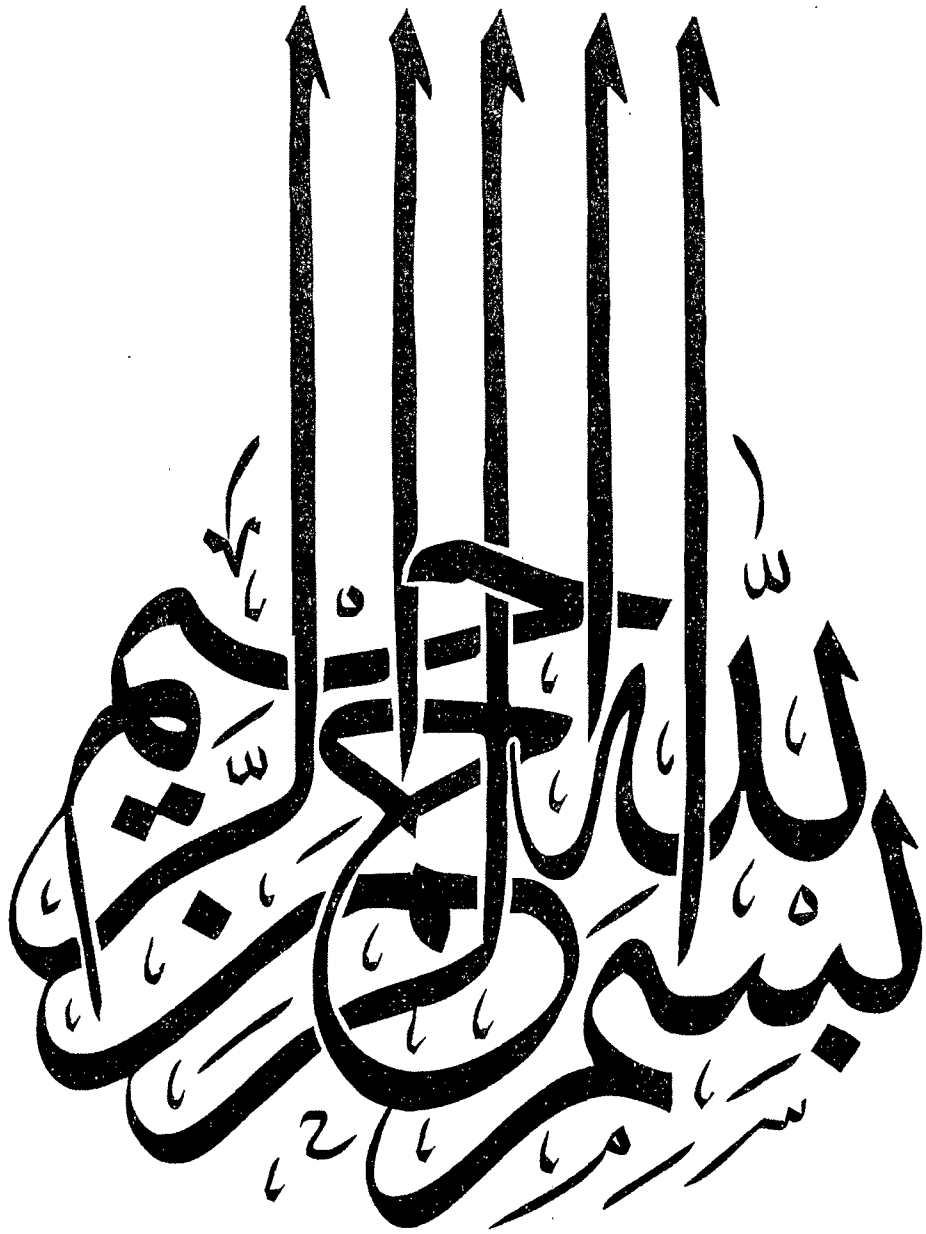


۱۸/۱۰/۲۲
۱۸/۱۰/۲۲



۱۰۷۸۶۵



دانشگاه سوادکوه

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی معدنی

کمپلکس‌های جدید منگنز با لیگاندهای باز شیف هیدرازین
با اتم‌های دهنده O و N: سنتز، شناسایی، فعالیت
کاتالیزوری و مطالعه با روش الکتروشیمی

نگارش:

محمد زینل خانی

استاد راهنما:

دکتر حسن حسینی منفرد

استاد مشاور:

دکتر محمدعلی کامیابی

مهر ۸۷

۱۰۷۸۶۵

کتابخانه
دانشگاه سوادکوه

۱۳۸۷ / ۱۰ / ۱۳



دانشگاه زنجان

صور تجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

شماره: ۱۶۸۱۶-ع

تاریخ: ۱۵/۷/۸۷

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

آقای: محمد زینل خانی رشته: شیمی گرایش: معدنی

تحت عنوان: کمپلکس های جدید منگنز با لیگندهای باز شیف هیدرازین با اتم های دهنده O و N؛ سنتز، شناسایی،

فعالیت کاتالیزوری و مطالعه با روش الکتروشیمی

در تاریخ ۱۵/۷/۸۷ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه زنجان برگزار گردید و نظر هیأت داوران بشرح زیر می باشد:

قبول (با درجه عالی امتیاز: ۱۹/۷۸) دفاع مجدد مردود

۱- عالی (۲۰-۱۸)

