

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع

این پایان‌نامه (رساله) متعلق به دانشگاه کردستان است.

## \*\*\* تعهد نامه \*\*\*

اینجانب سارا عبدالمالکی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش معدنی دانشگاه کردستان، دانشکده علوم گروه شیمی تعهد می نمایم که محتوای این پایان نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

سارا عبدالمالکی

۱۳ / /

## تقدیم به:

تک ستاره زیبای آسمان عشق و ایثار

الهه‌ی عطوفت و مهر

## مادرم

بی گمان دستان گرم تو الفبای محبت را به من آموخت  
دستان رنج کشیده‌ات را بوسه می‌زنم و خاک پایت را توتیای چشمانم می‌کنم  
اگر دعای خالصانه‌ات همراهم نبود ...

## تشکر و قدردانی:

خداوند را شاکرم که این لطف و کرم را بر من ارزانی داشت تا بتوانم در اعتلای علمی خود گامی برداشته و در این مهم مراتب تقدیر و احترام خود را از استاد گرانقدر آقای دکتر سجاد محبی که در انجام این پایان نامه از راهنماییهای ارزنده ایشان بهره گرفتم، ابراز نمایم. همچنین از آقایان دکتر عبدالله نوربخش، دکتر روشن خوشنوازی، دکتر محمد قادرمرزی، دکتر امین رستمی از صمیم قلب تشکر می نمایم.

از دوستان عزیزم خانم‌ها: زهرا گودرزی، سعادت اسلامی، ندا حیدری، منیر مهدیون، معصومه کرد، روناک گلابی‌آذر، شکوه بهرامی، حمیده داودی، نسرین کاکایی، ساره مهدی زاده، لیلا حسینی، الهه ناصری، کبری صلابت، نجمه خادمی، کلثوم شهریاری، زینب احمدی پور، مژده نقیبی، لیلا بهرامی، سحر غلامی و آقایان وریا رضایی، شاهد حسن پور، امیر جودی آذر، داود ملکوتی‌خواه، بهمن جامه بزرگ، صادق نیک‌بین، مجید رحیمی، امین زلالی، فرزاد اسماعیلی، ابوذر نوروزی، فیروز احمد جنگی، جمال اکرادی، آسو نوایی، مهدی ضیایی، منوچهر رضایی، مصطفی عظیمی تشکر و قدردانی نموده، و برای آنان آرزوی موفقیت دارم.

## چکیده

در این پروژه سه شیف باز چهار دندانه جدید از نوع  $N_2O_2$  و یک شیف باز سه دندانه جدید از نوع  $N_2O$ ، از واکنش تراکم آلدولی بین ۳ و ۴ دی آمینو بنزوفنون با ۲-هیدروکسی بنزآلدهید، ۵-برمو ۲-هیدروکسی بنزآلدهید، ۵-نیتر و ۲-هیدروکسی بنزآلدهید، یا ۲ و ۵ دی هیدروکسی بنزآلدهید، تحت شرایط بازروانی به مدت ۲ تا ۵ ساعت سنتز شد. همچنین هشت کمپلکس شیف باز نامتقارن تک هسته‌ای جدید با نسبت‌های مولی لیگاند به فلز ۱ به ۱ و ۲ به ۱ سنتز و مورد مطالعه‌ی مقایسه‌ای قرار گرفت. برای سنتز کمپلکس‌های شیف باز کبالت (II) و نیکل (II) از واکنش محلول نمک‌های فلزی، استات و نترات با محلول اتانولی یا متانولی لیگاند استفاده شد. ماهیت لیگاندها و کمپلکس‌ها توسط تکنیک‌های طیف‌سنجی مختلف IR، NMR، طیف‌سنجی جرمی، جذب اتمی (A.A)، UV-Vis، و ولتاموگرام‌های چرخه‌ای تایید و مقایسه شد. فرکانس کششی پیوندهای C=O، C=N، و O-H در طیف IR لیگاندها به ترتیب در ۱۶۱۴-۱۶۰۳، ۱۳۴۰-۱۳۰۰، و ۳۲۳۵-۳۰۶۰ مشاهده شد. کاهش در فرکانس C=N، و از بین رفتن پیک مربوط به O-H و دیده شدن پیک‌های M-O و M-N، نشانگر کوئوردینه شدن نیترژن و اکسیژن به فلز مرکزی است. در طیف الکترونی و ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کمپلکس‌های سنتزی، با افزایش خصلت الکترون کشندگی استخلاف‌ها در موقعیت پارا نسبت به اکسیژن فنولی، به ترتیب طول موج ماکزیمم انتقال بار از فلز به لیگاند، و پتانسیل آندی طبق توالی  $NO_2 > Br > H > OH$  افزایش می‌یابد. پدیده حلال‌رنگی و اثر لیگاند محوری روی طیف‌های الکترونی این کمپلکس‌ها مطالعه مقایسه‌ای شد. در بررسی‌های حلال‌رنگی، داده‌های حاصل از رسم نمودارهای عدد پذیرندگی حلال (AN) برحسب طول موج، نشان داد که با افزایش عدد پذیرندگی حلال، طول موج ماکزیمم انتقال بار از فلز به لیگاند کاهش می‌یابد. تغییرات طول موج ماکزیمم در این کمپلکس‌ها بین ۴۰-۳۵ نانومتر مشاهده شد. همچنین نتایج بدست آمده از اثر لیگاند محوری روی طیف‌های الکترونی این کمپلکس‌ها نشان دهنده تغییرات اندک در حد ۱-۲ نانومتر در طول موج جذبی ماکزیمم است.

