

۸۷/۱/۱۰ ۵۹۹۵
۸۷/۱۲/۱۱



۱۱۰۸۴۶

۸۷/۱/۱۰۵۹۹۵

۸۷/۱۲/۱۱



دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی

سنتز و مطالعه ترمودینامیکی بازهای شیف و کمپلکس های آنها

بوسیله ی:

حفصه احمدی زاده

اساتید راهنما:

دکتر مظفر اسدی

دکتر خسرو محمدی

۱۳۸۷ / ۱۲ / ۱۵

شهریور ماه ۱۳۸۷

کتابخانه تخصصی شیمی
شهریور

۱۱۰۸۴۶



دانشگاه شیراز

بسم الله الرحمن الرحيم

سنتز و مطالعه ترمودینامیکی بازهای شیف و کمپلکس های آنها

توسط

حفصه احمدی زاده

پایان نامه

ارائه شده به دانشکده تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی
از فعالیتهای تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته

شیمی معدنی

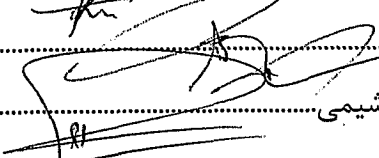
از

دانشگاه شیراز

شیراز، ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

امضاء اعضاء کمیته پایان نامه:

دکتر مظفر اسدی، استاد شیمی (رئیس کمیته و استاد راهنما)
دکتر خسرو محمدی، استادیار شیمی (استاد راهنما)
دکتر مهدی رشیدی، استاد شیمی
دکتر احمد رضا اسماعیل بیگ، استادیار شیمی


شهریورماه ۱۳۸۷

تقدیم به همراهان همیشگی ام در زندگی:

پدر و مادرم

برادرم و همسر مهربانش

همسرم و پسر محمد

سپاسگزاری

سپاس خداوندی را که بدون یاری او کارها بی نتیجه و ناتمام است. اکنون که این رساله به پایان رسیده است، لازم می دانم که از زحمات اساتید گرانقدرم جناب آقایان دکتر مظفر اسدی و دکتر خسرو محمدی که در امر راهنمایی و بررسی این اثر، صبورانه مرا یاری کردند تشکر و قدردانی نمایم. همچنین لازم می دانم که از زحمات ارزشمند جناب آقایان دکتر رشیدی، دکتر مهاجر و دکتر اسماعیل بیگ اساتید محترم گروه شیمی معدنی نیز سپاسگزاری کنم.

از جناب آقای ساجدیان و نیز سرکار خانم قاسمی به خاطر همکاری های صمیمانه شان کمال تشکر را دارم. از دوستان و همراهان همیشگی ام در آزمایشگاه تحقیقاتی دکتر اسدی به خاطر ایجاد فضایی صمیمانه سپاسگزارم.

در پایان لازم می دانم از زحمات بی شائبه و تشویق های همیشگی پدر و مادرم، برادر بزرگوارم و همسرش که در مراقبت از فرزند کوچکم مرا یاری دادند، همسر فداکار و مهربانم و پسر محمد که صبر و شکیبایی را از طفولیت آموخت، بی نهایت تشکر و قدردانی نمایم.

با تشکر

حفصه احمدی زاده

شهریور ۱۳۸۷

چکیده

سنتز و مطالعه ترمودینامیکی بازهای شیف و کمپلکس های آنها

به وسیله ی :

حفصه احمدی زاده

تعدادی لیگاند چهار دندانه باز شیف از نوع N_4 و N_2S_2 از واکنش تراکمی پیروول-۲-کربوکسالدئید و تیوفن-۲-کربوکسالدئید با آمین های مختلف مانند اتیلن دی آمین، پروپیلن دی آمین و ... در حلال متانول و با نسبت مولی ۱:۲ سنتز و به وسیله طیف سنجی 1H NMR، IR، تجزیه عنصری، طیف سنجی جرمی و ماوراءبنفش-مرئی شناسایی شدند. همچنین دو کمپلکس مونوفسفین باز شیف کبالت(III) با فرمول کلی $[Co(chel)(PBU_3)]ClO_4 \cdot H_2O$ به طوری که $chel = 1,3-propanediamine$, (1,2-phenylenediamine) است و تری بوتیل فسفین در موقعیت محوری سنتز و شناسایی شدند.

