

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

## پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

شیمی معدنی

## عنوان:

سننز و شناسایی کمپلکس‌های مس (II) و نیکل (II) با لیگاندهای غیر متقارن جدید به

وسیله تجمع باز شیف

استاد راهنما:

دکتر احمدعلی دهقانی فیروزآبادی

استاد مشاور:

دکتر علی رضا گرجی

پژوهش و نگارش:

فهیمة متوسلیان

بهمن ۱۳۸۹

## چکیده

در این پروژه، ابتدا، دی‌آمین تیواتری نامتقارن ۲- (۳-آمینوپروپیل تیو) بنزن آمین با جانشینی هسته دوستی اورتو-آمینوتیوفنل با N-(۳-برموپروپیل) فتالیمید تهیه شد. سپس لیگاندهای نامتقارن باز شیف ( $H_2L^1$  و  $H_2L^2$ ) با تراکم [۱+۲] از ۲-هیدروکسی بنزالدهید یا ۵-برمو-۲-هیدروکسی بنزالدهید با این دی‌آمین تیواتری نامتقارن تهیه شدند. کمپلکس‌های باز شیف مربوط به این لیگاندهای نامتقارن با اضافه کردن یون‌های فلزی ( $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) به این لیگاندهای نامتقارن تهیه شدند. دی‌آمین تیواتری، لیگاندها و کمپلکس‌های نامتقارن باز شیف بوسیله روش‌های اسپکتروسکوپی مناسب نظیر IR، UV-Vis، مطالعه  $^1H$  NMR،  $^{13}C$  NMR تجزیه عنصری، اسپکترومتری جرمی شناسایی شدند.

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۱-۱-۲	۱-۱- تیول‌ها و تیواترها.....
۱-۲-۵	۲-۱- تعریف بازهای شیف.....
۱-۳-۶	۳-۱- اهمیت و کاربرد بازهای شیف.....
۱-۴-۸	۴-۱- روش‌های سنتز کمپلکس‌های باز شیف.....
۱-۴-۸	۱-۴-۱- سنتز مستقیم لیگاند باز شیف و سپس سنتز کمپلکس.....
۱-۴-۹	۲-۴-۱- سنتز باز شیف همزمان با تشکیل کمپلکس.....
۱-۵-۱۰	۵-۱- لیگاندهای باز شیف حاوی سالیسیل‌آلدهید (۲-هیدروکسی بنزآلدهید).....
۱-۶-۱۲	۶-۱- خواص اسپکتروسکوپی بازهای شیف.....
۱-۷-۱۳	۷-۱- توئومریسم.....
۱-۸-۱۵	۸-۱- حمله نوکلئوفیلی درون مولکولی.....
۱-۹-۱۵	۹-۱- طبقه‌بندی بازهای شیف.....
۱-۱۰-۱۹	۱۰-۱- بازهای شیف نامتقارن.....
۱-۱۱-۲۰	۱۱-۱- لیگاندهای تیواتری نامتقارن.....
۱-۱۲-۲۲	۱۲-۱- لیگاندهای باز شیف تیواتری.....

## فصل دوم: بخش تجربی

- ۲۸-۱-۲- دستگاه‌های طیف‌سنجی ..... ۲۸
- ۲۸-۲-۲- تهیه دی‌آمین تیواتری ۲-(۳-آمینوپروپیل‌تیو)بنزن‌آمین ..... ۲۸
- ۲۸-۳-۲- تهیه لیگاند ۲-(۲-۳-۲-هیدروکسی‌بنزیلیدن‌آمینو)پروپیل‌تیو(فنیل‌ایمینو)  
متیل(فنل ( $H_2L^1$ )) ..... ۲۹
- ۳۰-۱-۳-۲- تهیه کمپلکس  $[Zn(HL^1)]NO_3 \cdot N(Et)_3 \cdot CH_3CH_2OH$  ..... ۳۰
- ۳۱-۲-۳-۲- تهیه کمپلکس  $[Ni(HL^1)]NO_3$  ..... ۳۱
- ۳۲-۳-۳-۲- تهیه کمپلکس  $[Cd(HL^1)]NO_3$  ..... ۳۲
- ۳۲-۴-۳-۲- تهیه کمپلکس  $[Cu(HL^1)]Cl \cdot N(Et)_3$  ..... ۳۲
- ۳۲-۴-۲- تهیه لیگاند ۴-برمو-۲-(۲-۳-۵-برمو-۲-هیدروکسی‌بنزیلیدن‌آمینو)اتیل‌تیو  
فنیل‌ایمینو(متیل(فنل ( $H_2L^2$ )) ..... ۳۳
- ۳۴-۱-۴-۲- تهیه کمپلکس  $[Zn(HL^2)]NO_3 \cdot N(Et)_3 \cdot CH_3CH_2OH$  ..... ۳۴
- ۳۵-۲-۴-۲- تهیه کمپلکس  $[Ni(HL^2)]NO_3$  ..... ۳۵
- ۳۶-۳-۴-۲- تهیه کمپلکس  $[Cd(HL^2)]NO_3$  ..... ۳۶
- ۳۶-۴-۴-۲- تهیه کمپلکس  $[Cu(HL^2)]Cl \cdot N(Et)_3$  ..... ۳۶

## فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۴۰-۱-۳- مقدمه ..... ۴۰
- ۴۰-۲-۳- بررسی سنتز دی‌آمین تیواتری ..... ۴۰
- ۴۰-۳-۳- بررسی طیف‌های ارتعاشی (FT-IR) ..... ۴۰

۴۳	بررسی طیف‌های $^1\text{H}$ NMR و $^{13}\text{C}$ NMR
۴۳	۱-۴-۳- بررسی طیف‌های $^1\text{H}$ NMR دی آمین تیواتری
۴۴	۲-۴-۳- بررسی طیف‌های $^{13}\text{C}$ NMR دی آمین تیواتری
۴۴	۳-۴-۳- بررسی طیف‌های $^1\text{H}$ NMR لیگاند $\text{H}_2\text{L}^1$
۴۴	۴-۴-۳- بررسی طیف‌های $^{13}\text{C}$ NMR لیگاند $\text{H}_2\text{L}^1$
۴۵	۵-۴-۳- بررسی طیف‌های $^1\text{H}$ NMR لیگاند $\text{H}_2\text{L}^2$
۴۵	۶-۴-۳- بررسی طیف‌های $^{13}\text{C}$ NMR لیگاند $\text{H}_2\text{L}^2$
۴۶	۵-۳- بررسی طیف‌های جرمی
۴۶	۶-۳- بررسی طیف‌های الکترونی
۴۸	۷-۳- بررسی آنالیز عنصری (C, H, N)
۴۹	۸-۳- نتیجه‌گیری و آینده‌نگری
۵۱	اطلاعات تکمیلی IR, UV-Vis, NMR, Mass

مراجع

Abstract

## فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- نمونه یک کمپلکس باز شیف حامل اکسیژن.....	۷
شکل ۱-۲- ساختار (N-اتوکسی کربونیل-۴-پیریدیل)-۴،۲-دی‌ترشیوبوتیل‌سالیسیل‌آلدیمین..	۱۱
شکل ۱-۳- کوئوردینه شدن باز شیف تیوسمی‌کاربازون به صورت تک‌دندانه و دودندانه.....	۱۶
شکل ۱-۴- کمپلکس‌های دودندانه سالیسیلیدین آمین‌های حاوی دهنده‌های متفاوت.....	۱۷
شکل ۱-۵-۵- آمینو-۵-فرمیل-۱،۳-دی‌متیل اوراسیل بنزوئیل هیدرازون.....	۱۸
شکل ۱-۶- کوئوردینه شدن تیواترها (الف) با یک جفت الکترون به صورت انتهایی (ب) با دوجفت الکترون به صورت پل (ج) تبادل ایزومرهای فضایی در لیگاندهای تیواتر نامتقارن.....	۲۱
شکل ۱-۷- لیگاندهای تیواتر ایمنی.....	۲۲
شکل ۱-۸- (الف) ساختار کمپلکسی از پالادیوم (ب) زوایای صفحه کوئوردیناسیون.....	۲۳
شکل ۱-۹- لیگاندهای چهار دندانه نامتقارن که توسط کسجگر استفاده شد.....	۲۴
شکل ۱-۱۰- (الف) کمپلکس $[Cu(pmtpm)Cl_2]$ . (ب) لیگاند سه دندانه نامتقارن ۲-پیریدیل N-(۲-متیل تیوفنیل)متیل‌ایمین (pmtpm).....	۲۵
شکل ۱-۱۱- کمپلکس‌های $[Cu(pmtpm)(2,9-dmp)](ClO_4)_2$ و $[Cu(pmtpm)_2](ClO_4)_2$ . (۲، ۹-د‌م‌پ). (۲، ۹-د‌م‌پ).....	۲۵
شکل ۱-۲- کمپلکس $[Zn(HL^1)]NO_3$ .....	۳۱

