بسم الله الرحمن الرحیم

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان‌نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی

از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش شیمی معدنی

سنتز و شناسایی باز شیف دو دندانه‌ی جدید و کمپلکس‌های نیکل، پالادیم و وانادیل آن شامل اتم‌های دهنده‌ی NS

توسط:

مهری هاشمی بقا

استاد راهنما :

دکتر بیتا شفاعتیان

استاد مشاور:

دکتر احمد سلیمان‌پور

شهریورماه ۱۳۹۲

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان‌نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی

از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

گرایش شیمی معدنی

سنتز و شناسایی باز شیف دو دندانه‌ی جدید و کمپلکس‌های نیکل، پالادیم و وانادیل آن شامل اتم‌های دهنده‌ی NS

توسط:

مهری هاشمی بقا

استاد راهنما :

دکتر بیتا شفاعتیان

استاد مشاور:

دکتر احمد سلیمان‌پور

شهریورماه ۱۳۹۲

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به:

پیشگاه آقا امام زمان

و روح پاک پدر بزرگوارم که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی ایستادگی را تجربه کنم

و مادرم به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودش

سپاس خدای را که هر چه دارم از اوست

سپاس شایان نثار ایزد منان که توفیق را رفیق راهم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم

همچنین از زحمات سرکار خانم دکتر بیتا شفاعتیان که با صبوری مرا در انجام این پروژه یاری نمودند تشکر و قدردانی می نمایم واز جناب آقای دکتر احمد سلیمان پور که زحمت مشاوره من را بر عهده گرفتند و جناب آقایان دکتر گریوانی و دکتر ملک زاده اساتید محترمی که داوری این پایان نامه را بر عهده گرفتند و جناب آقای دکتر بهنیا فر نماینده محترم، تحصیلات تکمیلی کمال تشکر را دارم

و در پایان از زحمات خانواده خوبم و دوستان عزیزم و سایر کسانی که در تدوین این تحقیق مرا یاری نمودند تشکرم واز خداوند منان سعادت و سلامت ایشان را خواستارم.

چکیده

سنتز و شناسایی باز شیف دو دندانه‌ی جدید و کمپلکس‌های نیکل، پالادیم و وانادیل آن شامل اتم‌های دهنده‌ی NS

به‌وسیله‌ی:

مهری هاشمی بقا

در این تحقیق یک لیگاند باز شیف دو دندانه‌ی نامتقارن جدید از تراکم فروسن کربوکسی آلدئید با ۲-آمینو اتان تیول با نسبت استوکیومتری ۱:۱ سنتز شد. کمپلکس‌های باز شیف تک هسته‌ای از واکنش بین لیگاند باز شیف دو دندانه‌ی NS با نیکل(II) کلرید، پالادیم(II) کلرید و وانادیل(II) استیل استونات با نسبت‌های مولی ۱:۱ سنتز شد. در این کمپلکس‌ها لیگاند از طریق اتم‌های نیتروژن ایمینی و گوگرد تیولی به فلز کوئوردینه می‌شود. این کمپلکس‌ها شامل اتم‌های سولفور پل شونده هستند. این کمپلکس‌ها دارای استوکیومتری ۱:۱ هستند و داده‌های هدایت مولی نشان داد الکترولیت می‌باشند. این کمپلکس‌های فلزی شکل هندسی اکتاهدرال، ترا هدرال و هرم مربع القاعده را نشان دادند. مطالعات آنالیز حرارتی سه مرحله تجزیه را نشان داد و مطالعات الکتروشیمیایی نشان داد که کمپلکس‌ها می‌توانند به گونه‌های مختلف اکسید و احیا شوند. این باز شیف جدید و کمپلکس‌های آن توسط روش‌های IR، ^{1}H NMR، UV-Vis، آنالیز عنصری، فلورسانس، هدایت سنجی شناسایی شدند.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه.....۱

