

الله أكبر

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



دانشگاه لرستان  
دانشکده علوم پایه  
گروه شیمی

## عنوان

اسپکتروسکوپی، سولواتوکرومیسم و مطالعه بیولوژیکی ترکیبات ۴- (فنیل دی آزنیل) ۲-۲  
(پیریدین-n-ایل ایمنو) متیل فنول

نگارش:

وحید ندری

اساتید راهنما:

دکتر علی کاکانزادی فرد

دکتر فریده آذربانی

استاد مشاور:

دکتر عابدین زبردستی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی آلی

بهمن ۱۳۹۲

# الهی

در وادی آگاهی، دست نیرومند تو هدایت کر شد، هم آمدنم را، هم رفتنم را. تو در لحظه لحظه بایم جای گرفته که نه، من در لحظه لحظه بایت جای دارم. گامم را صلابت بخشیدی و چه خوب می دانم هر کجا نتیجه ای امید بخش به بار نشسته، رد پای مهر تو بر جاست و من دنبال رویی میش نیستم و مگر می شود بی مدد تو. سپاسم را چگونه در آشغوشت رها کنم که ذره بودنم در برابر دریا بودنت، هویدا نشود. مگر نه اینکه رسالتم جز بر این بوده که ذره ذره ما را جستجو کنم تا بنایم ذره ای، ستم در برابر تو، از تو مددی گیرم و تو را سپاس می گویم.

تقدیم به مہربانترین آفریدہ ہائی پروردگار

پدر و مادرم

آنان کہ فروغِ نغہشان، گرمیِ کلامشان و روشنائیِ روشنشان سرمایہ ہائی جاودانی زندگی ام است.

فرشتگانی کہ نگاہ ہائی محبت آمیز و نفس ہمیشہ کریشان در تمام مراحلِ زندگی مراقبت قلب بودہ

است...

## سپاس و تقدیر

سپاس خداوند بزرگ و بی‌همتایی که اندیشه‌های بلند اندیشمندان و هوش سرشار هوشمندان را بر عرش کبریایی و ذات خداوندیش راه نیست. پروردگاری که ابتدا و انتهایش بی‌پایان است. اندیشه آدمی مسیر عرش می‌پیماید و مسیرش را بر پهنای فرش روشنی می‌بخشد.

ابتدا مراتب اتنان و قدردانی خود را نشان استادان راهنمای بزرگوار و فرزانه ام جناب آقای دکتر علی کاکانژادی فردو سرکار خانم دکتر فریده آذربانی می‌نمایم. استاد ارزشمندهای که ثانیه‌های گرانبهایشان را با من قسمت کردند و دیدیمودن این مسیر با صبر و بردباری جهالم را نادیده انگاشتند. رهنمودهای ارزنده علمی و اخلاقی ایشان از آغاز تا پایان این دوره، همواره چراغ راه من بود.

از جناب آقای دکتر عابدین زبردستی که همکاری و رهنمودهای بی‌دریغشان ستودنی است، از صمیم قلب سپاسگذارم. بر رسم ادب از اساتید داور کرامی جناب آقای دکتر ابراهیم مهدی پور و جناب آقای دکتر عبداللہ یاری که زحمت دآوری این پروژه را بر عهده گرفتند تقدیر و تشکر می‌کنم.

و از آنان که نام دوست را زینبده خود ساختند و مراد این راه پرابهام یاری نمودند، دوستان عزیزم آقایان احمد دانشفر، مهدی خانی، ابراهیم شمردادی، علی نبی پور، حمید شیرینی، محمد امین عابدی و خانم هانرکس امین‌نژاد، پریش ملایی و دیگر دوستان سپاسگذارم.

