

همه امتیازهای این پایان نامه به دانشگاه بوعلی سینا تعلق دارد. در صورت استفاده از تمام یا بخشی از مطالب پایان نامه در مجلات، کنفرانس ها و یا سخنرانی ها باید نام دانشگاه بوعلی سینا (استاد یا اساتید راهنمای پایان نامه) و نام دانشجو با ذکر مأخذ و ضمن کسب مجوز کتبی از دفتر تحصیلات تکمیلی دانشگاه ثبت شود، در غیر این صورت مورد پیگرد قانونی قرار خواهد گرفت.



دانشکده شیمی
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد شیمی
(گرایش معدنی)

عنوان:

سنتز و شناسایی چند لیگاند بزرگ حلقه باز شیف حاوی
پی پرازین و کمپلکس های مربوطه با تعدادی از یونهای فلزی

استاد راهنما:

پروفسور حسن کی پور

استاد مشاور:

پروفسور سید جواد صابونچی

پژوهشگر:

نسیبه راه پیما

شهریور ۸۸



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش معدنی)

عنوان :

سنتز و شناسایی چند لیگاند بزرگ حلقه باز شیف حاوی
پی پرازین و کمپلکس های مربوطه با تعدادی از یونهای
فلزی

استاد راهنما:

پروفسور حسن کی پور

استاد مشاور:

پروفسور سید جواد صابونچی

پژوهشگر:

نسیبه راه پیمای

کمیته ارزیابی پایان نامه:

- ۱- استاد راهنما: پروفسور حسن کی پور (رئیس کمیته) استاد شیمی معدنی
- ۲- استاد مشاور: پروفسور سید جواد صابونچی استاد شیمی معدنی
- ۳- استاد مدعو: دکتر صادق صالحزاده دانشیار شیمی معدنی
- ۴- استاد مدعو: دکتر رضا آزادبخت استادیار شیمی معدنی



جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

نسیبه راهیما

در رشته شیمی (گرایش معدنی)

عنوان:

سنتز و شناسایی چند لیگاند بزرگ حلقه باز شیف حاوی
پی پرازین و کمپلکس های مربوطه با تعدادی از یونهای
فلزی

به ارزش ۸ واحد در روز سه شنبه ۱۳۸۸/۶/۲۴ ساعت ۱۰ در محل آمفی تئاتر ۲ و با
حضور اعضای هیأت داوران زیر برگزار گردید و با نمره و درجه به تصویب
رسید.

کمیته ارزیابی پایان نامه:

- ۱- استاد راهنما: پروفسور حسن کی پور (رئیس کمیته) استاد شیمی معدنی
- ۲- استاد مشاور: پروفسور سید جواد صابونچی استاد شیمی معدنی
- ۳- استاد مدعو: دکتر صادق صالحزاده دانشیار شیمی معدنی
- ۴- استاد مدعو: دکتر رضا آزادبخت استادیار شیمی معدنی

نام خانوادگی: راه‌پیما	نام: نسیمه
عنوان پایان‌نامه: سنتز و شناسایی چند لیگاند بزرگ حلقه باز شیف حاوی پی‌پرازین و کمپلکس‌های مربوطه با تعدادی از یون‌های فلزی	
استاد راهنما: پروفسور حسن کی‌پور استاد مشاور: پروفسور سید جواد سیدزاده صابونچی	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	تعداد صفحه: ۱۰۳
دانشگاه: بوعلی‌سینا	دانشکده: شیمی
واژه‌های کلیدی: بازشیف، پی‌پرازین، کمپلکس‌های Cu^{+2} ، Ni^{+2} ، Co^{+2} و Zn^{+2} ، ساختار اشعه X	
چکیده: دو لیگاند بزرگ حلقه بازشیف L^1 و L^2 به ترتیب از واکنش تراکمی $[1+1]$ و $[2+2]$ دی‌آلدئید ۱،۴-بیس (۲-فرمیل - فنیل) پی‌پرازین با ۱،۳-دی‌آمینوپروپان سنتز شدند. متأسفانه، به دلیل حلالیت کم لیگاندها در حلال‌های معمولی جداسازی آنها از هم امکان‌پذیر نشد. از واکنش مستقیم مخلوط لیگاندهای L^1 و L^2 با نمک‌های کبالت (II)، نیکل (II)، مس (II) و روی (II) در محلول اتانولی، کمپلکس‌های $[\text{CoL}^1(\text{NO}_2)]\text{ClO}_4$ ، $[\text{NiL}^1](\text{ClO}_4)_2$ ، $[\text{CuL}^1](\text{ClO}_4)_2$ و $[\text{ZnL}^1(\text{NO}_2)]\text{ClO}_4$ تهیه شدند. لیگاند بزرگ حلقه بازشیف L^3 نیز از واکنش ۱،۴-بیس (۲-فرمیل - فنیل) پی‌پرازین با ۱،۴-دی‌آمینوبوتان تهیه شد. از واکنش مستقیم لیگاند L^3 با نمک‌های کبالت (II)، مس (II) و روی (II) در محلول اتانولی، کمپلکس‌های $[\text{CoL}^3(\text{NO}_2)]\text{ClO}_4$ ، $[\text{CuL}^3](\text{ClO}_4)_2$ و $[\text{ZnL}^3(\text{NO}_2)]\text{ClO}_4$ تهیه شدند. همه کمپلکس‌ها با استفاده از آنالیز عنصری، IR، FAB-Mass، هدایت مولی و در مورد کمپلکس‌های روی با NMR شناسایی شدند. ساختار کریستالی اشعه X کمپلکس‌های $[\text{CoL}^1(\text{NO}_2)]\text{ClO}_4$ و $[\text{NiL}^1](\text{ClO}_4)_2$ به ترتیب نشان داد که یون کبالت (II) شش کوئوردینه ساختار هشت وجهی انحراف یافته و یون نیکل (II) چهار کوئوردینه ساختار مربع مسطح کمی انحراف یافته دارد.	