۱-۱- بازهای شیف ۲

۱-۱-۱- تاریخچه‌ی بازهای شیف ۲

۱-۱-۲- مکانیسم تشکیل بازهای شیف ۳

۱-۱-۳- کاربردهای بازهای شیف ۵

۱-۱-۴- تقارن در لیگاندهای بازهای شیف ۷

۱-۱-۵- فعالیت بیولوژیکی بازهای شیف ۸

۱-۱-۶- دسته بندی انواع مختلف لیگاندهای باز شیف ۹

۱-۱-۶-۱- بازهای شیف پلیمری ۹

۱-۱- ۶-۲-بازهای شیف چند دندانه.....۱۰

۱-۱-۶-۲-۱- بازهای شیف دو دندانه.....۱۱

۱-۱-۶-۲-۲- بازهای شیف سه دندانه.....۱۱

۱-۱-۶-۲-۳- بازهای شیف چهار دندانه.....۱۲

۱-۱-۶-۲-۴- بازهای شیف پنج دندانه و شش دندانه.....۱۲

۱-۱-۶-۲-۵- بازهای شیف درشت حلقه.....۱۳

۱-۱-۶-۲-۶- نامگذاری اختصاری ترکیبات باز شیف.....۱۳

۱-۱-۷- طیف بینی ترکیبات باز شیف و کمپلکس‌های آن.....۱۴

۱-۲- کمپلکس‌ها ۱۵

۱-۲-۱- بازهای شیف به عنوان لیگاند در تشکیل کمپلکس ۱۵

۱-۲-۲- معرفی کمپلکس‌های باز شیف ۱۶

۱-۲-۳- کاربردهای کمپلکس‌های باز شیف ۱۷

۱-۲-۴- کمپلکس‌های باز شیف به عنوان کاتالیزور واکنش‌های اکسایشی ۱۸
۱-۲-۵- وانادیم ۱۹
۱-۲-۵- ۱- مشخصات ۱۹
۱-۲-۵-۲- تاریخچه ۱۹
۱-۲-۵-۳- ایزوتوپ‌های وانادیم ۲۰
۱-۲-۵-۴- حالت‌های اکسایشی و هیدریدی مختلف وانادیم ۲۰
۱-۲-۵-۵- شیمی وانادیم ۲۰
۱-۲-۵-۶- کاربرد بیوشیمیایی اکسو وانادیم(IV) ۲۲
۱-۲-۵-۷- کمپلکس‌های باز شیف وانادیم ۲۳
۱-۲-۵-۸- کاربردهای وانادیم ۲۴
۱-۲-۶- نیکل ۲۴
۱-۲-۶-۱- کمپلکس‌های نیکل ۲۶
۱-۲-۶-۲- کاربردهای نیکل ۲۶
۱-۲-۷- پالادیم ۲۷
۱-۲-۷-۱- تاریخچه‌ی پالادیم ۲۷
۱-۲-۷-۲- پیدایش پالادیم ۲۷
۱-۲-۷-۳- خصوصیات پالادیم ۲۸
۱-۲-۷-۴- کاربردها ۲۹
۱-۲-۷-۵- اثرات پالادیم روی سلامتی ۲۹
۱-۲-۷-۶- پالادیم به عنوان مرکز نرم فلزی ۳۰
فصل دوم: تجربی ۳۱
۲-۱- منابع مواد شیمیایی ۳۲
۲-۲- تکنیک‌ها و روش‌ها ۳۲

