



دانشگاه سمنان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی
پایان نامه کارشناسی ارشد

سنتز، شناسایی و مطالعه‌ی ویژگی‌های کاتالیزوری برخی کمپلکس‌های والانس - بالای اکسووانادیم و دی‌اکسومولیبدنیوم

دانشجو:

محمد باسوتی

استاد راهنما:

دکتر مهدی بهزاد

استاد مشاور:

دکتر مهدی صالحی

تابستان ۹۰



دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی کاربردی

تحت عنوان:

سنتز، شناسایی و مطالعه‌ی ویژگی‌های کاتالیزوری برخی کمپلکس‌های والانس-

بالای اکسووانادیم و دی‌اکسومولیبدنیوم

ارائه شده توسط:

محمد باسوتی

در تاریخ ۳۰ شهریورماه ۱۳۹۰ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

- | | |
|-------------------------|---------------------|
| دکتر مهدی بهزاد | ۱- استاد راهنما |
| دکتر مهدی صالحی | ۲- استاد مشاور |
| دکتر سید حسن زوار موسوی | ۳- استاد داور داخلی |
| دکتر علیرضا اصغری | ۴- استاد داور خارجی |

تقدیم به پدر و مادر و استاد بزرگوارم

به پاس ذره‌ای از مهربانی‌هایشان

تقدیم به خواهران و برادران عزیزم

که همواره من را یاری نموده‌اند

تقدیم به همسرم

که صبر را از او یاد گرفتم

تقدیم به تو

...

چکیده

لیگاندهای سه دندانه و چهاردندانه، شیمی کئوردیناسیون غنی‌ای دارند. کمپلکس‌های این لیگاندها در سنتز سوپر مولکول‌ها و مواد چند جزئی مختلف به کار می‌روند. یکی از مهمترین کاربردهای این کمپلکس‌ها، نقش کاتالیزوری آنهاست. استفاده‌ی مؤثر کمپلکس‌های باز شیف در اپوکسایش آلکن‌ها و پلیمریزاسیون آنها موضوع تحقیقات گسترده‌ای است. در این مطالعه، کمپلکس‌های باز شیف جدید با لیگاندهای چند دندانه و اکسیدهای فلزاتی نظیروانادیم و مولیبدن سنتز شده و به روش‌هایی از قبیل مطالعات طیف‌سنجی IR و NMR و ... شناسایی شدند. سپس نقش آنها به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های مختلف مطالعه شده است. کمپلکس‌های اکسوانادیم با لیگاندهای چهاردندانه‌ی حاصل از تراکم ۴،۵- دی‌متیل - ۱،۲- فنیلن دی‌آمین با سالیسیل آلدهید و ۵- برومو سالیسیل آلدهید سنتز و شناسایی شدند. ویژگی‌های کاتالیزوری این کمپلکس‌ها در اکسایش سیکلواکتن توسط اکسنده TBHP و اثرات دما، مقدار کاتالیزور، نسبت سوستر به اکسنده و زمان مورد مطالعه قرار گرفت. کمپلکس‌های مولیبدنیوم نیز سنتز شدند که پس از شناسایی، نقش کاتالیزوری-شان بررسی شد.

واژگان کلیدی: اکسوانادیم، دی‌اکسو مولیبدنیوم، لیگاند بازشیف چهاردندانه، نقش کاتالیزوری

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱ لیگاندهای باز شیف	۱
۲-۱ کمپلکس‌های باز شیف	۲
۳-۱ کاربرد کمپلکس‌های باز شیف	۲
۴-۱ انواع باز شیف	۴
۵-۱ نامگذاری	۶
۶-۱ اکسایش توسط کمپلکس‌های باز شیف	۷
۷-۱ کاتالیزور انتقال فاز	۸
فصل دوم: مروری بر منابع	۹
۱-۲ کمپلکس‌های باز شیف وانادیم	۹
۱-۱-۲ مطالعات مکانیک کوانتومی ساختار مولکولی از دو کمپلکس اکسوانادیم (IV) با مالتول و کوچیک اسید	۹
۲-۱-۲ سنتز، ویژگی‌ها و مطالعه‌ی کاتالیزوری کمپلکس [N و N'] بیس (۳- اتوکسی سالیسیلیدین)-m- زایلندی آمین] اکسوانادیم (IV)	۱۳
۲-۲ کمپلکس‌های باز شیف مولیبدنیوم	۱۴
۱-۲-۲ کمپلکس مولیبدن (VI)	۱۵
۱-۱-۲-۲ کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه	۱۵
۲-۱-۲-۲ کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه	۱۸

