

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان

سنتز و مطالعه کمپلکس های شیف باز نامتقارن دارای دهنده های N و O و یا S با برخی از

عناصر فلزات واسطه

استاد راهنما

دکتر علی اکبر خاندان

استاد مشاور

دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی

پژوهشگر

سجاد بکی

بهمن ۹۰

| | |
|---|-----------|
| نام خانوادگی دانشجو: بکی | نام: سجاد |
| سنتز و مطالعه کمپلکس های شیف باز نامتقارن دارای دهنده های N و O و S با برخی از عناصر فلزات واسطه | |
| استاتید راهنما: دکتر علی اکبر خاندان استاد مشاور: دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی | |
| مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد رشته: شیمی گرایش: معدنی دانشگاه: تبریز دانشکده: شیمی تاریخ فارغ التحصیلی: بهمن ۱۳۹۰ تعداد صفحه: ۱۳۲ | |
| کلید واژه ها: ۱ و ۲- فنیلن دی آمین، فنیل ایزو تیوسیانات، کمپلکس های شیف باز، تیو اوره | |
| چکیده: | |
| <p>سنتز لیگند جدید شیف باز نامتقارن ۱-فنیل-۳-(۲-پیریدیل آمینو)فنیل تیوکربامید (L3) و استفاده از لیگند N-(۲-آمینو فنیل)-N'-فنیل اوره (L) برای سنتز لیگند شیف باز نامتقارن ۱-فنیل-۳-[۲'-۲-هیدروکسی) بنزیلیدن آمینو]فنیل تیوکربامید (HSaIL) و تهیه لیگند سه دندان شیف باز ۲-آمینو-N-(۲-هیدروکسی بنزیلیدن)آنیلین (HL4) انجام و با تکنیک های FT-IR، ¹HNMR مورد تایید قرار گرفت. سپس کمپلکس های مس (II) همراه با لیگند HL4 مختلط با دی اتیلن تری آمین و کمپلکس های مس (I),(II) با لیگند HSaIL و کمپلکس Ni(II) با L3 سنتز و با تکنیک های FT-IR، UV-Vis، CV و هدایت سنجی تحت شناسایی قرار گرفت. آنالیز تک کریستال تهیه شده از Ni(II) سنتز شده از لیگند جدید (L3) با اشعه X نشان می دهد که Ni(II) شش کوئوردینه بوده و دارای آرایش فضایی هشت وجهی است که فاقد مرکز تقارن و صفحه تقارن است. همچنین داده های هدایت سنجی نشان می دهد که این کمپلکس دو یونی بوده و یون نیترات به فلز کوئوردینه نشده است و دو اتم گوگرد، دو اتم نیتروژن ایمینی و دو اتم نیتروژن پیریدینی به اتم نیکل کوئوردینه شده اند.</p> | |

| صفحه | فهرست |
|------|--|
| | فصل اول: |
| ۱ | مقدمه: |
| ۱ | ۱-۱ شیف باز: |
| ۲ | ۲-۱ سنتز شیف باز: |
| ۳ | ۳-۱ برهم کنش در شیف باز: |
| ۴ | ۴-۱ محافظ خوردگی: |
| ۶ | ۵-۱ ناقلین اکسیژن: |
| ۷ | ۶-۱ کمپلکس های دو هسته ای و فعالیت کاتالیستی آنها در واکنش های اکسایشی: |
| ۹ | ۷-۱ شیف باز نامتقارن به عنوان ضد باکتری: |
| ۱۰ | ۸-۱ کاربرد لیگند شیف باز نامتقارن در شیمی آلی-لاتانیدی: |
| ۱۲ | ۹-۱ خاصیت لومینسانسی، اکسایش-کاهش و کاتالیزوری کمپلکس های کربونیل دار روتنیوم دارای لیگند های دنداندار با دندان N_2O_2 : |
| ۱۵ | ۱۰-۱ کمپلکس های شیف باز N-متیل-۱و۲-دی آمینو اتان و ۲-متیل-۱و۲-دی آمینو پروپان وانادیم(V): |
| ۱۷ | ۱۱-۱ کمپلکس های لاتانوسن: |
| ۱۹ | ۱۲-۱ استفاده از سالیسیل آلدئید و ۱-بنزوئیل استون در سنتز شیف باز سه دنداندار: |
| ۲۲ | ۱۳-۱ مشتق تیواوره به عنوان ضد باکتری: |
| ۲۳ | ۱۴-۱ کمپلکس های دوهسته ای پالادیم و پلاتین با استفاده از مشتقات تیواوره: |
| ۲۶ | ۱۵-۱ مشتق تیواوره سه دنداندار: |
| ۲۸ | ۱۶-۱ کمپلکس های فلز نقره با تیواوره: |