وحیدندری

چکیده

فصل اول: مقدمه‌ای بر ترکیبات آزو و شیف باز

۲	۱-۱- ترکیبات آزو
۲	۱-۱-۱- مواد رنگ‌زای آزو
۲	۱-۱-۲- کاربرد ترکیبات آزو
۵	۲-۱- باز شیف
۵	۳-۱- تاریخچه باز شیف
۶	۴-۱- لیگاندهای باز شیف
۶	۵-۱- واکنش تراکم حلقوی دی‌آمین‌های آلیفاتیک با ترکیبات دی‌کربونیل
۱۱	۶-۱- فراورده‌های تراکمی غیرحلقوی از ترکیبات دی‌کربونیل و دی‌آمین
۱۲	۷-۱- پدیده توتومری در ترکیبات آزو
۱۳	۱-۷-۱- اثر عوامل ساختاری بر توتومری
۱۳	۲-۷-۱- اثر عوامل محیطی بر توتومری
۱۴	۱-۲-۷-۱- اثرات حلال
۱۵	۲-۲-۷-۱- اثرات دما
۱۵	۸-۱- پدیده‌ی توتومری در شیف بازها
۱۷	۱-۸-۱- توتومری شیف‌بازها: جنبه‌های ساختاری
۱۹	۲-۸-۱- ترموکرومیسم
۱۹	۳-۸-۱- سولواتوکرومیسم
۲۱	۹-۱- مطالعات ضد باکتری و آنتی‌اکسیدان
۲۱	۱-۹-۱- ترکیبات ضد باکتری و روش سنجش فعالیت آن‌ها
۲۴	۲-۹-۱- ترکیبات آنتی‌اکسیدان
۲۴	۱-۲-۹-۱- روش‌های اندازه‌گیری فعالیت آنتی‌اکسیدانی
۲۶	۱۰-۱- ترکیبات آمینوپیریدینی
۲۶	۱-۱۰-۱- ترکیب ۲-آمینوپیریدین
۲۶	۲-۱۰-۱- ترکیب ۳-آمینوپیریدین
۲۷	۳-۱۰-۱- ترکیب ۴-آمینوپیریدین

۲۷	<b>فصل دوم: بخش تجربی</b>
۲۹	۱-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش
۳۰	۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
۳۰	۳-۲- سنتز پیش لیگاندهای آزو (۱a تا ۱f)
۳۴	۴-۲- سنتز بازهای شیف ۲a تا ۲f، ۳b و ۴b، ۵ و ۶
۳۵	۲-۴-۲- ترکیب ۲a
۳۵	۲-۴-۲- ترکیب ۲b
۳۵	۳-۴-۲- ترکیب ۲c
۳۶	۴-۴-۲- ترکیب ۲d
۳۶	۵-۴-۲- ترکیب ۲e
۳۷	۶-۴-۲- ترکیب ۲f
۳۷	۷-۴-۲- ترکیب ۳b
۳۸	۸-۴-۲- ترکیب ۴b
۳۸	۹-۴-۲- ترکیب ۵
۳۸	۱۰-۴-۲- ترکیب ۶
۳۹	۵-۲- فعالیت آنتی‌اکسیدانی و آنتی‌باکتری
۳۹	۱-۵-۲- فعالیت آنتی‌اکسیدانی
۳۹	۲-۵-۲- فعالیت ضد باکتری

۴۰	<b>فصل سوم: نتایج و بحث</b>
۴۱	شناسایی و بررسی طیفی ترکیبات سنتز شده
۴۱	۱-۳- شناسایی و بررسی طیفی پیش‌لیگاندهای سنتز شده
۴۵	۲-۳- شناسایی و بررسی طیفی لیگاندهای سنتز شده
۶۶	۳-۳- بررسی خواص آنتی‌باکتری و آنتی‌اکسیدانی
۶۶	۱-۳-۳- خاصیت آنتی‌اکسیدانی
۶۸	۲-۳-۳- خاصیت آنتی‌باکتریال
۶۹	۴-۳- تحلیل طیف‌های UV لیگاندهای سنتزی

۷۵	<b>منابع</b>
----	--------------



## فهرست شکل‌ها

عنوان

صفحه

### فصل اول: مقدمه

- شکل (۱-۱) آزوبنزن به عنوان یک سوئیچ مولکولی ۳
- شکل (۲-۱) فوتوایزومریزاسیون گونه‌ای از رنگدانه‌های آزو شامل پیوند ایمینی و گروه‌های تیوفن ۳
- شکل (۳-۱) نمونه‌ای از یک کمپلکس آزو نیکل (II) با کاربرد ذخیره‌ی اطلاعات نوری ۴
- شکل (۴-۱) نمونه‌ای از ترکیب آزو-ایمین با قابلیت سوئیچ شدن ۴
- شکل (۵-۱) واکنش کلی تولید باز شیف ۵
- شکل (۶-۱) برهم کنش ۶،۲-دی فرمیل فنول‌ها با دی‌آمین‌های آلیفاتیک ۷
- شکل (۷-۱) برهم کنش ۶،۲-دی‌کربونیل‌ها با دی‌آمین‌های آلیفاتیک ۸
- شکل (۸-۱) واکنش دی‌آمین‌های آلیفاتیک با ۶،۲-دی‌فرمیل پیریدین ۸
- شکل (۹-۱) واکنش ایزوفتالیک دی‌آلدئید با دی‌آمین‌های آلیفاتیک ۹
- شکل (۱۰-۱) واکنش ترفتالیک دی‌آلدئید با دی‌آمین‌های آلیفاتیک ۱۰
- شکل (۱۱-۱) فرآورده‌های حاصل از تراکم ایزوفتالیک دی‌آلدئید با اتیلن‌دی‌آمین براساس داده‌های طیف سنجی جرمی ۱۰
- شکل (۱۲-۱) واکنش ۶،۲-دی‌فرمیل فنل با دی‌آمین‌های آلیفاتیک و تیوکربازید ۱۱
- شکل (۱۳-۱) تهیه مستقیم فرآورده تراکمی [۱+۲] از دی‌فرمیل آنیسول‌ها و دی‌فرمیل پیریدین ۱۲
- شکل (۱۴-۱) تعادل توتومری آزو-هیدرازون در ۱-فنیل آزو-۲-نفتول ۱۳
- شکل (۱۵-۱) تعادل توتومری در ۴-فنیل آزو-۱-نفتول ۱۴
- شکل (۱۶-۱) ترکیبات آزو  $3^9b:R=Et$  ۱۵
- شکل (۱۷-۱) تعادل توتومری کتوانامین-انول ایمین در شیف‌بازها ۱۶
- شکل (۱۸-۱) تشکیل پیوند هیدروژنی در کریستال ۴۱ ۱۷
- شکل (۱۹-۱) اثرات افزایش درصد آب در حلال DMF/آب در سولواتوکرومیسم ترکیب ۲e ۲۰

