



دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی

سنتز، شناسایی، بررسی ولتامتری چرخه‌ای و تجزیه‌ی حرارتی
کمپلکس‌های جدید باز شیف اورانیم (VI) و وانادیم (IV)

استاد راهنما:

دکتر علی حسین کیانفر

استاد مشاور:

دکتر مرتضی منتظر ظهوری

پژوهشگر:

مصطفی کاظمی بودانی

بهمن ماه ۱۳۸۸

نام خانوادگی: کاظمی بودانی

نام: مصطفی

رشته و گرایش: شیمی معدنی

مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد

تاریخ دفاع: ۱۳۸۸/۱۱/۱۱

استادراهنما: دکتر علی حسین کیانفر

سنتز، شناسایی، بررسی ولتامتری چرخه‌ای و تجزیه‌ی حرارتی کمپلکس‌های
جدید باز شیف اورانیوم (VI) و وانادیوم (IV)

تعدادی لیگاندهای چهار دندانه مشتق از سالیسیل آلدهید و کمپلکس‌های اورانیل و وانادیل آن‌ها در حلال متانول سنتز شد. لیگاندها و کمپلکس‌ها توسط روش‌های طیف بینی IR، طیف الکترونی UV-Vis، آنالیز عنصری و ولتامتری چرخه‌ای شناسایی و بررسی شدند. با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای ویژگی‌های الکتروشیمی کمپلکس‌های اورانیوم و وانادیوم بررسی شدند. تجزیه حرارتی کمپلکس‌ها بررسی و با استفاده از نمودارهای TG و DTG پارامترهای سینتیکی محاسبه گردید.

تقدیم به

روح پدر و مادر

مهربان و فداکارم

سپاسگزاری

به نام او که خواست باشم و با بودنم نبودن‌های دنیای نیستی را تنها ذره ای هستی بخشم. پس به نامش حک خواهم کرد واژه‌های عظیم علمی را که خود در وجودم نهاد...
در آغاز لازم می دانم از اساتید گرانقدر جناب آقای دکتر کیانفر و جناب آقای دکتر منتظر ظهوری به خاطر محبت‌های بی منتشان تشکر کنم.
هم‌چنین از کلیه اساتید محترم گروه شیمی که با راهنمایی‌های خود راهگشای اینجانب بوده‌اند کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم.
از جناب آقای دکتر قنادی ریاست محترم پژوهشگاه علوم و فنون هسته ای، آقای دکتر احمدی ریاست محترم پژوهشکده سوخت هسته‌ای، جناب آقای مهندس داورپناه مدیر محترم پروژه تولید مولیبدن به خاطر حمایت بی دریغشان قدردانی می نمایم.
از دانشجویان صمیمی و مهربان دانشگاه یاسوج به خصوص دانشجویان ورودی سال ۱۳۸۶ و دوستان و همکاران در پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای مخصوصاً کارشناسان آزمایشگاه‌های تحقیقاتی جابرین حیان و پرسنل پروژه تولید مولیبدن به خاطر لطف بی دریغشان کمال سپاسگزاری را دارم.
و البته همسر فداکارم . . .
او که دوری و سختی‌های دوران تحصیل مرا تحمل نمود و همواره مشوق و پشتیبان اینجانب بوده است کمال تشکر را دارم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول (مقدمه، تاریخچه، تئوری)
۱-۱-۱	مقدمه.....
۲-۱	زمینه تاریخی.....
۳-۱	تعریف باز شیف.....
۴-۱	تهیه بازهای شیف.....
۵-۱	مکانیسم تشکیل بازهای شیف.....
۶-۱	روش‌های شناسایی لیگاند و کمپلکس‌های بازشیف.....
۷-۱	ویژگی‌های بازهای شیف.....
۷-۱-۱	ویژگی‌های طیفی بازهای شیف.....
۷-۱-۲	پیوند هیدروژنی.....
۷-۱-۳	تاتومری در بازهای شیف.....
۷-۱-۴	شیمی فضایی.....
۷-۱-۵	آب کافت بازشیف.....
۸-۱	روش‌های تهیه‌ی کمپلکس‌های فلزی.....
۸-۱-۱	روش واکنش مستقیم.....
۸-۱-۲	روش ترکیب کردن اجزای سازنده.....
۸-۱-۳	روش تعویض آمین.....
۸-۱-۴	روش تعویض کی لیت.....
۸-۱-۵	روش تعویض فلز.....
۸-۱-۶	سنتز به روش الگو.....
۹-۱	کاربرد بازهای شیف.....
۱۰-۱	عنصر اورانیوم و شیمی آن.....
۱۰-۱-۱	کاربرد اورانیوم.....

۲۲	۲-۱۰-۱- ایزوتوپ ها.....
۲۲	۳-۱۰-۱- خواص فیزیکی و شیمیایی.....
۲۴	۴-۱۰-۱- اورانیل.....
۲۴	۱۱-۱- عنصر وانادیوم و شیمی آن.....
۲۷	۱-۱۱-۱- کاربردهای وانادیوم.....

