

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده علوم پایه

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته‌ی شیمی (معدنی)

سنتز و شناسایی لیگاند شیف باز بالقوه ۷ دندانه (N_4O_3) حاوی ۲-
متوکسی فنل و کمپلکس‌های آن توسط اثر تمپلیت در حضور برخی از
یون‌های فلزی $M(II)$ عناصر واسطه

توسط:

سهیلا شاهمرادیان

استاد راهنما:

دکتر حمید گودرزی افشار

استاد مشاور:

دکتر محسن نیکورزم

شهریور ۱۳۹۱

به نام خدا

سنتز و شناسایی لیگاند شیف باز بالقوه ۷ دندانه (N₄O₃) حاوی ۲- متوکسی فنل و کمپلکس های آن توسط اثر تمپلیت در حضور برخی از یون های فلزی M(II) عناصر واسطه

توسط:

سهیلا شاهمرادیان

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته ی:

شیمی (معدنی)

از دانشگاه ایلام

جمهوری اسلامی ایران

در تاریخ ۱۳۹۱/۷/۲۱ توسط هیات وزیران زیر ارزیابی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

دکتر حمید گودرزی افشار، دانشیار گروه شیمی (راهنما و رئیس هیات داوران).....

دکتر محسن نیکورزم، استادیار گروه شیمی (مشاور).....

دکتر مجید رضایی والا، استادیار گروه شیمی دانشگاه صنعتی همدان (داور).....

دکتر آرش قربانی چقامارانی، استادیار گروه شیمی (داور).....

شهریور ۱۳۹۱

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم به پاس زحمات بی دریغشان

و خواهران و برادران عزیزتر از جانم که همواره پشتیبان و حامی من در تمام مراحل بوده اند.

چکیده

سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف بالقوه ۷ دندانه (N_4O_3) حاوی ۲- متوکسی فنل و کمپلکس های آن توسط اثر تمپلیت در حضور برخی از یون های فلزی $M(II)$ عناصر واسطه

توسط:

سهیلا شاهمراذیان

در طول دو دهه ی گذشته کمپلکس های فلزی باز های شیف بعنوان مهمترین لیگاندها در شیمی کئوردیناسیون مورد توجه قرار گرفته اند. لیگاندهای باز شیف شامل استخلافهای مختلف الکترون گیرنده و الکترون دهنده و همچنین اتمهای دهنده متفاوت مانند اکسیژن، نیتروژن و غیره می باشند که همین امر باعث ایجاد ویژگیهایی جالبی در آنها می شود. کمپلکس های آنها به علت پایداری بسیار زیادشان به عنوان مدل های ساختاری مولکولهای زیستی مانند متالوپروتئین ها و متالوآنزیم ها به کار می روند.

در این پایان نامه ابتدا لیگاند بزرگ باز حلقه باز شیف بالقوه ۷ دندانه N_4O_3 تحت واکنش تراکمی و با استفاده از ۲- متوکسی فنل (اورتو وانیلین) و لیگاند ۴ دندانه (N_4) سنتز گردید. سپس توسط اثر تمپلیت یون های فلزات واسطه ($Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}$) کمپلکس های باز شیف- فلز تهیه شدند. لیگاند و کمپلکس های تهیه شده، با استفاده از تکنیک های FT-IR، 1H NMR، ^{13}C NMR و Mass مورد شناسایی قرار گرفته اند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
ط.....	فهرست جدول‌ها.....
ی.....	فهرست شکل‌ها.....
فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای گذشته	
۲.....	۱-۱- لیگاندهای بازشیف.....
۳.....	۲-۱- تاریخچه بازهای شیف.....
۵.....	۳-۱- سنتز کمپلکس‌های باز شیف.....
۵.....	۱-۳-۱- سنتز مستقیم باز شیف و سپس سنتز کمپلکس.....
۵.....	۱-۳-۱-۱- روش رقت بالا.....
۵.....	۱-۳-۱-۲- روش رقت مناسب (پایین).....
۶.....	۲-۳-۱- سنتز باز شیف در حین تشکیل کمپلکس.....
۶.....	۱-۲-۳-۱- تاثیر سینتیکی اثر تمپلیت.....
۶.....	۲-۲-۳-۱- تاثیر ترمودینامیکی اثر تمپلیت.....
۷.....	۴-۱- خصلت بازی بازشیف.....
۸.....	۵-۱- لیگاندهای پلی آمین نیتروژن دار.....
۹.....	۱-۵-۱- لیگاندهای تترا آمین.....
۱۲.....	۲-۵-۱- انواع لیگاندهای باز شیف مشتق شده از تترا آمین‌های سه پایه‌ای.....
۱۵.....	۳-۵-۱- لیگاندهای هفت دندانه (N_7) و (N_4O_3).....
۲۴.....	۶-۱- اهمیت بازشیف.....
۲۵.....	۱-۶-۱- نقش کمپلکس‌های بازشیف به عنوان کاتالیزگر.....
۲۷.....	۲-۶-۱- فعالیت‌های زیستی.....
۲۷.....	۱-۲-۶-۱- فعالیت‌های ضد قارچی.....
۲۷.....	۲-۲-۶-۱- فعالیت‌های ضد ویروسی.....
۲۷.....	۳-۲-۶-۱- فعالیت‌های ضد باکتری.....
۲۸.....	۴-۲-۶-۱- ویژگی ضدسرطانی بازشیف.....
۲۹.....	۳-۶-۱- جذب برگشت پذیر اکسیژن.....