- شکل (۲۰-۱) ساختار DPPH پیش و پس از واکنش با آنتی‌اکسیدانت (AH) ۲۶
- شکل (۲۱-۱) فرمول شیمیایی پیروکسیکام ۲۶
- شکل (۲۲-۱) سنتز ترکیب ۳-آمینوپیریدین ۲۶
- شکل (۲۳-۱) شمای کلی واکنش n-آمینوپیریدین‌ها با ترکیبات آزو ۲۷

### فصل دوم: بخش تجربی

- شکل (۱-۲) روش عمومی تهیه‌ی پیش لیگاندها ۳۲
- شکل (۲-۲) روش سنتز بازهای شیف a تا ۲ تا ۲f ۳۴
- شکل (۳-۲) بازهای شیف a تا ۲ تا ۲f، ۳b و ۴b، ۵ و ۶ ۳۴

### فصل سوم: نتایج و بحث

- شکل (۱-۳) طیف مادون قرمز لیگاند ۲a ۴۶
- شکل (۲-۳) طیف مادون قرمز لیگاند ۲b ۴۷
- شکل (۳-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند ۲b ۴۸
- شکل (۴-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  باز شده لیگاند ۲b ۴۸
- شکل (۵-۳) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  لیگاند ۲b ۴۹
- شکل (۶-۳) طیف مادون قرمز لیگاند ۲c ۵۰
- شکل (۷-۳) طیف مادون قرمز لیگاند ۲d ۵۱
- شکل (۸-۳) طیف مادون قرمز لیگاند ۲e ۵۲
- شکل (۹-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند ۲e ۵۳
- شکل (۱۰-۳)  $^1\text{H NMR}$  باز شده لیگاند ۲e ۵۳
- شکل (۱۱-۳) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  لیگاند ۲e ۵۴
- شکل (۱۲-۳) طیف مادون قرمز لیگاند ۲f ۵۵
- شکل (۱۳-۳) طیف مادون قرمز لیگاند ۳b ۵۶
- شکل (۱۴-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند ۳b ۵۷
- شکل (۱۵-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  باز شده لیگاند ۳b ۵۸
- شکل (۱۶-۳) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  لیگاند ۳b ۵۹
- شکل (۱۷-۳) طیف مادون قرمز لیگاند ۴b ۶۰
- شکل (۱۸-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۴b ۶۱

- شکل (۱۹-۳) طیف  $^1\text{H NMR}$  باز شده ترکیب ۴b ۶۱
- شکل (۲۰-۳) طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب ۴b ۶۲
- شکل (۲۱-۳) طیف مادون قرمز لیگاند ۵ ۶۳
- شکل (۲۲-۳) طیف مادون قرمز لیگاند ۶ ۶۴
- شکل (۲۳-۳) فعالیت آنتی اکسیدانی ترکیبات سنتزی ۶۸
- شکل (۲۴-۳) تصویر هاله عدم رشد برای باکتری باسیلوس سرئوس ۶۸
- شکل (۲۵-۳) توتومریزاسیون آزو-هیدرازون ۷۰
- شکل (۲۶-۳) طیف فرا بنفش مولکول ۴b در حلال‌های (۱) دی متیل فرمامید، (۲) دی متیل سولفوکسید، (۳) اتانول، (۴) تتراهیدروفوران، (۵) استونیتریل و (۶) استون ۷۱
- شکل (۲۷-۳) طیف فرا بنفش مولکول 2f در حلال دی متیل فرمامید و حجم‌های متفاوت آب: (a) ۱۰٪، (b) ۲۰٪، (c) ۳۰٪ و (d) ۴۰٪ آب ۷۲
- شکل (۲۸-۳) طیف فرا بنفش مولکول ۲f در دماهای مختلف ۷۳
- شکل (۲۹-۳) طیف فرا بنفش مولکول ۲a در  $pH$  های مختلف ۷۴