فصل دوم (مواد و روش ها)

۲۹	۱-۲- مقدمه.....
۲۹	۲-۲- مواد استفاده شده در این پژوهش.....
۳۰	۳-۲- دستگاه‌های به کار رفته در این پژوهش.....
۳۰	۱-۳-۲- طیف‌های مادون قرمز.....
۳۰	۲-۳-۲- طیف ماورای بنفش - مری (UV-Vis).....
۳۰	۳-۳-۲- آنالیز عنصری.....
۳۰	۴-۳-۲- آنالیز حرارتی (TG).....
۳۰	۵-۳-۲- ولتامتری چرخه ای (CV).....
۳۱	۴-۲- سنتز بازهای شیف.....
۳۲	۵-۲- سنتز کمپلکس‌ها.....

فصل سوم (بحث و نتیجه گیری)

۳۴	۱-۳- مقدمه.....
۳۴	۲-۳- بررسی طیف‌های زیر قرمز (IR).....
۳۵	۱-۲-۳- بررسی طیف‌های زیر قرمز (IR) لیگاندها.....
۳۶	۲-۲-۳- طیف زیر قرمز کمپلکس‌های اورانیوم.....
۳۶	۳-۳-۳- طیف زیر قرمز کمپلکس وانادیوم (IV) با لیگاندهای سنتز شده.....
۳۷	۳-۳- بررسی طیف‌های الکترونی (UV-Vis).....
۳۷	۱-۳-۳- طیف الکترونی لیگاندهای باز شیف.....
۳۸	۲-۳-۳- طیف الکترونی کمپلکس‌های اورانیوم.....
۳۹	۳-۳-۳- طیف الکترونی کمپلکس‌های وانادیوم.....
۳۹	۴-۳- مطالعات ولتامتری چرخه‌ای.....

۳۹.....	۱-۴-۳- ولتامتری کمپلکس‌های اورانیوم.....
۴۰.....	۲-۴-۳- ولتامتری کمپلکس‌های وانادیوم.....
۴۱.....	۵-۳- مطالعات دمایی.....
۴۶.....	۶-۳- آنالیز عنصری.....
۴۶.....	۷-۳- نتیجه گیری.....
۴۸.....	منابع.....

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- فرآیندهای صنعتی که با کاتالیزگر وانادیوم اکساید انجام می شود.....	۲۷
جدول ۱-۳- نوارهای جذبی مهم در طیف IR لیگاندها.....	۳۵
جدول ۲-۳- نوارهای جذبی مهم در طیف IR کمپلکس های اورانیوم.....	۳۶
جدول ۳-۳- نوارهای جذبی مهم در طیف IR کمپلکس های وانادیوم.....	۳۷
جدول ۴-۳- طیف الکترونی لیگاندها در حلال DMF.....	۳۸
جدول ۵-۳- طیف الکترونی کمپلکس های اورانیوم در حلال DMF.....	۳۸
جدول ۶-۳- طیف الکترونی کمپلکس های وانادیوم در حلال DMF.....	۳۸
جدول ۷-۳- مقادیر پتانسیل کاتدی، آندی و فرمال کمپلکس های اورانیوم.....	۴۰
جدول ۸-۳- مقادیر پتانسیل کمپلکس های وانادیوم.....	۴۱
جدول ۹-۳- نتایج ترموگراویمتری کمپلکس های اورانیوم.....	۴۲
جدول ۱۰-۳- نتایج ترموگراویمتری کمپلکس های وانادیوم.....	۴۳
جدول ۱۱-۳- مقادیر سینتیکی تجزیه گرمایی کمپلکس های اورانیوم.....	۴۵
جدول ۱۲-۳- مقادیر سینتیکی تجزیه گرمایی کمپلکس های وانادیوم.....	۴۵
جدول ۱۳-۳- نتایج آنالیز عنصری کمپلکس های اورانیوم.....	۴۶
جدول ۱۴-۳- نتایج آنالیز عنصری کمپلکس های اورانیوم.....	۴۶

