





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس‌های باز شیف دی‌برمو بنزیل و دی‌اتیلن تری آمین

دانشجو: غلامحسین رحمانیان

استاد راهنما:

دکتر اسماعیل سلیمانی

استاد مشاور:

دکتر سید علی نقی طاهری

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۰

تقدیم

به آشنای غریب لحظه‌های انتظار

حضرت ولی عصر (عج)

به روح پاک مادر مهربانم که

صبور و فداکار بود.

به پدر عزیزم که

خستگی ناپذیر و همواره پشتیبان من است.

به همسر ایثارگرم که

راهنمایی‌ها، تشویق‌ها، دلسوزی‌ها و دعاها و فداکاری‌هایش همواره موجب

دلگرمی من بوده است و خواهد بود.

به فرزندان دلبندم علی و محمدصادق که

دوری مرا تحمل کردند.

... همه‌ی آن‌ها را دوست دارم.

تشکر و قدردانی

سر بر آستان جلال پروردگار یکتا می‌سایم که دیگر بار توفیق آموختن دانشی هر چند اندک را روزیم فرمود، کردگار یکتایی که ذات بی‌کرانش آکنده‌ی علم و دانش است و چه با سخاوت از این خوان گسترده و پر نعمت، بشر را موهبتی شگرف ارزانی داشت. از او می‌خواهم تا مرا شایستگی دهد در باقی‌مانده‌ی زندگی، سزاوار دانش فزون‌تر باشم، آموخته‌هایم بی‌سود و بی‌نتیجه نباشد و بتوانم به یاری علمی که فراگرفته‌ام، برای هم‌نوعان خود مفید باشم.

در کمال تواضع و فروتنی منت اساتید فرزانه و بزرگواری را به دوش می‌کشم که راهی نو پیش رویم گشودند و به ماورای ندانسته‌هایم رهنمون شدند. بر خود لازم می‌دانم از همه‌ی آن‌ها سپاسگزاری کنم. از استاد راهنمای ارجمندم آقای دکتر *اسماعیل سلیمانی* که در مراحل مختلف این تحقیق مرا یاری رساندند و سایه به سایه قدم‌های ناتوانم را توان بخشیدند، بسیار سپاسگزارم.

از زحمات استاد گرامی آقای دکتر *سید علی‌نقی طاهری* که به عنوان استاد مشاور پشتیبان من بودند، کمال تشکر را دارم.

از اساتید بزرگوار آقایان دکتر *بهرام بهرامیان* و دکتر *حسین نصر اصفهانی* که زحمت داوری پژوهش را بر عهده داشتند و با دقت این پایان‌نامه را مطالعه و رفع اشکال نمودند، صمیمانه تقدیر و تشکر می‌کنم. از آقای دکتر *ناصر گودرزی*، نماینده‌ی محترم تحصیلات تکمیلی در بررسی پایان‌نامه، سپاسگزارم. از سایر اساتید محترم دانشکده‌ی شیمی که از محضرشان علم آموختم و در طول پایان‌نامه از همفکری‌هایشان استفاده کردم، تشکر می‌نمایم.

از کلیه کارکنان خوش‌برخورد دانشکده‌ی شیمی بخصوص سرکار خانم *جعفری*، بسیار سپاسگزارم. از کارشناسان محترم آزمایشگاه آقایان *وحید کلی*، *مؤمنی* و *مرحوم قربانیان* و سرکار خانم *برنجی* به خاطر همکاری‌های خیلی خوبشان، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

در پایان از تمامی دوستان و جوانان مؤمن و پرنشاطی که مرا در این مدت تحمل کردند و همیشه به یادشان خواهم بود و مهربانی‌های آن‌ها در خاطر من خواهد ماند، بخصوص آقای *سید هادی نوری* و سایر دوستانی که ذکر نام یکایک آن‌ها میسر نیست، نهایت تشکر و قدردانی را دارم و موفقیت و کامرانی آن‌ها را از خداوند متعال خواستارم.

تعهد نامه

اینجانب غلامحسین رحمانیان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس‌های باز شیف دی‌برمو بنزیل و دی‌اتیلن تری آمین تحت راهنمایی دکتر اسماعیل سلیمانی متعهد می‌شوم :

- 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 تا کنون 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 می‌باشد 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 بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- 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، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

با توجه به خواص متنوع بازهای شیف و کمپلکس‌های حاصل از آن‌ها و نیز کاربردهای آن‌ها در فعالیت‌های بیولوژیکی و کاتالیزگری، سنتز لیگاندهای درشت حلقه باز شیف حاصل از واکنش تراکمی ۴،۴-دی‌برومو بنزیل با آمین‌های دی‌اتیلن تری‌آمین و ۲،۲-دی‌متیل پروپیلن دی‌آمین انجام شد و کمپلکس‌های مربوطه با یون‌های دو ظرفیتی از یون‌های دو ظرفیتی عناصر واسطه‌ی منگنز، آهن، کبالت، نیکل، مس، روی و کادمیم تهیه گردیدند.

در این پروژه ابتدا لیگاندهای باز شیف هگزآزا تتراکیس (۴-برومو فنیلن) تتراان سیکلواکتادکان (L^1) و تتراآزا تتراکیس (۴-برومو فنیلن) تتراان سیکلوتتراادکان (L^2) سنتز شدند، سپس کمپلکس‌های مربوطه با استفاده از روش تراکم هم‌زمانی، تهیه گردیدند.

