

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم

مرکز اردکان

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

گروه علمی شیمی

سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های نیکل (II) و مس (II) با

لیگاندهای باز شیف چهاردندانه متقارن جدید مشتق از

۴- (N- دی اتیل آمینو) سالیسیل آلدهید

فاطمه کیانوش

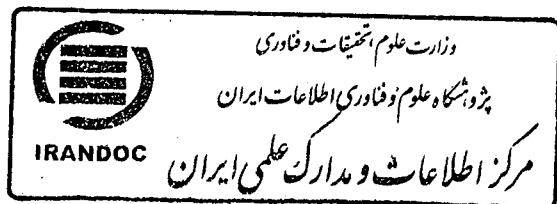
استاد راهنما:

دکتر رضا کیا

استاد مشاور:

دکتر هادی کارگر

خرداد ماه ۱۳۹۰



۱۶۱۳۸۰

۱۳۹۰ / ۲ / ۲



دانشگاه پیام نور

بسمه تعالی



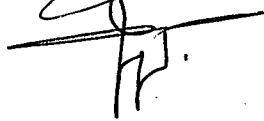

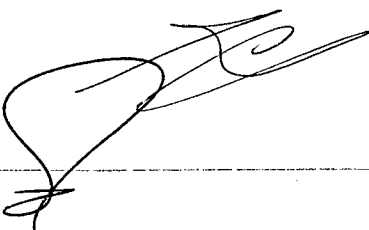
صور تجلسه دفاع از پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان : سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس های نیکل (II) و مس (II) با لیگاندهای باز شیف چهاردندانه متقارن جدید مشتق از ۴-N-دی اتیل آمینو) سالیسیل آلدهید که توسط خانم فاطمه کیانوش دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی مرکز اردکان تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

نمره : ۱۹,۷۳ درجه ارزشیابی : عالی

تاریخ دفاع : ۱۳۹۰/۳/۷

اعضای هیئت داوران :

نام و نام خانوادگی	هیئت داوران	مرتبه علمی	امضا
دکتر رضا کیا	استاد راهنما	استادیار	
دکتر هادی کارگر	استاد مشاور	استادیار	
دکتر علیرضا گرجی	استاد ممتحن	استادیار	
دکتر محمد عبدالهی	استاد ممتحن	دانشیار	
دکتر رضا بهجت منش	نماینده گروه آموزشی	دانشیار	



دانشگاه پیام نور

بسمه تعالی

تصویب نامه پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان : سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس های نیکل (II) و مس (II) با لیگاندهای باز شیف چهاردندانه متقارن جدید مشتق از ۴ - (N) - دی اتیل آمینو) سالیسیل آلدهید که توسط خانم فاطمه کیانوش دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی مرکز اردکان تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تأیید می باشد.

نمره : ۱۹،۷۳ درجه ارزشیابی : عالی

تاریخ دفاع: ۱۳۹۰/۳/۷

اعضای هیئت داوران :

امضا

مرتبه علمی

هیئت داوران

نام و نام خانوادگی

دکتر رضا کیا

استاد راهنما

استادیار

دکتر هادی کارگر

استاد مشاور

استادیار

دکتر علیرضا گرجی

استاد ممتحن

استادیار

دکتر محمد عبدالمهدی

استاد ممتحن

دانشیار

دکتر رضا بهجت منش

نماینده گروه آموزشی

دانشیار

تقدیم به

پدر و مادر بزرگوارم

آنان که وجودم برایشان بر سر نخ بود و وجودشان بر ایمنم همه مهر.
توانشان رفت تا به توانایی بر رسم و مویشانشان سپید گشت تا رویم سپید بماند.
آنان که فروغ نگاهشان، گرمی کلاشان و روشنی رویشان سرسیدهای جاودانه زندگی من، هستند.
در برابر وجود کرامیشان زانوی ادب بر زمین می نهم و بادلی ملو از عشق و محبت و خضوع بردستانشان بوسه می زنم.
سر و وجودشان همیشه سرسبز و استوار.

خواهران خوبم فریده و فیه و برادر عزیزم سعید
آن بھراهن زندگی ام، آنان که تجلیگاه آرزویم آینده روشن آنهاست.