| | |
|----|---|
| ۳۰ | ۱-۱۷ سم زدایی با کمپلکس پالادیوم تیواوره: |
| ۳۲ | اهداف: |
| | فصل دوم: |
| ۳۴ | مواد و روش ها |
| ۳۴ | ۱-۲ مشخصات مواد بکاررفته |
| ۳۵ | ۲-۲- دستگاه ها و تجهیزات به کار رفته: |
| ۳۶ | ۲-۳. روش سنتز لیگندها |
| ۳۸ | ۲-۴ روش سنتز کمپلکس ها: |
| | فصل سوم |
| ۴۵ | ۳-۱ تهیه لیگندها |
| ۴۵ | ۳-۱-۱ تهیه ۲-آمینو-N-(۲-هیدروکسی بنزیدین) آنیلین (HL4) |
| ۴۶ | ساختار بلوری لیگند L' |
| ۵۰ | جدول ۳-۱ داده های کریستالوگرافی لیگند |
| ۵۱ | ۳-۲ جدول طول پیوندها در لیگند (بر حسب A°) |
| ۵۲ | جدول ۳-۳ زوایای پیوند (بر حسب درجه) در لیگند |
| ۵۳ | ۳-۱-۲ تهیه لیگند N-(۲-آمینو فنیل)-N'-فنیل اوره (L) |
| ۵۴ | ۳-۱-۳ تهیه لیگند های شیف باز ۱-فنیل-۳-[-۲'-۲-هیدروکسی) بنزیدین آمینو] فنیل تیوکربامید (HSaIL) و ۱-فنیل-۳-[-۲-پیریدیل آمینو) فنیل تیوکربامید (L3): |
| ۵۵ | جدول ۳-۴ برخی مشخصات فیزیکی لیگند ها |
| ۵۶ | شکل ۳-۵ طیف FT-IR لیگند HL4 در حالت جامد |

- ۵۷ شکل ۳-۶ طیف FT-IR لیگند L در حالت جامد
- ۵۸ شکل ۳-۷ طیف FT-IR لیگند HSaL در حالت جامد
- ۵۹ شکل ۳-۸ طیف FT-IR لیگند L3 در حالت جامد
- ۶۰ جدول ۳-۵ اعداد موجی Cm^{-1} برخی از شیوه های ارتعاشی لیگند ها:
- ۶۳ شکل ۳-۹ طیف $^1\text{HNMR}$ لیگند HL4 در حلال کلروفرم
- ۶۶ شکل ۳-۱۰ طیف $^1\text{HNMR}$ لیگند L در حلال کلروفرم
- ۶۸ شکل ۳-۱۱ طیف $^1\text{HNMR}$ لیگند HSaL در حلال کلروفرم
- ۷۱ جدول ۳-۶ جابجایی شیمیایی (ppm) پروتون های موجود در آرایش فضایی لیگند ها:
- ۷۱ ۳-۲- تهیه کمپلکس ها:
- ۷۲ جدول ۳-۷ برخی مشخصات فیزیکی کمپلکس های فلزات نیکل و مس را با لیگند های HSaL, HL4 و L3:
- ۷۳ شکل ۳-۱۲ طیف FT-IR کمپلکس $\text{CuL4DETA}\cdot\text{NO}_3$ در حالت جامد
- ۷۴ شکل ۳-۱۳ طیف FT-IR کمپلکس $\text{CuL4DETA}\cdot\text{ClO}_4$ در حالت جامد
- ۷۵ شکل ۳-۱۴ طیف FT-IR کمپلکس Cu(I)SaL در حالت جامد
- ۷۶ شکل ۳-۱۵ طیف FT-IR کمپلکس $\text{CuSaL}\cdot\text{CH}_3\text{COO}$ در حالت جامد
- ۷۷ شکل ۳-۱۶ طیف FT-IR کمپلکس Ni(SaL)_2 در حالت جامد
- ۷۸ شکل ۳-۱۷ طیف FT-IR کمپلکس $\text{Ni(L3)}_2(\text{NO}_3)_2$ در حالت جامد
- ۷۹ جدول ۳-۸: اعداد موجی شیوه های ارتعاشی کمپلکس های تهیه شده با لیگند های SaLH, L4 و L3
- ۸۱ شکل ۳-۱۸ طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس Ni(SaL)_2 در حلال DMSO
- ۸۲ شکل ۳-۱۹ طیف گسترده $^1\text{HNMR}$ کمپلکس Ni(SaL)_2 در حلال DMSO
- ۸۳ مطالعات هدایت سنجی کمپلکس های مس و نیکل:

