



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال چهارم، شماره‌ی ۱۴
بهار ۱۳۹۲، صفحات ۴۶-۳۷

سنتز و شناسایی ساختار کمپلکس‌های جدید یون‌های نیکل (II) و آهن (III) با لیگاند شیف باز حاصل از آمینومتیل بنزن

رویا رنجینه خجسته

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ایران

roya.khojasteh@yahoo.com

نسرين فراهانی

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد بوئین زهرا، قزوین، ایران

سارا همتی

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، ایران

چکیده

لیگاند شیف باز جدید چهاردندانه‌ای ۴-۴-۳-هیدروکسی-۱-متیل-۲-بوتا-۲-انیلیدن آمینو-متیلن-فنیل-متیلن-۴-ایلمینو-پنتا-۲-ان-۲-ال، از تراکم ۴،۱-بیس آمینو متیل بنزن و استیل استون در اتانول سنتز شده است. از واکنش لیگاند تهیه شده با یون‌های آهن (III) و نیکل (II) کمپلکس‌های $[(Ni)_2(L)_2](I)$ و $[Fe_2(L)(Cl)_2](II)$ با راندمان‌های به ترتیب ۷۸٪ و ۸۱٪ حاصل شده است. ساختار کمپلکس‌های حاصل به وسیله IR ، $^{13}C-NMR$ ، ^1H-NMR و آنالیز عنصری مورد بررسی و تأیید قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهند که در کمپلکس (I) دو یون نیکل به دو زنجیر از لیگاند با آرایش مسطح مربعی در اطراف هر نیکل و در کمپلکس (II) دو یون آهن به یک زنجیر لیگاند با آرایش شبه هشت وجهی در اطراف هر اتم آهن متصل شده‌اند.

کلیدواژه‌ها: لیگاند شیف باز چهاردندانه، کمپلکس‌های نیکل (II) و آهن (III).

مقدمه

کمپلکس‌های حاصل از لیگاندهای چنددندانه‌ای به علت داشتن ساختارهای ویژه مورد توجه شیمیدان‌ها می‌باشند. در طی دو دهه گذشته شیمی کمپلکس‌های فلزی با لیگاندهای شیف‌باز شامل گروه‌های دهنده نیتروژن و اکسیژن بسیار مورد توجه بوده است [۴-۱]. هوگو شیف در سال ۱۸۶۴ با توضیح تراکم بین ترکیب کربونیل دار و آمین‌های نوع اول، پایه گذار لیگاندهای شیف‌باز بود [۵]. شکل (۱) شمایی از واکنش تولید شیف‌بازهاست.

گروه R در این واکنش می‌تواند گروه آریل یا آلکیل باشد. این دسته از لیگاندها به علت داشتن پایداری بالا و فعالیت‌های بیولوژیکی [۶] پتانسیل کاربردی بالایی در رشته‌های مختلف از جمله پزشکی و صنعت دارند. کاربردهای بیولوژیکی و پزشکی شیف‌بازها بسیار وسیع است، برای مثال شیکر و همکارانش ترکیبات شیف‌بازی سنتز کردند که دارای فعالیت ضد سرطانی بوده است [۷]. سینها نیز در پژوهشی گزارشی از شیف‌بازهایی با قابلیت ضد میکروبی دارد [۸]. کمپلکس‌های مس، کبالت، نیکل، روی و منگنز برخی از شیف‌بازها نیز در مطالعات روپش به عنوان موادی با خاصیت ضد میکروبی مورد توجه و بررسی قرار گرفته‌اند [۹].

کمپلکس‌های فلزات واسطه با شیف‌بازها در صنعت نیز کاربردهای بسیاری دارند، از جمله این کاربردها می‌توان کاربرد در دستگاه‌های الکتروکولومینسانس [۱۰-۱۲]، سنسورهای الکتروشیمیایی ۱۴،۱۳ و کاربرد به عنوان کاتالیست‌ها را نام برد. از فعالیت‌های مورد بررسی قرار گرفته در زمینه کاربردهای کاتالیستی کمپلکس‌های شیف‌باز، می‌توان به پژوهش اوچیدا و کاتسوکی پیرامون کمپلکس‌های کبالت (III) با شیف‌باز ۱۵ سالن و پژوهش ردی که به بررسی کمپلکس‌های منگنز و شیف‌بازها ۱۶ در واکنش‌های اکسیداسیون پرداختند، اشاره کرد. کاربرد دیگر کمپلکس‌های فلزات واسطه با شیف‌بازها استفاده در حذف آلاینده‌های زیستی فلزات سنگین است. گزارش ارشدی و همکارانش نشان دهنده استفاده موفقیت آمیز

