

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه ارومیه

۸۷/۱۱/۹۷۱۵  
۸۷-۱۲-۲۴

ستروشناسانی شیف باز او ۲ و ۴-تریس (سالیسیل ایمین) بنزن استخلاف شده با برم و کلرو  
کمپلکسهای سه هسته ای این لیگاند با نمکهای استات مس (II) نیکل (II), و کبالت (II)

سجاد شیخ بگلو

دانشکده علوم

گروه شیمی

۱۳۸۶

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

استاد راهنما:

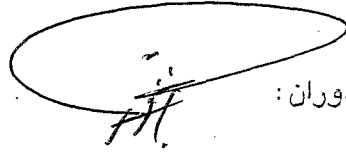
دکتر حسین حق گوئی

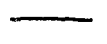
کتابخانه دانشگاه ارومیه

۱۳۸۷ / ۱۲ / ۲۱


۱۱۰۷۲۹

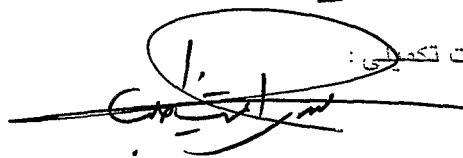
پایان نامہ: کونسل عالیہ برائے تعلیم و تربیت، لاہور، ۱۹۶۶ء، شماره: ۲-۷۷۵، مورد پذیرش حیات محترمہ  
داوران با رتبہ عالی و نمبرہ ۱۸،۵ قرار گرفت۔

۱- استاد راہنما و رئیس ہیئت داوران: 

۲- استاد مشاور: 

۳- داور خارجی: 

۴- داور داخلی: 

۵- نمائندہ تحصیلات تکمیلی: 

پایان نامہ: کونسل عالیہ برائے تعلیم و تربیت، لاہور، ۱۹۶۶ء، شماره: ۲-۷۷۵، مورد پذیرش حیات محترمہ

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

## تقدیر و تشکر:

به نام خدا

در راستای انجام این پایان نامه که ۱۳ ماه به طول انجامید از زحمات و راهنمایی های بی دریغ استاد گرامی جناب آقای دکتر حسین حق گوئی به عنوان استاد راهنمای اینجانب کمال تشکر و قدردانی را می نمایم و از لطف خدا و وجود پدر و مادرم که در طول تمام مدت تحصیل بی آلایش و بدون هیچ گونه ادعایی همواره پشتیبان و مشوق اصلی من بودند تقدیر و تشکر میکنم. که با یاری آنها توانستم در مقطع کارشناسی ارشد شیمی با ارائه ی این پایان نامه فارغ التحصیل شوم. این پایان نامه را با تمام وجود به پدر و مادر عزیزم مخصوصا مادر دلسوزم که همیشه دست دعاهاى خیر او پشت و پناه من می باشد تقدیم می کنم تا شاید توانسته باشم قطره ای از دریای محبت الطاف ایشان را جبران کرده باشم.

فصل اول: مقدمه

۱-۱- اهمیت و کاربرد شیف بازها.....	۱
۲-۱- شیف بازها و کمپلکس‌های آنها.....	۵
۳-۱- شیف بازها مدل هایی از سیتوکروم P-۴۵۰.....	۱۳
۴-۱- متالوشیف بازها به عنوان کاتالیزورهای اکسایشی مواد آلی.....	۱۷
۵-۱- لیگاندهای شیف بازها.....	۲۰
۱-۵-۱- روش عمومی سنتز کمپلکسهای شیف باز.....	۲۰
۲-۵-۱- گونه های لیگاندهای شیف باز.....	۲۱
۶-۱- کمپلکسهای تک هسته ای.....	۲۳
۷-۱- کمپلکسهای دو هسته ای.....	۲۶
۸-۱- کمپلکسهای سه هسته ای.....	۲۸
۹-۱- کاربرد لیگاندهای شیف باز و کمپلکسهای آنها با فلزات واسطه.....	۳۳
۱-۹-۱- کاربرد لیگاندهای شیف باز در ساختارهای زیستی.....	۳۳
۲-۹-۱- کاربرد کمپلکسهای فلزات واسطه در ساختارهای زیستی و واکنشهای آلی.....	۳۷
۱۰-۱- برخی خواص کمپلکسهای سه هسته ای.....	۴۲