۲- بسیار خوب (۹۹-۱۷-۱۶)

۳- خوب (۹۹-۱۵-۱۴)

۴- قابل قبول (۹۹-۱۳-۱۲)

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	دانشیار	دکتر حسن حسینی منفرد	۱- استاد راهنما
	استادیار	دکتر محمدعلی کامیابی	۲- استاد مشاور
	استاد	دکتر علی رضائی	۳- استاد ممتحن داخلی
	استادیار	دکتر فرزین مرندی	۴- استاد ممتحن خارجی
	استادیار	دکتر حبیب امیری	۵- نماینده تحصیلات تکمیلی

دانشگاه زنجان
دکتر محمدعلی اسم خانی
مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه
عضو هیأت داوران

دکتر محمدعلی اسم خانی
معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی
دانشگاه علوم
۱۷/۷/۸۷

به پاس تعبیر عظیم و انسانی‌شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی،

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که در این

سردترین روزگاران بهترین پشتیبان است،

به پاس قلب‌های بزرگشان که فریادرس است و سرگردانی و ترس

در پناهشان به شجاعت می‌گراید،

و به پاس محبت‌های بی‌دریغشان که هرگز فروکش نمی‌کند.

این مجموعه را به پدر بزرگوار و عزیزم؛

و مادر مهربان و عزیزتر از جانم که دعای خالصانه‌اش بدرقه راهم بود.

تقدیم می‌کنم

قدردانی و تشکر

سپاس و ستایش مخصوص خداوندی است که آفریدگار زمین و آسمان است. پروردگارا تو را سپاس می‌گویم که در لحظه لحظه زندگی همواره پناه من بودی، مرا از لطف بی پایان خود بی‌بهره ننمودی تا در مسیر طالبان علم و دانش قرار گیرم و این پروژه به پایان رسانم.

از زحمات ارزنده و سازنده استاد توانمند و گرانقدر جناب آقای دکتر حسن حسینی منفرد که با صبر و هوصله فراوان و با راهنمایی‌های بی‌دریغشان این جانب را در طول تکمیل در این دوره و همچنین در ترویج این پایان نامه یاری و مساعدت نمودند و همواره از راهنمایی‌های ارزنده ایشان به عنوان استاد راهنما بهره‌بردم صمیمانه تشکر و قدر دانی می‌کنم.

از جناب آقای دکتر کامیابی که به عنوان استاد مشاور در طول انجام این پروژه مرا یاری کردند و از اعضای محترم هیئت داوران آقایان دکتر رضوانی و دکتر مرندی که زحمت داوری و مطالعه این پروژه را بر عهده داشتند بسیار سپاسگزارم.

از کلیه اساتید بخش شیمی دانشکده علوم دانشگاه زنجان که در طول دوره کارشناسی ارشد از معضرت پر فیضشان استفاده کردم و همچنین تمام کارشناسان و کارکنان گروه شیمی و دانشکده علوم دانشگاه زنجان نیز سپاسگزارم. و همه عزیزانی که به نحوی با الطاف و کمک‌های خود، بنده را در اجرای این پروژه یاری نمودند تشکر و قدردانی می‌کنم.

و با تشکر از تمامی دوستان چه در داخل و خارج آزمایشگاه، به‌ویژه آقایان نظری، مرسلی، فواجه، مهدوی، بی‌کس، درافشان، عمارلو، فلیلی و خانم‌ها مهاجری، صدیقیان، فرشادی و کلیائی.

چکیده

شش کمپلکس منگنز (II) با لیگاندهای بازشیف سه دندان هیدرازین H_2L^1 { $H_2L^1 =$ بنزوئیک اسید (۲-هیدروکسی بنزیلیدن) هیدرازید } و H_2L^2 { $H_2L^2 =$ بنزوئیک اسید (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدن) هیدرازید }؛ $[Mn(HL^1)(bipy)(Cl)(OH_2)]$ (۱)، $[Mn(HL^1)(bipy)(C_6H_4OCHO)(OH_2)]$ (۲)، $[Mn(HL^1)_2](H_2L^1)$ (۳)، $[Mn(HL^1)_2](H_2L^1)_2$ (۴)، $[Mn(HL^2)(CH_5N_3S)_2](CH_3OH)$ (۵) و $[Mn_2(CH_6ClN_3O)(Cl)_3](CH_3CH_2OH)_4(OH)$ (۶)، سنتز و به وسیله آنالیز عنصری، طیف بینی FT-IR و UV-Vis شناسایی شدند. فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های سنتز شده در اکسایش سیکلواکتن با محلول هیدروژن پرکسید ۳۵٪ و ترسیوبوتیل هیدروژن پرکسید ۸۰٪ بررسی شد. اثر غلظت اکسنده، دما، حلال و کمک کاتالیزور در اکسایش کاتالیزوری سیکلواکتن مورد مطالعه قرار گرفت. گزینش پذیری اپوکسید برای سیکلواکتن ۱۰۰٪ بود. مشخص شد که کمپلکس (۲) $[Mn(HL^1)(bipy)(C_6H_4OCHO)(OH_2)]$ بیشترین فعالیت کاتالیزوری و گزینش پذیری بالایی در اپوکسایش اولفین‌ها در حلال استونیتریل با TBHP در حضور ایمیدازول را دارد. همچنین خصوصیات الکتروشیمی کمپلکس (۲) با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای نیز بررسی شد.