کمپلکس‌های شیف‌باز در حذف فلزات سنگین کادمیم و سرب از محلول‌های آبی است [۱۷]. در این پروژه تهیه لیگاند شیف‌باز چهاردندانه‌ای ۴-۴-۳-۱-۱-متیل-۱-متیل-۲-بوتا-۲-انیلین آمینو) - متیلن-۲-فیل-۴-متیلن-۴-ایلمینو]-پنتا-۲-ان-۲-ال (H_2L) با ساختار نمایش داده شده در شکل (۲) با استفاده از آمینو متیل بنزن و دی کتون خطی‌ای مانند استیل استون مورد بررسی قرار گرفته و پس از آن واکنش این لیگاند با یون‌های آهن (III) و نیکل (II) انجام شده است. نتیجه واکنش کمپلکس‌های جدید (I) $[Ni_2(L)_2]$ و (II) $[Fe_2(L)(Cl)_2]$ است که مورد شناسایی و بررسی قرار خواهند گرفت.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده، از قبیل نیکل (II) سولفات ۶ آب ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ، ۹۸٪)، آهن (III) تری کلراید ۶ آب ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، ۹۹٪)، استیل استون ($C_5H_8O_2$ ، ۹۹٪)، ۴- بیس آمینو متیل بنزن ($C_8H_{12}N_2$) و اتانول مطلق (C_2H_5O ، ۹۹٫۵٪) از شرکت مرک تهیه شدند. دستگاه‌های مورد استفاده: اسپکتروفتومتر طیف‌سنج مدل FT-IR مدل NiCoIET8700، طیف‌سنج T90، اسپکتروفتومتر ^1H-NMR و $^{13}C-NMR$ مدل Brucker Spectro Spin 250 MHz، دستگاه تجزیه عنصری Foss Heraeus مدل CHN-O Rapid و دستگاه تعیین نقطه ذوب مدل Mettler FP61.

سنتز لیگاند H_2L

برای سنتز لیگاند H_2L ابتدا مقدار $1,3620 \text{ g/mol}$ و ۴- بیس آمینو متیل بنزن در ۲۰ mL اتانول حل شد. سپس با ۲۰ mL استیل استون مخلوط شد. این مخلوط در دمای $80^\circ C$ به مدت ۱۰ h رفلکس شد و سپس حلال و مواد واکنش نداده با استفاده از دستگاه روتاری جدا شدند. پس از خالص‌سازی رسوب زرد رنگی حاصل شد که همان لیگاند شیف‌باز مورد نظر با ساختار شکل (۳) می‌باشد.

C-O در 1220 cm^{-1} و 1297 و O-H در ناحیه 3166 cm^{-1} هستند. این جابجایی‌ها در محدوده تغییرات فرکانسی حضور یون‌های آهن و نیکل را توجیه می‌کند. وجود پیک‌های Fe-O و Ni-O در 568 و 612 cm^{-1} مربوط به تشکیل پیوند بین یون‌های آهن (III) و نیکل (II) با لیگاند را تایید می‌کند.

نتایج اسپکتروسکوپی جذب الکترونی (UV-Vis) در جدول (۳) مشاهده می‌شود، برای لیگاند H_2L انتقالات الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ در ناحیه 229 nm متعلق به پیوند دوگانه C=C و در ناحیه 308 nm متعلق به انتقالات الکترونی $n \rightarrow \pi^*$ در پیوند C=N است.

جدول (۴) بیان‌کننده نتایج طیف $^1\text{H-NMR}$ نشان داده شده در شکل‌های (۷، ۸ و ۹) است. همان‌طور که در ساختار لیگاند مشاهده می‌شود و لیگاند دارای یک حلقه آروماتیک است که پیک‌های موجود در ناحیه 7.3 حضور این حلقه را نشان می‌دهد. گروه عاملی O-H با پیک 10.9 نیز در طیف شناسایی می‌شود. حضور هیدروژن منجر به ایجاد پیوند هیدروژنی درون مولکولی بین نیتروژن و اکسیژن شده است که در نهایت سبب دشیلد شدن آن شده است. حضور گروه‌های CH_3 نیز با پیک‌های موجود در ناحیه‌های 1.9 – 1.8 مشخص می‌شود. CH_2 بین نیتروژن و حلقه نیز در ناحیه 4.4 مشاهده می‌شود. عدم حضور پیک‌های مربوط به گروه O-H در طیف‌های کمپلکس‌های آهن با لیگاند شیف باز نشان‌دهنده آن است که اکسیژن به یون‌های آهن و نیکل کنوردینه کرده است.

رزونانس مغناطیسی هسته کربن، تکنیکی است که برای شناسایی بسیاری از ترکیبات به طور گسترده به کار می‌رود. طیف‌های $^{13}\text{C-NMR}$ به دو صورت جفت شده و واجفت شده با پروتون تهیه می‌شوند. در طیف واجفت شده $^{13}\text{C-NMR}$ با توجه به پوشیدگی و ناپوشیدگی هسته‌های کربن، خطوط باریکی به دست می‌آید که با شمارش این خطوط می‌توان پی به ساختار ترکیب برد. رزونانس‌های ^{13}C به دلیل پائین بودن درصد فراوانی ^{13}C و کم بودن گشتاور مغناطیسی بسیار ضعیف‌تر از

سنتر کمپلکس‌های نیکل (II) و آهن (III) با لیگاند

H_2L

جهت سنتز کمپلکس نیکل (II) مقدار 0.1 mmol نیکل (II) سولفات ۶ آبه در 20 mL اتانول حل شد و سپس 0.1 mol لیگاند H_2L اضافه کرده و محلول حاصل به مدت 4 h رفلاکس شده و نهایتاً رسوب به دست آمده را صاف کرده با اتانول شستشو داده و خشک گردید.