لیگاندهای باز شیف و کمپلکس‌های آن‌ها با روش‌های تجزیه عنصری، جذب اتمی، ICP و طیف بینی‌های IR، $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، UV-Vis، جرمی و نیز هدایت سنجی و تجزیه حرارتی شناسایی و مورد مطالعه قرار گرفتند.

هر دو لیگاند بصورت چهاردندانه مسطح عمل کرده و از طریق اتم‌های نیتروژن به یون‌های فلزی متصل شده و به همراه دو آنیون کلرید ساختار اکتاهدرال ایجاد کرده‌اند.

کلمات کلیدی: باز شیف، لیگاندهای درشت حلقه، تراکم هم‌زمانی، ۴،۴-دی‌برومو بنزیل،

دی‌اتیلن تری‌آمین و ۲،۲-دی‌متیل پروپیلن دی‌آمین

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

1. E. Soleimani, G. H. Rahmanian, A. N. Taheri, **Preparation and characterization of Schiff base complexes derived from dibromobenzil and diethylenetriamine**, *15th Iranian Chemistry Congress (ICC 2011)*, 4-6 September **2011**, Bu-Ali Sina University, Hamedan, Iran

2. E. Soleimani, G. H. Rahmanian, H. Noori, **Synthesis and characterization of Schiff base complexes derived from dibromobenzyl and dimethylpropylenediamine**, *13th Iranian Inorganic Chemistry Conference*, 7-8 September **2011**, Razi University, Kermanshah, Iran

فهرست مطالب

عنوان

صفحه

فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱ ترکیبات کئوردیناسیون
۳	۲-۱ لیگاندهای باز شیف
۴	۳-۱ لیگاندهای باز شیف درشت حلقه
۶	۴-۱ انواع لیگاندهای باز شیف
۷	۵-۱ انواع سنتزهای باز شیف
۱۰	۶-۱ کمپلکس‌های باز شیف
۱۱	۷-۱ سنتز کمپلکس‌های باز شیف
۱۸	۸-۱ کاربردهای بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها
۲۰	۱-۸-۱ فعالیت‌های کاتالیزگری بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها
۲۲	۲-۸-۱ بازهای شیف دی‌تیو کربازات و کمپلکس‌های آن‌ها
۲۲	۳-۸-۱ کمپلکس‌های فلزی باز شیف آمینواسیدی
۲۳	۴-۸-۱ استفاده از بازهای شیف در جلوگیری از خوردگی فلزات
۲۴	۵-۸-۱ استفاده از بازهای شیف به عنوان دارو
۲۵	۶-۸-۱ کاربردهای بازهای شیف در دیگر موارد خاص

فصل دوم: بخش تجربی

۳۶	۱-۲ مقدمه
۳۶	۲-۲ مواد اولیه
۳۶	۱-۲-۲ حلال‌های مورد استفاده
۳۷	۲-۲-۲ دیگر مواد شیمیایی لازم
۳۸	۳-۲ دستگاه‌های مورد استفاده
۴۰	۴-۲ تهیه لیگاند هگزآزا تتراکس (۴-بروموفیلین) تتراان سیکلواکتادکان (L^1) و کمپلکس‌های آن
۴۰	۱-۴-۲ تهیه لیگاند L^1
۴۰	۲-۴-۲ تهیه کمپلکس $Mn-L^1$
۴۱	۳-۴-۲ تهیه کمپلکس $Fe-L^1$
۴۲	۴-۴-۲ تهیه کمپلکس $Co-L^1$
۴۳	۵-۴-۲ تهیه کمپلکس $Ni-L^1$
۴۴	۶-۴-۲ تهیه کمپلکس $Cu-L^1$
۴۴	۷-۴-۲ تهیه کمپلکس $Zn-L^1$
۴۵	۸-۴-۲ تهیه کمپلکس $Cd-L^1$
۴۶	۵-۲ تهیه لیگاند تتراآزا تتراکس (۴-بروموفیلین) تتراان سیکلوتتراادکان (L^2) و کمپلکس‌های آن
۴۶	۱-۵-۲ تهیه لیگاند L^2
۴۶	۲-۵-۲ تهیه کمپلکس $Mn-L^2$
۴۷	۳-۵-۲ تهیه کمپلکس $Fe-L^2$
۴۸	۴-۵-۲ تهیه کمپلکس $Co-L^2$