کلید واژه: کمپلکس‌های منگنز؛ هیدرازین؛ هیدروژن پرکسید؛ ترسیوبوتیل هیدروژن پرکسید؛ اکسایش؛ ولتامتری چرخه‌ای.

علامت های اختصاری

نام کامل	علامت اختصاری
انرژی پایدای میدان بلور.....	CFSE
اسید ریبونوکلیک.....	RNA
دزاکسی ریبونوکلیک اسید.....	DNA
مغناطیس تک مولکولی.....	SMM
کمپلکس های حاوی اکسیژن.....	OEC
فتوسیستم II.....	PSII
اکسایش کمپلکس های آبی.....	WOC
مغناطیس های کایرال مولکولی.....	SCM
ولتامتری چرخه ای.....	CV
تترابوتیل آمونیوم پرکلرات.....	TBAP
پتانسیل پیک.....	E_p
پتانسیل نیمه پیک.....	$E_{p/2}$
بنزوئیک اسید (۲-هیدروکسی بنزیلیدین) هیدرازید.....	H_2L^1
بنزوئیک اسید (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدین) هیدرازید.....	H_2L^2
تیوسمی کاربازید-۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنز آلدهید.....	H_2L^3
ترسیوبوتیل هیدرون پرکسید.....	TBHP

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۲.....	۱-۱ منگنز (Mn).....
۲.....	۲-۱ ترکیبات منگنز.....
۳.....	۱-۲-۱ منگنز (II).....
۴.....	۲-۲-۱ منگنز (III).....
۵.....	۳-۱ باز شیفها.....
۱۰.....	۴-۱ لیگاندهای باز شیف هیدرازین و مشتقات آن.....
۱۲.....	۵-۱ کمپلکسهای منگنز با لیگاندهای باز شیف.....
۱۷.....	۶-۱ اپوکسایش.....
۱۸.....	۷-۱ خاصیت کاتالیزوری.....
۲۱.....	۸-۱ کاتالیزورهای همگن و ناهمگن.....
۲۴.....	۹-۱ الکتروشیمی.....
۲۴.....	۱۰-۱ ولتامتری.....
۲۵.....	۱۱-۱ ولتامتری چرخه‌ای.....
۲۶.....	۱۲-۱ فرایندهای مورد مطالعه در ولتامتری چرخه‌ای.....
۲۷.....	۱-۱۲-۱ فرایندهای برگشت پذیر.....
۲۸.....	۲-۱۲-۱ فرایندهای برگشت ناپذیر.....
۲۹.....	۳-۱۲-۱ فرایندهای شبه برگشت پذیر.....
۲۹.....	۱۳-۱ الکتروود کار.....
۳۰.....	۱۴-۱ هدف پایان نامه.....

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲ لوازم و دستگاه‌ها..... ۳۲
- ۲-۲ مواد شیمیایی..... ۳۲
- ۳-۲ تهیه لیگاندها..... ۳۳
- ۱-۳-۲ تهیه لیگاند بنزوئیک اسید (۲-هیدروکسی بنزیلیدین) هیدرازید (H_2L^1)..... ۳۳
- ۱-۳-۲ تهیه لیگاند بنزوئیک اسید (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدین) هیدرازید (H_2L^2)..... ۳۳
- ۳-۳-۲ سنتز لیگاند تیوسمی کاربازید-۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزآلدهید (H_2L^3)..... ۳۴
- ۴-۲ تهیه کمپلکس‌ها..... ۳۵
- ۱-۴-۲ تهیه کمپلکس $[Mn(HL^1)(bipy)(Cl)(OH_2)]$ ، (۱)..... ۳۵
- ۲-۴-۲ تهیه کمپلکس $[Mn(HL^1)(bipy)(C_6H_4OCHO)(OH_2)]$ ، (۲)..... ۳۶
- ۳-۴-۲ تهیه کمپلکس $[Mn(HL^1)_2](H_2L^1)_2$ ، (۳)..... ۳۶
- ۴-۴-۲ تهیه کمپلکس $[Mn(HL^1)_2](H_2L^1)$ ، (۴)..... ۳۷
- ۵-۴-۲ تهیه کمپلکس $[Mn(HL^2)(CH_3N_3S)_2(CH_3OH)]$ ، (۵)..... ۳۸
- ۶-۴-۲ تهیه کمپلکس $[Mn_2(CH_6ClN_3O)(Cl)_3(CH_3CH_2OH)_4(OH)]$ ، (۶)..... ۳۹
- ۵-۲ اندازه‌گیری مقدار منگنز در کمپلکس‌ها..... ۳۹
- ۶-۲ بررسی خاصیت کاتالیزوری کمپلکس‌ها..... ۴۰
- ۱-۶-۲ شرایط دستگاه کروماتوگرافی گازی..... ۴۰
- ۲-۶-۲ اندازه‌گیری کمی با GC به روش استاندارد داخلی..... ۴۰
- ۳-۶-۲ واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با H_2O_2 ۴۱
- ۷-۲ روش کلی برای اپوکسایش سیکلواکتن با استاندارد داخلی..... ۴۲
- ۸-۲ بررسی اپوکسایش اولفین‌های با ترسیوبوتیل‌هیدرون‌پرکسید (TBHP)..... ۴۲
- ۹-۲ زمان‌های بازداری مواد اولیه و محصولات در واکنش اپوکسایش..... ۴۳
- ۱۰-۲ الکتروشیمی (ولتامتری چرخه‌ای)..... ۴۴