فصل اول: مقدمه و مروری بر تحقیقات انجام شده

I.....	مقدمه
۱-۱).....	تعریف و طبقه‌بندی بازشیف‌ها
۲-۱).....	اهمیت و کاربرد بازشیف‌ها
۱-۲-۱).....	خواص کاتالیزوری بازشیف‌ها
۳-۱).....	احیای بازشیف
۴-۱).....	لیگاندهای بزرگ حلقه و کمپلکس‌های آنها
۵-۱).....	اندازه حفره
۶-۱).....	سنتز کمپلکس‌های بزرگ حلقه
۱-۶-۱).....	سنتز در حین تشکیل کمپلکس (روش تمپلیت)
۲-۶-۱).....	اثرات یون فلز در تهیه بزرگ حلقه‌ها
۳-۶-۱).....	سنتز مستقیم و سپس تشکیل کمپلکس
۷-۱).....	کمپلکس‌ها و لیگاندهای دارای حلقه پی‌پرازین

فصل دوم: کارهای تجربی

- ۴۲..... (۱-۲) مواد شیمیایی.....
- ۴۲..... (۲-۲) وسایل و تجهیزات.....
- ۴۳..... (۳-۲) تهیه دی‌آلدئید ۱،۴- بیس (۲ - فرمیل - فنیل) پی‌پرازین.....
- ۴۳..... (۴-۲) تهیه لیگاندهای بزرگ حلقه بازشیف.....
- ۴۳..... (۱-۴-۲) تهیه لیگاندهای بزرگ حلقه بازشیف L^1 و L^2
- ۴۴..... (۲-۴-۲) تهیه لیگاند بزرگ حلقه بازشیف L^3
- ۴۵..... (۵-۲) تهیه کمپلکس‌های برخی از یون‌های فلزی با لیگاندهای بزرگ حلقه بازشیف L^1 و L^2
- ۴۶..... (۱-۵-۲) تهیه کمپلکس Co^{2+}
- ۴۶..... (۲-۵-۲) تهیه کمپلکس Ni^{2+}
- ۴۷..... (۳-۵-۲) تهیه کمپلکس Cu^{2+}
- ۴۷..... (۴-۵-۲) تهیه کمپلکس Zn^{2+}
- ۴۷..... (۶-۲) تهیه کمپلکس‌های برخی از یون‌های فلزی با لیگاند بزرگ حلقه بازشیف L^3
- ۴۸..... (۱-۶-۲) تهیه کمپلکس Co^{2+}
- ۴۸..... (۲-۶-۲) تهیه کمپلکس Cu^{2+}
- ۴۹..... (۳-۶-۲) تهیه کمپلکس Zn^{2+}