فهرست نگاره‌ها

صفحه	عنوان
۳.....	نگاره‌ی (۱-۱) ساختار نخستین کمپلکس باز شیف سنتز شده.....
۸.....	نگاره‌ی (۲-۱) تشکیل حلقه‌های پنج و شش عضوی در بازهای شیف.....
۹.....	نگاره‌ی (۳-۱) فرم‌های تاتومری بازهای شیف.....
۹.....	نگاره‌ی (۴-۱) کنفورماسیون یک باز شیف.....
۱۵.....	نگاره‌ی (۵-۱) دی کتون مرکاپتو اتیل آمین.....
۱۵.....	نگاره‌ی (۶-۱) ساختار α و α' -دی برم-اورتو-زایلن.....
۳۱.....	نگاره‌ی (۱-۲) سنتز بازهای شیف.....
۳۲.....	نگاره‌ی (۲-۲) سنتز کمپلکس‌های اورانیل.....
۳۳.....	نگاره‌ی (۳-۲) سنتز کمپلکس‌های وانادیل.....
۵۰.....	نگاره‌ی (۱-۳) طیف IR لیگاند [5-No ₂ Salopyn H ₂].....
۵۰.....	نگاره‌ی (۲-۳) طیف IR لیگاند [H ₂ Salopyn].....
۵۱.....	نگاره‌ی (۳-۳) طیف IR لیگاند [5-MeOSalopyn H ₂].....
۵۱.....	نگاره‌ی (۴-۳) طیف IR لیگاند [5-BrSalopyn H ₂].....
۵۲.....	نگاره‌ی (۵-۳) طیف IR کمپلکس [UO ₂ (Salopyn)].....
۵۲.....	نگاره‌ی (۶-۳) طیف IR کمپلکس [UO ₂ (5-MeOSalopyn)].....
۵۳.....	نگاره‌ی (۷-۳) طیف IR کمپلکس [UO ₂ (5-BrSalopyn)].....
۵۳.....	نگاره‌ی (۸-۳) طیف IR کمپلکس [UO ₂ (5-NO ₂ Salopyn)].....
۵۴.....	نگاره‌ی (۹-۳) طیف IR کمپلکس [VO(Salopyn)].....
۵۴.....	نگاره‌ی (۱۰-۳) طیف IR کمپلکس [VO(5-MeOSalopyn)].....
۵۵.....	نگاره‌ی (۱۱-۳) طیف IR کمپلکس [VO(5-BrSalopyn)].....
۵۵.....	نگاره‌ی (۱۲-۳) طیف IR کمپلکس [VO(5-NO ₂ Salopyn)].....
۵۶.....	نگاره‌ی (۱۳-۳) طیف UV-Vis لیگاند [H ₂ Salopyn].....
۵۶.....	نگاره‌ی (۱۴-۳) طیف UV-Vis لیگاند [5-MeOSalopyn H ₂].....

۵۷.....	[5-BrSalopyn H ₂]	لیگاند UV-Vis طیف (۱۵-۳)	نگاره‌ی
۵۷.....	[5-NO ₂ Salopyn H ₂]	لیگاند UV-Vis طیف (۱۶-۳)	نگاره‌ی
۵۸.....	[UO ₂ (Salopyn)]	کمپلکس UV-Vis طیف (۱۷-۳)	نگاره‌ی
۵۸.....	[UO ₂ (5-MeOSalopyn)]	کمپلکس UV-Vis طیف (۱۸-۳)	نگاره‌ی
۵۹.....	[UO ₂ (5-BrSalopyn)]	کمپلکس UV-Vis طیف (۱۹-۳)	نگاره‌ی
۵۹.....	[UO ₂ (5-NO ₂ Salopyn)]	کمپلکس UV-Vis طیف (۲۰-۳)	نگاره‌ی
۶۰.....	[VO(Salopyn)]	کمپلکس UV-Vis طیف (۲۱-۳)	نگاره‌ی
۶۰.....	[VO(5-MeOSalopyn)]	کمپلکس UV-Vis طیف (۲۲-۳)	نگاره‌ی
۶۱.....	[VO(5-BrSalopyn)]	کمپلکس UV-Vis طیف (۲۳-۳)	نگاره‌ی
۶۱.....	[VO(5-NO ₂ Salopyn)]	کمپلکس UV-Vis طیف (۲۴-۳)	نگاره‌ی
۶۲.....	[UO ₂ (Salopyn)]	کمپلکس CV طیف (۲۵-۳)	نگاره‌ی
۶۲.....	[UO ₂ (5-MeOSalopyn)]	کمپلکس CV طیف (۲۶-۳)	نگاره‌ی
۶۳.....	[UO ₂ (5-BrSalopyn)]	کمپلکس CV طیف (۲۷-۳)	نگاره‌ی
۶۳.....	[UO ₂ (5-NO ₂ Salopyn)]	کمپلکس CV طیف (۲۸-۳)	نگاره‌ی
۶۴.....	[VO(Salopyn)]	کمپلکس CV طیف (۲۹-۳)	نگاره‌ی
۶۴.....	[VO(5-MeOSalopyn)]	کمپلکس CV طیف (۳۰-۳)	نگاره‌ی
۶۵.....	[VO(5-BrSalopyn)]	کمپلکس CV طیف (۳۱-۳)	نگاره‌ی
۶۵.....	[VO(5-NO ₂ Salopyn)]	کمپلکس CV طیف (۳۲-۳)	نگاره‌ی
۶۶.....	[UO ₂ (Salopyn)]	کمپلکس TG طیف (۳۳-۳)	نگاره‌ی
۶۷.....	[UO ₂ (5-MeOSalopyn)]	کمپلکس TG طیف (۳۵-۳)	نگاره‌ی
۶۸.....	[UO ₂ (5-BrSalopyn)]	کمپلکس TG طیف (۳۷-۳)	نگاره‌ی
۶۹.....	[UO ₂ (5-NO ₂ Salopyn)]	کمپلکس TG طیف (۳۹-۳)	نگاره‌ی
۷۰.....	[VO(Salopyn)]	کمپلکس TG طیف (۴۱-۳)	نگاره‌ی
۷۱.....	[VO(5-MeOSalopyn)]	کمپلکس TG طیف (۴۳-۳)	نگاره‌ی
۷۲.....	[VO(5-BrSalopyn)]	کمپلکس TG طیف (۴۵-۳)	نگاره‌ی
۷۳.....	[VO(5-NO ₂ Salopyn)]	کمپلکس TG طیف (۴۷-۳)	نگاره‌ی