استاد ارجمندم جناب آقای دکتر هادی کارگر

به پاس زحمات و صفت نایزیشان.

شکر و قدردانی

سپاس خدا را که این توفیق را ارزانی داشت تا بتوانم گامی اندک ولی ارزشمند در جهت شکوفایی علم و دانش بردارم و در این راه بیشتر از هر کسی بدیون استاد ارجمند و بزرگوارم جناب آقای دکتر مهدی کارگر می باشم که حالصانه و همتان را در اختیارم گذاشتند و تلاش بی وقفه شان باعث پیشبرد اهداف این پروژه گردید و راهنمایان در تمام مراحل سرلوحه کار بایم خواهد بود.

پسندیدم از زحمات استاد ارجمند جناب آقای دکتر رضا کیاب خاطر راهنمایی های ارزنده ای که در امر این پایان نامه داشتند و کلیه زحمات آنالیز ساختاری بر عهده ایشان بوده شکر و سپاسگزاری می نمایم.

لازم میدانم زحمات داوران ارجمند جناب آقای دکتر محمد عبداللہی و جناب آقای دکتر علیرضا کرجی را ارج نموده و امتنان خود را یادآوری نمایم.

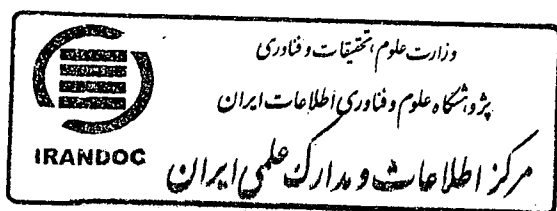
همواره از زحمات باارزش پانده محترم کرده آموزشی جناب آقای دکتر ضابطه منش و سولین محترم آزمایشگاه های رشته شیمی دانشگاه پیام نور مرکز اردکان جناب آقای رضا بختی و سرکار خانم حوا محمودیان شکر می نمایم.

از خانواده عزیزم به خصوص پدر و مادر خوب و مهربانم به خاطر یک عمر زحمات بی دریغشان شکر و قدردانی می کنم و همیشه دلدار زحمات این دو بزرگوار خواهم بود.

پسندیدم از کلیه کارمندان دانشگاه پیام نور مرکز اردکان که طی این دو سال با ایجاب با نهایت صداقت و صمیمیت همکاری نموده اند شکر و قدردانی می نمایم.

از دوستان عزیزم و هم کلاسیهای خوبم خانمها زهرا غلامی، فریناز کمالی، زینب حمیدی، گوهر احمدی، فاطمه کنجی، سین دخت رضایی، زکس کشانی، مطهره جلالی،
الهام غاریون، الهام یار احمدی، میکاسیری و سایر دوستان که ذکر نشان مقدور نیست کمال تشکر و امتنان را دارم.
در پایان برای همه آنها از خداوند منان آرزوی سلامتی، سعادت و موفقیت را در تمام مراحل زندگی دارم.

