





پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته ی شیمی (معدنی)

**سنتز و شناسایی لیگاند بالقوه ۶ دندانه N_2O_4 حاوی
زنجیره ی آلیفاتیک سه تایی و تهیه کمپلکس های
بزرگ باز حلقه ای باز شیف توسط اثر تمپلیت در
حضور برخی از یون های فلزی $M(II)$ عناصر واسطه**

توسط:

یونس عباسی طیولا

اساتید راهنما:

دکتر حمید گودرزی افشار و دکتر محسن نیکورزم

استاد مشاور:

دکتر آرش قربانی چقامرانی

دی ۱۳۸۹

به نام خدا

سنتز و شناسایی لیگاند بالقوه ۶ دندانه N_2O_4 حاوی زنجیره ی آلیفاتیک سه تایی
و تهیه کمپلکس های بزرگ باز حلقه ای باز شیف توسط اثر تمپلیت در حضور
برخی از یون های فلزی $M(II)$ عناصر واسطه

توسط:

یونس عباسی طیولا

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

ایلام

جمهوری اسلامی ایران

در تاریخ ۱۳۸۹/۰۹/۱۵ توسط هیأت داوران زیر ارزیابی و با درجه به تصویب نهایی رسید.

دکتر حمید گودرزی افشار، استادیار گروه شیمی (راهنما و هیأت داوران)

دکتر محسن نیکورزم، استادیار گروه شیمی (راهنما)

دکتر آرش قربانی چقامارانی، استادیار گروه شیمی (مشاور)

دکتر ژانت سلیمان نژاد، دانشیار گروه شیمی (داور)

دکتر عابدین زبردستی، دانشیار گروه شیمی دانشگاه لرستان (داور)

اثری کوچک است، خیلی کوچک و شاید هیچ
اما به یاد قدیم و رسم ندیم به نیت از پدرم تقدیم می کنم به:
مشیت الهی، حکمت الهی، حضرت صدیقه می کبری، فاطمه می زهرا (سلام الله علیها).

نام زهرا جزء را گل می کند

نام زهرا خار را گل می کند

نام زهرا زنگ از دل می برد

نام زهرا کشتی ما را به ساحل می برد

عسی ان تکرهوا شیئا و هو خیر لکم و عسی ان تحب شیئا و هو شر لکم والله
یعلم و انتم لا تعلمون (قران کریم)

الهی چه بی صدا و بی منت می‌بخشی و ما چه حسابگرانه تسبیح می‌گوییم. پروردگارا توبه من آموختی که چگونه تغییر دهم، چگونه بسازم و چگونه رشد کنم، اما آنچه هنوز نیامده است اینست که چگونه تو را پاس گویم. پروردگارا از من بگیر هر آنچه را که تو را از من می‌گیری و به مقام قرب خود نزدیکم گردان و شکر و سپاسگذاریت به من بیاموز. ای همه، هستی من، مراد قیمت مقدر خود خوشنود ساز و در حال متواضع گردان و نگذار آرزوهای دور و دراز دنیوی و غرور نفس مرا بفریند و تمام اوقاتم را در شب و روز به یاد خود تجلی بخش تا کردارم به یک جهت و خالص برای رضای تو باشد.

در اینجا از اساتید راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر حمید گودرزی افشار و آقای دکتر محسن نیکورزم که دانش و راهنمایی هایشان در طی این تحقیق همواره چراغ راه بنده بوده است، کمال تشکر و سپاسگذاری را دارم. اساتیدی که بی پیرایه بهترین ایام زندگیم را در محضر این عزیزان که نه فقط رهنمون به دانشم نمودند، بلکه درس اخلاق و تواضع را آموختند، سپری کردم. از استاد مشاور عزیزم، جناب آقای دکتر آرش قربانی چقامارانی به پاس راهنمایی های بی دریغ علمی، کمک های ارزنده و محبت هایشان سپاسگذاری و قدر دانی می نمایم. از زحمات مرحوم پدر بزرگوارم، مادر فداکارم و خواهران و برادر عزیزم که در تمام مراحل زندگی مشوق من بودند نهایت تشکر و قدر دانی را می نمایم. از اساتید گرانقدرم سرکار خانم دکتر سلیمان نژاد و آقای دکتر زبردستی که زحمت داوری پایان نامه را بر عهده داشتند و با اعمال نظرات به هر چه بهتر شدن آن کمک کردند، صمیمانه قدر دانی و تشکر می نمایم. از مدیر گروه محترم و نماینده ی تحصیلات تکمیلی، جناب آقای دکتر سلیمان بیگی که همواره بنده را مورد لطف و محبت قرار دادند، سپاسگذارم. از همسر عزیزم و خانواده محترمشان، به خاطر تحمل تمام سختی های زندگی و به خاطر اینکه همواره مشوق من بودند و در فراز و نشیب این مسیر یاریم دادند صمیمانه تشکر می کنم. و در پایان از تمامی دوستان عزیزم، که مرا به نحوی در انجام این پایان نامه یاری نمودند بسیار سپاسگذارم.

چکیده

سنتز و شناسایی لیگاند بالقوه ۶ دندانه N_2O_4 حاوی زنجیره ی آلیفاتیک سه تایی و تهیه کمپلکس های بزرگ باز حلقه ای باز شیف توسط اثر تمپلیت در حضور برخی از یون های فلزی $M(II)$ عناصر واسطه

توسط

یونس عباسی طیولا

از تراکم آمین های نوع اول با ترکیبات کربونیل دار باز های شیف حاصل می شوند. لیگاند های باز شیف و کمپلکس های آنها با عناصر واسطه تأثیر دارویی وسیعی بر روی بیماری های آبله، جزام و انواع تومورها دارند. از این رو به طور وسیعی مورد مطالعه قرار می گیرند.