برای سنتز کمپلکس آهن (III) مقدار 0.1 mmol آهن (III) تری کلرید ۶ آبه در 20 mL اتانول حل شد و سپس 0.1 mol لیگاند H_2L اضافه گردید سپس مخلوط حاصل به مدت 4 h رفلاکس شد. نهایتاً رسوب قهوه ای رنگ حاصل را جدا کرده با آب و الکل و اثر شستشو داده و خشک می‌گردد.

بحث و نتایج

از واکنش تراکمی بین بیس آمینو متیل بنزن و استیل استون لیگاند شیف باز ۴-۴-۳-هیدروکسی-۱-متیل-۲-بوتا-۲-انیلیدن آمینو-متیلن-فیل-متیلن-۴-ایلمینو-پنتا-۲-ان-۲-ال از نوع N_2O_2 حاصل شد. لیگاند حاصل با یون‌های نیکل (II) و آهن (III) واکنش داده و کمپلکس‌های بیس کیلیت حاصل گردیدند که در مجاورت هوا کاملاً پایدار می‌باشند. پایداری کمپلکس‌های حاصل را می‌توان به وجود الکترون‌های π غیر مستقر در ساختار آن‌ها نسبت داد. اطلاعات تجزیه عنصری، رنگ و هدایت مولی کمپلکس‌های سنتز شده در جدول (۱) ارائه شده است. هدایت مولی محصولات در حلال DMSO تعیین شده و مقدار آن نشان‌دهنده الکترولیت بودن محصولات (I) و (II) می‌باشد.

در جدول (۲) نتایج حاصل از بررسی طیف FT-IR ترکیبات سنتز شده و لیگاند شیف باز گزارش شده است. برای ترکیب H_2L ، نواری در محدوده 1618 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به گروه عاملی C=N در لیگاند می‌باشد و پیک 1293 cm^{-1} نشان‌دهنده گروه عاملی C-O و گروه عاملی O-H لیگاند نیز توسط نواری در ناحیه 3650 cm^{-1} شناسایی می‌شود. برای ترکیب‌های Fe_2L و Ni_2L_2 نواری مربوط به گروه‌های عاملی C=N در 1598 cm^{-1} و 1613 ، گروه عاملی

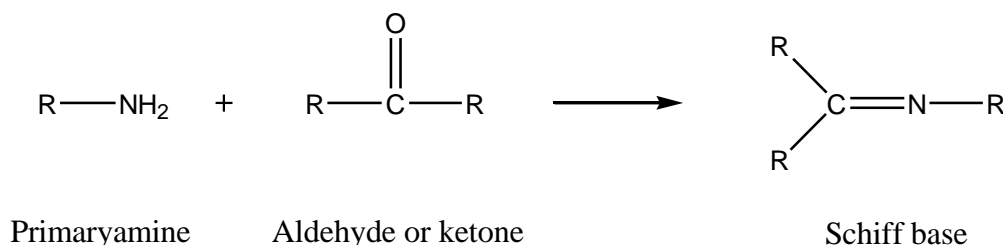
حلقه در ۵۱,۹۴ppm مشاهده شده و CH حلقه استیل استون‌ات که در ۹۴,۷۲ppm و کربن‌های حلقه بنزنی در ۱۲۶,۲۳، ۱۲۸,۱۲ و ۱۵۳,۲۹ppm مشاهده می‌شوند. C متصل به اتم الکترون‌گاتیو اکسیژن در ناحیه ۱۹۲,۶۸ و C متصل به N در ۱۶۱,۸۲ مشاهده می‌شود.

نتایج حاصل از آنالیز عنصری و خواص فیزیکی شیف باز و کمپلکس‌های سنتز شده نیز در (جدول ۱) ارائه گردیده است. در واکنش انجام شده بین لیگاند شیف باز تهیه شده و یون‌های آهن و نیکل با تغییر نسبت‌های استوکیومتری و ثابت بودن شرایط دما، زمان و حلال واکنش محصولات متفاوتی حاصل شده است، هر چند راندمان‌های قابل ملاحظه‌ای را نشان نمی‌دهند. هم‌چنین تغییر نسبت‌های استوکیومتری ۱:۱ و ۱:۲ از شیف باز به فلز منجر به کنوردینه شدن تنها یک زنجیر به یون‌های آهن و دو زنجیر به یون‌های نیکل شده است، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در سنتز کمپلکس نیکل به علت کوچک بودن شعاع یون نیکل نسبت به آهن، نیکل توانسته است به راحتی بین دو زنجیر قرار بگیرد و یک کمپلکس با دو فلز مرکزی و دو زنجیره لیگاند تشکیل دهد. حضور یون نیکل بین دو زنجیره منجر به دلوکالایز در تمام طول زنجیر و پایداری بیشتر کمپلکس می‌شود. ساختار پیشنهادی برای کمپلکس‌ها به صورت شکل‌های (۳) و (۴) می‌باشد.

