



دانشگاه پیام نور

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

دانشکده علوم

گروه علمی شیمی

سنتز و شناسایی کمپلکس های نانوساختار فلزات واسطه

با لیگاندهای باز شیف چهار دندانه ای

استاد راهنما: دکتر سعید رعیتی

استاد مشاور: دکتر حسن کرمی

نگارش: ولی خوبان

خرداد ۸۹

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش معدنی (MSc)

سنتز و شناسایی کمپلکس های نانوساختار فلزات واسطه با

لیگاندهای باز شیف چهار دندانه ای

نگارش:

ولی خوبان

استاد راهنما:

دکتر سعید رعیتی

استاد مشاور:

دکتر حسن کریمی

خرداد ۸۹

چکیده

لیگاندهای باز شیف بیس (۲،۴-دی هیدروکسی استوفنون)-۲،۱-سیکلوهگزان دی ایمین (H_2L^1)، بیس (۲-هیدروکسی-پروپیوفنون)-۲،۱-سیکلوهگزان دی ایمین (H_2L^2)، سنتز و توسط روش های طیف-بینی IR و $^1H, ^{13}C$ NMR شناسایی شدند. سپس کمپلکس های آنها از واکنش لیگاندهای سنتز شده با نمک اکسوبیس (پنتان-۴،۲-دی اوناتو) و نادیم (IV)، استات مس (II) و استات نیکل (II) و مولیبدنیل استیل استونات در حلال اتانول سنتز شدند و با روش های طیف بینی IR و $^1H, ^{13}C$ NMR و تجزیه عنصری مورد شناسایی قرار گرفتند. همچنین کمپلکس مس تثبیت شده در ژئولیت Y با لیگاند H_2L^1 سنتز و مورد شناسایی قرار گرفت و فعالیت کاتالیزوری آن در واکنشهای اکسایش سیکلوهگزن و استیرن با ترشیو- بوتیل هیدرو پراکسید مورد مطالعه قرار گرفت

واژگان کلیدی: باز شیف، کاتالیزگر، اولفین ها، ترشیو-بوتیل هیدروپراکسید، ژئولیت

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱ معرفی لیگاندهای باز شیف	۱
۲-۱ زمینه تاریخی سنتز بازهای شیف	۳
۳-۱ انواع لیگاندهای باز شیف	۵
۱-۳-۱ بازهای شیف دودندانه ای (لیگاندهای با اتم دهنده N و O)	۵
۲-۳-۱ بازهای شیف سه دندانه ای	۶
۳-۳-۱ بازهای شیف چهاردندانه ای	۷
۴-۱ سنتز کمپلکس های فلزی باز شیف	۹
۵-۱ دلایل استفاده ی گسترده از بازهای باز شیف	۱۱
۶-۱ اثر استخلاف های مختلف روی ساختار کمپلکس های باز شیف	۱۱
۷-۱ تاثیر لیگاند محوری بر کمپلکس های سالن	۱۳
۸-۱ خصوصیات طیفی بازهای شیف	۱۴
۹-۱ شیمی اکساکاهشی بازهای شیف	۱۵
۱۰-۱ اهمیت و کاربرد بازهای شیف و کمپلکسهای آنها	۱۷
۱۱-۱ کاربرد کمپلکس های باز شیف فلزات واسطه به عنوان کاتالیزور در اکسایش	۲۰
۱-۱۱-۱ کمپلکسهای باز شیف کروم و منگنز	۲۰
۲-۱۱-۱ کمپلکسهای باز شیف آهن و روتینم	۲۲

۲۴	۳-۱۱-۱ کمپلکسهای باز شیف وانادیم
۲۵	۴-۱۱-۱ کمپلکسهای باز شیف کبالت
۲۷	۵-۱۱-۱ کمپلکسهای باز شیف نیکل و مس
۲۹	۱۲-۱ زئولیت
۲۹	۱-۱۲-۱ معرفی زئولیت
۳۲	۲-۱۲-۱ کاربرد زئولیتها
۳۴	۳-۱۲-۱ تثبیت کمپلکسهای فلزی در حفره زئولیتها
۳۷	۴-۱۲-۱ روشهای تهیه کمپلکسهای تثبیت شده در زئولیت
۳۷	۵-۱۲-۱ کاربرد کمپلکس های تثبیت شده در زئولیت
۳۸	۶-۱۲-۱ کاربرد کمپلکسهای باز شیف مس (II)
۴۰	۷-۱۲-۱ تفاوت های کاتالیزورهای همگن و ناهمگن
۴۰	۸-۱۲-۱ مروری بر مهم ترین کاتالیزورهای مورد استفاده از سال ۱۹۸۵ تا کنون
۴۳	فصل دوم: بخش تجربی
۴۳	۱-۲ مواد شیمیایی مورد نیاز
۴۳	۲-۲ دستگاههای مورد استفاده
۴۳	۳-۲ سنتز لیگاندها
۴۳	۱-۳-۲ سنتز لیگاند H_2L^1
۴۴	۲-۳-۲ سنتز لیگاند H_2L^2

