

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان  
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های باز شیف جیوه(II) و روی(II) مشتق شده از لیگاند باز شیف  $N,N'$ - بیس (۲،۶-دی کلروبنزیلیدین)-۲،۱- دی آمینو اتان و سنتز و شناسایی کمپلکس باز شیف روی(II) مشتق شده از لیگاند باز شیف  $N,N'$ - بیس (۲،۶-دی کلروبنزیلیدین)-۳،۱- دی آمینو پروپان

توسط:

سید محمد سیدی

اساتید راهنما :

دکتر غلامحسین گریوانی

دکتر علی اکبر دهنوخلجی

شهریور ماه ۱۳۹۱

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي  
خَلَقَ السَّمَوَاتِ وَالْأَرْضَ  
وَالَّذِي جَعَلَ الْمَوْتَ  
وَالْحَيَاةَ وَالَّذِي  
يُحْيِي الْمَوْتَى  
وَالَّذِي يُخْرِجُ  
الْحَبَّ وَالذُّرْءَ  
وَالَّذِي يُصَوِّرُ  
الْبَشَرَةَ فِي أَحْسَنِ  
تَقْوِيمٍ  
سُبْحَانَ اللَّهِ عَمَّا يُشْرِكُونَ  
اللَّهُ أَكْبَرُ عَمَّا يُشْرِكُونَ

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های باز شیف جیوه (II) و روی (II) مشتق شده از لیگاند باز شیف N,N'-بیس (۶،۲-دی کلروبنزیلیدین) -۲،۱- دی آمینو اتان و سنتز و شناسایی کمپلکس باز شیف روی (II) مشتق شده از لیگاند باز شیف N,N'-بیس (۶،۲-دی کلروبنزیلیدین) -۳،۱- دی آمینو پروپان

توسط:

سید محمد سیدی

اساتید راهنما :

دکتر غلامحسین گریوانی

دکتر علی اکبر دهنوخلجی

شهریور ماه ۱۳۹۱

به نام خدا

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های باز شیف جیوه (II) و روی (II) مشتق شده از لیگاند باز شیف N,N-بیس (۲،۶-دی کلروبنزیلیدین)-۱،۲-دی آمینو اتان و سنتز و شناسایی کمپلکس باز شیف روی (II) مشتق شده از لیگاند باز شیف N,N-بیس (۲،۶-دی کلروبنزیلیدین)-۱،۳-دی آمینو پروپان

توسط:

سید محمد سیدی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش شیمی معدنی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تایید شده توسط کمیته داوران با درجه: عالی

دکتر غلامحسین گریوانی استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد راهنما).....

دکتر علی اکبر دهنو خلجی استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه گلستان (استاد راهنما).....

دکتر بیتا شفاعتیان استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور).....

دکتر ربابه علیزاده استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور).....

دکتر سید احمد نبوی استادیار شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی).....

شهریور ماه ۱۳۹۱

تقدیم بہ

پشتیانان، ہمیشگی ام

پدر و مادر و سوز و مہربانم

و

خواہر عزیزم مریم۔

حمد و سپاس ایند منان را که هر چه هست از اوست...

از اساتید راهنمای عزیزم، جناب آقای دکتر کریوانی و جناب آقای دکتر دهنو خلجی به خاطر  
زحمات، مساعدت ها و راهنمایی های ارزشمندشان کمال سپاس و تشکر را دارم  
از لطف و همراهی خانواده مهربانم و همچنین دوست و همکار عزیزم خانم شادی دهنو خلجی و  
قدر دانی می نمایم.

## چکیده

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های باز شیف جیوه (II) و روی (II) مشتق شده از لیگاند باز شیف  $\dot{N},N$ - بیس (۲،۶-دی کلروبنزیلیدین) -۲،۱- دی آمینو اتان و سنتز و شناسایی کمپلکس باز شیف روی (II) مشتق شده از لیگاند باز شیف  $\dot{N},N$ - بیس (۲،۶-دی کلروبنزیلیدین) -۳،۱- دی آمینو پروپان

به وسیله‌ی:

سید محمد سیدی

واژگان کلیدی: جیوه (II)، روی (II)، کمپلکس باز شیف

در این تحقیق دو لیگاند باز شیف دو دندانه ای  $\dot{N},N = (2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en}$  بیس (۲،۶-دی کلروبنزیلیدین) -۲،۱- دی آمینو اتان (L1) و  $\dot{N},N = (2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn}$  بیس (۲،۶-دی کلروبنزیلیدین) -۳،۱- دی آمینو پروپان (L2) و کمپلکس‌های هالید روی آنها و کمپلکس هالید جیوه با لیگاند L1 سنتز و به وسیله آنالیز عنصری (CHN)، و طیف‌سنجی‌های  $^1\text{H-NMR}$ ، FT-IR شناسایی شدند. ساختار بلوری کمپلکس‌های  $[\text{Hg}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})_2]$  و  $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn})\text{Br}_2]$  توسط بلورشناسی پرتو X تعیین شده است. داده‌های حاصل از تک بلور این کمپلکس‌ها نشان داد که هندسه کوئوردیناسیون در این کمپلکس‌ها، چهاروجهی انحراف یافته می‌باشد. لیگاندهای باز شیف به عنوان لیگاندهای کی لیٹ شونده از طریق دو اتم نیتروژن به مرکز فلزی کوئوردینه می‌شوند. در سلول واحد این کمپلکس‌ها برخی پیوندهای هیدروژنی غیر کلاسیک درون مولکولی و بین مولکولی را دیده می‌شود که بین اتم‌های هیدروژن آلیفاتیک و آروماتیک لیگاند باز شیف دودندانه و اتم‌های هالوژن کوئوردینه شده و یا اتم‌های هالوژن استخلافی حلقه آروماتیک لیگاند باز- شیف تشکیل می‌شود.