## Abstracts

In this project, three new tetradentate Schiff base of  $N_2O_2$  type and one new threedentate Schiff base of  $N_2O$  type were synthesized by the aldolytic condensation reaction between 3,4-diaminobenzophenon and 2-hydroxybenzaldehyde, 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde, 5-nitro-2-hydroxybenzaldehyde or 2,5-dihydroxy benzaldehyde under reflux condition for 2-5 hours. Also eight new mono-nuclear unsymmetrical Schiff base complexes were synthesized and studied in 1:1 and 1:2 molar ratio of metal to ligand comparativeyl. For synthesis of Co(II) and Ni(II) Schiff base complexes, solution of acetate and nitrate metal salts with ethanol or methanol solution of ligand were used. The Nature of these complexes and ligands were confirmed and compared by different spectroscopic techniques such as NMR, IR, mass spectroscopy, atomic absorbtion(A.A), and cyclic voltametry. The range of stretching frequency of C=N, C-O and O-H bonds were observed in ligands IR spectrum at 1603-1614, 1300-1340, 3060-3235  $cm^{-1}$ . Decrease in bond stretching frequency for C=N, deleted O-H peaks in complexes and appearing the M-O and M-N peaks reveal the coordination of nitrogen and phenolic oxygen to central metal. In UV-Vis spectra and cyclic voltamograms of synthesic complexes, increase in electron acceptability properties of substitution groups in para position toward phenolic oxygen, maximum wave length of metal to ligand charge transfer (MLCT) and anodic potential, in order of  $No_2 > Br > H > OH$  increases respectively. Solvatochromism phenomenon and axial ligand effect were comparatively studied in electronic spectrums of theses complexes. In Solvatochromism investigation, data taken from solvent acceptor number plots per wave length, show that increase in solvent acceptor number, decreases maximum wave length of metal to ligand charge transfer. maximum wave length changes in these complexes were between 35-40 nm. Also, the results of the axial ligand effect in electronic spectra of these complexes, show a few change in range of 1-2 nm in maximum absorption wave length.

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### فصل اول - مقدمه

۱	۱-۱ مقدمه
۳	۲-۱ لیگاندهای شیف باز
۷	۳-۱ کمپلکس‌های شیف باز
۱۰	۴-۱ فلز کبالت و اهمیت آن
۱۲	۵-۱ فلز نیکل و اهمیت آن
۱۳	۶-۱ کمپلکس‌های شیف باز کبالت
۱۹	۷-۱ کمپلکس‌های شیف باز نیکل
۲۴	۸-۱ حلال‌رنگی
۲۵	۹-۱ اثر لیگاند محوری
۲۷	۱۰-۱ اهداف کلی پایان نامه

### فصل دوم - عملیات آزمایشگاهی (بخش تجربی)

۳۰	۱-۲ مقدمه
۳۱	۲-۲ مواد آزمایشگاهی مورد استفاده
۳۱	۳-۲ دستگاه‌های آزمایشگاهی مورد استفاده
۳۲	۴-۲ روش‌های سنتز و تعیین لیگاندهای شیف باز نامتقارن
۳۲	۱-۴-۲ مراحل سنتز و داده‌های اسپکتروسکوپی $H_2L^1$
۳۳	۲-۴-۲ مراحل سنتز و داده‌های اسپکتروسکوپی $H_2L^2$
۳۴	۳-۴-۲ مراحل سنتز و داده‌های اسپکتروسکوپی $H_2L^3$
۳۵	۴-۴-۲ مراحل سنتز و داده‌های اسپکتروسکوپی $HL^4$
۳۶	۵-۲ روش‌های سنتز و تعیین کمپلکس‌های شیف باز کبالت و نیکل
۳۷	۱-۵-۲ سنتز کمپلکس شیف باز نامتقارن $Co(L^1)_2$
۳۷	۲-۵-۲ سنتز کمپلکس شیف باز نامتقارن $CoL^2$



