



بررسی اسپکتروسکوپی و سنتز شیف باز حاصل از پیریدوکسال هیدروکلراید و ۲،۳-دی آمینوپیریدین: بررسی ویژگی ها و مقایسه دو حلال متفاوت در این سنتز

مریم جباری^۱، صادق علامه*^۱، حسین بهمدی^۱

^۱گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۳/۱۲/۰۶، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۴/۰۳/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۰۴/۰۷

چکیده

در این مطالعه، یک ترکیب شیف باز از واکنش بین پیریدوکسال هیدروکلراید و ۲،۳-دی آمینوپیریدین سنتز شد. واکنش در دو شرایط متفاوت انجام گرفت. نخست تحت رفلکس در اتانول و دوم در شرایط مشابه با استفاده از اسید استیک به عنوان حلال. بازده واکنش، زمان سنتز و خلوص محصول در هر دو حالت مقایسه گردید. شناسایی و بررسی ساختار ترکیب حاصل با استفاده از روش های طیف سنجی-FTIR، ¹HNMR انجام شد. در نهایت با استناد به نتایج به دست آمده، روش موثرتر برای سنتز این ترکیب معرفی و پیشنهاد گردید.

واژه های کلیدی: شیف باز، کمپلکس، لیگاند، کیلیت شونده، اسپکتروسکوپی

۱. مقدمه

در دهه های اخیر، ترکیبات شیف باز به عنوان لیگاندهایی کلیدی در شیمی کمپلکس های فلزات واسطه و فلزات اصلی مورد توجه گسترده ای قرار گرفته اند [۱ و ۲]. این ترکیبات عمدتاً از واکنش تراکمی بین آلدهیدها یا کتون ها و آمین های نوع اول حاصل می شوند و با دارا بودن پیوند دو گانه C=N، قابلیت کی لیت شدن با یون های فلزی را دارا می باشند. توانایی بالای آن ها در تشکیل کمپلکس های پایدار با فلزات واسطه، به همراه مسیرهای سنتزی ساده، بازدهی بالا و امکان دستیابی به ترکیباتی با درجه خلوص بالا، از جمله عواملی هستند که توجه پژوهشگران را به این دسته از لیگاندها جلب کرده اند [۳ و ۴]. تنوع ساختاری بالا، خواص الکترونی قابل تنظیم، و حلالیت مطلوب در حلال های آلی، از دیگر ویژگی هایی است که باعث شده شیف بازها به عنوان لیگاندهایی ارزشمند

*عهده دار مکاتبات: صادق علامه

نشانی: گروه شیمی، واحد مشهد، دانشگاه آزاد اسلامی، مشهد، ایران

پست الکترونیکی: 0932073174@iau.ir

در طراحی کمپلکس‌های فلزی، مورد استفاده قرار گیرند [۵]. افزون بر این، این ترکیبات به دلیل خواص بیولوژیکی، دارویی و کاتالیزوری نیز اهمیت زیادی یافته‌اند. از میان ترکیبات مؤثر در سنتز شیف‌بازها، می‌توان به پیریدوکسال، مشتقی از ویتامین B₆ با گروه آلدهیدی فعال و ۲،۳-دی‌آمینوپیریدین با دو گروه آمین اشاره کرد. واکنش این دو ماده می‌تواند منجر به تولید شیف‌بازهای دوطرفه با ویژگی‌های ساختاری و عملکردی منحصربه‌فرد گردد.

کمپلکس‌های فلزی حاصل از شیف‌بازهای حاوی اتم‌های دهنده‌ای نظیر نیتروژن، اکسیژن و گوگرد، به دلیل پیکربندی‌های متنوع، انعطاف‌پذیری ساختاری و حساسیت به محیط‌های مولکولی، جایگاه ویژه‌ای در شیمی آلی دارند [۴ و ۶]. به‌ویژه، شیف‌بازهایی که به صورت نامتقارن طراحی شده‌اند، به دلیل توانایی در تنظیم همزمان خواص الکترونی و فضایی، به‌طور فزاینده‌ای در سنتز کمپلکس‌های فلزی، کاتالیزگرهای همگن و طراحی حسگرهای شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲ و ۷].