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۵۱ (۱-۳) مقدمه:
- ۵۱ (۱-۳) بررسی سنتز دی آلدئید ۱،۴-بیس (۲- فرمیل - فنیل) پی پرازین
- ۵۱ (۱-۱-۳) بررسی طیف IR
- ۵۱ (۲-۱-۳) بررسی طیف $^1\text{H NMR}$
- ۵۱ (۳-۱-۳) بررسی طیف $^{13}\text{C NMR}$
- ۵۲ (۴-۱-۳) بررسی طیف جرمی
- ۵۲ (۲-۳) بررسی سنتز لیگاندهای بزرگ حلقه باز شیف L^1 ، L^2 و L^3
- ۵۲ (۱-۲-۳) بررسی طیف های IR
- ۵۳ (۲-۲-۳) بررسی طیف های جرمی
- ۵۳ (۳-۲-۳) بررسی نتایج میکروآنالیز
- ۵۴ (۳-۳) بررسی سنتز کمپلکس های تهیه شده با لیگاندهای L^1 و L^2
- ۵۴ (۱-۳-۳) بررسی طیف های IR
- ۵۶ (۲-۳-۳) بررسی طیف های NMR کمپلکس $[\text{ZnL}^1(\text{NO}_2)] \text{ClO}_4$
- ۵۷ (۳-۳-۳) بررسی طیف های جرمی کمپلکس های سنتز شده با لیگاند L^1
- ۵۸ (۴-۳-۳) بررسی نتایج میکروآنالیز
- ۶۰ (۵-۳-۳) بررسی هدایت مولی کمپلکس ها
- ۶۰ (۶-۳-۳) بررسی ساختار X-ray کمپلکس $[\text{CoL}^1(\text{NO}_2)] \text{ClO}_4$
- ۶۴ (۷-۳-۳) بررسی ساختار X-ray کمپلکس $[\text{NiL}^1] (\text{ClO}_4)_2$
- ۶۷ (۴-۳) بررسی سنتز کمپلکس های تهیه شده با لیگاند L^3
- ۶۷ (۱-۴-۳) بررسی طیف های IR
- ۶۸ (۲-۴-۳) بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{ZnL}^3(\text{NO}_2)] \text{ClO}_4 \cdot 0.75\text{H}_2\text{O}$

۳-۴-۳) بررسی طیف‌های جرمی کمپلکس‌های سنتز شده با لیگاند L^3 ۶۹

۳-۴-۴) بررسی نتایج میکروآنالیز ۷۰

۳-۴-۵) بررسی هدایت مولی کمپلکس‌ها ۷۱

پیوست

منابع

چکیده انگلیسی

فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۱): ساختار تعدادی از لیگاندها و کمپلکس‌های بزرگ حلقه دارای پی‌پرازین ۳۶
- جدول (۲-۱): ساختار تعدادی از لیگاندها و کمپلکس‌های بزرگ حلقه بازشیف دارای پی‌پرازین. ۳۸
- جدول (۱-۳): نتایج طیف جرمی لیگاندها ۵۳
- جدول (۲-۳): نتایج میکروآنالیز لیگاندهای L^1 و L^2 ۵۳
- جدول (۳-۳): نتایج میکروآنالیز لیگاند L^3 ۵۴
- جدول (۴-۳): نتایج میکروآنالیز کمپلکس Co(II) با لیگاند L^1 ۵۸
- جدول (۵-۳): نتایج میکروآنالیز کمپلکس Ni(II) با لیگاند L^1 ۵۹
- جدول (۶-۳): نتایج میکروآنالیز کمپلکس Cu(II) با لیگاند L^1 ۵۹
- جدول (۷-۳): نتایج میکروآنالیز کمپلکس Zn(II) با لیگاند L^1 ۵۹
- جدول (۸-۳): طول‌ها و زاویه‌های پیوندی انتخابی اتم‌های اکسیژن و نیتروژن با اتم کبالت در کمپلکس $[CoL^1(NO_2)] ClO_4$ ۶۲
- جدول (۹-۳): داده‌های ساختاری کمپلکس $[CoL^1(NO_2)] ClO_4$ ۶۲
- جدول (۱۰-۳): طول‌ها و زاویه‌های پیوندی انتخابی اتم‌های نیتروژن با اتم نیکل در کمپلکس $[NiL^1] (ClO_4)_2$ ۶۵
- جدول (۱۱-۳): داده‌های ساختاری کمپلکس $[NiL^1] (ClO_4)_2$ ۶۶
- جدول (۱۲-۳): نتایج میکروآنالیز کمپلکس Co(II) با لیگاند L^2 ۷۰
- جدول (۱۳-۳): نتایج میکروآنالیز کمپلکس Cu(II) با لیگاند L^2 ۷۰
- جدول (۱۴-۳): نتایج میکروآنالیز کمپلکس Zn(II) با لیگاند L^2 ۷۰