## فهرست جداول

عنوان

صفحه

### فصل اول: مقدمه

- جدول (۱-۱) دی‌آمین‌های شرکت کننده در برهم‌کنش با ۶،۲-دی‌فرمیل فنول ها ۷
- جدول (۲-۱) دی‌آمین‌های شرکت کننده در برهم‌کنش با ۶،۲-دی‌کربونیل‌ها ۸
- جدول (۳-۱) دی‌آمین‌های واکنش دهنده با ۶،۲-دی‌فرمیل پیریدین ۹
- جدول (۴-۱) دی‌آمین‌های واکنش دهنده با ایزوفتالیک دی‌آلدئید ۹
- جدول (۵-۱) دی‌آمین‌های واکنش دهنده با ایزوفتالیک دی‌آلدئید ۱۰

### فصل دوم: بخش تجربی

- جدول (۱-۲) مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش ۲۸
- جدول (۲-۲) حلال‌های مورد استفاده در این پژوهش ۲۹

### فصل سوم: نتایج و بحث

- جدول (۱-۳) خصوصیات فیزیکی ۱a تا ۱f ۴۱
- جدول (۲-۳) نتایج طیف IR(KBr) پیش لیگاندهای آزو ۱a تا ۱f بر حسب  $\text{cm}^{-1}$  ۴۵
- جدول (۳-۳) اطلاعات طیف سنجی IR لیگاندهای سنتز شده ۶۵
- جدول (۴-۳) فعالیت آن‌تی‌اکسیدانی ترکیبات سنتز شده بر حسب درصد ۶۷
- جدول (۵-۳) فعالیت ضد باکتری ترکیبات ۳b و ۴b ۶۹
- جدول (۶-۳) مقادیر جذب حداکثر ترکیبات سنتز شده در حلال‌های مختلف ۷۴

نام خانوادگی: ندری	نام: وحید
عنوان پایان نامه: اسپکتروسکوپی، سولواتوکرومیسم و مطالعه بیولوژیکی ترکیبات ۴- (فنیل دی آزنیل) ۲-۲ (پیریدین-n-ایل ایمینو)متیل فنول	
اساتید راهنما:	
دکتر علی کاکانژادی فرد	درجه تحصیلی: دکترای تخصصی رشته: شیمی گرایش: شیمی آلی
دکتر فریده آذربانی	درجه تحصیلی: دکترای تخصصی رشته: بیوشیمی گرایش: بیوشیمی محض
محل تحصیل(دانشگاه): دانشگاه لرستان	دانشکده: علوم پایه گروه آموزشی: شیمی
تاریخ فارغ التحصیلی: ۱۳۹۲/۱۱/۱۳	تعداد صفحه: ۷۸
کلید واژه ها:	
فارسی: شیف باز، خواص بیولوژیک، سولواتوکرومیسم	
انگلیسی: Schiff base, biological properties, solvatochromism	
چکیده:	
<p>در این پروژه، ابتدا شش مشتق O-هیدروکسی آلدهید سنتز شده و سپس، ده لیگاند شیف-باز دارای گروه آزو، سنتز شدند. ساختار ترکیبات شیف-باز، توسط روش‌های IR، NMR و UV-vis مورد بررسی قرار گرفت. طیف‌سنجی UV-vis نشان داد که این ترکیبات سولواتوکرومیسم مثبت از خود نشان داده و این ویژگی، وابسته به فاکتورهایی مثل استخلاف، طبیعت حلال، pH، و دمای محیط است. در نهایت، خواص بیوشیمیایی این ترکیبات مورد سنجش قرار گرفت.</p>	

# فصل اول

## مقدمه

بازهای شیف یا ایمین‌ها گستره وسیعی از ترکیبات ارزشمند شیمی آلی هستند بیشتر پیشگامان شیمی آلی قرن نوزدهم دانشمندان شناخته شده‌ای هستند. هوگو شیف (۱۸۳۴-۱۹۱۵ میلادی) شیمی‌دان برجسته‌ای که در فرانکفورت آلمان به دنیا آمد و رساله دکتری را با عنوان شیمی نفتیل و مشتقات فنیل به راهنمایی و هلر سنتزگر مشهور اوره در سال ۱۸۵۷ میلادی به پایان رساند. مقالات انتشار یافته او در زمینه مطالعه شیمی آنیلین موجب گسترش کاربردهای مفیدی ایمین‌ها یا بازهای شیف گردید.