- ۴-۶-۱- کاربردهای تجزیه‌ای لیگاندهای باز شیف ۲۹
- ۷-۱- اورتو وانیلین ۳۰
- ۱-۷-۱- سنتز کمپلکس با استفاده از اورتو وانیلین ۳۰

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲- مواد شیمیایی ۳۷
- ۲-۲- وسایل و تجهیزات ۳۷
- ۳-۲- تهیه لیگاند تتراآمین سه پایه ای ۲،۲'،۳''- تری آمینو دی اتیل پروپیل آمین تترا هیدرو کلرید L (eep) ۳۷
- ۱-۳-۲- تهیه لیگاند ۲،۲'- دی فتالیمیدو دی اتیل آمین (شکل ۲-۱) ۳۷
- ۲-۳-۲- تهیه فتالیمید (شکل ۲-۲) ۳۸
- ۳-۳-۲- تهیه پتاسیم فتالیمید (شکل ۲-۳) ۳۸
- ۴-۳-۲- تهیه N- (۳- برم پروپیل) فتالیمید (شکل ۲-۴) ۳۹
- ۵-۳-۲- تهیه لیگاند ۲،۲'،۳''- تری آمینو دی اتیل پروپیل آمین تترا هیدرو کلرید (L) ۳۹
- ۴-۲- تهیه کمپلکس های بزرگ باز حلقه برخی از فلزات واسطه با لیگاند باز شیف بالقوه هفت دندانه $L^1(N_4O_3)$ مشتق شده از تتراآمین (L) و ۲- هیدروکسی-۳- متوکسی بنزالدهید با روش تمپلیت ۴۰
- ۱-۴-۲- روش کلی تهیه کمپلکس برخی از فلزات با لیگاند تتراآمین L به روش تمپلیت ۴۰
- ۲-۴-۲- تهیه کمپلکس Cd^{2+} با لیگاند L^1 ۴۱
- ۳-۴-۲- تهیه کمپلکس Mn^{2+} با لیگاند L^1 ۴۱
- ۴-۴-۲- تهیه کمپلکس Zn^{2+} با لیگاند L^1 ۴۱
- ۵-۴-۲- تهیه کمپلکس Ni^{2+} با لیگاند L^1 ۴۱

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳- مقدمه ۴۳
- ۲-۳- بررسی سنتز و شناسایی ۲،۲'- دی فتالیمیدو دی اتیل آمین ۴۳
- ۱-۲-۳- بررسی طیف IR ۴۳
- ۲-۲-۳- بررسی طیف 1H NMR ۴۴
- ۳-۲-۳- بررسی طیف ^{13}C NMR ۴۴

فهرست مطالب

۳-۳-۳	بررسی سنتز و شناسایی تتراآمین سه پایه ای ۲،۲'،۳''-تری آمینو دی اتیل پروپیل آمین تترا هیدرو کلرید (eep).....	۴۵
۳-۳-۳-۱	بررسی سنتز N-(۳-برمو پروپیل) فتالیمید.....	۴۵
۳-۳-۱-۱	بررسی طیف $^1\text{H NMR}$	۴۶
۳-۳-۱-۲	بررسی طیف $^{13}\text{C NMR}$	۴۶
۳-۳-۲	بررسی سنتز لیگاند ۲،۲'،۳''-تری فتالیمیدو دی اتیل پروپیل.....	۴۷
۳-۳-۳	بررسی سنتز لیگاند ۲،۲'،۳''-تری آمینو دی اتیل پروپیل آمین تترا هیدرو کلرید.....	۴۷
۳-۳-۱	بررسی طیف IR.....	۴۷
۳-۳-۲	بررسی طیف $^1\text{H NMR}$	۴۷
۳-۳-۳	بررسی طیف $^{13}\text{C NMR}$	۴۸
۳-۴	بررسی سنتز قالبی کمپلکس برخی از فلزات با لیگاند باز شیف بالقوه هفت دندانه L^1 مشتق شده از تتراآمین سه پایه ای متقارن (eep) و ۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید.....	۴۹
۳-۴-۱	بررسی تشکیل کمپلکس Ni^{2+}	۴۹
۳-۴-۱-۱	بررسی طیف IR.....	۴۹
۳-۴-۱-۲	بررسی طیف سنجی جرمی.....	۴۹
۳-۴-۲	بررسی تشکیل کمپلکس Mn^{2+}	۵۰
۳-۴-۲-۱	بررسی طیف IR.....	۵۰
۳-۴-۲-۲	بررسی طیف سنجی جرمی.....	۵۱
۳-۴-۳	بررسی تشکیل کمپلکس Cd^{2+}	۵۲
۳-۴-۳-۱	بررسی طیف IR.....	۵۲
۳-۴-۳-۲	بررسی طیف $^1\text{H NMR}$	۵۲
۳-۴-۳-۳	بررسی طیف $^{13}\text{C NMR}$	۵۳
۳-۴-۳-۴	بررسی طیف سنجی جرمی.....	۵۳
۳-۴-۴	بررسی تشکیل کمپلکس Zn^{2+}	۵۴
۳-۴-۴-۱	بررسی طیف IR.....	۵۴
۳-۴-۴-۲	بررسی طیف $^1\text{H NMR}$	۵۵
۳-۴-۴-۳	بررسی طیف $^{13}\text{C NMR}$	۵۵
۳-۴-۴-۴	بررسی طیف سنجی جرمی.....	۵۵

