvati, S. Dehghanpour, A. Tajarodi, A. Taeb, *Coord. Chem.* **2003**, 56, 231.
- [21] A. A. DehnoKhalaji, M. Weil, G. Grivani, S. JalaliAkerdi, *Monatsh. Chem.* **2010**, 141, 539.
- [22] S. Dehghanpour, N. Bous Limani, R. Walter, F. Mojahed, *Polyhedron* **2007**, 26, 154.
- [23] P. Otto, J. Ladik, K. Lakit, A. Szent-Gyorgyi, *Proc. Nati. Acad. Sci.* **1978**, 75 , 8.
- [24] R. Nair, A. Shah, S. Baluja, S. Chanda, *J. Serb. Chem. Soc.* **2006**, 71, 7.
- [25] R. S. Joseyphus, M. S. Nair, *Korean. Soc. Mycology* **2008**, 36, 2.
- [26] N. Raman, J. D. Raja, Sakthivel, *J. Chem. Sci.* **2007**, 119, 4.
- [27] C. R. Prakash, S. Raja, G. Saravanan, *Int. J. Pharm. & Pharm. Sci.* **2010**, 2, 4.
- [28] H. K. Mohammed, *J. Basrah Res.* **2011**, 37, 4.
- [29] N. Raman, R. Jeyamurugan, J. Jeyasekaran, *J. Iran. Chem. Soc.* **2010**, 3, 83.
- [30] M. Jesmin, M. M. Ali and J. A. Khanam, *Thai J. Pharm. Sci.* **2010**, 34, 20.
- [31] A. R. Patil, K. J. Donde, S. S. Raut, V. R. Patil, R. S. Lokhande, *J. Pharm. Res.* **2011**, 4, 7.
- [32] E. Hadjoudis, I. Moustakali-Mavridis, F.Milia, J. Seliger, R.Blinc, V.Zegar, *Bull. Mag. Resonance* **1984**, 6, 3.
- [33] S. R. Collinson, D. Fenton, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 148, 19.
- [34] W. Wang, F. X. Zhang, J. Li, W. B. Hu, *Coord. Chem.* **2010**, 36, 33.
- [35] S. Basak, S. Sen, S. Banerjee, M. Saminan, R. Georgina, R. M. T. Garland, *Polyhedron* **2007**, 26, 5104.
- [36] M. Revenga- Para, T. Gracia, E. Lorenzo, F. Parient, *Bioses. Bioelectron* **2007**, 22, 2678.
- [37] M. Tsiouri, K. Skorda, C. Papadimitriou, Y. Li, J. DerekWoollins, John C. Plakatouras, *Bio inorg. Chem. Appl.* **2010**, 2010, 7.
- [38] R.-M. Wang, N.-P. He, P.-F. Song, Y.-F. He, L. Ding, Z. Lei, *Pure Appl. Chem.* **2009**, 81, 12.
- [39] W. J. Xu, J. H. Hong, H.-K. Han, J. 79 3, W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2011**, 32, 7.

- [40] T. D. Thangadurai, S.-K. Ihm, *J. Ind. Eng. Chem.* **2003**, 9, 5.
- [41] V. B. Sharma, S. L. Jain, B. Sain, *J. Molec. Catal.* **2004**, 212, 55.
- [42] K. C. Gupta, A. K. Sutar, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1420.
- [43] S. Basak, S. Sen, S. Banerjee, M. Saminani, R. Georgina, R. M. T. Garland, *Polyhedron* **2007**, 26, 5108.
- [44] P. Kinagshato, H. Thissen, H. J. Grisser, *Biomaterials* **2002**, 23, 4043.
- [45] G. M. Gehad, Z. H. Abd El-Wahab, *Spectrochimica acta. Part A, Mole. Bio mole. Spect.* **2005**, 61, 1061-1067.
- [46] N. Raman, R. Jeyamurugan, B. Rajkapoor, L. Mitu, *J. Iran. Chem. Soc.* **2010**, 7, 917-933
- [47] مردانی کیاسری ح. ر. ۱۳۸۵، پایان نامه ارشد، دانشکده علوم پایه، دانشگاه مازندران بابلسر
- [48] مهدویان، م، ۱۳۸۹، پایان نامه ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه بوعلی سینا همدان
- [49] A. D. Garnovskii, A. S. Burlov, A. V. Metelitsa, I. G. Borodkina, K. A. Lysenko, S. O. Bezuglyi, E. D. Garnovskaya, E. V. Sennikova, G. S. Borodkin, D. A. Garnovskii, *Russ. J. Gen. Chem.* **2010**, 80, 292–300
- [50] S. Khan, S. A. A. Nami, K. S. Siddiqi, *Spectrochimica Acta A* **2007**, 68, 269–274
- [51] S. Sujatha, S. Balasubramanian, H.-K. Fun, K. Chinnakali, *Polyhedron* **2008**, 27, 1925–1929
- [52] R. D. Cannon, B. Chiswell, L. M. Venanzi, *Inorg. Phys. Theor.* **1967**, 1277.
- [53] M. S. Niasari, *Transition. Met. Chem.* **2008**, 33, 443.
- [54] B. S. Chhikara, N. Kumar, V. Tendon, A. K. Mishra, *BioOrg. Med. Chem.* **2005**, 13, 4713.
- [55] S. Chandra, R. Kumar, *Transition. Met. Chem.* **2004**, 29, 269.
- [56] G. Mukherjee, S.N. Poddar, K. Choudhury, K. Dey, *Transition. Met. Chem.* **1988**, 13, 58.
- [57] P. K. Dharaa, B. Dasa, J. Lob, P. Chattopadhyay, *Appl. Radiation. Isotopes* **2005**, 62, 729.
- [58] G. Mukherjee, S pal, S. N. poddar, 80 *proc. Ind. acad. Sci.* **1993**, 105, 1.