### ۱-۱- ترکیبات آزو

#### ۱-۱-۱- مواد رنگزای آزو

رنگ‌های آزو ترکیباتی غیرسمی هستند که در بردارنده‌ی حداقل یک گروه عاملی  $R-N=N-R'$  هستند.  $R'$  و گروه‌های آلکیل یا آریل هستند. سیستم اوربیتال‌های  $\pi$  یکپارچه‌ی نامستقر در ترکیبات آریل آزو موجب ظهور رنگ‌های روشن از زرد تا قرمز می‌شود، بنابراین با توجه به غیرسمی بودن این ترکیبات از آنها در رنگ‌آمیزی بافت‌ها، پلاستیک‌ها و مواد مختلف، مطالعات زیست‌شناسی، پزشکی و در تهیه‌ی مواد آلی پیشرفته و استفاده می‌شود [۸-۱۲].

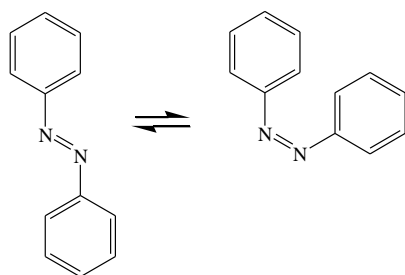
ترکیبات آزوآروماتیک از واکنش جفت شدن تحت واکنش استخلافی الکترون‌دوستی انجام می‌گیرد [۱۷]. ترکیبات آزوآروماتیک نسبت به ترکیبات آزوالیفاتیک متداول‌تر هستند. پیوند  $C-N$  در ترکیبات آزوالکیل در دمای بالا یا تحت تاثیر تابش نور، شکسته شده و موجب از دست دادن گاز نیتروژن و تولید رادیکال آزاد می‌شوند. به همین دلیل برخی ترکیبات آزوالیفاتیک، مانند بیس آزو بیس ایزوبوتیل-نیتریل (AIBN) به عنوان آغازگر رادیکالی در واکنش‌های پلیمریزاسیون به کار می‌روند [۱۸].

#### ۱-۱-۲- کاربرد ترکیبات آزو

ترکیبات آزو به چند دسته‌ی مونوآزو، دی‌آزو و پلی‌آزو تقسیم می‌شوند. همچنین این رنگ‌ها گاهی به صورت کمپلکس‌های فلزی تهیه می‌شوند که به آنها رنگدانه‌های آزوفلز می‌گویند [۱۹-۲۰]. از این ترکیبات علاوه بر تهیه‌ی پودرهای پوشش دهنده‌ی سطوح و رنگ‌آمیزی ظروف پلاستیک، در ساخت گیرنده‌های نوری برای تهیه‌ی انواع هولوگرام و پیل‌های خورشیدی و تولید جوهرهای چاپ و ... استفاده می‌شود. همچنین برخی از مواد رنگزای آزو مانند انواع مشتقات آزواستانیلید فعالیت ضد باکتریایی دارند [۲۱].

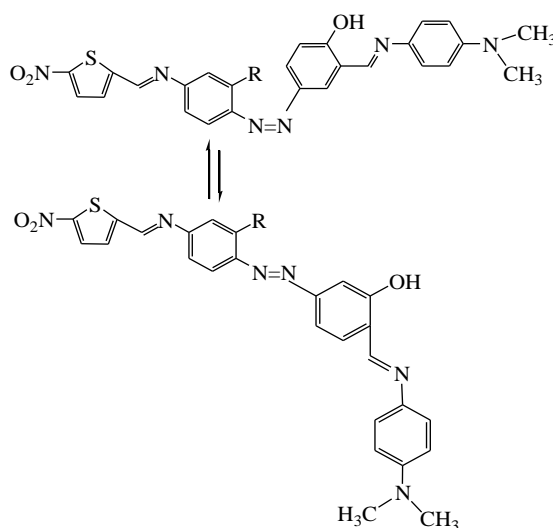
ترکیبات آزو یکی از مهمترین ترکیبات با قابلیت ذخیره‌ی اطلاعات نوری و سوئیچ‌های نوری هستند [۲۱].

به طور کلی رنگ‌های سیانین، فتالوسیانین و رنگدانه‌های آزوفلز به عنوان یک لایه‌ی ثابت در شناساگر-های DVD استفاده می‌شود. اما در این میان ترکیبات آزو و کمپلکس‌های آزوفلز در مقایسه با فتالوسیانین‌ها دارای پایداری حرارتی بالاتری می‌باشند [۲۲-۲۳]. به عنوان نمونه فوتوکرومیک ایزومریزاسیون سیس - ترانس کروموفورهای آزوبنزن، تحت تاثیر تابش، به طور گسترده در سوئیچ‌های مولکولی به کار می‌رود (شکل (۱-۱)) [۲۴-۲۵].