## فهرست

صفحه	عنوان
۱	فصل اول (مقدمه) .....
۲	۱-۱-تعریف بازهای- شیف .....
۳	۱-۱-۱- تاریخچه بازهای- شیف .....
۳	۱-۱-۲- سنتز بازهای شیف .....
۴	۱-۱-۳- نام گذاری بازهای- شیف .....
۶	۱-۱-۴- مفاهیم ساختاری کمپلکس های باز شیف .....
۷	۱-۱-۵- شیمی فضایی .....
۸	۱-۱-۶- اهمیت کمپلکس های باز شیف .....
۹	۱-۱-۷- ویژگی های طیف بینی بازهای شیف .....
۱۱	۱-۲- معرفی علم بلورشناسی .....
۱۳	۱-۲-۱- خواص ساختمانی بلور ها .....
۱۳	۱-۲-۱-۱- سلول اولیه (سلول واحد) .....
۱۴	۱-۲-۱-۲- شبکه .....
۱۴	۱-۲-۱-۳- محورهای بلورشناسی .....
۱۴	۱-۲-۲- سیستم های بلوری سه بعدی .....
۱۵	۱-۲-۲-۱- سیستم تریکلینیک .....
۱۵	۱-۲-۲-۲- سیستم مونوکلینیک .....
۱۶	۱-۲-۳- شبکه های چهارده گانه براوه .....
۱۸	۱-۲-۴- رشد بلور .....
۱۸	۱-۲-۴-۱- نیروی محرکه .....
۱۹	۱-۲-۴-۲- ملاحظات کلی .....
۱۹	۱-۲-۴-۲-۱- حلال .....
۱۹	۱-۲-۴-۲-۲- هسته زایی .....
۱۹	۱-۲-۴-۲-۳- اغتشاش مکانیکی .....
۱۹	۱-۲-۴-۲-۴- روش های بلورگیری .....
۲۰	۱-۲-۴-۲-۱- تبخیر آرام .....
۲۰	۱-۲-۴-۲-۲- سرد کردن آرام .....



۲۰	..... نفوذ بخار ۳-۳-۴-۲-۱
۲۱	..... نفوذ حلال ۴-۳-۴-۲-۱
۲۲	..... نفوذ واکنشگر ۵-۳-۴-۲-۱
۲۲	..... همرفت ۶-۳-۴-۲-۱
۲۳	..... بلورگیری کمکی ۷-۳-۴-۲-۱
۲۳	..... یون های مخالف ۸-۳-۴-۲-۱
۲۳	..... یونیزه کردن ترکیبات خنثی ۹-۳-۴-۲-۱
۲۳	..... ۳-۱-مروری بر فعالیت های مرتبط و مشابه
۳۴	..... فصل دوم (بخش تجربی)
۳۵	..... ۱-۲-مواد مورد استفاده
۳۵	..... ۲-۲-دستگاه های مورد استفاده
	..... ۳-۲- سنتز لیگاند دودندانه ی N,N-بیس(۲،۶-دی کلروبنز یلیدین)-۱،۲-دی آمینواتان با نام اختصاری (2,6-Cl-
۳۶	.....ba) <sub>2</sub> en
	..... ۴-۲- سنتز لیگاند دودندانه ی N,N-بیس(۲،۶-دی کلروبنز یلیدین)-۱،۳-دی آمینوپروپان با نام اختصاری (2,6-
۳۶	.....C-ba) <sub>2</sub> pn
۳۷	..... ۵-۲- سنتز کمپلکس [Zn((2,6-Cl-ba) <sub>2</sub> en)I <sub>2</sub> ]
۳۷	..... ۶-۲- سنتز کمپلکس [Hg((2,6-Cl-ba) <sub>2</sub> en)Br <sub>2</sub> ]
۳۸	..... ۷-۲- سنتز کمپلکس [Zn((2,6-Cl-ba) <sub>2</sub> pn)Br <sub>2</sub> ]
۳۹	..... فصل سوم (بحث و نتیجه گیری)
۴۰	..... ۱-۳- تهیه و شناسایی لیگاند دودندانه ای (2,6-Cl-ba) <sub>2</sub> en
۴۳	..... ۲-۳- تهیه و شناسایی لیگاند دودندانه ای (2,6-Cl-ba) <sub>2</sub> pn
۴۶	..... ۳-۳- تهیه و شناسایی کمپلکس [Zn((2,6-Cl-ba) <sub>2</sub> en)I <sub>2</sub> ]
۴۹	..... ۴-۳- تهیه و شناسایی کمپلکس [Hg((2,6-Cl-ba) <sub>2</sub> en)Br <sub>2</sub> ]
۵۱	..... ۵-۳- تهیه و شناسایی کمپلکس [Zn((2,6-Cl-ba) <sub>2</sub> pn)Br <sub>2</sub> ]
۵۵	..... ۶-۳- ساختار بلوری کمپلکس [Zn((2,6-Cl-ba) <sub>2</sub> en)I <sub>2</sub> ]
۵۸	..... ۷-۳- ساختار بلوری کمپلکس [Hg((2,6-Cl-ba) <sub>2</sub> en)Br <sub>2</sub> ]
۶۳	..... ۷-۳- ساختار بلوری کمپلکس [Zn((2,6-Cl-ba) <sub>2</sub> pn) Br <sub>2</sub> ]
۶۶	..... منابع و مراجع

## فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ هفت سیستم بلوری.....	۱۵
جدول ۱-۳ نتایج آنالیز عنصری تئوری و تجربی لیگاند دودندانه ای $(2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en}$ علامت * مقادیر تئوری رانشان میدهد.....	۴۰
جدول ۲-۳ نتایج آنالیز عنصری تئوری و تجربی لیگاند دودندانه ای $(2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn}$ علامت * مقادیر تئوری رانشان میدهد.....	۴۳
جدول ۳-۳ نتایج آنالیز عنصری تئوری و تجربی کمپلکس $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$ ، علامت * مقادیر تئوری رانشان میدهد.....	۴۶
جدول ۴-۳ نتایج آنالیز عنصری تئوری و تجربی کمپلکس $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$ ، علامت * مقادیر تئوری رانشان میدهد.....	۴۹
جدول ۵-۳ نتایج آنالیز عنصری تئوری و تجربی کمپلکس $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn})\text{Br}_2]$ ، علامت * مقادیر تئوری رانشان میدهد.....	۵۱
جدول ۶-۳ داده های بلورنگاری کمپلکس $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$ .....	۵۷
جدول ۷-۳ طول پیوندهای کمپلکس $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$ .....	۵۷
جدول ۸-۳ زاویه پیوندهای انتخابی کمپلکس $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$ .....	۵۸
جدول ۹-۳ داده های بلورنگاری کمپلکس $[\text{Hg}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$ .....	۶۱
جدول ۱۰-۳ طول پیوندهای کمپلکس $[\text{Hg}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$ .....	۶۱
جدول ۱۱-۳ زاویه پیوندهای انتخابی کمپلکس $[\text{Hg}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$ .....	۶۲
جدول ۱۲-۳ داده های بلورنگاری کمپلکس $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn})\text{Br}_2]$ .....	۶۵
جدول ۱۳-۳ طول پیوندهای انتخابی $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn})\text{Br}_2]$ .....	۶۵
جدول ۱۴-۳ زاویه های پیوندی انتخابی $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn})\text{Br}_2]$ .....	۶۵

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۲	شکل ۱-۱ واکنش تشکیل ایمین
۲	شکل ۱-۲ ترکیباتی که دارای گروه عاملی آزومتین هستند
۵	شکل ۱-۳ نام گذاری تعدادی از ترکیبات باز- شیف چهار دندانه
۶	شکل ۱-۴ چهار حالت کوئوردیناسیون معمول کمپلکس های Salen، الف) مسطح مربعی، ب) هرم مربعی، ج) هشت وجهی، د) دو هرمی پنج ضلعی و L= لیگاند خنثی یا دارای بار منفی
۷	شکل ۱-۵ ساختار مسطح کمپلکس Salophen
۷	شکل ۱-۶ کنفورماسیون الف) چترمانند و ب) پله دار در کمپلکس های Salen
۸	شکل ۱-۷ گروه آزومتین و کربن- آریل در یک صفحه قرار دارند
۱۰	شکل ۱-۸ ساختار های بنزویدی (۱) و کینویدی (۲)
۱۳	شکل ۱-۹ یکی از سلول‌های اولیه در این شبکه مشخص شده است.
۱۴	شکل ۱-۱۰ نمایش بردارهای سلول واحد
۱۶	شکل ۱-۱۱ چهار شبکه اورتورمبیک
۱۷	شکل ۱-۱۲ نمایش چهارده شبکه براوه
۲۱	شکل ۱-۱۳ نفوذ بخار
۲۱	شکل ۱-۱۴ نفوذ حلال
۲۲	شکل ۱-۱۵ ابزار رشد بلور به روش همرفت
۲۴	شکل ۱-۱۶ ساختار رسم شده‌ی لیگاند N، N- بیس (تری فلورو متیل بنزیلیدین) اتیلن دی آمین
۲۴	شکل ۱-۱۷ ساختار بلوری لیگاند بازشیف N، N- بیس (تری فلورو متیل بنزیلیدین) اتیلن دی آمین
۲۵	شکل ۱-۱۸ طرح کلی سنتز لیگاند و کمپلکس های روی (II) با لیگاند بازشیف دودندانه (2,3-MeO-ba) <sub>2</sub> en
۲۶	شکل ۱-۱۹ ساختار بلوری کمپلکس روی (II) با لیگاند بازشیف دودندانه (2,3-MeO-ba) <sub>2</sub> en
۲۶	شکل ۱-۲۰ طرح کلی سنتز لیگاند و کمپلکس های روی (II) با لیگاند بازشیف دودندانه (3,4-MeO-ba) <sub>2</sub> en
۲۷	شکل ۱-۲۰ ساختار بلوری کمپلکس [ZnBr <sub>2</sub> ((3,4-MeO-ba) <sub>2</sub> en)]
۲۸	شکل ۱-۲۲ ساختار بلوری کمپلکس [ZnI <sub>2</sub> ((3,4-MeO-ba) <sub>2</sub> en)]
۲۸	شکل ۱-۲۳ خط چین پیوند هیدروژنی غیر کلاسیک C-H... O را در کمپلکس [Zn((3,4-MeO-ba) <sub>2</sub> en)I <sub>2</sub> ] نشان میدهد.
۲۹	شکل ۱-۲۴ خط چین پیوند هیدروژنی غیر کلاسیک C-H... O را در کمپلکس [Zn((3,4-MeO-ba) <sub>2</sub> en)Br <sub>2</sub> ] نشان میدهد.
۲۹	شکل ۱-۲۵ طرح کلی سنتز لیگاند و کمپلکس روی (II) با لیگاند بازشیف دودندانه (2,3,4-MeO-ba) <sub>2</sub> en
۳۰	شکل ۱-۲۶ ساختار بلوری کمپلکس [Zn((2,3,4-MeO-ba) <sub>2</sub> en)]