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): بزرگ حلقه‌های سنتز شده توسط الواهی و همکارانش ۹
- شکل (۲-۱): بزرگ حلقه‌های تشکیل شده از دی کربونیل‌ها و دی آمین‌ها ۱۲
- شکل (۳-۱): ساختار بزرگ حلقه‌های سنتز شده توسط آرم‌استرانگ و همکارانش ۱۷
- شکل (۴-۱): ساختار بزرگ حلقه سنتز شده توسط بازی‌کالویی و همکارانش ۱۹
- شکل (۵-۱): ساختار کریستالی کاتیون‌های $[H_2L^2Cu(NCS)_2]^{2+}$ (الف) و $(\mu-OH)(ClO_4)_2$ ۲۰
- $[CuL^2(H_2O)]^{2+}$ (ب) ۲۰
- شکل (۶-۱): ساختار بزرگ حلقه سنتز شده توسط بولیتا و همکارانش ۲۱
- شکل (۷-۱): ساختار کمپلکس‌های سنتز شده توسط سنگوتوولان و همکارانش ۲۲
- شکل (۸-۱): ساختار کمپلکس‌های سنتز شده توسط مانومانی و همکارانش ۲۳
- شکل (۹-۱): ساختار کمپلکس‌های سنتز شده توسط رام‌چاندران و همکارانش ۲۳
- شکل (۱۰-۱): ساختار کمپلکس‌های سنتز شده توسط بقایی و همکارانش ۲۴
- شکل (۱۱-۱): ساختار بزرگ حلقه سنتز شده توسط لائورانس و همکارانش ۲۵
- شکل (۱۲-۱): ساختار کریستالی بزرگ حلقه سنتز شده توسط لائورانس و همکارانش ۲۵
- شکل (۱۳-۱): ساختار لیگاندهای بزرگ حلقه L^1H_2 و L^2H_4 و دی‌آلدئید (۸) ۲۶
- شکل (۱۴-۱): ساختار لیگاندهای L^1H_2 و L^2H_4 و دی‌آلدئید (۹) و (۱۰) ۲۷
- شکل (۱۵-۱): ساختار لیگاندهای سنتز شده توسط چودهوری و همکارانش ۲۸
- شکل (۱۶-۱): ساختار کریستالی کمپلکس دیمری سنتز شده توسط چودهوری و همکارانش .. ۲۸
- شکل (۱۷-۱): ساختار کریستالی کمپلکس پلیمری سنتز شده توسط چودهوری و همکارانش .. ۲۹
- شکل (۱۸-۱): ساختار کمپلکس سنتز شده توسط خان و همکارانش ۳۰
- شکل (۱۹-۱): ساختار لیگاند بازشیف چهار دندانه bappnaf ۳۰
- شکل (۲۰-۱): ساختار کمپلکس‌های بازشیف سنتز شده توسط کسکیوگلو و همکارانش ۳۱

- شکل (۱-۲۱): ساختار کمپلکس‌های سنتز شده توسط کی‌پور و همکارانش ۳۲
- شکل (۱-۲۲): ساختار کریستالی کاتیون $[MnL^{\vee}Cl(CH_3OH)]^+$ ۳۳
- شکل (۱-۲۳): ساختار کریستالی کاتیون $[MnL^{\text{IV}}Cl]^+$ ۳۳
- شکل (۱-۲۴): ساختار کمپلکس‌های سنتز شده توسط کی‌پور و همکارانش ۳۴
- شکل (۱-۲۵): ساختار لیگاند احیایی سنتز شده توسط کی‌پور و همکارانش ۳۵
- شکل (۱-۲۶): ساختار کریستالی کمپلکس $[PbL](ClO_4)_2$ ۳۵
- شکل (۲-۱): سنتز ۴،۱- بیس (۲-فرمیل -فنیل) پی‌پرازین ۴۳
- شکل (۲-۲): سنتز لیگاندهای بزرگ حلقه بازشیف L^1 و L^2 ۴۴
- شکل (۲-۳): سنتز لیگاند بزرگ حلقه بازشیف L^3 ۴۵
- شکل (۲-۴): سنتز کمپلکس‌های بزرگ حلقه بازشیف با لیگاند L^1 ۴۶
- شکل (۲-۵): سنتز کمپلکس‌های بزرگ حلقه بازشیف با لیگاند L^2 ۴۸
- شکل (۳-۱): ساختار شماره‌گذاری شده کاتیون $[ZnL^{\text{I}}]^{2+}$ ۵۷
- شکل (۳-۲): ساختار مولکولی کاتیون $[CoL^{\text{I}}(NO_3)]^+$ ۶۱
- شکل (۳-۳): ساختار مولکولی کمپلکس $[NiL^{\text{I}}](ClO_4)_2$ ۶۵
- شکل (۳-۴): ساختار شماره‌گذاری شده کاتیون $[ZnL^{\text{III}}]^{2+}$ ۶۹