در این کار، ابتدا ترکیب دی نیترو ۳،۱-دی- (ارتو نیترو فنوکسی) پروپان سنتز شد و با استفاده از بهینه سازی روش گزارش شده توسط کانون و همکارانش احیاء گردید و به ترکیب دی آمین ۳،۱-دی- (ارتو آمینو فنوکسی) پروپان تبدیل شد. از تراکم بین این دی آمین با سالیسیل آلدهید لیگاند جدید بالقوه شش دندانه L با دهنده های اکسیژن و نیتروژن تهیه گردید. در مرحله بعد، کمپلکس هایی از این لیگاند با یون های فلزات کادمیم، روی، منگنز و نیکل به روش تمپلیت سنتز شدند.

ترکیبات سنتز شده با روش های آزمایشگاهی FT-IR، 1H NMR، ^{13}C NMR و طیف سنجی جرمی مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند.

د.....	چکیده.....
ح.....	فهرست جدول ها.....
ط.....	فهرست شکل ها.....

فصل اول (تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده)

۱.....	۱-۱- باز شیف.....
۲.....	۲-۱- مکانیسم واکنش تشکیل باز شیف.....
۳.....	۳-۱- اهمیت و کاربرد بازهای شیف.....
۵.....	۴-۱- بررسی منابع و پیشینه موضوع.....
۷.....	۵-۱- سنتز کمپلکس های باز شیف.....
۷.....	۶-۱- سنتز مستقیم لیگاندها و سپس سنتز کمپلکس.....
۸.....	۱-۶-۱- روش رقت بی نهایت (رقت بالا).....
۹.....	۲-۶-۱- روش رقت مناسب (رقت پایین).....
۱۰.....	۷-۱- سنتز باز شیف در حین تشکیل کمپلکس.....
۱۰.....	۱-۷-۱- اثرات سینتیکی یون فلزی در تشکیل کمپلکس.....
۱۱.....	۲-۷-۱- اثرات ترمودینامیکی یون فلزی در تشکیل کمپلکس.....
۱۱.....	۸-۱- طبقه بندی لیگاندهای باز شیف.....
۱۱.....	۹-۱- لیگاندهای باز شیف حلقوی و غیر حلقوی.....
۱۲.....	۱۰-۱- قابلیت کوئوردینه شدن اتم های لیگاند باز شیف.....
۱۲.....	۱-۱۰-۱- لیگاندهای باز شیف تک دندانه.....
۱۴.....	۲-۱۰-۱- لیگاندهای باز شیف دودندانه.....
۱۵.....	۳-۱۰-۱- لیگاندهای باز شیف سه دندانه.....
۱۶.....	۴-۱۰-۱- لیگاندهای باز شیف چهاردندانه.....
۱۶.....	۱-۴-۱۰-۱- لیگاندهای باز شیف چهاردندانه نامتقارن.....

۱۹.....	۱-۱۰-۲- لیگاندهای باز شیف چهاردندانه متقارن.....
۲۱.....	۱-۱۰-۵- لیگاندهای باز شیف پنج دندانه.....
۲۲.....	۱-۱۰-۶- لیگاندهای باز شیف شش دندانه و بالاتر.....
۲۴.....	۱-۱۱- نحوه ی کوئوردینه شدن لیگاندهای باز شیف.....
۲۶.....	۱-۱۲- طبقه بندی بر اساس نسبت فرمیل یا کتون و آمین به کار رفته در سنتز باز شیف.....
۲۶.....	۱-۱۲-۱- لیگاندهای باز حلقه ای [۱+۱].....
۲۷.....	۱-۱۲-۲- لیگاندهای نامتقارن انتها باز [۱+۱].....
۲۷.....	۱-۱۲-۳- لیگاندهای متقارن انتها باز [۱+۲].....
۲۸.....	۱-۱۲-۴- لیگاندهای متقارن انتها باز [۲+۱].....
۲۹.....	۱-۱۲-۵- لیگاندهای چند پایه ای [۳+۱].....
۲۹.....	۱-۱۲-۶- لیگاندهای چند پایه ای [۱+۳].....
۳۰.....	۱-۱۳- نامگذاری باز شیف ها.....

فصل دوم (کارهای تجربی)

۳۱.....	۲-۱- مواد شیمیایی.....
۳۱.....	۲-۲- وسایل و تجهیزات.....
۳۲.....	۲-۳- تهیه ی ترکیب دی نیترو ۳،۱- دی - (ارتو نیترو فنوکسی) پروپان.....
۳۳.....	۲-۴- تهیه دی آمین ۳،۱- دی - (ارتو آمینو فنوکسی) پروپان.....
۳۴.....	۲-۵- تهیه ی کمپلکس های بزرگ باز حلقه باز شیف برخی از فلزات واسطه با لیگاند L به روش تمپلیت.....
۳۴.....	۲-۵-۱- کمپلکس Mn^{2+}
۳۴.....	۲-۵-۲- کمپلکس Ni^{2+}
۳۵.....	۲-۵-۳- کمپلکس Zn^{2+}
۳۶.....	۲-۵-۴- کمپلکس Cd^{2+}

فصل سوم (بحث و نتیجه گیری)

۳۷.....	۳-۱- طیف سنجی.....
۳۷.....	۳-۲- طیف سنجی مادون قرمز (IR).....
۳۸.....	۳-۳- طیف NMR.....
۳۸.....	۳-۳-۱- دکوپلاژ اثرات متقابل اسپین-اسپین هیدروژن های مجاور.....
۳۹.....	۳-۳-۲- پهن شدن چهار قطبی و واجفت شدن.....