۳۸	۳-۵-۲ سنتز کمپلکس شیف باز نامتقارن $\text{CoL}^3$
۳۹	۴-۵-۲ سنتز کمپلکس شیف باز نامتقارن $\text{Co(L}^4)_2$
۴۰	۵-۵-۲ سنتز کمپلکس شیف باز نامتقارن $\text{NiL}^1$
۴۱	۶-۵-۲ سنتز کمپلکس شیف باز نامتقارن $\text{NiL}^2$
۴۲	۷-۵-۲ سنتز کمپلکس شیف باز نامتقارن $\text{NiL}^3$
۴۲	۸-۵-۲ سنتز کمپلکس شیف باز نامتقارن $\text{Ni(L}^4)_2$
۴۳	۶-۲ تعیین ثابت تشکیل کمپلکس‌های تک هسته‌ای
۴۴	۱-۶-۲ تعیین ثابت تشکیل کمپلکس $\text{Co(L}^1)_2$
۴۴	۲-۶-۲ تعیین ثابت تشکیل کمپلکس $\text{CoL}^2$
۴۵	۳-۶-۲ تعیین ثابت تشکیل کمپلکس $\text{CoL}^3$
۴۶	۴-۶-۲ تعیین ثابت تشکیل کمپلکس $\text{Co(L}^4)_2$
۴۷	۵-۶-۲ تعیین ثابت تشکیل کمپلکس $\text{NiL}^1$
۴۷	۶-۶-۲ تعیین ثابت تشکیل کمپلکس $\text{NiL}^2$
۴۸	۷-۶-۲ تعیین ثابت تشکیل کمپلکس $\text{NiL}^3$
۴۹	۸-۶-۲ تعیین ثابت تشکیل کمپلکس $\text{Ni(L}^4)_2$
۴۹	۷-۲ مطالعه رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس‌های شیف باز کبالت و نیکل
۵۱	۸-۲ حلال‌رنگی
۵۶	۹-۲ اثر لیگاند محوری در طیف‌های الکترونی کمپلکس‌های تک هسته‌ای کبالت و نیکل

### فصل سوم- بررسی و تحلیل نتایج

۵۷	۱-۳ مقدمه
۵۸	۲-۳ روش‌های سنتز و تعیین لیگاندهای شیف باز نامتقارن $\text{X}=\text{H}_2\text{L}^{\text{X}}$ و $\text{X}=\text{HL}^{\text{X}}$
۶۲	۳-۳ روش‌های سنتز و تعیین کمپلکس‌های شیف باز تک هسته‌ای $\text{ML}^{\text{X}}$ و $\text{M(L}^{\text{X}})_2$
۶۲	۱-۳-۳ کمپلکس‌های شیف باز نامتقارن کبالت
۶۶	۲-۳-۳ کمپلکس‌های شیف باز نامتقارن نیکل
۷۲	۴-۳ مطالعه ساختار کمپلکس‌های سنتزی کبالت و نیکل
۷۲	۱-۴-۳ تعیین نسبت لیگاند به فلز با استفاده از روش جاب
۷۵	۲-۴-۳ تعیین غلظت فلز در کمپلکس با استفاده از جذب اتمی
۸۱	۵-۳ نتایج ولتاموگرام‌های چرخه‌ای

۸۳  
۸۵  
۸۸  
۹۱  
۹۳

۶-۳ حلال‌رنگی

۷-۳ بررسی اثر لیگاند محوری روی طیف‌های الکترونی

۸-۳ نتیجه‌گیری کلی

منابع

پیوست‌ها

پیوست ۱ (طیف‌های IR لیگاندها)

پیوست ۲ (طیف‌های IR کمپلکس‌ها)

پیوست ۳ (طیف‌های UV-Vis لیگاندها)

پیوست ۴ (طیف‌های UV-Vis کمپلکس‌ها)

پیوست ۵ (نمودارهای ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس‌ها)

پیوست ۶ (طیف‌های NMR لیگاندها)

پیوست ۷ (طیف‌های جرمی کمپلکس‌ها)