فصل دوم: قسمت تجربی

۱-۲- مواد، دستگاهها و تجهیزات بکار رفته.....	۴۴
۲-۲- سنتز کمپلکس سه هسته ای کبالت (II) مشتق برم دار.....	۴۵
۳-۲- سنتز کمپلکس سه هسته ای کبالت (II) مشتق کلر دار.....	۴۶
۴-۲- سنتز کمپلکس سه هسته ای مس (II) مشتق برم دار.....	۴۷
۵-۲- سنتز کمپلکس سه هسته ای مس (II) مشتق کلر دار.....	۴۸
۶-۲- سنتز کمپلکس سه هسته ای نیکل (II) مشتق برم دار.....	۵۰

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۳- اهداف پروژه.....	۵۱
۲-۳- بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس سنتز شده مشتق برم دار کبالت (II).....	۵۳
۳-۳- بررسی طیف IR کمپلکس ها.....	۵۴
۴-۳- طیف جذب اتمی کمپلکس ها.....	۵۷
۵-۳- آنالیز عنصری (CHN).....	۶۲
۶-۳- طیف UV/Vis کمپلکسهای سه هسته ای مس (II)، نیکل (II) و کبالت (II).....	۶۳

فصل چهارم: ضمائم

ضمائم.....	۶۵
------------	----

فصل پنجم: مراجع و منابع

مراجع و منابع.....	۷۵
--------------------	----

## فهرست جدول ها

عنوان

صفحه

- جدول (۱-۱): نمونه هایی از محصولات حاصل از واکنش CoSMDPT با آلکن های مختلف ..... ۱۲
- جدول (۱-۳): مقایسه فرکانس های لیگاند شیف باز و کمپلکس های سه هسته ای آن بر حسب  $(\text{cm}^{-1})$  ..... ۵۵
- جدول (۲-۳): مقایسه فرکانس های ارتعاشی  $\text{C}=\text{N}$  در حالت لیگاند آزاد و در حالت کئوردینه شده ..... ۵۶
- جدول (۳-۳): داده های جذب اتمی کمپلکس نیکل (II) ..... ۵۸
- جدول (۴-۳): داده های جذب اتمی کمپلکس مس (II) ..... ۵۹
- جدول (۵-۳): داده های جذب اتمی کمپلکس کبالت (II) ..... ۶۱
- جدول (۶-۳): نتایج آنالیز عنصری برای کمپلکس های کبالت مشتق برم دار،  $\text{Co}_2\text{L}_2(\text{Br})$  و مس مشتق کلر دار،  $\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{Cl})$  ..... ۶۲
- جدول (۷-۳): داده های طیف UV/Vis کمپلکس های سنتز شده ..... ۶۴



فصل اول: مقدمه

- شکل (۱-۱): اکسایش ایندول بوسیله کمپلکس شیف باز کبالت (II)..... ۲
- شکل (۲-۱): کمپلکس شیف باز منگنز به عنوان عامل انتقال اتم نیتروژن در آمینوهیدروکسی دار کردن الفین ها..... ۳
- شکل (۳-۱): سیستم چرخه ی نوریورنادین - کوادری سیکلان..... ۳
- شکل (۴-۱): همانند سازی DNA در حضور کمپلکس های شیف باز..... ۴
- شمای (۱-۱): نمونه هایی از شیف بازها..... ۶
- شمای (۲-۱): کمپلکس [بیس(سالیسیل آلدهید) اتیلن دی ایمیناتو] کبالت (II)..... ۷
- شکل (۵-۱): تعدادی از کمپلکس های حامل اکسیژن کبالت (II)..... ۸
- شمای (۳-۱): مکانیسم اکسیداسیون ۶۲- دی متیل فنول توسط CoSMDPT در حضور اکسیژن..... ۱۰
- شکل (۶-۱): الف- ساختار پروتوپورفیرین IX و ب- فروپورتوپورفیرین IX..... ۱۳
- شکل (۷-۱): فرایند اپوکسایش کاتالیست شده توسط آنزیم سیتوکروم P-۴۵۰..... ۱۶
- شکل (۸-۱): طرحی از ساختار (الف) -متالوپورفیرین (ب) -متالوسالن..... ۱۸
- شکل (۹-۱) اپوکسایش اولفین ها توسط کاتالیزور های شیف باز منگنز (III)..... ۱۹
- شمای (۴-۱): کمپلکس نیکل (II)..... ۲۱
- شکل (۱۰-۱): مشتقات شیف باز اترهای تاجی..... ۲۲
- شکل (۱۱-۱): لیگاند سنتز شده و کمپلکس آن..... ۲۳