فهرست طیف‌ها

- طیف (۱-۳): طیف IR ۴۰۱- بیس (۲- فرمیل - فنیل) پی‌پرازین در پارافین ۷۳
- طیف (۲-۳): طیف $^1\text{H NMR}$ ۴۰۱- بیس (۲- فرمیل - فنیل) پی‌پرازین در CDCl_3 ۷۴
- طیف (۳-۳): طیف $^{13}\text{C NMR}$ ۴۰۱- بیس (۲- فرمیل - فنیل) پی‌پرازین در CDCl_3 ۷۵
- طیف (۴-۳): طیف جرمی ۴۰۱- بیس (۲- فرمیل - فنیل) پی‌پرازین ۷۶
- طیف (۵-۳): طیف IR لیگاند L در پارافین ۷۷
- طیف (۶-۳): طیف IR لیگاند L^2 در پارافین ۷۸
- طیف (۷-۳): طیف جرمی لیگاندهای L^1 و L^2 ۷۹
- طیف (۸-۳): طیف جرمی لیگاند L^3 ۸۰
- طیف (۹-۳): طیف IR کمپلکس ClO_4 [CoL 1 (NO $_3$)] در پارافین ۸۱
- طیف (۱۰-۳): طیف IR کمپلکس $(\text{ClO}_4)_2$ [NiL 1] در پارافین ۸۲
- طیف (۱۱-۳): طیف IR کمپلکس $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ $(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.33$ [CuL 1] در پارافین ۸۳
- طیف (۱۲-۳): طیف IR کمپلکس ClO_4 [ZnL 1 (NO $_3$)] در پارافین ۸۴
- طیف (۱۳-۳): طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس ClO_4 [ZnL 1 (NO $_3$)] در DMSO-d_6 ۸۵
- طیف (۱۴-۳): طیف $^{13}\text{C NMR}$ کمپلکس ClO_4 [ZnL 1 (NO $_3$)] در DMSO-d_6 ۸۶
- طیف (۱۵-۳): طیف DEPT کمپلکس ClO_4 [ZnL 1 (NO $_3$)] در DMSO-d_6 ۸۷
- طیف (۱۶-۳): طیف IR کمپلکس ClO_4 [CoL 3 (NO $_3$)] در پارافین ۸۸
- طیف (۱۷-۳): طیف IR کمپلکس $(\text{ClO}_4)_2$ [CuL 1] در پارافین ۸۹
- طیف (۱۸-۳): طیف IR کمپلکس H_2O $(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.75$ [ZnL 1 (NO $_3$)] در پارافین ۹۰
- طیف (۱۹-۳): طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس H_2O $(\text{ClO}_4)_2 \cdot 0.75$ [ZnL 1 (NO $_3$)] در DMSO-d_6 ۹۱

مقدمه

لیگاندهای بازشیف، به دلیل خصوصیات ساختاری، فیزیکی و شیمیایی ویژه، به میزان وسیع مورد تحقیق قرار گرفته‌اند. کمپلکس‌های فلزی با لیگاندهای بزرگ حلقه، به علت پایداری زیادی که دارند به عنوان مدل‌های ساختاری برای متالوپروتئین‌ها و متالوآنزیم‌ها به کار می‌روند. از لیگاندهای بزرگ حلقه پیوند شده با فلزات رادیواکتیو در شیمی درمانی استفاده می‌کنند. استفاده از این ترکیبات در گذشته و مخصوصاً در دهه‌های اخیر برای درمان بیماری‌ها بسیار معمول بوده است، ولی استفاده از آنها به عنوان عوامل تشخیص در روش‌های تصویربرداری، زمینه نسبتاً جدیدی را در حوزه تحقیقات داروئی شامل می‌شود.