۳۹.....	۳-۳-۳- تبادل دوتریم.....
۴۰.....	۳-۴- بررسی کارهای انجام شده در پروژه.....
۴۰.....	۳-۵- بررسی سنتز ترکیب دی نیترو ۱،۳-دی- (ارتو نیترو فنوکسی) پروپان.....
۴۲.....	۳-۵-۱- بررسی طیف مادون قرمز ترکیب دی نیترو.....
۴۳.....	۳-۵-۲- بررسی طیف NMR ترکیب دی نیترو.....
۴۵.....	۳-۶- بررسی سنتز ترکیب دی آمین ۱،۳-دی- (ارتو آمینو فنوکسی) پروپان.....
۴۵.....	۳-۶-۱- بررسی طیف مادون قرمز ترکیب دی آمین.....
۴۶.....	۳-۶-۲- بررسی طیف NMR ترکیب دی آمین.....
۴۸.....	۳-۷- بررسی سنتز تمپلیت کمپلکس برخی فلزات واسطه با لیگاند باز شیف L.....
۴۸.....	۳-۸- بررسی تشکیل کمپلکس بزرگ باز حلقه ی Zn^{2+}
۴۹.....	۳-۸-۱- بررسی طیف IR کمپلکس Zn^{2+}
۵۰.....	۳-۸-۲- بررسی طیف NMR کمپلکس Zn^{2+}
۵۳.....	۳-۸-۳- بررسی طیف جرمی کمپلکس Zn^{2+}
۵۵.....	۳-۹- بررسی تشکیل کمپلکس بزرگ باز حلقه ی Cd^{2+}
۵۵.....	۳-۹-۱- بررسی طیف IR کمپلکس Cd^{2+}
۵۶.....	۳-۹-۲- بررسی طیف NMR کمپلکس Cd^{2+}
۵۸.....	۳-۹-۳- بررسی طیف جرمی کمپلکس Cd^{2+}
۶۰.....	۳-۱۰- بررسی تشکیل کمپلکس بزرگ باز حلقه ی Mn^{2+}
۶۰.....	۳-۱۰-۱- بررسی طیف IR کمپلکس Mn^{2+}
۶۱.....	۳-۱۰-۲- بررسی طیف جرمی کمپلکس Mn^{2+}
۶۲.....	۳-۱۱- بررسی تشکیل کمپلکس بزرگ باز حلقه ی Ni^{2+}
۶۳.....	۳-۱۱-۱- بررسی طیف IR کمپلکس Ni^{2+}
۶۳.....	۳-۱۱-۲- بررسی طیف جرمی کمپلکس Ni^{2+}
۶۵.....	۳-۱۲- نتیجه گیری.....
۶۶.....	منابع.....
۷۴.....	پیوست ها.....

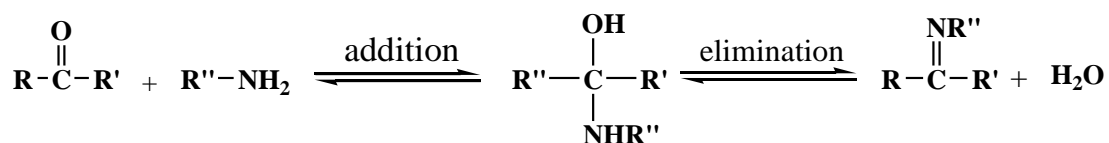
چکیده انگلیسی

فصل اول

تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده

۱-۱- باز شیف^۱

ترکیباتی که دارای گروه ایمینی ($-R-C=N$) هستند و از واکنش تراکمی بین یک آمین نوع اول و یک ترکیب حاوی گروه کربونیل به دست می آیند، باز شیف نامیده می شوند. در این واکنش آمین به عنوان نوکلئوفیل و ترکیب کربونیلی به عنوان الکتروفیل عمل می کند. این واکنش برگشت پذیر و دو مرحله ای می باشد. در مرحله اول، با افزایش نوکلئوفیلی آمین به گروه کربونیل، یک حدواسط به نام کریینول آمین به وجود می آید. کریینول آمین بسیار واکنش پذیر است و معمولاً نمی توان آنرا جداسازی کرد. در مرحله دوم کریینول آمین با حذف یک مولکول آب، به محصول واکنش، یعنی یک ایمین N -آریل یا N -آلکیل تبدیل می شود.



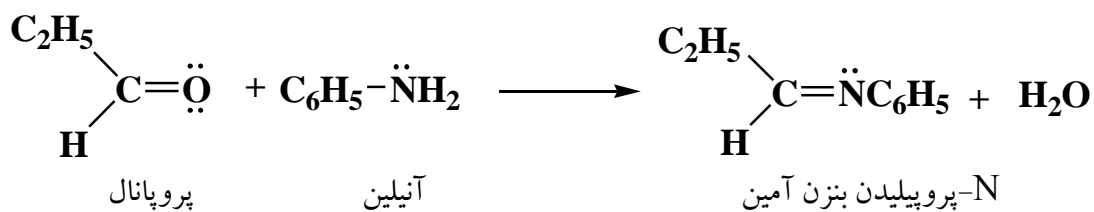
هر دو مرحله با اسیدهای معمولی کاتالیز می شوند، در اینجا غلظت اسید باید طوری تنظیم شود که باعث تبدیل آمین به نمک نگردد. چون در این حالت زوج الکترون آمین در اختیار اسید قرار می گیرد و دیگر توانایی حمله نوکلئوفیلی به کربونیل را ندارد و یا اینکه غلظت اسید باید به اندازه ای باشد که فقط گروه کربونیل را پروتونه کند و باعث القای بار مثبت بیشتری بر روی کربن کربونیل و در نتیجه سهولت تشکیل باز شیف گردد [۱-۲]. علاوه بر این، مرحله دوم می تواند همچنین توسط بازهای معمولی کاتالیز شود و نیز در صورت عدم حضور اسیدها و بازهای معمولی، مولکولهای آب می توانند نقش کاتالیزور را ایفا نمایند.