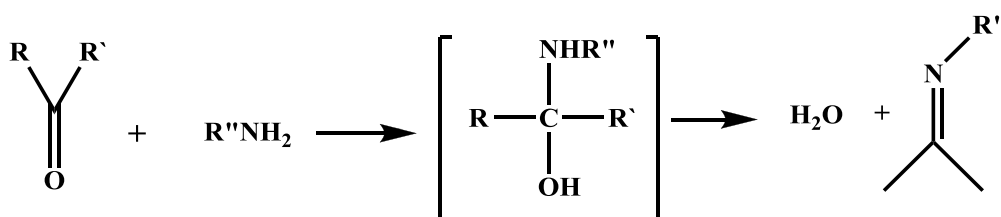
- شکل ۱-۲۷ سنتز کمپلکسهای جیوه (II)  $[\text{Hg}((23\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$  و  $[\text{Hg}((23\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$  ..... ۳۱
- شکل ۱-۲۸ ساختار بلوری کمپلکس  $[\text{Hg}((23\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$  ..... ۳۱
- شکل ۱-۲۹ ساختار بلوری کمپلکس  $[\text{Hg}((23\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$  ..... ۳۲
- شکل ۱-۳۰ خط چین پیوند هیدروژنی غیر کلاسیک C10-H10B... O1 را در کمپلکس  $[\text{Hg}((23\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$  نشان میدهد ..... ۳۲
- شکل ۱-۳۱ خط چین ها برهم کنش درون مولکولی و بین مولکولی از نوع پیوند هیدروژنی غیر کلاسیک C- $\text{H}\cdots\text{X}$  (X= O, Br) را در کمپلکس  $[\text{Hg}((2,3\text{-MeO-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$  نشان میدهند ..... ۳۳
- شکل ۲-۱ ساختار ترسیم شدهی سایر لیگاند های مورد آزمایش ..... ۳۸
- شکل ۳-۱ روش تهیه لیگاند دودندانهای  $(2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en}$  ..... ۴۰
- شکل ۳-۲: طیف ارتعاشی لیگاند  $(2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en}$  ..... ۴۱
- شکل ۳-۳ طیف  $^1\text{H-NMR}$  لیگاند  $(2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en}$  ..... ۴۲
- شکل ۳-۴ روش تهیه لیگاند دودندانهای  $(2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn}$  ..... ۴۳
- شکل ۳-۵ طیف ارتعاشی لیگاند  $(2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn}$  ..... ۴۴
- شکل ۳-۶ طیف  $^1\text{H-NMR}$  لیگاند  $(2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn}$  ..... ۴۵
- شکل ۳-۷ روش تهیه کمپلکس  $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$  ..... ۴۶
- شکل ۳-۸ طیف ارتعاشی کمپلکس  $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$  ..... ۴۷
- شکل ۳-۹ طیف  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$  ..... ۴۸
- شکل ۳-۱۰ روش تهیه کمپلکس  $[\text{Hg}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$  ..... ۴۹
- شکل ۳-۱۱ طیف ارتعاشی کمپلکس  $[\text{Hg}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$  ..... ۵۰
- شکل ۳-۱۲ روش تهیه کمپلکس  $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn})\text{Br}_2]$  ..... ۵۱
- شکل ۳-۱۳ طیف ارتعاشی کمپلکس  $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn})\text{Br}_2]$  ..... ۵۲
- شکل ۳-۱۴ طیف  $^1\text{H-NMR}$  کمپلکس  $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn})\text{Br}_2]$  ..... ۵۳
- شکل ۳-۱۵ ساختار بلوری کمپلکس  $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn})\text{Br}_2]$  ..... ۵۴
- شکل ۳-۱۶ ساختار بلوری کمپلکس  $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$  ..... ۵۵
- شکل ۳-۱۷ نمایش برهم کنش بین مولکولی در سلول واحد کمپلکس  $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{I}_2]$  ..... ۵۶
- شکل ۳-۱۸ ساختار بلوری کمپلکس  $[\text{Hg}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{en})\text{Br}_2]$  ..... ۵۹
- شکل ۳-۱۹ ساختار بلوری کمپلکس  $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn})\text{Br}_2]$  ..... ۶۳
- شکل ۳-۱۴ ساختار بلوری کمپلکس  $[\text{Zn}((2,6\text{-Cl-ba})_2\text{pn})\text{Br}_2]$  ..... ۶۴

