

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول؛ مقدمه، تئوری و تاریخچه
۱-۱-۱-۱.....	مقدمه
۲-۱-۲-۱.....	اورانیم
۳-۱-۳-۱.....	ایزوتوپ ها
۴-۱-۴-۱.....	خواص فیزیکی و شیمیایی
۴-۱-۵-۱.....	اورانیل
۵-۱-۶-۱.....	انتقالهای الکترونی ترکیبهای کوردیناسیون
۵-۱-۷-۱.....	بازهای شیف
۵-۱-۷-۱-۱.....	معرفی لیگاندهای باز شیف
۶-۱-۷-۱-۲.....	بازهای شیف چهار دندانه
۷-۱-۷-۱-۳.....	نام گذاری بازهای شیف
۱۰-۱-۷-۱-۴.....	ویژگی های طیفی بازهای شیف
۱۲-۱-۸-۱.....	مروری بر تحقیقات گذشته
۱۴-۱-۸-۱-۱.....	برهم کنش ۲ و ۲ - بیس(بنزوکسازولین) با یون اورانیل
۱۴-۱-۸-۱-۲.....	طیف بینی جذب الکترونی ترکیب های اورانات فلزهای قلیایی
۱۴-۱-۸-۱-۳.....	تشکیل کمپلکسهایی از آزید/ اورانیل

۴-۸-۱ نفوذ شکل گیری کمپلکس روی ساختار الکترونی اورانیل.....	۱۵
۵-۸-۱ مطالعات الکتروشیمیایی کمپلکس های باز شیف اورانیل.....	۱۵
۶-۸-۱ رفتار حالت برانگیخته کمپلکس های اورانیل Oxine و Salophen به عنوان لیگاندهای رنگساز.....	۱۶
۷-۸-۱ تاثیر لیگاندهای حلال کوردینه شده روی ساختار جامد ترکیبهای حاوی اورانیل نیترات و بازشیف.....	۱۷
۸-۸-۱ کمپلکسهای غیر حلقهای و درشت حلقهای.....	۱۷
۹-۸-۱ کمپلکس های چنددندانه اورانیوم با لیگاند دهندهی N.....	۱۷
۱۰-۸-۱ شیمی بیوکوردیناسیون اورانیوم.....	۱۸

فصل دوم

۱-۲-۱ مقدمه.....	۱۹
۱-۲-۱ مواد و روش ها.....	۱۹
۲-۲-۱ مواد استفاده شده در این پژوهش.....	۱۹
۳-۲-۱ دستگاه های به کار رفته در این پژوهش.....	۲۰
۱-۳-۲ طیف های مادون قرمز.....	۲۰
۲-۳-۲ طیف ماورای بنفش- مریی.....	۲۰
۳-۳-۲ آنالیز حرارتی.....	۲۰
۴-۳-۲ طیف رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H NMR}$).....	۲۱
۵-۳-۲ آنالیز عنصری.....	۲۱
۴-۲-۱ سنتز بازهای شیف.....	۲۱
۱-۴-۲-۱ سنتز لیگاند ۲-E (E)-۱- (۲- آمینو فنیل ایمینو) اتیل فنول.....	۲۱
۲-۴-۲ سنتز لیگاندهای باز شیف.....	۲۲

۲-۴-۳ سنتز کمپلکسهای اورانیل با باز شیفها در حلال (DMF)..... ۲۳

۲-۴-۴ سنتز کمپلکسهای اورانیل با باز شیفها در حلال متانول ۲۵

فصل سوم؛ بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱ مقدمه ۲۶

۳-۲ بررسی طیف های زیر قرمز (IR)..... ۲۶

۳-۲-۱ طیف زیر قرمز لیگاندهای باز شیف ۲۶

۳-۲-۲ طیف زیر قرمز کمپلکسهای اورانیل سنتز شده در DMF ۲۷

۳-۲-۳ بررسی اثر حلال بر روی طیف (IR) کمپلکسهای سنتز شده..... ۲۸

۳-۳ بررسی طیف‌های الکترونی ۲۹

۳-۳-۱ طیف الکترونی لیگاندهای باز شیف ۲۹

۳-۳-۲ طیف الکترونی کمپلکس های اورانیوم (IV) ۳۰

۳-۴- آنالیز عنصری ۳۱

۳-۵- طیف‌های $^1\text{H NMR}$ ۳۲

۳-۵-۱ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس اورانیوم (IV) با لیگاند متیل سالوفن ۳۲

۳-۵-۲ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس اورانیوم (IV) با لیگاند ۵- برموسالوفن ۳۲

۳-۵-۳ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس اورانیوم (IV) با لیگاند ۵- متوکسی سالوفن ۳۳

۳-۵-۴ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس اورانیوم (IV) با لیگاند ۴- متوکسی سالوفن ۳۳

۳-۵-۵ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس اورانیوم (IV) با لیگاند ۳- متوکسی سالوفن ۳۳

۳-۶ مطالعات دمایی ۳۴

۳-۶-۱- ترموگرام TGA کمپلکس (UO₂(MeSalophen) ۳۵

۳۵.....	UO ₂ (5-Br MeSalophen) کمپلکس TGA	۲-۶-۳
۳۵.....	UO ₂ (5- MeO MeSalophen) کمپلکس TGA	۳-۶-۳
۳۶.....	UO ₂ (4- MeO MeSalophen) کمپلکس TGA	۴-۶-۳
۳۶.....	UO ₂ (3- MeO MeSalophen) کمپلکس TGA	۵-۶-۳
۳۷.....	TG از نمودارهای سینتیکی	۶-۶-۳
۴۰.....	نتیجه گیری	۷-۳
۶۵.....	فهرست منابع	