در ساختار کمپلکس‌های شیف‌باز نامتقارن، محیط شیمیایی اطراف فلز مرکزی شباهت زیادی به ساختار متالوپورفیرین‌ها دارد. از این‌رو، این ترکیبات به عنوان مدل‌هایی برای بررسی خواص و رفتار پورفیرین‌ها نیز کاربرد دارند [۸]. روش‌های سنتزی این نوع لیگاندها اغلب شامل تراکم مرحله‌ای بین یک دی‌آمین مناسب و دو ترکیب کربونیل‌دار متفاوت می‌باشد که در نهایت منجر به تولید ترکیباتی با کاربردهای گسترده در شیمی آلی فلزی و علوم مواد می‌شود.

۲. بخش تجربی

۲-۱. مواد، دستگاه‌ها

حلال‌ها و مواد اولیه در این مقاله از شرکت مرک خریداری و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت.

حلال‌ها: اتانول، متانول، تری‌اتیل آمین

واکنشگرها: ۲،۳-دی‌آمینوپیریدین، پیریدوکسال هیدروکلرید

دستگاه تعیین نقطه ذوب: دستگاه الکتروترمال مدل SMP3

دستگاه طیف نگار زیر قرمز: دستگاه طیف نگار IR مدل Bruker Tensor 27 (بصورت قرص KBr)

دستگاه طیف نگار رزونانس مغناطیسی هسته: دستگاه طیف‌نگار NMR مدل Bruker 300، ¹HNMR(300 MHz)

¹³CNMR(75 MHz) (در حلال‌های DMSO و CDCl₃).

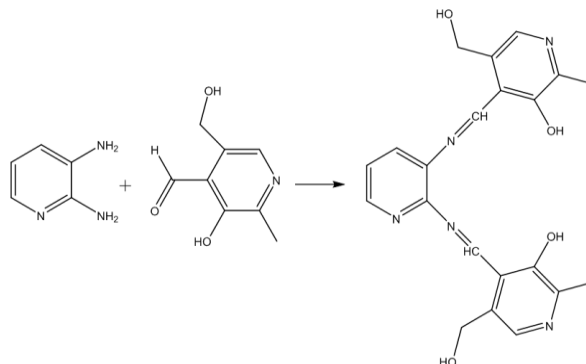
۲-۲. سنتز لیگاند(شیف باز)، ۲-متیل-۴-(E)-(۲))-(Z))-(۳-هیدروکسی-۵-(هیدروکسی‌متیل)-۲-متیل‌پیریدین-۴-

ایل(متیلن)آمینو(پیریدین-۳-ایل)آمینو(۵-(هیدروکسی‌متیل)پیریدین-۳-ایل)(H₂L)

الف) استفاده از حلال متانول

ابتدا ۲ میلی‌مول پیریدوکسال هیدروکلرید در ۱۰ میلی‌لیتر متانول و چند قطره تری‌اتیل آمین را کاملاً با یکدیگر حل می‌کنیم. سپس ۱ میلی‌مول از ۲،۳-دی‌آمینوپیریدین به پیریدوکسال هیدروکلرید حل شده به آرامی اضافه می‌نماییم. مخلوط به مدت ۶ ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. پس از کامل شدن واکنش (تایید توسط TLC) محصول قهوه‌ای رنگ، صاف کرده و با متانول شستشوداده

شد و در دمای اتاق خشک گردید. بازده محصول ۶۸ درصد و نقطه ذوب آن 170°C تعیین گردید. برای شناسایی این ترکیب از طیف سنجی IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR استفاده شد (شکل ۱).