# فصل اول

## مقدمه

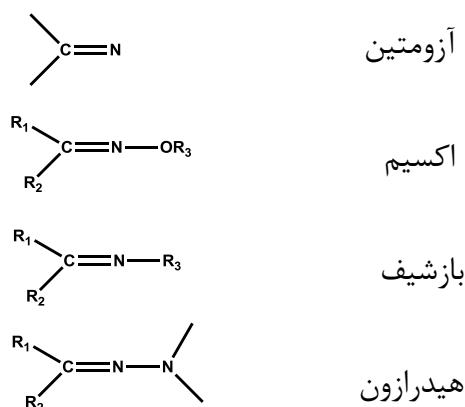
### ۱-۱- تعریف بازهای- شیف<sup>۱</sup>

بازهای شیف ترکیباتی می‌باشند که معمولاً از تراکم آمین نوع اول و گروه کربونیل تشکیل می‌شوند. این گروه از ترکیبات در سال ۱۸۶۴ توسط هوگوشیف<sup>۲</sup> گزارش شدند و بدین نام شهرت یافتند [۳-۱]. فرمول عمومی بازهای شیف به صورت  $RR'C=NR''$  می‌باشد، که گروه  $R''$  آلکیل یا آریل است که سبب پایداری باز شیف به عنوان یک ایمین می‌شود. در شکل ۱-۱ واکنش کلی تشکیل بازهای- شیف آورده شده است.



شکل ۱-۱ واکنش تشکیل ایمین

دسته‌ای از ترکیبات که دارای گروه عاملی آزومتین هستند، ایمین نامیده می‌شوند. این ترکیبات در برخی از مراجع به زیر گروه‌های بازهای- شیف، اکسیم‌ها و هیدرازون‌ها تقسیم شده‌اند. طبیعت  $R$  نیز به آلکیل، آریل و یا هیدروژن محدود می‌شود [۴] (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱ ترکیباتی که دارای گروه عاملی آزومتین هستند

<sup>۱</sup>. Schiff Base

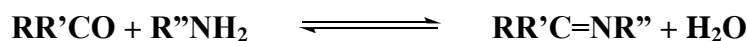
<sup>۲</sup>. Hugo Schiff

### ۱-۱-۱- تاریخچه بازهای شیف

تاریخ تهیه اولین ترکیب باز-شیف به سال ۱۸۴۰ برمی‌گردد که اتلینگ<sup>۱</sup> از واکنش نمک استات مس (II) با سالیسیل‌آلدهید و آمین محصول جامد سبز تیره‌ای را جدا-سازی کرده و نام آن را بیس (سالیسیل‌آل‌دیمینو) مس (II) گذاشت. سپس هوگوشیف مشتقات آریل و فنیل این ترکیبات را در سال ۱۸۶۹ سنتز و جداسازی نمود و نشان داد که نسبت لیگاند به فلز در این ترکیبات ۲:۱ می‌باشد [۵]. به این ترتیب شیف روش تهیه موثر کمپلکس‌های فلزی سالیسیل‌آلدهید با آمین‌های نوع اول را کشف کرد و ترکیب‌های دیگری را از تراکم اوره با سالیسیل‌آلدهید به‌دست آورد [۵]. کمپلکس‌های دیگری از همین نوع با مشتقات بنزیل و متیل در حلال الکل توسط دلپین<sup>۲</sup> در سال ۱۸۹۹ سنتز شدند [۵]. در فاصله زمانی ۱۹۳۱ تا ۱۹۴۲ فیفر<sup>۳</sup> و همکارانش طی یک دوره مطالعات گسترده، انواع مختلفی از کمپلکس‌های باز-شیف حاصل از سالیسیل‌آلدهید و مشتقات آن را سنتز و شناسایی نمودند [۶]. با آن‌که از زمان تهیه و شناسایی اولین بازهای شیف بیش از یک قرن می‌گذرد، ولی مطالعات در زمینه سنتز انواع جدید بازهای شیف متقارن و نامتقارن و نیز بررسی خواص آن‌ها از اوایل دهه هفتاد تاکنون از شدت بیشتری برخوردار بوده است [۷].

### ۱-۱-۲- سنتز بازهای شیف

از تراکم آمین‌های نوع اول با آلدهیدها و کتون‌ها می‌توان برای سنتز بازهای شیف استفاده کرد. شرایط آزمایشگاهی بستگی به ماهیت آمین‌ها و به ویژه ترکیب کربونیل دارد که موقعیت تعادل زیر را تعیین می‌کند.