ثابت های ترمودینامیکی تشکیل لیگاندهای N_4 با $Ni(II)$ ، $Cu(II)$ و $Zn(II)$ به روش طیف سنجی در دمای $25^\circ C$ و در حلال متانول تعیین شدند.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱- بازهای شیف	۱
۱-۱-۱- نام گذاری بازهای شیف	۳
۲-۱- مروری بر تحقیقات گذشته	۵
۱-۲-۱- جنبه های عمومی کمپلکس های سالن (Salen)	۵
۱-۲-۲- معرفی کمپلکس های باز شیف	۷
۳-۲-۱- کمپلکس های کبالت (III) باز شیف تیو	۸
۳-۱- کمپلکس های باز شیف مشتق شده از پیرول-۲- کربوکسالدئید	۱۳
۱-۳-۱- تجمع خود به خودی بیس (پیرول-۲- ایل - متیلن آمین) های پل شده به وسیله زنجیرهای کربن خطی انعطاف پذیر	۱۴
۴-۱- کاربرد کمپلکس های باز شیف	۱۹
۵-۱- بررسی ترمودینامیک ترکیبات کئوردیناسیون	۱۸
۶-۱- روش های طیف سنجی	۲۰
۷-۱- اهداف این پروژه	۲۲
فصل دوم: کارهای تجربی	۲۳
۱-۲- منابع مواد شیمیایی	۲۳
۲-۲- تکنیک های دستگاهی	۲۴
۱-۲-۲- تکنیک طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته پروتون	۲۴
۲-۲-۲- طیف سنجی مرئی - ماوراء بنفش	۲۴
۳-۲-۲- طیف سنجی (IR)	۲۴
۴-۲-۲- طیف سنجی جرمی	۲۴
۵-۲-۲- آنالیز عنصری (C.H.N.)	۲۵
۶-۲-۲- نقطه ذوب	۲۵

۲۵	۳-۲- سنتز و شناسایی ترکیبات..
۲۵	۳-۲-۱- سنتز لیگاندهای باز شیف چهاردندانه
۲۵	۳-۲-۲- سنتز لیگاندهای چهاردندانه N_4
۲۸	۳-۲-۳- سنتز لیگاندهای چهاردندانه N_2S_2
۳۱	۳-۲-۴- سنتز کمپلکس های کبالت (III) پنج کئوردینه
۳۳	۴-۲- مطالعات ترمودینامیکی
۳۴	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۳۴	۳-۱- ملاحظات کلی
۳۴	۳-۲- شناسایی ترکیبات
۳۴	۳-۲-۱- طیف های ارتعاشی IR
۳۷	۳-۲-۲- طیف های 1H NMR
۴۱	۳-۲-۳- طیف های جرمی
۴۲	۳-۲-۴- آنالیز عنصری
		۳-۳- مطالعات ترمودینامیکی تشکیل کمپلکس های باز شیف با یون های Ni^{2+}
۴۳	Zn^{2+} و Cu^{2+} در حلال متانول
۴۳	۳-۳-۱- ملاحظات کلی
		۳-۳-۲- بررسی طیف الکترونی UV-Vis لیگاندهای باز شیف N_4 و کمپلکس های $Ni(II)$
۴۴	$Zn(II)$ و $Cu(II)$
۴۵	۳-۳-۳- اندازه گیری های ترمودینامیکی
۴۷	۳-۳-۴- نتیجه گیری کلی
۷۰	منابع

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- واکنش تراکمی یک ترکیب کربونیلی با آمین	۱
شکل ۱-۲- ساختار تعدادی از بازهای شیف و علایم اختصاری آنها	۳
شکل ۱-۳- ساختار عمومی کمپلکس های کبالت (II)	۸
شکل ۱-۴- سنتز لیگاند (L) و کمپلکس کبالت، $[\text{Co(L)(OH)(H}_2\text{O)}]$	۱۰
شکل ۱-۵- ساختار کمپلکس های کبالت (II)	۱۲
شکل ۱-۶- ساختار سنتز لیگاند L (a) و کمپلکس لانتانید آن (b)	۱۳
شکل ۱-۷- ساختار دی پیرین I, II	۱۴
شکل ۱-۸- روش تهیه کمپلکس دی پیرین	۱۵
شکل ۱-۹- ساختار کمپلکس های خوشه ای ساماریم	۱۷
شکل ۲-۱- ساختار لیگاند L^1	۲۶
شکل ۲-۲- ساختار لیگاند L^2	۲۶
شکل ۲-۳- ساختار لیگاند L^3	۲۷
شکل ۲-۴- ساختار لیگاند L^4	۲۷
شکل ۲-۵- ساختار لیگاند L^5	۲۸
شکل ۲-۶- ساختار لیگاند L^6	۲۹
شکل ۲-۷- ساختار لیگاند L^7	۲۹
شکل ۲-۸- ساختار لیگاند L^8	۳۰