۲-۱- مکانیسم واکنش تشکیل باز شیف

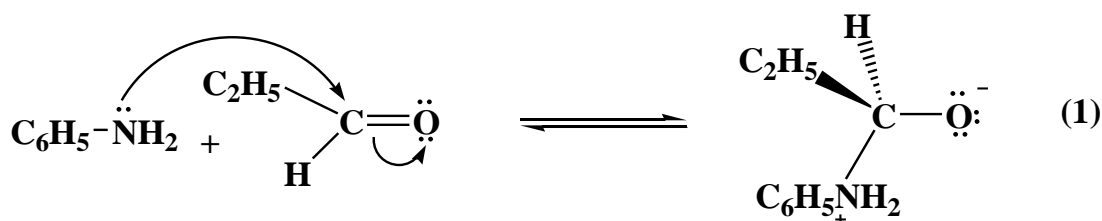
واکنش کلی تشکیل باز شیف در N -پروپیلیدن بنزن آمین به صورت زیر می باشد.

^۱. Schiff Base

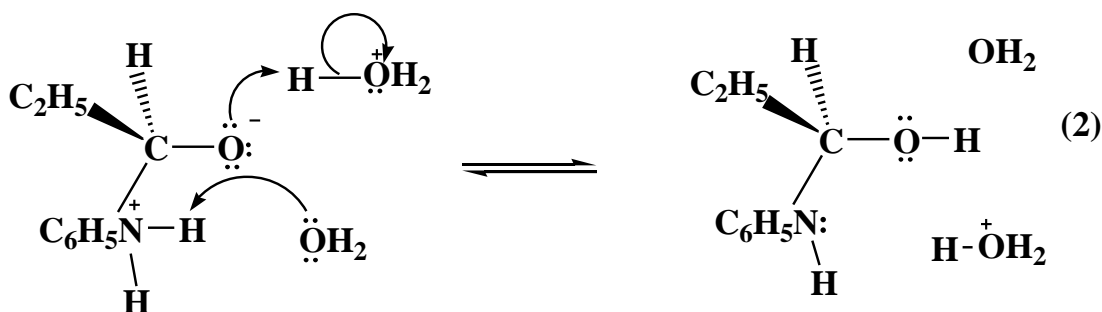
فصل اول : تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده



مرحله ۱- آمین به عنوان نوکلئوفیل عمل کرده و به گروه کربونیل حمله می کند و پیوند C-N را تشکیل می دهد.



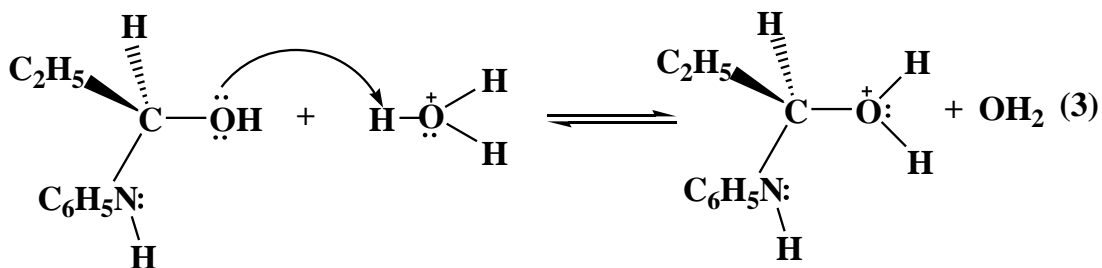
مرحله ۲- در یک حلال قطبی مانند آب، انتقال سریع پروتون، حدواسط دو قطبی را به یک همی آمینال به نام کرینول آمین^۱ تبدیل می کند.



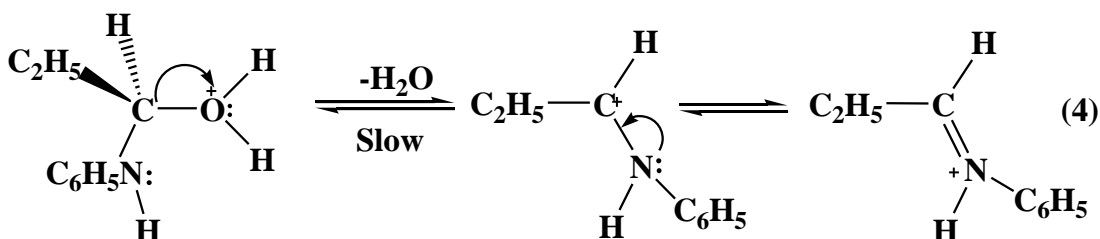
مرحله ۳- آب زدایی از طریق پروتون دار شدن اکسیژن کرینول آمین آغاز می شود.