۴۸	Ni-L ² تهیه کمپلکس
۴۹	Cu-L ² تهیه کمپلکس
۴۹	Zn-L ² تهیه کمپلکس
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری	
۵۲	۱-۳ مقدمه
۵۳	۲-۳ بررسی و شناسایی لیگاند L ¹
۵۳	۱-۲-۳ واکنش تهیه لیگاند L ¹
۵۳	۲-۲-۳ شواهد تشکیل لیگاند L ¹
۶۶	۳-۳ بررسی و شناسایی کمپلکس‌های لیگاند L ¹ با فلزات واسطه
۶۶	۱-۳-۳ Mn-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۷۰	۲-۳-۳ Fe-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۷۳	۳-۳-۳ Co-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۷۷	۴-۳-۳ Ni-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۸۱	۵-۳-۳ Cu-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۸۴	۶-۳-۳ Zn-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۸۷	۷-۳-۳ Cd-L ¹ بررسی و شناسایی کمپلکس
۹۰	۴-۳ بررسی و شناسایی لیگاند L ²
۹۰	۱-۴-۳ واکنش تهیه لیگاند L ²
۹۰	۲-۴-۳ شواهد تشکیل لیگاند L ²
۹۷	۵-۳ بررسی و شناسایی کمپلکس‌های لیگاند L ² با فلزات واسطه
۹۷	۱-۵-۳ Mn-L ² بررسی و شناسایی کمپلکس
۱۰۱	۲-۵-۳ Fe-L ² بررسی و شناسایی کمپلکس
۱۰۴	۳-۵-۳ Co-L ² بررسی و شناسایی کمپلکس
۱۰۷	۴-۵-۳ Ni-L ² بررسی و شناسایی کمپلکس
۱۱۰	۵-۵-۳ Cu-L ² بررسی و شناسایی کمپلکس
۱۱۳	۶-۵-۳ Zn-L ² بررسی و شناسایی کمپلکس
۱۱۶	۶-۳ آینده نگری
۱۱۷	مراجع

فهرست شکل‌ها

عنوان

صفحه

فصل اول: مقدمه

- شکل ۱-۱ مکانیسم واکنش تراکمی ترکیبات کربونیل‌دار با آمین‌ها ۳
- شکل ۲-۱ ساختار تعدادی از درشت‌حلقه‌های سخت ۴
- شکل ۳-۱ محصول‌های تراکم ترکیبات دی‌کربونیل با دی‌آمین‌ها ۵
- شکل ۴-۱ انواع لیگاندهای باز شیف ۷
- شکل ۵-۱ تهیه یک نوع لیگاند باز شیف از بنزیل ۸
- شکل ۶-۱ تهیه باز شیف با استفاده از مایکروویو ۸
- شکل ۷-۱ سنتز دی‌آمین AABA ۱۰
- شکل ۸-۱ نمونه‌ای از سنتز کمپلکس‌ها (الف) روش مستقیم (ب) روش تراکم هم‌زمانی ۱۲
- شکل ۹-۱ نمونه‌ای از سنتز کمپلکس به روش‌های الکتروشیمیایی و شیمیایی ۱۴
- شکل ۱۰-۱ نمونه‌ای از سنتز به روش تراکم هم‌زمانی کاتیونی ۱۵
- شکل ۱۱-۱ سه نمونه کمپلکس‌های دوهسته‌ای مس ۱۶
- شکل ۱۲-۱ سنتز بازهای شیف متقارن و نامتقارن ۱۷
- شکل ۱۳-۱ سنتز کمپلکس‌ها به روش تراکم هم‌زمانی آنیونی ۱۷
- شکل ۱۴-۱ مثال‌هایی از بازهای شیف طبیعی و غیرطبیعی با فعالیت بیولوژیکی ۱۹
- شکل ۱۵-۱ نمونه‌ای از کمپلکس‌های پروتئینی با یونهای فلزی منگنز، کبالت و روی ۲۳
- شکل ۱۶-۱ ساختارهای شیمیایی برخی بازدارنده‌های باز شیف ۲۴
- شکل ۱۷-۱ نمونه‌ای از بازهای شیف بر پایه کومارین با خواص دارویی ۲۴
- شکل ۱۸-۱ کاتالیزگر ژاکوبسن ۲۷
- شکل ۱۹-۱ کمپلکس‌های Cd(II) با دو مولکول آمینواتیل دارای بازوهای آویزان با بخش‌های هگزآمین‌ها و ۲، ۶-دی‌استیل-پیریدین ۲۷
- شکل ۲۰-۱ ساختار کمپلکس باز شیف سالیسیلیدنی ۲۹
- شکل ۲۱-۱ ساختار کمپلکس باز شیف از روی ۲۹
- شکل ۲۲-۱ ساختار مولکولی محصول نوری پذیرنده و دهنده ۳۴

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- شکل ۱-۳ واکنش تهیه لیگاند L^1 ۵۳
- شکل ۲-۳ طیف IR ۴ و ۴-دی‌برومو بنزیل ۵۵
- شکل ۳-۳ طیف IR لیگاند L^1 ۵۶
- شکل ۴-۳ انواع پروتون‌ها و کربن‌ها در طیف‌های NMR لیگاند L^1 ۵۷
- شکل ۵-۳ طیف 1H -NMR لیگاند L^1 ۵۸
- شکل ۶-۳ طیف 1H -NMR گسترده لیگاند L^1 ۵۹
- شکل ۷-۳ طیف ^{13}C -NMR لیگاند L^1 ۶۱
- شکل ۸-۳ طیف UV لیگاند L^1 در حلال DMSO ۶۲
- شکل ۹-۳ الگوی شکافتگی طیف جرم لیگاند L^1 ۶۳
- شکل ۱۰-۳ طیف جرم لیگاند L^1 ۶۴