- شکل ۲-۲ - کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{HL}^1)]\text{NO}_3$  ..... ۳۱
- شکل ۳-۲ - کمپلکس  $\text{Cd}(\text{HL}^1)\text{NO}_3$  ..... ۳۲
- شکل ۴-۲ - کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{HL}^1)]\text{Cl}$  ..... ۳۳
- شکل ۵-۲ - کمپلکس  $[\text{Zn}(\text{HL}^2)]\text{NO}_3$  ..... ۳۵
- شکل ۶-۲ - کمپلکس  $[\text{Ni}(\text{HL}^2)]\text{NO}_3$  ..... ۳۵
- شکل ۷-۲ - کمپلکس  $[\text{Cd}(\text{HL}^2)]\text{NO}_3$  ..... ۳۶
- شکل ۸-۲ - کمپلکس  $[\text{Cu}(\text{HL}^2)]\text{Cl}$  ..... ۳۷
- شکل ۱-۳ - طیف زیر قرمز دی‌آمین پروتکت‌دار ..... ۵۲
- شکل ۲-۳ - طیف زیر قرمز دی‌آمین تیواتری ۲- (۳-آمینوپروپیل تیو)بنزن‌آمین ..... ۵۲
- شکل ۳-۳ - طیف زیر قرمز لیگاند  $\text{H}_2\text{L}^1$  ..... ۵۳
- شکل ۴-۳ - طیف زیر قرمز لیگاند  $\text{H}_2\text{L}^2$  ..... ۵۳
- شکل ۵-۳ - طیف زیر قرمز  $[\text{Cu}(\text{HL}^1)]\text{Cl}$  ..... ۵۴
- شکل ۶-۳ - طیف زیر قرمز  $[\text{Cu}(\text{HL}^2)]\text{Cl}$  ..... ۵۴
- شکل ۷-۳ - طیف زیر قرمز  $[\text{Ni}(\text{HL}^1)]\text{NO}_3$  ..... ۵۵
- شکل ۸-۳ - طیف زیر قرمز  $[\text{Ni}(\text{L}^2)]$  ..... ۵۵
- شکل ۹-۳ - طیف زیر قرمز  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{L}^1)]\text{NO}_3$  ..... ۵۶
- شکل ۱۰-۳ - طیف زیر قرمز  $[\text{Zn}(\text{HL}^2)]\text{NO}_3$  ..... ۵۶



- شکل ۳-۱۱- طیف زیر قرمز  $[Cd(HL^1)]NO_3$  ..... ۵۷
- شکل ۳-۱۲- طیف زیر قرمز  $[Cd(HL^2)]NO_3$  ..... ۵۷
- شکل ۳-۱۳- طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن آمین ..... ۵۸
- شکل ۳-۱۴- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن آمین در  $CDCl_3$  ..... ۵۸
- شکل ۳-۱۵- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن آمین در  $CDCl_3$  ..... ۵۹
- شکل ۳-۱۶- طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن آمین در  $CDCl_3$  ..... ۵۹
- شکل ۳-۱۷- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته کربن آمین در  $CDCl_3$  ..... ۶۰
- شکل ۳-۱۸- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته کربن آمین در  $CDCl_3$  ..... ۶۰
- شکل ۳-۱۹- طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن لیگاند  $H_2L^1$  در  $CDCl_3$  ..... ۶۱
- شکل ۳-۲۰- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن لیگاند  $H_2L^1$   
در  $CDCl_3$  ..... ۶۱
- شکل ۳-۲۱- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن لیگاند  $H_2L^1$   
در  $CDCl_3$  ..... ۶۲
- شکل ۳-۲۲- طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن لیگاند  $H_2L^1$  در  $CDCl_3$  ..... ۶۲
- شکل ۳-۲۳- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته کربن لیگاند  $H_2L^1$   
در  $CDCl_3$  ..... ۶۳