منابع.....	۵۷
پیوست ها	
طیف ها.....	۶۷
(طیف ۱): طیف IR ترکیب ۲،۲-دی فتالیمیدو دی اتیل آمین.....	۶۸
(طیف ۲): طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۲،۲-دی فتالیمیدو دی اتیل آمین.....	۶۹
(طیف ۳): طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب ۲،۲-دی فتالیمیدو دی اتیل آمین.....	۷۰
(طیف ۴): طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب N-(۳-برمو پروپیل) فتالیمید.....	۷۱
(طیف ۵): طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب N-(۳-برمو پروپیل) فتالیمید.....	۷۲
(طیف ۶): طیف IR ترکیب ۲،۲،۳-تری فتالیمیدو دی اتیل پروپیل آمین تترا هیدرو کلرید.....	۷۳
(طیف ۷): طیف IR ترکیب ۲،۲،۳-تری آمینو دی اتیل پروپیل آمین تترا هیدرو کلرید.....	۷۴
(طیف ۸): طیف $^1\text{HNMR}$ ترکیب ۲،۲،۳-تری آمینو دی اتیل پروپیل آمین تترا هیدرو کلرید.....	۷۵
(طیف ۹): طیف $^{13}\text{CNMR}$ ترکیب ۲،۲،۳-تری آمینو دی اتیل پروپیل آمین تترا هیدرو کلرید.....	۷۶
(طیف ۱۰): طیف IR کمپلکس $[\text{NiL}]^{2+}$	۷۷
(طیف ۱۱): طیف MASS کمپلکس $[\text{NiL}]^{2+}$	۷۸
(طیف ۱۲): طیف IR کمپلکس $[\text{MnL}]^{2+}$	۷۹
(طیف ۱۳): طیف MASS کمپلکس $[\text{MnL}]^{2+}$	۸۰
(طیف ۱۴): طیف IR کمپلکس $[\text{CdL}]^{2+}$	۸۱
(طیف ۱۵): طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{CdL}]^{2+}$	۸۲
(طیف ۱۶): طیف $^{13}\text{CNMR}$ کمپلکس $[\text{CdL}]^{2+}$	۸۳
(طیف ۱۷): طیف MASS کمپلکس $[\text{CdL}]^{2+}$	۸۴
(طیف ۱۸): طیف IR کمپلکس $[\text{ZnL}]^{2+}$	۸۵
(طیف ۱۹): طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس $[\text{ZnL}]^{2+}$	۸۶
(طیف ۲۰): طیف MASS کمپلکس $[\text{ZnL}]^{2+}$	۸۷

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴۴.....	جدول (۱-۳) نتایج طیفی $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲،۲- دی فتالیمیدو دی اتیل آمین
۴۵.....	جدول (۲-۳) نتایج طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۲،۲- دی فتالیمیدو دی اتیل آمین
۴۶.....	جدول (۳-۳) نتایج طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب N-(۳- برم پروپیل) فتالیمید
۴۶.....	جدول (۴-۳) نتایج طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب N-(۳- برم پروپیل) فتالیمید
۴۶.....	جدول (۵-۳) نتایج طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب ۲،۲،۳- تری آمینو دی اتیل پروپیل آمین تترا
۴۸.....	هیدرو کلرید
۴۸.....	جدول (۶-۳) نتایج طیف $^{13}\text{C NMR}$ ترکیب ۲،۲،۳- تری آمینو دی اتیل پروپیل آمین تترا
۴۸.....	هیدرو کلرید
۴۹.....	جدول (۷-۳) نتایج طیفی جرمی کمپلکس $[\text{NiL}]^{2+}$
۵۱.....	جدول (۸-۳) نتایج طیفی جرمی کمپلکس $[\text{MnL}]^{2+}$
۵۳.....	جدول (۹-۳) نتایج مربوط به طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{CdL}^1]^{2+}$
۵۳.....	جدول (۱۰-۳) نتایج مربوط به طیف $^{13}\text{C NMR}$ کمپلکس $[\text{CdL}^1]^{2+}$
۵۴.....	جدول (۱۱-۳) نتایج طیفی جرمی کمپلکس $[\text{CdL}]^{2+}$
۵۵.....	جدول (۱۲-۳) نتایج مربوط به طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس $[\text{ZnL}^1]^{2+}$
۵۶.....	جدول (۱۳-۳) نتایج طیفی جرمی کمپلکس $[\text{ZnL}]^{2+}$