فاطمه کیانوش



چکیده

در این تحقیق لیگاندهای باز شیف چهاردندانه متقارن جدید N,N' -بیس(۴-دی‌اتیل آمینو سالیسیلیدن)-۵و۴-دی‌متیل اورتوفنیلن دی‌آمین و N,N' -بیس(۴-دی‌اتیل آمینو سالیسیلیدن)-۲و۲-دی‌متیل-۳و۱-پروپان دی‌آمین و همچنین کمپلکس‌های نیکل (II) و مس (II) آن‌ها سنتز شد. برای شناسایی این ترکیبات از روش‌های IR، UV-Vis، 1H NMR و بلورشناسی با اشعه X استفاده شد. طیف IR لیگاندها پیک‌های تیزی را در ناحیه 1624 و 1618 cm^{-1} نشان داد که به ارتعاش کششی گروه ایمینی مربوط می‌شوند و برای کمپلکس‌ها این پیک‌ها به سمت اعداد موجی پایین‌تر انتقال یافت که به دلیل کوئوردینه شدن لیگاند به یون فلزی و در نتیجه کاهش فرکانس ارتعاشی گروه ایمینی است. طیف‌های UV-Vis پیک‌های مختلفی را نشان داد که به جهش‌های $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ حلقه‌های آروماتیک و پیوند دوگانه ایمینی مربوط می‌شوند. طیف‌های 1H NMR نیز وجود هیدروژن‌های مختلف موجود در ترکیبات و سنتز موفق آن‌ها را تأیید کرد. همچنین ساختار کلیه لیگاندها و کمپلکس‌های آنها با پراش اشعه X تک بلور مورد تأیید قرار گرفت.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	۱-۱- مقدمه
۲	۲-۱- سابقه تاریخی بازهای شیف
۳	۳-۱- بازهای شیف
۴	۴-۱- نامگذاری باز شیف
۵	۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه
۶	۶-۱- انواع کمپلکس‌های باز شیف
۶	۱-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه
۶	۱-۱-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه NN
۹	۲-۱-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه NO
۱۱	۲-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه
۱۱	۱-۲-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه N ₃
۱۳	۲-۲-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه NNO
۱۴	۳-۲-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه NOO
۱۷	۴-۲-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه NNS
۱۹	۳-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه
۱۹	۱-۳-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₂ S ₂
۲۰	۲-۳-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₂ SO
۲۱	۳-۳-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₃ O
۲۲	۴-۳-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₄
۲۳	۵-۳-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₂ O ₂
۲۸	۷-۱- اهمیت و کاربردهای کمپلکس‌های باز شیف
۳۲	۸-۱- فلزات مورد استفاده
۳۲	۱-۸-۱- نیکل
۳۳	۲-۸-۱- مس

فصل دوم: بخش تجربی

۳۵ ۱-۲- مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده
۳۶ ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
۳۶ ۱-۲-۲- دستگاه X-ray
۳۶ ۲-۲-۲- طیف‌سنج رزونانس مغناطیس هسته
۳۶ ۳-۲-۲- طیف‌سنج زیر قرمز
۳۶ ۴-۲-۲- طیف‌سنج مرئی-فرابنفش
۳۶ ۵-۲-۲- دستگاه تعیین نقطه ذوب
۳۷ ۳-۲- سنتز لیگاندهای باز شیف
۳۷ ۱-۳-۲- سنتز لیگاند L^1
۳۸ ۲-۳-۲- سنتز لیگاند L^2
۳۹ ۴-۲- سنتز کمپلکس‌های باز شیف
۳۹ ۱-۴-۲- سنتز کمپلکس NiL^1
۴۰ ۲-۴-۲- سنتز کمپلکس CuL^2

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۴۱ ۱-۳- مقدمه
۴۲ ۲-۳- سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف L^1
۴۲ ۱-۲-۳- بررسی طیف IR لیگاند L^1
۴۲ ۲-۲-۳- بررسی طیف UV-Vis لیگاند L^1
۴۳ ۳-۲-۳- بررسی طیف 1H NMR لیگاند L^1
۴۴ ۴-۲-۳- بررسی ساختار بلوری لیگاند L^1
۴۶ ۳-۳- سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف L^2
۴۶ ۱-۳-۳- بررسی طیف IR لیگاند L^2
۴۶ ۲-۳-۳- بررسی طیف UV-Vis لیگاند L^2
۴۷ ۳-۳-۳- بررسی طیف 1H NMR لیگاند L^2
۴۸ ۴-۳-۳- بررسی ساختار بلوری لیگاند L^2
۵۰ ۴-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس باز شیف NiL^1

۵۰۳-۴-۱- بررسی طیف IR کمپلکس NiL^1
۵۱۳-۴-۲- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس NiL^1
۵۱۳-۴-۳- بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس NiL^1
۵۲۳-۴-۴- بررسی ساختار بلوری کمپلکس NiL^1
۵۴۳-۵-۵- سنتز و شناسایی کمپلکس باز شیف CuL^2
۵۴۳-۵-۱- بررسی طیف IR کمپلکس CuL^2
۵۵۳-۵-۲- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس CuL^2
۵۵۳-۵-۳- بررسی ساختار بلوری کمپلکس CuL^2
۵۷۳-۶- نتیجه گیری