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳ نوارهای جذبی مهم در طیف IR لیگاندها	۲۷
جدول ۲-۳ نوارهای جذبی مهم در طیف IR کمپلکسهای اورانیم(IV) در حلال DMF	۲۸
جدول ۳-۳ نوارهای جذبی مهم در طیف IR کمپلکسهای اورانیم(IV) در حلال متانول	۲۹
جدول ۴-۳ طیف الکترونی لیگاندها در حلال کلروفرم	۳۰
جدول ۵-۳ طیف الکترونی کمپلکس های اورانیل (IV) در حلال DMF	۳۱
جدول ۶-۳ نتایج آنالیز عنصری کمپلکسها	۳۱
جدول ۷-۳ نتایج $^1\text{H NMR}$ کمپلکسهای اورانیم (IV) با لیگاندهای متیل سالوفن	۳۴
جدول ۸-۳ نتایج تجزیه حرارتی کمپلکسها	۳۷
جدول ۹-۳ مقادیر سنیتیکی تجزیه حرارتی کمپلکسهای اورانیم	۳۹

فهرست نگاره‌ها

صفحه	عنوان
۱۰.....	نگاره‌ی (۲-۱) ساختار تعدادی از بازهای شیف
۲۲.....	نگاره‌ی (۱-۲) سنتز لیگاند ۲- (E) -۱ (۲- آمینو فنیل ایمینو) اتیل فنول
۲۳.....	نگاره‌ی (۲-۲) سنتز لیگاندهای باز شیف چهار دندانه
۲۴.....	نگاره‌ی (۳-۲) سنتز کمپلکس‌ای اورانیل با باز شیفها در حلال (DMF)
۲۵.....	نگاره‌ی (۴-۲) سنتز کمپلکس‌ای اورانیل با باز شیفها در حلال متانول
۴۱.....	نگاره‌ی (۱-۳) طیف IR لیگاند سه دندانه
۴۱.....	نگاره‌ی (۲-۳) طیف IR لیگاند ۵- برمومتیل سالوفن
۴۲.....	نگاره‌ی (۳-۳) طیف IR لیگاند متیل سالوفن
۴۲.....	نگاره‌ی (۴-۳) طیف IR لیگاند ۵- متوکسی متیل سالوفن
۴۳.....	نگاره‌ی (۵-۳) طیف IR لیگاند ۴ - متوکسی متیل سالوفن
۴۳.....	نگاره‌ی (۶-۳) طیف IR لیگاند ۳- متوکسی متیل سالوفن
۴۴.....	نگاره‌ی (۷-۳) طیف IR کمپلکس اورانیل متیل سالوفن در حلال DMF
۴۴.....	نگاره‌ی (۸-۳) طیف IR کمپلکس اورانیل ۵ - برمومتیل سالوفن در حلال DMF
۴۵.....	نگاره‌ی (۹-۳) طیف IR کمپلکس اورانیل ۵ - متوکسی متیل سالوفن در حلال DMF
۴۵.....	نگاره‌ی (۱۰-۳) طیف IR کمپلکس اورانیل ۴ - متوکسی متیل سالوفن در حلال DMF
۴۶.....	نگاره‌ی (۱۱-۳) طیف IR کمپلکس اورانیل ۳- متوکسی متیل سالوفن در حلال DMF
۴۶.....	نگاره‌ی (۱۲-۳) طیف IR کمپلکس اورانیل متیل سالوفن در حلال متانول
۴۷.....	نگاره‌ی (۱۳-۳) طیف IR کمپلکس اورانیل ۵ - برمومتیل سالوفن سنتز شده در حلال متانول
۴۷.....	نگاره‌ی (۱۴-۳) طیف IR کمپلکس اورانیل ۵ - متوکسی متیل سالوفن سنتز شده در حلال متانول