معمولاً منطقی است که آب تشکیل شده را با تقطیر یا با استفاده از حلال تشکیل دهنده‌ی آزنوتروپ برداریم که این کار برای دی‌آریل‌ها یا آلکیل‌آریل کتون‌ها ضروری است. ولی معمولاً

<sup>1</sup> Etling

<sup>2</sup> Delepine

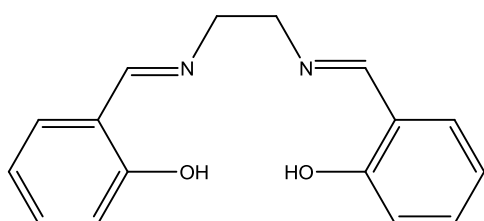
<sup>3</sup> Feiffer

در مورد آلدهیدها و دی آلکیل کتون ها بدون برداشتن آب واکنش تراکم می‌تواند صورت بگیرد. آلدهیدهای آروماتیک به راحتی و تحت شرایط آرام و در دمای پایین، در حلال مناسب و یا نبود آن، در واکنش‌های تولید باز شیف شرکت می‌کنند. در تراکم آمین‌ها و آلدهیدهای آروماتیک، استخلاف الکترون کشنده در موقعیت پارای آمین، سرعت واکنش را کاهش می‌دهد، در حالی که این استخلاف بر روی آلدهید سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. در مورد کتون‌ها، مخصوصاً انواع آروماتیک آن‌ها، دمای بالا، زمان واکنش بیشتر، و معمولاً یک کاتالیزور لازم است و باید آب حاصل از واکنش را حذف کرد [ ۸].

### ۱-۱-۳- نام گذاری بازهای - شیف

عموماً برای نام گذاری بازهای شیف از نام ترکیبات کربونیل و آمین تشکیل دهنده آنها استفاده می‌شود. بنابراین باز شیف به دست آمده از برهم‌کنش استیل استون و اتیلن دی آمین  $[CH_3COCH_2C(CH_3)=NCH_2]_2$ ، بیس - استیل استون اتیلن دی ایمین و براساس نام گذاری آیوپاک<sup>۱</sup> ۴،۴ - (اتیلن دی آمینو) - دی - ۴ - پنتن - ۲ - ان نام گذاری می‌شود. ترکیبات باز شیف معمولاً با نام مخفف خود نیز خوانده می‌شوند، که این مخفف کردن ترکیبی از پیش درآمد نام کتون یا آلدهید و آمین است.

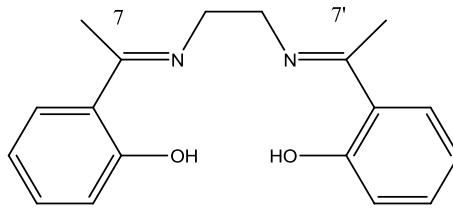
برای مثال ترکیب بیس (استیل استون) اتیلن دی ایمین با نام acacen و ترکیب N - بیس (سالیسیلیدن) اتین دی ایمین با نام salen خوانده می‌شود. اگر استخلافی روی ترکیب باز شیف وجود داشته باشد نام آن در ابتدای نام گذاری آورده می‌شود. به عنوان مثال N - N - بیس (۳ - متوکسی سالیسیلیدن) اتین دی ایمین، 3-MeOSalen خوانده می‌شود [ ۹، ۱۰]. تعدادی از بازهای شیف و نام مخفف آن‌ها در شکل ۱-۳ نشان داده شده‌اند.



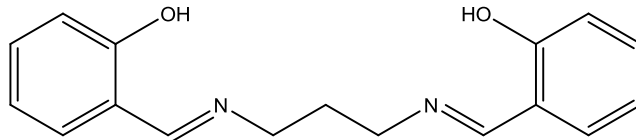
N-N - بیس (سالیسیلیدن) اتین دی ایمین (Salen)

<sup>1</sup> IUPAC

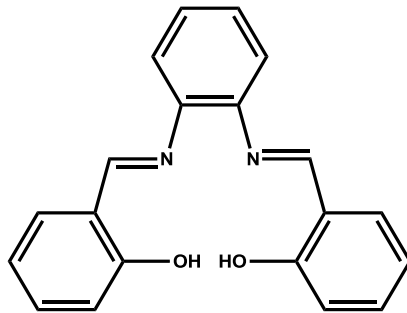




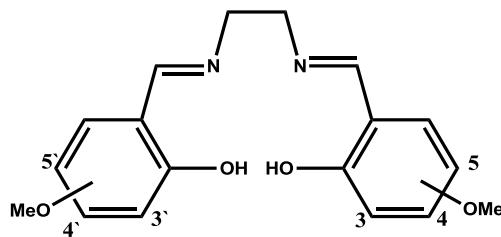
$N,N'$ -بیس (۲-هیدروکسی استوفنون) اتین دی ایمین (7,7'-Me<sub>2</sub>Salen)