هدف اصلی در این پروژه، سنتز لیگاندهای بزرگ حلقه بازشیف و تمایل کوئوردینه شدن آنها به یون‌های فلزی مختلف بود.

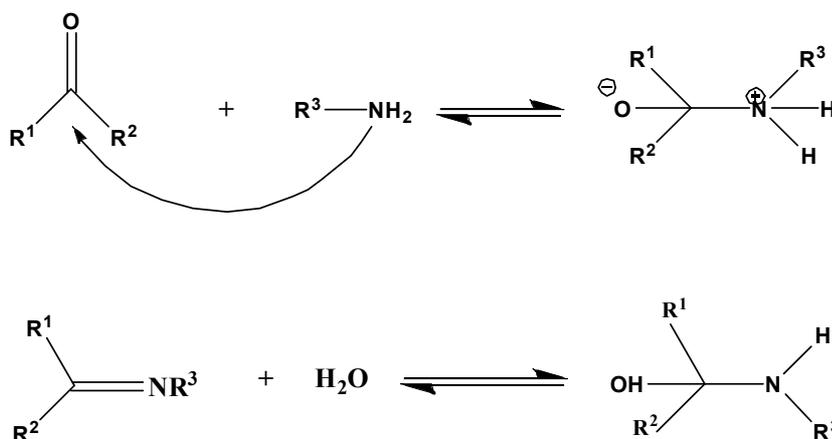
در این پروژه ابتدا دی‌آلدئید ۴،۱- بیس (۲- فرمیل - فنیل) پی‌پرازین سنتز شد. سپس از تراکم این دی‌آلدئید با آمین‌های ۳،۱- دی‌آمینوپروپان و ۴،۱- دی‌آمینوبوتان لیگاندهای بزرگ حلقه بازشیف تهیه شدند. کمپلکس‌های Co^{2+} ، Ni^{2+} ، Cu^{2+} و Zn^{2+} با لیگاندهای بزرگ حلقه بازشیف سنتز شدند.

فصل اول

مقدمه و مروری بر کارهای انجام شده

۱-۱) تعریف و طبقه بندی بازشیف‌ها

ترکیب‌های دارای گروه ایمین ($-RC = N-$) حاصل از تراکم یک آمین با یک آلدئید یا یک کتون، ایمین یا بازشیف نامیده می‌شوند [۱]. واکنش تهیه بازشیف، برگشت‌پذیر و دو مرحله‌ای است (واکنش ۱-۱). مرحله اول از طریق حدواسط کربینول‌آمین پیش می‌رود و مرحله دوم آب-زدایی آن می‌باشد.



واکنش ۱-۱: واکنش دو مرحله‌ای تهیه بازشیف

هر دو مرحله با اسید معمولی کاتالیز می‌شوند. علاوه بر این مرحله دوم را نیز می‌توان با بازهای معمولی کاتالیز نمود. در صورت عدم حضور اسید و بازهای معمولی، مولکول‌های آب هر دو نقش را ایفا می‌کنند و فاکتورهای متعددی نظیر pH، طبیعت استخلاف روی گروه کربونیل، بخش‌های آمینی و غلظت کاتالیزگرهای اسیدی یا بازی در مرحله تعیین کننده سرعت واکنش تشکیل بازشیف دخالت دارند. از این رو سرعت واکنش در شرایط مختلف، تحت تأثیر این عوامل قرار می‌گیرد [۲].

بازشیف‌ها را می‌توان بر اساس تعداد اتم‌های دهنده به انواع دودندانه، سه‌دندانه، چهاردندانه و... طبقه بندی نمود. همچنین می‌توان بازشیف‌ها را از نظر تقارن به دو گروه متقارن و نامتقارن تقسیم نمود. سیستم کوئوردینه شونده نیز معیاری دیگر برای طبقه‌بندی و نامگذاری بازشیف-

هاست. برای مثال در یک باز شیف هفت دندان می‌توان سیستم‌های N_4O_3 ، N_4O_2 و... را مشاهده نمود که برای نمونه منظور از بازشیف با دهندگی N_4O_3 این است که چهار اتم دهنده N و سه اتم دهنده O دارد.