[59] P. K. Dhara, B. Das, Jem-Mau Lo, P. Chattopadhyay, *Appl. Rad. Isotope* **2005**, 62, 729.

[60] S. K. Nag, S. Pal, C. Sinha, *Transition. Met. Chem.* **2001**, 26, 237.

[61] P. Chattopadhyay, C. Sinha, S. B. Choudhury, A. Chkravorty, *J. organomet. Chem.* **1992**, 427, 111.

[62] P. Chattopadhyay, M. K. Nayak, S.P. Bhattacharyya, C. Sinha, *polyhedron* **1997**, 16, 1291.

[63] N. B. Patel, J.C. Patel, *Arab. J. Chem.* **2011**, 4, 403.

[64] S. Chandra, K. Qanungo, S. K. Sharma, *Spectro. Chimica. Acta A* **2011**, 79, 1326.

[65] M. Tu`mer, *Synth. React. Inorg.Met. Org. Chem.* 30 (2000)1139.

[66] R. Atkins, G. Brewer, E. Kokot, G.M. Mockler, E. Sinn, *J. Inorg. Chem.* 24 (**1985**) 127.

[67] A. Garnier-Suillerot, J.P. Albertini, A. Collet, L. Faury, J.M.Pastor, L.J. Tosi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 44 (**1981**) 2544.

[۶۸] 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.

[69] B. K. Singh, A. Prakash, H. k. Rajour, N. Bhojak, D. Adhikari, *Spectrochim. Acta A* 2010,76, 380

[70] A. Prakash, B. K. Singh, N.Bhojak, D. Adhikari, *Spectrochim. Acta A* 2010, 76, 360

[71] P. Chattopadhyay, C. Sinha, *Indian J. Chem. A* **1996**, 35, 523.

[72] S. Chandra, L. K. Gupta, Sangeetika, *Spectro Chim. Acta A* **2005**, 62, 453.

[73] H. Ko`ksal, M. Dolaz, M. Tu`mer, S. Serin, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.* 31 (**2001**) 1141.

Preparation, characterization and biological activities of Schiff base complexes derived

from 1,2- bis(2- C_6H_4)ethane

81

۸۲

Abstract

In this research macrocyclic Schiff base ligand were provided from the reaction of 1,2-bis(2-aminothiophenyl)ethane with o-phthalaldehyde in ethanol solution, then complexes of these ligand were synthesized with ions Mn(II), Fe(III),Co(II) and Ni(II). The macrocyclic Schiff base ligand and its complexes were characterized on the basis of the results of the molar conductance and spectroscopic studied such as IR, ^1H & ^{13}C -NMR and Mass. These ligand as tetra dentate containing atoms (N, S) coordinate to the transition metal ions and form stable complexes. The biological activity of macrocyclic Schiff base ligand and their complexes against various fungi and bacteria was assessed.

Keywords: o-phthalaldehyde, 1,2-bis(2-aminothiophenyl)ethane, macrocyclic Schiff base ligand



Shahrood U

nology

Facul

**Preparation, characterization and biological activities of
Schiff base complexes derived from
1,2- bis(2-aminothiophenyl)ethane**

M. Hedayati . Aski

Supervisor:

Dr. E. Soleimani

Advisor:

Dr. S. A. N. Taheri

Dr. Farokhi

January 2013