شکل ۱. سنتز شیف باز مورد استفاده به عنوان لیگاند

ب) استفاده از حلال اسید استیک

در یک بالن مقدار ۲ میلی مول پیریدوکسال هیدروکلرید در ۱۰ میلی لیتر اسید استیک حل شد. سپس ۱ میلی مول از ۲،۳-دی آمینوپیریدین به آرامی به محلول افزوده شده و مخلوط به مدت ۶ ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. پس از پایان واکنش و تایید توسط TLC، محصول به دست آمده به رنگ قهوه ای صاف شد و پس از تبلور مجدد در اتانول و شستشو با اتانول سرد، محصول خشک شده و راندمان و نقطه ذوب تعیین شد. بازده محصول ۶۴ درصد و نقطه ذوب آن 174°C تعیین گردید.

۳. نتایج و بحث

هر دو حلال پیشنهادی برای سنتز لیگاند شیف باز مورد نظر با موفقیت اجرا شدند. با این حال، استفاده از متانول به عنوان حلال، عملکرد بهتری از خود نشان داد و به دلیل راندمان بالاتر، سرعت انجام واکنش، سهولت تبخیر و سازگاری زیست محیطی، گزینه مناسب تری نسبت به اسید استیک محسوب می شود.

در فرآیند سنتز شیف بازها، نوع حلال نقش کلیدی در بازده و خلوص محصول نهایی دارد. متانول به عنوان یک حلال قطبی-پروتیک و نسبتاً خنثی، توانایی بالاتری در حل کردن ترکیبات قطبی نظیر دی آمینوپیریدین و پیریدوکسال هیدروکلرید دارد. در مقابل، اسید استیک می تواند با آمین ها واکنش داده و نمک تشکیل دهد، که موجب کاهش دسترسی گروه آمینی به آلدهید و در نتیجه، افت بازده واکنش می شود.

از سوی دیگر، خاصیت اسیدی ملایم اسید استیک ممکن است موجب هیدرولیز مجدد باز شیف تشکیل شده گردد و پایداری آن را کاهش دهد، در حالی که متانول چنین اثری نداشته و موجب پایداری بیشتر محصول نهایی می شود. همچنین نقطه جوش پایین تر متانول، باعث تسهیل جداسازی حلال و افزایش خلوص نهایی می گردد. این ویژگی ها موجب شده اند محصول سنتز شده در متانول با راندمان ۶۸٪ و نقطه ذوب 170°C درجه سانتی گراد به دست آید، در حالی که سنتز مشابه در اسید استیک، راندمانی معادل ۶۴٪ و نقطه ذوب 180°C درجه سانتی گراد داشت.

طیف‌های تحلیل ساختاری شامل FT-IR، $^1\text{H NMR}$ و $^{13}\text{C NMR}$ نیز به خوبی تشکیل ساختار مورد نظر را تأیید کردند. جزئیات کامل طیف‌ها در پیوست‌های (الف) تا (د) آورده شده‌اند.

۱-۳ بررسی طیفی لیگاند ۲-متیل-۴-((E))-۲-((Z))-۳-هیدروکسی-۵-هیدروکسی-متیل-۲-متیل پیریدین-۴-یل (متیلن) آمینو (پیریدین-۳-یل) ایمینو-۵-هیدروکسی-متیل (پیریدین-۳-یل) (H_2L)

۱-۱-۳ طیف FT-IR لیگاند (H_2L)

طیف FT-IR این لیگاند به صورت قرص با KBr تهیه شد. در این طیف نوارهای موجود در 2936 cm^{-1} به ارتعاشات کششی C-H sp^3 مربوط می‌شود. نوارهای جذبی 1587 cm^{-1} به ارتعاشات کششی آزومتین (C=N) مربوط است که به عنوان جذب های شاخص در تأیید تشکیل محصول قابل استفاده می‌باشند. نوارهای 3328 ، 1500 – 1400 و 1302 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی O-H ، C=C و C-O می‌باشند. همچنین پیک‌های دیگری در 1458 ، 1387 ، 1194 ، 1080 ، 1016 ، 881 و 794 دیده می‌شود (پیوست الف).