شکل (۱-۱) آزوبنزن به عنوان یک سوئیچ مولکولی

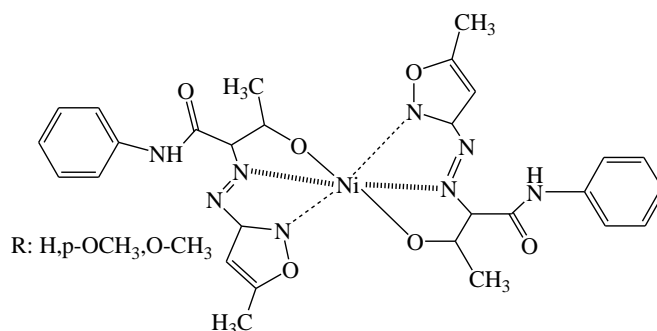
ایزومریزاسیون نوری دو گونه از رنگدانه‌های آزو که شامل پیوند ایمینی نیز می‌باشند، در شکل (۲-۱) نشان داده شده است [۲۵].



شکل (۲-۱) فتوایزومریزاسیون گونه‌ای از رنگدانه‌های آزو شامل پیوند ایمینی و گروه‌های تیوفن

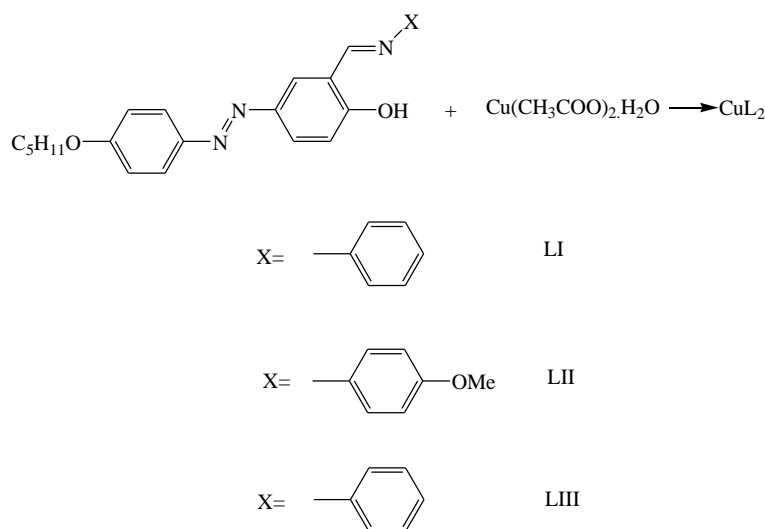
کمپلکس نیکل یک لیگاند مونوآزو که می‌تواند به عنوان نمونه‌ای از سیستم ذخیره‌ی نوری مورد استفاده قرار گیرد، در شکل (۳-۱) نشان داده شده است [۲۲].





شکل (۳-۱) نمونه‌ای از یک کمپلکس آزو نیکل (II) با کاربرد ذخیره‌ی اطلاعات نوری

همچنین ترکیبات دی‌آزو حاوی پیوند ایمینی نیز به منظور بررسی خواص نوری آن‌ها تهیه شده است [۲۶]. با بررسی طیف جذبی کمپلکس‌هایی شامل پیوند های ایمینی با دو واحد آزو مشخص شد که افزایش در تعداد گروه‌های رنگ‌زای آزو موجب افزایش ضریب جذب نوار ماکزیمم در رنگدانه و بهبود خواص نوری آن‌ها می‌گردد. از جمله بازهای شیف شامل گروه‌های آزو، LII, LI و LIII در شکل (۴-۱) می‌باشد که کمپلکس مس آنها تهیه و خواص نوری آنها مورد مطالعه قرار گرفت [۲۳].

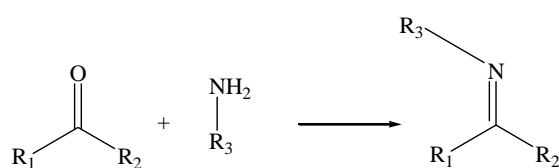


شکل (۴-۱) نمونه‌ای از ترکیب آزو-ایمین با قابلیت سوئیچ شدن

گروه آزو موجود در این ترکیبات ضمن افزایش طول سیستم  $\pi$  و قابلیت ایزومر شدن نوری، می‌توانند از نظر توانایی سوئیچ شدن و همچنین فعالیت نوری (NLO) موضوع تحقیقات مهم در آینده قرار گیرند [۲۷].