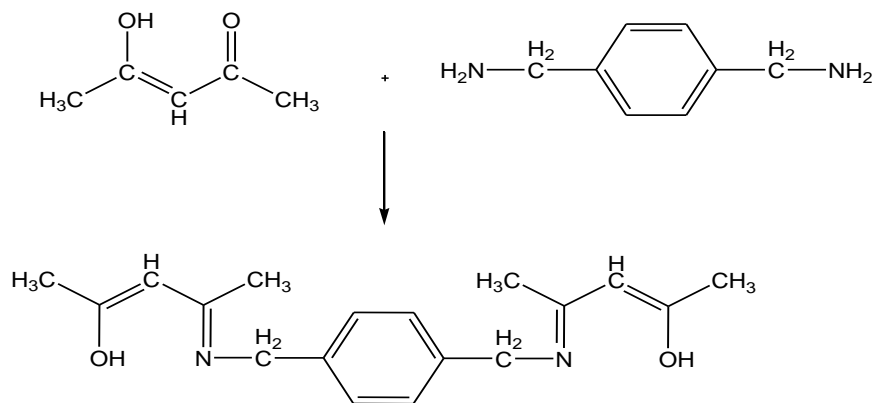
رزونانس‌های اتم‌های هیدروژن می‌باشد و به سادگی دیده نمی‌شود. تنها پارامتر مفید و قابل استفاده در طیف‌های C [۱۳] تغییر جابجایی شیمیایی است که عواملی مانند الکترون‌گاتیویته، نوع هیبریداسیون و آنیزوتروپی بر آن تاثیر می‌گذارد.

در طیف C-NMR [۱۳] (شکل ۱۰) لیگاند بازشیف، کربن گروه‌های متیل در ۱۹,۳۹۰ppm و ۲۹,۵۰۲ppm مشاهده می‌شوند. CH₂ موجود بین نیتروژن و حلقه در ۴۶,۴۶ppm مشاهده شده و CH حلقه استیل استون‌ات که در ۱۳۸ و ۹۵,۹۸ppm و کربن‌های حلقه بنزنی در ۱۲۸ و ۱۳۸ مشاهده می‌شوند. C متصل به اتم الکترون‌گاتیو اکسیژن در ناحیه ۱۹۴,۲۷۹ppm و C متصل به N در ۱۶۳,۷۲ مشاهده می‌شود. در طیف C-NMR [۱۳] کمپلکس آهن (شکل ۱۱) نیز کربن گروه‌های متیل در ۱۹,۷۷ppm و ۲۹,۷۶ppm مشاهده می‌شوند. CH₂ موجود بین نیتروژن و حلقه در ۴۶,۶۲ppm مشاهده شده و CH حلقه استیل استون‌ات که در ۱۲۸,۰۶ppm و ۹۵,۵۴ppm و کربن‌های حلقه بنزنی در ۱۲۸,۰۶ و ۱۳۸,۹۸ مشاهده می‌شوند. C متصل به اتم الکترون‌گاتیو اکسیژن در ناحیه ۱۹۴,۸۴ppm و C متصل به N در ۱۶۳,۴۲ مشاهده می‌شود. در طیف ¹³C-NMR کمپلکس نیکل (شکل ۱۲) کربن گروه‌های متیل در ۱۷,۵۶ppm و ۲۷,۶۸ppm مشاهده می‌شوند. CH₂ موجود بین نیتروژن و

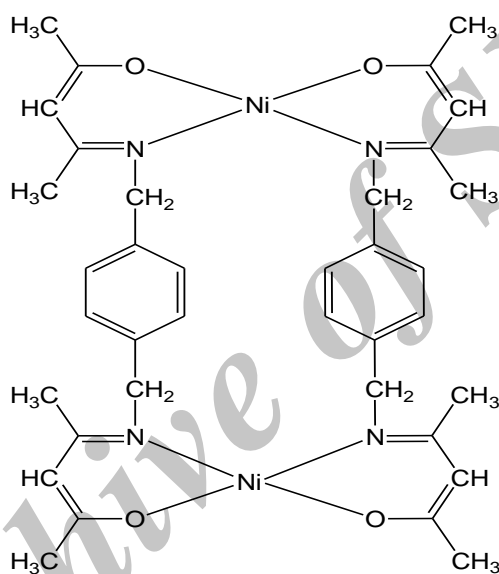
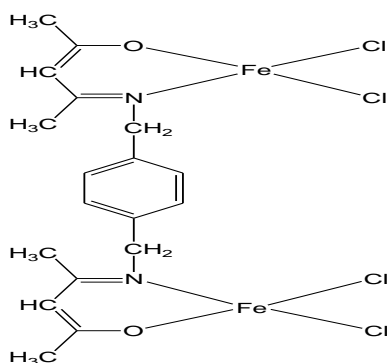
شکل‌ها