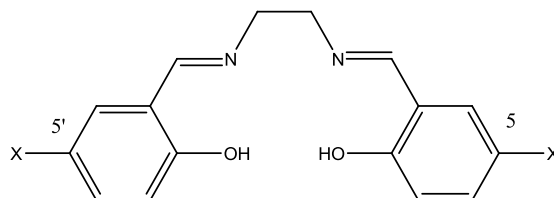
$N,N'$ -بیس (سالیسیلیدن) ۳،۱-پروپان دی ایمین (Salpn)



$N,N'$ -بیس (سالیسیلیدن) ۲،۱-فنیلن دی ایمین (Salophen)



$N,N'$ -بیس (A-متوکسی سالیسیلیدن) اتین دی ایمین (A-MeOSalen) A= ۳ یا ۴ و ۵



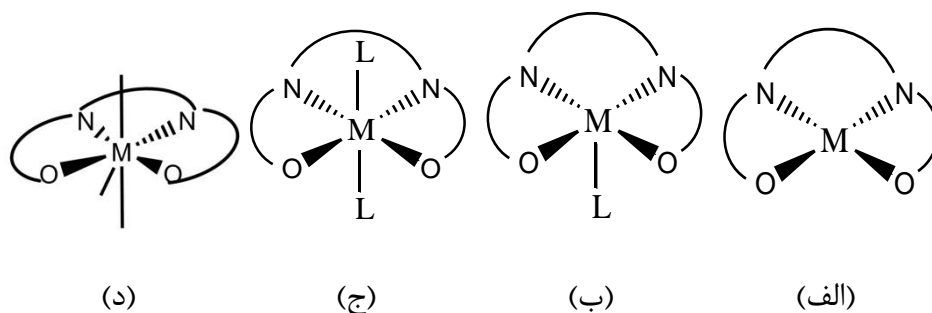
$N,N'$ -بیس (5-X-سالیسیلیدن) اتین دی ایمین (5-X-Salen)

شکل ۱-۳ نام گذاری تعدادی از ترکیبات باز- شیف چهار دندانه

### ۱-۱-۴- مفاهیم ساختاری کمپلکس‌های باز شیف

ساختار کمپلکس‌های باز شیف از مسطح تا پیچ خوردگی‌های بیشتر تغییر می‌کند [۱۱-۱۳]. بسته به حالت اکسایش یون فلز مرکزی کمپلکس، ساختار لیگاند و ماهیت یون همراه، کمپلکس‌های باز - شیف چهار کوئوردینه دارای شکل‌های هندسی مسطح مربعی چهار کوئوردینه تا دودکاهدرون هشت کوئوردینه با درجه متغیری از انحراف هستند (شکل ۴-۱) [۱۴].

کوئوردیناسیون در کمپلکس‌های مونومر نسبت به کمپلکس‌های الیگومر یا پلیمر متفاوت می‌باشد.



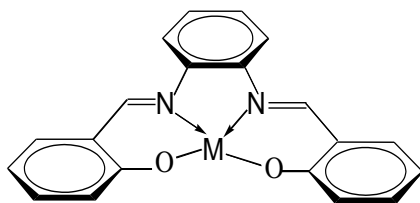
شکل ۴-۱ چهار حالت کوئوردیناسیون معمول کمپلکس‌های Salen (الف) مسطح مربعی، (ب) هرم مربعی، (ج) هشت وجهی، (د) دو هرمی پنج ضلعی و  $L =$  لیگاند خنثی یا دارای بار منفی سه روش کوئوردینه شدن خیلی معمول در کمپلکس‌های باز-شیف چهار کوئوردینه وجود دارد:

۱- مسطح مربعی (واپیچیده)، معمولاً در کمپلکس‌های منومر با یون فلزی در حالت اکسایش +۲ و کمپلکس‌های با ظرفیت بالاتر با یون‌های همراه غیر کوئوردینه شونده مانند  $BF_4^-$  یا  $PF_6^-$  مشاهده می‌شود [۱۵، ۱۶].

۲- هرم مربع‌القاعده پنج کوئوردینه، که این کمپلکس‌ها با یون‌های همراه کوئوردینه شونده (هالیدها، اکسیژن و کربن با پایه آنیونی، نیتريدو) [۱۷] و یون‌های فلزی در حالت اکسایش +۳، و کمپلکس‌های شامل یک لیگاند خنثی (آب، الکل، پیریدین) [۱۸، ۱۹] شناخته می‌شوند.

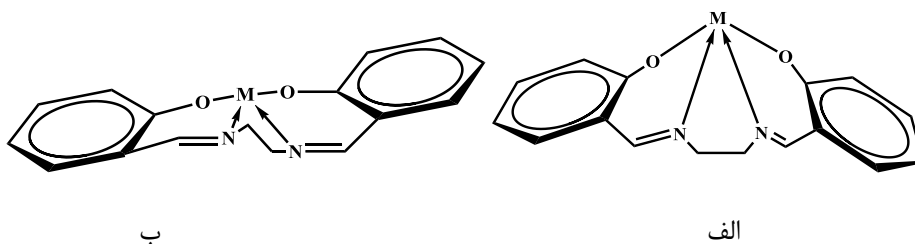
۳- کوئوردیناسیون هشت وجهی (شش کوئوردینه) که در تعداد زیادی از کمپلکس‌ها مستقل از حالت اکسایش یون فلزی (مثلاً کمپلکس‌های  $M^{4+}$  و  $M^{6+}$  با دو آنیون کوئوردینه شده و کمپلکس‌های  $M^{3+}$  با دو لیگاند خنثی) می‌باشد [۲۰، ۲۱].