فصل سوم: نتایج و بحث

- ۴۷.....(۱)، $[Mn(HL^1)(bipy)(Cl)(OH_2)]$ کمپلکس و تفسیر نتایج کمپلکس ۱-۳
- ۴۷.....(۲) (H_2L^1) هیدرازید بنزیلیدین (۲-هیدروکسی بنزیلیدین) ۱-۱-۳
- ۴۸.....(۱)، $[Mn(HL^1)(bipy)(Cl)(OH_2)]$ کمپلکس ۲-۱-۳
- ۴۹.....(۱)، $[Mn(HL^1)(bipy)(Cl)(OH_2)]$ کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس ۳-۱-۳
- ۵۵.....(۲)، $[Mn(HL^1)(bipy)(C_6H_4OCHO)(OH_2)]$ کمپلکس و تفسیر نتایج کمپلکس ۲-۳
- ۵۵.....(۲)، $[Mn(HL^1)(bipy)(C_6H_4OCHO)(OH_2)]$ کمپلکس ۱-۲-۳
- ۵۶.....(۲)، $[Mn(HL^1)(bipy)(C_6H_4OCHO)(OH_2)]$ کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس ۲-۲-۳
- ۶۰.....(۳)، $[Mn(HL^1)_2](H_2L^1)_2$ کمپلکس و تفسیر نتایج کمپلکس ۳-۳
- ۶۰.....(۳)، $[Mn(HL^1)_2](H_2L^1)_2$ کمپلکس ۱-۳-۳
- ۶۱.....(۳)، $[Mn(HL^1)_2](H_2L^1)_2$ کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس ۲-۳-۳
- ۶۴.....(۴)، $[Mn(HL^1)_2](H_2L^1)$ کمپلکس و تفسیر نتایج کمپلکس ۴-۳
- ۶۴.....(۴)، $[Mn(HL^1)_2](H_2L^1)$ کمپلکس ۱-۴-۳
- ۶۵.....(۴)، $[Mn(HL^1)_2](H_2L^1)$ کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس ۲-۴-۳
- ۶۸.....(۵)، $[Mn(HL^2)(CH_5N_3S)_2(CH_3OH)]$ کمپلکس و تفسیر نتایج کمپلکس ۵-۳
- ۶۸.....(۲) (H_2L^2) هیدرازید بنزیلیدین (۳-متوکسی بنزیلیدین) ۱-۵-۳
- ۶۹.....(۵)، $[Mn(HL^2)(CH_5N_3S)_2(CH_3OH)]$ کمپلکس ۲-۵-۳
- ۷۱.....(۵)، $[Mn(HL^2)(CH_5N_3S)_2(CH_3OH)]$ کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس ۳-۵-۳
- ۷۶.....(۶)، $[Mn_2(CH_6ClN_3O)(Cl)_3(CH_3CH_2OH)_4(OH)]$ کمپلکس و تفسیر نتایج کمپلکس ۶-۳
- ۷۶.....(۶)، $[Mn_2(CH_6ClN_3O)(Cl)_3(CH_3CH_2OH)_4(OH)]$ کمپلکس ۱-۶-۳
- ۷۷.....(۶)، $[Mn_2(CH_6ClN_3O)(Cl)_3(CH_3CH_2OH)_4(OH)]$ کمپلکس بررسی خواص طیفی کمپلکس ۲-۶-۳
- ۸۱.....[C₉H₁₁N₃O₂S] لیگاند ۷-۳

- ۸-۳ بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های تهیه شده..... ۸۵
- ۹-۳ اکسایش کاتالیزوری سیکلواکتن توسط کمپلکس‌های تهیه شده، با استاندارد داخلی در حضور
 هیدروژن پراکسید H_2O_2 ۸۵
- ۱۰-۳ بررسی خاصیت کاتالیزوری کمپلکس‌های تهیه شده در حضور ترسیوبوتیل‌هیدروژن پراکسید
 (TBHP)..... ۸۸
- ۱-۱۰-۳ تاثیر غلظت اکسنده (TBHP)..... ۸۸
- ۲-۱۰-۳ بررسی اثر حلال..... ۹۰
- ۳-۱۰-۳ بررسی اثر دما..... ۹۲
- ۴-۱۰-۳ بررسی اثر لیگاند محوری (ایمیدازول)..... ۹۴
- ۵-۱۰-۳ بررسی خاصیت کاتالیزوری کمپلکس‌های تهیه شده در شرایط بهینه..... ۹۶
- ۶-۱۰-۳ بررسی اپوکسایش اولفین‌های مختلف..... ۹۸
- ۱۱-۳ بررسی خاصیت الکتروشیمیایی کمپلکس‌ها..... ۱۰۱
- ۱-۱۱-۳ مطالعه رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس $[Mn(HL^1)(bipy)(C_6H_4OCHO)(OH_2)]$ ، (۲)..... ۱۰۱
- نتیجه‌گیری کلی..... ۱۰۳

فصل چهارم: منابع و مراجع

- منابع و مراجع..... ۱۰۶

فصل اول

مقدمه

۱-۱ منگنز (Mn)