۱-۲) اهمیت و کاربرد بازشیف‌ها

بیش از یک قرن است که از انتشار اولین گزارش در مورد بازشیف‌ها می‌گذرد [۳]. در طول این مدت، انواع ترکیب‌های به نسبت پایدار از بازشیف‌ها با فلزهای واسطه و غیرواسطه سنتز شده و از دیدگاه‌های متفاوت، مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

شاید بتوان گفت توجه ویژه به بازشیف‌ها از زمانی آغاز شد، که ویژگی‌های مهم متالوپورفیرین‌ها مانند جذب برگشت‌پذیر اکسیژن و خاصیت کاتالیزوری، در بازشیف‌ها به اثبات رسید [۴، ۵]. مطالعات گسترده، این نکته را آشکار ساخت که در متالوپروتئین‌ها، یون‌های فلزی در مکان‌هایی از پروتئین، با تقارن پایین قرار دارند و خاصیت شیمیایی آنها در این مکان به وسیله اتم‌های دهنده متفاوت بر روی زنجیر پروتئین، اصلاح می‌شوند [۶]. به این ترتیب، طراحی و سنتز بازشیف‌هایی آغاز شد که در آنها فلز مرکزی، محیطی شبیه متالوپروتئین‌ها را احساس کند. کمپلکس‌های زیادی از مشتقات این لیگاندهای نامتقارن با فلز کبالت سنتز شده و از جنبه‌های گوناگون مورد مطالعه قرار گرفته است [۴، ۷].

به نظر می‌رسد اساس تشابه فعالیت شیمیایی بازشیف‌ها با متالوپورفیرین‌ها که منشأ خواص جالب توجه در این ترکیب‌ها هستند، به ساختار شیمیایی لیگاندها و نحوه کوئوردینه‌شدن آنها به فلز مرکزی ارتباط دارد.

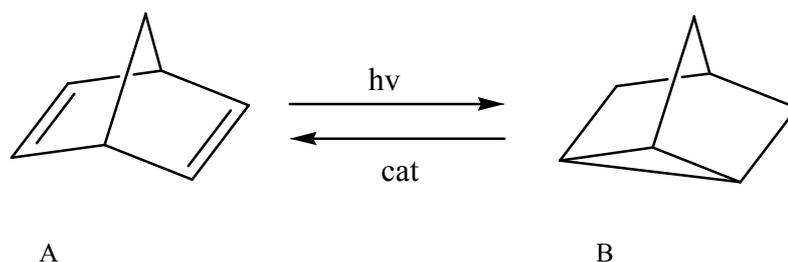
وجود سیستم π -مزدوج در این لیگاندها سبب می‌شود فعالیت شیمیایی فلز مرکزی و پتانسیل اکسایش و کاهش آن به ماهیت لیگاند بسیار حساس باشد [۸].

به این ترتیب با تغییر ساختار لیگاند می‌توان کمپلکس‌هایی را مطابق هدف‌های موردنظر، طراحی و مورد استفاده قرار داد.

۱-۲-۱) خواص کاتالیزوری باز شیف‌ها

بیشتر کمپلکس‌های باز شیف فعالیت کاتالیزوری بالایی را در واکنش‌های مختلف در دمای بالا نشان می‌دهند. به طور کلی واکنش‌های زیادی نظیر پلیمریزاسیون، اکسیداسیون، اپوکسیداسیون، آلکیلاسیون، دیلز آلدِر، تراکم آلدولی، تجزیه آب اکسیژنه، احیای کتون‌ها به الکل‌ها توسط این کمپلکس‌ها کاتالیز می‌شوند [۹-۱۳].

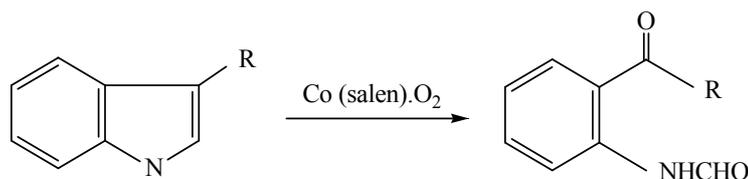
سیستم چرخه‌ای نوربورنادین کوادری سیکلان یکی از جالب‌ترین سیستم‌های ذخیره انرژی خورشیدی است که در واکنش ۲-۱ نشان داده شده است. تبدیل A به B یک واکنش فوتوشیمیایی است و واکنش برگشت که با تولید انرژی همراه است، یک واکنش کاتالیزوری است که در مجاورت کمپلکس‌های بازشیف کبالت (II) انجام می‌شود [۳].