۲-۲-۱- تکنیک طیف سنجی FT-IR ۳۲
۲-۲-۲- تکنیک طیف سنجی رزونانسی مغناطیسی پروتون ^{1}H NMR ۳۲
۲-۲-۳- اندازه‌گیری نقطه ذوب ۳۳
۲-۲-۴- آنالیز عنصری ۳۳
۲-۲-۵- طیف سنجی مرئی- ماوراء بنفش ۳۳
۲-۲-۶- طیف سنجی فلورسانس ۳۳
۲-۲-۷- مطالعات ولتامتری چرخه‌ای (CV) ۳۳
۲-۲-۸- مطالعات مغناطیس پذیری(ترازوی گای) ۳۴
۲-۲-۹- مطالعات آنالیز حرارتی (TGA) ۳۴
۲-۲-۱۰- لیگاند باز شیف دو دندانه‌ی NS ۳۴
۲-۲-۱۰-۱- سنتز لیگاند باز شیف دو دندانه‌ی NS، ۳۴
۲-۲-۱۰-۲- سنتز کمپلکس باز شیف نیکل با نسبت استوکیومتری ۱:۱ ..... ۳۵
۲-۲-۱۰-۳- سنتز کمپلکس باز شیف پالادیم با نسبت استوکیومتری ۱:۱ ..... ۳۵
۲-۲-۱۰-۴- سنتز کمپلکس باز شیف وانادیل با نسبت استوکیومتری ۱:۱ ..... ۳۶
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری ۳۸
۳-۱-۱- سنتز و شناسایی باز شیف دو دندانه‌ی NS، (HL) ۳۹
۳-۱-۲- طیف FT-IR لیگاند دو دندانه‌ی NS، (HL) ۳۹
۳-۱-۳- طیف ^{1}H NMR باز شیف دو دندانه‌ی NS، (HL) ۴۰
۳-۱-۴- طیف الکترونی باز شیف دو دندانه‌ی NS، (HL) ۴۲
۳-۱-۵- اندازه‌گیری هدایت مولی باز شیف دو دندانه‌ی NS، (HL) ۴۶
۳-۱-۶- آنالیز عنصری باز شیف دو دندانه‌ی NS، (HL) ۴۶
۳-۱-۷- مطالعه‌ی طیف فلورسانس باز شیف دو دندانه‌ی NS، (HL) ۴۷
۳-۱-۸-۱- مطالعات الکتروشیمیایی لیگاند باز شیف دو دندانه‌ی NS (پروسه‌ی اکسید) ۴۹

۳-۱-۸-۲- مطالعات الکتروشیمیایی لیگاند باز شیف دو دندانه‌ی NS (پروسه‌ی احیا)..... ۴۹

۳-۱-۸-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای فروسن کربوکسی آلدئید (پروسه‌ی اکسید)..... ۵۳

۳-۱-۸-۴- ولتاموگرام چرخه‌ای فروسن کربوکسی آلدئید (پروسه‌ی احیا)..... ۵۳

۳-۲-۱- سنتز و شناسایی کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۵۵

۳-۲-۱-۱- طیف FT-IR کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS ۵۵

۳-۲-۱-۲ طیف ^{1}H NMR کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۵۶

۳-۲-۱-۳- طیف الکترونی کمپلکس نیکل لیگاند دو دندانه‌ی NS..... ۵۶

۳-۲-۱-۴- اندازه‌گیری هدایت کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۵۹

۳-۲-۱-۵- آنالیز عنصری کمپلکس نیکل لیگاند دو دندانه‌ی NS..... ۵۹

۳-۲-۱-۶- مطالعه‌ی طیف فلورسانس کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۶۰

۳-۲-۱-۷- ۱-مطالعات الکتروشیمی کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS، (پروسه‌ی اکسید)..... ۶۰

۳-۲-۱-۷- ۲-مطالعات الکتروشیمی کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS، (پروسه‌ی احیا)..... ۶۲

۳-۲-۱-۷-۳- نکات مهم در مورد بررسی الکتروشیمی کمپلکس نیکل..... ۶۶

۳-۲-۱-۸- مطالعات آنالیز توزین حرارتی و مشتق آنالیز حرارتی نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۶۷

۳-۲-۱-۹- بررسی تاثیر پذیری مغناطیسی کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۶۸

۳-۲-۲- کمپلکس باز شیف وانادیل..... ۷۰

۳-۲-۲-۱- سنتز و شناسایی کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۷۰

۳-۲-۲-۲- طیف FT-IR کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۷۰

۳-۲-۲-۳- طیف ^{1}H NMR کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۷۱

۳-۲-۲-۴- طیف الکترونی کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۷۳

۳-۲-۲-۵- اندازه‌گیری هدایت کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۷۳

۳-۲-۲-۶- مطالعه‌ی طیف فلورسانس کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۷۵

۳-۲-۲-۷-۱- بررسی الکتروشیمیایی کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS، (پروسه‌ی اکسید)..... ۷۵

۳-۲-۲-۷-۲- بررسی الکتروشیمیایی کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS، (پروسه‌ی احیا).....۷۷