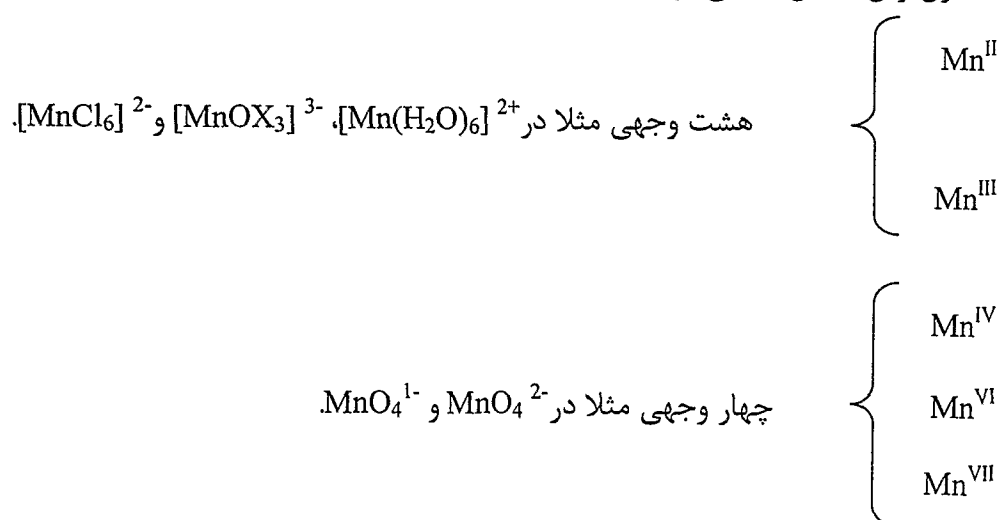
منگنز جزء فلزات واسطه سری اول است که به مقدار $0/08$ درصد به صورت ترکیب در پوسته جامد زمین یافت می‌شود. ترکیبات طبیعی آن بیشتر به صورت اکسیدهای آبدار کربنات وجود دارد. کانی اصلی منگنز پیرولوزیت است که از کاهیدن MnO_2 یا Mn_3O_4 به روش آلومینیوترمی یا از برقکافت محلول $MnSO_4$ تهیه می‌شود [۱،۲]. مشخصات این عنصر به شرح زیر است:

نماد شیمیایی Mn؛ آرایش الکترونی $[Ar] 3d^5 4s^2$ ؛ عدد اتمی ۲۵؛ وزن اتمی $54/93 \text{ g/mol}$ ؛ نقطه ذوب 1224° و نقطه جوش 1962° سانتیگراد می‌باشد.

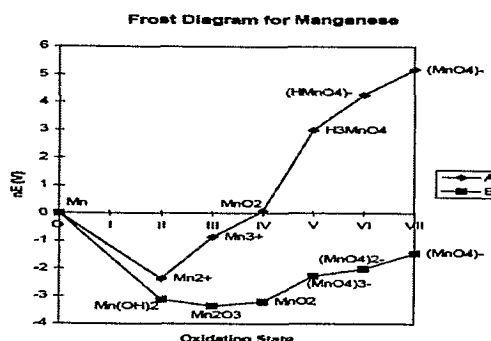
منگنز یک عنصر اساسی در سلامتی بسیاری از موجودات مثل باکتری‌ها، گیاهان و حتی انسان‌ها می‌باشد [۳]. توجه به شیمی منگنز به علت داشتن خاصیت‌های کاتالیزوری در انواع متالوآنزیم‌ها است [۴]. منگنز همچنین در تهیه بسیاری از انواع فولادها به منظور بهبود خواص ضد شکنندگی، مفتول شدن، انعطاف‌پذیری و استحکام به کار می‌رود [۲].

۲-۱ ترکیبات منگنز

متداول‌ترین اشکال فضایی ترکیبات منگنز به صورت زیر هستند [۱].



منگنز در ترکیبات خود به علت داشتن حالت‌های اکسایش متفاوت از -3 تا $+7$ در بین فلزات دیگر شاخص می‌باشد. در شکل (۱-۱) نمودارهای پتانسیل حالت‌های اکسایش (نمودار فراست^۱) مختلف منگنز در محلول‌های اسیدی و بازی نشان داده شده است [۵].



شکل ۱-۱ نمودار فراست حالت‌های اکسایش مختلف منگنز در محلول‌های اسیدی و بازی

به علت کاربرد زیاد ترکیبات منگنز (II) و (III) شرح مختصری از آن‌ها در این جا آورده می‌شود.