- ۸۴ جدول ۱۰-۳ نتایج هدایت سنجی کمپلکس ها با غلظت $10^{-3}M$ در حلال DMF
- ۸۴ ۲-۳- بررسی طیف های الکترونی لیگند ها و کمپلکس ها:
- ۸۵ شکل ۲۰-۳ طیف UV-Vis لیگاند HL4 در حلال $CHCl_3$ در غلظت 10^{-5} مولار
- ۸۵ شکل ۲۱-۳ طیف UV-Vis لیگاند HSaLL در حلال $CHCl_3$ در غلظت 10^{-5} مولار
- ۸۵ شکل ۲۲-۳ طیف UV-Vis لیگاند L3 در حلال $CHCl_3$ در غلظت 10^{-5} مولار
- جدول ۱۱-۳ طول موج های (برحسب nm) جذب ناحیه UV-Vis لیگند های شیف باز HL4، HSaLL و L3 در حلال $CHCl_3$
- ۸۶
- ۸۷ شکل ۲۳-۳ نمودار مقایسه ای دو لیگند HSaLL و L3 در غلظت های 10^{-5} مولار در حلال $CHCl_3$
- ۸۸ شکل ۲۴-۳ طیف UV-Vis کمپلکس های $CuL4DETA.NO_3$ و $CuL4DETA.CIO_4$ در حلال DMF با غلظت 10^{-5} مولار
- ۸۹ شکل ۲۵-۳ طیف UV-Vis مقایسه ای $CuL4DETA.CIO_4$ و HL4 در حلال DMF با غلظت 10^{-5} مولار
- ۸۹ شکل ۲۶-۳ طیف UV-Vis کمپلکس های $CuL4DETA.NO_3$ و $CuL4DETA.CIO_4$ در حلال DMF با غلظت 10^{-3} مولار
- ۹۰ شکل ۲۷-۳ طیف UV-Vis کمپلکس های $CuSalL.CH_3COO$ و $Cu(I)SalL$ در حلال DMF با غلظت 10^{-3} مولار
- ۹۱ شکل ۲۸-۳ طیف UV-Vis کمپلکس های $CuSalL.CH_3COO$ و $Cu(I)SalL$ و لیگند HSaLL در حلال DMF با غلظت 10^{-5} مولار
- ۹۲ شکل ۲۹-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Ni(SaLL)_2$ در حلال DMF با غلظت 10^{-5} مولار
- ۹۳ شکل ۳۰-۳ طیف مقایسه ای UV-Vis کمپلکس $Ni(SaLL)_2$ در حلال DMF و $CHCl_3$ با غلظت 10^{-5} مولار
- ۹۳ شکل ۳۱-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $Ni(SaLL)_2$ در حلال DMF با غلظت 10^{-3} مولار
- ۹۴ شکل ۳۲-۳ طیف UV-Vis کمپلکس $NiL3$ در حلال DMF با غلظت 10^{-3} مولار
- ۹۴ ۳-۳ مطالعات ولتامتری چرخه ای

شکل ۳-۳۳ ولتاموگرام چرخه ای محلول زمینه (لیتیم پرکلرات $0.1M$) در حلال DMF با سرعت روبش $0.1 VS^{-1}$

۹۵

شکل ۳-۳۴ ولتاموگرام چرخه ای لیگند L4 در محدوده $0.5V$ الی $2V$ - با سرعت روبش $0.1 VS^{-1}$

۹۵

شکل ۳-۳۵ ولتاموگرام چرخه ای لیگند HL4 در محدوده $0.5V$ الی $0.5V$ - با سرعت روبش $0.1 VS^{-1}$

۹۶

شکل ۳-۳۶ ولتاموگرام چرخه ای لیگند L در محدوده $0.5V$ الی $2V$ - با سرعت روبش $0.1 VS^{-1}$

۹۶

شکل ۳-۳۷ ولتاموگرام چرخه ای لیگند HSalL در محدوده $0.5V$ الی $2V$ - با سرعت روبش $0.1 VS^{-1}$

۹۷

شکل ۳-۳۸ ولتاموگرام چرخه ای لیگند HSalL در محدوده $0.5V$ الی $1V$ - با سرعت روبش $0.1 VS^{-1}$

۹۷

شکل ۳-۳۹ ولتاموگرام چرخه ای لیگند L3 در محدوده $0.5V$ الی $2V$ - با سرعت روبش $0.1 VS^{-1}$

۹۸

شکل ۳-۴۰ ولتاموگرام چرخه ای لیگند L3 در محدوده $0.5V$ الی $1V$ - با سرعت روبش $0.1 VS^{-1}$

۹۸

۲-۳-۳ مطالعات ولتامتری چرخه ای کمپلکس ها:

۹۹

شکل ۳-۴۱ ولتاموگرام چرخه ای فروسن ($10^{-3}M$) در سرعت روبش $0.1 VS^{-1}$

۹۹

شکل ۳-۴۲ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $CuL4DETA.NO_3$ در محدوده $0.5V$ الی $2V$ - با سرعت روبش

۱۰۰

$0.1 VS^{-1}$

شکل ۳-۴۳ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $CuL4DETA.NO_3$ در محدوده $0.7V$ الی $2V$ - با سرعت روبش