صفحه	عنوان
۲	شکل (۱-۱) روش تهیه ایمین (باز شیف).....
۲	شکل (۲-۱) واکنش کلی تولید باز شیف.....
۴	شکل (۳-۱) ساختار اولین کمپلکس باز شیف سنتز شده بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II).....
۷	شکل (۴-۱) تاثیر ترمودینامیکی اثر تمپلیت.....
۸	شکل (۵-۱) خصلت بازی باز شیف ها.....
۱۰	شکل (۶-۱) تترا آمین خطی متقارن.....
۱۰	شکل (۷-۱) تترا آمین خطی متقارن که به طور طبیعی یافت می شود.....
۱۰	شکل (۸-۱) تترا آمین های خطی غیرمتقارن.....
۱۱	شکل (۹-۱) تعدادی از لیگاندهای تترا آمین سه پایه.....
۱۲	شکل (۱۰-۱) تعدادی از لیگاندهای تترا آمین رسوب دهنده فلزات.....
۱۳	شکل (۱۱-۱) کمپلکسهای باز شیف حاصل از ایمیدازول سه پایه.....
۱۳	شکل (۱۲-۱) لیگاندهای باز شیف حاوی حلقه ایمیدازول که بعنوان کاتالیز سوپراکسید بکار می روند.....
۱۴	شکل (۱۳-۱) کمپلکس های جدیدی از تترا آمین های سه پایه طبیعی Me_6TREN
۱۵	شکل (۱۴-۱) لیگاندهای باز شیف بالقوه هفت دندانه حاصل از ایمیدازول کربوکسالدید.....
۱۵	شکل (۱۵-۱) لیگاندهای باز شیف بالقوه هفت دندانه حاوی اتم های دهنده اکسیژن باردار.....
۱۶	شکل (۱۶-۱) لیگاندهای باز شیف بالقوه هفت دندانه حاوی حلقه پیرولی.....
۱۶	شکل (۱۷-۱) لیگاندهای باز شیف بالقوه هفت دندانه حاوی اتم های دهنده نیتروژن خنثی.....
۱۶	شکل (۱۸-۱) لیگاندهای باز شیف بالقوه هفت دندانه حاوی اتم های دهنده اکسیژن و گوگرد خنثی.....
۱۸	شکل (۱۹-۱) لیگاندهای هفت دندانه ای سه پایه $(H_3trensals)$
۱۸	شکل (۲۰-۱) لیگاندهای باز شیف (N_4O_3) هفت دندانه ای سه پایه ای متقارن $(H_3trensals)$ و کمپلکس هفت دندانه ای حاصل از آن بالانتانیدها.....