- نگاره ی (۳-۱۵) طیف IR کمپلکس اورانیل ۴ - متوکسی متیل سالوفن سنتز شده در حلال متانول ۴۸
- نگاره ی (۳-۱۶) طیف IR کمپلکس اورانیل ۳- متوکسی متیل سالوفن سنتز شده در حلال متانول ۴۸
- نگاره ی (۳-۱۷) طیف الکترونی لیگاند سه دندانه در حلال اتانول ۴۹
- نگاره ی (۳-۱۸) طیف الکترونی لیگاند متیل سالوفن در حلال اتانول ۴۹
- نگاره ی (۳-۱۹) طیف الکترونی لیگاند ۵- برمومتیل سالوفن در حلال اتانول ۵۰
- نگاره ی (۳-۲۰) طیف الکترونی لیگاند ۵- متوکسی متیل سالوفن در حلال اتانول ۵۰
- نگاره ی (۳-۲۱) طیف الکترونی لیگاند ۴ - متوکسی متیل سالوفن در حلال اتانول ۵۱
- نگاره ی (۳-۲۲) طیف الکترونی لیگاند ۳ - متوکسی متیل سالوفن در حلال اتانول ۵۱
- نگاره ی (۳-۲۳) طیف الکترونی کمپلکس اورانیل متیل سالوفن در حلال DMF ۵۲
- نگاره ی (۳-۲۴) طیف الکترونی کمپلکس اورانیل ۵ - برمومتیل سالوفن در حلال DMF ۵۲
- نگاره ی (۳-۲۵) طیف الکترونی کمپلکس اورانیل ۵ - متوکسی متیل سالوفن در حلال DMF ۵۳
- نگاره ی (۳-۲۶) طیف الکترونی کمپلکس اورانیل ۴- متوکسی متیل سالوفن در حلال DMF ۵۳
- نگاره ی (۳-۲۷) طیف الکترونی کمپلکس اورانیل ۳- متوکسی متیل سالوفن در حلال DMF ۵۴
- نگاره ی (۳-۲۸) طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس اورانیل با لیگاند متیل سالوفن در حلال DMSO ۵۵
- نگاره ی (۳-۲۹) طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس اورانیل با لیگاند ۵- برمومتیل سالوفن در حلال DMSO ۵۶
- نگاره ی (۳-۳۰) طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس اورانیل با لیگاند ۵- متوکسی متیل سالوفن در حلال DMSO ۵۷
- نگاره ی (۳-۳۱) طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس اورانیل با لیگاند ۴- متوکسی متیل سالوفن در حلال DMSO ۵۸
- نگاره ی (۳-۳۲) طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس اورانیل با لیگاند ۳- متوکسی متیل سالوفن در حلال DMSO ۵۹
- نگاره ی (۳-۳۳) ترموگرام TGA کمپلکس متیل سالوفن ۶۰
- نگاره ی (۳-۳۴) نمودار Log A بر حسب $1/T$ برای کمپلکس متیل سالوفن ۶۰
- نگاره ی (۳-۳۵) ترموگرام TGA کمپلکس ۵- برمومتیل سالوفن ۶۱
- نگاره ی (۳-۳۶) نمودار Log A بر حسب $1/T$ برای کمپلکس ۵- برمومتیل سالوفن ۶۱
- نگاره ی (۳-۳۷) ترموگرام TGA کمپلکس ۵- متوکسی متیل سالوفن ۶۲
- نگاره ی (۳-۳۸) نمودار Log A بر حسب $1/T$ برای کمپلکس ۵- متوکسی متیل سالوفن ۶۲

- نگاره ی (۳-۳۹) ترموگرام TGA کمپلکس ۴-متوکسی متیل سالوفن ۶۳
- نگاره ی (۳-۴۰) نمودار Log A بر حسب $1/T$ برای کمپلکس ۴-متوکسی متیل سالوفن ۶۳
- نگاره ی (۳-۴۱) ترموگرام TGA کمپلکس ۳-متوکسی متیل سالوفن ۶۴
- نگاره ی (۳-۴۲) نمودار Log A بر حسب $1/T$ برای کمپلکس ۳-متوکسی متیل سالوفن ۶۴

فصل اول

مقدمه، تئوری و تاریخچه

۱-۱- مقدمه

تهیه و شناسایی ترکیب‌های کوردیناسیون همواره توجه پژوهشگران شیمی معدنی را به خود معطوف داشته است. امروزه ترکیب‌های کوردیناسیون بخش بزرگی از کارهای پژوهشی رایج در رشته‌ی شیمی معدنی را به خود اختصاص داده است. برخی از ترکیب‌های کوردیناسیون که از بازهای شیف سنتز شده‌اند کاربردهای زیادی دارند. بازهای شیف از نظر داشتن فعالیت‌های بیولوژیکی، ضد میکروبی، ضد قارچی، ضد تومور و علفکش، مفید می‌باشند. همچنین به عنوان لیگندهایی برای کمپلکس‌سازی یون‌های فلزی به کار گرفته شده‌اند و در مقیاس صنعتی در محدوده‌ی وسیعی از کاربردها از جمله رنگ و رنگدانه‌ها می‌باشند. اگرچه می‌توان از نظریه‌های رایج وابسته به تشکیل پیوند در این ترکیب‌ها استفاده نمود ولی شیمی این ترکیب‌ها سرشار از پدیده‌های تازه است که تلاش پی در پی برای بررسی آن‌ها ادامه دارد.

۱-۲- اورانیوم

اورانیوم یکی از عناصر شیمیایی جدول تناوبی است که نماد آن U و عدد اتمی آن ۹۲ است. اورانیوم عنصری سنگین، سمی، فلزی، رادیواکتیو و براق به رنگ سفید مایل به نقره ای است و به گروه اکتینیدها تعلق دارد. اورانیوم جزو عناصر واسطه درونی است. این عنصر در پایین جدول تناوبی دیده می‌شود و در تناوب هفتم به دنبال عناصر گروه ۷ قرار دارد. در تناوب هفت دسته‌ای که به دنبال اکتینیم قرار می‌گیرند سری اکتینیدها خوانده می‌شوند. در این دسته از عناصر الکترون متمایز کننده از نوع f است و در پوسته فرعی f واقع در پوسته زیر ما قبل از آخر قرار می‌گیرند. تمام عناصر درونی، فلز هستند. این عناصر پارامغناطیس هستند و ترکیب‌های آن‌ها نیز رنگی و پارامغناطیس هستند. اورانیوم خنثی در لایه ظرفیت در تراز d خود الکترون ندارد. اورانیوم دارای ظرفیت های ۳, ۴, ۵, و ۶ است.