۱۰۰

متفاوت

شکل ۳-۴۴ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $CuL4DETA.NO_3$ در محدوده $0.7V$ الی $2V$ - با سرعت

۱۰۱

رویش $0.1 VS^{-1}$

شکل ۳-۴۵ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $CuL4DETA.CIO_4$ در محدوده $0.5V$ الی $2V$ - با سرعت

۱۰۲

رویش $0.1 VS^{-1}$

شکل ۳-۴۶ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $CuL4DETA.CIO_4$ در محدوده $0.7V$ الی $2V$ - با سرعت روبش

۱۰۲

متفاوت

- شکل ۳-۴۷ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس CuL4DETA.CIO_4 در محدوده 0.6 V الی 2 V - با سرعت روبش متفاوت
۱۰۳
- شکل ۳-۴۸ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس CuL4DETA.CIO_4 در محدوده 0.6 V الی 2 V - با سرعت روبش 0.1 VS^{-1}
۱۰۳
- شکل ۳-۴۹ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $\text{CuSalL.CH}_3\text{COO}$ در محدوده 1.5 V الی 2 V - با سرعت روبش 0.1 VS^{-1}
۱۰۴
- شکل ۳-۵۰ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $\text{CuSalL.CH}_3\text{COO}$ در محدوده 0.7 V الی 2 V - با سرعت روبش 0.1 VS^{-1}
۱۰۴
- شکل ۳-۵۱ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس CusalL در محدوده 0.75 V الی 1 V - با سرعت روبش 0.1 VS^{-1}
۱۰۵
- شکل ۳-۵۲ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس CusalL در محدوده 0.7 V الی 2 V - با سرعت روبش متفاوت
۱۰۵
- شکل ۳-۵۳ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس Ni(SalL)_2 در محدوده 1.5 V الی 2 V - با سرعت روبش 0.1 VS^{-1}
۱۰۶
- شکل ۳-۵۴ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس Ni(SalL)_2 در محدوده 0.6 V الی 2 V - با سرعت روبش 0.1 VS^{-1}
۱۰۷
- شکل ۳-۵۵ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس Ni(SalL)_2 در محدوده 0.6 V الی 0.33 V - با سرعت روبش متفاوت
۱۰۷
- شکل ۳-۵۶ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $\text{Ni(L3)}_2(\text{NO}_3)_2$ در محدوده 1.5 V الی 2 V - با سرعت روبش 0.1 VS^{-1}
۱۰۸
- شکل ۳-۵۷ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $\text{Ni(L3)}_2(\text{NO}_3)_2$ در محدوده 0.6 V الی 2 V - با سرعت روبش متفاوت
۱۰۸
- شکل ۳-۵۸ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $\text{Ni(L3)}_2(\text{NO}_3)_2$ در محدوده 0.7 V الی 2 V - با سرعت روبش 0.1 VS^{-1}
۱۰۹
- شکل ۳-۵۹ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس Cu(I)SalL در محدوده 0.6 V الی 2 V - با سرعت روبش 0.1 VS^{-1}
۱۱۰
- شکل ۳-۶۰ ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس Cu(I)SalL در محدوده 0.7 V الی 0.7 V - با سرعت روبش متفاوت
۱۱۰
- ۳-۴ ساختار بلوری کمپلکس $\text{Ni(L3)}_2(\text{NO}_3)_2$
۱۱۱
- جدول ۳-۱۱ داده های کریستالوگرافی کمپلکس $\text{Ni(L3)}_2(\text{NO}_3)_2$
۱۱۲
- جدول ۳-۱۲ طول پیوندها در کمپلکس $\text{Ni(L3)}_2(\text{NO}_3)_2$ (بر حسب \AA)
۱۱۳
- جدول ۳-۱۳ زوایای پیوند (بر حسب درجه) در کمپلکس $\text{Ni(L3)}_2(\text{NO}_3)_2$
۱۱۴

۱۲۴

جدول ۳-۱۴ فاصله بین اتم های اطراف فلز مرکزی (A°):

۱۲۴

جدول ۳-۱۵ زوایای اطراف فلز مرکزی (بر حسب درجه):

۱۲۵

نتیجه گیری:

۱۲۶

پیشنهادات

۱۲۷

منابع

با تشکر و سپاس فراوان از:

استاد راهنمای بزرگوارم:

جناب آقای دکتر علی اکبر خاندان

که امر سرپرستی پایانامه را بر عهده داشته اند و در کنار درس پژوهش درس زندگانی را از

ایشان آموخته ام.