فهرست مطالب

- شکل (۱-۲۱) کمپلکس هفت دندانہ ای N_4O_3 شامل tren و سالیسیل آلدهید ۱۹
- شکل (۱-۲۲) کمپلکس هفت دندانہ N_7 شامل سه گروه ایمیدازول ۱۹
- شکل (۱-۲۳) لیگاند شیف باز سه پایه نامتقارن N_7 کمپلکس Cd^{2+} حاصل از ppe ۲۰
- شکل (۱-۲۴) لیگاند هفت دندانہ ایتريم (III) و اوروپيوم (III) ۲۰
- شکل (۱-۲۵) کمپلکس شیف باز N_4O_3 دیگری از لاتنانیدها حاصل از tren ۲۰
- شکل (۱-۲۶) کمپلکس باز شیف بالقوه هفت دندانہ حاصل از هگزا آمین شاخه دار ۲۱
- شکل (۱-۲۷) ساختار کمپلکس های حاصل از لیگاند های فنول-آمین ۲۲
- شکل (۱-۲۸) کمپلکس دوهسته ای دیمیر $[Ln(L)]_2$ ۲۲
- شکل (۱-۲۹) لیگاند باز شیف سه پایه دارای گروه حجیم در موقعیت متا حلقه بنزنی ۲۳
- شکل (۱-۳۰) لیگاند باز شیف سه پایه ای دو هسته ای ۲۳
- شکل (۱-۳۱) لیگاندهای هفت دندانہ سه پایه ای با بازوهای طویل ۲۴
- شکل (۱-۳۲) باز شیف های نوع سالن ۲۵
- شکل (۱-۳۳) تهیهی کمپلکس های آهن (III) و کبالت (II) ۲۵
- شکل (۱-۳۴) لیگاندهای بازشیف که با نیکل (II) خاصیت کاتالیزگری دارند ۲۶
- شکل (۱-۳۵) تهیه سیکلو هگزن از او ۱-۲ - دی برموسیلکوهگزان ۲۶
- شکل (۱-۳۷) کمپلکس باز شیف حاصل از اورتو وانیلین آنیلین های با استخلافهای متفاوت ۳۱
- شکل (۱-۳۹) لیگاند باز شیف حاصل از اورتو وانیلین و پاراکلرو آنیلین ۳۳
- شکل (۱-۴۰) کمپلکس باز شیف حاصل از اورتو وانیلین ۳۳
- شکل (۱-۴۱) کمپلکس باز شیف حاصل از اورتو وانیلین و ۴-(تیوفن-۳-یل)- آنیلین ۳۴
- شکل (۲-۱) لیگاند ۲،۲' - دی فتالیمیدو دی اتیل آمین ۳۷
- شکل (۲-۲) فتالیمید ۳۸
- شکل (۲-۳) پتاسیم فتالیمید ۳۸
- شکل (۲-۴) N-(۳-برمو پروپیل) فتالیمید ۳۹
- شکل (۲-۵) لیگاند ۲،۲'،۳''' - تری فتالیمیدو دی اتیل پروپیل ۴۰
- شکل (۲-۶) لیگاند ۲،۲'،۳''' - تری آمینو دی اتیل پروپیل آمین تترا هیدرو کلرید (L) ۴۰
- شکل (۲-۶) لیگاند باز شیف بالقوه هفت دندانہ (N_4O_3) مشتق شده از تترا آمین (L) و ۲- متوکسی فنل (L^1) ۴۱
- شکل (۳-۱) ساختار ترکیب ۲،۲' - دی فتالیمیدو دی اتیل آمین ۴۳

فهرست مطالب

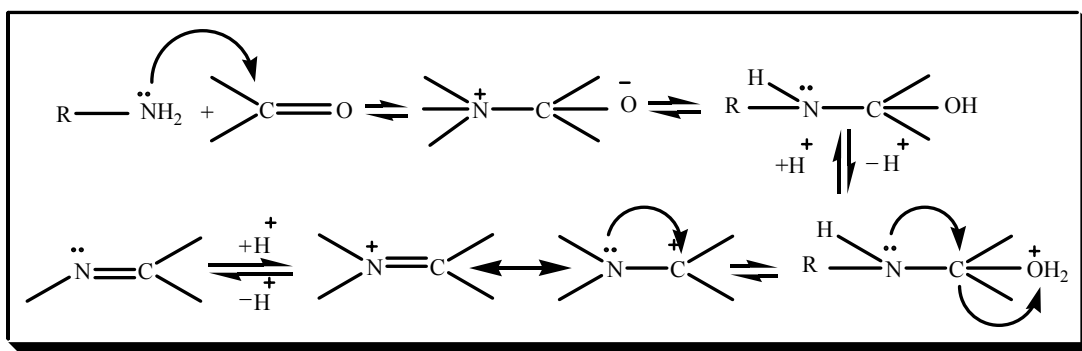
- شکل (۲-۳) N-(۳-برمو پروپیل) فتالیمید ۴۵
- شکل (۳-۳) لیگاند ۲،۲'،۳''-تری آمینو دی اتیل پروپیل آمین تترا هیدروکلرید ۴۷
- شکل (۴-۳) مقاطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[\text{NiL}]^{2+}$ ۵۰
- شکل (۵-۳) مقاطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[\text{MnL}]^{2+}$ ۵۲
- شکل (۶-۳) مقاطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[\text{CdL}]^{2+}$ ۵۴
- شکل (۷-۳) مقاطعات مرتبط با طیف جرمی کمپلکس $[\text{ZnL}]^{2+}$ ۵۶

فصل اول

مقدمه و مروری بر کارهای گذشته

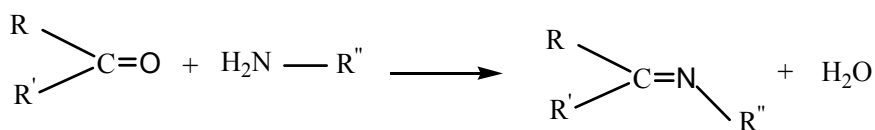
۱-۱- لیگاندهای بازشیف

از واکنش تراکمی بین یک ترکیب دارای گروه کربونیل که معمولاً آلدهیدها و یا کتون‌های ساده و استخلاف شده می‌باشد با آمین‌های نوع اول، ترکیب‌های ایمینی^۱ حاصل می‌شود که بازشیف^۲ نامیده می‌شوند. که از طریق جفت الکترون‌های تنهای نیتروژون با یون‌های فلزی پیوند برقرار می‌کنند، و در حضور گروه‌های عاملی مناسبی مانند (OH- یا NH-) در نزدیکی گروه آزومتین (-RC=N-)، به عنوان لیگاندهای کی لیت کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند. مکانیزم تراکمی ترکیبات کربونیل با آمین‌ها در (شکل ۱-۱) نشان داده شده است [۱].