اورانیوم تنها توسط بعضی از ارتش‌ها برای ساخت محافظ برای تانک‌ها ساخت بخش‌هایی از موشک‌ها و ادوات جنگی استفاده می‌شود. همچنین از اورانیوم غنی شده برای سوخت ناوگان خود و زیردریایی‌ها و همچنین سلاح‌های هسته‌ای استفاده می‌کنند. سوخت استفاده شده در راکتورهای ناوگان ایالات متحده معمولاً اورانیوم ^{235}U غنی شده است. اورانیوم موجود در سلاح‌های هسته‌ای به شدت غنی می‌شوند که این مقدار به صورت تقریبی ۹۰ درصد است.

مهمترین کاربرد اورانیوم در بخش غیر نظامی تامین سوخت دستگاه‌های تولید نیروی هسته‌ای است که در آنها سوخت ^{235}U به میزان ۲ الی ۳ درصد غنی می‌شود. اورانیوم تخلیه شده در بالگردها و هواپیماها به عنوان وزن متقابل بر هر بار استفاده می‌شود. لعاب ظروف سفالی از مقدار کمی اورانیوم تشکیل شده است (که در طی فرایند غنی‌سازی نمی‌شود) که این عنصر برای ایجاد رنگ به آن افزوده می‌شود.

معمولاً کودهای فسفاتی حاوی مقدار زیادی اورانیوم طبیعی هستند. چرا که مواد کانی که آن‌ها از آن جا گرفته شده‌اند حاوی مقدار زیادی اورانیوم می‌باشند. فلز اورانیوم برای اهداف اشعه‌ی X و در ساخت این اشعه با انرژی بالا استفاده می‌شود.

تمام ترکیب‌های اورانیوم سمی و رادیواکتیوهستند. سمی بودن این عنصر می‌تواند کشنده باشند. در مقادیر بسیار کم ویژگی سمی بودن این عنصر به کلیه آسیب می‌رساند. ویژگی‌های رادیواکتیوی این عنصر نیز سیستماتیک و نظام‌مند است. به طور کلی ترکیب‌های اورانیوم به شدت جذب روده و ریه می‌شوند و خطرات رادیولوژیکی آن باقی می‌ماند. فلز خالص اورانیوم نیز خطر آتش‌سوزی به همراه دارد.

فرد ممکن است با تنفس غبار اورانیوم در هوا یا خوردن و آشامیدن آب و غذا در معرض این عنصر قرار بگیرد. البته این عمل از طریق خوردن آب و غذا صورت می‌گیرد. جذب روزانه اورانیوم در غذا ۰/۰۷ تا ۱/۱ میکروگرم می‌باشد.

مقدار اورانیوم در هوا معمولاً بسیار ناچیز است. افرادی که در کنار تاسیسات هسته‌ای یا معادن استخراج اورانیوم زندگی می‌کنند بیشتر در معرض این عنصر قرار می‌گیرند. اورانیوم ممکن است که از طریق تنفس یا بلع یا در موارد استثنایی از طریق شکافی روی پوست، وارد بدن شود و ذرات آلفای منتشر شده از این عنصر نمی‌توانند به پوست نفوذ کنند بنابراین اورانیومی که خارج از بدن باشد نمی‌تواند به اندازه اورانیوم داخل بدن مضر و خطرناک باشد. اگر اورانیوم به بدن وارد شود، ممکن است موجب سرطان شده یا به کلیه‌ها آسیب برساند.

اورانیوم در صنعت سه گونه دارد: آلفا که تا دمای ۶۶۷/۷ درجه پایدار است، بتا که از دمای ۶۶۷/۷ تا ۷۷۴/۸ درجه پایدار است و گاما که از دمای ۷۷۴/۸ درجه تا نقطه ذوب پایدار است.

۱-۳- ایزوتوپ‌ها

اورانیوم طبیعی از ۳ ایزوتوپ ^{234}U ، ^{235}U ، ^{238}U تشکیل شده است که ^{238}U فراوان‌ترین آن‌ها (۹۹/۳۵٪) می‌باشد. این سه ایزوتوپ رادیواکتیو بوده که نیمه عمر آن‌ها عبارت است از ^{238}U برابر $4/5 \times 10^9$ سال که پایدارترین آن‌هاست، نیمه عمر ^{235}U برابر 7×10^8 سال و نیمه عمر ^{234}U برابر $2/5 \times 10^5$ سال است. می‌توان ایزوتوپ‌های اورانیوم را از هم جدا نمود تا تمرکز یک ایزوتوپ

بر دیگری را افزایش دهند. این فرایند "غنی‌سازی" نام دارد. وزن ^{235}U برای غنی شدن باید ۰/۷۱۱ درصد افزایش یابد. ^{235}U برای استفاده در سلاح‌های هسته‌ای و نیروگاه‌های اتمی مناسب‌تر است.

۴-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی

اورانیوم هنگام عمل پالایش به رنگ سفید مایل به نقره‌ای، فلزی با خاصیت رادیواکتیو ضعیف است که کمی از فولاد نرم‌تر است. این فلز چکش‌خوار، رسانای جریان الکتروسیته و کمی پارامغناطیس است. اورانیوم استخراج شده از معادن می‌تواند به صورت شیمیایی به اورانیوم دی‌اکسید و دیگر گونه‌های قابل استفاده در صنعت تبدیل شود. اورانیوم سنگین‌ترین (به بیانی دیگر چگال‌ترین) عنصری است که در طبیعت یافت می‌شود (هیدروژن سبکترین عنصر طبیعت است). اورانیوم خالص حدود ۱۸/۷ بار از آب چگال‌تر است و همانند بسیاری از دیگر مواد پرتوزا در طبیعت به صورت ایزوتوپ یافت می‌شود.