- شکل (۱۲-۱): کمپلکس تک هسته ای کبالت (II) ..... ۲۴
- شکل (۱۳-۱):  $N-[2\text{-thienylmethylidene}]-1\text{-propanamine (C}_8\text{H}_{11}\text{NS)}(\text{TNAP})$  a. ۲۴
- شکل (۱۴-۱): ترکیب کمپلکسهای کبالت (II) نیکل (II), و مس (II) با (TNAP) و (TNAE) ..... ۲۵
- شکل (۱۵-۱): لیگاند تترا آزا تترا انات و کمپلکس دو هسته ای اش با نیکل (II) ..... ۲۵
- شکل (۱۶-۱): شیف بازهای مورد استفاده به عنوان لیگاند ..... ۲۶
- شکل (۱۷-۱): شمای کلی از ساختارهای دو هسته ای ..... ۲۶
- شکل (۱۸-۱): لیگاند SALPD ..... ۳۱
- شکل (۱۹-۱): کمپلکس سه هسته ای نیکل ..... ۳۲
- شمای (۲۰-۱): شیف باز N-متیل و N-استیل ایساتین ..... ۳۳
- شکل (۲۱-۱): ساختار شیف باز ..... ۳۴
- شکل (۲۱-۱): ساختار cpf ..... ۳۵
- شکل (۲۲-۱): ساختار cip ..... ۳۵
- شمای (۲۳-۱): مکانیسم واکنش سنتز احتمالی ..... ۳۶
- شکل (۲۳-۱): ساختار کمپلکس  $\text{Cu}_2(\text{cip})_2(\text{bpy})_2(\text{pip})$  ..... ۳۶
- شکل (۲۴-۱): (الف) - کاتالیزور کاتسوکمی (ب) - کاتالیزور جاکویسن ..... ۳۹
- شکل (۲۵-۱): مثال هایی از کمپلکس های شیف باز ..... ۳۹
- شکل (۲۶-۱): استفاده از کمپلکس های بتا-کتوایمیناتو کبالت (II) در تهیه سیکلو پروپان ..... ۴۱
- شکل (۲۷-۱): ساختار کمپلکس سه هسته ای مس ..... ۴۳

فصل دوم: قسمت تجربی

- شمای (۱-۲): طرحی از نحوه سنتز کمپلکس سه هسته ای کبالت (II) مشتق برم دار..... ۴۶
- شمای (۲-۲): طرحی از نحوه سنتز کمپلکس سه هسته ای کبالت (II) مشتق کلردار..... ۴۷
- شمای (۳-۲): طرحی از نحوه سنتز کمپلکس سه هسته ای مس (II) مشتق برم دار..... ۴۸
- شمای (۴-۲): طرحی از نحوه سنتز کمپلکس سه هسته ای مس (II) مشتق کلردار..... ۴۹
- شمای (۵-۲): طرحی از نحوه سنتز کمپلکس سه هسته ای نیکل (II) مشتق برم دار..... ۵۰

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- شمای (۱-۳): ساختار کلی کمپلکسهای سه هسته ای..... ۵۱

## فهرست طیفها

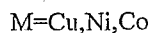
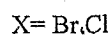
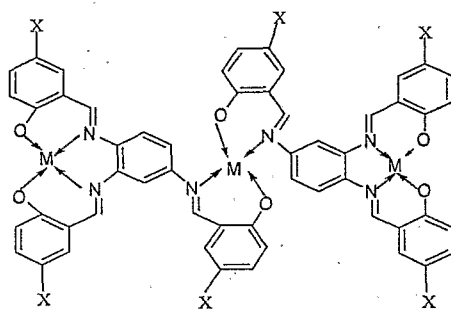
صفحه