- شکل ۲-۹- ساختار لیگاند L^9 ۳۰
- شکل ۲-۱۰- ساختار لیگاند L^{10} ۳۱
- شکل ۲-۱۱- ساختار کمپلکس پنج کئوردینه $[CoL^3(PBu_3)]^+$ ۳۲
- شکل ۲-۱۲- ساختار کمپلکس پنج کئوردینه $[CoL^4(PBu_3)]^+$ ۳۲
- شکل ۳-۱- طیف ارتعاشی IR لیگاند L^3 ۳۵
- شکل ۳-۲- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $[CoL^3PBu_3]ClO_4.H_2O$ ۳۵
- شکل ۳-۳- طیف 1H NMR لیگاند L^3 در حلال $CDCl_3$ ۳۸
- شکل ۳-۴- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $[CoL^3PBu_3]ClO_4.H_2O$ ۳۸
- شکل ۳-۵- طیف جرمی لیگاند L^1 ۴۱
- شکل ۳-۶- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^1 با $Ni^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۴۶
- شکل ۳-۷- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^1 با $Cu^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۴۸
- شکل ۳-۸- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^1 با $Zn^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۴۸
- شکل ۳-۹- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^2 با $Ni^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۴۹
- شکل ۳-۱۰- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^2 با $Cu^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۴۹
- شکل ۳-۱۱- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^2 با $Zn^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۵۰
- شکل ۳-۱۲- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^3 با $Ni^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۵۰
- شکل ۳-۱۳- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^3 با $Cu^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۵۱
- شکل ۳-۱۴- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^3 با $Zn^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۵۱
- شکل ۳-۱۵- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^4 با $Ni^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۵۲

- شکل ۳-۱۶- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^4 با $Cu^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۵۲
- شکل ۳-۱۷- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^4 با $Zn^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۵۳
- شکل ۳-۱۸- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^5 با $Ni^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۵۳
- شکل ۳-۱۹- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^5 با $Cu^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۵۴
- شکل ۳-۲۰- تغییرات الکترونی طیف لیگاند L^5 با $Zn^{(II)}$ acetate در دمای $25^\circ C$ در حلال متانول ۵۴
- شکل ۳-۲۱- طیف جرمی لیگاند L^2 ۵۵
- شکل ۳-۲۲- طیف جرمی لیگاند L^3 ۵۵
- شکل ۳-۲۳- طیف جرمی لیگاند L^4 ۵۶
- شکل ۳-۲۴- طیف جرمی لیگاند L^5 ۵۶
- شکل ۳-۲۵- طیف جرمی لیگاند L^6 ۵۷
- شکل ۳-۲۶- طیف جرمی لیگاند L^7 ۵۷
- شکل ۳-۲۷- طیف جرمی لیگاند L^8 ۵۸
- شکل ۳-۲۸- طیف جرمی لیگاند L^9 ۵۸
- شکل ۳-۲۹- طیف جرمی لیگاند L^{10} ۵۹
- شکل ۳-۳۰- طیف ارتعاشی IR لیگاند L^1 ۶۰
- شکل ۳-۳۱- طیف ارتعاشی IR لیگاند L^2 ۶۰
- شکل ۳-۳۲- طیف ارتعاشی IR لیگاند L^4 ۶۱
- شکل ۳-۳۳- طیف ارتعاشی IR کمپلکس $[CoL^4PBu_3]ClO_4.H_2O$ ۶۱
- شکل ۳-۳۴- طیف ارتعاشی IR لیگاند L^5 ۶۲
- شکل ۳-۳۵- طیف ارتعاشی IR لیگاند L^6 ۶۲
- شکل ۳-۳۶- طیف ارتعاشی IR لیگاند L^7 ۶۳
- شکل ۳-۳۷- طیف ارتعاشی IR لیگاند L^8 ۶۳