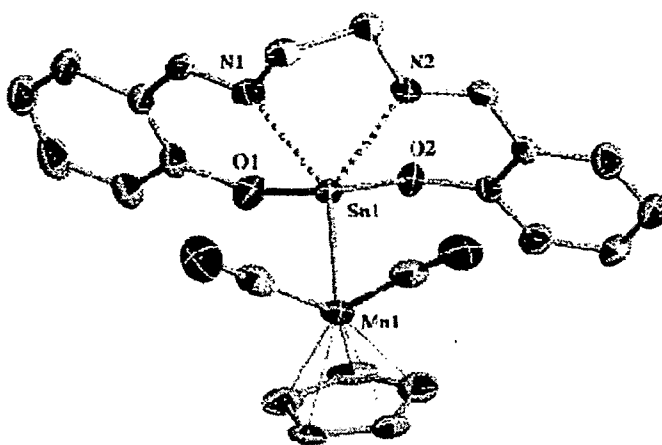
۱-۲-۱ منگنز (II)

بیشتر ترکیبات منگنز (II) در آب محلول بوده و کمپلکس‌های آن بیشتر پراسپین هستند چون $CFSE=0$ دارد [۱]. منگنز (II) در فرآیندهای ردوکس (اکسایش و کاهش)، شامل تسهیم نامتناسب هیدروژن پرکسید (فعالیت کاتالاز) در موجودات زنده ریز، تجزیه رادیکالی O_2^- با سوپرکسید دیسموتازها^۲ و اکسایش آب توسط آنزیم‌های فتوسنتزی یا فتوسیستم (II)^۳ نقش مهمی دارد. منگنز (II) می‌تواند جایگزین خوبی برای منیزیم (II) در تعدادی از واکنش‌های زیستی گردد، در DNA، RNA و در واکنش‌های کاتالیزوری می‌توان از آن بهره برد [۶].

¹ Frost

² Superoxidedismutases (SODs)

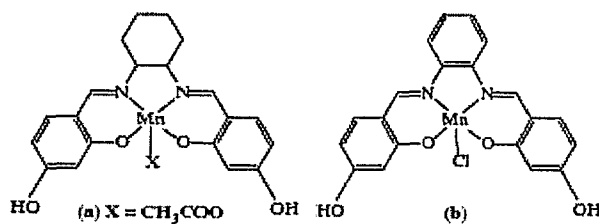
³ Photosystem (II)



شکل ۲-۱ نمودار Ortep کمپلکس منگنز (II) $(\text{Salen})\text{Sn}=\text{Mn}(\text{CO})_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$

۲-۲-۱ منگنز (III)

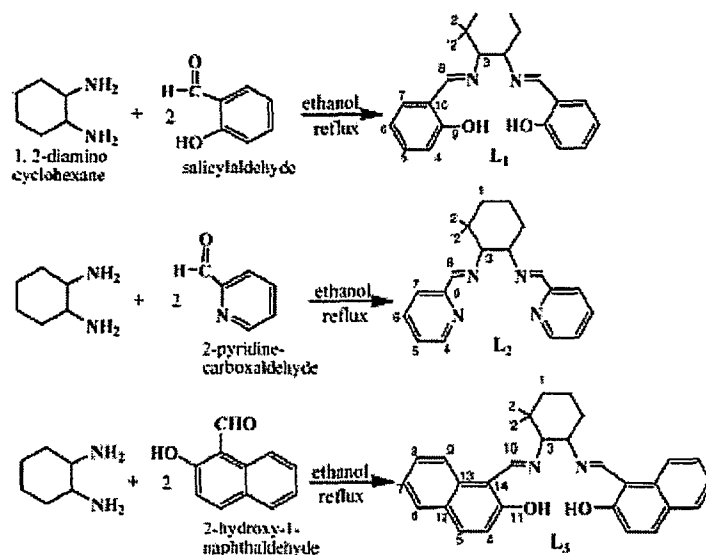
کمپلکس‌های هشت وجهی کاتیون منگنز (III) در محلول بسیار ناپایدار هستند و اکسید کننده‌اند و از خود انحراف یان تله نشان می‌دهند. از کمپلکس‌های مشهور آن با لیگاند سالن (Salen) می‌باشد (شکل ۳-۱) که در فرآیندهای مختلف، از جمله به عنوان کاتالیزور در اپوکسایش آلکن‌ها و داشتن خاصیت‌های زیستی کاربرد دارد [۷-۹].



شکل ۳-۱ کمپلکس‌های منگنز (III) با لیگاند باز شیف سالن

۳-۱ باز شیف^۴

به ترکیباتی که دارای گروه آزومتین (-RC=N-) بوده و اغلب از تراکم آمین نوع اول با یک ترکیب دارای گروه کربونیل تشکیل می‌شوند، باز شیف گفته می‌شود. و وقتی به عنوان یک کی‌لیت خوب شناخته می‌شوند که در محل مجاورت تراکم، یک یا چند گروه عاملی مناسب از جمله گروه‌های دهنده S, O, N و غیره وجود داشته باشد [۱۰].



شکل ۱-۴ روش سنتز چند نمونه از لیگاندهای باز شیف با پایه سالیسی

باز شیف‌ها را می‌توان بر حسب تعداد اتم‌های دهنده به باز شیف دو دندانه، سه دندانه و غیره و همچنین از نظر تقارن به دو گروه متقارن و نامتقارن تقسیم کرد [۱۱]. باز شیف‌ها با قابلیت کوئوردینانس شدن قوی به یک فلز و ایجاد حلقه‌های کی‌لیت شناخته می‌شوند [۱۲]. کوئوردینانس شدن باز شیف‌ها به فلزات واسطه باعث ایجاد خواص مهمی در کمپلکس‌ها می‌شود که از جمله آن‌ها: اتصال مولکول اکسیژن به فلز، تبدیل انرژی نور (واکنش‌های اکسایش و کاهش با نور)، کاتالیزور

⁴ Schiff base

اولفین‌ها در تولید اپوکسید، خواص الکتروکاتالیزوری، رسانایی الکتریکی و پایداری دمایی می‌باشد [۱۳].