عنوان

- شکل (۳-۱): طیف جذب اتمی کمپلکس نیکل (II)..... ۵۸
- شکل (۳-۲): طیف جذب اتمی کمپلکس مس (II)..... ۶۰
- شکل (۳-۳): طیف جذب اتمی کمپلکس کبالت (II)..... ۶۱
- شکل (۴-۱): طیف <sup>1</sup>H-NMR کمپلکس سه هسته ای مشتق برم دار کبالت..... ۶۵
- شکل (۴-۲): طیف IR لیگاند شیف باز..... ۶۶
- شکل (۴-۳): طیف IR کمپلکس سه هسته ای مشتق کلر دار کبالت (II)..... ۶۷
- شکل (۴-۴): طیف IR کمپلکس سه هسته ای مشتق برم دار مس (II)..... ۶۸
- شکل (۴-۵): طیف IR کمپلکس سه هسته ای مشتق کلر دار مس (II)..... ۶۹
- شکل (۴-۶): طیف IR کمپلکس سه هسته ای مشتق برم دار کبالت (II)..... ۷۰
- شکل (۴-۷): طیف IR کمپلکس سه هسته ای مشتق برم دار نیکل (II)..... ۷۱
- شکل (۴-۸): طیف UV/Vis کمپلکس سه هسته ای مشتق برم دار نیکل (II) در DMSO [ $3 \times 10^{-5} M$ ]..... ۷۲
- شکل (۴-۹): طیف UV/Vis کمپلکس سه هسته ای مشتق برم دار مس (II) در DMSO [ $3 \times 10^{-5} M$ ]..... ۷۲
- شکل (۴-۱۰): طیف UV/Vis کمپلکس سه هسته ای مشتق برم دار کبالت (II) در DMSO [ $3 \times 10^{-5} M$ ]..... ۷۳
- شکل (۴-۱۱): طیف UV/Vis کمپلکس سه هسته ای مشتق کلر دار کبالت (II) در DMSO [ $3 \times 10^{-5} M$ ]..... ۷۳
- شکل (۴-۱۲): طیف UV/Vis کمپلکس سه هسته ای مشتق کلر دار مس (II) در DMSO [ $3 \times 10^{-5} M$ ]..... ۷۴

## چکیده

در طی یک قرن از کشف اولین شیف باز ترکیبات مختلفی از شیف بازها با فلزات واسطه تهیه و از جنبه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در واقع محرک اصلی گسترش شیمی کئوردیناسیون با این نوع لیگاندها به دلیل خواص قابل ملاحظه ضد توموری و ضد ویروسی تعدادی از کمپلکس‌های آنها و نیز کاربرد برخی کمپلکس‌های شیف بازها در مطالعات طیف سنجی، تشخیص امراض وریدی، تشخیص سرطان، کاربرد در نمایش دهنده‌ها و نیز بعنوان کاتالیزورهای حامل اکسیژن در اکسیداسیون ترکیبات آلی و غیره می‌باشد. لذا با توجه به اهمیت شیف بازها و کمپلکس‌های آنها هدف ما در این پروژه تهیه کمپلکس‌های شیف بازهای سه هسته‌ای با کاتیون‌های دو ظرفیتی مس، کبالت، نیکل با ساختمان کلی زیر است.



شیف بازهای جدید که در این کمپلکس‌های سه هسته‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند از واکنش تراکمی ۵- برومو- (کلرو) ۲- هیدروکسی بنزالدئید و نمک (او ۲و ۴- تری آمینو بنزن هیدرو کلرید) در حلال متانول بدست آمده‌اند. از تکنیک‌های FT-IR و H-NMR و UV/Vis و CHN و جذب اتمی برای بررسی و شناسایی ترکیبات سنتز شده استفاده شده است.

## ۱-۱- اهمیت و کاربرد شیف بازها

بیش از یک قرن است که از انتشار اولین گزارش در مورد شیف بازها می‌گذرد [۱]. در طول این مدت انواع ترکیب‌های نسبتاً پایدار از شیف بازهای فلزات واسطه و غیر واسطه سنتز و از دیدگاه‌های متفاوت مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

شیمی حیات به نحوی اساسی و ضروری بسیاری از عناصر از جمله فلزات را در بر می‌گیرد. اهمیت سدیم، منگنز، مولیبدن و کبالت بر کسی پوشیده نیست. در این میان فلزات واسطه که در مراکز فعال آنزیم‌ها و کاتالیزورها قرار می‌گیرند نقش مهمی را در بدن ایفاء می‌کنند. در واقع متالوآنزیم‌ها حاوی یک یون فلزی می‌باشند که به یک محل فعال وصل شده‌است (آهن در هموگلوبین) و یا فلز در ساختمان یک کوآنزیم شرکت دارد (کبالت در ویتامین B<sub>12</sub>). لذا وجود عناصر واسطه و کمپلکس‌های طبیعی آنها در بدن لازم و ضروری می‌باشد. از سوی دیگر بسیاری از کمپلکس‌های معدنی سنتزی نیز در زندگی انسانها نقش مهمی ایفاء می‌کنند. این کمپلکس‌ها که در حیطه شیمی کئوردیناسیون قرار می‌گیرند دارای خواص گوناگونی هستند و بخاطر تنوع خواص از آنها به طرق گوناگون استفاده می‌شود. بعضی از آنها در رنگها بعنوان رنگدانه مصرف می‌شوند و برخی دیگر بعنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند. در بروز خواص کمپلکس‌ها، لیگاندهای بکار رفته در ساختمان آنها نقش مهمی دارند و می‌توان گفت که از جمله لیگاندهای بسیار مهم در این میان شیف بازها هستند.