شکل ۳-۲۴- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته کربن لیگاند  $H_2L^1$

در  $CDCl_3$  ..... ۶۳

شکل ۳-۲۵- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته کربن لیگاند  $H_2L^1$

در  $CDCl_3$  ..... ۶۴

شکل ۳-۲۶- طیف رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن لیگاند  $H_2L^2$  در  $CDCl_3$  ..... ۶۴

شکل ۳-۲۷- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن لیگاند  $H_2L^2$

در  $CDCl_3$  ..... ۶۵

شکل ۳-۲۸- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن لیگاند  $H_2L^2$

در  $CDCl_3$  ..... ۶۵

شکل ۳-۲۹- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن لیگاند  $H_2L^2$

در  $CDCl_3$  ..... ۶۶

شکل ۳-۳۰- طیف رزونانس مغناطیسی هسته کربن لیگاند  $H_2L^2$  در  $CDCl_3$  ..... ۶۶

شکل ۳-۳۱- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته کربن لیگاند  $H_2L^2$

در  $CDCl_3$  ..... ۶۷

شکل ۳-۳۲- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته کربن لیگاند  $H_2L^2$

در  $CDCl_3$  ..... ۶۷

شکل ۳-۳۳- طیف گسترده شده رزونانس مغناطیسی هسته کربن لیگاند  $H_2L^2$

- در  $CDCl_3$  ..... ۶۸
- شکل ۳-۳۴- طیف جرمی کمپلکس  $[Cu(HL^1)]Cl$  ..... ۶۸
- شکل ۳-۳۵- طیف جرمی کمپلکس  $[Ni(HL^1)]NO_3$  ..... ۶۹
- شکل ۳-۳۶- طیف جرمی کمپلکس  $[Zn(HL^1)]NO_3$  ..... ۶۹
- شکل ۳-۳۷- طیف جرمی کمپلکس  $[Cd(HL^1)]NO_3$  ..... ۷۰
- شکل ۳-۳۸- طیف جذبی لیگاند  $H_2L^1$  ..... ۷۰
- شکل ۳-۳۹- طیف جذبی لیگاند  $H_2L^2$  ..... ۷۱
- شکل ۳-۴۰- طیف جذبی کمپلکس  $[Cu(HL^1)]Cl$  ..... ۷۱
- شکل ۳-۴۱- طیف جذبی کمپلکس  $[Cu(HL^2)]Cl$  ..... ۷۲
- شکل ۳-۴۲- طیف جذبی کمپلکس  $[Ni(HL^1)]NO_3$  ..... ۷۲
- شکل ۳-۴۳- طیف جذبی کمپلکس  $[Ni(HL^2)]NO_3$  ..... ۷۳
- شکل ۳-۴۴- طیف جذبی کمپلکس  $[Zn(HL^1)]NO_3$  ..... ۷۳
- شکل ۳-۴۵- طیف جذبی کمپلکس  $[Zn(HL^2)]NO_3$  ..... ۷۴
- شکل ۳-۴۶- طیف جذبی کمپلکس  $[Cd(HL^1)]NO_3$  ..... ۷۴
- شکل ۳-۴۷- طیف جذبی کمپلکس  $[Cd(HL^2)]NO_3$  ..... ۷۵

## فهرست جدول‌ها

صفحه

عنوان

- جدول ۱-۳- نوارهای اصلی طیف‌های ارتعاشی لیگاندهای  $H_2L^1$  و  $H_2L^2$  و کمپلکس‌های آن‌ها ( $cm^{-1}$ )..... ۴۲
- جدول ۲-۳- نتایج طیف جرمی کمپلکس‌های یون‌های فلزی  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  با لیگاند  $H_2L^1$ ..... ۴۶
- جدول ۳-۳- نتایج طیف الکترونی لیگاندهای  $H_2L^1$  و  $H_2L^2$  و کمپلکس‌های آن‌ها..... ۴۷
- جدول ۴-۳- نتایج آنالیز عنصری کمپلکس‌های  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  با لیگاندهای  $H_2L^1$  و  $H_2L^2$ ..... ۴۸