## فصل اول

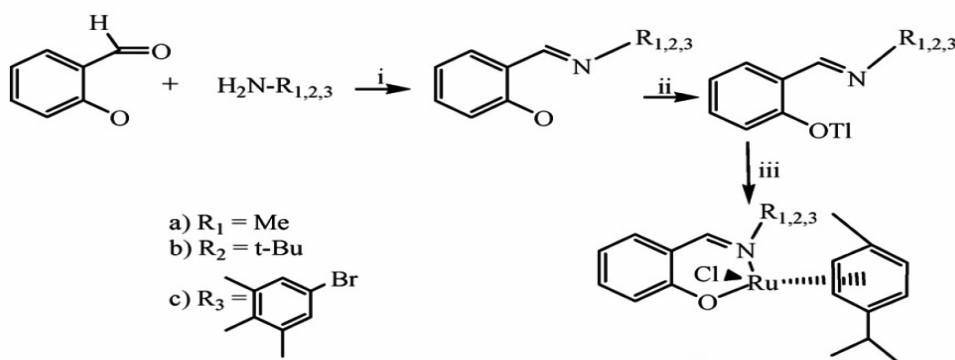
### مقدمه و مروری بر منابع

#### ۱-۱ مقدمه

بیش از ۱۵۰ سال است که شیف بازها، به علت سهولت سنتز، تنوع ساختار، و کاربردهای فراوان در شیمی کوئوردیناسیون مورد توجه می‌باشند. نقش این ترکیبات علاوه بر توسعه شیمی کوئوردیناسیون نوین، بیوشیمی معدنی، پزشکی، مواد فعال نوری، در زمینه واکنش‌های آنزیمی، خواص مغناطیسی، و طراحی مولکولی حائز اهمیت بوده و مورد مطالعه قرار گرفته است [۱].

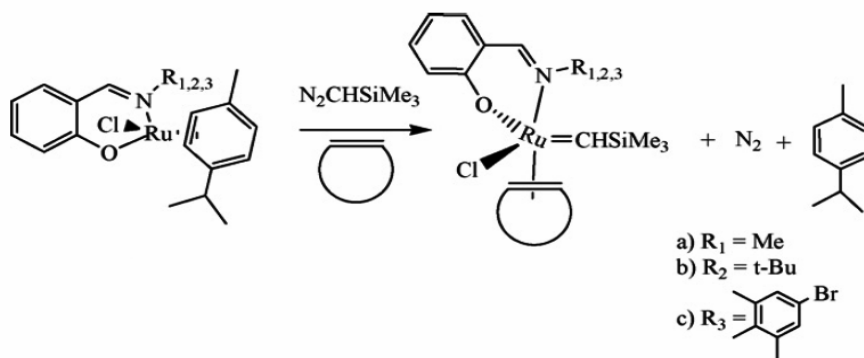
باتوجه به گزارش‌های موجود در منابع علمی، شیف بازهای فلزدار شده با فلزات واسطه، دارای پتانسیل کافی جهت خواص کاتالیزگری می‌باشند. به طوری که اخیراً یکی از مهمترین سیستم‌های سنتزی لیگاند، به ویژه در ارتباط با کاتالیزگرهای انتخابی و نامتقارن، شیف بازهای چهار

دندانه از نوع  $N_2O_2$  هستند [۲]. قابلیت کاتالیزگری کمپلکس‌های شیف باز، به شدت تحت تأثیر ساختار و نوع لیگاند شیف باز می‌باشد. سهولت الکترون دهنده‌گی لیگاندهای شیف باز از علل مهم انجام واکنش‌های بسپارش متا گشایش حلقه<sup>۱</sup> و بسپارش رادیکالی انتقال اتم<sup>۲</sup> می‌باشد [۳]. واکنش تشکیل کمپلکس شیف باز با قابلیت کاتالیزی، در شکل ۱-۱ ارائه شده است [۴].



شکل ۱-۱ مراحل سنتز کمپلکس شیف باز استخلاف شده با قابلیت کاتالیزی

همچنین مکانیسم احتمالی نقش کاتالیزگری آنها در واکنش ROMP، نیز در شکل ۲-۱ ارائه شده است [۴].



شکل ۲-۱ مکانیسم احتمالی تشکیل گونه‌های فعال در واکنش کاتالیزی ROMP

1. ring opening metathesis polymerization
2. atom transfer radical polymerization