۳-۲-۲-۹- مطالعات آنالیز توزین حرارتی کمپلکس وانادیل لیگاند دو دندانه NS.....۸۰

۳-۲-۲-۱۰- بررسی تاثیر پذیری مغناطیسی کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS.....۸۰

۳-۲-۳- کمپلکس باز شیف پالادیم.....۸۲

۳-۲-۳-۱- سنتز و شناسایی کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS.....۸۲

۳-۲-۳-۲- طیف FT-IR کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS.....۸۲

۳-۲-۳-۳- طیف ^{1}H NMR کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS.....۸۳

۳-۲-۳-۴- طیف الکترونی کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS.....۸۵

۳-۲-۳-۵- اندازه‌گیری هدایت کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS.....۸۵

۳-۲-۳-۶- آنالیز عنصری کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS.....۸۷

۳-۲-۳-۷- مطالعه‌ی طیف فلورسانس کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS.....۸۷

۳-۲-۳-۸-۱- بررسی الکتروشیمی کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS، (پروسه‌ی اکسید).....۸۸

۳-۲-۳-۸-۲- بررسی الکتروشیمی کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS، (پروسه‌ی احیا).....۸۸

۳-۲-۳-۹- مطالعات آنالیز توزین حرارتی و مشتق آنالیز حرارتی کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS.....۹۲

۳-۲-۳-۱۰- بررسی تاثیر پذیری مغناطیسی کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS،.....۹۲

فهرست شکل‌ها

شکل۱-۱: نمونه‌ای از سنتز باز شیف.....۲

شکل۱-۲: بیس (سالیسیل آلدیمین) مس (II) ۳

شکل۱-۳: حالت کلی مکانیسم تشکیل ایمین.....۳

شکل۱-۴: مراحل تشکیل ایمین.....۴

شکل۱-۵: واکنش هیدرولیز.....۴

شکل۱-۶: ساختار لیگاند (الف) وکمپلکس‌های فلزی باز شیف (ب).....۶

شکل۱-۷: نمونه ای از لیگاندهای باز شیف الف) متقارن ب) نامتقارن.....۷

شکل۱-۸: ترکیب پیریدوکسال.....۸

شکل۱-۹: نمونه‌ای از باز شیف پلیمری..... ۹

شکل۱-۱۰: باز شیف پلیمری از نوع چیتوسان..... ۱۰

شکل۱-۱۱: دو نمونه از بازشیف دودندانه..... ۱۱

شکل۱-۱۲: دو نمونه از بازهای شیف سه دندانه..... ۱۱

شکل۱-۱۳: دو نمونه از بازهای شیف چهاردندانه‌ی N_2O_2..... ۱۲

شکل۱-۱۴: نمونه ای از بازهای شیف الف) پنج دندانه و ب) شش دندانه..... ۱۲

شکل۱-۱۵: دو نمونه از لیگاندهای بازشیف درشت حلقه..... ۱۳

شکل۱-۱۶: N',N- بیس (سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین..... ۱۳

شکل۱- ۱۷: N',N- بیس (۳-متوکسی سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین..... ۱۴

شکل۱-۱۸: الف) دو نوع لیگاند سالن ب) دو نوع کمپلکس سالن..... ۱۶

شکل۱-۱۹: نمونه‌ای از واکنش باز شیف با حضور اتم‌های کی‌لیت دهنده‌ی S و Se, O..... ۱۷

شکل ۱-۲۰: نمونه‌ای از بازهای‌شیف الف) ضد باکتری، ب) ضد قارچی، پ) ضد ویروس..... ۱۷

شکل۱-۲۱: ساختار کریستالی بعضی از کمپلکس‌های وانادیم..... ۲۳

شکل ۱-۲۲: اشکال فضائی مختلف از کمپلکس $[Pd(PPh_2(CH_2)_nPPh_2)(CNS)_2]$..... ۳۰

شکل۳-۱: واکنش تهیه‌ی بار شیف دو دندانه‌ی NS..... ۳۹

شکل۳-۲: طیف FT-IR (KBr, cm^{-1}) باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۴۱

شکل۳-۳: طیف ^1H NMR (۴۰۰ MHz, CH_2Cl_2, d_2) باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۴۳