^۱. Carbinolamine

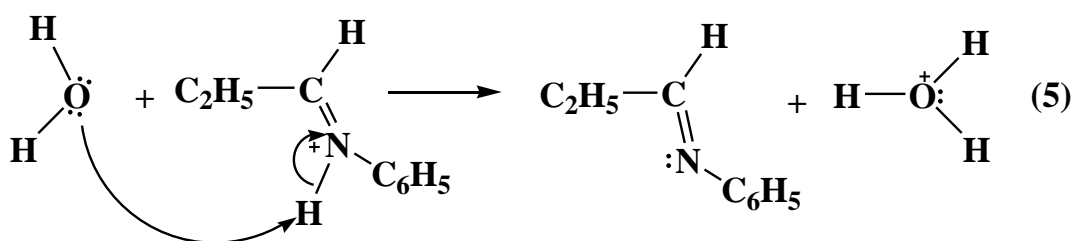
فصل اول : تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده



مرحله ۴- کرینیول آمین پروتون دار یک مولکول آب از دست می دهد تا یک ایمینیوم پایدار حاصل شود.



مرحله ۵- این ترکیب، اسید مزدوج ایمین است که در نهایت با انتقال پروتون به آب، ایمین تولید می کند.



در مکانیسم فوق مراحل (۱) تا (۳) سریع هستند و مرحله (۴) مرحله تعیین کننده سرعت می باشد که به حذف آب از کرینیول آمین می انجامد. عوامل بسیاری مانند غلظت کاتالیزورهای اسیدی یا بازی، استخلاف های روی کرینیول، pH، گرما و ماهیت آلدهید یا آمین (آلیفاتیک یا آروماتیک) در مرحله تعیین کننده سرعت واکنش تشکیل باز شیف دخالت دارند. لذا سرعت واکنش در شرایط مختلف متفاوت خواهد بود [۳-۴].

۱-۲- اهمیت و کاربرد بازهای شیف

تقریباً بیش از یک قرن است که از تهیه اولین باز شیف می گذرد و در طی این مدت، ترکیبات مختلفی از بازهای شیف با فلزات واسطه و غیرواسطه که پایداری متفاوتی دارند تهیه، و از جنبه های مختلف مورد بررسی قرار گرفته اند. لیگاندهای باز شیف قادر به کوئوردینه شدن به فلزات مختلفی هستند و حالت های مختلف اکسایش آنها را پایدار می کنند [۹-۵].

بازهای شیف و کمپلکس های آنها به دلیل کاربردهایشان به عنوان مدل هایی برای سیستم های بیولوژیکی [۱۲-۱۰] و به دلیل سهولت تهیه و تنوع ساختاری مورد توجه قرار گرفته اند. کمپلکس های فلزات واسطه با لیگاندهای چهار دندانه فعالیت ضد میکروبی نشان داده اند [۱۳].

در طول دو دهه ی گذشته شیمی کمپلکس های فلزی باز شیف حاوی نیتروژن و دهنده های دیگر به طور قابل توجه ای مورد بررسی قرار گرفته اند [۱۹-۱۴]. این امر به دلیل خواص جالب توجه ای همانند توانایی جذب و واجذب اکسیژن، فعالیت کاتالیزوری در هیدروژن دار کردن آلکن ها و قابلیت تشکیل کمپلکس با بعضی فلزات سمی، فعالیت های ضد ویروسی، ضد باکتریایی، ضد سل، ضد ویروس نقص ایمنی اکتسابی بدن^۱، خواص فوتوکرومیسم و ترموکرومیسم و کاربردهای بالقوه در زمینه های فراوانی همانند کاتالیز اکسیداسیون و الکتروشیمی می باشد [۳۱-۲۰]. کمپلکس های باز شیف، کاتالیزورهای مؤثر و فضاویژه ای برای اکسایش-کاهش و هیدرولیز می باشند [۳۳ و ۳۲]. بعلاوه کمپلکس های آنها به علت پایداری بسیار زیادشان به عنوان مدل های ساختاری متالوپروتئین ها و متالوآنزیم ها به کار می روند [۳۴]. توسعه ی نوکلئوآزهای مصنوعی یکی از جنبه های مهم بیوتکنولوژی، طراحی دارو و زیست شناسی مولکولی می باشد [۳۶ و ۳۵].

در چند دهه اخیر کمپلکس های فلزی حاوی لیگاند های باز شیف به دلیل خصوصیات ساختاری متنوع و امکان تنظیم پتانسیل اکسایش-کاهش از طریق انتخاب لیگاندها، به عنوان نوکلئوآزهای مصنوعی استفاده می شوند [۳۸ و ۳۷]. اخیراً کمپلکس های بزرگ حلقه به عنوان کاتالیزورهای فعال سازی دی اکسیژن در واکنش های اکسایشی مورد توجه قرار گرفته اند.

توانایی کاتالیزوری کمپلکس های بزرگ حلقه نیکل (II) برای اکسیداسیون هیدروکربن یک سند قابل قبول می باشد [۴۱-۳۹]. بعضی از کمپلکس های سطح مربعی نیکل (II) با لیگاندهای بزرگ حلقه

^۱: HIV

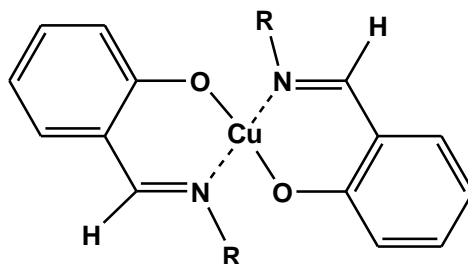
فصل اول : تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده

همانند سیکلام^۱ (سیکلو هگزیل سولفامیک اسید) و باز شیف نشان داده اند که نقش کاتالیزور را برای اپوکسید دار کردن آلکن ها ایفا می کنند [۳۹]. برخی از کمپلکس های N-سالیسید آمینو آلکاناتو^۲ فعالیت های ضد میکروبی و ضد تب را نشان داده اند.

