

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه بیرجند
دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

سنتز سالن‌های جدید بر پایه‌ی مشتقات آزین و کاربرد آنها در سنتز مواد آلی

استاد راهنما:

دکتر محمدعلی ناصری

استاد مشاور:

دکتر قدسیه باقرزاده

نگارش:

حامد مومنی

شهریور ۱۳۹۰

کلیه مزایا اعم از چاپه نسخه برداری، ترجمه اقتباس و... از پایان نامه
کارشناسی ارشد برای دانشگاه بیرجند محفوظ می باشد.
نقل مطالب با ذکر منابع بلامانع است.

تقدیم به

پدر و مادر عزیز و فداکارم:

به پاس تعبیر عظیم و انسانیشان از کلمه دوستی.
به پاس عاطفه سرشارشان که در این برهوت بدگمانی و شک چون چراغی می-
درخشد و روح را از تنهایی و ناامیدی رهایی می‌دهد و گرمای امید بخشش که در
این سردترین روزگاران ناباوری را نابود می‌کند.
به پاس قلب بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس در پناهش به
شجاعت می‌گراید.
به پاس محبت بی‌دریغشان که فروکش نمی‌کند و انسانیتی که در نبرد با ظلمت
در نمی‌آید.

برادران و خواهران عزیزم:

عزیزانی که دوران بسیار خوبی را از کودکی تا به حال در کنارشان سپری کردم و
همواره با کلام صادقانه شان باعث دلگرمی‌ام بودند.

همسر عزیز و مهربانم:

که آرامش خاطر نوشتنم از مهربانی‌های اوست و با تحمل لحظه‌های پردغدغه،
زندگیم را لبریز از مهر و نشاط نمود.

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش خداوند منان را که مرا مورد لطف و عنایت خود قرار داد و یاریم کرد تا بیاموزم آنچه را نمی‌دانم. آموختنی‌های این پایان‌نامه یاری‌جویی است که تا به امروز در تاریکی ابهام لحظه‌های بی‌پاسخ، روشنی را به من هدیه کردند و این فراز را بر من هموار نمودند، یاریشان را می‌ستایم و نامشان را در اولین لوح ماندگارم می‌نگارم. از محبت‌های بی‌شائبه استاد راهنمای عزیزم **جناب آقای دکتر ناصری** که با نظارت صبورانه و مساعدت همه‌جانبه خود، بنده را صمیمانه یاری نمودند، تشکر و قدردانی می‌کنم. بی‌شک تهیه و تدوین این پایان‌نامه بدون کمک و راهنمایی‌های ارزنده ایشان امکان‌پذیر نبود. همچنین از استاد مشاور عزیزم **سرکار خانم دکتر باقرزاده** تشکر و قدر دانی می‌نمایم و از درگاه خداوند متعال سربلندی و موفقیت روز افزون را برای ایشان خواستارم.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر حیدر رئیسی و سرکار خانم دکتر سارا سبحانی که در بازنگری و تدوین این پایان‌نامه قبول زحمت کردند، تشکر می‌کنم.

از جناب آقای دکتر ابراهیم قیامتی که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاع شرکت نمودند، تشکر می‌کنم.

از دوستان عزیزم در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شیمی، که در این مدت لحظات خوب و به یادماندنی را در کنارشان سپری کردم، سپاسگزارم.

با تشکر حامد مومنی

چکیده

با توجه به اهمیت سالن کمپلکس‌ها در سنتز مواد آلی و آشکار شدن نقش مهم آنها در اکثر واکنش‌های شیمی آلی، سنتز آنها از اهمیت خاصی برخوردار است. در این مطالعه سنتز لیگاندهای شیف باز بر پایه‌ی مشتقات آزین صورت گرفته است، پس از تهیه‌ی لیگاند شیف باز، دو لیگاند مورد نظر با فلز منگنز کمپلکس داده شد و کاتالیزور، ابتدا در واکنش باز کردن حلقه‌ی اپوکسید توسط آمونیوم تیوسیانات (NH_4SCN) و سپس در واکنش اکسایش الکل‌ها در حضور اکسنده‌ی یدوسیل بنزن (PhIO) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج واکنش نشان داد اپوکسیدهای آروماتیک با راندمان و زمان بهتری واکنش می‌دهند و تبدیل الکل‌های بنزلی به آلدهیدها در حضور ۰/۱۵ مول درصد کاتالیزور دارای راندمان خوبی می‌باشد و الکل‌های بنزلی با گروه‌های الکترون‌دهنده با سرعت و راندمان بیشتری منجر به تشکیل محصول می‌شوند.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

۱-۱ مقدمه	۲
۲-۱ سنتز شیف بازها	۷
۳-۱ مراحل تهیه‌ی کمپلکس شیف بازها	۹
۴-۱ اهمیت و کاربردهای کمپلکس‌های شیف باز	۱۳
۵-۱ کمپلکس‌های فلزی همگن سالن	۱۵
۱-۵-۱ کمپلکس منگنز سالن	۱۵