در دهه‌های اخیر باز شیف‌ها به علت ویژگی خاص کوئوردینانسیونی و کاربرد مشتقات آن‌ها به شدت مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۴-۱۶]. لیگاندهای باز شیف به راحتی سنتز شده و تقریباً با تمام فلزات وارد واکنش شده و کمپلکس تشکیل می‌دهند. بسیاری از کمپلکس‌های باز شیف از خود خاصیت کاتالیزوری بالایی نشان می‌دهند. امروزه پلی‌مری شدن اولفین‌ها مورد توجه واقع گردیده و نقش کاتالیزورهای کمپلکس‌های باز شیف از نظر اقتصادی و تجاری در این شاخه اهمیت فراوانی یافته است و همچنین در تولید پلی‌اتیلن‌های خطی نیز این گونه می‌باشد [۱۷].

بسیاری از کمپلکس‌ها از ترکیب فلزات واسطه با مشتقات لیگاندهای باز شیف از جمله سالیسیل آلدهید و انواع مشتقات آمین‌ها سنتز می‌شوند [۱۸]. این باز شیف‌ها شامل لیگاندهای دو دندانه دهنده O و N و یا سه دندانه دهنده O، O و N می‌باشند که ممکن است کمپلکس‌های مونو، بیس، دیمر، یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی را به وجود آورند [۱۹].

لیگاندهای آزید و تیوسیاناتو گروه‌های کربوکسیلیک می‌توانند به عنوان لیگاند پل عمل کنند، زمینه استفاده از این قبیل کمپلکس‌ها می‌تواند نوید دهنده، فعالیت‌هایی از قبیل: فعالیت مغناطیسی تک مولکولی [۲۰]، بررسی‌های نورتایی [۲۱]، کاتالیزورهای ویژه برای DNA [۲۲، ۲۳] و RNA [۲۴] باشند.

باز شیف‌ها به علت تحرک و انعطاف‌پذیری بالا قادرند با انواع یون‌های فلزی برای تولید کمپلکس با خاصیت‌های مناسب که می‌تواند از نظر تئوری و عملی کاربرد داشته باشد، پیوند تشکیل دهند. در ۲۵ سال گذشته، علم شیمی در استفاده از باز شیف‌ها در زمینه‌های وسیعی از شیمی معدنی به دلایل مختلف به طور گسترده به کار گرفته شده است. روش‌های آسان سنتز این ترکیبات سبب شده مقادیر حجیم به راحتی و با قیمت کم برای کاربردهای صنعتی تهیه شوند. همچنین در لیگاندهایی که چند

دندانه هستند و از چندین محل به فلز کوئوردینانس می‌شوند، محل‌های اشغال نشده می‌توانند برای خاصیت کاتالیزوری کاربرد داشته باشند [۲۵،۲۶]. وجود حلقه‌های آروماتیکی نیز می‌تواند به علت اصلاح خواص فضایی و الکترونی ترکیب، خاصیت مغناطیسی را بهبود بخشد. بسیاری از کمپلکس‌های باز شیف به علت کاربردهای کاتالیزوری در اپوکسید کردن نامتقارن، اکسایش اولفین‌ها، کمک به اسیدهای لوویس در انتقالات آلی [۲۷] و در انواع پلی‌مری شدن [۲۸-۳۰] اهمیت دارند. چند مورد از خواص مشهور لیگاندهای باز شیف عبارتند از:

۱- آن‌ها می‌توانند با متراکم شدن ساده مولکول‌های آلدهیدی و کتونی با آمین‌های نوع اول، ماده جدید را تشکیل دهند و با فرایند متراکم شدن چند گانه می‌توانند در یک یا چند مرحله کمپلکس‌های مسطح یا سه بعدی را ایجاد کنند [۳۱].

۲- آن‌ها عموماً شامل گروه‌های دهنده (P و S, O, N) هستند که می‌توانند کاندیدای خوبی برای یون‌های فلزی در سیستم‌های شبیه به سیستم‌های زیستی باشند [۳۱].

۳- از طرف دیگر، آن‌ها را می‌توان به روش تمپلت نیز تهیه کرد، در این روش کمپلکس‌های مورد نظر به طور مستقیم به دست می‌آیند. افزون بر این، این کمپلکس‌ها در اثر واکنش با نمک‌های متفاوت فلزی می‌توانند واکنش‌های انتقال انجام دهند، که به این روش می‌توان کمپلکس‌هایی را به دست آورد که به روش‌های دیگر قابل دسترسی نیستند. این کمپلکس‌ها بازده رضایت‌بخش و درجه خلوص بالایی دارند [۳۱].

۴- آن‌ها می‌توانند به عنوان گروه عاملی با وارد کردن گروه‌های مناسب آلدهیدی، کتونی و آمینی در زنجیرهای هیدروکربن‌های آلیفاتیک یا آروماتیک عمل کنند [۳۱].

۵- آن‌ها به عنوان عامل کاهنده در واکنش‌های واکمپلکس شدن عمل کرده و با کاهنده مناسب می‌توان پلی‌آمین‌ها و مشتقات آن‌ها را با حساسیت کمتر به هیدرولیز و انعطاف‌پذیری بیشتری تولید کرد و با کاهش ترکیبات شامل گروه NH می‌توان محصولات مناسب و کاربردی تولید کرد [۳۱].