- شکل ۳-۳۸- طیف ارتعاشی IR لیگاند L^9 ۶۴
- شکل ۳-۳۹- طیف ارتعاشی IR لیگاند L^{10} ۶۴
- شکل ۳-۴۰- طیف 1H NMR لیگاند L^1 در حلال $DMSO-d_6$ ۶۵
- شکل ۳-۴۱- طیف 1H NMR لیگاند L^2 در حلال $CDCl_3$ ۶۵
- شکل ۳-۴۲- طیف 1H NMR لیگاند L^4 در حلال $DMSO-d_6$ ۶۶
- شکل ۳-۴۳- طیف 1H NMR لیگاند L^5 در حلال $CDCl_3$ ۶۶
- شکل ۳-۴۴- طیف 1H NMR لیگاند L^6 در حلال $CDCl_3$ ۶۷
- شکل ۳-۴۵- طیف 1H NMR لیگاند L^7 در حلال $CDCl_3$ ۶۷
- شکل ۳-۴۶- طیف 1H NMR لیگاند L^8 در حلال $CDCl_3$ ۶۶
- شکل ۳-۴۷- طیف 1H NMR لیگاند L^9 در حلال $DMSO-d_6$ ۶۸
- شکل ۳-۴۸- طیف 1H NMR لیگاند L^{10} در حلال $DMSO-d_6$ ۶۸
- شکل ۳-۴۹- طیف 1H NMR کمپلکس $[CoL^4(PBu_3)]ClO_4 \cdot H_2O$ در حلال $CDCl_3$ ۶۹

فهرست جدول ها

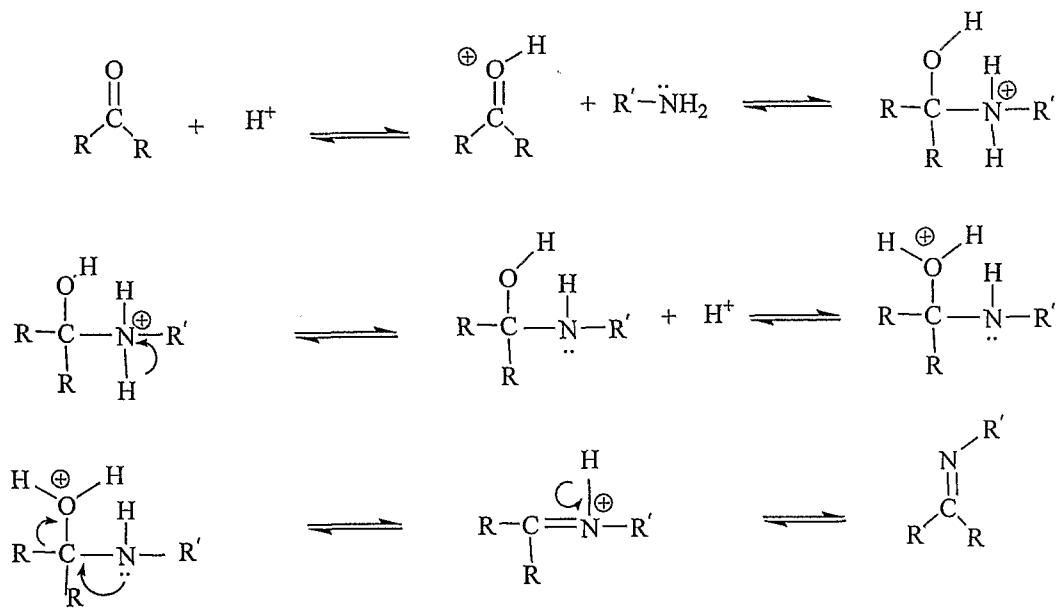
عنوان	صفحه
جدول ۱-۳- داده های طیف های ارتعاشی IR لیگاندهای باز شیف N_4 و برخی از کمپلکس های کبالت (III) آنها	۳۶
جدول ۲-۳- داده های طیف های ارتعاشی لیگاندهای باز شیف N_2S_2	۳۶
جدول ۳-۳- داده های طیفی 1H NMR لیگاندهای باز شیف N_4 و برخی از کمپلکس های کبالت (III) آنها در aCDCl_3 و $^bDMSO-d_6$	۳۹
جدول ۴-۳- داده های طیفی 1H NMR لیگاندهای باز شیف N_2S_2 در aCDCl_3 و $^bDMSO-d_6$	۴۰
جدول ۵-۳- داده های آنالیز عنصری لیگاندهای باز شیف N_4 ، N_2S_2 و برخی از کمپلکس های کبالت (III) آنها	۴۲
جدول ۶-۳- انتقالات الکترونی لیگاندهای باز شیف N_4 و کمپلکس های آنها در حلال متانول	۴۵
جدول ۷-۳- ثابت تشکیل ($\log K_f$) مربوط به لیگاندهای N_4 با یون های فلزی در دمای $25^\circ C$ در متانول	۴۶

فصل اول

مقدمه

۱-۱- بازهای شیف

بازهای شیف از طریق واکنش تراکمی بین ترکیبات کربنیلی و آمین‌های نوع اول تشکیل می‌شوند (شکل ۱-۱). اغلب، نه لزوماً، یک یون فلزی به عنوان قالب به کار برده می‌شود. گزارش‌های متعددی در مورد سنتز بازهای شیف وجود دارد. [۱-۳]