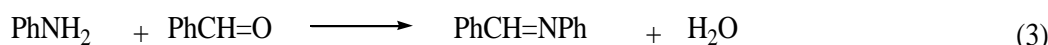
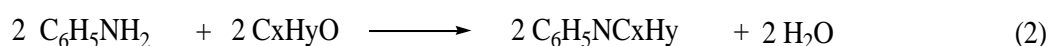
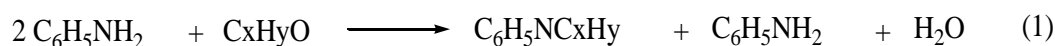
### ۱-۲- بازشیف

از واکنش تراکمی بین یک ترکیب دارای گروه کربونیل که معمولاً آلدهیدها و یا کتون‌های ساده و استخلاف شده می‌باشند با آمین‌های نوع اول، ترکیب‌های ایمینی حاصل می‌شوند که بازشیف نامیده می‌شوند [۲۸]. از آن جهت این ترکیبات بازشیف نامیده می‌شوند که اولین مطالعات بر روی این ترکیبات توسط پروفیسور هوگو شیف<sup>۱</sup> صورت پذیرفت. واکنش کلی تهیه‌ی یک بازشیف در شکل (۱-۵) نشان داده است.



شکل (۱-۵) واکنش کلی تولید باز شیف

شیف با مطالعه‌ی واکنش آنیلین‌ها با آلدهیدها (مثل استالدئید، والرالدهید، سینامالدئید و بنزالدهید) در سال ۱۸۶۴ میلادی به وجود ایمین‌ها پی برد و اولین مقاله‌ی او در زمینه‌ی بازهای شیف با عنوان "سری جدید بازهای آلی" به چاپ رسید. شیف تشکیل ایمین‌ها را به صورت ساده، طبق مطالعات زیر نشان داد:



وی در سال ۱۸۶۶ میلادی تست فوشین را برای آلدهیدها طراحی کرد که هنوز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳۰]. سنتز ایمین‌ها در سال ۱۸۶۶ میلادی مورد بحث و با عنوان بازها در کتاب مرجع ککوله طبقه‌بندی شد [۳۱].

### ۱-۳- تاریخچه‌ی بازشیف

بازهای شیف یا ایمین‌ها گستره‌ی وسیعی از ترکیبات ارزشمند شیمی آلی هستند [۳۱]. این ترکیبات نه تنها به عنوان حدواسط‌های سنتزی، بلکه کاربردی گسترده در شیمی کئوردیناسیون دارند و شیمی آنها از موارد اساسی کتاب‌های مرجع است [۳۲]. تست شیف شناخته شده و اغلب مورد استفاده است. مقالات انتشار

<sup>۱</sup> Hugo schiff

یافته‌ی شیف در زمینه‌ی مطالعه‌ی شیمی آنیلین و آزمایشات او کاربردهای مفیدی را برای ایمین‌ها یا بازهای شیف گسترش داد [۳۰]. در سال ۱۸۴۰ اتلینگ<sup>۱</sup> محصول کریستالی سبز رنگ متمایل به مشکی را از واکنش مس‌استات با سالیسیل‌آلدئید و محلول آمونیاک جدا کرد [۳۳]. چند سال بعد شیف اثبات کرد که کمپلکس سالیسیل‌آل‌دیمین محصول واکنش سالیسیل‌آل‌دهید- فلز با آمونیاک می‌باشد. اگرچه بازهای شیف اولین بار توسط پروفیسور هوگو شیف در دهه ۱۸۶۰ گزارش شده است ولی روند روبه رشد این شاخه از دهه ۱۹۵۰ آغاز گردید. فیفر<sup>۲</sup> و همکارانش مطالعه سیستماتیک کمپلکس‌های بازشیف را در دهه‌ی ۱۹۴۰-۱۹۳۰ مورد بررسی قرار دادند و نقش یون فلزی را مورد توجه قرار دادند. اینکورن<sup>۳</sup> و لتیف<sup>۴</sup> خود تراکمی اورتو آمینوبنز آل‌دهید را در حضور یون‌های دو ظرفیتی فلزات واسطه مورد مطالعه قرار دادند، اما آنها قادر به جداسازی و شناسایی کمپلکس‌های ماکروسیکل درون مخلوط واکنش نشدند. بنابراین اهمیت یون فلزی در سنتز این‌گونه ترکیبات مورد توجه قرار گرفت و منجر به جمع‌آوری اطلاعات کیفی در این زمینه شد.