# فصل اول

## مقدمه

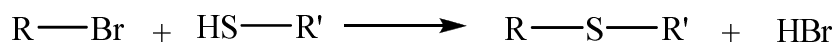
## ۱-۱- تیول‌ها و تیواترها

در شیمی آلی تیول به ترکیبی با گروه عاملی SH گفته می‌شود که دارای آنالوگی از گروه عاملی الکل (OH) می‌باشد. به صورت عمومی تیول‌ها معمولاً مرکاپتان نامیده می‌شوند. یکی از کاربردهای مهم مرکاپتان‌ها در بودار کردن گاز طبیعی مورد استفاده در منازل جهت جلوگیری از خطرات احتمالی است. مشخصه اصلی این ترکیب‌ها بوی بد شبیه به تخم‌مرغ گندیده است. از جمله کاربردهای این ترکیب‌ها در صنعت شامل استفاده از آن‌ها در صنایع دارویی و همچنین به عنوان افزودنی در تهیه خوراک دام است.

بسیاری از مرکاپتان‌ها مایع‌های بی‌رنگی هستند که بویی شبیه به سیر دارند. بوی مرکاپتان‌ها اغلب نافذ، زننده و قوی است که این در مورد مرکاپتان‌ها، با جرم مولکولی پایین مشهودتر است. تیول‌ها پیوند محکمی با پروتئین‌های بدن برقرار می‌کنند. صنایع وابسته به گاز طبیعی معمولاً مقادیر زیادی از تیول‌ها (معمولاً اتان تیول) را به گاز طبیعی که ذاتاً بدون بو است اضافه می‌کنند. به علت اختلاف الکترونگاتیویته پایین بین گوگرد و هیدروژن، پیوند SH نسبتاً غیر قطبی است. بنابراین پیوند SH در تیول‌ها دارای ممان دوقطبی پایین‌تری نسبت به الکل‌ها است و تمایل کمتری به تشکیل پیوند هیدروژنی با آب و یا با خودشان نشان می‌دهند [۱].

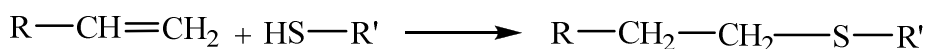
همان‌طور که پیش از این بیان شد تیول آنالوگ گروه هیدروکسیل در الکل‌ها است و از آن‌جا که اکسیژن و گوگرد متعلق به گروه یکسانی در جدول تناوبی هستند، بنابراین واکنش‌پذیری مشابهی نیز دارند. همانند آن‌چه که در الکل‌ها مشاهده می‌شود، گروه تیولات،  $RS^-$ ، دارای واکنش‌پذیری بالاتری نسبت به فرم پروتونه‌شده یعنی تیول است. بنابراین می‌توان شیمی تیول‌ها را وابسته به شیمی الکل‌ها دانست. تیول‌ها توانایی تشکیل تیواستات‌ها و تیواسترها را دارند و می‌توانند با آلکن‌ها واکنش دهند تا تیواترها را تشکیل دهند (در واقع گروه تیول می‌تواند با گروه وینیلی واکنش داده و تشکیل پیوند تیواتری بدهد).

تیواتر در شیمی آلی به عنوان یک گروه عاملی متشکل از ساختار کلی R-S-R' شناخته شده است. این ترکیب هم مانند بسیاری از ترکیبات دارای گوگرد دارای بوی بدی است. تیواتر ساختار مولکولی مانند اتر دارد با این تفاوت که در آن اتم اکسیژن به وسیله گوگرد جایگزین شده است و از آنجا که اتم گوگرد و اکسیژن متعلق به یک گروه از جدول تناوبی هستند بعضی مواقع خواص شیمیایی مشابهی با اترها از خود نشان می‌دهند. این گروه عاملی نقش بسیار مهمی را در ترکیب‌های بیولوژیک به ویژه آمینواسیدها و کوفاکتورهای خاص (بیوتین) ایفا می‌کند. تیواترها به طور معمول از واکنش آلکیلاسیون تیول‌ها تهیه می‌شوند (طرح ۱-۱).