فصل چهارم: پیوست‌ها

۵۸ پیوست‌ها
۷۰ داده‌های کریستالوگرافی لیگاندها و کمپلکس‌های سنتز شده
۱۰۷ مراجع

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند L^1	۴۲
جدول ۲-۳- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی لیگاند L^1	۴۵
جدول ۳-۳- هندسه پیوندهای هیدروژنی در لیگاند L^1	۴۵
جدول ۴-۳- داده‌های بلورشناسی لیگاند L^1	۴۵
جدول ۵-۳- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند L^2	۴۶
جدول ۶-۳- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی لیگاند L^2	۴۸
جدول ۷-۳- هندسه پیوندهای هیدروژنی در لیگاند L^2	۴۹
جدول ۸-۳- داده‌های بلورشناسی برای لیگاند L^2	۴۹
جدول ۹-۳- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم کمپلکس NiL^1	۵۰
جدول ۱۰-۳- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس NiL^1	۵۳
جدول ۱۱-۳- داده‌های بلورشناسی کمپلکس NiL^1	۵۳
جدول ۱۲-۳- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم کمپلکس CuL^2	۵۵
جدول ۱۳-۳- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس CuL^2	۵۶
جدول ۱۴-۳- داده‌های بلورشناسی برای کمپلکس CuL^2	۵۶

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- مکانیسم تشکیل باز شیف	۳
شکل ۲-۱- سیستم‌های دهنده مختلف یک لیگاند چهار دندانه	۱۹
شکل ۳-۱- مثال‌هایی از بازهای شیف به عنوان بازدارنده خوردگی	۳۰
شکل ۴-۱- برخی از ترکیبات باز شیف استفاده شده در الکترودهای یون گزین	۳۱
شکل ۱-۲- طرح کلی سنتز لیگاند L^1	۳۷
شکل ۲-۲- طرح کلی سنتز لیگاند L^2	۳۸
شکل ۳-۲- طرح کلی سنتز کمپلکس NiL^1	۳۹
شکل ۴-۲- طرح کلی سنتز کمپلکس CuL^2	۴۰

۴۳ شکل ۳-۱- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند L^1
۴۷ شکل ۳-۲- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند L^2
۵۱ شکل ۳-۳- نمایش محل جابجایی شیمیایی در کمپلکس NiL^1
۵۹ شکل ۴-۱- طیف IR لیگاند L^1
۵۹ شکل ۴-۲- طیف UV-Vis لیگاند L^1 در حلال متانول
۶۰ شکل ۴-۳- طیف 1H NMR لیگاند L^1 در حلال $CDCl_3$
۶۱ شکل ۴-۴- نمودار ORTEP لیگاند L^1
۶۱ شکل ۴-۵- نمودار انباشتگی لیگاند L^1
۶۲ شکل ۴-۶- طیف IR لیگاند L^2
۶۲ شکل ۴-۷- طیف UV-Vis لیگاند L^2 در حلال متانول
۶۳ شکل ۴-۸- طیف 1H NMR لیگاند L^2 در حلال $CDCl_3$
۶۴ شکل ۴-۹- نمودار ORTEP لیگاند L^2
۶۴ شکل ۴-۱۰- نمودار انباشتگی لیگاند L^2
۶۵ شکل ۴-۱۱- طیف IR کمپلکس NiL^1
۶۵ شکل ۴-۱۲- طیف UV-Vis کمپلکس NiL^1 در حلال متانول
۶۶ شکل ۴-۱۳- طیف 1H NMR کمپلکس NiL^1 در حلال DMSO
۶۷ شکل ۴-۱۴- نمودار ORTEP کمپلکس NiL^1
۶۷ شکل ۴-۱۵- نمودار انباشتگی کمپلکس NiL^1
۶۸ شکل ۴-۱۶- طیف IR کمپلکس CuL^2
۶۸ شکل ۴-۱۷- طیف UV-Vis کمپلکس CuL^2 در حلال متانول
۶۹ شکل ۴-۱۸- نمودار ORTEP کمپلکس CuL^2
۶۹ شکل ۴-۱۹- نمودار انباشتگی کمپلکس CuL^2