کمپلکس های فلزی باز شیف سیستم های مهمی در کاتالیزورهای نامتقارن هستند. آنها می توانند به عنوان الگویی مکان های بیولوژیکی را تقلید کنند، چون خصوصیات فضایی و الکترونیکی این کمپلکس ها قابلیت تطبیق پذیری با مکان های بیولوژیکی را دارا می باشد. که این تطابق پذیری به خوبی می تواند از طریق انتخاب پیش ماده های آمینی مناسب و استخلاف های حلقه تنظیم شود [۴۲].

۱-۴- بررسی منابع و پیشینه موضوع :

اولین ترکیب باز شیف در سال ۱۸۴۰ توسط اتلینگ^۳ از واکنش نمک استات مس (I) با سالیسیل آلدهید و آمین سنتز شد که محصول آن جامد سبز تیره ای به نام بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) بود. که ساختار آن در شکل (۱-۱) نشان داده شده است [۴۳]. ولی او چیزی درباره ماهیت پیوند ایمینی گزارش نکرد.



شکل ۱-۱- ساختار عمومی نخستین کمپلکس باز شیف سنتز شده

تا اینکه برای اولین بار یک دانشمند آلمانی به نام هوگو شیف^۴ در سال ۱۸۶۴ تشکیل ترکیبات ایمینی را گزارش کرد که از آن به بعد ترکیبات ایمینی را به افتخار او باز شیف نامیدند. سپس هوگو شیف در سال ۱۸۶۹ مشتقات آریل و فنیل ترکیب سنتز شده توسط اتلینگ را سنتز و جداسازی کرد. او ثابت کرد که نسبت لیگاند به فلز در این ترکیب ۲:۱ است [۴۴]. در این کار، شیف روش تهیه مؤثر

^۱. cyclam

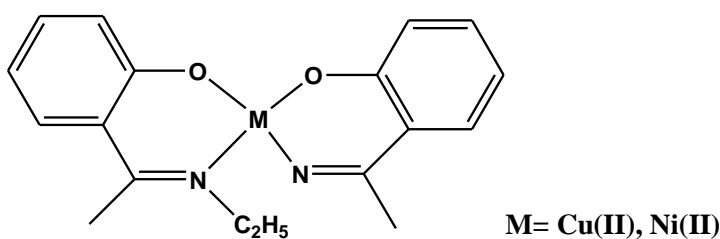
^۲. N-Salicylidamino-alkanato

^۳. Ettlting

^۴. Hugo Schiff

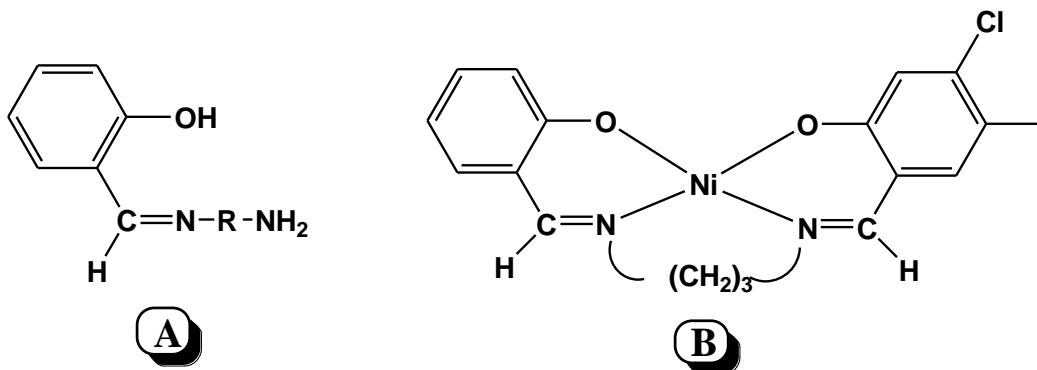
فصل اول : تئوری و مروری بر تحقیقات انجام شده

کمپلکس های سالیسیل آلدمین را از واکنش کمپلکس های فلزی سالیسیل آلدهید با آمین های نوع اول کشف کرد. ترکیبات دیگری با (متیل و بنزیل R=) در حلال الکل توسط دلپین^۱ در سال ۱۸۹۹ سنتز شد. دلپین نیز استوکیومتری ۲:۱ لیگاند به فلز را تأیید نمود [۴۵]. در طی سال های ۱۹۳۱ تا ۱۹۴۲ فیفر^۲ و همکارانش انواع مختلفی از کمپلکس های باز شیف حاصل از سالیسیل آلدهید و مشتقات آنرا سنتز و شناسایی نمودند [۴۶]. در سال ۱۹۳۱ دابسکی^۳ و سوکول^۴ ترکیب N',N-سیس (سالیسیدین) اتیلن دی آمینو مس (II) و نیکل (II) را سنتز و شناسایی نمودند [۴۷]. شکل (۱-۲)



شکل ۱-۲- ترکیب N',N-سیس (سالیسیدین) اتیلن دی آمینو مس (II) و نیکل (II)

در سال ۱۹۷۸ آلدرد^۵ باز های شیف نامتقارن چهار دندانه ای از نوع زیر را از لیگاند سه دندانه ای (A) تهیه نمود [۴۸].