۵-۱- اورانیل

یون اورانیل کاتیون دو مثبت است. $[\text{UO}_2]^{2+}$ ، در این یون، اورانیوم در حالت اکسایش +۶ است. حالت اکسایش عادی دیگر اورانیوم (IV) است، که اورانوس نامیده شده است. یون اورانیل رایج‌ترین گونه در شیمی آبدار اورانیوم است. اورانیل‌های جامد، ترکیب‌های اغلب قرمز رنگ زرد، پرتقالی یا سبز است. همانند همه‌ی ترکیب‌های اورانیوم، ترکیب‌های اورانیل سمی‌اند. سمی بودن محلول نمک‌های اورانیل بیشتر مربوط به پیوند سریع آن‌ها با بافت‌ها است [۱].

۶-۱- انتقال‌های الکترونی ترکیب‌های کوردیناسیون

- ترکیب‌های کوردیناسیون دارای انتقال‌های الکترونی گوناگونی هستند که در زیر به آن‌ها اشاره می‌شود.
- الف- انتقال میان اوربیتال‌های مولکولی که روی فلز مرکزی تمرکز بیشتری دارند. که به آن‌ها انتقال‌های میدان لیگاند^۱ (LF) یا انتقال‌های d-d می‌گویند.
- ب- انتقال‌های میان اوربیتال‌های مولکولی که روی فلز مرکزی و لیگاند متمرکزاند و به انتقال‌های بار^۲ (CT) موسوم‌اند. این انتقال‌ها شامل انتقال بار از فلز به لیگاند^۳ (MLCT) و انتقال بار از لیگاند به فلز^۴ (LMCT) می‌شوند.
- ج- انتقال میان اوربیتال‌هایی که تمرکز بیشتری روی لیگاند دارند که به این نوع انتقال اصطلاحاً انتقال درون لیگاندی^۵ (IL) می‌گویند.
- د- انتقال بین والانسی^۶ (IT): این انتقال الکترونی در کمپلکس‌هایی که شامل دو هسته فلزاند (M-L-M) مشاهده می‌شود و شامل برانگیختن الکترون از لایه ظرفیت یک اتم فلز به لایه ظرفیت فلز دوم است.
- ه- انتقال بار حلال نیز یکی از حالات ممکن در یک فرآیند الکترونی است. در یک کمپلکس هشت وجهی امکان انجام انتقال‌های از نوع الف، ب و ج وجود دارد [۱].

۷-۱- بازهای شیف

۱-۷-۱- معرفی لیگاندهای باز شیف

از تراکم آمین‌های نوع اول با آلدهیدها یا کتون‌ها فرآورده‌هایی با عنوان ایمین^۷ به دست می‌آیند. ایمین‌ها دارای پیوند دوگانه میان کربن و نیتروژن (C=N) هستند (واکنش ۱-۱ و ۲-۱).

1 - Ligand – Field Transition

2 - Charge Transfer

3 - Metal to ligand- charge Transfer

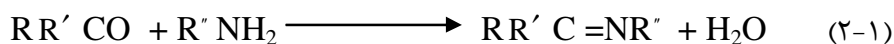
4 - Ligand to Metal charge Transfer

5 - Intra ligand Transition

6 - Intervalence Transition

7 -Imine

بازهای شیف، ترکیب‌های ایمنی هستند که نخستین بار توسط شیف^۱ سنتز شدند و بدین نام نیز شناخته می‌شوند [۲]. این ترکیب‌ها دارای گروه آزومتین (-RC=N-) بوده و بسته به این که ترکیب کربونیل دار آلدئیدی یا کتونی باشد، باز شیف به دست آمده به ترتیب آلدیمینی یا کتیمینی خواهد بود [۳].

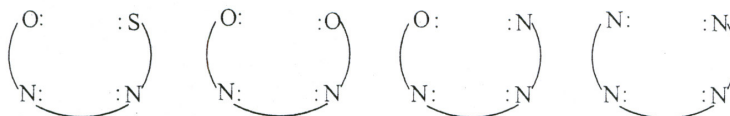


در صورتی که بازهای شیف دارای گروه‌های عاملی مناسب مانند (-NH یا -OH) در نزدیکی گروه آزومتین باشند، به عنوان لیگاندهای کی‌لیت کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ملکول‌ها در ساختار خود می‌توانند اتم‌های دهنده‌ی نیتروژن، اکسیژن و گوگرد داشته باشند [۴].

بازهای شیف با توجه به یکسان بودن یا نبودن ترکیب کربونیل‌دار و یا وجود و یا عدم وجود تقارن در ترکیب آمینی به دو گروه متقارن^۲ و نامتقارن^۳ تقسیم می‌شوند. جالب توجه است که بسیاری از ویژگی‌های کمپلکس‌های نامتقارن، همانند کمپلکس‌های متناظر متقارن خود هستند. [۵].

۱-۷-۲- بازهای شیف چهار دندانه

بازهای شیف چهاردندانه را می‌توان براساس نوع اتم‌های دهنده به گروه‌های N_4 ، N_2O_2 ، N_3O ، N_2OS و غیره دسته‌بندی کرد (شکل ۱-۲). برای نمونه سیستم N_2OS باز شیفی است که دارای دو اتم N، یک اتم دهنده‌ی S و یک اتم دهنده‌ی O است.