(شکل ۱-۱) روش تهیه ایمین (بازشیف)

از آن جهت این ترکیبات بازشیف نامیده می‌شوند که اولین مطالعات بر روی این ترکیبات توسط پروفیسور هوگو شیف^۳ صورت پذیرفت [۲]. واکنش کلی تهیه یک بازشیف در (شکل ۱-۲) نشان داده شده است.



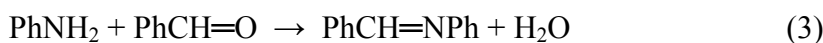
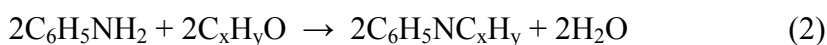
(شکل ۱-۲) واکنش کلی تولید بازشیف

1- Imine
2- Schiff Base
3- Hugo Schiff

بازهای شیف یا ایمین‌ها گستره وسیعی از ترکیبات ارزشمند شیمی آلی هستند. یکی از مهم‌ترین کاربردهای ترکیبات باز شیف استفاده از آنها به عنوان لیگاند باز شیف است. لیگاندهای باز شیف به عنوان لیگاندهای ممتاز مطرح شده‌اند، زیرا شرایط را برای ترکیب شدن آلدهیدها و ایمین‌ها آسان می‌کنند. لیگاندهای باز شیف به راحتی با یونهای فلزات واسطه کوئوردینه می‌شوند و کمپلکس‌های پایداری تشکیل می‌دهند. هر فلز واسطه‌ی کوئوردینه شده خواص مخصوص به خود را دارد و برای هدفی به یک لیگاند باز شیف کوئوردینه می‌شود. چنانچه لیگاندهای به کار رفته از انعطاف بالایی برخوردار باشد کلیه‌ی اتم‌های دارای زوج الکترون موجود در ساختار لیگاند با فلز کوئوردینه می‌شوند.

۱-۲- تاریخچه بازهای شیف

کمپلکس‌های بازشیف بیش از صد سال است که شناخته شده‌اند. اولین بار در سال ۱۸۴۰ یورگنسن^۴ و همکارانش محصول بلوری سبز تیره را، از واکنش مس (II) استات، سالیسیل آلدهید و آمین جدا کردند (شکل ۱-۳) [۳]. در سال ۱۸۶۱ شیف با استفاده از مشتقات سالیسیل آلدهید گونه‌های دیگری از این ترکیبات را سنتز نمود. وی استوکیومتری دو به یک را پایه گذاری کرد و روش تهیه‌ی طبقه بندی شده‌ای برای سنتز این مولکول‌ها و کمپلکس‌های آنها ارائه داد. شیف با مطالعه واکنش آنیلین‌ها با آلدهیدها (مثل استالدهید، والرآلدهید، سینامالدهید و بنزآلدهید) در سال ۱۸۶۴ میلادی به وجود ایمین‌ها پی برد و اولین مقاله او در زمینه بازهای شیف با عنوان "سری جدید بازهای آلی" به چاپ رسید [۴]. شیف تشکیل ایمین‌ها را به صورت ساده، طبق مطالعات زیر نشان داد:

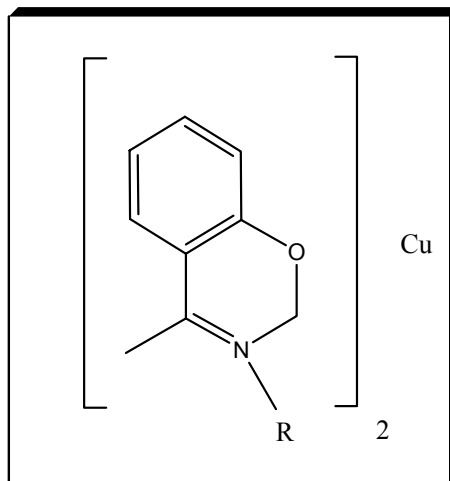


در سال ۱۸۶۶ میلادی تست فوشین را برای آلدهیدها طراحی کرد که هنوز مورد استفاده قرار می‌گیرد. سنتز ایمین‌ها در سال ۱۸۶۶ میلادی مورد بحث و با عنوان بازها در کتاب مرجع ککوله طبقه‌بندی شد. این تحول بزرگ موجب شد تا نام بازهای شیف بر این ترکیبات گذارده شود.

4- Jorgensen

فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای گذشته

دلپین⁵ در ۱۸۹۹ از واکنش استات فلز، سالیسیل آلدهید و آمین نوع اول، نوع جدیدی از کمپلکس های فلزی تهیه کرد و نسبت استوکیومتری دو به یک لیگاند به فلز را در آنها نشان داد.