تقدیم به :

بزرگترین سرمایه های زندگی ام

پدر بزرگوالم و مادر مهربانم

با تشکر و قدردانی از:

- * استاد راهنمای ارجمندم، جناب آقای دکتر علی اکبر خاندان.
- * استاد مشاور گرامی، جناب آقای دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی که زحمت مشاوره و بازخوانی پایان نامه را تقبل نمودند.
- * استاد محترم خانم دکتر معصومه خاتمیان که امر داوری این پایان نامه را تقبل نمودند.
- * مدیر گروه محترم جناب آقای دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی.
- * اساتید محترم گروه شیمی معدنی جنابان آقایان دکتر عبدالعلی عالمی و دکتر بهروز شعبانی و سرکار خانم دکتر پیروزمند
- * با سپاس ویژه و تشکر فراوان از جناب آقای دکتر اکبر بختیاری که زحمات فراوانی در تمام مراحل پایان نامه متقبل شدند
- * دوستان عزیزم در آزمایشگاه کوئوردیناسیون شیمی معدنی، آقایان محمودی، افخمی اکبری و خانم ها روحی و سارایی.
- * دوستان و همکاران ارجمندم در سایر آزمایشگاههای شیمی معدنی.

مقدمه:

اصطلاح شیف باز بعد از آقای هوگو شیف^۱ وارد اصطلاحات رشته شیمی شد. تهیه کمپلکس های فلزات واسطه شیف باز به علت داشتن برخی ویژگی های خاص سابقه ای بیش از یک قرن دارد [۱] و چندین دهه است که مطالعات گوناگونی روی این ترکیبات انجام می شود. شیف بازها به علت داشتن ساختار کی لیت دهنده انتظار می رود به آسانی قابل تهیه باشند [۲] و از لحاظ الکترون دهنده گی متوسط هستند. به علت داشتن اثرات فضایی و الکترونی انعطاف پذیر از چندین بعد قابل استفاده هستند. کمپلکس های فلزی شیف باز به طور گسترده ای در زمینه کاتالیست ها به کار گرفته می شوند. کمپلکس های شیف باز روی پایه جامدی مثل آلومینا، سیلیکا، پلی استایرن تثبیت می شوند [۳]. همچنین مطالعاتی روی شیف بازهایی که می توانند در نانو ساختار^۲ها نقش داشته باشند انجام شده است که روز به روز بر این تعداد افزوده می شود [۴].

شیف بازها و کمپلکسهای آنها به دلیل داشتن خواص کاتالیزوری، خاصیت کریستال مایع و داشتن خواص دارویی به وفور مورد توجه شیمیدان ها قرار گرفته اند، لذا سنتز و بررسی ویژگی های ساختاری و اسپکتروسکوپی آنها نه تنها می تواند در توسعه بنیادی شیمی کئوردیناسیون مفید واقع شود بلکه می تواند در بررسی عملکرد آنها در سیستم های بیولوژیکی نیز مفید واقع شود و اهمیت فلزات مختلف را در سیستم های بیولوژیکی مشخص کند [۵].

۱-۱ شیف باز:

1 Hugo Schiff

2 nanostructures

اگر بخواهیم به طور کامل ترکیبات شیف باز را معرفی کنیم به ترکیباتی که دارای فرمول عمومی $RR'C=NR''$ هستند اطلاق می شود که R یک گروه آریلی است و R'' نیز می تواند یک گروه آریلی یا آلکیلی باشد. معمولاً در ترکیباتی که ما با آنها سروکار داریم R' یک گروه آلکیلی یا یک گروه آریلی است و به جای R'' می توان از آلکیل یا گروه آروماتیکی استفاده کرد. به چنین ترکیباتی کلمه شیف باز اطلاق می شود. ترکیبات شیف باز به علت اینکه استخلاف های متفاوتی روی گروه های RR' و R'' می تواند وجود داشته باشد بسیار متنوع هستند. این ترکیبات می توانند هم به صورت لیگند های پل شونده و هم به صورت لیگند های غیر پل شونده به مراکز فلزی کوئوردینه شوند. اکثر شیف بازهای رایج اتمهای N_2O_2 و NO دهنده دارند اما اتم های اکسیژن می توانند به وسیله ی اتم های سولفور، نیتروژن و سلنیم جایگزین شوند.

۲-۱ سنتز شیف باز:

چندین مسیر واکنش برای سنتز شیف بازها وجود دارد. رایج ترین آنها واکنش تراکمی میان آمین و آلدئید یا کتون با مقداری اسید به عنوان کاتالیست تحت شرایط بازروانی می باشد. گام اول در این واکنش از حمله ی نوکلئوفیلی اتم نیتروژن آمینی روی کربن کربونیل شروع می شود که باعث ایجاد حد واسط ناپایدار کاربینول آمین می شود. هنگامی که گروه هیدروکسیل حذف شود پیوند $C=N$ تشکیل می شود که به آن پیوند ایمینی می گویند. فاکتور های زیادی روی واکنش تراکمی تاثیر می گذارد به عنوان مثال pH محلوله علاوه اثرات الکترونی و فضایی متعلق به ترکیبات کربونیلی و آمینی. هنگامی که آمین خاصیت بازی قوی داشته باشد در محیط اسیدی فوراً پروتونه می شود و نمی تواند به عنوان نوکلئوفیل عمل کند و واکنش نمی تواند پیش برود. هم چنین در واکنش هایی با