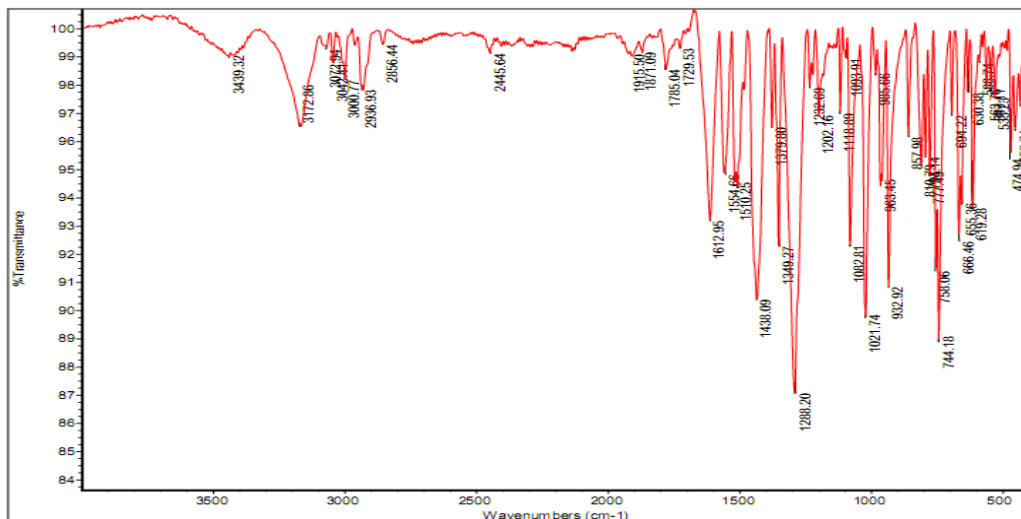


شکل ۱: شمایی از واکنش تشکیل شیف باز

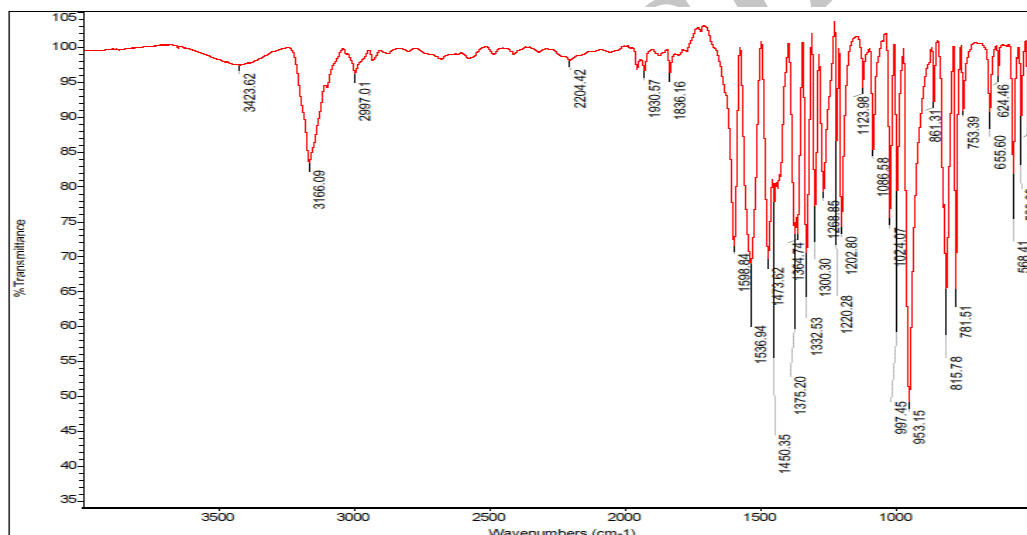


شکل ۲: شمایی از واکنش سنتر شیف‌باز

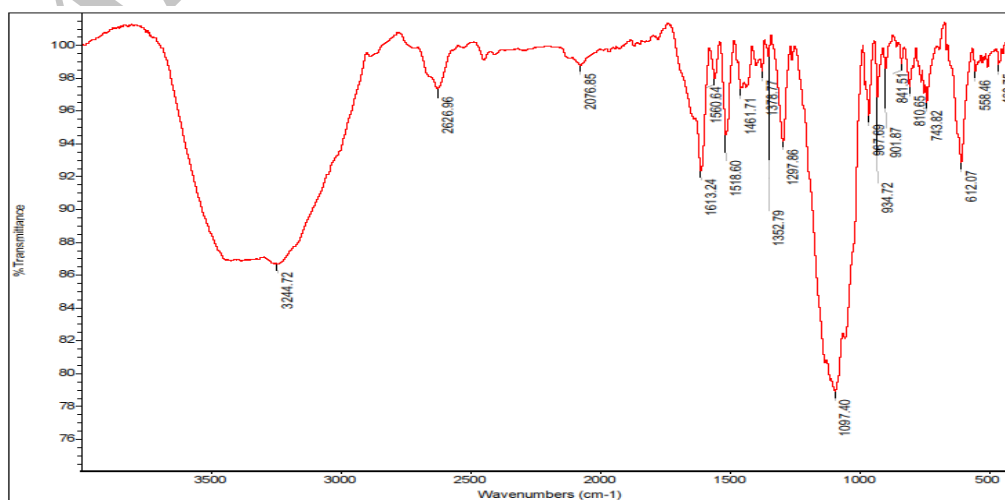
شکل ۳: شمایی از کمپلکس دو هسته‌ای نیکل (II) با لیگاند H_2L .شکل ۴: شمایی از کمپلکس آهن (III) با لیگاند H_2L .