واکنش ۲-۱: سیستم چرخه‌ای نوربورنادین کوادری سیکلان

تهیه کاتالیزور مناسب برای اکسایش ترکیب‌های آلی به منظور تهیه حدواسط‌های مهم سنتزی مانند اپوکسیدها، همواره مورد توجه شیمیدان‌ها بوده است. بررسی‌های زیادی روی کمپلکس‌های بازشیف در این زمینه صورت گرفته است. در یکی از آنها، نیشیناگا^۱ این ترکیب‌ها را برای اکسایش مورد استفاده قرار داده است که در واکنش ۳-۱ نشان داده شده است [۱۴].

^۱. Nishinaga



واکنش ۱-۳: اکسایش ایندول‌ها به وسیله کمپلکس بازشیف کبالت (II)

باز شدن حلقه در واکنش‌های پلیمریزاسیون سیکلوآلکن‌ها^۱ با فلزات واسطه‌ای نظیر تنگستن، مولیبدن و روتنیوم در حضور معرف‌های آلکیله کننده در دمای بالا بدون هیچ کنترلی بر وزن مولکولی پلیمر صورت می‌گیرد. این واکنش در حضور کمپلکس‌های بازشیف در دمای پایین بدون هیچ واکنش جانبی و با کنترل وزن مولکولی پلیمر انجام می‌شود [۱۶، ۱۵].

احیای نامتقارن دی‌آلکیل‌کتون‌ها به الکل‌ها به سختی انجام می‌شود. اما کمپلکس‌های بازشیف کاتالیزورهای موثری در انجام این واکنش‌ها هستند [۲۰-۱۷].

سیانوهیدرین‌های فعال نوری از واکنش تری‌متیل‌سیلیل‌سیانید (TMSCN) با آلدئیدها در حضور کمپلکس‌های بازشیف تشکیل می‌شوند و به طور گسترده‌ای در تهیه داروها و آفت‌کش‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۳-۲۱].

۳-۱) احیای بازشیف

یکی از معایب بازشیف این است که اتصال ایمینی آن در آب، در بعضی از ترکیبات حتی در حضور برخی فلزها به مقدار جزئی هیدرولیز می‌شود و احتمالاً این امر، اساس تخریب کمپلکس‌های فلزی آنها در بدن می‌باشد [۲۴]. برای جلوگیری از هیدرولیز می‌توان گروه ایمینی را احیا

۱ . Ring opening polymerization reaction

کرد و در نتیجه لیگاند حاصل، انعطاف پذیری بیشتری خواهد داشت. لیگاندهای احیاشده از لحاظ هیدرولیتیکی در محلول، تحت هر دو شرایط اسیدی یا بازی پایدار هستند [۲۵].

برای احیای لیگاندهای بازشیف، معمولاً از هیدریدهای فلزی استفاده می‌شود. هیدریدهای فلزی، معرف‌های با ارزشی در شیمی آلی نوین هستند. از بین هیدریدهای فلزی اغلب از معرف سدیم بورهیدرید (NaBH_4) به دلیل ارزان بودن و در دسترس بودن آن در گستره وسیعی از فرآیندهای کاهش استفاده می‌شود. از این معرف می‌توان برای احیای آلدئیدها و کتون‌ها به الکل‌ها و ایمین‌ها یا نمک‌های ایمینیوم به آمین‌ها در حلال‌های پروتون‌دار استفاده کرد. کربوکسیلیک اسیدها، استرآمیدها و نیتریل‌ها در برابر NaBH_4 مقاومند [۲۶].

البته واکنش پذیری NaBH_4 را می‌توان توسط انجام واکنش با افزودنی‌های معینی افزایش داد. برای مثال افزایش ید به NaBH_4 در THF، $\text{H}_2\text{B-THF}$ را تولید می‌کند که برای هیدروبودار کردن و احیای گروه‌های گوناگون بسیار مفید است. واکنش آلدئیدها یا کتون‌ها با آمونیاک و آمین‌های نوع اول یا نوع دوم با حضور معرف‌های احیا کننده به ترتیب برای تولید آمین‌های نوع اول، دوم و سوم به کار برده می‌شود که از فرآیندهای بسیار مفید، برای سنتز آمین‌های مختلف است (واکنش ۴-۱) [۲۷، ۲۸].

انتخاب معرف احیاکننده مناسب برای به دست آوردن نتیجه مطلوب از واکنش، بسیار مهم است. چون که معرف‌های احیاکننده باید به طور گزینشی در شرایط واکنش، حدواسط ایمین یا نمک-های ایمینیوم را احیا کنند (تا آلدئیدها یا کتون‌ها تحت شرایط واکنش احیا نشوند) که NaBH_4 برای این گونه‌ها کاربرد دارد.