فصل اول

مقدمه، تاریخچه و تئوری

۱-۱- مقدمه

بازهای شیف ترکیب‌های حلقوی بزرگی هستند که از واکنش تراکمی آلدهیدها با آمین‌ها به دست می‌آیند و در بیشتر موارد یک یون فلزی به‌عنوان قالب در تهیه آن‌ها به کار برده می‌شود. مطالعات زیادی در رابطه با سنتز باز شیف انجام شده است [۱-۳]. بیشتر بازهای شیف لیگاندهای چهاردندانه هستند ولی در برخی موارد لیگاندهای دو دندانه، سه دندانه و پنج دندانه هم دیده می‌شوند. حداقل دو تا از اتم‌های کوردینه شونده نیتروژن است و سایر اتم‌های موجود، اکسیژن، گوگرد یا ترکیبی از چند اتم است. لیگاندهای چهاردندانه در صد بالایی از مسطح بودن را با یون‌های فلزی دارند. هر چند لیگاندهای کی‌لیت‌کننده‌ای همانند بیس (استیل استون) اتیلندی‌آمین^۱ از حالت مسطح بودن انحراف دارند اما گستردگی حلقه‌ی آروماتیکی لیگاند را سخت کرده و تمایل به مسطح بودن را افزایش می‌دهد [۴]. کی‌لیت‌های پنج دندانه دارای اتم لیگاند شونده محوری پنجم بوده که می‌تواند به فلز مرکزی کوردینه شود. لیگاندهای پنج دندانه با توجه به انعطاف‌پذیری آن‌ها و طول زنجیره‌ی میان دو

¹ Bis(acetylaceton) ethylenediimine[acacen]

اتم کوردینه شونده‌ای که دنباله‌ی لیگاند پنجم به آن پیوند شده است می‌تواند با دو ساختار گوناگون پیرامون اتم مرکزی قرار گیرند.

اگر زنجیره کوچک یا کی‌لیت سخت باشد کمپلکس کی‌لیت فلزی دارای ساختاری از نوع هرم با قاعده‌ی مربعی خواهد بود ولی چنانچه به اندازه کافی انعطاف‌پذیر باشد ساختار به صورت دو هرمی با قاعده‌ی مثلثی خواهد بود. در هر دو مورد کی‌لیت‌های چهار یا پنج دندانه هنگام کوردینه شدن، دو بار منفی را ایجاد می‌کنند. بنابراین کمپلکس‌های فلزی (M^{2+}) به‌طور کلی با این لیگاندها خنثی هستند. با به کار بردن آلدئید یا کتون‌های گوناگون می‌توان لیگاندهای باز شیف گوناگون را سنتز نمود. این تغییرها ویژگی‌های الکترونی و حلالیت لیگاندها و کمپلکس‌های فلزی را تغییر می‌دهد. برخلاف پورفیرین‌ها، ترکیب‌های باز شیف، سیستم π مزدوج کمتری برای تشکیل پیوند π با یون فلز مرکزی را در دسترس دارند.

۲-۱- زمینه تاریخی

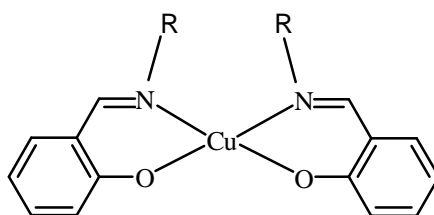
بیش از یک قرن است که از انتشار نخستین گزارش در مورد بازهای شیف می‌گذرد [۷]. از آنجایی که کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف به‌طور مستقیم قابل تهیه هستند، شمار کمی از بازهای شیف که به‌طور معمول به‌عنوان لیگاند استفاده می‌شوند، به‌صورت کمپلکس نشده تهیه و شناسایی شده‌اند. برای نمونه بیشتر کمپلکس‌های فلزی دارای لیگاند H_2Salen به‌طور مستقیم از واکنش بین یون‌های فلزی، سالیسیل آلدئید و اتیلن دی آمین به‌دست می‌آیند [۴].

نخستین کمپلکس باز شیف در سال ۱۸۴۰ توسط یورگنسن^۱ ورنر^۲ و اتلینگ^۳ ساخته شد. این ترکیب بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) (نگاره‌ی ۱-۱) با رنگ سبز تیره بود که از واکنش مس (II) استات با سالیسیل آلدئید و آمین تهیه شد.