۶- در موارد ویژه‌ای، بازهای شیف می‌توانند به صورت غیر عادی به فلزات کوئوردینانس شوند؛ برای مثال ترکیبات پیچشی مشتقات ایمین که در طول زنجیر دارای محل‌های اتم دهنده خوبی می‌باشد [۳۱].

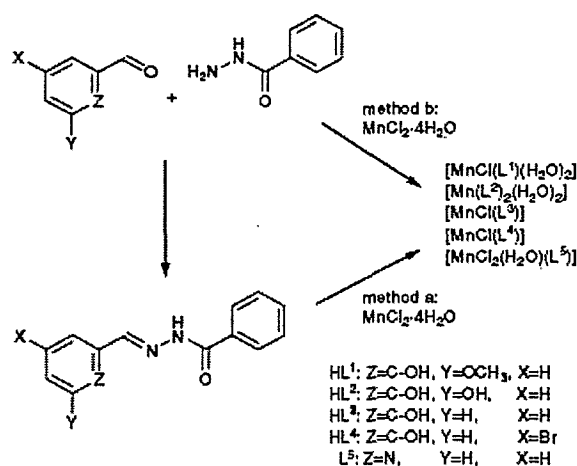
۷- آن‌ها می‌توانند به یک بستر مناسب متصل شده (مثل سیلیکا) و باعث اصلاح خاصیت‌های کاتالیزوری، اصلاح سطوح و ایجاد تجمع‌های مولکولی مناسب شوند [۳۱].

۸- آن‌ها می‌توانند سیستم‌های مناسبی برای انتخاب‌پذیری و کوئوردینانس شدن با فلزات ویژه را داشته باشند (مثل اترهای تاجی، مشتقات پلی‌آمینی ماکروسیکل‌ها، تیواترها، مشتقات پلی‌آزوها و غیره) [۳۱].

یک روش عمومی برای سنتز لیگاندهای باز شیف نامتقارن، سنتز نیم واحد به وسیله تراکم تکی (یک طرفه) یک پیش برنده کتو مناسب با یک دی‌آمین و سپس واکنش دادن آن نیم واحد با یک مشتق کتونی دیگر می‌باشد [۳۲].

برای نمونه سنتز تعدادی از این لیگاندها در این جا آورده شده است. شکل و ساختار نامتقارن لیگاند سالن تا حدودی شبیه به لیگاندی است که از ترکیب سالیسیل آلدهید و بنزهیدرازید سنتز شده است. لیگاند بنزهیدرازون به عنوان یک لیگاند سه دندانه بوده و با یک لیگاند پل مناسب می‌تواند به صورت چهار دندانه نیز عمل کند و پیش‌بینی می‌شود این لیگاند داری خاصیت کاتالیزوری بالا در اکسایش آلکن‌ها باشد. در آنالیز لیگاند بنزهیدرازون ثابت شده است که این لیگاند چند دندانه با فلزات واسطه می‌تواند کاربردهایی در علوم زیستی داشته باشد [۳۳-۳۵].

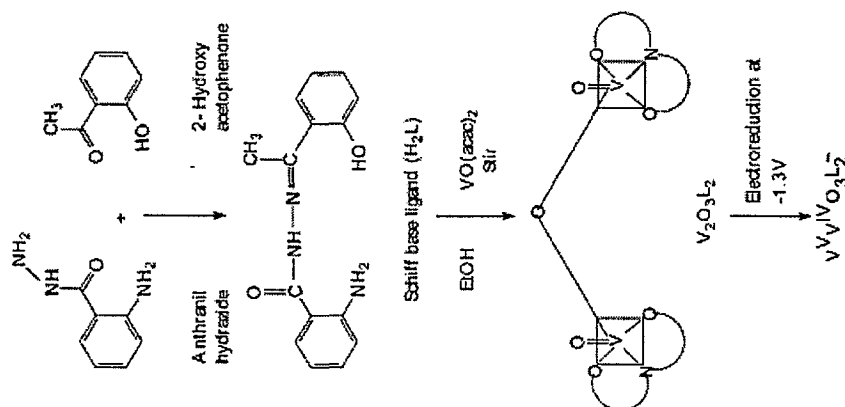
کمپلکس‌های لیگاند هیدرازون (شکل ۱-۵) با فلزات واسطه Co^{+2} و Pb^{+2} ، Ni^{+2} ، Cu^{+2} ، Mn^{+2} (شکل ۱-۵) با فلزات واسطه V^{+2} ، Cu^{+2} [۴۰-۴۲] و روتنیم [۴۳] مطالعه شده‌اند. [۳۶-۳۹]



شکل ۵-۱ مراحل سنتز لیگاند بنزهیدرازون و کمپلکس‌های منگنز این لیگاند

مک^۵ و همکارانش باز شیف سه دندان از تراکم آنترانیل هیدرازید و ۲-هیدروکسی استوفنون تهیه

نموده و با تهیه کمپلکس‌های دو هسته‌ای وانادیم (شکل ۶-۱) ساختار آن را مطالعه کردند [۴۴].



شکل ۶-۱ مراحل تهیه لیگاند باز شیف نامتقارن و کمپلکس وانادیم آن توسط مک