شکل۳-۴: طیف گسترده‌ی ^1H NMR (۴۰۰ MHz, $CDCl_3$, d_2) باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۴۴

شکل ۳-۵: طیف UV-Vis باز شیف دو دندانه‌ی NS ۴۵

شکل ۳-۶ طیف نشری لیگاند دو دندانه‌ی NS (در حلال متانول، λ_{exc}=۴۵۴ nm)..... ۴۸

شکل ۳-۷ ولتاموگرام چرخه‌ای لیگاند باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۵۰

شکل ۳-۸: ولتاموگرام چرخه‌ای فروسن کربوکسی آلدئید (پروسه‌ی اکسید)..... ۵۱

شکل ۳-۹ ولتاموگرام چرخه‌ای فروسن کربوکسی آلدئید (پروسه‌ی احیا)..... ۵۲

شکل ۳-۱۰ دیاگرام ولتاموگرام چرخه‌ای فروسن کربوکسی آلدئید (پروسه‌ی اکسید) ۵۴

شکل ۳-۱۱ دیاگرام ولتاموگرام چرخه‌ای فروسن کربوکسی آلدئید (پروسه‌ی احیا)..... ۵۴

شکل ۳-۱۲ واکنش تهیه‌ی کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۵۵

شکل ۳-۱۳- طیف FT-IR (KBr, cm^{-1}) کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۵۷

شکل ۳-۱۴- طیف UV-Vis کمپلکس نیکل، شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۵۸

شکل ۳-۱۵ طیف نشری کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۶۱

شکل ۳-۱۶ ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۶۴

شکل ۳-۱۷ ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۶۵

شکل ۳-۱۸ نمودار آنالیز حرارتی TGA و DTA کمپلکس نیکل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS ۶۹

شکل ۳-۱۹ واکنش تهیه‌ی کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۷۰

شکل ۳-۲۰- طیف FT-IR (KBr, cm^{-1}) کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۷۲

شکل ۳-۲۱- طیف UV-Vis کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۷۴

شکل ۳-۲۲ طیف نشری کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۷۶

شکل ۳-۲۳ ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS (پروسه‌ی اکسید)..... ۷۸

شکل ۳-۲۴ ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS(پروسه‌ی احیا) ۷۹

شکل ۳-۲۵ نمودار آنالیز حرارتی TGA و DTA کمپلکس وانادیل شامل باز شیف دو دندانه‌ی..... ۸۱

شکل ۳-۲۶ واکنش تهیه‌ی کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۸۲

شکل ۳-۲۷- طیف FT-IR (KBr, cm^{-1}) کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۸۴

شکل ۳-۲۸- طیف UV-Vis کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۸۶

شکل ۳-۲۹ طیف نشری کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS..... ۸۹

شکل ۳-۳۰ ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS، (پروسه‌ی اکسید)..... ۹۰

شکل ۳-۳۱ ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی NS، (پروسه‌ی احیا)..... ۹۱

شکل ۳-۳۲ نمودار آنالیز حرارتی TGA و DTA کمپلکس پالادیم شامل باز شیف دو دندانه‌ی،NS..... ۹۳

فهرست جداول

جدول۳-۱ نتایج طیف IR برای لیگاند HL..... ۴۰

جدول ۳-۲ نتایج آنالیز عنصری و داده‌های فیزیکی برای لیگاند HL.....۴۶

جدول ۳-۳ نتایج طیف FT-IR برای کمپلکس $NiLCl_2(H_2O)_3.3H_2O$.....۵۶

جدول ۳-۴ نتایج آنالیز عنصری و داده‌های فیزیکی برای کمپلکس $NiLCl_2(H_2O)_3.3H_2O$ ۵۹

جدول ۳-۵ نتایج طیف FT-IR برای کمپلکس VOL(acac) ۷۱

جدول۳-۶: نتایج طیف FT-IR برای کمپلکس $Pd(L)\ Cl_2\ (H_2O)$.....۸۳

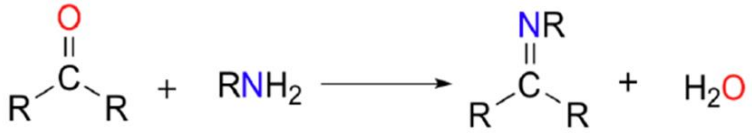
جدول۳-۷: نتایج آنالیز عنصری و داده‌های فیزیکی برای کمپلکس $Pd(L)\ Cl_2\ (H_2O)$.....۸۷