۲-۱-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند (H_2L)

در طیف $^1\text{H NMR}$ این لیگاند در حلال DMSO، پیک موجود در ناحیه $12/78\text{ ppm}$ مربوط به پروتون های O-H متصل به حلقه های آروماتیک می‌باشد. پیک موجود در ناحیه $10/42\text{ ppm}$ مربوط به پروتون های O-H متصل به گروه های CH_2 می‌باشد. در ناحیه $9/02\text{ ppm}$ پیک مربوط به گروه های CH=N با ۲ هیدروژن ظاهر شده است. پیک های چند تایی مربوط به پروتون های حلقه های آروماتیک پیریدین در ناحیه $7/8$ – $14/13\text{ ppm}$ مشاهده می‌شوند. در ناحیه $4/79$ – $5/12$ و $2/45$ به ترتیب پیک های CH_2 و CH_3 نمایان شده است (پیوست ب و ج).

۳-۱-۳ طیف $^{13}\text{C NMR}$ لیگاند (H_2L)

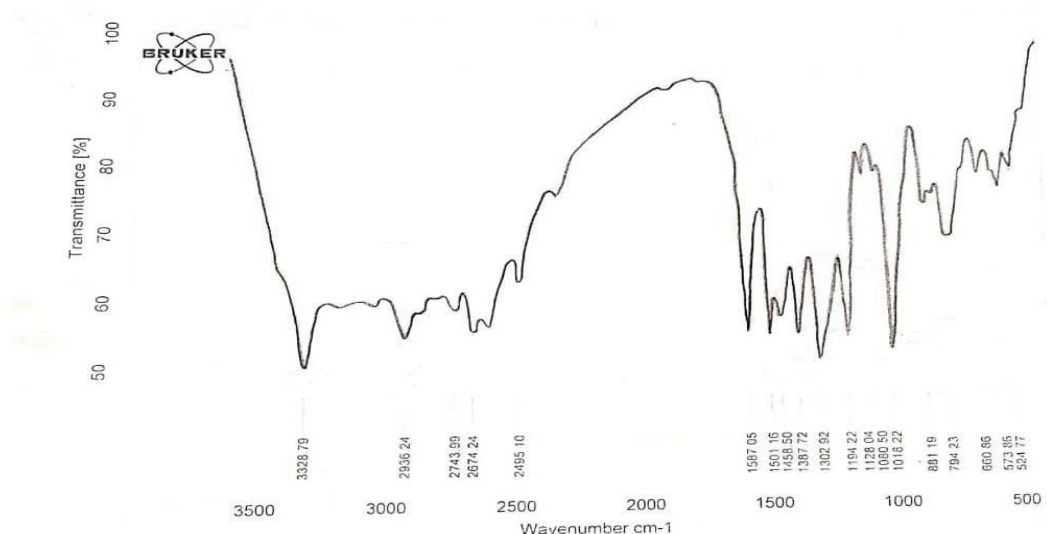
در طیف $^{13}\text{C NMR}$ این لیگاند در حلال DMSO، پیک مشاهده شده در $19/03\text{ ppm}$ مربوط به کربن CH_3 بوده و همچنین در ناحیه $57/44\text{ ppm}$ کربن های CH_2 ظاهر شده است. در این طیف جذب شاخص مربوط به کربن آزومتین C=N در ناحیه $159/06$ و پیک های مشاهده شده در $119/81$ ، $124/16$ ، $129/10$ ، $136/18$ ، $139/10$ ، $140/73$ ، $146/73$ ، $151/15$ و $152/77\text{ ppm}$ مربوط به کربن های حلقه های آروماتیک می‌باشند (پیوست د).

بر اساس یافته‌های تجربی و تحلیل‌های طیفی، می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از متانول در سنتز این لیگاند شیف باز نه تنها واکنشی تمیزتر و کارآمدتر فراهم می‌آورد، بلکه محصول نهایی با خلوص بالا و پایداری ساختاری مناسبی حاصل می‌شود.