۶۵	شکل ۱۱-۳ نمودار TG-DTA لیگاند L^1
۶۶	شکل ۱۲-۳ واکنش تراکم همزمانی تهیه کمپلکس‌های لیگاند L^1
۶۸	شکل ۱۳-۳ طیف IR کمپلکس $Mn-L^1$
۶۹	شکل ۱۴-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Mn-L^1$
۷۱	شکل ۱۵-۳ طیف IR کمپلکس $Fe-L^1$
۷۲	شکل ۱۶-۳ طیف UV کمپلکس $Fe-L^1$
۷۴	شکل ۱۷-۳ طیف IR کمپلکس $Co-L^1$
۷۵	شکل ۱۸-۳ طیف UV کمپلکس $Co-L^1$
۷۶	شکل ۱۹-۳ نمودار TG-DTA کمپلکس $Co-L^1$
۷۹	شکل ۲۰-۳ طیف IR کمپلکس $Ni-L^1$
۸۰	شکل ۲۱-۳ طیف UV کمپلکس $Ni-L^1$
۸۲	شکل ۲۲-۳ طیف IR کمپلکس $Cu-L^1$
۸۳	شکل ۲۳-۳ طیف UV کمپلکس $Cu-L^1$
۸۵	شکل ۲۴-۳ طیف IR کمپلکس $Zn-L^1$
۸۶	شکل ۲۵-۳ طیف UV کمپلکس $Zn-L^1$
۸۸	شکل ۲۶-۳ طیف IR کمپلکس $Cd-L^1$
۸۹	شکل ۲۷-۳ طیف UV کمپلکس $Cd-L^1$
۹۰	شکل ۲۸-۳ واکنش تهیه لیگاند L^2
۹۲	شکل ۲۹-۳ طیف IR لیگاند L^2
۹۳	شکل ۳۰-۳ انواع پروتون‌ها و کربن‌ها در طیف‌های NMR لیگاند L^2
۹۴	شکل ۳۱-۳ طیف ^1H-NMR لیگاند L^2
۹۵	شکل ۳۲-۳ طیف $^{13}C-NMR$ لیگاند L^2
۹۶	شکل ۳۳-۳ طیف UV-Vis لیگاند L^2 در حلال CH_3OH
۹۷	شکل ۳۴-۳ واکنش تراکم همزمانی تهیه کمپلکس‌های لیگاند L^2
۹۹	شکل ۳۵-۳ طیف IR کمپلکس $Mn-L^2$
۱۰۰	شکل ۳۶-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Mn-L^2$
۱۰۲	شکل ۳۷-۳ طیف IR کمپلکس $Fe-L^2$
۱۰۳	شکل ۳۸-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Fe-L^2$
۱۰۵	شکل ۳۹-۳ طیف IR کمپلکس $Co-L^2$
۱۰۶	شکل ۴۰-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Co-L^2$
۱۰۸	شکل ۴۱-۳ طیف IR کمپلکس $Ni-L^2$
۱۰۹	شکل ۴۲-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Ni-L^2$
۱۱۱	شکل ۴۳-۳ طیف IR کمپلکس $Cu-L^2$
۱۱۲	شکل ۴۴-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Cu-L^2$
۱۱۴	شکل ۴۵-۳ طیف IR کمپلکس $Zn-L^2$
۱۱۵	شکل ۴۶-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Zn-L^2$

فهرست جداول

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

۹

جدول ۱-۱ ترکیبات باز شیف متنوع تهیه شده با استفاده از میکروویو

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۵۴

جدول ۱-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری لیگاند L^1

۹۱

جدول ۲-۳ داده‌های تجزیه‌ی عنصری لیگاند L^2

فصل اول

مقدمه

۱-۱ ترکیبات کئوردیناسیون

ترکیبات کئوردیناسیون که آن‌ها را کمپلکس‌ها نیز می‌نامند، ترکیباتی از عناصر واسطه‌اند که در آن‌ها پیوندهای کئوردینه یا داتیو وجود دارد و نقش مهمی در پیشبرد صنایع شیمیایی و حیاتی ایفا می‌کنند. به عنوان مثال برخی کاتالیزورها در فرآیندهای شیمیایی مانند کاتالیزگر زیگلر-ناتا که برای پلیمرشدن اتیلن در فشار پایین استفاده می‌شود کمپلکسی از فلزهای تیتانیوم و آلومینیم است، کلروفیل یا سبزینه در گیاهان از لیگاندی به نام پورفیرین ساخته شده است که با منیزیم کمپلکس تشکیل می‌دهد، پورفیرین هم‌چنین در هموگلوبین خون انسان برای تشکیل کمپلکسی از آهن به کار رفته است، ویتامین B₁₂ (کوبالامین) با لیگاندی به نام کورین تشکیل کمپلکس از کبالت می‌دهد [۱].

یکی از عوامل مهم در ترکیبات کئوردیناسیونی ماهیت لیگاندهایی است که یون فلزی را در بر می‌گیرد و خود دارای ویژگی‌های زیر است:

۱- بار لیگاند (لیگاندهای خنثی، کاتیونی و آنیونی)

۲- نوع اتم‌های متصل شونده به یون فلزی

۳- تعداد اتم‌های متصل شونده به یون فلزی

لیگاندها بر اساس تعداد اتم‌های متصل شونده به یون فلزی، خود به دو دسته‌ی کلی لیگاندهای تک‌دندانه، که یک اتم متصل به اتم مرکزی دارند و لیگاندهای چنددندانه یا لیگاندهای کی‌لیت^۱ (حلقه‌ساز)، که چند اتم همزمان از دو یا چند محل متصل به اتم مرکزی دارند، تقسیم می‌شوند [۱].