شکل ۱-۳- کمپلکس باز شیف چهار دندانه ای نامتقارن نیکل (B) و پیش ماده لیگاند سه دندانه ای (A)

1. Delepin
2. Pfeiffer
3. Dubsy
4. Sokol
5. Elder

در چند دهه اخیر، تعداد زیادی از بازهای شیف متقارن و نامتقارن مشتق شده از سالیسیل آلدهید تهیه و مورد مطالعه قرار گرفتند. در این تحقیقات فعالیت شیمیایی سالیسیل آلدهید نسبت به گروه های الکترون دهنده و الکترون گیرنده در هنگام تشکیل باز شیف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین تأثیر این گروه ها بر رفتار شیمیایی فلز مرکزی کمپلکس، مورد توجه و مطالعه قرار گرفته است [۴۹].

۱-۵- سنتز کمپلکس های باز شیف

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

(۱) سنتز مستقیم لیگاند و سپس سنتز کمپلکس

(۲) سنتز باز شیف در حین تشکیل کمپلکس

۱-۶- سنتز مستقیم لیگاند و سپس سنتز کمپلکس

در این روش ابتدا لیگاند باز شیف در غیاب فلز، سنتز و خالص سازی می گردد و سپس کمپلکس مورد نظر با استفاده از یون های فلزی مناسب و لیگاند باز شیف پیش ساخته شده سنتز می شود. از آنجاییکه واکنشگرهای مورد استفاده برای سنتز باز شیف غالباً خودشان معرف های خوبی برای کوئوردینه شدن به فلزات هستند، لذا در صورتی که مقدار کمی از آنها در واکنش اضافی باشد و اگر قبل از تشکیل کمپلکس باز شیف با یون فلزی جدا نشوند، باعث ایجاد ناخالصی در محصول خواهند شد. با توجه به توضیحات فوق یکی از مهمترین مزایای این روش، استفاده از تکنیک های خالص سازی محصولات آلی برای جداسازی لیگاند باز شیف می باشد که در مقایسه با خالص سازی کمپلکس ها بسیار راحت تر و با سرعت بیشتری انجام می گیرد. ضمناً در این روش امکان بررسی و تشخیص ساختار لیگاند با روش های مختلف فیزیکی همانند طیف سنجی وجود دارد. همچنین مقایسه طیف های به دست آمده از لیگاند آزاد و کمپلکس آن می تواند کمک شایانی به تفسیر ساختار کمپلکس نماید.

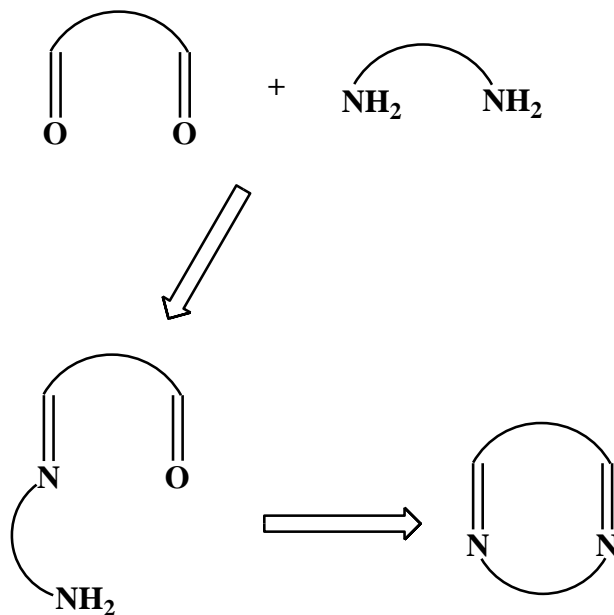
سنتز مستقیم لیگاند معمولاً به دو روش صورت می گیرد :

(الف) روش رقت بی نهایت (رقت بالا)

(ب) روش رقت مناسب (رقت پایین)

۱-۶-۱- روش رقت بی نهایت (رقت بالا)

در این روش غلظت های نسبتاً هم مولار از دو واکنشگر را در حجم نسبتاً بالایی از حلال حل می کنند. وقوع واکنش های جانبی در این روش کم می باشد چون با کاهش غلظت، احتمال برخورد یک مولکول با مولکول دیگر کاهش می یابد و هر چه محلول رقیق تر باشد، نسبت بازشیف به محصولات جانبی بیشتر می گردد. به عنوان مثال مکانیسم تشکیل بزرگ حلقه یا بزرگ باز حلقه^۱ را می توان اینگونه توجیه کرد، زمانی که یک سر مولکول آلدهید با یک سر مولکول آمین متراکم شد، یک مولکول حدواسط دارای دو سر آزاد ایجاد می شود. یک احتمال این است که یکی از دو سر یا هر دو با مولکولی دیگر متراکم شوند اما چون رقت بی نهایت است محتمل ترین حالت، تراکم دو سر خود مولکول حدواسط می باشد شکل (۱-۴). اما در صورتی که رقت پایین باشد، دو سر مولکول حدواسط با مولکول های دیگر متراکم شده و در نتیجه پلیمریزاسیون و دیگر واکنش های جانبی اتفاق می افتد. راندمان این واکنش، به درجه رقتی که واکنش در آن انجام می گیرد بستگی دارد [۵۰].