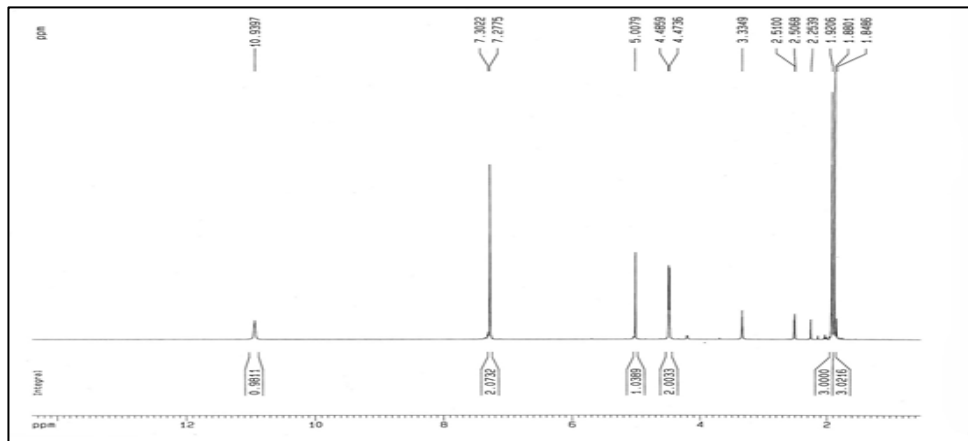
شکل ۵: طیف FTIR لیگاند شیف باز



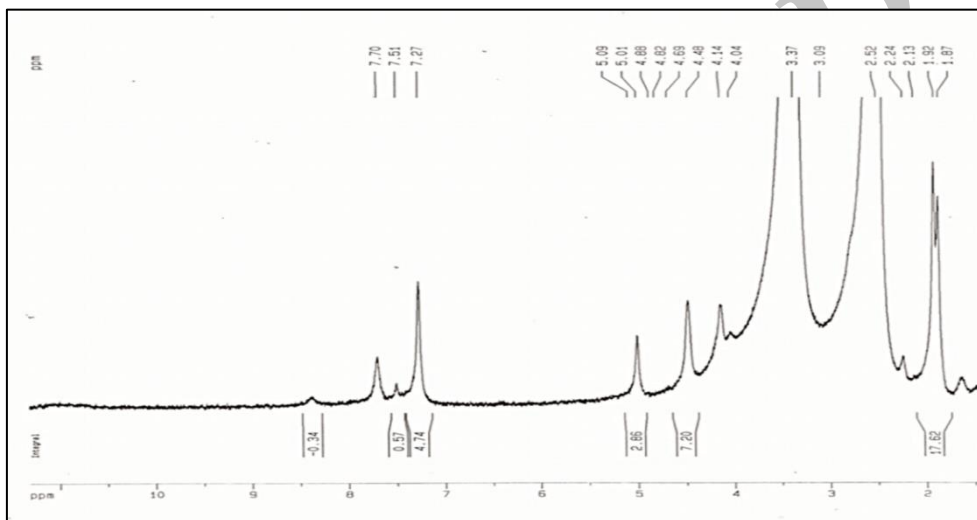
شکل ۶: طیف FTIR کمپلکس آهن با لیگاند شیف باز



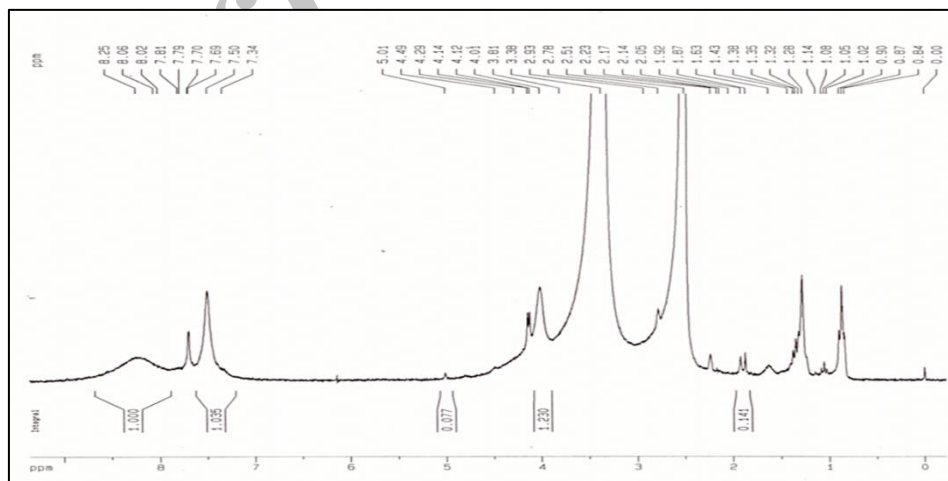
شکل ۷: طیف FTIR کمپلکس نیکل با لیگاند شیف باز