شاید بتوان گفت که توجه ویژه به این ترکیبات از زمانی آغاز شد که، ویژگیهای مهم متالوپورفیرین‌ها مانند جذب برگشت پذیر اکسیژن و خاصیت کاتالیزوری، در شیف بازها به اثبات رسید [۲،۳].

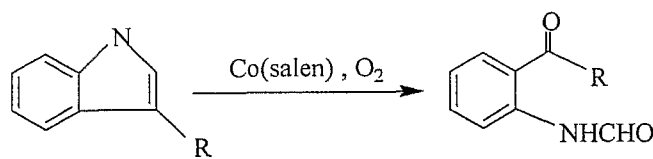
مطالعات گسترده تر این نکته را آشکار ساخت که در متالوپروتئین‌ها<sup>۱</sup> یون‌های فلزی در مکان‌هایی از پروتئین، با تقارن پایین تر قرار دارند و خاصیت شیمیایی آنها در این مکان‌ها بوسیله اتم‌های دهنده متفاوت بر روی زنجیر پروتئین اصلاح می‌شود [۴]. به این ترتیب طراحی و سنتز شیف بازهایی آغاز شد که در آنها فلز مرکزی، محیطی شبیه متالوپروتئین‌ها را احساس کند.

کمپلکس های زیادی از مشتقات این لیگاندها با فلزات سنتز و از جنبه های گوناگون مورد مطالعه قرار گرفته اند. در این بررسی ها بر واکنش پذیری فلز مرکزی کمپلکس در واکنش های انتقال متیل و جذب برگشت پذیر اکسیژن مولکولی تاکید شده است [۵،۲].

به نظر می رسد اساس تشابه فعالیت شیمیایی شیف بازها با متالوپورفیرین ها که منشاء خواص جالب توجه در این ترکیبات است، به ساختار شیمیایی لیگاندها و نحوه کوئوردینه شدن آنها به فلز مرکزی بر می گردد. وجود سیستم  $\pi$  - مزدوج در این لیگاندها سبب می شود، فعالیت شیمیایی فلز مرکزی و پتانسیل اکسایش و کاهش آن به ماهیت لیگاندها بسیار حساس باشد [۶]. به این ترتیب با تغییر در ساختار لیگاند می توان کمپلکس هایی را مطابق با هدف های مورد نظر طراحی کرد و مورد استفاده قرار داد. با کشف پدیده جذب برگشت پذیر اکسیژن در شیف های بازهای فلزاتی چون منگنز، آهن و کبالت مطالعات وسیعی در دو جهت علمی و صنعتی بر روی این ترکیبات انجام شد.

برای یک دوره کوتاه در جنگ جهانی دوم، حرارت حاصل از واکنش این ترکیبات با هوا، برای برش و جوش دادن قطعات آسیب دیده ناوگان ها به کار گرفته شد [۷]. در سال ۱۹۷۶ نیز ادوسی<sup>۱</sup> کاربرد این ترکیبات را در تامین اکسیژن مورد نیاز خلبان یک بمب افکن B-1 در نیروی هوایی امریکا گزارش کرده است [۸].

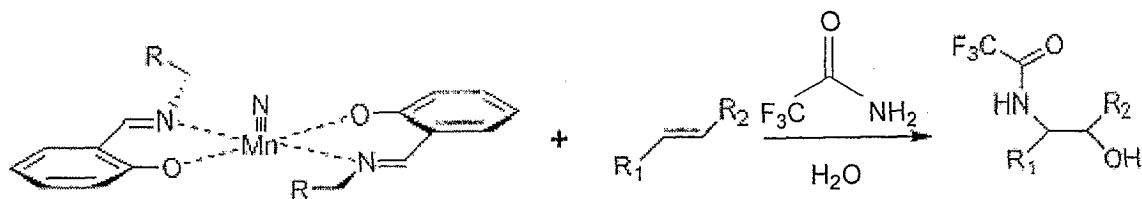
سنتز کاتالیزورهای مناسب برای اکسایش ترکیبات آلکن به منظور تهیه حد واسطه های مهم سنتزی مانند اپوکسید، همواره مورد توجه شیمیدان ها بوده است. بررسی های زیادی روی کمپلکس های شیف باز در این زمینه صورت گرفته است [۹]. در یکی از آنها نشیناگا<sup>۲</sup> کمپلکس های کبالت - شیف باز را برای اکسایش ایندول ها مورد استفاده قرار داد که در شکل (۱-۱) زیر نشان داده شده است [۱۰].