خاصیت بازی بسیار زیاد واکنش خیلی کند پیش می رود چون پروتون به طور موثری در دسترس نیست تا حذف گروه هیدروکسیل کاربینول آمین را کاتالیز کند. نکته ای که باید بدان توجه داشت این است که آلدئیدها نسبت به کتونها در واکنشهای تراکمی با آمینها سریعتر شرکت می کنند چون آلدئیدها دارای ممانعت فضایی کمتری نسبت به کتونها هستند. به علاوه اینکه کتونها، کربنهای اضافی دارند و این کربنها به علت اینکه دانستیه الکترونی را روی کربن گروه کربونیل القا می کنند به همین علت کتونها الکترون دوستهای ضعیفی در مقایسه با آلدئیدها هستند. اگرچه واکنش تراکمی به دلیل وجود ممانعت فضایی ترکیبات کربونیلی و آمینی با تاخیر انجام می شود یا به طور کلی آهسته صورت می پذیرد، اما مهم این است که قادر است کمپلکسهای فلزات با ممانعت فضایی سنتز شود. این کمپلکسها تاثیر اصلی روی طراحی کاتالیستی دارند به علاوه اینکه لیگند استخلاف شده مهمترین و برجسته ترین اثر را روی فعالیت کاتالیستی تمام کمپلکسهای فلزی تهیه شده دارد.

۱-۳ برهم کنش در شیف باز:

در مولکول کریستالها برهم کنشهای دامنه کوتاه^۱ ضعیف واندروالسی، نیروهای دافعه و پیوندهای هیدروژنی به شرط اینکه اتمهای دهنده و پذیرنده مناسبی در مولکول کریستال وجود داشته باشند در شکل انباشته مولکول^۲ قابل مشاهده و بررسی است. پیوندهای هیدروژنی، ساختار انباشته مولکول را برای رشد و توسعه بیشتر تحت تاثیر قرار می دهد و این برهم کنش (وجود پیوند