شکل ۱-۱- انواع بازهای شیف چهار دندانه

1 - Schiff

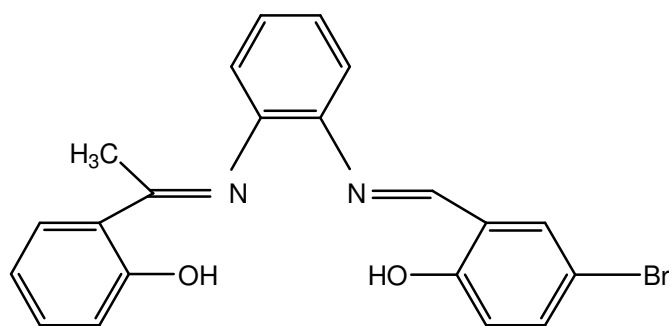
2 - Symmetrical

3 - Unsymmetrical

توانایی بازهای شیف چهار دندانه از نوع N_2O_2 برای کوردینه شدن به یون‌های فلزی به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۶].

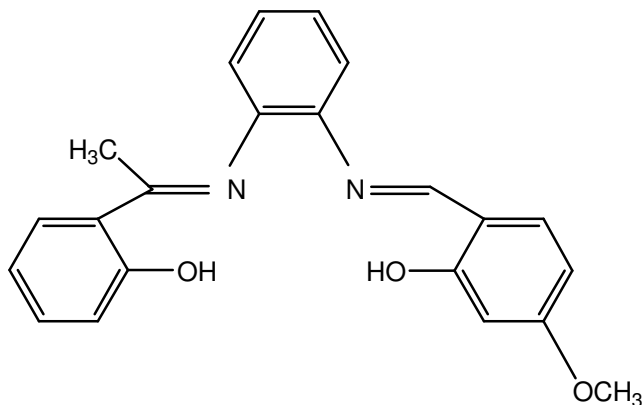
۱-۷-۳- نام گذاری بازهای شیف

بازهای شیف مورد استفاده در این پژوهش، لیگاندهای چهار دندانه بوده و دارای دو اتم دهنده‌ی نیتروژن و دو اتم دهنده‌ی اکسیژن هستند. این لیگاندها به طور معمول به وسیله‌ی نام مخفف و عمومی خود نام‌گذاری می‌گردند. این اختصارها از نام‌های کتون یا آلدهید و آمین گرفته می‌شوند. برای نمونه Salen بیس(سالیسیل آلدهید) اتیلن دی ایمین، نامیده می‌شود. اگر روی باز شیف، گروه‌های عاملی قرار گیرد، نام آن پیش از نام باز شیف نوشته می‌شود. برای نمونه، بیس(سالیسیلین) ۱ و ۲- فنیلن دی ایمین (Salophen) نامیده می‌شود. بازهای شیف استفاده شده در این پژوهش و انواع دیگر همراه با نام اختصارهای آن‌ها در نگاره‌ی زیر (نگاره‌ی ۱-۲) آورده شده است.



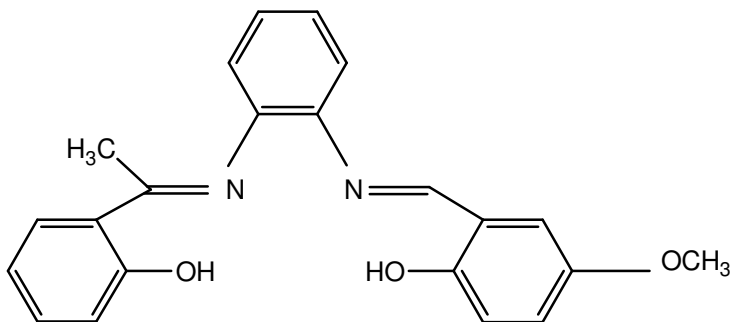
۵- برموسالیسیل آلدهید-۲- هیدروکسی استوفنون-۱ و ۲- فنیلن دی ایمین

(5-BrSalophen)



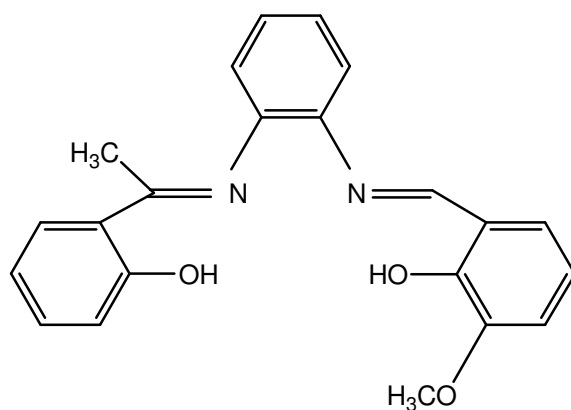
۴- متوکسی سالیسیل آلدهید-۲- هیدروکسی استوفنون-۱ و ۲- فنیل دی ایمین

(4-MeOSalophen)



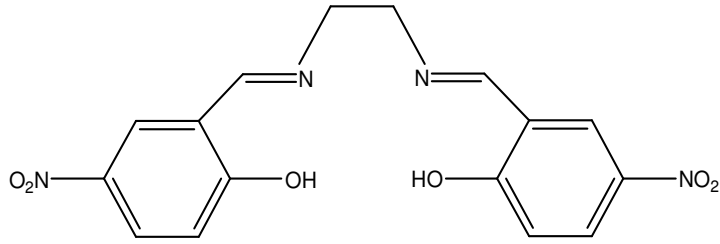
۵- متوکسی سالیسیل آلدهید-۲- هیدروکسی استوفنون-۱ و ۲- فنیل دی ایمین