¹ Jorgensen

² Werner

³ Etling



نگاره‌ی ۱-۱ ساختار نخستین کمپلکس باز شیف سنتز شده

مشتق‌های $R = Ar, Ph$ در نگاره‌ی ۱-۱، در سال ۱۸۶۹ توسط شیف جداسازی شدند. هم‌چنین استوکیومتری مس به لیگاند در این ترکیب‌ها یک به دو تعیین شد. در این کار، شیف روش سنتزی مهم تهیه‌ی کمپلکس‌های سالیسیل آلدیمین از واکنش کمپلکس‌های فلزی سالیسیل آلدهید با آمین‌های نوع اول را ارائه داد. شیف کمپلکس‌های دیگری را از تراکم اوره با سالیسیل آلدهید به دست آورد [۱۰]. هوگو (اگو)^۱ شیف (۱۹۱۵ - ۱۸۳۴) شیمی‌دانی آلمانی با اصلیت آمریکایی ولی متولد فرانکفورت و یکی از شاگردان فردریچ وهلر^۲ در گوتینگن^۳ بود. در سال ۱۸۷۹ وی انجمن شیمی دانشگاه فلورانس را راه‌اندازی کرد. او بازهای شیف و آمین‌های دیگری را کشف کرد و سپس به واسطه‌ی پژوهش در مورد آلدهیدها و تست شیف مشهور گردید. دلپین^۴ در سال ۱۸۹۹ مشتق‌های بنزیل و متیل $R =$ را از واکنش استات فلز، سالیسیل آلدهید و آمین نوع اول در الکل به عنوان حلال سنتز کرد و نسبت استوکیومتری یک به دو را در ساختار آن‌ها نشان داد [۸].

۳-۱- تعریف بازهای شیف

بازهای شیف^۵ یا ایمین‌ها، ترکیب‌هایی هستند که در ساختار خود حداقل یک گروه آزومتین ($C=N$) دارند. این ترکیب‌ها با داشتن جفت الکترون‌های ناپیوندی روی اتم نیتروژن خصلت

^۱ Hugo(Ugo)

^۲ Fridrich Wohler

^۳ Gottingen

^۴ Delpine

^۵ Schiff base

بازی داشته و به عنوان لیگاند با اسیدهای لویس، که اغلب یونهای فلزی هستند، واکنش می دهند[۴]. برای این که باز شیف تولید شده تجزیه یا پلیمره نشود لازم است که حداقل یک گروه آریل به اتم کربن یا نیتروژن متصل باشد [۹]. این ترکیبها را نخستین بار در سال ۱۸۶۴ پروفیسور هوگو شیف^۱ از دانشگاه فلورنس ایتالیا گزارش کرد [۲].

از تراکم آمینهای نوع اول با آلدهیدها یا کتونها فرآوردههایی با عنوان ایمین^۲ به دست می آیند. این ترکیبها دارای گروه آزومتین (-RC=N-) بوده و بسته به این که ترکیب کربونیل دار آلدهیدی یا کتونی باشد، باز شیف به دست آمده به ترتیب آلدیمینی یا کتیمینی خواهد بود [۱].



در صورتی که بازهای شیف دارای گروه عاملی مناسب مانند (OH- یا NH-) در نزدیکی گروه آزومتین باشند به عنوان لیگاندهای کیلیت کننده مورد استفاده قرار می گیرند. این مولکولها در ساختار خود می توانند اتمهای دهنده نیتروژن، اکسیژن و گوگرد داشته باشند [۹]. بازهای شیف با توجه به یکسان بودن یا نبودن ترکیب کربونیل دار و یا وجود یا عدم وجود تقارن در ترکیب آمینی به دو گروه متقارن^۳ و نامتقارن^۴ تقسیم می شوند. جالب توجه است که بسیاری از ویژگیهای کمپلکسهای نامتقارن همانند کمپلکسهای متناظر متقارن خود می باشد [۲۰].

۴-۱- تهیه بازهای شیف

وقتی آلدهیدها و کتونها در مجاورت یک آمین قرار گیرند همی آمینال مشابه نیتروژنی همی استال، ایجاد می کنند. همی آمینالهای نوع اول به آسانی آب از دست داده، پیوند دو گانه