شکل ۱-۱- واکنش تراکمی یک ترکیب کربونیلی با آمین

اتم های لیگاند شونده به یون فلزی علاوه بر نیتروژن می تواند شامل اکسیژن، گوگرد، یا ترکیبی از این سه اتم باشد. لیگاندهای چهار دندانه وقتی به فلزات کئوردینه می شوند، به طور اجباری با درجه بالایی از مسطح شدن به فلزات کی لیت می شوند. اگر چه لیگاند های کی- لیت شونده مانند ¹acacen واپیچش از حالت مسطح را می پذیرند، گنجاندن یک حلقه آروماتیک از طریق قسمت کی لیت، مانند ²salen یا ³dbmen، لیگاند را سخت می کند و گرایش آن را برای مسطح بودن افزایش می دهد. [۴] کی لیت های پنج دندانه، یک اتم لیگاند محوری پنجم موجود در آمین یا ماده تشکیل دهنده کتونی دارند. اگر زنجیر به اندازه کافی انعطاف پذیر باشد، اتم لیگاند شونده پنجم می تواند به مرکز فلزی کئوردینه شود. کی لیت های پنج کئوردینه، دو آرایش فضایی متفاوت را اطراف فلز مرکزی بسته به انعطاف پذیری کی لیت و طول زنجیر بین دو اتم کئوردینه شونده اتم لیگاند پنجم قبول می کنند.

اگر زنجیر صلب باشد، کمپلکس فلز-کی لیت ساختار هرم مربعی خواهد داشت. اگر کی لیت به اندازه کافی انعطاف پذیر باشد، آرایش فضایی حاصله دو هرمی مثلثی خواهد بود. در تمام این موارد، کی لیت های چهار یا پنج دندانه، وقتی که بسته می شوند دو بار منفی حمل می کنند، در نتیجه کمپلکس های M^{2+} حاصل شده خنثی هستند.

کمپلکس های فلزی باز شیف سالن به وسیله تراکم سالیسیل آلدهید و اتیلن دی آمین با نمک های فلزی مختلف با روش تک ظرفی (One pot) سنتز می شوند. اغلب فراورده ها جامد با رنگ روشن هستند، که رنگ آن ها بستگی به فلز دارد. روش دیگر اینکه ابتدا لیگاند آلی سالن تهیه شده و سپس کمپلکس آن با نمک فلزی مورد نظر سنتز می شود. روش استاندارد برای تهیه لیگاند که هنوز متداول است، تراکم سالیسیل آلدهید یا مشتقات آن با اتیلن دی آمین یا مشتقات آن در حلال الکل، مانند اتانول یا متانول می باشد. [۵ و ۶]

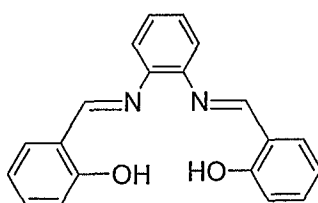
واکنش کمپلکس شدن با نمک فلزی معمولاً در حلال الکل انجام می شود، مگر اینکه واکنش پذیری واکنش گر ها یا فراورده ها مانع از آن شود. کمپلکس های سالن با فلزات گروه اصلی به طور ویژه ای به رطوبت و هوا حساس هستند و باید به طور مناسبی کنترل شوند. اتمسفر بی اثر و حلال های مناسبی مانند THF بدون آب یا تولوئن می توانند استفاده شوند. [۷] مقادیر لیگاند و نمک فلزی مورد نظر ممکن است هم ارز باشند، یا نمک فلزی می تواند با مقادیر اضافی استفاده شود. وقتی که کمپلکس مورد نظر در حلال های آلی قابل حل باشد، مقدار اضافی نمک فلزی استفاده شده تا واکنش به سمت کامل شدن برود و مقدار باقیمانده نمک به وسیله شستشو با آب برطرف می شود. نمک های اضافی همچنین از طریق تکنیک های کروماتوگرافی زوده می شود. کمپلکس های فلزی به وسیله کریستال سازی

1. N,N'-bis(acetylaceton)ethylenediamine
2. N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamine
3. N,N'-bis(dibenzoylmethane)ethylenediamine