- ۱۵ ۱-۱-۵-۱ اپوکسیداسیون آلکن‌ها
- ۱۹ ۲-۱-۵-۱ اکسایش سولفیدها
- ۲۰ ۳-۱-۵-۱ هیدروکسیلاسیون
- ۲۰ ۴-۱-۵-۱ آزیرداسیون
- ۲۱ ۵-۱-۵-۱ اکسیداسیون کتون سیلسل انول اتر
- ۲۲ ۶-۱-۵-۱ تفکیک سینتیکی مخلوط‌های راسمیک آلن
- ۲۲ ۲-۵-۱ کمپلکس وانادیم سالن
- ۲۳ ۳-۵-۱ کمپلکس‌های کبالت سالن
- ۲۳ ۱-۳-۵-۱ سیکلو پروپاناسیون
- ۲۴ ۲-۳-۵-۱ هیدروکسیلاسیون
- ۲۴ ۳-۳-۵-۱ باز کردن حلقه‌ی اپوکسید
- ۲۵ ۴-۳-۵-۱ تفکیک سینتیکی هیدرولیتیک
- ۲۶ ۴-۵-۱ کمپلکس‌های کروم سالن
- ۲۶ ۱-۴-۵-۱ اپوکسیداسیون
- ۲۶ ۲-۴-۵-۱ باز کردن حلقه‌ی اپوکسید
- ۲۷ ۳-۴-۵-۱ واکنش‌های هترو دیلز-آلدر
- ۲۸ ۵-۵-۱ کمپلکس‌های تیتانیوم سالن
- ۲۸ ۱-۵-۵-۱ تری‌متیل‌سیلیل سیاناسیون آلدهید
- ۲۹ ۲-۵-۵-۱ اکسایش سولفیدها
- ۳۰ ۶-۵-۱ کمپلکس‌های آلومینیوم سالن
- ۳۰ ۷-۵-۱ کمپلکس‌های قلع سالن
- ۳۱ ۸-۵-۱ کمپلکس‌های سالن روی

- ۶-۱ کمپلکس‌های سالن ناهمگن ۳۲
- ۷-۱ یدوسیل بنزن ۳۴

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲ دستگاه‌ها و مواد شیمیایی ۳۶
- ۲-۲ دستور کار خشک کردن اتانول ۳۶
- ۳-۲ دستور کار خشک کردن تولوئن ۳۶
- ۴-۲ دستور کار خشک کردن تترا هیدرو فوران ۳۷
- ۵-۲ سنتز بازهای شیف ۳۷
- ۱-۵-۲ روش کار سنتز ترکیب ۳ ۳۷
- ۲-۵-۲ روش کار سنتز ترکیب ۵ ۳۸
- ۳-۵-۲ روش کار سنتز ترکیب ۷ ۳۹
- ۴-۵-۲ روش کار سنتز ترکیب ۸ ۴۰
- ۵-۵-۲ روش کار سنتز ترکیب ۱۰ ۴۱
- ۶-۵-۲ روش کار سنتز ترکیب ۱۲ ۴۱
- ۶-۲ سنتز کمپلکس‌های شیف باز ۴۲
- ۱-۶-۲ روش کار سنتز ترکیب ۱۳ ۴۲
- ۲-۶-۲ روش کار سنتز ترکیب ۱۴ ۴۳
- ۷-۲ دستور کار تهیه یدوسیل بنزن ۴۴
- ۸-۲ باز کردن حلقه‌ی اپوکسید توسط آمونیوم تیوسیانات و در حضور ترکیب ۱۴ ۴۵
- ۱-۸-۲ واکنش باز کردن حلقه‌ی اپوکسید توسط آمونیوم تیوسیانات در غیاب ترکیب ۱۴ ۴۵
- ۲-۸-۲ واکنش باز کردن حلقه‌ی اپوکسی استایرن توسط آمونیوم تیوسیانات در حضور ترکیب ۱۴ .. ۴۵