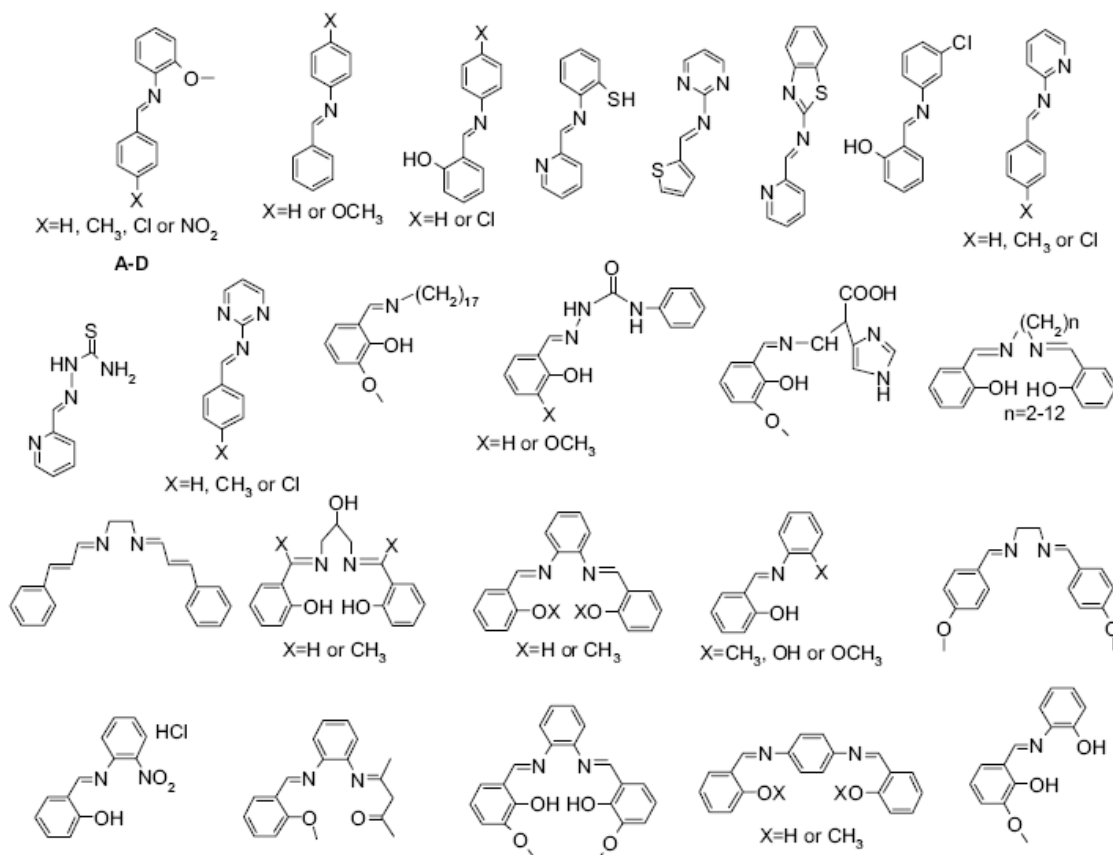
1 short-range

2 Molecular packing

هیدروژنی) یک برهم کنش قوی محسوب می شود. به طور خاص مولکول ها به همین علت در شکلی انباشته می شوند که تعداد پیوند های هیدروژنی بیشتری داشته باشد [۶].

۴-۱ محافظ خوردگی^۱:

کاربرد جالب شیف بازها استفاده به عنوان بازدارنده خوردگی است که به طور خود بخودی توانایی و قابلیت آن را دارد که به صورت یک لایه روی سطحی که باید محافظت شود تشکیل می شود. به عنوان مثال ترکیباتی که در شکل ۱-۱ نشان داده شده اند در محلول های اسیدی یا بازی جهت مطالعه محافظ خوردگی آنها برای فلزات آلومینیوم، مس و استیل ضد زنگ بررسی شده اند.