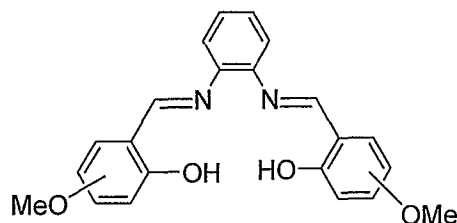
دوباره نیز خالص می شوند، و گاهی اوقات به وسیله کروماتوگرافی ستونی مگر اینکه به راحتی تخریب شوند. اغلب این کمپلکس ها جامداتی بسیار رنگی هستند، که رنگ آن ها بستگی به یون فلز مرکزی دارد. کمپلکس های فلزات واسطه با لیگاندهای سالن به طور ویژه رنگ هایی مانند سبز، قهوه ای، قهوه ای متمایل به سیاه، بنفش تیره، قرمز و نارنجی - قهوه ای دارند. کمپلکس های نیتانیم، زیرکونیم و روی معمولاً رنگ های روشن دارند، وقتی که این کمپلکس ها با فلزات گروه اصلی باشند معمولاً زرد هستند. [۸]

۱-۱-۱- نام گذاری بازهای شیف

ترکیبات باز شیف عموماً به مخفف خود ارجاع داده می شوند. این علائم اختصاری ترکیبی ازکتون و آلدئید ماده تشکیل دهنده جسم جدید می باشند. به طور مثال ترکیب bis(acetylaceton)ethylenediamine، به صورت acacen و ترکیب N,N'-bis(salicylidene)ethylenediamine به صورت Salen بیان می شوند. اگر در ترکیب باز شیف گروههایی استخلاف شده باشند، گروه استخلاف شده قبل از علامت اختصاری می آید؛ به عنوان مثال، N,N'-bis(3-methoxysalicylidene)ethylenediamine به صورت 3-MeOSalen ذکر می شود. تعدادی از بازهای شیف و علائم اختصاری آن ها در شکل (۲-۱) لیست شده اند. [۹-۱۷]

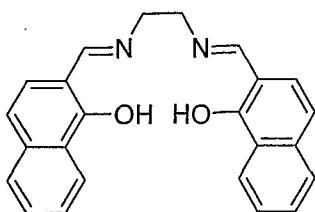


N,N'-bis(salicylidene)-1,2-phenylenediamine, (SalophenH₂)

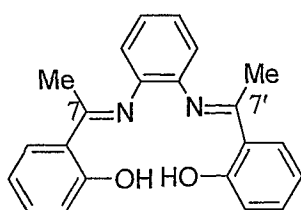


N,N'-bis(A-methoxysalicylidene)-1,2-phenylenediamine,
(A-MeOSalophenH₂), A= 3, 4 and 5

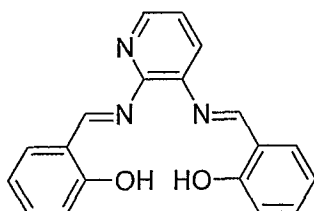
شکل ۱-۲- ساختار تعدادی از بازهای شیف و علایم اختصاری آن ها



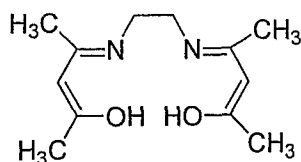
N,N' -bis(1-hydroxy-2-naphtalidene)ethylenediamine,
(H₂napen)



N,N' -bis(*o*-hydroxyacetophenone)-*o*-phenylenediamine,
(H₂Saloph) or (7,7'-MeSalophH₂)



N,N' -bis(Salicylidene)-2,3-diaminopyridine,
(H₂Salpyr)



Bis(acetylaceton)ethylenediamine, (BAE)
ادامه شکل (۱-۲)

۲-۱- مروری بر تحقیقات گذشته

۱-۲-۱- جنبه های عمومی کمپلکس های سالن (Salen)

کمپلکس های از نوع سالن یک دسته بنیادی از ترکیبات در شیمی کئوردیناسیون هستند که از سال ۱۹۳۳ شناخته شده اند. [۱۸] این کمپلکس ها به طور گسترده ای مطالعه شده اند و تاکنون بالغ بر ۲۵۰۰ نوع از آن ها سنتز شده اند. [۱۹] توجه به کمپلکس های سالن در سال ۱۹۰۰ شدت گرفت، هنگامی که گروه های جاکوبسن [۲۰] (Jacobsen) و کاتسوکی [۲۱] (Katsuki) کمپلکس های فعال نوری $Mn(Salen)$ را برای اپوکسید کردن انتخابی آلکن ها کشف کردند. از آن زمان تاکنون، بازهای شیف نقش های بسیار مناسبی داشته اند. [۲۲] برای مثال:

(الف) باز های شیف می توانند به وسیله تراکم خود به خودی ساده فرمیل یا کتو مناسب یا پیشساز آمین اولیه به دست آیند. فرایندهای تراکم خود به خودی چندگانه منجر به افزایش تشکیل کمپلکس مسطح یا ترکیبات سه بعدی در یک مرحله می شود.