۳-۸-۲ اثر مقدار آمونیوم تیوسیانات در باز کردن حلقه‌ی اپوکسی استایرن کاتالیز شده بوسیله‌ی کمپلکس ترکیب ۱۴	۴۵
۴-۸-۲ اثر حلال بر واکنش باز کردن حلقه‌ی اپوکسی استایرن توسط آمونیوم تیوسیانات کاتالیز شده بوسیله‌ی ترکیب ۱۴	۴۶
۵-۸-۲ اثر مقادیر مختلف ترکیب ۱۴ در واکنش باز کردن حلقه‌ی اپوکسی استایرن توسط آمونیوم تیوسیانات	۴۶
۶-۸-۲ روش کار عمومی برای واکنش باز کردن حلقه‌ی اپوکسید توسط آمونیوم تیوسیانات در حضور ترکیب ۱۴	۴۶
۹-۲ اکسایش الکل‌ها به آلدهید و کتون مربوطه با استفاده از ترکیب ۱۴	۴۷
۱-۹-۲ اکسایش بنزیل الکل بوسیله‌ی یدوسیل بنزن در غیاب ترکیب ۱۴	۴۷
۲-۹-۲ اکسایش بنزیل الکل بوسیله‌ی یدوسیل بنزن در حضور ترکیب ۱۴	۴۷
۳-۹-۲ اثر مقدار اکسید کننده‌ی یدوسیل بنزن در اکسایش بنزیل الکل کاتالیز شده بوسیله‌ی ترکیب ۱۴	۴۷
۴-۹-۲ اثر حلال بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با PhIO کاتالیز شده بوسیله‌ی ترکیب ۱۴	۴۸
۵-۹-۲ اثر مقادیر مختلف ترکیب ۱۴ در اکسایش بنزیل الکل بوسیله‌ی PhIO	۴۸
۶-۹-۲ اثر زمان بر واکنش اکسایش بنزیل الکل بوسیله‌ی PhIO در حضور ترکیب ۱۴	۴۸
۷-۹-۲ روش کار عمومی برای اکسایش الکل‌ها به آلدهیدها یا کتون‌های مربوطه، بوسیله‌ی PhIO در حضور ترکیب ۱۴	۴۸

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۳ مقدمه	۵۱
۲-۳ سنتز ترکیب ۳	۵۱
۳-۳ سنتز ترکیب ۵	۵۲

۴-۳ سنتز ترکیب ۷	۵۲
۵-۳ سنتز ترکیب ۸	۵۳
۶-۳ سنتز ترکیب ۱۰	۵۴
۷-۳ سنتز ترکیب ۱۲	۵۴
۸-۳ سنتز ترکیب ۱۳	۵۵
۹-۳ سنتز ترکیب ۱۴	۵۵
۱۰-۳ باز کردن حلقه‌ی اپوکسیدها بوسیله‌ی آمونیوم تیوسیانات در حضور ترکیب ۱۴	۵۶
۱-۱۰-۳ باز کردن حلقه‌ی اپوکسید توسط آمونیوم تیوسیانات در غیاب و حضور ترکیب ۱۴	۵۶
۲-۱۰-۳ بررسی اثر مقدار آمونیوم تیوسیانات در باز کردن حلقه استایرن اپوکسید کاتالیز شده بوسیله‌ی ترکیب ۱۴	۵۷
۳-۱۰-۳ بررسی اثر حلال بر واکنش باز کردن حلقه‌ی اپوکسی استایرن توسط آمونیوم تیوسیانات کاتالیز شده بوسیله‌ی ترکیب ۱۴	۵۷
۴-۱۰-۳ باز کردن حلقه اپوکسیدها توسط آمونیوم تیوسیانات در حضور ترکیب ۱۴	۵۸
۱۱-۳ اکسایش الکل‌ها با اکسید کننده یدوسیل بنزن کاتالیز شده بوسیله‌ی ترکیب ۱۴	۶۰
۱-۱۱-۳ اکسایش بنزیل الکل با یدوسیل بنزن در غیاب و حضور ترکیب ۱۴	۶۰
۲-۱۱-۳ بررسی اثر حلال بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با یدوسیل بنزن کاتالیز شده بوسیله‌ی ترکیب ۱۴	۶۰
۳-۱۱-۳ بررسی اثر مقدار اکسید کننده یدوسیل بنزن بر واکنش اکسایش بنزیل الکل کاتالیز شده بوسیله‌ی ترکیب ۱۴	۶۱
۴-۱۱-۳ اکسایش انواع مختلف الکل‌ها با یدوسیل بنزن کاتالیز شده بوسیله‌ی ترکیب ۱۴	۶۲
۱۲-۳ مکانیسم انجام واکنش اکسایش الکل‌ها بوسیله‌ی یدوسیل بنزن در حضور ترکیب ۱۴	۶۴