برای توضیح پیوندها در کمپلکس‌ها از نظریه‌های گوناگونی استفاده می‌شود:

۱- نظریه پیوند ظرفیت

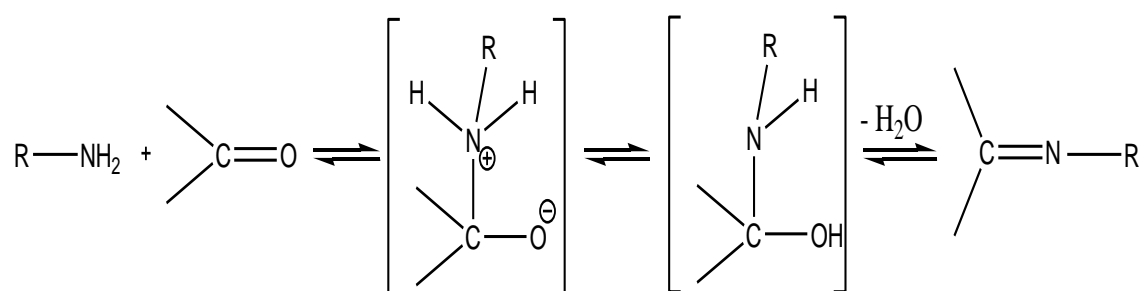
۲- نظریه میدان بلور

۳- نظریه اربیتال مولکولی

۱-۲ لیگاندهای باز شیف^۱

از واکنش تراکمی آمین‌های نوع اول با آلدئیدها و کتون‌ها، ایمین‌ها (آزومتین‌ها) بدست می‌آیند که آن‌ها را باز شیف می‌گویند. این واکنش تراکمی برای اولین بار در سال ۱۸۶۴ میلادی توسط هوگو شیف^۲ کشف شد و به افتخار وی به این نام معروف شدند [۲، ۳].

ایمین‌ها دارای پیوند دوگانه بین کربن و نیتروژن (C=N) هستند که از طریق واکنش افزایش هسته‌دوستی^۳ آمین بر روی کربن کربونیل آلدئید یا کتون به‌دست می‌آیند [۵]. مکانیسم این واکنش تراکمی در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. پس از افزوده شدن آمین بر روی کربن گروه کربونیل، گروه هیدروکسیل (OH) ایجاد شده که با یک پروتون نیتروژن مجاور بصورت مولکول آب خارج می‌شود و پیوند دوگانه کربن-نیتروژن تشکیل می‌گردد که همان باز شیف یا گروه آزومتین است [۵].



شکل ۱-۱ مکانیسم واکنش تراکمی ترکیبات کربونیل‌دار با آمین‌ها [۳، ۵]

اگرچه لیگاندهای باز شیف با کتون‌ها سخت‌تر از لیگاندهای با آلدئیدها تشکیل می‌شوند [۶] ولی تهیه آن‌ها می‌تواند از طریق یک واکنش کاتالیز شده‌ی اسیدی انجام گیرد [۴]. با کاهش PH محلول و افزایش $[H^+]$ مرحله‌ی اول یعنی افزایش هسته‌دوستی سریع‌تر انجام می‌گیرد زیرا گروه کربونیل بصورت پروتون‌دار در می‌آید که در این حالت حمله‌ی هسته‌دوستی جفت الکترون‌های نیتروژن به کربن گروه کربونیل آسان‌تر رخ می‌دهد [۷].

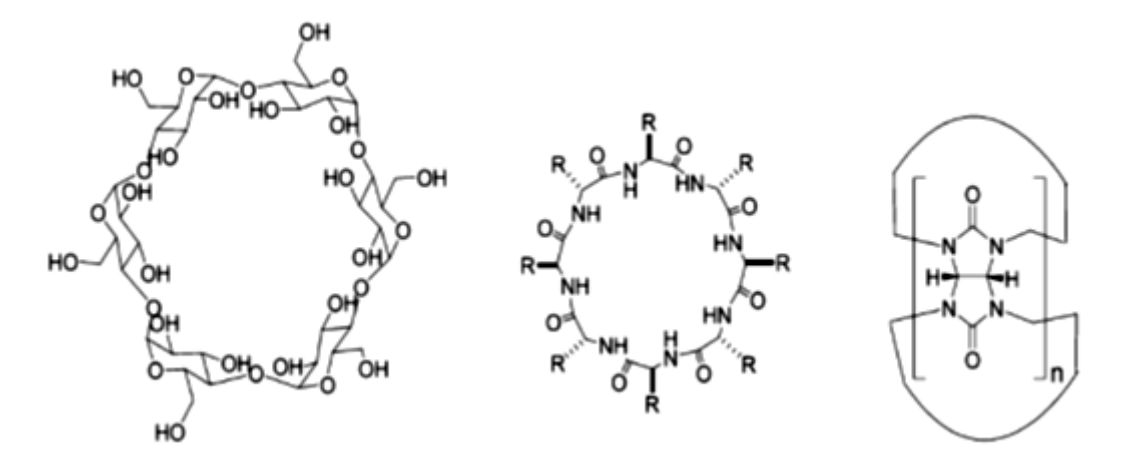
1 Schiff base
2 Hugo Schiff
3 Nucleophilic Addition

با توجه به عامل ایمینی و وجود نیتروژن در ساختارهای بازهای شیف، این مواد از طریق جفت الکترون ناپیوندی اتم (اتم‌های) نیتروژن قادرند با فلزات پیوند برقرار کنند. هنگامی که پیوند ایمینی با یک یا چند اتم الکترون‌دهنده نظیر O، S و N در یک ترکیب به کار روند، لیگاندهای کی‌لیت درشت‌حلقه^۱ دو یا چنددندانه ایجاد می‌شوند. این لیگاندها نقش مهمی در توسعه‌ی شیمی کئوردیناسیون ایفا کرده، کمپلکس‌های پایدار با اکثر فلزات واسطه تشکیل می‌دهند [۳].