۴. نتیجه گیری

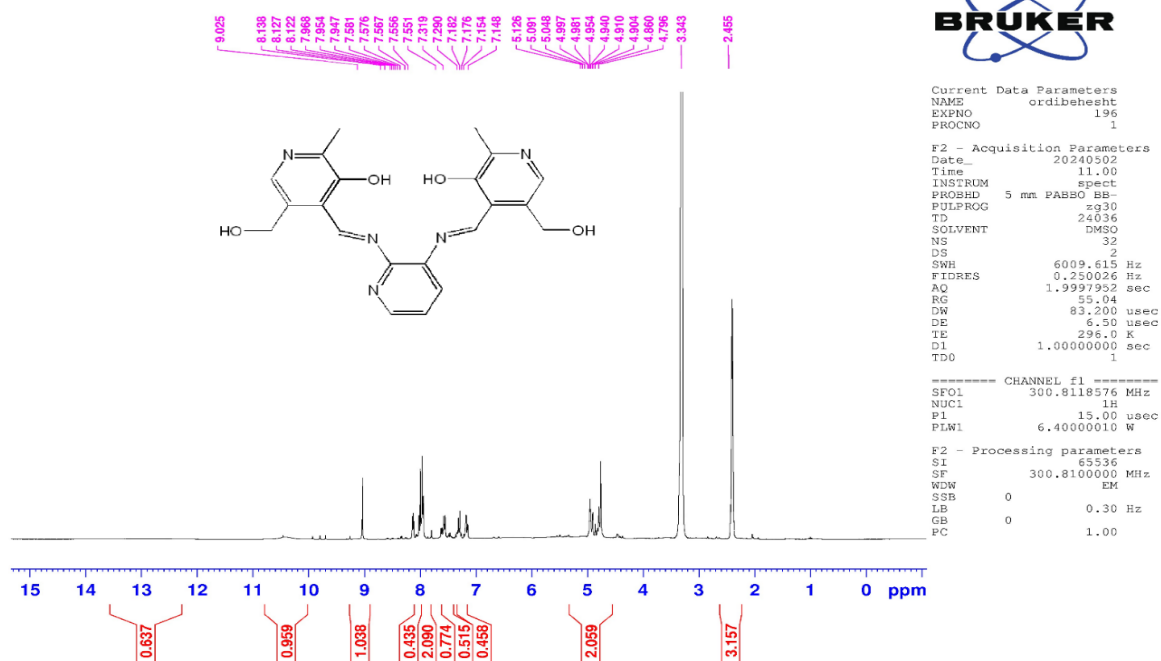
- متانول به دلیل حلالیت بهتر ترکیبات آلی، خنثی بودن محیط، جلوگیری از تشکیل نمک‌های مزاحم و تبخیر آسان‌تر، باعث افزایش بازده و خلوص محصول نهایی می‌شود.
- در مقابل، اسید استیک ممکن است با گروه‌های آمینی وارد واکنش شده و از تشکیل شیف باز جلوگیری یا آن را کند کند.
- متانول به دلیل حل‌کنندگی بهتر، خنثی بودن، تبخیر راحت‌تر و عدم مزاحمت در واکنش، معمولاً نسبت به اسید استیک برای سنتز شیف باز مناسب‌تر است. اما در موارد خاصی که بخواهند واکنش را اسیدی کنند یا برای حلالیت خاصی، ممکن است اسید استیک انتخاب شود.
- شناسایی محصول با تکنیک‌های طیف‌سنجی ساختار هدف را تأیید کرد و نشان داد که شیف باز به‌خوبی تشکیل شده است.