فهرست جداول و شکل ها

عنوان

صفحه

- شکل ۱-۱ نمونه‌ای از شیف بازهای سنتز شده ۶
- شکل ۱-۲ نمونه‌هایی از لیگاندهای مشتق شده با انواع دی‌آمین‌ها و آلدهیدهای مختلف ۷
- شکل ۱-۳ تراکم سالیسیل آلدهید و ۲و۱-دی‌آمینو اتان ۸
- شکل ۱-۴ روش‌های سنتزی متفاوت برای تهیه‌ی کمپلکس‌های فلزی باز شیف ۹
- شکل ۱-۵ نمونه‌هایی از کمپلکس‌های فلزی سالن‌ها ۱۲
- جدول ۱-۱ نقش کاتالیزوری فلزات مرکزی سالن‌ها در واکنش‌های مختلف ۱۴
- شکل ۱-۶ انواع مکانیسم اپوکسیداسیون کمپلکس منگنز سالن ۱۸
- شکل ۱-۷ مسیرهای مختلف نزدیک شدن آلکن به کمپلکس اکسو منگنز ۱۹
- جدول ۱-۲ تفکیک سینتیکی هیدرولیتیک مخلوط راسمیک اپوکسیدها ۲۵
- جدول ۱-۳ باز کردن حلقه اپوکسیدها توسط یون آزید ۲۷
- جدول ۱-۴ واکنش نامتقارن هترو دیلز-آلدر توسط کاتالیزور جاکوبسن ۲۸
- شکل ۱-۸ لیگاندهای دی‌آکیل تارتارات، بی‌نفتل، BINAP ۳۴
- جدول ۱-۳ اثر مقدار آمونیوم تیوسیانات در باز کردن حلقه اپوکسی استایرن در حضور کمپلکس شیف باز ۸ ۵۷
- جدول ۲-۳ اثر حلال در باز کردن حلقه‌ی اپوکسی استایرن توسط آمونیوم تیوسیانات در حضور کمپلکس شیف باز ۸ ۵۸
- جدول ۳-۳ باز کردن حلقه اپوکسیدها توسط آمونیوم تیوسیانات در حضور کمپلکس شیف باز ۸ ۵۹
- جدول ۴-۳ اثر حلال در اکسایش بنزیل الکل با یدوسیل بنزن در حضور کمپلکس شیف باز ۸ ۶۱
- جدول ۵-۳ تأثیر مقادیر مختلف PhIO بر واکنش اکسایش بنزیل الکل کاتالیز شده بوسیله‌ی ترکیب ۱۴ ۶۲
- جدول ۶-۳ اکسایش انواع مختلف الکل‌ها با یدوسیل بنزن در حضور ترکیب ۱۴ ۶۳
- شکل ۲-۳ مکانیسم انجام واکنش اکسایش الکل‌ها بوسیله‌ی یدوسیل بنزن در حضور ترکیب ۱۴ ۶۴

۶۶	شکل ۱- طیف IR ترکیب ۳
۶۷	شکل ۲- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۳
۶۸	شکل ۳- طیف IR ترکیب ۵
۶۹	شکل ۴- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۵
۷۰	شکل ۵- طیف IR ترکیب ۷
۷۱	شکل ۶- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۷
۷۲	شکل ۷- طیف IR ترکیب ۸
۷۳	شکل ۸- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۸
۷۴	شکل ۹- طیف IR ترکیب ۱۰
۷۵	شکل ۱۰- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۰
۷۶	شکل ۱۱- طیف IR ترکیب ۱۲
۷۷	شکل ۱۲- طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۱۲
۷۸	شکل ۱۳- طیف IR ترکیب ۱۳
۷۹	شکل ۱۴- طیف IR ترکیب ۱۴
۸۰	شکل ۱۵- طیف UV ترکیب ۱۲
۸۰	شکل ۱۶- طیف UV-Vis کمپلکس لیگاند ترکیب ۱۲ (ترکیب ۱۳)
۸۱	شکل ۱۷- طیف UV ترکیب ۸
۸۱	شکل ۱۸- طیف UV-Vis کمپلکس لیگاند ترکیب ۸ (ترکیب ۱۴)

فصل اول

مقدمه‌ای بر بازهای شیف
و کاربرد آنها در سنتز مواد آلی

۱-۱ مقدمه

کاتالیزورها به دسته‌ای از مواد گفته می‌شود که سرعت واکنش‌ها را افزایش داده و در انتهای واکنش دست نخورده باقی می‌مانند. امروزه روی دو خصوصیت سیستم‌های کاتالیزوری یعنی داشتن کارایی بالا و بازیافت مجدد، کارهای زیادی در حال انجام است. عوامل زیست محیطی و همچنین عوامل اقتصادی در طراحی و سنتز کاتالیزورها نقش بسزایی دارد. بر این اساس کمپلکس‌هایی از نوع سالن (باز شیف) یک طبقه‌ای اساسی از ترکیبات کوردیناسیون را تشکیل می‌دهند [۱]. شیف بیس‌ها (دیگر نام‌ها: باز شیف (Schiff base)، شیف باز، آزومتین) گروهی از ترکیبات آلی هستند که دارای گروه عاملی $C=N-R$ می‌باشند که در اصطلاح گروه ایمینی نامیده می‌شود [۲]. این ترکیبات در برخی از مراجع به زیر گروه-های بازهای شیف $(R_1R_2C=NR_3)$ ، اکسیم‌ها $(R_1R_2C=N-OH)$ و هیدرازون‌ها $(R_1R_2C=N-NH_2)$ تقسیم شده‌اند. لیگاندهای باز شیف به عنوان "لیگاندهای ممتاز" معرفی می‌شوند زیرا به آسانی از تراکم بین آلدئیدها یا کتون‌ها با آمین‌ها تهیه می‌گردند و در طیف وسیعی از واکنش‌های آلی نقش کاتالیزور مناسبی از خود بروز می‌دهند. سنتز این ترکیبات را طوری می‌توان طراحی نمود تا عناصر کایرالیت (محور و صفحه) در آنها تولید شود. طبیعت گروه‌های R نیز به آلکیل و یا آریل محدود می‌شود که از بازهای شیف، یک ایمین پایدار ساخته و همچنین باز شیف مشتق شده از یک آنیلین که R_3 فنیل یا مشتقات فنیل باشد را می‌توان یک آنیل نامید. این ترکیبات نخستین بار توسط دانشمند آلمانی هوگو شیف^۱ کشف شدند و به افتخار وی این دسته ترکیبات با این نام شناخته شدند. شیف بیس‌ها دارای اهمیت قابل توجهی در شیمی آلی فلزی بوده و به خاطر راحت بودن اتصال نیتروژن آنها به فلزات واسطه معمولاً به عنوان لیگاند به کار می‌روند.