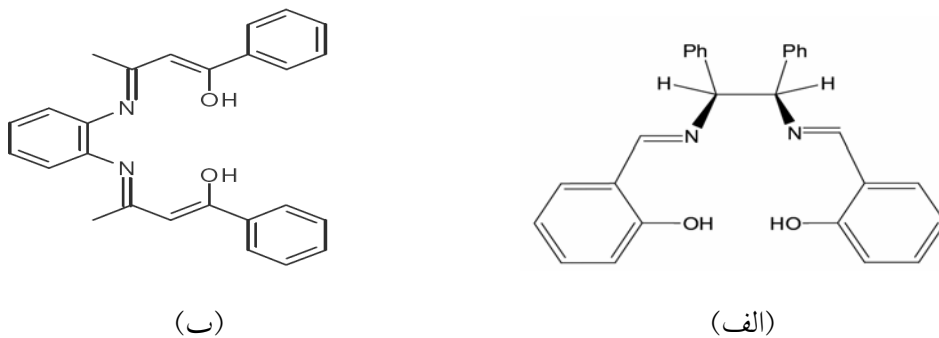
فعالیت کمپلکس‌ها در ROMP، تحت تأثیر ممانعت فضایی و قابلیت الکترون دهنده‌گی لیگاندهای شیف باز می‌باشد. گروه‌های استخلافی آلکیل الکترون دهنده در یک یا هر دو موقعیت متا روی حلقه آریل آمین، واکنش گشایش حلقه را تسهیل می‌کند و این مؤید نقش بسزایی شیف بازها در واکنش‌های کاتالیزی می‌باشد [۵].

برای تهیه شیف بازها از واکنش‌های افزایشی-حذفی گروه‌های کربونیلی با آمین‌ها استفاده می‌شود. از جمله واکنش‌های افزایشی-حذفی آلدهیدها و کتون‌ها، تراکم آلدولی با آمین‌های نوع اول و مشتق‌های آن می‌باشد. از طریق واکنش تراکمی یک آمین به عنوان هسته دوست با گروه کربونیل آلدهید یا کتون به عنوان الکترون‌دوست، ترکیبی به نام ایمین مشتمل بر گروه  $C=N$  به دست می‌آید. ایمین‌های حاصل از آمونیاک بسیار ناپایدارند و به راحتی تجزیه یا پلیمریزه می‌شوند. اما اگر به جای آمونیاک، از آمین‌های نوع اول استفاده شود، ایمین‌های پایدار به دست می‌آید. البته اتصال یک یا چند گروه آریل به اتم‌های نیتروژن یا کربن ایمین سبب پایداری آن می‌شود [۶]. از آن‌جا که، کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه کاربردهای متعددی از جنبه‌های بیولوژیکی و کاتالیزی در واکنش‌های صنعتی و آزمایشگاهی دارند، نتایج تحقیق و توسعه در این زمینه، علاوه بر صنعت در عناوین آموزشی و دانشگاهی نیز مورد استفاده می‌باشد [۳].

## ۲-۱ لیگاندهای شیف باز

مولکول‌های مشتمل بر گروه‌های ایمین، لیگاندهای مناسبی برای واکنش با فلزات واسطه

می‌باشند. در طبقه‌بندی لیگاندهای شیف باز، دو دسته از آنها به نام‌های سالن<sup>۱</sup> و سالوف<sup>۲</sup> اهمیت بیشتری دارند. این لیگاندها چهاردندانه و متشکل از دو نیتروژن ایمینی و دو اکسیژن الکترون دهندهی فنولی می‌باشند [۷]. در شکل ۱-۳ لیگاندهای شیف باز از نوع سالن [۷] و از نوع سالوف [۸] آورده شده است.



شکل ۱-۳ الف) لیگاند سالن ب) لیگاند سالوف

عوامل مهم گسترش و تحقیق در زمینه لیگاندهای شیف باز عبارتند از:

الف- شناخت کمپلکس‌های فلزی، مشتمل بر لیگاندهای شیف باز، با قابلیت واکنش برگشت‌پذیری با اکسیژن

ب- استفاده به‌عنوان مدل بیولوژیکی، به‌علت شباهت بین لیگاندهای شیف باز و پورفیرین‌ها

ج- نقش کمپلکس‌های شیف باز، به‌عنوان کاتالیزگرهای فعال نوری موثر و کارآمد

موفقیت تحقیق، در زمینه‌ی لیگاندهای شیف باز در ترکیبات کوئوردیناسیون، به‌علت

سهولت در اتصال استخلاف‌های مختلف پیرامون لیگاند و نزدیکی گروه‌های الکترون دهنده به

یون‌های فلزی مختلف می‌باشد [۷]. این خواص ذاتی شیف بازها، جهت مطالعات سیستماتیک به