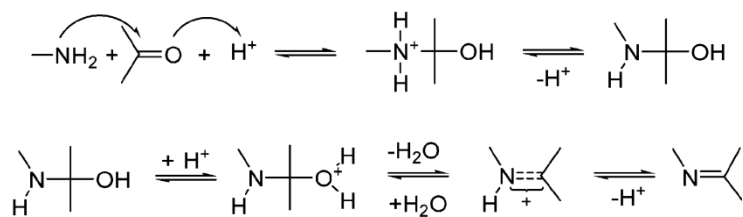
۴۵ سنتز کمپلکسها	۴-۲
۴۵ H_2L^1 با لیگاند وانا دیم	۱-۴-۲
۴۵ H_2L^2 با لیگاند وانا دیم	۲-۴-۲
۴۶ H_2L^1 با لیگاند نیکل	۳-۴-۲
۴۶ H_2L^2 با لیگاند نیکل	۴-۴-۲
۴۶ H_2L^1 با لیگاند منگنز	۵-۴-۲
۴۷ H_2L^2 با لیگاند منگنز	۶-۴-۲
۴۷ H_2L^1 با لیگاند مولیبدن	۷-۴-۲
۴۷ H_2L^2 با لیگاند مولیبدن	۸-۴-۲
۴۷ H_2L^1 با لیگاند مس	۹-۴-۲
۴۸ Cu-Y تهیه	۵-۲
۴۸ CuL^1 -Y تهیه	۱-۵-۲
۴۸ اپواکسایش الکنها	۶-۲
۴۸ شرایط دستگاه کروماتوگرافی	۱-۶-۲
۴۹ زمان های بازداری مواد اولیه و محصولات در واکنش اپواکسایش	۲-۶-۲
۵۰ روش انجام واکنش	۳-۶-۲
۵۲ فصل سوم: نتایج و بحث	
52 H_2L^1 لیگاند شناسایی	۱-۳
۵۶ VoL^1 کمپلکس شناسایی	۲-۳
۵۸ MnL^1 کمپلکس شناسایی	۳-۳

۶۰NiL ¹ کمپلکس	۴-۳
۶۴MoL ¹ کمپلکس	۵-۳
۶۶H ₂ L ² لیگاند	۶-۳
71VoL ² کمپلکس	۷-۳
72NiL ² کمپلکس	۸-۳
74MnL ² کمپلکس	۹-۳
76MoL ² شناسایی	۱۰-۳
۸۲CuL ¹ -Y کاتالیزگر و تهیه	۱۱-۳
87کاتالیزوری کمپلکس باز شیف تثبیت شد	۱۲-۳
۸۶TBHP حضور	۱-۱۲-۳
87TBHP حضور	۲-۱۲-۳
۸۸CuL ¹ -Y پایه	۱۳-۳
۹۰CuL ¹ -Y و Cu-Y	۱۴-۳
۹۵محاسبه اندازه ذرات کمپلکس با استفاده از رابطه شرر	۱۵-۳

۱-۱ معرفی لیگاندهای باز شیف

از تراکم آمین‌های نوع اول با آلدهیدها و یا کتون‌ها، ترکیب‌هایی به نام ایمین^۱ به وجود می‌آیند که دارای پیوند دو گانه‌ی کربن - نیتروژن (C=N)، می‌باشند (واکنش ۱-۱). این ترکیب‌ها به سرعت، قابلیت تجزیه یا پلی‌مر شدن را دارند، مگر این که حداقل یک گروه آریل به اتم کربن یا نیتروژن آنها متصل شود. این گونه ایمین‌ها که برای اولین بار توسط هوگو شیف^۲ در سال ۱۸۶۴ سنتز شدند، باز شیف نامیده می‌شوند [۱]. این ملکول‌ها، دارای اتم‌های دهنده‌ی نیتروژن، اکسیژن و گوگرد در ساختمان ملکولی خود می‌باشند [۲].

در صورتی که بازهای شیف دارای گروه‌های عاملی مناسبی مانند OH- یا NH- در نزدیکی گروه آزومتین (-RC=N-) باشند، می‌توانند به عنوان لیگاندهای کی‌لیت کننده مورد استفاده قرار گیرند [۳]. در واقع لیگاندهای بازشیف قادرند که از طریق نیتروژن ایمین و یک گروه دیگر که اغلب به آلدهید متصل شده است، به فلزات دیگر کوئوردینانس شوند و کمپلکس‌های پایداری از آنها را در حالت‌های اکسایش مختلف تولید کنند [۴].



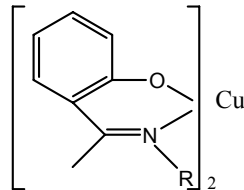
واکنش ۱-۱ مکانیسم واکنش تراکم گروه کربونیل با آمینها (سنتز باز شیف) [۵].