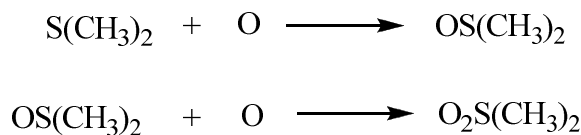
طرح ۱-۱

این واکنش‌ها در حضور باز تسریع شده، به طوری که تیول به ترکیب با خاصیت هسته دوستی بالاتر یعنی تیولات تبدیل می‌شود. روش موازی دیگری که جهت تهیه تیواترها به کار برده می‌شود شامل اضافه کردن تیول‌ها به آلکن‌ها و تهیه محصول‌های تیواتری متفاوت است (طرح ۲-۱) (در این واکنش‌ها تشکیل رادیکال، کاتالیز کننده واکنش می‌باشد).



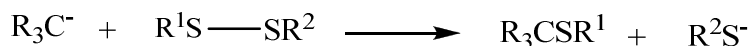
طرح ۲-۱

برخلاف اترها که معمولاً پایدار هستند، تیواترها به آسانی به سولفوکسیدها تبدیل می‌شوند و سولفوکسیدها نیز به نوبه خود در اثر اکسایش بیشتر به سولفون‌ها تبدیل می‌شوند. به عنوان نمونه دی‌متیل‌تیواتر به صورتی که در طرح ۳-۱ نشان داده شده اکسید می‌شود.



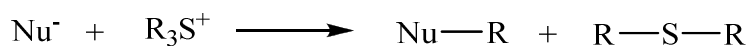
طرح ۳-۱

یکی از انواع مهم اکسیدکننده‌ها در این نوع واکنش‌ها پراکسیدها هستند. پیوند گوگرد-گوگرد در دی‌سولفیدها توسط هسته دوست‌ها شکسته می‌شود در صورتی که از هسته دوست‌های کربنی استفاده شود محصول واکنش تیواتر نامیده می‌شود (طرح ۴-۱).



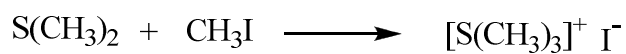
طرح ۴-۱

نمک‌های تری‌آلکیل‌سولفونیوم با نوکلوفیل‌ها واکنش داده و تیواترهای مربوطه را ایجاد می‌کنند (طرح ۵-۱).



طرح ۵-۱

این واکنش‌ها در سیستم‌های بیولوژیک به عنوان وسیله‌ای جهت انتقال گروه آلکیل به کار می‌روند. تیواترها برخلاف اترها به آسانی تحت واکنش‌های آلکیلاسیون قرار گرفته و نمک‌های پایدار سولفونیوم، مانند تری‌متیل سولفونیوم، را ایجاد می‌کنند (طرح ۶-۱).