هم‌چنین بازهای شیف، به دلیل تهیه آسان و داشتن ساختارهای متنوع و دندانه‌های زیاد، کی‌لیت‌های مناسبی محسوب می‌شوند و به آسانی با یک، دو یا چند یون فلزی با کئوردیناسیون‌های گوناگون درگیر شده، به خوبی سنتز می‌شوند و کمپلکس‌های فلزی واسطه جور^۲ یا ناجور^۳ هسته با شیمی فضایی جالب تشکیل می‌دهند [۸].

۱-۳ لیگاندهای باز شیف درشت‌حلقه

حلقه‌ها با توجه به تقارن بالا، زیبایی ذاتی دارند. آن‌ها نشانه‌ی پیوستگی بخش‌های ابتدایی و انتهایی در مولکول‌ها هستند. مولکول‌های حلقه‌ای شکل در طبیعت نیز یافت می‌شوند، از جمله سیکلودکسترین‌ها که نسبتاً سخت بوده، به عنوان ظرفی جهت ذخیره‌سازی و پخش آهسته بوی مولکول‌ها در مواد تمیزکننده به کار می‌روند و در شکل ۱-۲ نشان داده شده‌اند [۹].

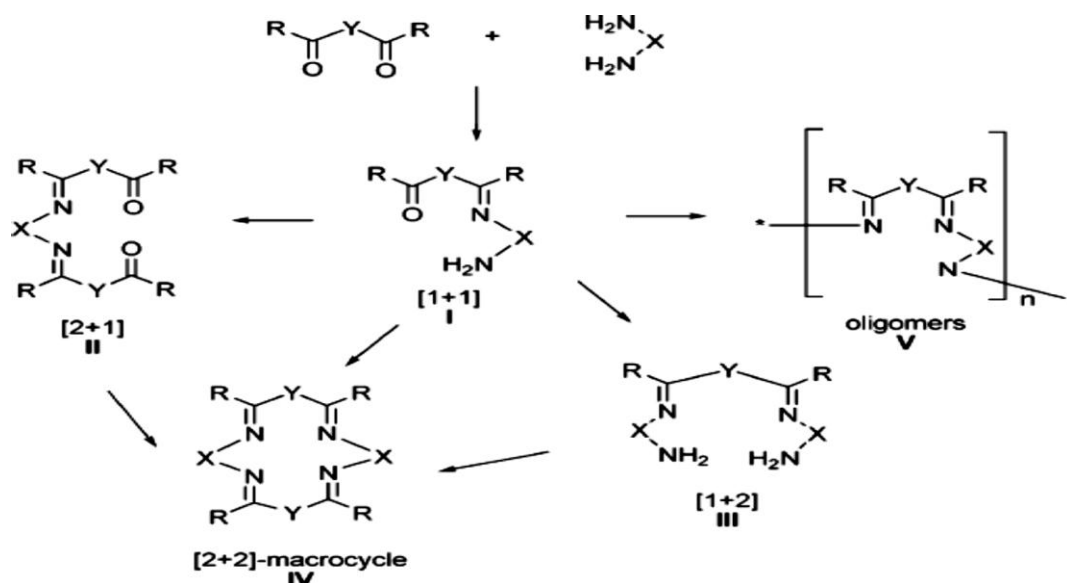


شکل ۱-۲ ساختار تعدادی از درشت‌حلقه‌های سخت [۹]

- 1 Macrocyclic
- 2 Homo nuclear
- 3 Hetero nuclear

درشت حلقه‌های باز شیف نیز در شیمی درشت حلقه‌ای و درشت مولکولی^۱ اهمیت زیادی دارند و در شیمی کئوردیناسیون بازهای شیف جانشین شده با گروه‌های دهنده اضافی، توانایی تشکیل کمپلکس‌های مونو- دی و چند هسته‌ای را با فلزات واسطه و غیرواسطه دارند [۴].

واکنش‌های ترکیبات دی‌کربونیل با دی‌آمین‌ها پیچیده‌تر از واکنش‌های کربونیل با آمین‌ها است و منجر به تولید طیف وسیعی از ترکیبات می‌گردند. در این واکنش همانطور که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است، ابتدا از تراکم [۱+۱] با نسبت مولی ۱:۱ از مواد اولیه، محصول غیرحلقوی I تولید می‌شود سپس با ترکیب دی‌کربونیل یا دی‌آمین به ترتیب با تراکم [۲+۱] محصول II یا با تراکم [۱+۲] محصول III، حاصل می‌شوند، ترکیبات II و III می‌توانند دوباره با ترکیب دی‌آمین یا دی-کربونیل واکنش داده، به ترتیب محصول‌های درشت حلقه‌ی [۲+۲] از IV و نیز الیگومر^۲ خطی V را ایجاد کنند. در بیشتر حالت‌ها محصول‌های با هسته درشت حلقه‌ی بزرگتر (۳+۳)، [۴+۴]، [۵+۵]، [۶+۶] و حتی [۷+۷]) نیز دیده شده است. هدف معمولاً تولید یکی از ترکیبات I تا IV است ولی هر یک از آن‌ها را به ندرت می‌توان بصورت خالص و یا گزینشی^۳، در شرایط استاندارد واکنش بدست آورد و بیشتر مخلوطی از این ترکیب‌ها به همراه محصول الیگومری حاصل می‌شود [۴].