بازهای شیف با توجه به یکسان بودن یا نبودن ترکیب کربونیل‌دار و وجود، یا عدم وجود تقارن در ترکیب آمینی به دو گروه متقارن^۳ و نامتقارن^۴ تقسیم می‌شوند. جالب توجه است که کمپلکس‌های نامتقارن در بسیاری از ویژگی‌ها، در بین کمپلکس‌های متناظر متقارن خود قرار گرفته‌اند [۶].

۱- Imine
۲- Hugo Schiff
۳- Symmetrical
۴- Unsymmetrical

۲-۱ زمینه تاریخی سنتز بازهای شیف

امروزه بیشتر از یک قرن از انتشار اولین گزارش در مورد سنتز بازهای شیف می‌گذرد [۷]. اولین کمپلکس بازشیف با نام بیس (سالسیل آلدیمینو) مس (II) (شکل ۱-۱)، توسط یورگنسن^۱، ورنر^۲ و اتلینگ^۳ ساخته شد. این ترکیب سبز رنگ از واکنش استات مس (II) با سالسیل آلدهید و آمین تهیه شد [۲].



شکل ۱-۱ ساختار اولین کمپلکس باز شیف سنتز شده: بیس (سالسیل آلدیمینو) مس (II)

مشتقات $R=Ar, Ph$ این کمپلکس در سال ۱۸۶۹ توسط هوگو شیف جداسازی شدند [۸]. همچنین نسبت استوکیومتری مس به لیگاند در این ترکیب‌ها، یک به دو تعیین شد. شیف همچنین کمپلکس‌های دیگری را از تراکم اوره با سالسیل آلدهید به دست آورد [۹].

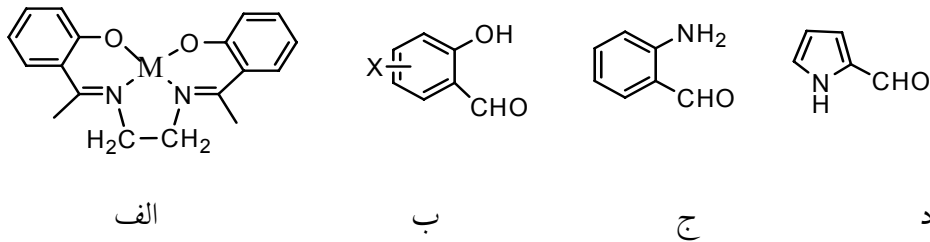
دلپین^۴ در سال ۱۸۹۹، مشتقات کمپلکس ارائه شده در شکل ۱-۱ را با بنزیل و فنیل $R=$ ، از واکنش استات فلز، سالسیل آلدهید و آمین نوع اول در الکل به عنوان حلال سنتز کرد و نسبت استوکیومتری دو به یک را در ساختار آنها نشان داد [۱۰].

پس از یک دوره‌ی نسبتاً غیر فعال، تهیه کمپلکس‌های باز شیف توسط فیف^۵ و همکارانش در سال ۱۹۳۱، مجدداً آغاز شد. در همین سال دابسکی^۶ و سوکول^۷، N ، N' بیس (سالسیلین) اتیلن دی‌آمینو مس (II) و نیکل (II) با ساختار شکل ۲-۱ (الف) را جداسازی کردند.

۱ - Jorgensen
۲ - Werner
۳ - Etling
۴ - Delepine
۵ - Fifer

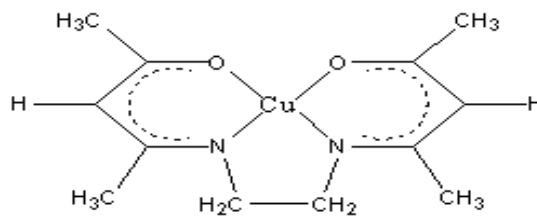
۶ - Deubsky
۷ - Sokol

از سال ۱۹۳۱ تا ۱۹۴۲ فیفر و همکارانش در یک سری مطالعات کلاسیک تعداد بیشتر و متنوعی از کمپلکس‌های باز شیف مشتق شده از سالیسیل آلدهید و محصولات استخلافی آن (ب)، اورتو - آمینو بنزالدهید (ج) و پیروول ۲ - آلدهید (د) را تهیه و گزارش کردند (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲ ساختار چند باز شیف سنتزی تا قبل از سال ۱۹۵۰

اولین کمپلکس بتا - کتو آمین‌ها در سال ۱۸۸۹ توسط کومبس^۱ به صورت کمپلکس مس پایدار تهیه و جداسازی شد (شکل ۱-۳) [۳].



شکل ۱-۳ باز شیف متقارن $\text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{en}$

مورگان^۲ و ماین اسمیت^۳ یک سری کمپلکس‌های دیگر مشابه با شکل ۱-۳ را به دست آوردند [۱۱]. در آن زمان تصور می‌شد این کمپلکس‌ها به صورت بیس (استیل استون) اتیلن دی ایمین هستند. اما مطالعات NMR در سال ۱۹۶۱ نشان داد که لیگاند به فرم بتا - کتو آمین بوده و به فرم انول ایمین نیست [۳].