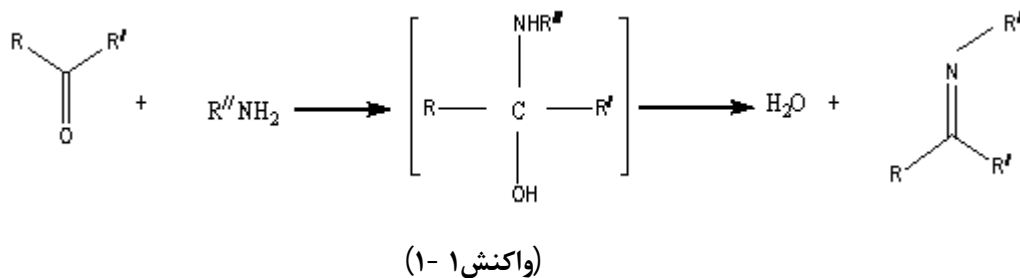
^۱ Hogo Shiff

^۴ Imine

^۳ Symmetrical

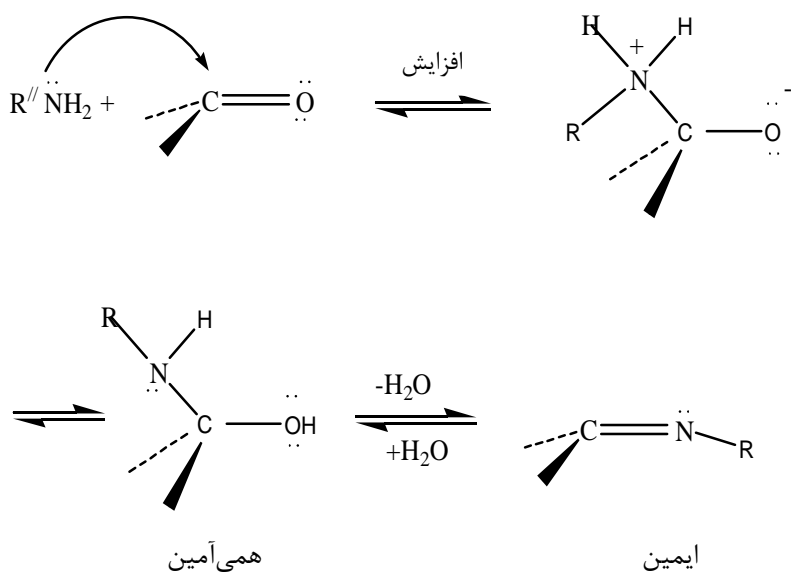
^۴ Unsymmetrical

کربن- نیتروژن تشکیل می‌دهند (واکنش ۱-۱). این عامل ایمن نامیده می‌شود و مشابه نیتروژنی گروه کربونیل است و معمولاً بازده خوبی دارد. واکنش تشکیل ایمنی از نوع تراکمی و برگشت‌پذیر است و شرایط لازم به کار گرفته می‌شود تا تعادل به طرف دلخواه متوجه گردد.



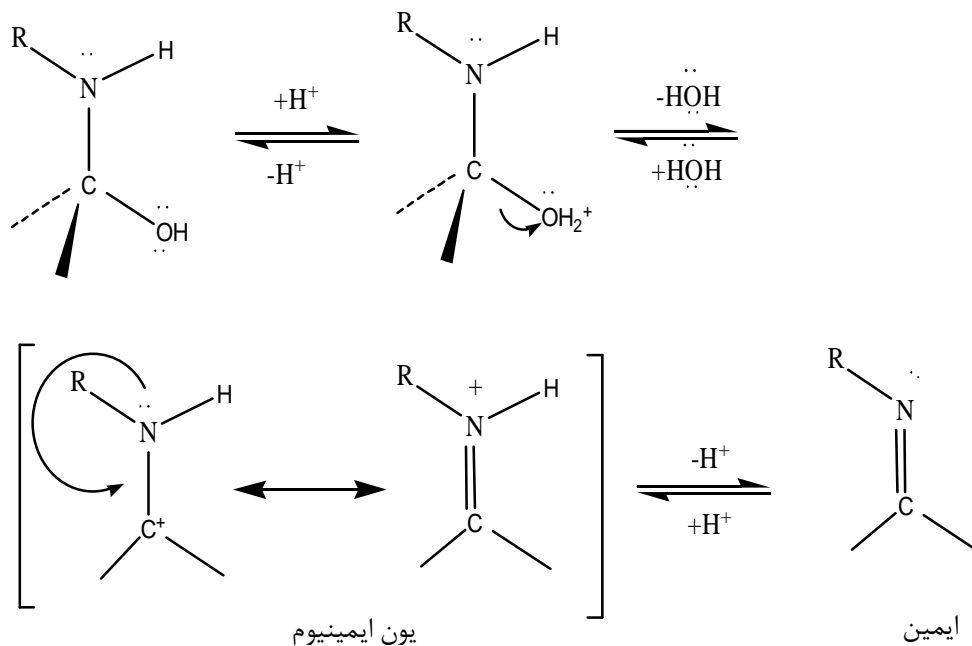
۵-۱- مکانیسم تشکیل بازهای شیف

مکانیسم واکنش تهیه ایمن‌ها در زیر آمده است (واکنش ۲-۱)



(واکنش ۲-۱)

مکانیسم حذف آب از همی‌آمینال با پروتون‌دار شدن گروه هیدروکسی آغاز می‌شود. پروتون‌دار شدن نیتروژن بیشتر بازی، به برگشت واکنش و تشکیل ترکیب کربونیل‌دار منجر می‌گردد. سپس حذف آب و پروتونی زدایی از یون ایمینیوم واسطه صورت می‌گیرد (واکنش ۳-۱).



(واکنش ۱-۳)

۱-۶- روش‌های شناسایی لیگاند و کمپلکس‌های باز شیف

روش‌های معمول شناسایی مانند اندازه‌گیری نقطه ذوب، رنگ، حلالیت در شناسایی اولیه بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. طیف بینی‌های UV-VIS, GC-MASS, IR, CNMR, HNMR و آنالیز عنصری جهت شناسایی نهایی و تعیین ساختار آن‌ها به کار گرفته می‌شوند. طیف بینی EPR برای شناسایی و تعیین ساختار کمپلکس‌های باز شیف دارای الکترون منفرد به کار می‌رود. به عنوان مثال این روش در تعیین ساختار کمپلکس‌های باز شیف $V^{IV}O$ و V^{VO}_2 و $Mn(III)(Salen)$ کمپلکس‌های باز شیف از مس به کار رفته است. همچنین از تکنیک‌های پتانسیومتری و VNMR نیز برای شناسایی کمپلکس‌های باز شیف و آنالیز آن‌ها استفاده شده است. اندازه‌گیری‌های هدایت‌سنجی مغناطیس شیمیایی وابسته به دما، برای تحلیل ساختار کمپلکس‌های باز شیف $Fe(III) Salen$ و همچنین $Fe(III) Saloph$ پل شده با اسیدهای کربوکسیلیک به کار گرفته شده‌اند. بر روی کمپلکس‌های $[Ni(TAA-Sal)(H_2O)]X$ و $[Ni(TAA-acac)(H_2O)]BPh_4$ که