فصل اول

مقدمه

۱-۱- بازهای شیف[1]

بازهای شیف ترکیباتی دارای خاصیت بازی ضعیف هستند و از واکنش تراکمی بین ترکیب دارای گروه کربونیل که معمولا آلدئیدها و کتون‌های ساده و استخلاف شده هستند با آمین و دی آمین‌های نوع اول، حاصل می‌شوند [۱]. شکل (۱- ۱) سنتز کلی واکنش باز شیف را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱ سنتز کلی باز شیف

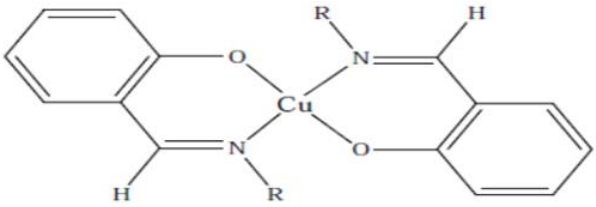
بازهای شیف که دارای استخلاف آریل هستند پایدارتر از آنهایی هستند که حاوی استخلاف آلکیل می‌باشند و به آسانی سنتز می‌شوند، در حالی‌که بازهای شیف حامل استخلاف آلکیل نسبتاً ناپایدارند و به راحتی پلیمریزه می‌شوند [۲]. استخلاف آلدئیدی سریعتر از استخلاف کتونی در فرایند تراکمی عمل می‌کند، چون کربن گروه کتونی خاصیت الکتروفیلی کمتری نسبت به کربن آلدئیدی دارد [۳].

۱-۱-۱-تاریخچه‌ی بازهای شیف

کمپلکس‌های فلزی مشتق از بازهای شیف، بیش از ۱۰۰ سال است که شناخته شده‌اند. یورگنسن[2] و همکارانش در سال ۱۸۴۰ محصول بلوری سبز تیره را از واکنش استات مس(II) با سالیسیل آلدئید و آمونیاک آبی جدا کردند که این محصول بیس(سالیسیل آلدیمین) مس (II) بود. شکل (۱-۲). مشتقات آروماتیک این کمپلکس در سال ۱۸۶۹ توسط شیف جداسازی شد، این شخص ثابت کرد که نسبت استوکیومتری فلز به لیگاند در این گونه کمپلکس‌ها ۱:۲ است

[1] Schiff base
[2] Jorgensen

[۴]. این تحول بزرگ باعث شد تا نام باز شیف روی این ترکیبات شیمیایی گذاشته شود. به طوری که اولین باز شیف سنتزی را به هوگو شیف[1] درسال ۱۸۶۹ نسبت دادند [۵].



شکل ۱-۲ بیس (سالیسیل آلدیمین) مس (II)

۱-۱-۲- مکانیسم تشکیل بازهای شیف

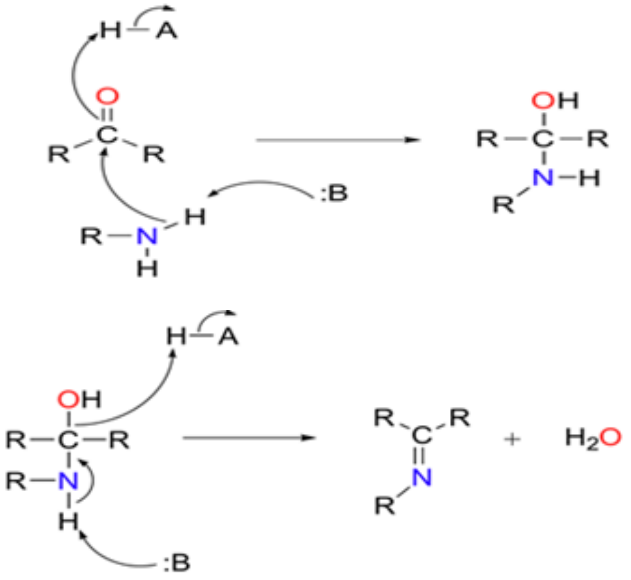
در این مکانیسم اتم‌های کربن الکتروفیلی آلدهیدها و کتون‌ها توسط آمین‌ها مورد حمله نوکلئوفیلی قرار می‌گیرند. همان‌طور که در شکل (۱-۳) مشاهده می‌کنید نتیجه نهایی این واکنش، ترکیبی است که در آن باند دو گانه C=O به وسیله باند دو گانه C=N جانشین می شود. این نوع ترکیبات به عنوان ایمین یا باز شیف شناخته می‌شوند.