هر چند که از کشف اولین شیف باز و کمپلکس‌های آن با عناصر واسطه بیش از یک قرن می‌گذرد ولی هنوز هم در منابع معتبر شیمی گزارش‌های ارائه شده مربوط به تهیه، شناسائی و بررسی خواص این

^۱Hugo schiff

ترکیبات قابل توجه است. در واقع محرک اصلی گسترش شیمی کئوردیناسیون با این نوع لیگاندها به خاطر داشتن خواص زیر است:

۱- خواص بیوشیمیایی چون خاصیت ضد توموری، ضد ویروسی، کاربرد در تشخیص سرطان و امراض وریدی [۳]. ۲- خاصیت کریستال مایع ۳- فعالیت نوری غیر خطی ۴- به عنوان کاتالیزورهای حامل اکسیژن در اکسیداسیون ترکیبات آلی ۵- خاصیت کاتالیزوری در دامنه وسیعی از واکنش‌ها

لیگاندهای باز شیف اهمیت زیادی در شیمی کئوردیناسیونی دارند، مخصوصاً در توسعه کمپلکس‌های باز شیف، زیرا بازهای شیف پتانسیل بالایی در شکل‌گیری کمپلکس‌های ثابت با یون‌های فلزی دارند. کاربرد بازهای شیف در حال افزایش بوده و کمپلکس‌های فلزی با این بازها دارای کاربردهای متعددی می‌باشند از جمله به عنوان عوامل ضدباکتری، ضدویروسی و قارچ‌کش مورد استفاده قرار می‌گیرند. همچنین بازهای شیف مشتق شده از آمین‌های آروماتیک کاربردهای وسیعی در زمینه‌های شیمی معدنی، شیمی تجزیه و علوم زیستی دارند [۲،۴،۵].

برخی از انواع بازهای شیف ترموکرومیکی دارند، این خاصیت مربوط به برگشت‌پذیری یا غیر برگشت‌پذیری رنگ در اثر تغییر دما می‌باشد. ترکیبات ترموکرومیک از اهمیت زیادی برخوردار بوده و کاربردهای مختلفی در دستگاه‌های تعیین‌کننده دما و صافی‌های نوری دارند [۶،۷].

کاربرد ایمین‌ها بواسطه شیمی گسترده گروه آزومتین در سنتزهای بی‌شماری نیز به کار رفته‌اند. واکنش‌های افزایشی باز شیف با اسید کلریدها، اسید انیدریدها و استرها راهی برای تهیه پنی‌سیلین‌ها، بتا لاکتام‌ها، پیرولیدینون‌ها و پی‌پیریدینون‌ها می‌گشاید. واکنش‌های تراکمی هموفتالیک انیدریدها با بازهای شیف حدواسط کلیدی تهیه ایزو کینولینون‌ها، پروتوبرین‌ها، ۸- اکسوبرین‌ها، بنزوفنانتیریدین‌ها و ایندول آلکالوئیدها می‌باشند. بنزوکسازول‌ها، بنزوتیازول‌ها و بنزو ایمیدازول‌ها نیز فرآورده‌های واکنش‌های فتوشیمیایی بازهای شیف هستند. ایمین‌ها همچنین نقش مهمی در بیوسنتز آمینواسیدها و آلکالوئیدها ایفا می‌کنند [۸]. در بررسی تغییرات آمینواسیدها در واکنش‌های آنزیمی و غیر آنزیمی، بازهای شیف آمینو اسیدی حد واسط‌های تعیین‌کننده‌ای هستند. برخی از کمپلکس‌های فلزی باز شیف به عنوان