(ب) ترکیبات بازشیف می توانند دارای گروه های دهنده اضافی باشند (O و S و P و غیره) و این موجب می شود که آنها کاندیداهای خوبی برای کمپلکس شدن یون فلزی و یا شبیه سازی سیستم های بیولوژیکی باشند.

(پ) ترکیبات باز شیف با روش قالب سازی (Template) نیز تهیه می شوند؛ در این روش کمپلکس های طراحی شده مستقیماً سنتز می شوند. مضافاً این کمپلکس ها وقتی که با نمک های فلزی مختلف واکنش داده شوند؛ می توانند دستخوش واکنش های انتقال فلز از محیط به لیگاند شوند. این روش سنتزی اجازه تشکیل کمپلکس های دیگر را نمی دهد. واکنش های قالب سازی و انتقال فلز اغلب کمپلکس های طراحی شده با بازدهی بالا و خلوص رضایت بخشی می باشند.

(ت) بازهای شیف می توانند به وسیله اتصال گروه های مناسب در زنجیرهای آلیفاتیک و یا آروماتیک فرمیل یا کتو و پیشسازهای آمینی قابل استفاده باشند.

(ث) بازهای شیف می توانند واکنش های تفکیک کمپلکس کاهشی را وقتی که با کاهنده های مناسب واکنش می دهند، افزایش دهند که نتیجه آن تشکیل مشتقات پلی آمین مربوطه با حساسیت کمتر نسبت به آبکافت و انعطاف پذیری بیشتر می باشد. این ترکیبات کاهش یافته دارای گروه های NH هستند که می توانند بیشتر در پیشسازهای سنتزی قابل استفاده باشند.

(ج) استفاده از بازهای شیف ویژه ای می تواند کمپلکس شدن غیر متعارف را ارائه دهد؛ در این مورد مشتقات مارپیچی با مشتقات ایمینی شامل زنجیرهای مناسب و یا مجموعه دهنده های مناسب به دست آمده اند.

(چ) بازهای شیف می توانند به یک نگهدارنده مناسب مانند سیلیکا پیوند شوند تا کاتالیزورهای تغییر یافته و یا اصلاح شده و یا سطوح تغییر یافته تهیه شوند.

(ح) بازهای شیف لیگاندهای بسیار خوبی برای یون فلزی ویژه ای هستند (به عنوان مثال اترهای تاجی، تیواترهای ماکروسیکل، مشتقات پلی آزا و غیره).

روش های قدیمی برای اکسایش سوپستراهای آلی شامل استفاده از مقادیر استوکیومتری ترکیبات فلزی با ظرفیت بالا، مانند CrO_3 می باشد. متأسفانه این نوع واکنش ها مقادیر زیاد مواد زاید سمی تولید می کند و این روش به دلیل مشکلات زیست محیطی کمتر مورد توجه است. [۲۳] اکسایش کاتالیزوری ترکیبات آلی با اکسید کننده هایی مثل دی اکسیژن و هیدروژن پراکسید از نظر اقتصادی نسبت به روش های سنتی کمتر مقرون به صرفه است و امروزه یک واکنش مهم در پژوهش های آزمایشگاهی و صنعتی می باشد. [۲۴ و ۲۵]

اکسایش ترکیبات آلی با استفاده از کمپلکس های سالن به طور گسترده ای مطالعه شده است. در حقیقت، اپوکسید کردن نامتقارن آلکن ها به مرحله ای رسیده است که در روش های صنعتی در مقیاس چند تنی برای تهیه باز دارنده HIV پروتئاز ایندیناویر (HIV protease inhibitor indinavir) استفاده می شود. [۲۶ و ۲۷]

اکسایش فنل ها یک واکنش مهم می باشد به علت این که بنزوکوبینون ها که مواد شروع کننده مهمی برای ترکیبات مختلف، از جمله داروها هستند، از این واکنش تهیه می شوند. فنل ها همچنین می توانند اکسید شوند تا مواد پلی مری مانند پلی (۱ و ۴- فنیلن اکسید) های بلورین با بازدهی بالا تهیه شوند. [۲۸] اکسایش الکل های بنزلی در تولید مواد شیمیایی مناسب مهم است. ترکیبات کربونیل تولید شده اغلب به طور چشم گیری آلدئیدها هستند، که در مقادیر زیاد به عنوان طعم دهنده ها، عطرها و خوش بو کننده ها و داروها، یا در سنتز فرآورده های فوق الذکر استفاده می شوند.