۱ - Combes
۲ - Morgan
۳ - Main - Smith

۳-۱ انواع لیگاندهای باز شیف

۱-۳-۱ بازهای شیف دودندانه‌ای (لیگاندهای با اتم دهنده N و O)

گروه وسیعی از بازهای شیف دو دندانه‌ای به عنوان لیگاندهایی که دارای گروههای دهنده‌ی N و O هستند، مورد استفاده قرار گرفته‌اند، به علت این که اکسیژن اغلب در این ترکیبات به صورت OH وجود دارد، این لیگاندها می‌توانند به صورت کی‌لیت تک آنیونی عمل کنند. همچنین اتم اکسیژن هیدروکسیل، تحت شرایط خاص، ممکن است بین دو اتم فلز به صورت پل عمل کند [۱۲]. در این حالت بازهای شیف به عنوان لیگاندهای سه دندانه‌ای که تشکیل کمپلکس‌های دو هسته‌ای را مساعد می‌سازند در نظر گرفته می‌شوند [۱۳].

از طرف دیگر، نمونه‌های کمی از بازهای شیف دو دندانه‌ای خشتی کوئوردینانس شده از طریق N و O گزارش شده است، که برای مثال می‌توان به لیگاندهای دو دندانه‌ای مشتق شده از بتا - دی - کتون‌ها اشاره کرد.

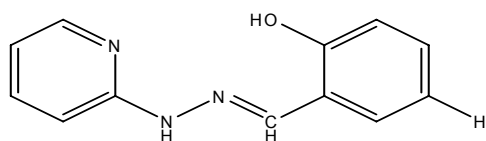
۲-۳-۱ بازهای شیف سه دندانه‌ای

بسیاری از لیگاندهای باز شیف سه دندانه‌ای به عنوان لیگاندهای آنیونی دارای گروههای دهنده NSO, NO₂, NOS, N₂O می‌باشند [۱۴]. این لیگاندها را شاید بتوان به طور عمومی مشتقی از لیگاندهای دو دندانه‌ای بوسیله افزایش گروه‌های دهنده‌ی دیگر در نظر گرفت. اما تعداد محدودی از آنها نیز به صورت لیگاندهای آزاد مشخص شده‌اند.

شکل ۱-۴ ساختار یک نوع جدید از بازهای شیف سه دندانه‌ای دهنده‌ی N₂N₂O با نام ۴-R-۲ (پیریدین-۲-ایل - هیدرازونومتیل) - فنول که در سال ۲۰۰۶ توسط سارکر^۱ و پال^۲ سنتز شد، را نشان می‌دهد. ساختار کمپلکس وانادیم این لیگاند نیز به وسیله پراش پرتو-X به اثبات رسیده است [۱۵].

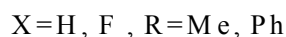
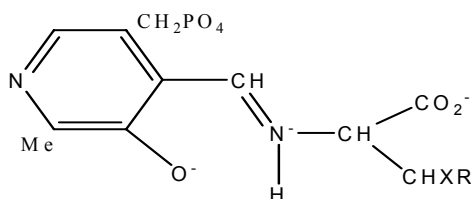
۱ - Sarkar

۲ - pal



شکل ۱-۴ ساختار یک نوع لیگاند بازشیف سه دندانته جدید

از مثال‌های مهم بازهای شیف سه دندانته می‌توان به بازهای شیف حاصل از پیریدوکسال فسفات و آمینواسیدها اشاره کرد که در بسیاری از واکنش‌های مهم زیستی و همچنین کربوکسیل‌زدایی به‌کار می‌روند. این بازهای شیف به عنوان لیگاندهای سه دندانته از طریق نیتروژن ایمین، اکسیژن فنولی و یکی از اتم‌های اکسیژن کربوکسیلات قابلیت کوئوردینانس شدن به فلزات را دارند (شکل ۱-۵) [۱۶].

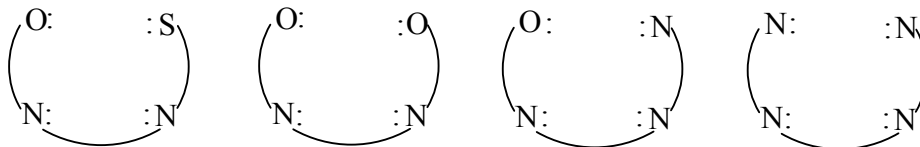


شکل ۱-۵ باز شیف حاصل از پیریدوکسال فسفات و آمینواسیدها

بازهای شیف سه دندانته کایرال می‌توانند با وانادیم، کمپلکس‌هایی را تشکیل دهند که به وسیله آنها اکسایش نامتقارن سولفیدها، دی‌سولفیدها و تیواستال‌ها انجام شود. همچنین بولم^۱، سنتز کمپلکس‌های آهن از باز شیف‌های سه دندانته‌ای را گزارش کرده است که می‌توانند به عنوان کاتالیزور در واکنش اکسایش سولفید به سولفوکسیدها استفاده شوند [۱۷].