TAA-SaL و TAA-acac بازهای شیف به دست آمده از تریس (۲-آمینواتیل) آمین (TAA) با سالیسیل آلدئید (Sal) و استیل استونات (acac) می‌باشند، اندازه‌گیری‌های مغناطیسی و آنالیزهای حرارتی انجام شده است. مطالعات شیمی فیزیکی برای مشخص کردن تغییرات ساختاری از هشت وجهی به هشت وجهی تغییر شکل یافته استفاده شده است. دمای لازم برای تجزیه کمپلکس از روی منحنی وزن سنجی گرمایی (TGA) آن به دست می‌آید.

روش هدایت‌سنجی برای محلول کمپلکس‌های باز شیف یون‌های کبالت، نیکل، مس و روی در حلال DMSO مورد استفاده قرار گرفته است. روش چرخش نوری برای تعیین ساختار و فعالیت نوری محصولات واکنش کاتالیز شده با کمپلکس‌های باز شیف پالادیم و نیز روش FAB-MASS جهت شناسایی کمپلکس (HL) Cu به کار رفته است. در حال حاضر ساختار کمپلکس‌های باز شیف عناصر واسطه با استفاده از طیف‌سنجی اشعه X مطالعه می‌شود. به عنوان مثال این روش برای تعیین ساختار کریستال‌هایی از کمپلکس‌های باز شیف وانادیوم، مولیبدن و کبالت استفاده شده است.

۱-۷-ویژگی‌های بازهای شیف

۱-۷-۱-ویژگی‌های طیفی بازهای شیف

طیف IR بازهای شیف پیک‌های قوی را در محدوده‌ی $1650-1500\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهند [۲۱، ۲۲]. به طور کلی سه پیک در این ناحیه دیده می‌شود که به ارتعاش‌های $C=C$ و $C=N$ مربوط هستند. در بعضی از موارد شانه‌هایی نیز روی این پیک‌ها وجود دارد. وقتی که گونه‌های چهار دندانه‌ی دی‌آنیونی به فلز کوردینه می‌شوند، فرکانس پیوند (CN) نسبت به لیگاند آزاد به اندازه‌ی $35-15\text{ cm}^{-1}$ به سمت انرژی‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شود [۲۳].

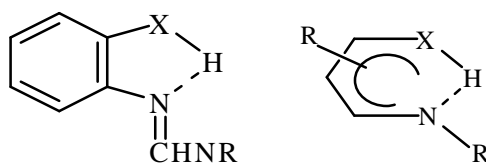
از طیف‌سنجی NMR به طور گسترده برای تعیین ساختار بازهای شیف در محلول استفاده شده است. هم‌چنین مطالعه‌های گسترده‌ای بر روی بازهای شیف مشتق شده از بنزآلدئید و استخلاف‌های آن، بتا-دی‌کتون‌ها، اورتو هیدروکسی استوفنون‌ها و اورتو هیدروکسی استون‌ها انجام یافته است.

این مطالعه‌ها برای به‌دست آوردن اطلاعات در مورد تعادل کتو- انول، ایزومری سیس و آنتی در انواع حلال‌های گوناگون اختصاص یافته‌اند [۲۴].

مطالعه‌های زیادی درباره‌ی طیف‌های CD و ORD این لیگاندها صورت گرفته است. افزون بر این اثر کاتن در ۳۱۵ nm روش خوبی برای تعیین ساختار مطلق ایمین‌ها از نوع ترکیب‌های $R_1R_2CHN=CHC_6H_4OH$ است. مشتق‌هایی با پیکر بندی (S) یک اثر کاتن مثبت را نشان می‌دهند در صورتی‌که پیکر بندی (R) اثر کاتن منفی را نشان می‌دهد [۱۰].

۱-۷-۲- پیوند هیدروژنی

پیوندهای هیدروژنی درون مولکولی بازهای شیف باعث تشکیل حلقه‌های پنج و شش عضوی می‌شود (نگاره‌ی ۲-۱).