شکل (۱-۱): اکسایش ایندول بوسیله کمپلکس شیف باز کبالت (II)

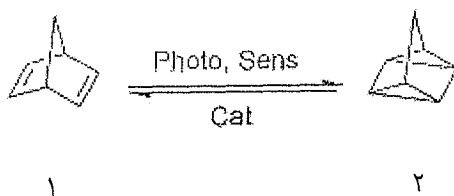
<sup>۱</sup> Adduci  
<sup>۲</sup> Neshinaga

علی رغم این که ترکیب ها و روش های زیادی برای اپوکسیددار کردن آلکن ها توسط شیمیدان ها بکار گرفته شده است ، گزارش های بسیار اندکی در مورد آمین دار کردن آلکن وجود دارد . در سال ۱۹۹۷ کاریرا<sup>۱</sup> و همکارانش در انستیتوی صنعتی کالیفرنیا ، کمپلکس شیف باز چهار دندانه ای جدیدی از منگنز ( III ) را سنتز کردند که در مجاورت آمونیاک ، نیتروژن دار شده و یک کمپلکس دیا مغناطیس نیتريدو منگنز ( V ) را تولید می کند . این کمپلکس اتم نیتروژن را به اولفین ها منتقل می کند (شکل ۲-۱) [۱۱].



شکل (۲-۱): کمپلکس شیف باز منگنز به عنوان عامل انتقال اتم نیتروژن در آمینوهیدروکسی دار کردن الفین ها

سیستم چرخه ی نوربورنادین - کوادری سیکلان یکی از جالب ترین سیستم های ذخیره انرژی خورشیدی است . تبدیل ترکیب ۱ به ۲ یک واکنش فوتوشیمیایی برگشت پذیر همراه با تولید انرژی است که در مجاورت کمپلکس های شیف باز به عنوان کاتالیزور انجام می شود شکل (۳-۱) [۱۲].



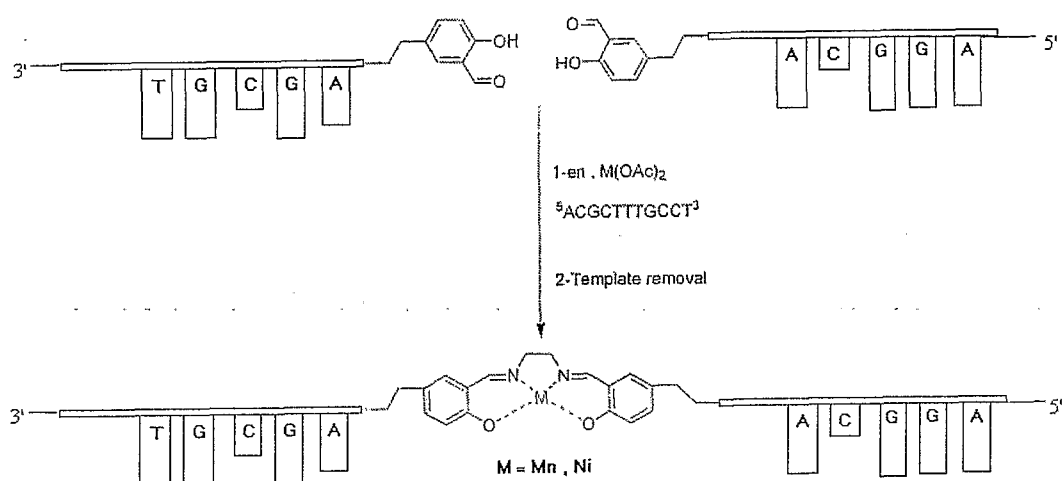
شکل (۳-۱): سیستم چرخه ی نوربورنادین - کوادری سیکلان

<sup>۱</sup> Carreria



در زمینه های بیولوژیکی به فرم های مختلف از شیف بازها استفاده شده است . درک این واقعیت که گونه های فعال کمپلکس های شیف باز به عنوان کاتالیزور در بسیاری از واکنش ها ظاهر می شوند ، موجب استفاده از آنها در فرایندهای همانند سازی DNA نیز شده است .

همانطور که در شکل (۴-۱) مشاهده می شود با واکنش دادن سالیسیل آلدهید - ۵ با سالیسیل آلدهید - ۳، اتیلن دی آمین و نمک فلزاتی همچون منگنز و نیکل ، سالن های مورد نظر تهیه می شوند که می توان از آنها در فرایند همانند سازی به عنوان گونه های فعال کاتالیزوری استفاده کرد [۱۳].