۳-۳-۱ بازهای شیف چهار دندانه‌ای

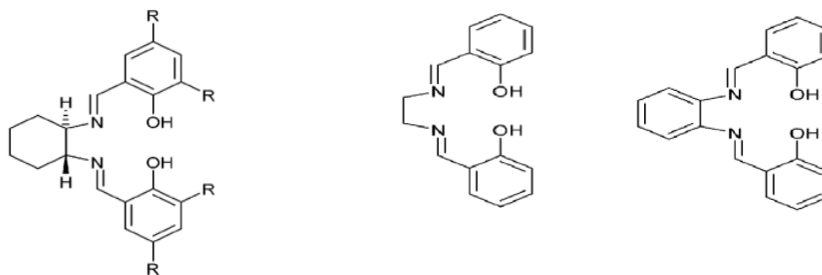
بازهای شیف چهار دندانه‌ای را می‌توان بر اساس نوع اتم‌های دهنده به گروه‌های N_2O_2 و N_2O و N_2OS و N_2OS و ... طبقه‌بندی کرد (شکل ۱ - ۶). به عنوان مثال، سیستم N_2OS باز شیفی است که دارای دو اتم N ، یک اتم O و یک اتم دهنده S است.



شکل ۱ - ۶ انواع بازهای شیف چهار دندانه

توانایی بازهای شیف چهار دندانه از نوع N_2O_2 برای کوئوردینانس شدن به یون‌های فلزی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. گروه ویژه‌ای از بازهای شیف چهار دندانه سالن‌ها^۱ هستند که از تراکم یک دی‌آمین با دو اکی‌والان سالیسیل آلدهید به وجود می‌آیند.

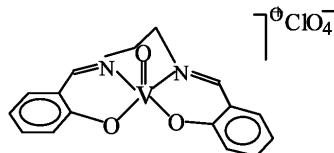
اگر چه عبارت سالن از آغاز، فقط برای باز شیف‌های چهار دندانه مشتق شده از اتیلن دی‌آمین و سالیسیل آلدهید به کار می‌رفت امروزه عبارت کلی‌تر مدل‌های سالن^۲ برای معرفی لیگاندهای باز شیف چهار دندانه نوع $[O,N,N,O]$ استفاده می‌شود (شکل ۱ - ۷) [۴].



شکل ۱ - ۷ انواع مختلف سالن‌ها

۱ - Salen
۲ - Salen - type

این ترکیب‌ها دارای چهار محل برای کوئوردینانس شدن و ایجاد کمپلکس‌های فلزی هستند که این قبیل کمپلکس‌ها به دلیل قدرت کی‌لیت بالای لیگاند از پایداری بسیار خوبی برخوردار می‌باشند [۱۸]. یک نمونه از کمپلکس‌های اکسوانادیم سالن که توسط بانادیز^۱ و همکارانش سنتز شد در شکل ۱ - ۸ نشان داده شده است [۱۹].



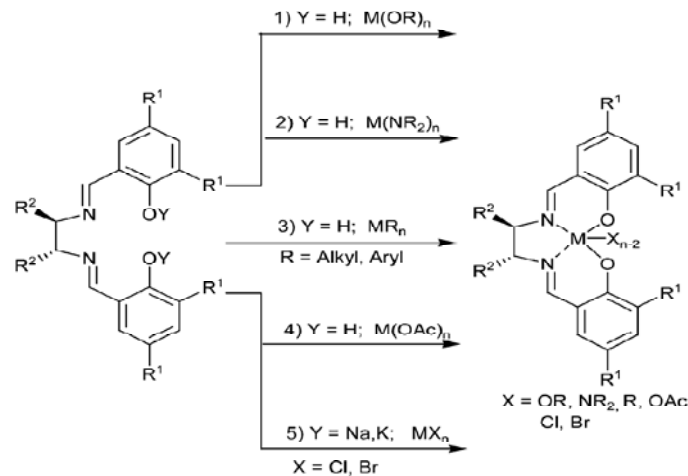
شکل ۱ - ۸ یک کمپلکس اکسوانادیم با لیگاند باز شیف چهار دندانه

لیگاندهای سالن شباهت بسیاری زیادی به پورفیرین‌ها^۲ دارند، ولی روش سنتز آنها بسیار ساده‌تر از پورفیرین‌ها می‌باشد. که این خواص ویژه سالن‌ها باعث شده است که در میان انواع مختلف کمپلکس‌های باز شیف بیشترین توجه را به خود معطوف کنند.

۴-۱ سنتز کمپلکس‌های فلزی باز شیف

کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف که اغلب برای کاربردهای کاتالیستی مناسب هستند، معمولاً از واکنش باز شیف و کمپلکس فلز مورد نظر سنتز می‌شوند. ولی روش‌های متعدد دیگری برای سنتز این کمپلکس‌ها وجود دارد. شکل ۱ - ۹ پنج مسیر سنتزی مختلف برای تهیه این کمپلکس‌ها را نشان می‌دهد.