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه

ترکیبات کوئوردیناسیون یا کمپلکس‌ها نقش مهمی در زندگی بشر دارند که می‌توان کاربرد این ترکیبات را در شیمی تجزیه، سنتز ترکیبات آلی، فرایندهای پلیمری و درک فرایندهای زیست‌شیمی ملاحظه نمود [۱-۳]. همچنین مطالعه این ترکیبات درک ما را از پیوند شیمیایی و شیمی معدنی افزایش می‌دهد. تعداد ترکیبات کوئوردیناسیون در شیمی معدنی بسیار زیاد می‌باشد و یک دسته از این ترکیبات که اهمیت زیادی در مطالعه مدل‌های سیستم‌های زنده دارند، کمپلکس‌های بازهای شیف^۱ می‌باشند. تهیه و شناخت این ترکیبات همواره توجه پژوهشگران شیمی معدنی را به خود معطوف داشته است. هر چند در آغاز گسترش دانش شیمی این ترکیب‌ها از جنبه‌های گوناگون غیر عادی به نظر می‌رسیدند، ولی امروزه ترکیبات کوئوردیناسیون بخش بزرگی از کارهای پژوهشی در شیمی معدنی را به خود اختصاص داده‌اند.

بررسی مقاله‌های علمی در شماره‌های اخیر مجله‌های شیمی معدنی نشان می‌دهد که حدود ۷۰ درصد پژوهش‌های انجام شده، در زمینه شیمی کمپلکس‌های کوئوردیناسیون است. اگر چه می‌توان از نظریه‌های رایج وابسته و به شکل پیوند در این ترکیبات استفاده نمود، ولی شیمی این ترکیبات سرشار از پدیده‌های تازه و شگفت‌آور است که تلاش‌های پی در پی برای بررسی آن‌ها ادامه دارد. هنوز سنتز این ترکیبات در آزمایشگاه به نوآوری و تلاش گسترده نیازمند است. ادامه هر گونه تلاش نوین در این زمینه، نیازمند شناخت درست ریشه‌های بنیادی است که به کمک آن‌ها می‌توان ویژگی این ترکیبات را تفسیر نمود [۵].

^۱ Schiff bases

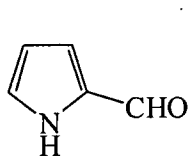
۱-۲- سابقه تاریخی بازهای شیف

بازهای شیف نقش کلیدی در توسعه شیمی کوئوردیناسیون دارند. کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف بیش از صد و هفتاد سال است که شناخته شده‌اند.

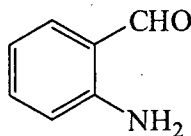
کارهای اولیه توسط جورگنسن^۱، ورنر^۲ و اتلینگ^۳ انجام شد. آن‌ها ترکیب سبز بلوری تیره‌ای را از مخلوط واکنش مس (II) استات، سالیسیل آلدهید و محلول آبی آمونیاک جدا کردند. این ترکیب در سال ۱۸۶۹ توسط دانشمندی به نام هوگو شیف^۴ شناسایی شد که بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) بود و به افتخار کار وی، این ترکیبات را بازهای شیف نامیدند [۶].

شیف در تهیه این گونه بازها روش مهمی را ارائه کرد. او ابتدا سعی کرد مشتق فلزی سالیسیل آلدهید مربوطه را بدست آورده. و سپس در اثر واکنش با آمین نوع اول یا دی‌آمین، کمپلکس باز شیف مربوطه را سنتز کند، که در این کار بسیار موفق بود.

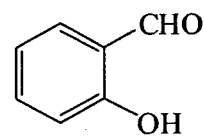
بعد از یک رکود سی ساله در سال ۱۹۳۱ فیفر^۵ و همکارانش گستره وسیعی از بازهای شیف با خصوصیات مختلف را طراحی و سنتز نمودند، که این کار دریچه جدیدی را برای تحقیق بر روی این ترکیبات گشود. فیفر و همکارانش ترکیبات متنوعی از کمپلکس‌های باز شیف مشتق شده از سالیسیل آلدهید (۱)، اورتو آمینو بنز آلدهید (۲) و پیرول ۲-آلدهید را سنتز کردند.