شکل ۱-۳ حالت کلی مکانیسم تشکیل ایمین

از نظر مکانیسمی، تشکیل ایمین شامل دو مرحله است که در شکل (۱-۴) آورده شده است. اول، نیتروژن آمین به عنوان یک نوکلئوفیل به کربن کربونیل حمله می‌کند که این مرحله تقریباً مشابه تشکیل همی استال یا همی کتال است. بر اساس دانسته‌هایمان درباره مکانیسم تشکیل استال و کتال، انتظار می‌رود مرحله بعد شامل حمله آمین دوم برای تشکیل ترکیبی با یک کربن متصل شده به دو گروه آمین باشد، اما در واقع در مرحله بعدی ابتدا نیتروژن پروتون

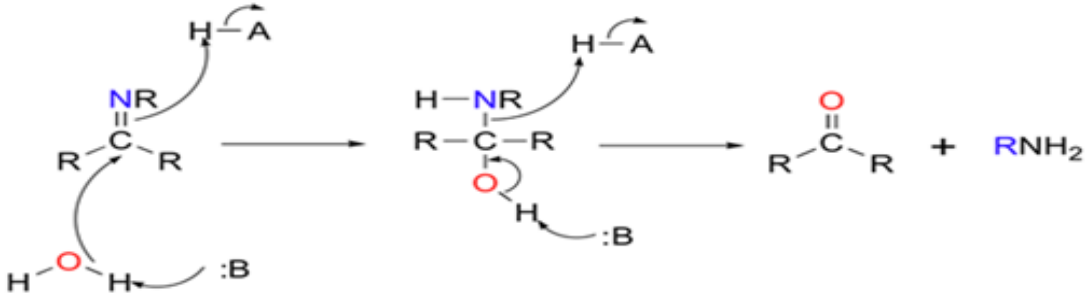
[1] Hugo Schiff

زدایی می‌شود و سپس الکترون‌ها برای بیرون کردن اکسیژن از پیوند N-H به کربن حمله کرده و به این صورت ترکیبی با پیوند دو گانه C=N یا ایمین ایجاد می‌کنند و مولکول آب به‌جا می-ماند.



شکل ۱-۴ مراحل تشکیل ایمین

واکنش بازگشت تبدیل ایمین به آلدهید و کتون، هیدرولیز نامیده می‌شود و مکانیسم آن بطور ساده مطابق شکل (۱-۵) معکوس تشکیل ایمین می‌باشد [۶].