شکل (۴-۱): همانند سازی DNA در حضور کمپلکس های شیف باز

## ۱-۲- شیف بازها و کمپلکس‌های آنها

ترکیباتی که دارای گروه ایمین ( $-RC=N-$ ) حاصل از واکنش تراکمی یک آمین نوع اول و یک گروه کربونیل باشند، شیف باز نامیده می‌شوند.

اولین شیف در سال ۱۸۴۰ از واکنش مس (II) استات با سالیسیل آلدئید و آمین توسط اتلینگ تهیه گردید. محصول واکنش ترکیب جامد سبز تیره‌ای بود که بنام بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) نامگذاری شد. در سال ۱۸۶۹ مشتقات آریل و فنیل این ترکیب توسط شیف تهیه و جداسازی شدند. او ثابت کرد که استوکیومتری فلز به لیگاند ۱:۲ است. در این کار شیف روش سنتزی مهم تهیه کمپلکس‌های سالیسیل آلدیمین را از واکنش کمپلکس‌های فلزی سالیسیل آلدئید با آمین‌های نوع اول کشف کرد و به همین ترتیب، کمپلکس‌های دیگری از تراکم اوره با سالیسیل آلدئید بدست آورد. در شمای ۱-۱ چند نمونه از شیف بازها را ملاحظه می‌کنید [۱۴].

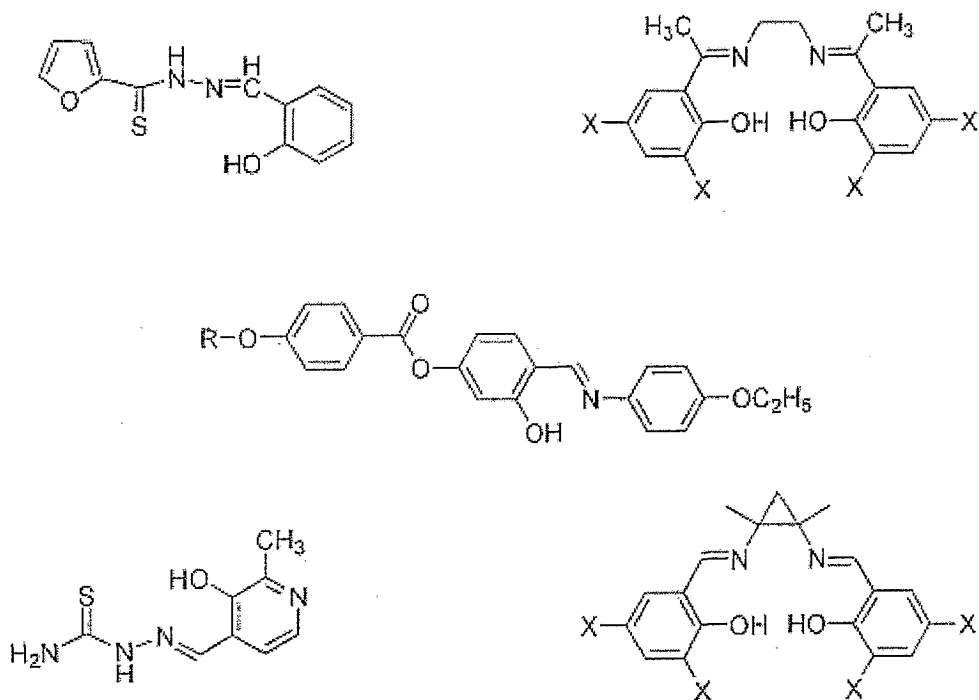
ما در اینجا به معرفی چند نمونه از کمپلکس‌های شیف باز، خواص و کاربرد آنها می‌پردازیم. تعدادی از ترکیبات، شامل کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای مشتقات سمی (Semi) و تیوسمی (tiosemi) کاربازید هستند. شیف بازهای سمی و تیوسمی کاربازید به نامهای سمی<sup>۱</sup> کاربازون ( $R_2R_1C=NNHCONH_2$ ) و تیوسمی<sup>۲</sup> کاربازون ( $R_2R_1C=NNHCSNH_2$ ) خوانده می‌شوند. در واقع محرک اصلی گسترش شیمی کئوردیناسیون با این نوع لیگاندها به دلیل خواص قابل ملاحظه ضد توموری، ضد ویروسی و ضد مالاریایی بعضی از مشتقات آنها است که این خواص ناشی از توانایی لیگاندها در کئوردیناسیون با فلزات است [۱۵].