اکسایش کاتالیزوری لیگنین (lignin)، روشی برای تهیه مواد شیمیایی مثل وانیلین می باشد. هرچند که این روش ها هنوز از نظر اقتصادی عملی نیستند. اکسایش کاتالیزوری لیگنین همچنین می تواند خمیر سفید کننده کاغذ را تولید کند که از نظر زیست محیطی بسیار با ارزش است. مطالعه ترکیبات الگو ما را به درک بهتر واکنش های اکسایش قادر می سازد و به دست آوردن کاتالیزورهای مؤثر کلید پیشرفت این استراتژی ها هستند.

ترکیبات بازهای شیف مشتق شده از پیریدوکسال و آمینواسیدها از دیدگاه بیولوژیکی بسیار مورد توجه هستند. [۲۹] کمپلکس های فلزات واسطه این لیگاندها نیز مهم هستند. بازهای شیف پلی مری ویژه ای که فعالیت ضد سرطانی دارند گزارش شده اند. [۳۰]

بازهای شیف بالاترین درجه آبکافت در $\text{pH} = 5$ دارند و همچنین حداکثر حلالیت را در این pH از خود نشان می دهند. فعالیت ضد سرطانی این بازها نسبت به تومورهای استیک (acetic) به طور قابل ملاحظه ای با افزودن مقدار ناچیز در حلالیت آب افزایش می یابد. نقش

مهم دیگر ساختار باز شیف در انتقال پذیری است. [۳۱] ترانس مینازها در میتوکندری و یاخته سلول های یوکاریوت یافت می شوند. همه ترانس مینازها گروه مصنوعی یکسانی دارند، به عنوان مثال، پیریدوکسال فسفات، که به صورت غیر کووالانسی به پروتئین آنزیم پیوند یافته است.

عناصر فلزی ویژه ای بدون عملکرد ارگانسیم زنده وجود دارند که باور نکردنی هستند. این عناصر فلزی، "فلزات حیات" نامیده می شوند. چهار عضو این جزیره عبارتند از K، Mg، Na و Ca. همچنین فلزات واسطه V، Cr، Mn، Fe، Co، Ni، Cu و Zn نیز حیاتی هستند. [۳۲] این عناصر به مقدار ناچیز و فوق ناچیز در موجودات زنده وجود دارند که نقش حیاتی را در سطوح ملکولی در سیستم های زنده دارند. این عناصر واسطه برای تشکیل کمپلکس های باز شیف شناخته شده اند.

فعالیت فلزات زیستی از طریق دستیابی به کمپلکس ها با لیگاندهای زیستی متفاوت کشف شده است و خصوصیات ترمودینامیکی و سینتیکی کمپلکس ها رفتار بیولوژیکی را کنترل می کند. [۳۲]

۱-۲-۲- معرفی کمپلکس های باز شیف

کمپلکس های فلزات واسطه با لیگاندهای باز شیف به علت کاربردهای متنوع از نظر عملی بسیار مورد توجه هستند. [۳۳-۳۷] بعضی از این کمپلکس ها قادرند به طور برگشت پذیر با اکسیژن پیوند برقرار کنند، که الگوهای ساده شده در مطالعه تثبیت دی اکسیژن به وسیله انتقال دهنده های طبیعی می باشند، به علت اینکه اکسایش بیولوژیکی مشابه را انجام می دهند. یون های Co(II) ترکیبات کئوردینه شده بازهای شیف، ساختار هندسی مسطح مربعی، تشکیل می دهند که قادرند پیوند با اکسیژن ملکولی برقرار کنند. [۳۸-۴۰] طبق این اصل، کمپلکس های کی لیت کبالت در واکنش های اکسایش کاتالیزوری انتخابی با استفاده از اکسیژن ملکولی به عنوان الگو برای اکسیژنازها یا مونو و دی-اکسیژنازها بسیار مفید هستند. ترکیبات کمپلکس کبالت با بازهای شیف، اکسایش فنل ها، الکل ها، فلاونیدها، نیتروآلکان ها و هیدرازین ها را کاتالیز می کنند. [۴۱-۴۳]

تعدادی کمپلکس کبالت تترا هالوژن دی متیل با فرمول کلی که در شکل (۱-۳) نشان داده شده سنتز شده و در سال ۲۰۰۷ گزارش شده اند. [۴۴]