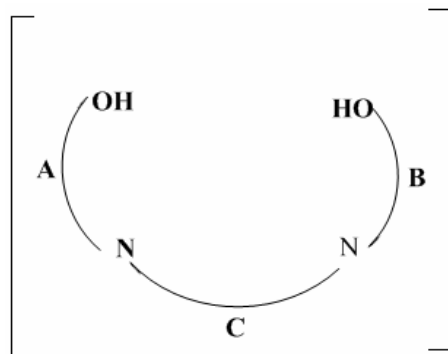
1.Salen  
2.Saloph

منظور دسترسی به اهداف بزرگ، اهمیت آنها را دو چندان کرده است. ویژگی دیگر لیگاندهای شیف باز که کمتر مورد مطالعه قرار گرفته، پتانسیل آنها جهت تشکیل کمپلکس‌های چند هسته‌ای است. این ویژگی به علت قابلیت الکترون دهنده‌گی اکسیژن‌های پروتون زدایی شده فنولی، برای ترکیب با بیشتر از یک یون فلزی می‌باشد [۷]. لیگاندهای شیف باز طبقه مهمی از لیگاندها در شیمی کوئوردیناسیون بوده که علاوه بر قابلیت تشکیل کمپلکس‌های پایدار با یون‌های فلزی، دارای کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف می‌باشند [۹].

شیف بازها و کمپلکس‌های فعالشان از نظر بیولوژیکی، اغلب به عنوان لیگاندهای کی‌لیت شونده در شیمی کوئوردیناسیون فلزات واسطه، عکسبرداری رنگی، داروهای نشاندار برای هدفگیری سرطان، مواد شیمیایی قابل استفاده در کشاورزی، سیستم‌های مدل برای ماکرو مولکول‌های بیولوژیکی، کاتالیزورها و همچنین به عنوان حامل اکسیژن عمل می‌کنند [۱۰-۱۱].

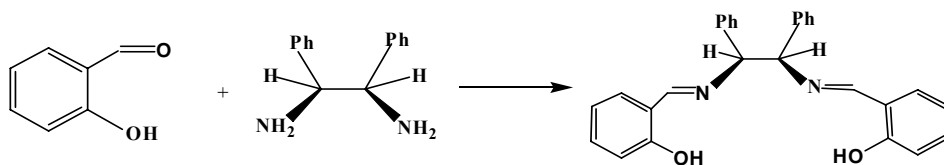
شیف بازهای مشتق شده از آلدهیدها و دی آمین‌ها، برای محدوده‌ی وسیعی از واکنش‌های کاتالیزگری فلزات واسطه شامل، بسپارش لاکتید، اپوکسایش الفین‌ها، هیدروکسایش و گشایش حلقه‌ی اپوکسیدهای نامتقارن کاربرد دارند [۱۰]. همچنین لیگاندهای شیف باز، که از طریق اتم‌های  $N_2O_2$  کوئوردینه می‌شوند، به طور گسترده در زمینه‌ی خواص کاتالیزی، برای سیستم شکافتگی آب مطالعه می‌شوند [۱۲].

از جنبه‌ی نظری لیگاندهای شیف باز به دو دسته متقارن و نامتقارن قابل تقسیم بندی‌اند. در شکل ۱-۴ این ساختارها عمومی ارائه شده‌اند.



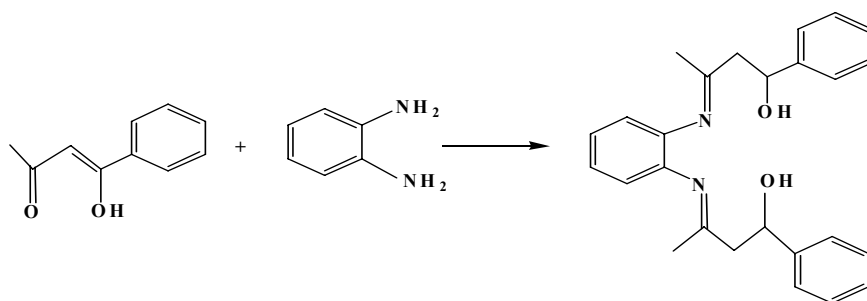
شکل ۴-۱ ساختار عمومی لیگاندهای شیف باز چهاردندانه

لیگاندهای شیف باز از طریق تراکم آمین‌های نوع اول و آلدهیدها تشکیل می‌شوند. کتون‌ها نیز قادر به تشکیل لیگاندهای شیف باز ( $R_1R_2C=N-R_3$ ) می‌باشند. گرچه تشکیل لیگاند شیف باز با کتون‌ها سخت‌تر از آلدهیدها می‌باشد [۳]. در شکل ۵-۱ تشکیل لیگاند شیف باز از طریق واکنش یک دی‌آمین با آلدهید ارائه شده است [۷].



شکل ۵-۱ سنتز لیگاند شیف باز از واکنش دی‌آمین با آلدهید

در شکل ۶-۱ تشکیل لیگاند شیف باز از واکنش دی‌آمین با کتون ارائه شده است [۸].