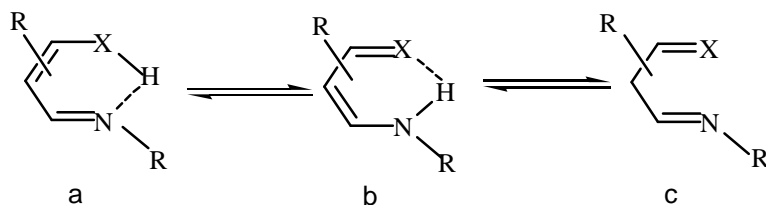


نگاره‌ی (۲-۱) تشکیل حلقه‌های پنج و شش عضوی در بازهای شیف

از آن‌جا که پیوند هیدروژنی به وجود آورنده‌ی حلقه‌های شش عضوی باعث تشکیل شدن حلقه‌ی شبه آروماتیک می‌شود نسبت به پیوند هیدروژنی موجود در حلقه‌های پنج عضوی قوی‌تر است. در طیف IR باز شیف، ارتعاش‌های کششی گروه OH، به صورت نوار پهنی در محدوده‌ی $2300-3400\text{ cm}^{-1}$ دیده می‌شوند. فرکانس‌های ویژه‌ی گروه‌های OH، نقش ارزنده‌ای را در حذف پروتون طی فرایند تشکیل کمپلکس بازی می‌کنند.

۳-۷-۱- تاتومری^۱ در بازهای شیف

به طور کلی بازهای شیف می‌توانند تاتومری داشته باشند. برای نمونه ترکیب باز شیف زیر با سه تاتومر خود در حال تعادل است (نگاره‌ی ۳-۱).

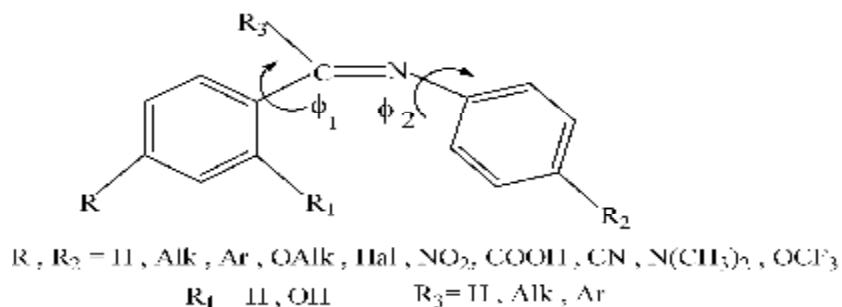


نگاره‌ی (۳-۱) فرم‌های تاتومری بازهای شیف

فرم تاتومری غالب در نگاره‌ی ۳-۱ به میزان زیادی تحت تاثیر حلال قرار می‌گیرد. حلال‌های پروتیک و اپروتیک با ثابت‌های دی‌الکتریک بالا تعادل را به سمت تاتومر کویینونوئید (b) سوق می‌دهند.

۴-۷-۱- شیمی فضایی

کنفورماسیونی که از نظر انرژی برای بازهای شیف مناسب است فرم غیر مسطح است (نگاره‌ی ۴-۱).



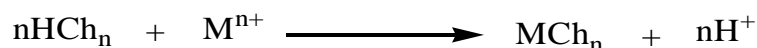
نگاره‌ی (۴-۱) کنفورماسیون یک باز شیف

¹ Tatoumer

استخلاف‌های آریلی روی اتم نیتروژن غیر مسطح هستند و حول محور C-N با زاویه Φ_2 می‌چرخند. درحالی که حلقه‌های آروماتیک بخش آلدئیدی با گروه آزومتین در یک صفحه هستند ($\Phi = 0$). این پیکربندی توسط محاسبه‌های مکانیک کوانتومی پیشنهاد شده و در همه‌ی حالت‌های جامد، محلول و فاز گازی وجود دارد. ماهیت ساختار غیرمسطح باز شیف به هر دو عامل الکترونی و ازدحام فضایی بستگی دارد. برای نمونه استخلاف‌های الکترون کشنده در بخش ایمینی R_2 همانند استخلاف‌های آریل و آلکیل R_3 میزان زاویه Φ_2 را افزایش می‌دهد در حالی که استخلاف‌های الکترون دهنده R_2 باعث کاهش زاویه Φ_2 می‌شوند [۱۱].

۱-۷-۵- آب کافت باز شیف

حساسیت بازهای شیف نسبت به فرایند آب کافت متفاوت است. برای نمونه بیس- استیل استون اتیلن دی ایمین را در آب به‌طور مجدد می‌توان کریستالیزه نمود [۱۲] اما مشتق‌های تترا متیلن آن به علت بازی بودن آمین ناپایدار می‌باشند [۱۳]. حضور اسید می‌تواند واکنش آب کافت را در تعادل هیدرولیز- تشکیل باز شیف پیش ببرد. از آنجایی که با کوردینه شدن باز شیف HCh_n به فلز یون هیدروژن آزاد می‌شود کنترل pH محلول واکنش ضروری است.



بر اساس نوع لیگاند عملکرد کوردینه شدن ممکن است باعث پایداری باز شیف شده و یا این‌که آن را ناپایدار کرده و آب کافت نماید. اغلب با کنترل pH توسط سیستم بافر و یا با افزودن باز ضعیف مانند آمونیاک از فرایند آب کافت جلوگیری می‌شود. برای نمونه از واکنش بیس استیل استون تری متیل دی ایمین با یون مس در حضور مقدار زیادی از آمونیاک فراورده‌ی بیس (۴- آمینو پنتان-۲- ان) مس (II) به دست می‌آید [۱۴].