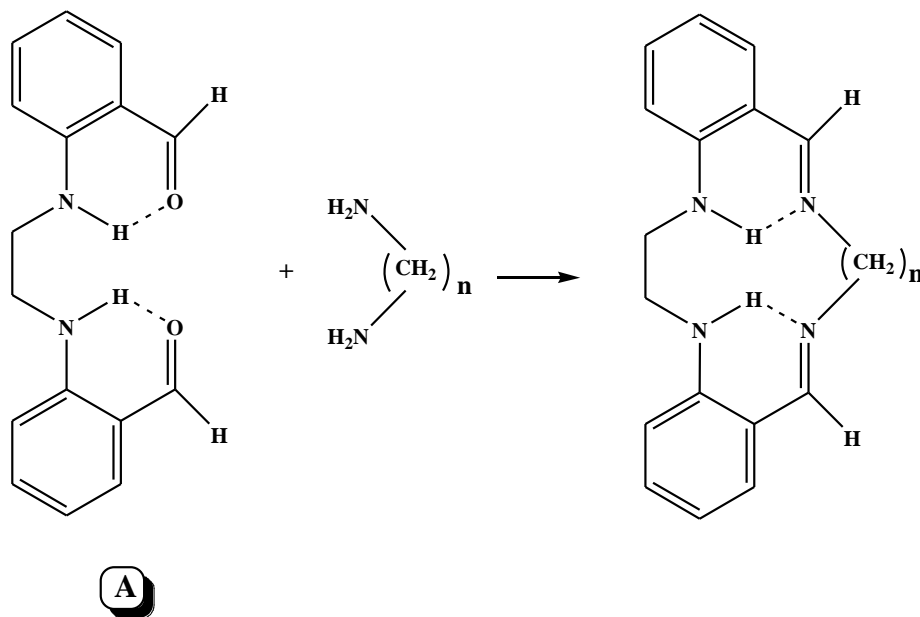
شکل ۱-۴-۱- مکانیسم سنتز لیگاند بزرگ حلقه در روش رقت بالا

^۱. Macrocycle

۱-۶-۲- روش رقت مناسب (رقت پایین)

بعضی از واکنشگرها با ساختار ویژه ای که دارند می توانند تشکیل بزرگ حلقه و بزرگ باز حلقه را در رقت مناسبی انجام دهند. در این روش باید حداقل یکی از واکنشگرها دارای ساختار نسبتاً سختی باشد تا به واکنشگر در جهت گیری واکنش کمک کرده و باعث راحت تر شدن انجام واکنش گردد. به همین دلیل این گونه از واکنش ها می توانند در زمان کوتاه تر و در حجم کمتری صورت گیرند [۵۱-۵۵].

به عنوان مثال یکی از واکنش هایی که در رقت پایین صورت گرفته توسط کنستابل^۱ گزارش شده است. شکل (۱-۵) در اینجا به علت ایجاد پیوند هیدروژنی بین نیتروژن آنیلینی و اکسیژن گروه کربونیل، ساختار مولکول A سخت شده و در نتیجه باعث ایجاد ساختار فضایی مناسبی جهت تشکیل حلقه می شود. محصول واکنش از تراکم مستقیم واکنشگرها با راندمان ۷۳٪ تا ۹۴٪ بدست آمده است [۵۶].



شکل ۱-۵- واکنش کنستابل در روش رقت پایین

¹. Constable

۱-۷- سنتز باز شیف در حین تشکیل کمپلکس

سالهای زیادی است که از تأثیر یون فلزی برای سنتز بزرگ حلقه ها و بزرگ باز حلقه ها می گذرد. در واقع استفاده از یون های فلزی در کنترل شیمی فضایی واکنش های تشکیل گروه های ایمنی به خوبی درک شده است و به طور گسترده ای برای سنتز کمپلکس های بزرگ حلقه و بزرگ باز حلقه استفاده می شود [۵۷]. در این روش فلزات با توانایی خود در قرار دادن لیگاند در یک موقعیت فضایی پیش بینی شده، می توانند تأثیری بر تشکیل کمپلکس بگذارند که اثر تمپلیت^۱ نامیده می شود. در روش تمپلیت تشکیل باز شیف و سنتز کمپلکس آن با یون فلزی به طور همزمان اتفاق می افتد و در واقع باز شیف در حضور یون فلزی تشکیل می شود و در نتیجه اثر تمپلیت یون فلزی باعث شکل دهی کمپلکس می شود. از مزایای این روش راندمان بالا، دستیابی مستقیم به کمپلکس های فلزی مورد نظر، شرایط ملایم واکنش و ایجاد ساختارهای جدید کمپلکس برای یون های فلزی و تحقیق بر روی این نوع آرایش های کوئوردیناسیونی است [۵۸]. اثر تمپلیت یون فلزی به دو صورت می باشد :

(۱) اثر سینتیکی تمپلیت^۲

(۲) اثر ترمودینامیکی تمپلیت^۳

۱-۷-۱- اثرات سینتیکی یون فلزی در تشکیل کمپلکس

در روش تمپلیت، یون فلزی با کوئوردینه شدن به اتم های دهنده، واکنش دهنده ها را در یک موقعیت فضایی مناسب قرار داده و باعث می شود که تشکیل کمپلکس راحت تر صورت گیرد. به عبارت دیگر یون فلزی، واکنش دهنده ها را طوری جهت دهی می کند که تولید محصول واکنش، در مقایسه با زمانی که یون فلزی وجود ندارد با راندمان بهتری صورت می گیرد، که به آن اثر سینتیکی تمپلیت گویند. در حقیقت یون فلزی از طریق کنترل استریوشیمی حدواسط ها، تشکیل کمپلکس را در یک مسیر مطلوب قرار می دهد [۵۸ و ۵۹].

¹. Template effect

². Kinetic Template Effect

³. Thermodynamic Template Effect