(۳)



(۲)



(۱)

¹ Jorgensen

² Werner

³ Etling

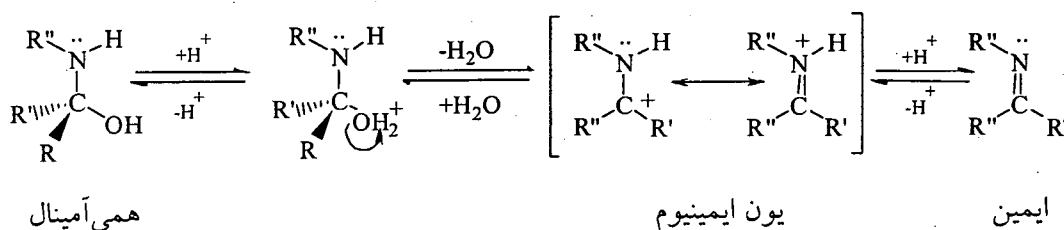
⁴ Hugo schiff

⁵ Pfeiffer

۱-۳- بازهای شیف

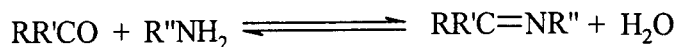
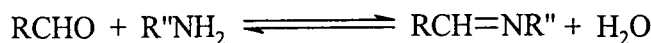
بازهای شیف یکی از متداول‌ترین و مهم‌ترین سیستم‌های کوئوردیناسیونی با اتم‌های مختلف در شیمی کوئوردیناسیون هستند که معمول‌ترین روش برای تهیه آن‌ها واکنش تراکمی بین آمین‌های نوع اول با آلدهیدها و کتون‌ها می‌باشد که دارای پیوند $C=N$ است.

این واکنش که توسط اسید کاتالیست می‌شود نخستین بار توسط شیف گزارش شد [۷]. این واکنش با استفاده از تراکم^۱ ترکیب کربونیلی و آمینی در یک حلال مناسب نظیر اتانول، متانول و بنزن صورت گرفت. در واکنش مذکور ابتدا کربینول آمین به صورت یک حد واسط ناپایدار تشکیل می‌شود که سریعاً آب از دست داده و تبدیل به باز شیف می‌گردد [۸]. مکانیسم حذف آب از همی‌آمینال با پروتون‌دار شدن گروه هیدروکسی شروع می‌شود. پروتون‌دار شدن نیتروژن بیشتر بازی به برگشت واکنش و تشکیل ترکیب کربونیل‌دار منجر می‌گردد. سپس حذف آب و پروتون‌زدایی از یون ایمینیوم واسطه صورت می‌گیرد (شکل ۱-۱).



شکل (۱-۱): مکانیسم تشکیل باز شیف

یک گروه آریل متصل به نیتروژن یا کربن در این ترکیبات باعث پایداری آن‌ها می‌شود. باز شیف بسته به این که ترکیب کربونیلی مورد استفاده آلدهید یا کتون باشد به ترتیب آلدیمین یا کتیمین نامیده می‌شود.

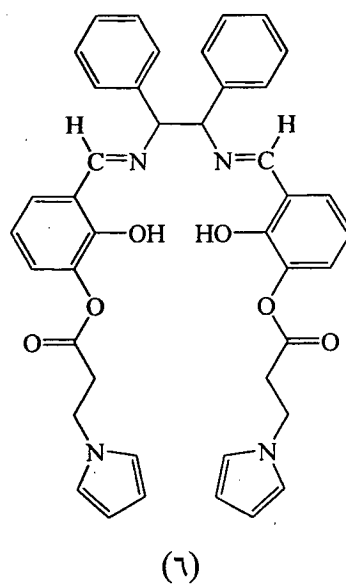
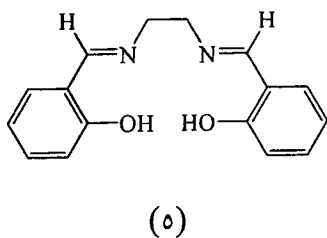
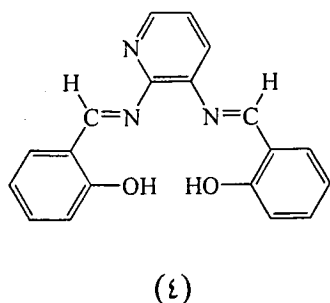


^۱ Condensation

کتون‌ها آهسته‌تر از آلدهیدها برای تشکیل باز شیف واکنش می‌دهند که این کندی را می‌توان با افزایش دمای واکنش و طولانی کردن زمان آن جبران نمود. با استفاده از کاتالیست‌های اسیدی مناسب یا خارج کردن آب از محیط می‌توان ایمین با بازده هشتاد تا نود و پنج درصد به دست آورد [۹].