#### ۱-۴- لیگاندهای باز شیف

بازهای شیف قادرند از طریق نیتروژن ایمینی با فلزات مختلف و گروه‌های دیگر مثل آل‌دهیدها کوئوردینه شوند. تراکم بین آل‌دهیدها و آمین‌ها در شرایط آزمایشگاهی مختلف و حلال‌های متفاوت مورد بررسی قرار گرفته است. حضور عوامل آب‌زدا، تشکیل بازهای شیف را تسریع می‌کند. یکی از این ماده‌های آب‌زدا  $MgSO_4$  است. بازهای شیف قادرند انواع حالت‌های اکسایش فلزات مختلف را پایدار کرده، که باعث کنترل عملکرد فلز در تعداد وسیعی از واکنش‌های کاتالیستی می‌شود. روش‌های سنتز انواع بازهای شیف مختلف وسیع است. برای اینکه بازهای شیف دارای فعالیت کاتالیستی باشند، انتخاب مناسب نمک فلزی و شرایط آزمایش حیاتی است. هنگامی که دو اکی‌والان از سالیسیل‌آل‌دهید با یک دی‌آمین ترکیب می‌شود یک باز شیف تهیه می‌شود. در واقع تراکم بین آمین‌های نوع اول با آل‌دهیدها و کتون‌ها انواع بازهای شیف را به- وجود می‌آورد [۳۴].

#### ۱-۵- واکنش تراکم حلقوی دی‌آمین‌های آلیفاتیک با ترکیبات دی‌کربونیل

هدف اصلی از واکنش مشتقات دی‌کربونیل آروماتیک یا هتروآروماتیک با  $\omega,\alpha$ - دی‌آمین‌های آلیفاتیک تهیه بازهای شیف درشت مولکول ناشی از تراکم [۲+۲] است. در واکنش تراکمی شیف بازها اغلب دی‌آمین‌های

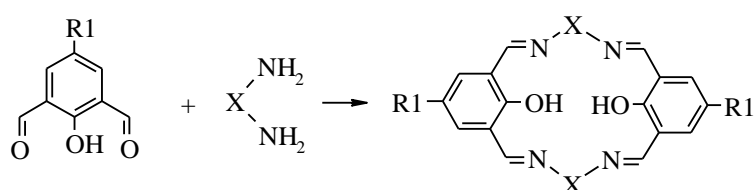
<sup>1</sup>- Ettlting

<sup>2</sup>- Pfeiffer

<sup>3</sup>- Einhorn

<sup>4</sup>- Latif

آلیفاتیک فعال ترند. اگر دو گروه آمینی به زنجیره انعطاف پذیر متصل باشند، به طور مستقل عمل نموده و در مرحله ایجاد فرآورده تراکمی غیر حلقوی [۱+۱] متوقف نمی شود. انتخاب حلال مناسب، نسبت و غلظت واکنشگرها موجب افزایش فضاگزینی درشت مولکول های [۲+۲] می شود. برای جلوگیری از واکنش های درون مولکولی که منجر به الیگومر می شوند، از رقت کم و نسبت استوکیومتری برابر از واکنش دهنده ها استفاده خواهد شد. در این واکنش ها از حلال های با قطبیت بالا مثل متانول، اتانول و استونیتریل استفاده می شود، زیرا قطبیت حلال باید زیاد باشد تا واکنش دهنده ها را حل کند. واکنش در دمای معمول به مدت دوازده ساعت انجام می شود و بازروانی واکنش سبب کاهش زمان واکنش تا حدود ۴-۰/۵ ساعت خواهد شد. برهمکنش محلول الکلی ( $10^{-2} M$ ) ۶،۲- دی فرمیل فنول ها با دی آمین های آلیفاتیک (با حداقل چهار اتم کربن) شیف بازهای درشت مولکولی با بازده کم بوجود می آورد (شکل ۱-۶). تعدادی از این دی آمین های شرکت کننده در این واکنش در جدول (۱-۱) آورده شده اند.



شکل (۱-۶): برهم کنش ۶،۲- دی فرمیل فنول ها با دی آمین های آلیفاتیک

جدول (۱-۱): دی آمین های شرکت کننده در برهم کنش با ۶،۲- دی فرمیل فنول ها

شماره	دی آمین	مرجع	شماره	دی آمین	مرجع
۶	<chem>NCCCCCN</chem>	[۲۸]	۱۱	<chem>NCCOCCOCCN</chem>	[۲۸]
۷	<chem>NCCNCN</chem>	[۲۹-۳۰]	۱۲	<chem>NCCOCCOCCOCCN</chem>	[۲۸]
۸	<chem>NCCSCCN</chem>	[۲۸]	۱۳	<chem>NCC(C)C(=O)NC(C)C=O</chem>	[۳۲]
۹	<chem>NCCCCCN</chem>	[۲۸]	۱۴	<chem>NCCOCCOCCN</chem>	[۲۸]
۱۰	<chem>NCCOCCN</chem>	[۲۹]و[۳۱]	۱۵	<chem>NCCN1CCNCC1</chem>	[۳۳]