شکل ۶-۱ سنتز لیگاند شیف باز از واکنش دی‌آمین با کتون



به طور عموم، لیگاندهای شیف باز به سادگی سنتز و قابلیت کمپلکس کنندگی اغلب یون‌های فلزی را دارند. با توجه به اینکه، گزارش‌های موجود در منابع علمی در زمینه مطالعه‌ی شیف بازهای نامتقارن اندک است، لذا در این پروژه جهت سنتز کمپلکس‌ها، از لیگاندهای نامتقارن  $A=B$  و لی پل  $C$  نامتقارن، استفاده شده که ساختار آن در طرح واره‌ی ۱-۱ آمده است.

از جمله داده‌های طیفی مهم در IR لیگاندهای شیف باز وجود نوار در ناحیه  $1600 \pm 30 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند ایمینی  $C=N$  می‌باشد. در طیف H-NMR وجود یک پیک در ناحیه ۸/۵-۹/۵ ppm مربوط به هیدروژن متصل به پیوند ایمینی ( $H-C=N$ ) و پیک پهن در ناحیه ۱۵ ppm-۱۲ مربوط به هیدروکسیل فنولی می‌باشد. همچنین در طیف UV-Vis این نوع لیگاندها دو پیک در حدود ۲۶۵ nm و ۳۲۰ nm به ترتیب مربوط به انتقالات  $\pi \rightarrow \pi^*$  و  $n \rightarrow \pi^*$  مشاهده می‌شود [۱۳].

### ۳-۱ کمپلکس‌های شیف باز

کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه، مبحث بسیار مهم در پژوهش‌های زیستی و تحقیقات شیمیایی می‌باشند. پایداری ویژه در مقابل گرما و رطوبت تا دماهای بیشتر از صد درجه سانتیگراد، از ویژگی‌هایی است که این کمپلکس‌ها را از سایر کمپلکس‌ها متمایز می‌سازد [۳]. کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه از جنبه‌های شیمیایی و بیولوژیکی به ترتیب در زمینه‌ی خواص کاتالیزگری و اثرات ضد میکروبی مورد بحث و بررسی قرار گرفته‌اند.

#### الف- خواص کاتالیزگری

کمپلکس‌های شیف باز یون‌های فلزات واسطه، کاتالیزگرهای مناسبی در هر دو، واکنش‌های همگن و ناهمگن می‌باشند. فعالیت این کمپلکس‌ها با نوع لیگاندها، مکان‌های کوئوردیناسیون و یون-های فلزی تغییر می‌کند [۳].

واکنشهای بسپارش، از واکنش‌هایی است که در آن کمپلکس‌های مذکور جهت مصارف کاتالیزی استفاده می‌شوند. در این واکنش‌ها کاتالیزگر مورد استفاده باید ویژگی‌هایی چون، قابلیت زیاد در اتصال به الفین، وجود دو مکان قابل استفاده‌ی سیس و پایداري زیاد تحت شرایط بسپارش معمولی را داشته باشد [۳]. بسپارش گشایشی حلقه سیکلو آلکن‌های بزرگ، فرآیندی است که بوسیله‌ی کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه کاتالیز می‌شود. این فرآیند در غیاب کاتالیزگرهای مذکور، در دمای بالا امکان‌پذیر بوده و کنترلی روی وزن مولکولی بسپارها وجود ندارد، اما با حضور کاتالیزگر واکنش در دمای پایین انجام گرفته، وزن مولکولی بسپارها کنترل شده و هیچ واکنش جانبی دیگری انجام نمی‌شود [۱۱].

کربونیل‌سیون‌الکل‌ها و آلکن‌ها واکنش دیگری است که در آن، کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه به عنوان کاتالیزگر استفاده می‌شوند. فعالیت کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه، در این واکنش‌ها منجر به تولید  $\alpha$ -آریل پروپیونیک اسید و استرهايش می‌شود، که به صورت داروهای غیر استروئیدی و ضد آتش مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۲].

حضور کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه به عنوان کاتالیزگر، در تجزیه پروکسید هیدروژن نیز مؤثر بوده و موجب تسریع واکنش می‌شود. در این فرآیند کاتالیزگر حتی در دمای بالای ۷۰ درجه سانتیگراد نیز می‌تواند فعالیتش را حفظ کند [۱۳]. همچنین در واکنش‌های دیلز-آلدر نامتقارن، کمپلکس‌های شیف باز همگن دارای نقش کاتالیزگری بوده و تولید محصول و انتخابگری آن، تحت تأثیر طبیعت کاتالیزگر می‌باشد [۱۴]. علاوه بر این واکنش‌ها، کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه، در محدوده‌ی وسیعی از واکنش‌ها مانند اکسایش، هیدروکسایش، انول دار شدن،

بنزین دارشدن آلانین، واکنش افزایشی مایکل، واکنش دیلز-آلدر و دهها واکنش شیمیایی دیگر، دارای فعالیت کاتالیزی بوده و موجب پیشرفت بهتر در این واکنش‌ها می‌شوند [۱۴].