(5-MeOSalophen)

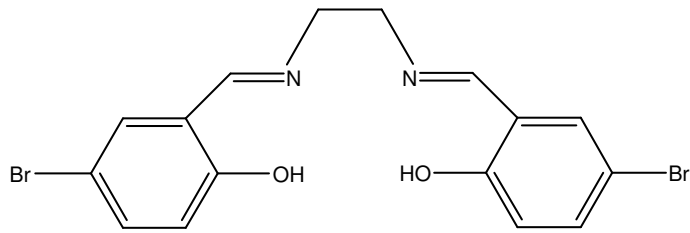


۳- متوکسی سالیسیل آلدهید-۲- هیدروکسی استوفنون-۱ و ۲- فنیل دی ایمین

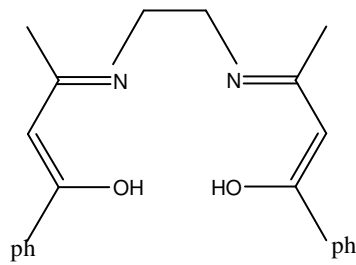
(3-MeOSalophen)



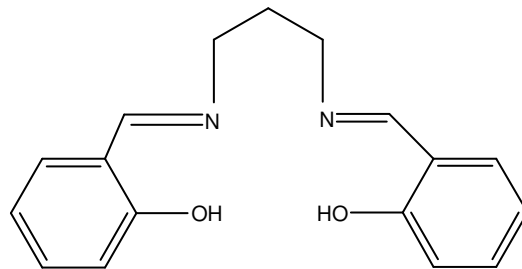
بیس (۵- نیتروسالیسیل آلدهید) اتیلن دی ایمین (5-NO₂Salen)



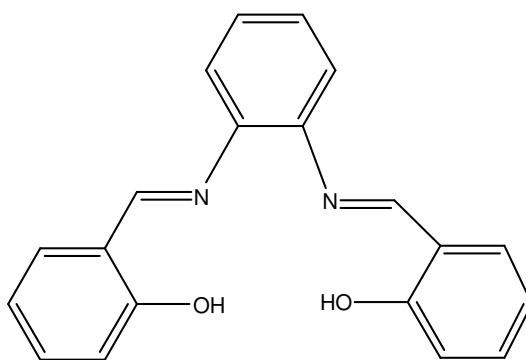
بیس (۵- برموسالیسیل آلدهید) اتیلن دی ایمین (5-BrSalen)



بیس (بنزوییل استون) اتیلن دی ایمین (BBE)



بیس (سالیسیلیدن) پروپان دی ایمین (Salpn)



بیس (سالیسیلیدن) (۱-۲) - فنیلن دی ایمین (Salophen)

نگاره‌ی (۱-۲) ساختار تعدادی از بازهای شیف

۱-۷-۴- ویژگی های طیفی بازهای شیف

طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس‌های بازهای شیف، یک جابجایی میدان پایین در فرکانس پروتون های آزومتین و جابجایی میدان بالا در پل آلیفاتیکی که تاکید بر کوردینه شدن یون فلزی می‌باشد. در کمپلکس‌های فلزی، هیچ سیگنالی برای هیدروژن فنولی در ناحیه $12 - 13/5 \text{ ppm}$ ثبت نمی‌شود، که این نشان دهنده‌ی پروتون‌زدایی از گروه ارتوهیدروکسیل است [۷]. وجود جذب‌های تکی تیز به واسطه‌ی پروتون C(H) = N - در ناحیه‌ی $8-9 \text{ ppm}$ بوده، که به روشنی اشاره به آن دارد که محیط شیمیایی برای تمامی این پرتون‌ها هم‌ارز است، که در این صورت وجود یک لیگاند مسطح را در همه‌ی این کمپلکس‌ها پیشنهاد می‌دهد [۸]. چندگانگی‌های پروتون‌های آروماتیکی در محدوده‌ی $7/8 \text{ ppm}$ - $6/8$ دیده می‌شود و با کی‌لیت شدن کمتر تحت تاثیر قرار می‌گیرد. یک رزونانس تکی در $3/46 \text{ ppm}$ (جابجایی‌های میدان پایین) ناشی از پروتون‌های پیوند شده با اتیلن وجود دارد.

طیف جذبی لیگاندهای بازهای شیف از چندین جذب تشکیل شده که در ناحیه‌ی $200 - 500 \text{ nm}$ و بلندترین جذب λ_{max} ، λ_1 است و به دنبال آن جذب‌های λ_2 ، λ_3 و λ_4 هستند [۹]. این جذب‌ها نشان‌دهنده‌ی آن است که انتقال‌های الکترونی گوناگونی در این ترکیب‌ها وجود دارد. دو جذب اول و دوم در ناحیه طول موج $230-280 \text{ nm}$ بوده که تحت عنوان جذب‌های A و B نام‌گذاری می‌شوند و می‌توانند مربوط به برانگیختگی الکترون‌های π سیستم آروماتیکی باشند. این