شکل ۱-۳ محصول‌های تراکم ترکیبات دی‌کربونیل با دی‌آمین‌ها [۴]

- 1 supramolecular
- 2 Oligomer
- 3 Selective

۱-۴ انواع لیگاندهای باز شیف

لیگاندهای باز شیف را می‌توان بصورت‌های مختلف بر اساس ساختار و اسکلت اصلی، متقارن یا نامتقارن بودن و نوع اتم‌های دهنده و ... تقسیم‌بندی کرد.

الف) بازهای شیف پیرو

اسکلت اصلی در این لیگاندها بر پایه پیرو می‌باشد (ترکیب‌های ۱ و ۲ در شکل ۴-۱).

ب) بازهای شیف سالوفن^۱

اسکلت اصلی در این لیگاندها بر پایه پیریدین می‌باشد (ترکیب ۳ در شکل ۴-۱)

پ) بازهای شیف سالن^۲

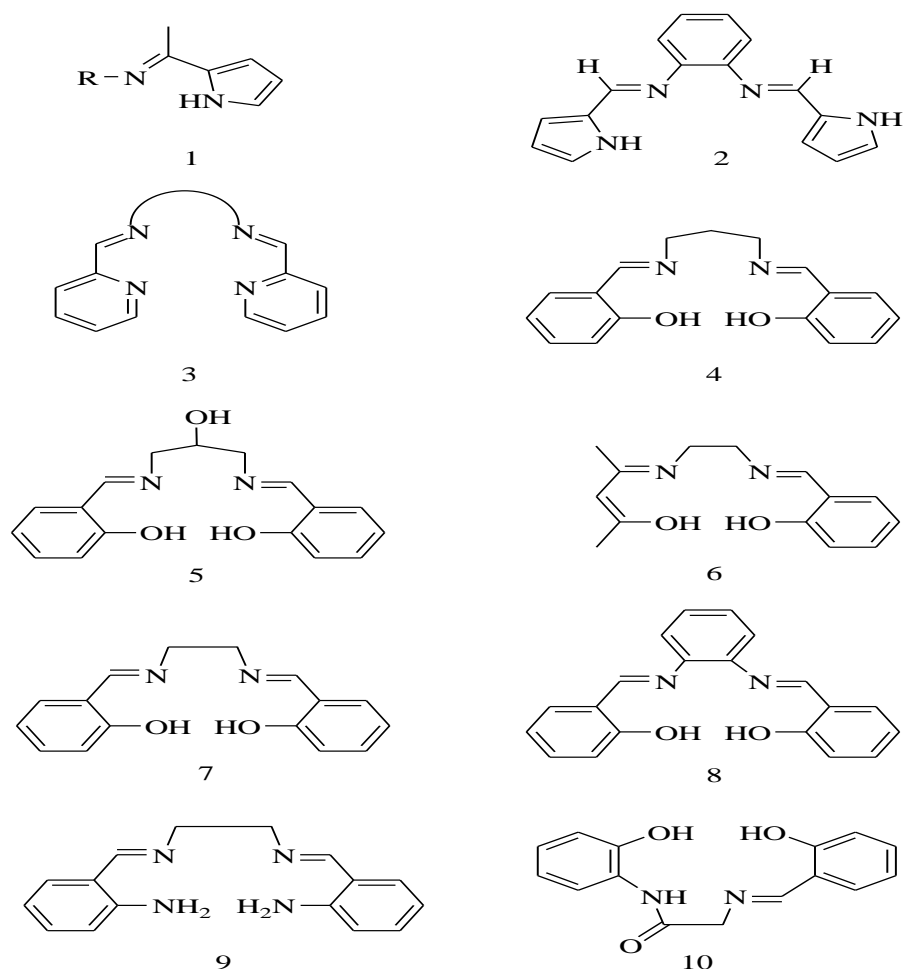
این لیگاندها از نوع باز شیف متقارن بوده، چون در سنتز آن‌ها از مشتقات سالیسیل آلدئید و دی‌آمین استفاده می‌شود، به این نام شهرت دارند (ترکیب‌های ۴، ۵، ۷ و ۸ در شکل ۴-۱). البته سالن‌ها را بر اساس نوع مشتق سالیسیل آلدئیدی و آمین به کار رفته نیز نام‌گذاری می‌کنند، برای مثال اگر از مشتق "اورتو-هیدروکسی استوفنون" به عنوان سالیسیل آلدئید و از "اتیلن دی‌آمین" به عنوان آمین استفاده گردد، به این لیگاند "هاپن^۳" می‌گویند.

در نوع نامتقارن آن‌ها (ترکیب ۶ در شکل ۴-۱) ساختارهای سالیسیل آلدئید و استیل استونات با یک دی‌آمین به کار رفته، یا ممکن است در ساختار سالیسیل آلدئید آن‌ها بجای گروه هیدروکسیل، گروه آمین وجود داشته باشد (ترکیب ۹ در شکل ۴-۱). بدین ترتیب لیگاندهای باز شیف سالن دارای گوناگونی و قلمرو وسیعی در شیمی معدنی می‌باشند [۳، ۱۰].