۱ - Bonadies
۲ - Porphyrines



شکل ۱-۹ مسیرهای مختلف سنتز کمپلکس‌های باز شیف [۴]

مسیر ۱. استفاده از آلکوکسیدهای فلزی: این مسیر شامل استفاده از آلکوکسیدهای فلزی برای سنتز کمپلکس‌های فلزی باز شیف می‌باشد. که این روش اغلب برای فلزاتی مانند تیتانیوم و زیرکونیم استفاده می‌شود. واکنش یک باز شیف با آلکوکسیدهای فلزی یک واکنش تعادلی است که شناسایی و تعیین ماهیت گونه‌ی تولید شده به وسیله‌ی این روش گاهی دشوار به نظر می‌رسد.

وارد کردن یک گروه حجیم در لیگاند می‌تواند، ماهیت و هم‌فازی کمپلکس را به وسیله‌ی جابه‌جا کردن تعادل به سمت تشکیل یک گونه‌ی تنها، کنترل کند. یکی از موانع استفاده از آلکوکسیدهای فلزی، حساسیت زیاد کمپلکس‌های آنها نسبت به مقادیر کم آب می‌باشد که در اثر وجود آب در سیستم یک گونه‌ی μ -OXO تولید می‌شود که تشکیل این گونه می‌تواند باعث عدم صحت نتایج واکنش‌های کاتالیزوری گردد.

مسیر ۲. استفاده از آمیدهای فلزی $M(NMe_2)_n$: این ترکیب‌ها آغازگرهای مناسبی برای تشکیل کمپلکس‌های باز شیف فلزاتی نظیر تیتانیوم و زیرکونیم می‌باشند. تشکیل کمپلکس در این ترکیب‌ها از طریق حذف پروتون اسیدی فنولی باز شیف و تشکیل گونه‌ی فرار $NHMe_2$ رخ می‌دهد.

مسیر ۳. استفاده از کمپلکس آلکیل‌های فلزی: استفاده از این ترکیب‌ها، یک روش مؤثر و ساده برای سنتز کمپلکس‌های فلزی باز شیف است. یکی از این ترکیب‌ها که برای سنتز کمپلکس‌های باز شیف آهن، منگنز، وانادیم و مس مناسب است، واکنش‌گر $M(Mesity)_n$ ($M=Mn, Fe, V$)

(Cu) و (مزیتیل = ۲و۴و۶- تری متیل بنزن) می‌باشد. همچنین کمپلکس‌های تترا بنزیل آلکیل تیتانیم و زیرکونیم نیز در تهیهی کمپلکس‌های فلزی باز شیفی استفاده می‌شوند که واکنش‌های پلی‌مرشدن را کاتالیز می‌کنند.

مسیر ۴. استفاده از استات‌های فلزی: همان طور که در مسیر ۴ نشان داده شده است، بسیاری از کمپلکس‌های فلزی باز شیف می‌توانند از طریق واکنش لیگاند باز شیف با استات‌های فلزی مربوط، به وسیلهی حرارت دادن باز شیف‌ها در حضور نمک‌های فلزی، تحت شرایط بازروانی، تهیه شوند. این روش، بیشتر در مورد سنتز کمپلکس‌های مس، نیکل و کبالت کاربرد دارد.

مسیر ۵. استفاده از هالیدهای فلزی: این مسیر سنتزی شامل یک واکنش دو مرحله‌ای شامل پروتون‌زدایی بازهای شیف و سپس واکنش با هالیدهای فلزی است. پروتون‌زدایی از هیدروژن اسیدی فنولی می‌تواند با استفاده از بازهای لیتیم (MeLi, BuLi) انجام پذیرد. این روش برای سنتز کمپلکس‌های فلزی سالن بسیار مؤثر است و معمولاً وقتی که مقادیر زیادی از سالن‌ها موجود باشند برای انجام واکنش‌های سنتزی در مقیاس بزرگ، استفاده از این روش توصیه می‌شود.

۱-۵ دلایل استفاده‌ی گسترده از بازهای شیف

- یکی از مهم‌ترین دلایل گرایش به استفاده از بازهای شیف روش تهیهی بسیار سادهی آنها، شامل تراکم بین آلدهید و یا کتون‌های مناسب با آمین‌های نوع اول طی یک مرحله می‌باشد. همچنین کمپلکس‌های این ترکیب‌ها با استفاده از روش تمپلت مستقیماً به دست می‌آیند.

- استفاده از روش تمپلت^۱ اغلب باعث می‌شود که کمپلکس‌های به دست آمده بازده بالایی داشته و از درجه خلوص مطلوبی برخوردار باشند.

- بازهای شیف به خاطر داشتن گروه‌های دهنده، نظیر (N, O, S, P) کاندیداهای مناسبی برای کمپلکس شدن با یون‌های فلزی، می‌باشند و می‌توانند به عنوان الگو در مطالعه سیستم‌های زیستی مورد استفاده قرار گیرند.

^۱ - template

- کمپلکس‌های فلزی این ترکیب‌ها از پایداری بسیار بالایی برخوردار هستند.