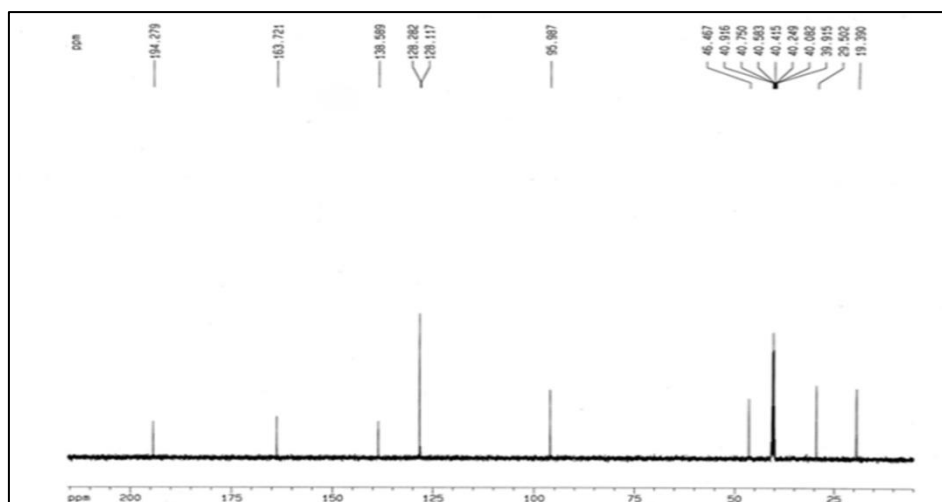
شکل ۸: طیف H-NMR لیگاند شیف باز



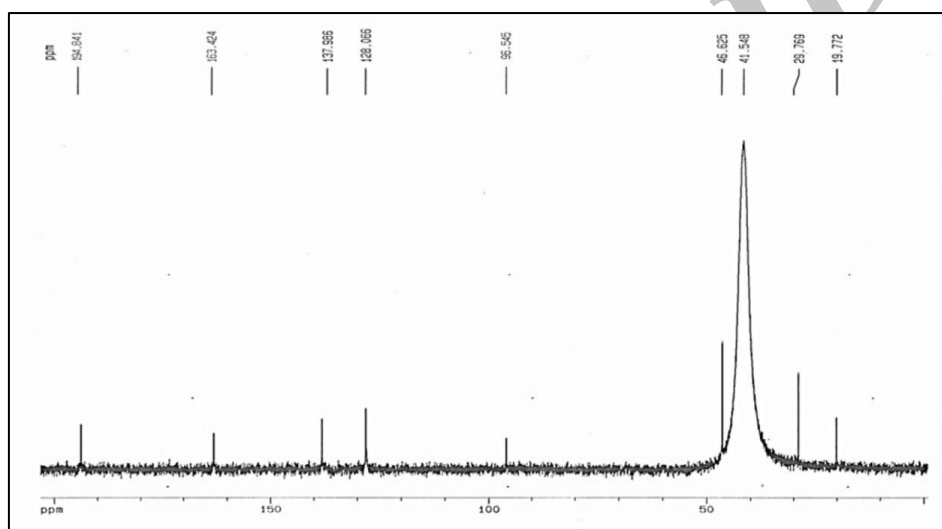
شکل ۹: طیف H-NMR کمپلکس آهن با لیگاند شیف باز



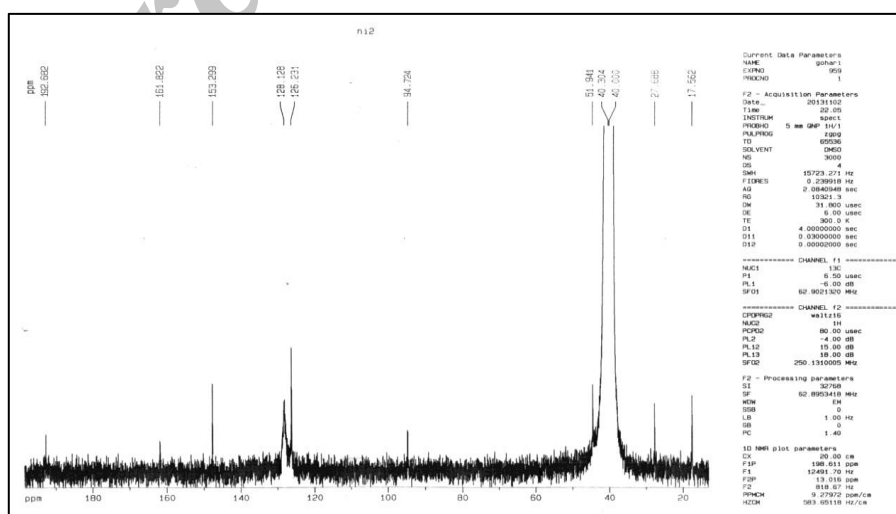
شکل ۱۰: طیف H-NMR کمپلکس نیکل با لیگاند شیف باز