۱-۴- نامگذاری بازهای شیف

بازهای شیف معمولاً به صورت علائم اختصاری نمایش داده می‌شوند. علائم اختصاری ترکیبی از آلدهید یا کتون با آمین‌های نوع اول یا دی‌آمین می‌باشند. برای مثال، N',N - بیس (سالیسیلیدن)-۲ و ۳-دی‌آمینو پیریدین به صورت $H_2sal-pyr$ (۴) [۱۰]، N',N - بیس (سالیسیلیدن) اتیلن دی‌آمین به صورت $Salen$ (۵)، همچنین ۱ و ۲-دی‌فنیل اتیلن بیس (۳-اکسی اتیل پیرول) سالیسیلیدن ایمین به صورت $oep-H_2saldpen$ (۶) مشخص می‌گردد [۱۱].



۱-۵- کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه

کمپلکس‌های فلزی باز شیف از اواسط قرن نوزدهم قبل از این که روش کار عمومی و معمولی برای تهیه لیگاندهای باز شیف ارائه گردد، شناخته شده‌اند [۱۲].

نخستین مطالعه منظم و مروری بر روی بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها توسط فیفر انجام شد [۱۵-۱۳]. بعد از انتشار مقاله مروری توسط فیفر علاقه به مطالعه کمپلکس‌های باز شیف و رشد تکنیک‌های مختلف شناسایی و مطالعه‌ای شامل خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی در آن‌ها به طور چشمگیری افزایش یافته است. کمپلکس‌های بازهای شیف آمینواسیدها نیز توسط فیفر مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۶]. تعداد قابل توجهی از ترکیبات شامل لیگاندهای سالیسیل آلدیمین مورد بررسی قرار گرفته‌اند که این بررسی‌ها بیشتر شامل کمپلکس‌های ردیف اول فلزات واسطه هستند [۱۷].

تهیه Co(III)(salen) نخستین بار توسط فیفر و همکارانش گزارش شد [۱۴]. بعد از آن این ترکیب به خاطر توانایی در تشکیل محصول افزایش برگشت‌پذیر با مولکول اکسیژن بسیار مورد توجه قرار گرفت. توانایی اکسیژن‌دار شدن این کمپلکس نخستین بار توسط تسوماکی^۱ و همکارانش بررسی شد [۱۸]. این کمپلکس می‌تواند به صورت مونوآنیون توسط سدیم فلزی احیا شود. این کار نخستین بار توسط کالدرازو^۲ و همکارانش انجام شد [۱۹]. و سپس توسط دیگران مورد تایید قرار گرفت [۲۰]. شکل احیا شده آن به صورت Na[Co(Salen)] با هالیدهای آلی برای تشکیل مشتقات آلکیلی و آریلی Co(III) واکنش می‌دهد که منجر به تشکیل کمپلکس‌هایی می‌شود که در آن‌ها پیوند کبالت-کربن پایدار وجود دارد.

کمپلکس‌های کروم-سالن نیز کاتالیست‌های معروفی در سیستم‌های همگن و ناهمگن می‌باشند که از کاربردهای آن می‌توان به، اپوکسیده کردن انتخابی آلکن‌ها [۲۴-۲۱]، اکسایش الکل‌ها [۲۵] و افزایش نامتقارن معرف‌های آلی فلزی به آلدئیدها اشاره کرد [۲۶ و ۲۷].

¹ Tsumaki

² Calderazzo

سیستم‌های کاتالیستی کروم (III)-سالن در تثبیت CO_2 با اپوکسیدها برای تشکیل کربنات‌ها استفاده می‌شود [۲۸]. همچنین کمپلکس‌های باز شیف مس به عنوان کاتالیست‌های مناسبی جهت واکنش‌های اکسیژن‌دار کردن شناخته شده‌اند و علاقه به سنتز این کمپلکس‌ها به خاطر خواص طیفی، مغناطیسی و ساختاری آن‌ها رو به افزایش است [۲۹]. $\text{Cu}(\text{Salen})$ توسط بلورشناسی اشعه X تعیین ساختار شده است [۳۰]. خاصیت پیوندی اکسیژن‌های فنلی در $\text{Cu}(\text{Salen})$ به طور گسترده توسط سین^۱ و گروبر^۲ مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۳۱ و ۳۲].