هم‌چنین دسته جدیدی از لیگاندهای باز شیف نامتقارن از به هم پیوستن اتم‌های دهنده‌ی

سخت آمیدو^۴، (ترکیب ۱۰ در شکل ۴-۱) سنتز شده‌اند [۱۱].

1 Salophen
2 Salene
3 Happene
4 Amido



شکل ۴-۱ انواع لیگاندهای باز شیف [۳، ۱۱]

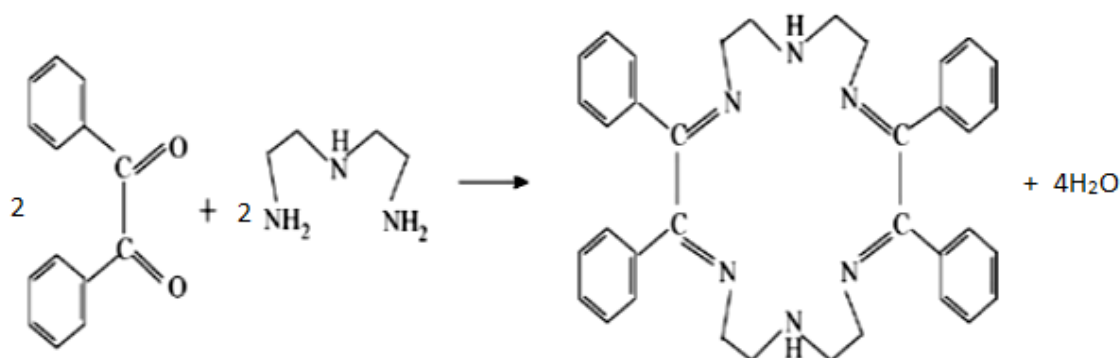
۵-۱ انواع سنتزهای باز شیف

شیمی پیوند دوگانه $C=N$ نقش حیاتی در توسعه شیمی ایفا می‌کند [۱۲]، که رفتار پیوند ایمینی در ساختار باز شیف در ازدحام فضایی کئوردیناسیون مؤثر می‌باشد [۱۳]. سنتزهای تراکمی کلاسیک از آلدئیدها یا کتون‌ها با آمین‌ها اغلب در محیط اسیدی یا معمولی تحت عمل رفلاکس مخلوط واکنش، انجام می‌شوند [۱۲، ۱۴]، و بازدهی پایینی دارند که با تبلور مجدد در یک حلال مناسب یا مخلوطی از حلال‌ها بهره‌ی عمل افزایش می‌یابد [۱۲].

معمولاً سنتزهای کلاسیک بازهای شیف با مشکلاتی مواجه هستند، که خروج حلال‌ها از مخلوط واکنش، استخراج مایع، بخصوص در حلال غیر قطبی آپروتیک^۱ با نقطه‌ی جوش بالا و یا

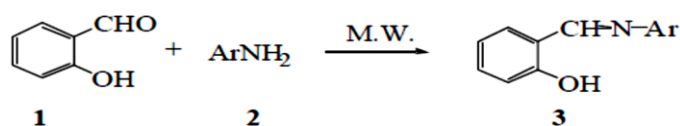
1 Aprotic

جداسازی محصول در استخراج مایع-مایع، از آن جمله‌اند [۱۲]. واکنش تراکم حلقه‌ای^۱ از بنزیل با دی‌اتیلن تری‌آمین نمونه‌ای از سنتز کلاسیکی باز شیف درشت‌حلقه است که در شکل ۵-۱ نشان داده شده است [۱۵].



شکل ۵-۱ تهیه یک نوع لیگاند باز شیف از بنزیل [۱۵]

سنتز سریع و کارآمد با کمک مایکروویو در تولید برخی مواد از دی‌کربونیل‌ها با دی‌آمین‌ها مانند تهیه هیدانسیون‌ها، که دارای یک حلقه فعال پنج‌عضوی از ایمیدازولیدین-۲ و ۴-دی‌آن با هسته‌ی اوره هستند، انجام شده است که در نهایت منجر به تشکیل درشت‌حلقه‌های هتروسیکلی شده‌اند [۱۶]. از جمله روش‌های ساده و اقتصادی برای تهیه بازهای شیف نیز در واکنش تراکمی استفاده از تابش مایکروویو^۲ است. به عنوان مثال با کمک پرتوافکنی مایکروویو مشخص شده است که واکنش تراکمی سالیسیل‌آلدئید با آریل‌آمین‌های مختلف، سریع‌تر پیشرفت می‌کند و بطور مؤثری بدون حلال صورت می‌گیرد که در واقع راه مناسبی برای تشکیل یک سری از سالیسیل‌آلدیمین^۳ است و محصول با بهره‌ی بالا تشکیل می‌گردد [۱۲]. این واکنش در شکل ۶-۱ و واکنش‌گرها در جدول ۱-۱ خلاصه شده‌اند.



شکل ۶-۱ تهیه باز شیف با استفاده از مایکروویو [۱۲]

-
- 1 Cyclocondensation
 - 2 Microwave
 - 3 Salicylaldimine