- کمپلکس‌های این ترکیب‌ها وقتی تحت تأثیر احیاکننده‌های مشخصی قرار می‌گیرند، تجزیه شده و ترکیب‌های آمین‌داری را تولید می‌کنند، که این ترکیب‌ها قادرند واکنش‌های بیشتری با مواد دیگر، انجام دهند.

- بازهای شیف می‌توانند روی سطوحی نظیر سیلیکا متصل شوند و سطوح بهتری برای انجام واکنش‌ها ایجاد نمایند.

- همچنین باز شیف‌های ساده می‌توانند به عنوان لیگاندهای دو یا چند هسته‌ای به کار روند [۲۰]

۱-۶ اثر استخلاف‌های مختلف روی ساختار کمپلکس‌های باز شیف

کوئوردینانس شدن فلزها به بازهای شیف دو یا سه دندانه اغلب کمپلکس‌های فلزی دیمری یا اشباع شده را ایجاد می‌کند. در مورد فلزهای واسطه‌ای آغازی، کوئوردینانس شدن آنها به لیگاندهای باز شیف باعث ایجاد کمپلکس‌های هشت وجهی اشباع شده می‌شود، بنابراین وجود فلزهای مختلف در این کمپلکس‌ها باعث تغییراتی در ساختار آنها می‌گردد. هنگامی که بازهای شیف کایرال در یک چرخه‌ی کاتالیزوری مورد استفاده قرار می‌گیرند، احتمال تشکیل کمپلکس‌های غیر فعال اشباع شده- ای وجود دارد که باعث کاهش کارایی کاتالیزور، طی مراحل انجام فعالیت آن می‌شوند.

وارد کردن استخلاف‌های حجیم در محل‌های نزدیک به محل کوئوردیناسیون از تشکیل این کمپلکس‌های هشت وجهی پایدار و بی اثر کاتالیزوری جلوگیری کرده و بنابراین کارایی کاتالیزوری کمپلکس‌ها را افزایش می‌دهد.

مطالعات کریستالوگرافی نشان داده‌اند که کمپلکس‌های فلزی سالن می‌توانند ساختارهای متفاوتی داشته باشند. در حالی که تعداد کمی از کمپلکس‌های فلزی سالن، ساختار مسطح از خود

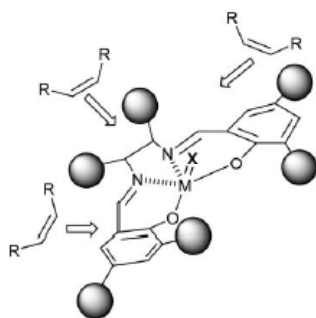
نشان می‌دهند، نمونه‌های بسیاری از پیکربندی کاسه‌ای^۱ یا چتری (شکل ۱-۱۰ الف) و پیکربندی نامسطح پهن^۲ (شکل ۱-۱۰ ب) در حالت جامد گزارش شده است.



شکل ۱-۱۰ شکل‌های مختلف کمپلکس‌های سالن

در پیکربندی نامسطح، میزان تا خوردگی به اندازه‌ی فلز، حالت اکسایش آن، حضور یا عدم حضور لیگاندهای محوری و ماهیت استخلاف بستگی دارد. به عنوان مثال پیکربندی کمپلکس کروم (V) سالن، چین خورده است در حالی که کمپلکس کروم (III) مشابه آن ساختار تقریباً مسطح را انتخاب می‌کند [۲۱].

پیکربندی سالن در یک حالت اکسایش مشخص، مسیر ورود سوبسترا را مشخص می‌کند. بنابراین وجود گروه‌های حجیم بر روی آلدهیدهای آروماتیک نمی‌تواند مانع ورود سوبسترا شود، ولی می‌تواند مسیر و جهت ورود سوبسترا را تعیین کند. همچنین در واکنش‌های انتقال کاربن، نیترو یا اکسن (شکل ۱-۱۱) مسیر و جهت ورود سوبسترا، تحت تأثیر پیکربندی سالن قرار دارد.



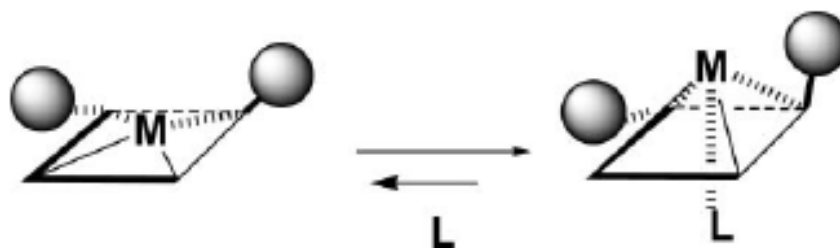
شکل ۱-۱۱ مسیرهای مختلف ورود سوبسترا به سالن [۴]

۱ - bowl
۲ - stepped

۷-۱ تأثیر لیگاند محوری بر کمپلکس‌های سالن

محاسبات تئوری نشان داده‌است که لیگاندهای محوری الکترون دهنده، می‌توانند پیکربندی کاتالیزور را تغییر داده و در فرآیند فضا گزین تعیین سرعت، فلز را به سوبسترا نزدیک‌تر کرده و انانتیومرگزینی را افزایش دهند (شکل ۱-۱۲) [۲۲]. اغلب پیریدین N-اکسید برای رسیدن به درصد انانتیومرگزینی بالاتر مورد استفاده قرار می‌گیرد.