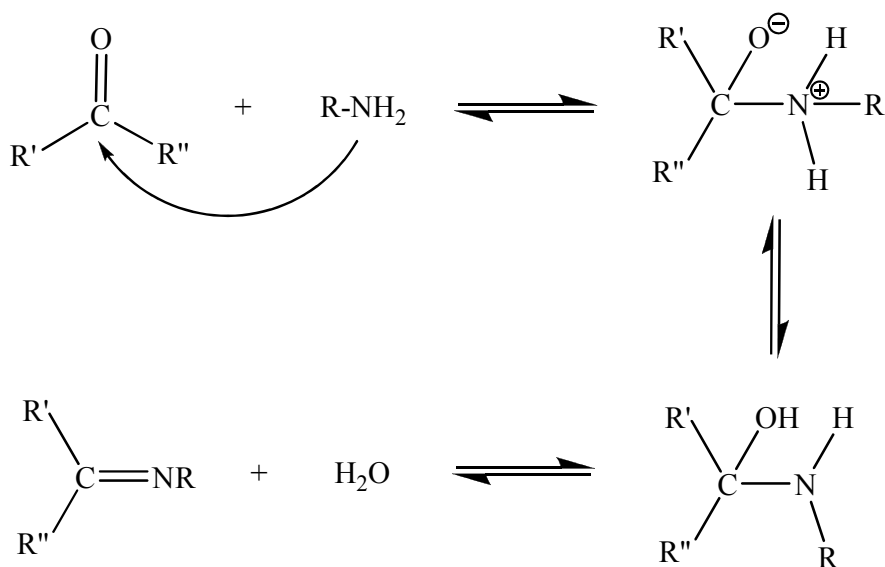


طرح ۶-۱



## ۱-۲- تعریف بازهای شیف<sup>۱</sup>

از تراکم یک آمین با یک آلدهید یا یک کتون، ایمین یا باز شیف تشکیل می‌شود که یکی از قدیمی‌ترین واکنش‌ها در شیمی آلی است. بیش از یک قرن از انتشار اولین گزارش در مورد بازهای شیف می‌گذرد [۲،۳]. واکنش تهیه باز شیف، برگشت‌پذیر و دو مرحله‌ای است (طرح ۱-۷). مرحله اول از طریق حدواسط کربینول آمین پیش می‌رود و در مرحله دوم از کربینول آمین آب‌زدایی می‌شود.



طرح ۱-۷

هر دو مرحله با اسید معمولی کاتالیز می‌شوند. علاوه بر این، مرحله دوم را نیز می‌توان با بازهای معمولی کاتالیز نمود. در صورت عدم حضور اسید و بازهای معمولی، مولکول‌های آب هر دو نقش را ایفا می‌کنند. فاکتورهای متعددی نظیر pH، طبیعت استخلاف‌های روی گروه کربونیل و یا بخش‌های آمینی و غلظت کاتالیزگرهای اسیدی یا بازی در مرحله تعیین‌کننده‌ی سرعت واکنش تشکیل باز شیف دخالت دارند. از این رو سرعت واکنش در شرایط مختلف، تحت تأثیر این عوامل قرار می‌گیرد [۴].

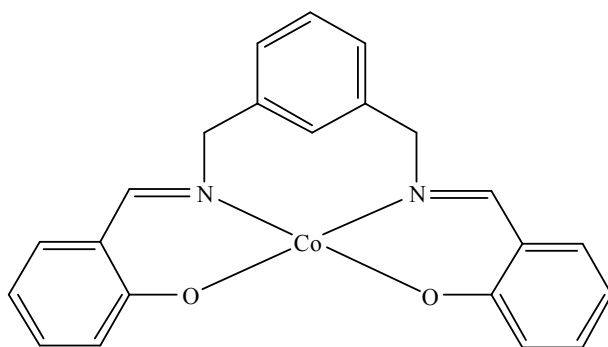
<sup>1</sup> Schiff base

آلدهیدهای آروماتیک تحت شرایط ملایم و درجه حرارت نسبتاً کم در یک حلال مناسب یا بدون حلال واکنش می‌دهند. در مورد کتون‌های آروماتیک درجه حرارت بالا، زمان طولانی واکنش، استفاده از یک کاتالیزور مناسب و حذف آب به محض تشکیل آن لازم است. استفاده از کاتالیزورهای اسیدی فقط برای آلدهیدها و کتون‌هایی که به آسانی در محیط اسیدی آلدولی نمی‌گردند، مناسب است. از جمله کاتالیزورهای اسیدی می‌توان به اسیدهای پروتونی غلیظ،  $ZnCl_2$ ،  $BF_3$ ،  $POCl_3$  اشاره نمود.

### ۱-۳- اهمیت و کاربرد بازهای شیف

لیگاندهای باز شیف یکی از لیگاندهایی است که به دلیل سهولت تشکیل و تطبیق‌پذیری قابل توجه به طور گسترده استفاده می‌شوند، و در نتیجه با تشکیل کمپلکس‌های پایدار با اغلب فلزات واسطه نقش مهمی در توسعه شیمی کوئوردیناسیون ایفا می‌کنند. زمینه‌های تحقیقاتی کمپلکس‌های باز شیف فلزی به علت توانایی بالقوه و کاربرد آن‌ها در زمینه‌های مختلف بین رشته‌ای شامل بیوشیمی معدنی، بیوتجزیه و شیمی مغناطیسی بسیار وسیع است [۵-۹]. در زمینه شیمی بیومعدنی علاقه زیادی به کمپلکس‌های باز شیف فلزی وجود دارد. از آن‌ها در ارائه مدل‌های مناسب برای مکان‌های حاوی فلز در متالوپروتئین‌ها و آنزیم‌ها استفاده می‌شود.