تصفیه کننده مؤثر بر روی ذرات اکسیژن فعال (ROS) مورد بررسی قرار گرفته و به عنوان آنتی‌اکسیدان عمل می‌کنند. کمپلکس‌های فلزات باز شیف آمینواسید متصل به BSA (Bovine Serum Albumin) در واقع پلی‌مرهای زیستی تقویت شده با کمپلکس‌های فلزی باز شیف آمینواسید می‌باشند که فعالیت‌های آنها در تصفیه رادیکال‌های آزاد مورد بررسی قرار گرفته است. ویژگی‌های غیر آنزیمی سیستم‌های باز شیف آمینو اسیدی پیریدکسال- فلز و کمپلکس‌های جدید N-سالیسیلیدن آمینو با ویژگی آنتی‌میکروبی مقدمه‌ای برای سنتز کمپلکس‌های باز شیف سه بخشی N-سالیسیلیدن آمینو استاتو با فنانترولین، بی‌پیریدین و کویلین شد. همچنین فعالیت آنتی‌توموری این ترکیبات، مربوط به واکنش ذرات فلز- فنانترولین و فلز- بی‌پیریدین است [۹-۱۱].

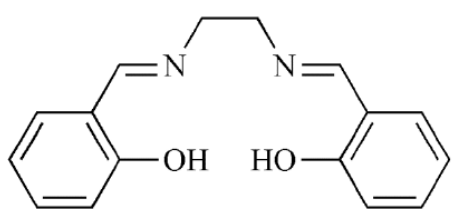
رنگ‌های آروماتیک و بازهای شیف برای کاربرد در تکنولوژی‌های پیشرفته مناسب هستند و از این نظر توجه بسیاری را به خود جلب می‌نمایند [۱۲]. بازهای شیف در صنایع داروسازی، کشاورزی، پلاستیک و رنگ‌ها به کار می‌روند و بعضی از آنها به عنوان افزودنی در صنایع غذایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۳]. همچنین در تهیه کریستال مایع، داروها، بیوشیمی و فیزیولوژی کاربرد دارند. بعضی بازهای شیف به عنوان معرف در شیمی تجزیه استفاده می‌شود و بیشتر روش‌های صنعتی جدید و پیشرفته بر پایه استفاده از معرف‌های آلی بنا شده است و این معرف‌ها مؤلفه‌های اساسی در سیستم‌های تجزیه‌ای جهت انتخاب‌پذیری و افزایش حساسیت در این روش‌ها، مورد استفاده قرار می‌گیرند. از این ترکیبات حدواسط می‌توان تعداد زیادی مواد آلی و معدنی را با روش‌های ساده و ارزان تهیه کرد. به طور کلی بازهای شیف از افزایش هسته دوستی یک آمین آروماتیک و یک ترکیب کربونیل‌دار (آلدهید یا کتون) و به دنبال آن آب‌زدایی تولید می‌شوند [۱۴].

اخیراً تحقیقات وسیعی پیرامون نقش کاتالیزوری کمپلکس‌های باز- شیف به منظور تقلید نمودن از نقش آنزیمی آنها و همچنین درک بیشتر واکنش‌های شبه حیاتی آنزیم سیتوکروم P-450 صورت گرفته است. اکثر این تحقیقات مربوط به اپوکسایش آلکن‌ها و هیدروکسیله نمودن آلکان‌ها می‌باشند. از معایب سیستم‌های معرفی شده، تخریب اکسایشی کمپلکس‌ها و یا تشکیل دimerهای μ -اکسو می‌باشد که باعث

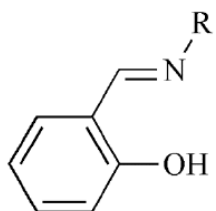
غیرفعال شدن کمپلکس‌های فلزی می‌گردد. یک روش برای رفع این مشکل، تثبیت کمپلکس‌ها بر روی نگهدارنده‌های جامد آلی و معدنی می‌باشد. روش دیگر قرار دادن استخلاف‌های گوناگون بر روی لیگاند کئوردینه شونده به منظور کنترل واکنش‌پذیری کمپلکس‌های آلی فلزی می‌باشد. استفاده از پلی‌اکسو متالات‌ها (POM) به عنوان اصلاح‌کننده لیگاند، به دلیل خواص الکترون‌پذیری و حجم نسبتاً بالای آنها، می‌تواند قابل ملاحظه باشد [۱۵].

امروزه توجه به کمپلکس‌های سالن با کشف اپوکسایش انتخابی آلکن‌های غیر استخلافی در حضور کمپلکس‌های سالن کایرال مانند کاتالیزور یاکوبسن^۲ [۱۶] و کاتسوک^۳ [۱۷] وارد مرحله‌ی تازه‌ای شده است و فعالیت کاتالیزوری این کمپلکس‌ها در دامنه‌ی وسیعی از واکنش‌ها در دو دهه‌ی اخیر مورد توجه قرار گرفته است. بازهای شیف حاوی حلقه پیریدین به دلیل نقش بسیار مهم آنها در سیستم‌های بیولوژیکی توجه قابل ملاحظه‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۱۸-۲۲]. در شکل ۱-۱ نمونه‌ای از شیف بازهای سنتز شده آورده شده است.