معمولاً فعالیت این ترکیبات در نتیجه کیلیت شدن با فلزات افزایش می‌یابد. مثلاً یونهای مس فعالیت ضد سیل پاراستامید و بنز آلدئید تیوسمی کاربازون را افزایش می‌دهند. کمپلکس‌های مشتقات سمی و تیوسمی کاربازید با بیش از نیمی از یونها فلزات واسطه گزارش شده‌اند و مطالعات نشان می‌دهند که این لیگاندها در کئوردیناسیون با فلزات دارای استرئوشیمی متفاوتی هستند [۱۵].

<sup>۱</sup> Semi  
<sup>۲</sup> Tiosemi

در اینجا بعنوان مثال می‌توان از کمپلکس‌های  $[\text{Fe}(\text{CO})_2 \text{L}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)] [\text{PF}_6]$

نام برد [۱۶]. ( $\text{L}=\text{NH}_2\text{NHCSNH}_2, \text{RRCNNHCSNH}_2$ )



شمای (۱-۱): نمونه هایی از شیف بازها

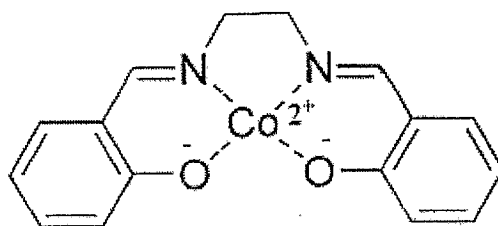
گروه دیگری از کمپلکس‌های شیف باز، خاصیت کریستال مایع دارند. کریستال مایع بیانگر حالتی از ماده است که حد واسط بین کریستال جامد و فاز مایع (ایزوتروپیک) است. بطور کلی باید گفت که فقط مولکولهای بخصوصی رفتار کریستال مایع از خود نشان می‌دهند. این مولکول‌ها بایستی واجد یک سری اختصاصات ساختاری و الکترونی باشند. چرا که نحوه انباشتگی مولکولی باعث بوجود آمدن یک سری برهم کنش‌ها بین مولکولهای همسایه می‌شوند. داشتن دانسیته الکترونی زیاد، وجود ممان دو قطبی دائمی و نیز بزرگی آن یا آنیزوتروپی قطبش پذیری مولکولی تعیین کننده بهره برهم کنش‌های مولکولی است

[۱۸،۱۷]

انواع دیگری از کمپلکس‌های شیف بازها که حامل اکسیژن می‌باشند. تهیه و بررسی کی‌لیت‌های حامل اکسیژن که می‌توانند مولکول اکسیژن را بصورت برگشت‌پذیر جذب کرده و سپس آزاد نمایند بسیار مهم و جالب توجه است [۲۰،۱۹]. همچنین این نوع کی‌لیت‌ها تعدادی از کمپلکس‌های طبیعی حامل اکسیژن مانند هموگلوبین و هموسیانین را نیز در برمی‌گیرند [۲۳،۲۲،۲۱].

در ادامه تعداد زیادی از مشتقات بیس (سالیسیل آلدهید) ایمینوکیالت (II) تهیه و خواص حمل‌کنندگی اکسیژن آنها بررسی شده است. در این زمینه کمپلکس‌های سایر یونها نظیر آهن، مس، نیکل و منگنز هم بررسی شده‌اند [۲۴] ولی در این میان کمپلکس‌های کیالت (II) بیشترین تمایل حمل برگشت‌پذیر اکسیژن را از خود نشان می‌دهند و این بخاطر پایداری زیاد کمپلکس‌های کیالت (II) و تنوع گسترده ساختمانی و خواص آنها است. تعدادی از کمپلکس‌های کیالت (II) که در این زمینه اهمیت زیادی دارند در شکل ۱-۴ نشان داده شده‌اند [۲۷-۲۵].

باید گفت که کمپلکس‌های چهار کئوردینه کیالت (II) مانند کمپلکس زیر به تنهایی به اکسیژن متصل نمی‌شوند (شمای ۱-۲) [۲۸].



شمای (۱-۲): کمپلکس [بیس(سالیسیل آلدهید) اتیلن دی ایمیناتو] کیالت (II)

در حالی که محصول واکنش این کمپلکس‌ها با بازهای یک دندان‌ه‌ای مناسب مانند پیریدین، ۴-متیل‌پیریدین، آمین‌های آروماتیک و آلفاتیک (بازهایی که در موقعیت محوری کمپلکس قرار می‌گیرند) خیلی سریع به مولکول اکسیژن وصل می‌شود. پایداری زیاد پیوند کیالت و اکسیژن بخاطر افزایش دانسیته الکترونی در اطراف فلز مرکزی به دلیل وجود باز محوری است [۲۹].