شکل (۱-۳) ساختار اولین کمپلکس باز شیف سنتز شده بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II)

اگرچه بازهای شیف اولین بار توسط پروفیسور H. Schiff در دهه ۱۸۶۰ گزارش شده است ولی روند روبه رشد این شاخه از دهه ۱۹۵۰ آغاز گردید. فیفر⁶ و همکارانش مطالعه سیستماتیک کمپلکس های باز شیف را در دهه ۱۹۴۰-۱۹۳۰ مورد بررسی قرار دادند و نقش یون فلزی را مورد توجه قرار دادند [۵]. اینکورن^۷ و لتیف^۸ خود تراکمی ارتو آمینو بنز آلدهید را در حضور یون های دو ظرفیتی فلزات واسطه مورد مطالعه قرار دادند، اما آنها قادر به جداسازی و شناسایی کمپلکس های ماکروسیکل درون مخلوط واکنش نبودند [۶]. بنابراین اهمیت یون فلزی در سنتز این گونه ترکیبات مورد توجه قرار گرفت و منجر به جمع آوری اطلاعات کیفی در این زمینه شد. اولین مثال در این زمینه سنتز تمپلیتی^۹ بود که توسط بوش^{۱۰} انجام شد [۷]. در طی دهه گذشته چندین کتاب و مقاله درباره بازهای شیف و کمپلکس های آنها منتشر شده که نشان دهنده اهمیت زیاد این ترکیبات است [۸-۹].

- 5- Delpine
- 6- Pfeiffer
- 7 - Einhorn
- 8- Latif
- 9- Template
- 10- Busch

۳-۱- سنتز کمپلکس‌های باز شیف

- کمپلکس‌های باز شیف، اغلب به صورت بازروانی در یک حلال آلی با نقطه ی جوش نسبتاً پایین و فرار تهیه می شوند. دو مسیر کلی برای سنتز کمپلکس‌های باز شیف وجود دارد:
- ۱- سنتز لیگاند به صورت مجزا، سپس تهیه کمپلکس باز شیف با حضور یون فلزی.
 - ۲- سنتز کمپلکس از طریق الگوبرداری در حضور یون فلزی.

۱-۳-۱- سنتز مستقیم باز شیف و سپس سنتز کمپلکس

در این روش لیگاند باز شیف در غیاب فلز سنتز می شود و سپس کمپلکس‌های آن با یون‌های فلزی مناسب تهیه می شود. از مزایای این روش می توان به امکان خالص سازی لیگاند که در مقایسه با کمپلکس بسیار راحت تر صورت می گیرد و شناسایی لیگاند با روش‌های مختلف به ویژه طیف سنجی اشاره کرد، همچنین طیف‌های به دست آمده از لیگاند آزاد برای تفسیر طیف‌های کمپلکس‌های حاصل از آن بسیار مفید می باشد. این روش به دو زیر شاخه تقسیم می شود:

- ۱- روش رقت بی نهایت و ۲- روش رقت مناسب (پایین).

۱-۳-۱-۱- روش رقت بالا

غلظت‌های هم مولاری از دو واکنشگر را در حجم نسبتاً بالایی از حلال حل می کنند. در این روش وقوع واکنش‌های جانبی کم است زیرا با کاهش غلظت احتمال برخورد مولکول با مولکول دیگر کاهش می یابد، مکانیسم حلقوی شدن را بدین صورت توجیه می کنند که پس از اینکه یک سر مولکول مثلاً آمین با یک سر آلدئید متراکم شد یک واسطه ایجاد می شود که دو سر آزاد دارد احتمال اینکه یکی از این دو سر و یا هر دو با مولکولی دیگر متراکم شوند وجود دارد اما چون رقت بی نهایت است بیشترین احتمال تراکم دو سر خود ترکیب واسطه است، چنانچه رقت پایین باشد دو سر واسطه با مولکول‌های دیگری متراکم شده و پلیمریزاسیون و دیگر واکنش‌های جانبی انجام می گیرد [۱۰].

۱-۳-۱-۲- روش رقت مناسب (پایین)

بعضی از واکنشگرها با داشتن ساختار ویژه ای می توانند حلقوی شدن را در رقت مناسبی انجام دهند، در این گونه از لیگاندها احتیاج به حلال زیاد و زمان طولانی برای انجام واکنش نیست. در این روش یکی (یا بیشتر) از واکنشگرها دارای ساختار نسبتاً صلب می باشد و به واکنشگر از نظر جهت گیری فضایی کمک می کند تا واکنش حلقوی شدن را راحت تر انجام دهد [۱۱].