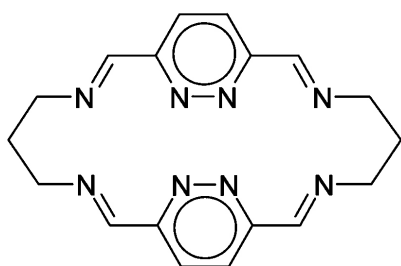
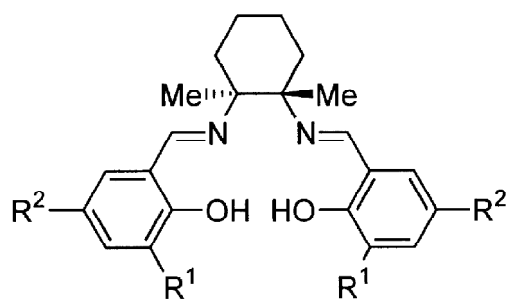
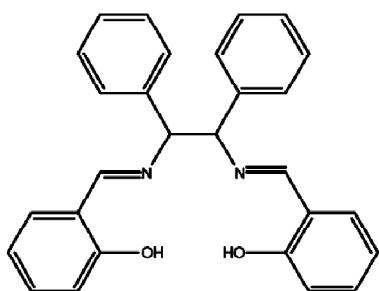
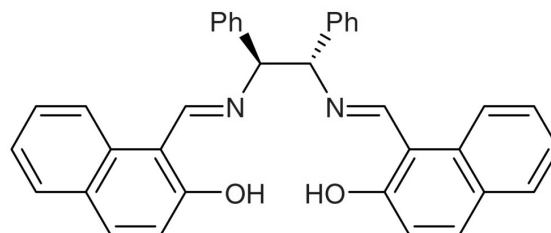
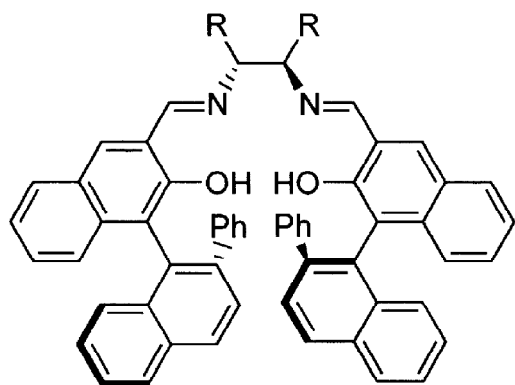
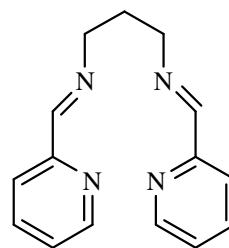
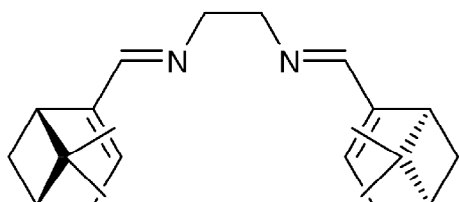
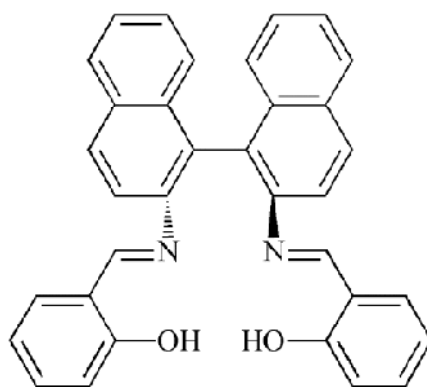
^۱Jacobsen
^۲Katsuki



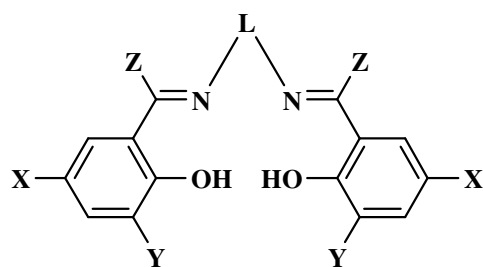
salen



Schiff-base



شکل ۱-۱ نمونه‌ای از شیف بازهای سنتز شده



$L = (\text{CH}_2)_n, \text{C}_6\text{H}_{10}, \text{C}_6\text{H}_4$
 $X = \text{H}, \text{NO}_2, \text{OMe}, t\text{-Bu}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \dots$
 $Y = \text{H}, t\text{-Bu}, \dots$
 $Z = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{naphthyl}, \dots$