برخی بازهای لوئیس که به عنوان لیگاند محوری به عنصر واسطه کوئوردینانس می‌شوند، نقش مهمی در فعال کردن کاتالیزور دارند. عدم حضور لیگاند محوری می‌تواند میزان چین خوردگی کمپلکس فلزی را کاهش یا افزایش داده و در واقع پیکربندی و در نتیجه مسیر ورود سوبسترا را در آن تحت تأثیر قرار دهد.



شکل ۱-۱۲ تأثیر یک لیگاند محوری بر کمپلکس سالن

۸-۱ خصوصیات طیفی بازهای شیف

انواع روش‌های طیف‌بینی از جمله طیف‌بینی IR، NMR و UV-Vis برای شناسایی بازهای شیف مورد استفاده قرار گرفته است.

از طیف‌بینی زیر قرمز اغلب برای تعیین ساختار بازهای شیف در حالت جامد استفاده می‌شود. یکی از مهم‌ترین اطلاعاتی که با استفاده از طیف‌بینی زیر قرمز برای شناسایی بازهای شیف به دست می‌آید محل واقع شدن فرکانس کششی گروه آزومتین ($C=N$) در این طیف می‌باشد. فرکانس کششی $C=N$ لیگاندهای باز شیف وقتی که گروه‌های هیدروژن، آلکیل یا آروماتیک با اتم‌های C و N پیوند شده باشند در ناحیه‌ای بین 1603cm^{-1} و 1680cm^{-1} قرار می‌گیرد [۲۳].

در صورت کوئوردینانس شدن اتم‌های O و N به یون‌های فلزی معمولاً کاهش در فرکانس ($C=N$) مشاهده می‌شود [۲۴]. ماهیت استخلاف‌های روی این اتم‌ها، موقعیت فرکانس کششی را تحت تأثیر قرار می‌دهد. مثلاً گروه‌های هیدروژن آروماتیک متصل به N و C باعث جابه‌جایی به سمت فرکانس‌های پایین‌تر می‌شوند. بنابراین برای ترکیب‌های $ArCH=NR$ گستره‌ی $1613-1631\text{ cm}^{-1}$ را برای ظاهر شدن فرکانس کششی ($C=N$) می‌توان انتظار داشت.

حضور یک گروه OH در موقعیت ۲- حلقه‌ی فنیل در بازهای شیف مشتق شده از سالیسیل آلدهید، باعث یک جابجایی قرمز، (به طول موج‌های بلندتر) می‌شود. در این ترکیب‌ها، ارتعاش کششی C-O فنولی در محدوده 1265 cm^{-1} و 1288 cm^{-1} قرار می‌گیرد.

طیف IR در شناسایی دیگر، فرکانس‌های کششی مهم ترکیب‌های باز شیف نیز اهمیت ویژه‌ای دارد. به عنوان نمونه طیف IR کمپلکس‌های باز شیف وانادیل دو نوع نوار کششی برای $V=O$ نشان می‌دهد که نوارهای ایجاد شده در محدوده $938-1000\text{ cm}^{-1}$ به ساختارهای مونومری اختصاص داده می‌شوند و نوارهای موجود در محدوده $880-850\text{ cm}^{-1}$ ساختار پلی‌مری را برای ترکیب، پیشنهاد می‌کنند [۲۵].

همچنین برای کمپلکس‌های دی اکسوانادیم (V)، دو نوار تیز مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن ($O=V=O$) در ناحیه $970-900\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود [۲۶ و ۲۷].

از طیف‌بینی NMR به‌طور گسترده برای تعیین ساختار بازهای شیف در محلول استفاده شده است. همچنین مطالعات گسترده‌ای بر روی بازهای شیف مشتق‌شده از بنزآلدئید و استخلاف‌های آن، بتا - دی‌کتون‌ها، اورتو- هیدروکسی استوفنون‌ها انجام شده است.

این مطالعات برای به‌دست آوردن اطلاعات در مورد تعادل کتو - انول، ایزومری سین و آنتی و شکل‌های فضایی در انواع حلال‌های مختلف اختصاص یافته‌اند.

طیف ^1H NMR لیگاندهای باز شیف معمولاً رزونانسی را در ناحیه $8/3-8/2\text{ ppm}$ نشان می‌دهد که به هیدروژن گروه آزومتین ($CH=N$) نسبت داده می‌شود. هنگامی که یک فلز به این لیگاندها کوئوردینانس شود، این پیک به میدان‌های پایین‌تر یعنی محدوده جابه‌جایی شیمیایی ppm