روش کوئوردینه شدن اتم‌های دهنده لیگاند نیز متفاوت است. به عنوان مثال در کمپلکس‌های Salen لیگاندهایی که قسمت دی‌آمین آن‌ها از ۱،۲-دی‌آمینو آروماتیک‌ها ساخته شده باشد معمولاً شکل هندسی مسطح دارند (شکل ۱-۵).



شکل ۱-۵ ساختار مسطح کمپلکس Salophen

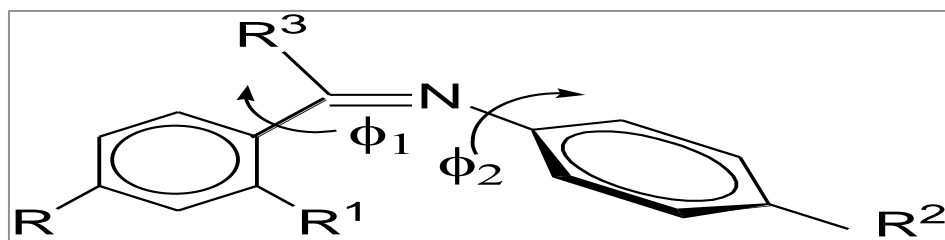
لیگاندهای با قسمت دی‌آمین آلیفاتیک (حلقوی یا غیر حلقوی) در کمپلکس‌های فلزی کم و بیش از شکل هندسی مسطح منحرف می‌شوند. بسته به ترکیب، کنفورماسیون چتر مانند (الف)، یا پله دار (ب) پیدا می‌کنند (شکل ۱-۶). ساختار تاخوردۀ ترانس پله‌دار معمول‌ترین شکل هندسی کوئوردیناسیون در کمپلکس‌های Salen می‌باشد که کنفورماسیون چتر مانند کمیاب‌تر است [۲۲].



شکل ۱-۶ کنفورماسیون (الف) چترمانند و (ب) پله‌دار در کمپلکس‌های Salen

### ۱-۱-۵- شیمی فضایی

پیکربندی بازهای شیف به‌طور غیر معمول در امتداد پیوند یگانه C-N به وسیله زاویه  $\Phi_2$  می‌چرخد، در حالی که حلقه‌های آروماتیک بخش‌های آلدهیدی مسطح‌اند. ساختار زیر نشان می‌دهد که گروه آزومتین و کربن-آریل در یک صفحه قرار دارند ( $\Phi_1 \approx 0^\circ$ ) [۲۳، ۲۴].



$R, R_2 = H, \text{Alkyl}, \text{Ar}, \text{Halid}, \text{NO}_2, \text{COOH}, \text{CN}; R^1 = H, \text{OH}$

$R_3 = H, \text{Alkyl}, \text{Ar}$

شکل ۱-۷ گروه آزومتین و کربن-آریل در یک صفحه قرار دارند

ماهیت ساختار غیر مسطح بازهای شیف با مجموع اثرات الکترونی و فضایی شناخته می-شود [۲۵]. برای مثال استخلاف های الکترون پذیرنده در بخش ایمینی  $R^2$ ، به خوبی استخلاف های آلکیل و آریل  $R^3$ ، مقدار زاویه  $\phi_2$  را زیاد می کند [۲۶]، در حالی که استخلاف های دهنده  $R^2$  آن را کاهش می دهند، با این وجود این ارتباط خصوصاً در حالت بلوری درست نیست [۲۷].

### ۱-۱-۶-اهمیت کمپلکس های باز شیف

از زمانیکه لارنت<sup>۱</sup> و گرهارد<sup>۲</sup> اولین ایمین آلی را بوسیله ی تراکم بنزالدهید با آنیلین سنتز کردند، تحقیقات بیشماری در رابطه با این دسته از ترکیبات صورت گرفته است که به عنوان بازهای شیف شناخته می شوند [۲۸]. بازهای شیف از اواخر قرن نوزدهم با پیشرفت های شیمی کوئوردیناسیون همگام شدند [۲۹]. علاقه و توجه مستمر و مداومی در شیمی این ترکیبات وجود دارد و کمپلکس های آن ها به خاطر قابلیت هایی نظیر؛ پیش ماده های بیولوژیکی کاتالیست های مایع، رنگدانه ها و پایدرکننده های پلیمر مورد توجه اند [۳۰]. کاربردهای تازه ای همانند خاصیت ضدافسردگی، ضد میکروب، ضدتومور، ضدتب و آفت کش ها و عامل های داروئی برای آن ها گزارش شده است [۳۰]. از بازهای شیف می توان جهت تهیه مواد اپتیکی و پلیمرهای رسانا استفاده کرد [۳۰]. همچنین برای تهیه ابر مولکول ها نیز مناسب هستند [۳۱، ۳۲]. سنتز

<sup>1</sup> Laurent

<sup>2</sup> Gerhard