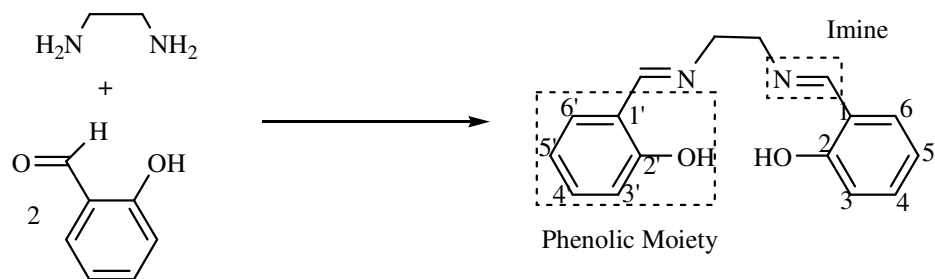
شکل ۱-۲ نمونه‌هایی از لیگاندهای مشتق شده با انواع دی‌آمین‌ها و آلدهیدهای مختلف

برای شناسایی این ترکیبات از تکنیک‌های IR، UV-Vis، $^1\text{H NMR}$ ، آنالیز عنصری، مغناطیس-پذیری، جذب اتمی و بلورشناسی با اشعه X استفاده می‌شود. طیف IR این لیگاندها پیک مناسبی را در ناحیه 1640 cm^{-1} برای لیگاندها نشان می‌دهد که به ارتعاش کششی گروه ایمینی مربوط می‌شود. برای کمپلکس‌ها این پیک به سمت اعداد موجی پایین‌تر انتقال می‌یابد که به دلیل کئوردینه شدن لیگاند به فلز و کاهش مرتبه پیوند و کاهش فرکانس ارتعاشی گروه ایمینی است. طیف‌های UV-Vis این لیگاندها پیک‌های مختلفی را نشان می‌دهد که به جهش‌های $\pi \rightarrow \pi^*$ حلقه‌های آروماتیک و پیوند دوگانه ایمینی مربوط است. همچنین پیک‌های دیگری نیز مربوط به انتقال بار در کل مولکول و انتقالات d-d (در مورد کمپلکس‌ها) نیز مشاهده می‌شود.

۱-۲ سنتز شیف بازها :

شیف بازها از تراکم بین آلدهیدها و آمین‌ها در شرایط مختلف و در حلال‌های مختلف به دست می‌آیند. به دلیل تشکیل آب حضور عواملی که باعث جذب آب شوند مثل MgSO_4 بدون آب) به سرعت واکنش و سرعت تشکیل باز شیف کمک می‌کند. در مواردی که حلال واکنش بنزن یا تولوئن باشد می‌توان آب تشکیل شده در واکنش را با استفاده از دستگاه دین‌استارک حذف کرد. همچنین اتانول در دمای اتاق یا در شرایط رفلکس یک حلال با ارزش برای آماده‌سازی باز شیف‌ها می‌باشد. عبور باز شیف‌ها بر روی

ستون کروماتوگرافی شامل سیلیکاژل اغلب سبب تجزیه این مواد می‌شود. بنابراین برای خالص‌سازی بهتر است از تبلور یا روش‌های دیگر خالص‌سازی مانند استخراج استفاده کرد. اگر شیف بازها در هگزان یا سیکلوهگزان قابل حل نباشند، برای خالص‌سازی محصول با هم زدن مخلوط واکنش خام در این حلال‌ها، سپس با افزودن یک مقدار جزئی از یک حلال با قطبیت زیاد (Et_2O , CH_2Cl_2) می‌توان ناخالصی‌ها را حذف کرد. به طور کلی شیف بازها جامداتی پایدار هستند و بدون هیچ‌گونه اقدام احتیاطی می‌توان آنها را نگهداری کرد. ساده‌ترین سالن غیر کایرال از واکنش ۲ اکی والان سالیسیل آلدهید و یک اکی والان اتیلن دی‌آمین در حلال‌های مختلف سنتز می‌شود [۲۳ و ۲۴]. تراکم سالیسیل آلدهید و یا مشتقات سالیسیل آلدهید با ۱،۲-دی‌آمین‌ها منجر به تشکیل یک دسته بزرگ از لیگاندها به نام سالن‌ها می‌شوند (شکل ۱-۳). بیشتر این محصولات جامداتی با رنگ روشن، وابسته به مرکز فلزی کمپلکس مورد نظر می‌باشند [۱]. شیف بازها، لیگاندهای مناسبی برای تهیه به صورت مجموعه‌ای هستند و بسته به شرایط واکنش به ساده‌گی قابل سنتز بوده و انواع آمین‌های کایرال و آلدهیدها به عنوان پیش ماده آمینواسیدها و پتیدها هستند و مخصوصاً برای ایجاد کاتالیزورهای موثر مناسب به کار رفته‌اند که در تحقیق هویدا^۴ و اسنپر^۵ نشان داده شده است [۱۱]. تراکم آلدهید حامل گروه‌های جفت شده با آمینو اسیدها و پتیدها شیف بازهای جالبی به وجود می‌آورد و برای تهیه لیگاندهای ترکیبی به صورت مجموعه‌ای استفاده می‌شوند.



شکل ۱-۳ تراکم سالیسیل آلدهید و ۱ و ۲-دی‌آمینواتان