شکل ۱-۱

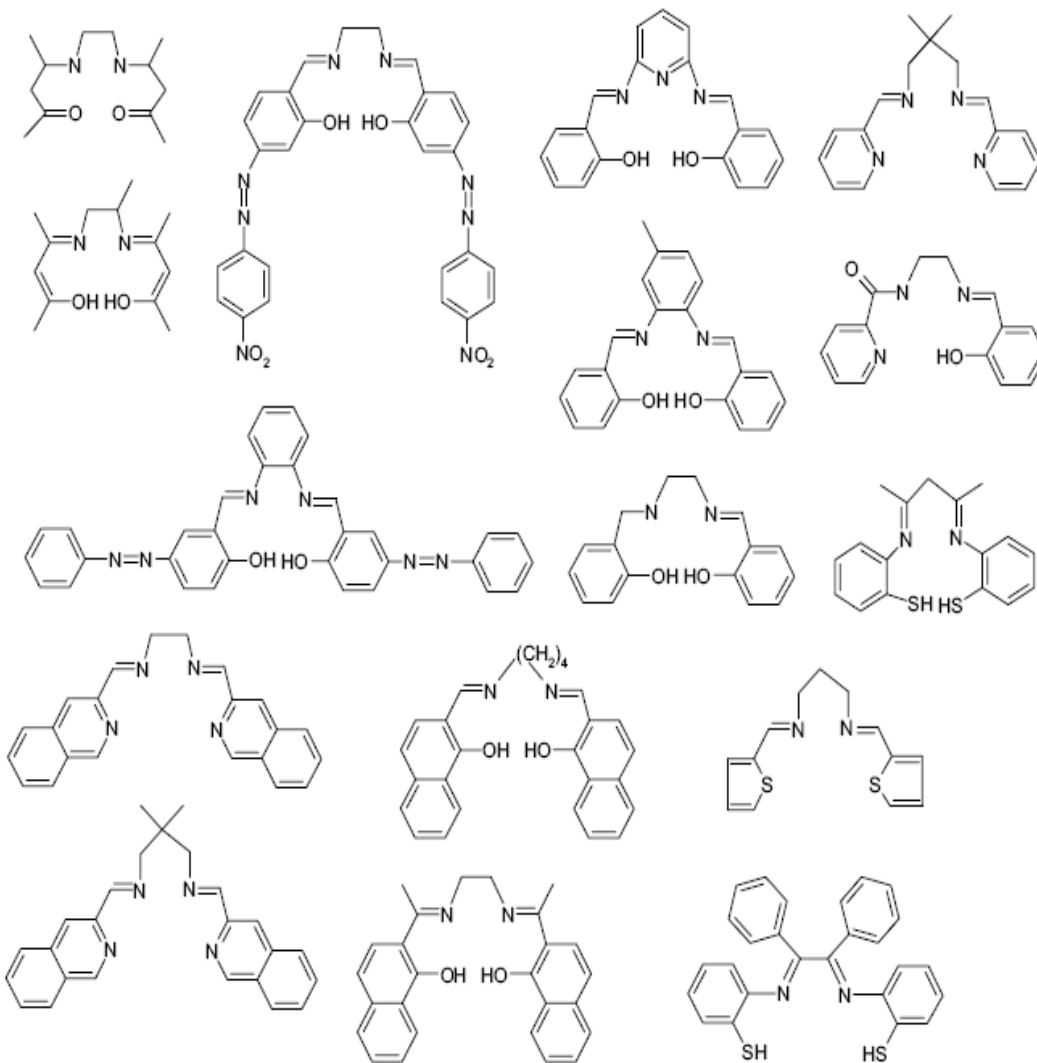
¹ Corrosion Inhibitor

بسیاری از بازدارنده های خوردگی تجاری شامل ترکیبات آلدئیدها و آمین ها هستند اما احتمالاً به علت وجود پیوند $C=N$ در شیف بازها در مقایسه با سایر ترکیبات کارایی موثری دارند. برهم کنشی که بین بازدارنده های خوردگی و سطوح فلزی اتفاق می افتد جذب شیمیایی است. مولکول بازدارنده باید دارای مراکز باشد که قابلیت تشکیل پیوند با سطوح فلزی را بوسیله انتقال الکترون داشته باشد. در چنین حالتی فلز به عنوان الکترون دوست و بازدارنده در نقش باز لوئیس عمل می کند. اتم های نیتروژن و اکسیژن دارای خاصیت هسته دوستی هستند و در بیشتر ترکیبات محافظتی یافت می شوند که دارای زوج الکترون تنها می باشند که به آسانی برای تشکیل پیوند در اختیار فلز قرار می دهند. قابل ذکر است که اتم هایی از حلقه بنزن قادر است چندین مکان یا مرکز جذب برای باز دارنده ها فراهم کند که منجر به تشکیل لایه محافظتی می شود [۷].

شیف بازهایی ارائه شده در شکل ۱-۱ برای محافظت آلومینیوم در محلول هیدروکلریک اسید مورد بررسی قرار گرفته اند. همه این ترکیبات به عنوان بازدارنده های موثر و متمایز تهیه شده اند اما فعالیت بازدارندگی آنها به شدت وابسته به گروه استخلافی در جزء N -آریل است.

شیف بازهایی که در شکل ۱-۲ نشان داده شده اند به عنوان ناقلین کاتیون در سنسور های پتانسیل سنجی مورد استفاده قرار گرفته اند و از خود گزینش پذیری، حساسیت و پایداری عالی را در مقابل یون های فلزی مخصوصی مثل $Al, Co, Cu, Cd, Hg, Ni, Pd, Y, Zn$ و Ag نشان داده اند. این ترکیبات به آسانی استفاده می شوند قیمت ارزانی دارند و برای تعداد زیادی از نمونه ها می توانند مورد استفاده قرار بگیرند. به طور کلی احتیاجی به پیش آماده سازی^۱ نمونه ندارند. سنسورهای یونی

در آنالیزهای مربوط به محیط زیست، زراعت، صنعت و دارو مورد استفاده قرار می گیرد. (لیگند های شکل ۲ شامل لیگند های متقارن و نامتقارن است).



شکل ۲-۱

۵-۱ ناقلین اکسیژن^۱:

^۱Dioxygen carriers

سنتز ناقلین اکسیژن به طور گسترده ای مطالعه شده است که به طور مثال می توان کمپلکس های فسفین نوع سوم، سالن، پورفیرین، فتالوسیانین فلزهای Fe, Mn, Co و Cu را نام برد. نتیجه تحقیقات این بوده است که دی اکسیژن کوئوردینه شده برگشت پذیر است [۹].

تاریخچه ی به کارگیری مولکول اکسیژن با استفاده از کمپلکس های نوع سالنی به سالهای ۱۹۳۰ بر می گردد که توسط آقای Tsumaki مطالعه می شد و از آن زمان به بعد توجه بیشتری روی این مواد انجام گرفته است. کوئوردیناسیون دی اکسیژن شامل حمله اکسیداسیونی اکسیژن برای به دست آوردن الکترون است. سرعت و برگشت پذیری واکنش مذکور به طور چشم گیر به گروه های استخلافی لیگند و خواص فضایی و الکترونی آن وابسته است. چگالی الکترون استخلاف دهنده الکترون مانند آلکوکسی، هالیدها، سرعت کوئوردیناسیون را افزایش می دهد. در حالی که دانسیته الکترونی گروه استخلاف کننده نظیر آلکیل و گروه نیترو سرعت کوئوردیناسیون را کاهش می دهد این به خاطر آن است که این گروه های استخلافی دانسیته بار کمتری روی فلز مرکزی القاء می کنند که به نوبه ی خود اکسیداسیون فلز مرکزی به سختی پیش می رود.

۱-۶ کمپلکس های دو هسته ای و فعالیت کاتالیستی آنها در واکنش های

اکسایشی:

این قسمت اختصاص دارد به مقدمه کوتاهی از کمپلکس های دو هسته ای، خصوصاً دو هسته ای های همگن و کمپلکس های شیف باز و استفاده ی آنها به عنوان کاتالیست در واکنش های اکسیداسیون.