شکل ۱۱: طیف C-NMR لیگاند شیف باز



شکل ۱۲: طیف C-NMR کمپلکس آهن با لیگاند شیف باز



شکل ۱۳: طیف C-NMR کمپلکس نیکل با لیگاند شیف باز

جدول‌ها

جدول ۱ - نتایج آنالیز عنصری

Compound	Carbon(%)		Hydrogen(%)		Nitrogen(%)		رنگ	هدایت مولی (s/cm μ)	Melting point
	Calc.	Found	Calc.	Found	Calc.	Found			
H ₂ L	۷۱,۹۷	۷۲,۵۵	۸,۰۵	۸,۲۰	۹,۳۲	۹,۵۱	زرد	—	۱۵۵-۱۶۰
Fe ₂ LCl ₄	۳۹,۱۷	۳۹,۲۱	۴,۰۲	۴,۱۱	۵,۰۷	۵,۰۹	بنفش تیره	۱۵۰	۱۹۰-۱۹۴
Ni ₂ L ₂	۶۰,۵۴	۶۱,۵۰	۶,۴۹	۶,۴۵	۷,۸۴	۷,۹۰	سبز طالبی	۱۸۰	۱۶۵-۱۶۸

جدول ۲- نتایج طیف های IR لیگاند و کمپلکس‌ها

کمپلکس نیکل	کمپلکس آهن	لیگاند شیفباز	
۱۲۹۷,۸۶	۱۲۲۰,۲۸	۱۲۹۳,۷۵	C-O
۱۶۱۳,۲۴	۱۵۹۸,۸۴	۱۶۱۸,۵۰	C=N
۱۴۶۱,۷۱ و ۱۵۱۸,۶۰	۱۵۳۶,۹۴ و ۱۴۷۳,۶۲	۱۵۶۰,۲۲ و ۱۴۳۵,۳۱	C=C
۳۲۴۴,۷۲	۳۱۶۶,۰۹	۳۱۷۰,۰۸	=C-H
۲۶۲۶,۹۶	۲۹۹۷,۰۱	۲۹۳۹,۷۱	C-H آلیفاتیک
—	—	۳۶۵۰,۲۷	O-H

جدول ۳- نتایج طیف های UV-Vis لیگاند و کمپلکس‌ها

کمپلکس نیکل	کمپلکس آهن	لیگاند شیفباز	
۲۱۸	۲۵۰	۲۷۰	$\pi \rightarrow \pi^*$
۳۰۶	۳۰۶	۴۰۰	$n \rightarrow \pi^*$

جدول ۴- نتایج H-NMR لیگاند و کمپلکس‌های سنتز شده

کمپلکس Ni	کمپلکس Fe	شیف باز	
۱,۹۲۱ و ۱,۸۷۱	۱,۹۲ و ۱,۸۷	۱,۹۲ و ۱,۸۸	CH ₃ ها
۴,۰۱	۴,۴۸	۴,۴۷	CH ₂
۵,۰۱	۵,۰۱	۵,۰۰	CH استیل استونات
۸,۲۵ و ۷,۵۰	۷,۲۷	۷,۲۷	CH حلقه
—	—	۱۰,۹۳	OH

4- J. C. Wu, N. Tang, W. S. Liu, M. Y. Tan, A. S. Chan, Chin. Chem. Lett. 2001, 12, 757-760.

5- H. Schiff, Ann. Suppl., 1864, 3, 343.

6- C. M. Liu, R. G. Xiong, X. Z. You, Y. J. Liu, K. K. Cheung, Polyhedron, 1996, 15, 4565-4571

7- N. Shaker, H. Fatma, A. El-Salam, B. M. El-Sadek, E. M. Kandeel, S. A. Baker, J. of Am. Sci. 2011, 7, 427.

1- S. S. Djebbar, B. O. Benali, J. p. Deloume, Polyhedron, 1997, 16, 2175-2182.

2- P. Bhattacharyya, J. Parr, A. T. Ross, J. Chem. Soc. Dalton. 1998, 3149-3150.

3- L. He, S. H. Gou, Q. F. Shi, J. Chem. Crystallogr. 1999, 29, 207-210.

منابع

- 13- M.R. Ganjali, T. Poursaberi, M. Hosseini, M. Salavati-Niasari, M. Yousefi, M. Shamsipur, *Analytical Sciences*, 2002, 18, 289-292.
- 14- M.R. Ganjali, M.R. Pourjavid, M. Rezapour, T. Poursaberi, A. Daftari, M. Salavati-Niasari, *Electroanalysis*, 2004, 16, 922-927.
- 15- T. Uchida, T. Katsuki, *Tetrahedron Letters*, 2001, 42, 6911-6914.
- 16- D.R. Reddy, E.R. Thornton, *Journal of Chemical Society, Chemical Communication*, 1992, 172-173.
- 17- M. Arshadi, M. Ghiaci, A. Gol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, 50, 13628-13635.
- 8- D. Sinha, A. K. Tiwari, S. Singh, G. Shukla, P. Mishra, H. Chandra, A. K. Mishra, *Eur. J. Med. Chem.* 2008,43,160.
- 9- K. R. Rupesh, S. Deepalatha, M. Krishnaveni, R. Venkatesan, S. Jayachandran, *Eur. J. Med. Chem.* 2006,41,1494.
- 10- C.W. Tang, S.A. VanSlyke, *Applied Physics Letters*, 1987, 51, 913-915.
- 11- T. Yu, W. Su, W. Li, Z. Hong, R. Hua, B. Li, *Thin solid Films*, 2007, 515, 4080-4084.
- 12- Y. Yi, X. Q. Wei, M.G. Xie, Z.Y. Lu, *Chinese Chemical Letters*, 2004, 15, 525-528.

Archive of SID