#### ب- اثرات ضد میکروبی

فعالیت‌های ضد میکروبی کمپلکس‌های فلزی شیف باز، در شرایط آزمایشگاهی در مقابل یازده باکتری، بوسیله اصلاح «روش انتشار صفحه» آزموده شده و پیشنهاد شد که لیگاندهایی با ساختار، اکسیژن و نیتروژن دهنده ممکن است از تولیدات آنزیمی جلوگیری کنند. زیرا آنزیم‌هایی که برای فعالیت‌هایشان به گروه‌های هیدروکسیل آزاد نیاز داشتند، بسیار مستعد برای فعالیت زدایی شدن بوسیله یون‌های موجود در کمپلکس‌ها بودند. کمپلکس‌ها به سهولت از طریق لایه چربی پوسته‌ی تخم میکروب و ترکیب با آنزیم‌های سلول‌های مشخص، به مکان‌نمایی کشتن میکروب‌ها منتشر می‌شدند. تغییرات در اثرگذاری عوامل ضدباکتری متفاوت، در مقابل ارگانسیم‌های متفاوت، به نفوذپذیری سلول بستگی دارد. کی لیت قطبیت اتم فلز مرکزی را کاهش می‌دهد، زیرا به طور جزئی در بار مثبت با آن سهیم می‌شود. همچنین عملکرد سلول نرمال ممکن است بوسیله تشکیل پیوند هیدروژنی، از طریق اتم نیتروژن آزومتین با مراکز فعال سازنده سلول تأثیر بپذیرد [۱۶-۱۵]. علاوه بر کاربردهای ذکر شده، کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه از جنبه‌ی بیولوژیکی در زمینه‌ی داروهای ضد سرطان، ضد ویروس و عوامل قارچ‌کش مورد استفاده قرار گرفته و همچنین دارای خاصیت مغناطیسی نیز می‌باشند [۱۷].

دو روش عمومی برای سنتز کمپلکس‌های شیف باز وجود دارد:

الف- سنتز مستقیم لیگاند شیف باز و سپس سنتز کمپلکس آن

ب- سنتز همزمان لیگاند شیف باز و کمپلکس آن به روش درجا

در روش اول، ابتدا لیگاند موردنظر سنتز و خالص سازی شده و سپس کمپلکس از واکنش یون فلزی و لیگاند تهیه می‌شود. در روش دوم، تشکیل شیف باز و سنتز کمپلکس آن با یون فلزی به طور همزمان انجام می‌گیرد، یعنی شیف باز در حضور یون فلز تشکیل می‌شود. در این جا اثر قالب<sup>۱</sup> یون فلزی وجود دارد [۱۸]. در واقع، تشکیل کمپلکس شیف باز یک هسته‌ای یا دو هسته‌ای بوسیله‌ی اثر مستقیم قالب یون فلزی، تنظیم می‌شود. یک عامل قالب ساز، به محتوای اطلاعات موردنیاز برای سازماندهی مجموعه‌ای از قطعات ساختمانی، طوری که آنها با یک روش خاص به یکدیگر متصل شوند، اطلاق می‌شود. بنابراین پایداری شیف بازها در طول یک واکنش خاص، می‌تواند با ارجحیت‌های هندسی از یون‌های فلزی متناظر و توانایی کوئوردینه شدن آنیون مرکزی توجیه شود [۱۹]. در سنتز کمپلکس‌های شیف باز، روش اول به دوم ترجیح داده می‌شود. زیرا خالص سازی محصولات آلی با به کار بردن تکنیک‌های معمولی امکانپذیر بوده و ساده‌تر از خالص سازی کمپلکس‌ها انجام می‌شود. همچنین امکان تشخیص و بررسی لیگاند آزاد با تکنیک‌های طیفسنجی مقدور می‌باشد.

## ۱-۴ فلز کبالت و اهمیت آن

از کبالت و ترکیبات آن در دوران باستان، برای آبی کردن رنگ شیشه استفاده می‌کردند. «جرج براند<sup>۲</sup>» به خاطر کشف کبالت شهرت یافت. تاریخ کشف این عنصر در منابع مختلف متفاوت است، اما این کشف بین سال‌های ۱۷۳۰ و ۱۷۳۷ اتفاق افتاده است. کلمه کبالت از واژه آلمانی