۱-۶- انواع کمپلکس‌های باز شیف

۱-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه

۱-۶-۱-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه NN

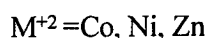
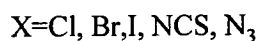
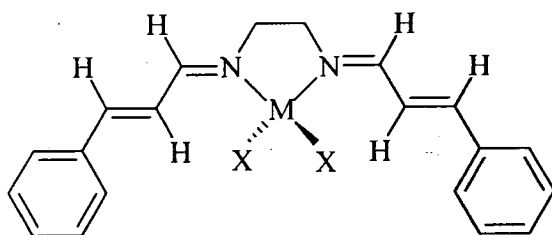
در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی بر روی طراحی و تولید کمپلکس‌های باز شیف دوهسته‌ای و تک‌هسته‌ای با لیگاندهای دو دندانه نیتروژنی انجام شده است. کیا و همکارانش کمپلکس‌های باز شیف مس (I) با لیگاندهای دو دندانه نیتروژنی را سنتز و توسط بلورشناسی اشعه X تعیین ساختار کرده‌اند [۳۳ و ۳۴]. کمپلکس‌های فلزی از این نوع به طور وسیعی برای یک طبقه گسترده از واکنش‌ها شامل پلیمریزه کردن اولفین‌ها و فعال‌سازی اکسیژن مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

از لیگاندهای دو دندانه نیتروژنی به عنوان تعدیل‌کننده‌های ساختار و خواص الکترونیکی مراکز فلزات استفاده می‌شوند [۳۵ و ۳۶].

امیر نصر و همکارانش یک سری از کمپلکس‌های باز شیف با لیگاندهای دو دندانه NN را سنتز نمودند و خواص ساختاری و اسپکتروسکوپی کمپلکس‌های کبالت (II) و نیکل (II) از نوع MN_2X_2 (۷) را مورد بررسی قرار دادند [۳۷].

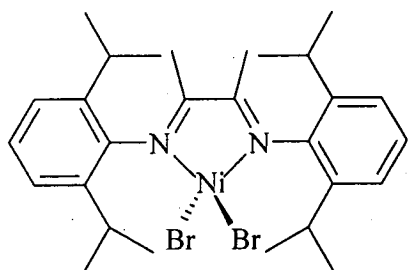
¹ Sinn

² Gruber

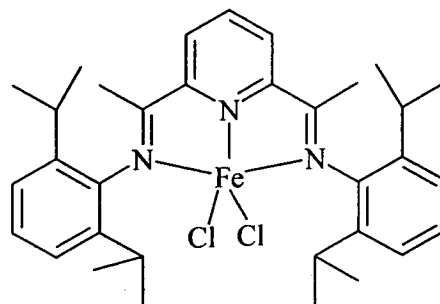


(v)

همچنین پارک^۱ و همکارانش، پلی اتیلن‌های ۵ شاخه‌ای با انشعابات مختلف را با استفاده از کاتالیست نیکل (II) با لیگاندهای α -دی‌ایمین دو دندانه (۸) سنتز کردند و برای مقایسه آن با پلی‌اتیلن‌های خطی از کاتالیست آهن (II) با لیگاند α -دی‌ایمین سه دندانه (۹) استفاده کردند [۳۸].



(۸)



(۹)

شیمی کوئوردیناسیون کمپلکس‌های مس (I) با لیگاندهای باز شیف دو دندانه NN، توجه بسیار زیادی را طی دهه‌های گذشته به خود جلب کرده است که این به علت عملکرد بالقوه این کمپلکس‌ها در فرایندهای کاتالیستی، واکنش‌های فوتو حساس‌سازی و طراحی منظم درشت مولکولی می‌باشد. تاثیرات کنفورماسیونی، فضایی و الکترونیکی بدست آمده به وسیله لیگاندهای کوئوردینه شده یک نقش مهم را در اصلاح خواص کمپلکس‌های آماده شده دارا می‌باشند. سهولت تهیه، رفتار الکتروشیمیایی، خواص جذبی و لومینسانس و اعداد کوئوردیناسیون پایین از مشخصات جالب

¹ Park