۵. پیوست‌ها



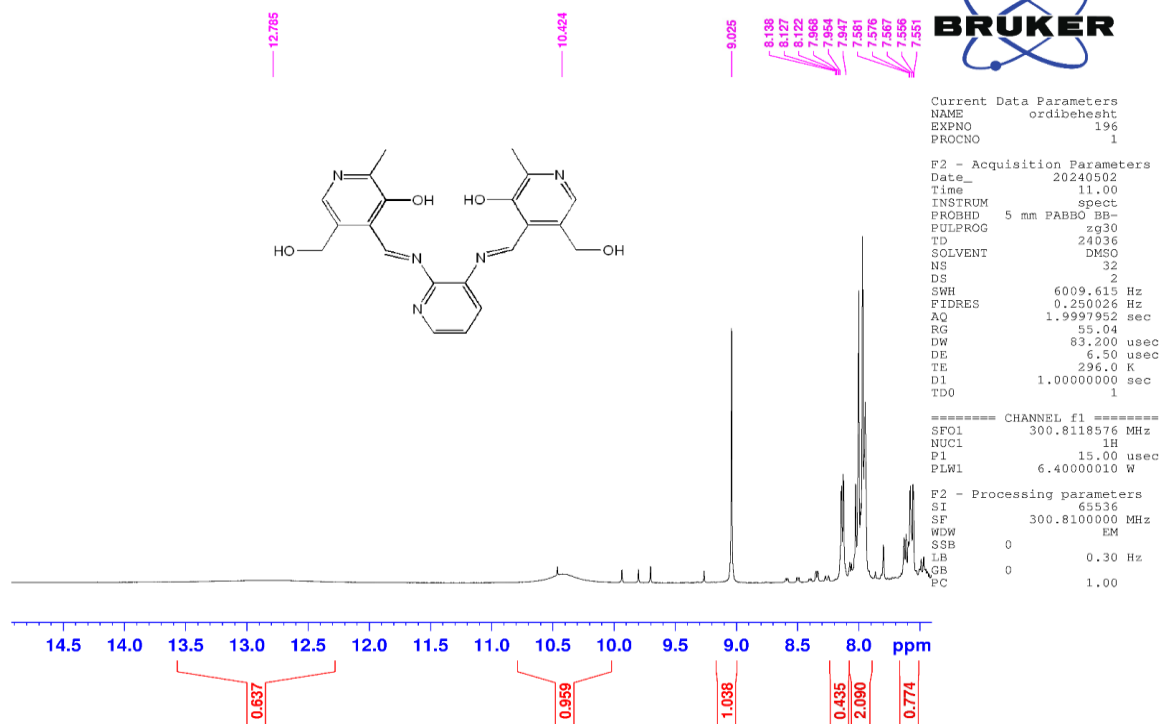
پیوست (الف): طیف IR

Dr.Allameh- code shif baz(jabbari)-

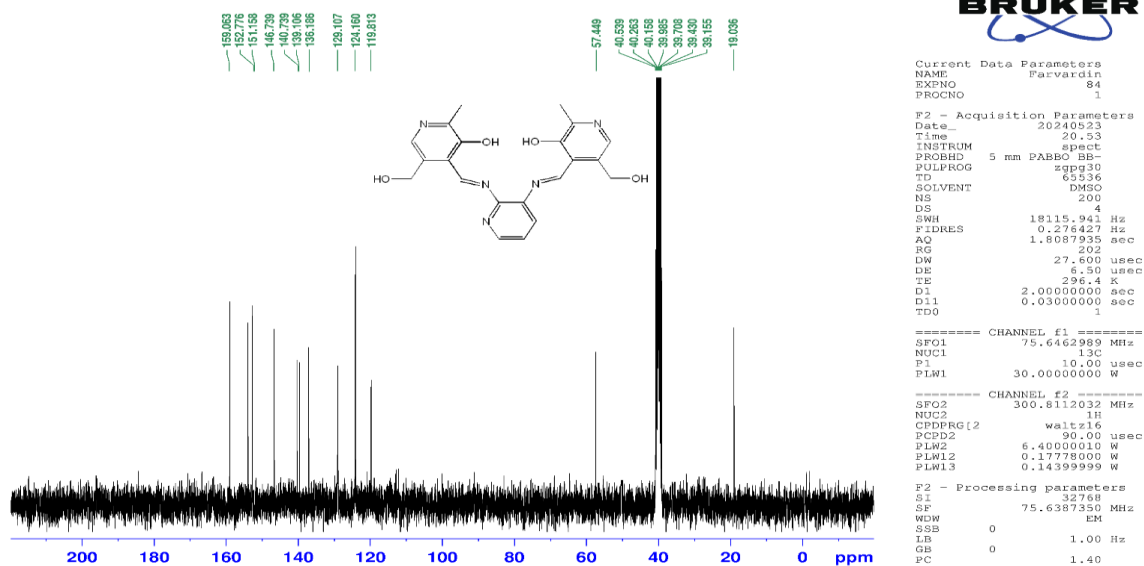


پیوست (ب): طیف ^1H NMR

Dr.Allameh- code shif baz(jabbari)-

پیوست (ج): طیف ^1H NMR

Dr.Allameh- code Mj(jabbari)-

پیوست (د): طیف ^{13}C NMR

۶. مراجع

- [1] Abdel-Latif, S, A.; Hassib, H, B.; Issa, Y, M. *Spectrochim. Acta*. 2017, 67, 950-957.
- [2] Meghdadi, S.; Amirnasr, M.; Mereiter, K.; Molaee, H.; Amiri, A.; Ghodsi, V. *Norganica Chimica Acta*. 2015, 1363, 1587-1592.
- [3] Mohamed, G, G.; Zayed, M, A.; Abdallah, S, M. *Thermal Characterization and Biological Activity Journal of Molecular Structure*. 2016, 979, 62-71
- [4] Nayak, S.; Gamez, P, P.; Kozlevčar, B.; Pevec, A, A.; Roubeau, O.; Dehnen, S. *Polyhedron*. 2017, 29, 2291-2296.
- [5] Bhargavi, G.; Rajasekharan, M, V.; Costes, J, P.; Tuchagues, J, P. *Polyhedron*. 2019, 28, 1253-1260.
- [6] Li, W.; Li, Z.; Lia, L.; Liao, D.; Jiang, Z. *Crystal structure and magnetic properties Journal of Solid State Chemistry* vol. 2017, 180, 2973-2977.
- [7] Mohamed, G, G.; Omar, M, M.; Ibrahim, A, A. *Spectrochimica Acta*. 2013, 75, 678-685.
- [8] Lee, P.; Yang, C.; Fan, D.; Vittal, J, J.; Ranford, J, D. *Polyhedron*. 2017, 22, 2781-2786.

Spectroscopic Investigation and Synthesis of the Schiff Base Derived from Pyridoxal Hydrochloride and 2,3-Diaminopyridine: Characterization and Comparison of Two different solvents in Synthesis

Maryam Jabbari¹ : Sadegh Allame*¹ , Hosein Behmadi¹

¹Department of Chemistry, Ma.C., Islamic Azad University, Mashhad, Iran

Submitted: 24 February 2025, Revised: 07 June 2025, Accepted: 28 June 2025

Abstract

In this study, a Schiff base compound was synthesized through the reaction between pyridoxal hydrochloride and 2,3-diaminopyridine. The reaction was carried out under two different conditions: first under reflux in ethanol, and second under similar conditions using acetic acid as the solvent. The reaction yield, synthesis time, and product purity were compared in both methods. The obtained compound was identified and characterized using FT-IR and ¹H-NMR spectroscopy. Finally, based on the results, the more efficient synthesis method was proposed.

Keywords: Key words : Schiff base, complex, Ligand, Chelate, Spectrum

*Corresponding author : Sadegh Allame

Address: Department of Chemistry, Mashhad Branch, Islamic Azad University, Mashhad . Iran

E-mail: 0932073174@iau.ir