۱-۳-۲- سنتز باز شیف در حین تشکیل کمپلکس^{۱۱}

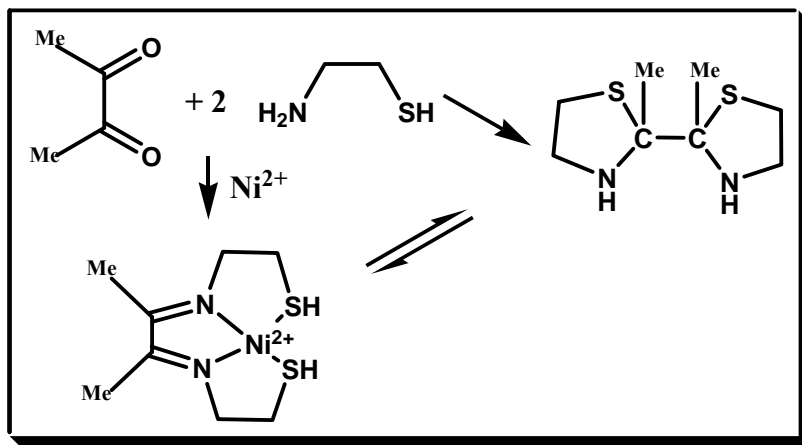
در این روش تشکیل باز شیف و سنتز کمپلکس های آن با یون فلزی به طور همزمان صورت می گیرد به همین جهت این روش را تمپلیت می نامند. در این روش فلز با کئوردینه شدن به اتم های دهنده سبب تشکیل حدواسط هایی با ساختار مورد نظر برای تشکیل کمپلکس می شود. راندمان بالا، دستیابی مستقیم به کمپلکس های فلزی مورد نظر و شرایط ملایم واکنش از مزایای این روش است. سنتز کمپلکس ها از طریق الگوبرداری، روش مناسبی برای تهیه ی کمپلکس های باز شیف نامتقارن است. نقش یون فلزی در تهیه باز شیف را می توان به دو اثر مربوط دانست:

۱-۳-۲-۱- تاثیر سینتیکی اثر تمپلیت

وقتی که یون فلز واکنش دهنده ها را طوری سازماندهی می کند که محصول مورد نظر با راندمانی بیشتر از موقعی که فلز حضور ندارد تشکیل می شود، می توان از یک مکانسیم سینتیکی جهت دهی فضایی صحبت کرد که تاثیر سینتیکی اثر تمپلیت نامیده می شود [۱۲].

۱-۳-۲-۲- تاثیر ترمودینامیکی اثر تمپلیت

اگر یون فلزی باز شیف را به وسیله تشکیل کمپلکس با آن از مخلوط واکنش آمین و آلدهید جدا کند، تعادل به سمت محصولات جابه جا خواهد شد و تشکیل کمپلکس با راندمان بیشتری صورت می گیرد. در این مورد یک اثر تمپلیت ترمودینامیکی حاکم است. مثالی از این اثر در (شکل ۱-۴) دیده می شود که در حضور یون Ni^{2+} کمپلکس بزرگ حلقه با بازده ۷۰٪ تشکیل می شود.



شکل (۴-۱) تاثیر ترمودینامیکی اثر تمپلیت

نکته مهمی که در روش تمپلیت باید به آن توجه کرد اندازه یون فلزی به کار رفته می باشد. اهمیت اندازه یون فلزی تا حدی می باشد که گاهی با واکنش دهنده های یکسان ولی یون های فلزی با اندازه های متفاوت کمپلکس هایی با ساختار کاملا متفاوت به دست می آید. این روش معمولا برای سنتز کمپلکس های بزرگ حلقه ای^{۱۲} مناسب تر می باشد. علت این امر پلیمر شدن مواد واکنش دهنده در غیاب یون فلزی می باشد. اگر چه کمپلکس های باز شیف فوق را در محلول های بسیار رقیق می توان تهیه کرد ولی راندمان این واکنش ها معمولا پایین بوده یا نیاز به زمان نسبتا طولانی دارند. البته مواردی را می توان در مراجع پیدا کرد که بدون حضور یون فلز، ابتدا بزرگ حلقه با راندمان نسبتا بالا تهیه شده و سپس کمپلکس مورد نظر سنتز گردیده است. از طرف دیگر برخی کمپلکس های بزرگ حلقه نیز در حضور یون فلزی تهیه شده اند که تهیه لیگاندهای آنها بدون حضور یون فلزی هرگز گزارش نشده است [۱۴ و ۱۳].

۱-۴- خصلت بازی بازشیف

داشتن جفت الکترون روی اتم نیتروژن و ویژگی الکترون دهنده گی پیوند دوگانه ترکیب ها شامل گروه آزومتین می تواند سبب خصلت بازی این ترکیب ها شود. این پدیده با پذیرفتن پروتون از اسید برونشند- لوری^{۱۳} و تشکیل پیوند با یک گروه شامل هیدروژن که به صورت مستقیم با اتم نیتروژن یا اکسیژن پیوند داده شده، نشان داده می شود و هم چنین با دادن یک جفت الکترون به اتم فلز در تشکیل ترکیب های کوئوردیناسیونی به عنوان باز لوئیس می تواند عمل کند (شکل ۱-۵).

12- Macrocycle

13- Bronsted and laury