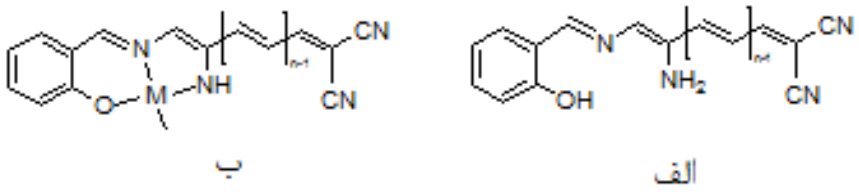
شکل ۱-۵ واکنش هیدرولیز

۱-۱-۳-کاربردهای بازهای شیف

در واقع بازهای شیف دسته‌ای از ترکیبات آلی هستند که بطور کلی به صورت $RR'C=NR'$ نشان داده می‌شوند. گروه C=N، گروه ایمین یا آزومتین است که حضور آن در ساختار باز شیف می‌تواند عامل اصلی خواص متفاوت ضد باکتری، ضد قارچی و آفت‌کشی آن باشد. لیگاندهای باز شیف به عنوان لیگاندهای کی‌لیت دهنده، یک نقش مهم وکلیدی در شیمی کوئوردیناسیون فلزات واسطه و همچنین فلزات گروه اصلی ایفا می‌کنند [۷]. این لیگاندها می-توانند به‌راحتی، کمپلکس‌های پایداری را با اغلب یونهای فلزات واسطه ایجاد کنند [۸]. ساختار مزدوج، رنگی بودن این ترکیبات، قابلیت تشکیل کمپلکس، تهیه آسان از مواد اولیه ارزان قیمت و در دسترس بودن آنها باعث شده است که کاربردهای این دسته از مواد از بسیاری جهات مورد توجه خاص پژوهشگران قرار گیرد و باعث گسترش انجام کارهای تحقیقاتی در این زمینه شده است. اخیراً بررسی خواص مغناطیسی کمپلکس‌های چند هسته‌ای فلزات واسطه با لیگاندهای باز شیف بسیار مورد توجه قرار گرفته است. این ترکیبات دارای خواص مغناطیس مولکولی منفرد[1] و مغناطیس زنجیری منفرد[2] بوده و به عنوان پیش ماده‌ای برای مواد مغناطیسی مولکولی بکار برده می‌شوند. همچنین کمپلکس‌های چند هسته‌ای این لیگاندها با اتمهای دهنده نیتروژن و اکسیژن فنلی در شیمی معدنی و بیوشیمی، بسیار جالب و قابل تامل می‌باشند. بررسی برهم کنش‌های تبادل میان مراکز پارامغناطیسی تعداد زیادی از کمپلکس های دو هسته‌ای باز شیف مورد توجه محققین قرار گرفته است. ارتباط بین ساختار و خواص مغناطیسی این کمپلکس‌ها در زمینه مغناطیس مولکولی، مهم بوده و اخیراً تحقیق روی ترکیباتی با رفتار مغناطیس مولکولی منفرد بسیار مورد توجه می باشد [۹]. برخی از لیگاندهای

[1] Single Molecule Magnet
[2] Single Chain magnet

باز شیف و بسیاری از کمپلکس‌های آنها دارای خاصیت نوری غیر خطی[1] می‌باشند و این خاصیت باعث شده که از آنها در دستگاه ها و وسایل نوری استفاده شود. سنتز کمپلکس‌های آلی فلزی با خواص نوری غیر خطی ذاتی، پایداری فوتوشیمیایی و حرارتی مناسب، بسیار مهم است. در این کمپلکس‌ها، توجه ویژه‌ای به یون فلزی می‌شود چون که یون فلزی می‌تواند با تغییر بار اتم‌های کوئوردینه شده، بر روی توزیع دانسیته الکترونهای اربیتال p لیگاندها تاثیر بگذارد. در نتیجه، نقش یونهای فلزات در کمپلکس‌های فلزی، ما را به استفاده از الکترون دهنده و الکترون گیرنده‌هایی با خواص الکترونی متنوع تشویق می‌کند. بررسی‌های انجام یافته با روشهای محاسباتی نشان داد که کمپلکس‌های فلزی، خواص نوری غیرخطی بیش‌تری را در مقایسه با لیگاندهای باز شیف آزاد نشان می‌دهند. بررسی این کمپلکس‌ها نشان داد که یون نیکل(II) توزیع دانسیته الکترونی اتم‌های کوئوردینه شده و اتم‌های کربن همسایه در زنجیر مزدوج را افزایش داده و شکاف‌های میان اوربیتال‌های اشغال شده و اشغال نشده را کاهش می-دهد و به عنوان دهنده الکترون در فرآیند انتقال بار از فلز به لیگاند عمل کرده و خواص نوری غیرخطی این کمپلکس‌ها را تقویت می‌کند. نمونه‌ای از ساختار لیگاند وکمپلکس‌های فلزی باز شیف در شکل (۱-۶) مشاهده می‌شود.



شکل ۱-۶ ساختار لیگاند (الف) وکمپلکس‌های فلزی باز شیف (ب)

[1] Non Linear Optic (NLO)