جذب‌ها به جایگزین‌ها در حلقه‌ی آروماتیک و موقعیت‌هایشان حساس‌اند و کمی تحت تاثیر قطبیت حلال قرار می‌گیرند که منطبق به محل طبیعی انتقال الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ بوده است [۱۰]. جذب سوم که در محدوده‌ی طول موج ۲۷۰-۳۱۰ nm دیده می‌شود و به عنوان جذب C می‌تواند مربوط به انتقال الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ متمرکز روی پیوند مرکزی گروه آزومتین (CH = N-) باشد. چهارمین جذبی که در محدوده‌ی طول موج ۳۲۰ - ۴۰۰ nm قرار دارد و به عنوان جذب D است می‌تواند مربوط به اثر انتقال بار (CT) ($n \rightarrow \pi^*$) درون مولکولی مولکول باز شیف باشد [۱۱]. این جذب در ترکیب‌های سالیسیلید ایمین‌ها با اهمیت‌تر است که مربوط به وجود پیوند هیدروژنی قوی درون مولکولی بین گروه هیدروکسیل و نیتروژن آزومتین است که موجب مسطح شدن مولکول‌ها می‌شود و انتقال باری را که در مولکول اتفاق می‌افتد آسان می‌گرداند [۱۲]. این جذب‌های انتقال بار به تغییر حلال و به کمپلکس شدن با فلزها بسیار حساس هستند.

طیف IR لیگاندهای باز شیف پیک‌های شدید ارتعاشی در محدوده‌ی متوسط در فرکانس‌های $2500 - 2750 \text{ cm}^{-1}$ و در فرکانس‌های $3300 - 3350 \text{ cm}^{-1}$ دارند که مربوط به ارتعاش پیوند هیدروژنی درون مولکولی (O—H...N) هستند [۱۳ و ۱۴]. در طیف کمپلکس‌های فلزی این پیک‌ها ناپدید می‌گردند.

ارتعاش‌های گروه‌های آزومتین لیگاندهای آزاد در فرکانس $1611 - 1635 \text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شود [۱۵]. در کمپلکس‌ها، این پیک‌ها به فرکانس‌های پایین‌تر جابجا می‌شوند که نشان‌دهنده‌ی آن است که اتم نیتروژن گروه آزومتین به یون فلزی کوردینه شده است. کوردینه شدن نیتروژن آزومتین با به وجود آمدن پیک‌های جدیدی در فرکانس‌های محدوده‌ی $430 - 480 \text{ cm}^{-1}$ که مربوط به ارتعاش پیوند M-N برای این کمپلکس‌هاست نیز تایید می‌شود [۱۶ و ۱۷]. فرکانس پیوند C-O در این کمپلکس‌ها به سمت مقادیر بالاتر یا پایین‌تر جابجا می‌شود که ناشی از کوردینه شدن اکسیژن به یون فلزی است [۱۸]. یک پیک جدید در ناحیه‌ی $400 - 450 \text{ cm}^{-1}$ طیف کمپلکس‌ها که مربوط به ارتعاش پیوند M-O است نیز دیده می‌شود.

۱-۸- مروری بر تحقیقات گذشته

هوگو شیف در سال ۱۸۷۹ انجمن شیمی دانشگاه فلورنس را راه اندازی کرد. او بازهای شیف و آمین‌های دیگری را کشف کرد، و به واسطه‌ی پژوهش در مورد آلدهیدها و تست شیف پس از آن مشهور گردید [۲]. کمپلکس‌های Salen از سال ۱۹۳۳ توسط تسوماکی و همکارانش شناخته شدند [۱۹].

نخستین کمپلکس‌های Salen که در آب قابل حل بود، به وسیله‌ی مخرجی در سال ۱۹۵۵ [۲۰] و توسط لانگن بک در سال ۱۹۵۶ [۲۱] ساخته شدند.

انتقال‌های $d \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ در کمپلکس‌های بازهای شیف در سال ۱۹۶۳ به وسیله‌ی گرافورد [۲۲] و در سال ۱۹۹۷ به وسیله‌ی گروه پژوهشی بلا [۲۳] تعیین گردید.

تهیه‌ی کمپلکس‌های بازهای شیف در سال ۱۹۶۷ به وسیله‌ی باتلی و گرادونج انجام گردید [۲۴]. تهیه‌ی لیگاندهای باز شیف چهاردندانه از طریق واکنش تراکمی میان دی‌آمین‌ها و هیدروکسی آلدهیدها در متانول یا اتانول و خالص‌سازی آن‌ها به روش کریستاله کردن مجدد در مخلوط حلالی از دی‌کلرومتان- هگزان از طریق تبخیر جزیبی دی‌کلرومتان در سال ۱۹۶۹ توسط هری هان و اوربچ انجام شد [۲۵].

نقش‌های مهم ساختاری بازهای شیف، در انتقال‌های آمینی است. که در سال ۱۹۷۳ به وسیله‌ی برونستین انتقال‌های آمینی در میتوکندری و سیتوسل سلول‌های یوکاریوتیک دیده شد [۲۶].

در سال ۱۹۸۱ توسط گئورگیو بازهای شیف پلیمری مشخصی گزارش شد، که دارای فعالیت ضد سرطانی بودند [۲۷].

روش‌های محاسبه‌ای تعیین ثابت‌های تشکیل در سال‌های ۱۹۸۳ و ۱۹۸۵ به وسیله‌ی گروه پژوهشی لگت در نیویورک ارائه شد [۲۸ و ۲۹].

بک و ناگیپ فال در سال ۱۹۹۰ پی بردند که طیف کمپلکس‌ها در ناحیه‌ی مریبی یا فرابنفش نتایج ساختاری ارزشمندی را به ویژه در محلول فلزهای میانی و کمپلکس‌های انتقال بار را به وجود می‌آورد [۳۰].