کمپلکس‌های باز شیف کایرال به عنوان کاتالیزورهایی مناسب برای برخی از واکنش‌های آلی معرفی شده‌اند [۸]. از کمپلکس‌های باز شیف به عنوان الگویی برای فعال شدن مولکول‌های کوچک نیز استفاده می‌شود [۱۰]. برخی کمپلکس‌های باز شیف به علت داشتن خواص مشابه پورفیرین‌ها، توانایی حمل اکسیژن را دارند. کمپلکس‌های کبالت می‌توانند این خاصیت را از خود نشان دهند (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱: نمونه یک کمپلکس باز شیف حامل اکسیژن.

با کشف پدیده جذب برگشت‌پذیر اکسیژن در بازهای شیف کبالت (II) توسط تسوماکی<sup>۱</sup>، مطالعه‌های وسیعی در دو جهت علمی و صنعتی بر روی این ترکیب‌ها انجام شد [۱۱]. برای یک دوره کوتاه در جنگ جهانی دوم، اکسیژن حاصل از واکنش این ترکیب‌ها با هوا، برای برش و جوش دادن قطعه‌های آسیب دیده ناوگان‌ها به کار گرفته شد [۱۲].

به نظر می‌رسد اساس تشابه فعالیت شیمیایی بازهای شیف به ویژه انواع نامتقارن آن با پورفیرین‌های فلزی، که منشأ خواص جالب توجه در این ترکیبات هستند، به ساختار شیمیایی لیگاندها و نحوه کوئوردینه شدن آن‌ها به فلز مرکزی ارتباط دارد. وجود سیستم  $\pi$  مزدوج در این لیگاندها سبب می‌شود فعالیت شیمیایی فلز مرکزی و پتانسیل اکسایش و کاهش آن به ساختار لیگاند وابسته باشد. به این ترتیب با تغییر ساختار لیگاند می‌توان کمپلکس‌هایی را مطابق هدف‌های مورد نظر، طراحی و مورد استفاده قرار داد.

تراکم آمین‌ها با گروه‌های کربونیل کاربردهای متعددی در تهیه ترکیبات هتروسیکلی، شناسایی آلدهیدها و کتون‌ها، خالص‌سازی ترکیبات آمینو یا کربونیل‌دار، محافظت گروه‌های عاملی آمین یا کربونیل‌دار در طی واکنش‌های حساس و پیچیده دارند.

<sup>1</sup> Tsumaki

## ۱-۴- روش‌های سنتز کمپلکس‌های باز شیف

از آن‌جا که بازهای شیف آزاد همیشه پایدار نیستند، کمپلکس‌های بسیاری از بازهای شیف توسط انجام واکنش تراکمی در حضور یون فلز سنتز می‌گردند. این یک روش بسیار متداول برای آماده‌سازی کمپلکس‌های باز شیف بزرگ حلقه می‌باشد [۶،۷].

به طور کلی دو روش برای سنتز کمپلکس‌های باز شیف وجود دارد:

۱- سنتز مستقیم لیگاند باز شیف و سپس سنتز کمپلکس.

۲- سنتز باز شیف همزمان با تشکیل کمپلکس.<sup>۱</sup>

### ۱-۴-۱- سنتز مستقیم لیگاند باز شیف و سپس سنتز کمپلکس

این روش شامل تهیه و خالص‌سازی لیگاند و سپس تشکیل کمپلکس با یون فلزی مناسب است. خالص‌سازی لیگاند قبل از آن‌که برای ساخت کمپلکس به کار برده شود، معمولاً محاسن و معایبی را نسبت به روش تمپلیت<sup>۲</sup> دارد. از معایب این روش این است که اگر هر یک از واکنش‌گرهای اولیه به صورت ناخالصی در لیگاند موجود باشند و قبل از تشکیل کمپلکس با یون فلزی جدا نشوند، منجر به آلودگی محصول نهایی می‌گردند. ولی محصول‌های آلی (لیگاندها) را می‌توان توسط تکنیک‌های خالص‌سازی متداول، خالص‌سازی کرد که بسیار آسان‌تر از خالص‌سازی کمپلکس مربوطه است. به علاوه لیگاند آزاد ممکن است به وسیله تکنیک‌های فیزیکی متداول شناسایی شود. طیف‌های مختلف به دست آمده برای لیگاند آزاد معمولاً کمک بزرگی در تفسیر طیف کمپلکس‌های مربوطه می‌کنند.

---

<sup>۱</sup> Insitu synthesis

<sup>۲</sup> Template