۲۸ فصل سوم: بخش تجربی
۲۸ ۱-۳ تجهیزات و دستگاه‌های آزمایشگاهی
۲۸ ۲-۳ مواد مورد استفاده
۲۹ ۳-۳ سنتز کمپلکس‌های وانادیم
۲۹ ۱-۳-۳ سنتز لیگاندها
۲۹ ۱-۱-۳-۳ سنتز لیگاند ۴،۵-دی متیل-N,N'-دی سالیسیلیدن-۲،۱-فنیلن دی آمین (H_2L^1)
 ۲-۱-۳-۳ سنتز لیگاند ۴،۵-دی متیل-۵-برومو-N,N'-دی سالیسیلیدن-۲،۱-فنیلن دی آمین
۳۰ (H_2L^2)
۳۰ ۲-۳-۳ سنتز کمپلکس‌ها
۳۰ ۱-۲-۳-۳ سنتز کمپلکس [VOL^1]
۳۱ ۲-۲-۳-۳ سنتز کمپلکس [VOL^2]
۳۲ ۴-۳ سنتز کمپلکس‌های مولیبدنیوم
۳۲ ۱-۴-۳ سنتز کمپلکس‌ها
۳۲ ۱-۱-۴-۳ سنتز کمپلکس [$MoO_2Cl_2(DMSO)_2$]
۳۳ ۲-۱-۴-۳ سنتز کمپلکس [$MoO_2Br_2(DMSO)_2$]
۳۴ ۵-۳ مطالعات الکتروشیمیایی (CV)
۳۴ ۱-۵-۳ مطالعه‌ی خواص الکتروشیمیایی کمپلکس‌های وانادیوم
۳۵ ۲-۵-۳ مطالعه‌ی خواص الکتروشیمیایی کمپلکس‌های مولیبدنیوم
۳۶ ۶-۳ مطالعات کاتالیزوری (GC)
۳۶ ۱-۶-۳ شرایط دستگاه کروماتوگرافی
۳۷ ۲-۶-۳ زمان‌های بازداری مواد اولیه و محصولات در ستون کروماتوگرافی
۳۸ ۳-۶-۳ بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های سنتز شده

۳۸ [VOL ¹] بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس
۳۹ [VOL ²] بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس
۳۹ [MoO ₂ Cl ₂ (DMSO) ₂] بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس
۴۰ [MoO ₂ Br ₂ (DMSO) ₂] بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس
۴۰ (UV) مطالعات طیف الکترونی
۴۱ فصل چهارم: بحث و بررسی
۴۱ ۱-۴ شناسایی کمپلکس‌های وانادیوم
۴۱ ۱-۱-۴ شناسایی لیگاندها
 ۱-۱-۴-۱ شناسایی لیگاند باز شیف ۴،۵-دی متیل -N,N'-دی سالیسیلیدن-۲،۱-فنیلن دی آمین (H ₂ L ¹)
۴۱ ۲-۱-۴-۱ شناسایی لیگاند باز شیف ۴،۵-دی متیل -۵-برومو -N,N'-دی سالیسیلیدن-۲،۱-فنیلن دی آمین (H ₂ L ²)
۴۴ ۲-۱-۴-۲ شناسایی کمپلکس‌ها
۴۶ [VOL ¹] شناسایی کمپلکس
۴۶ [VOL ²] شناسایی کمپلکس
۴۷ ۲-۴ شناسایی کمپلکس‌های مولیبدنیوم
۴۷ ۱-۲-۴ شناسایی کمپلکس‌ها
۴۷ [MoO ₂ Cl ₂ (DMSO) ₂] شناسایی کمپلکس
۴۸ [MoO ₂ Br ₂ (DMSO) ₂] شناسایی کمپلکس
۴۸ ۳-۴ بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس‌های وانادیم و مولیبدنیوم
۴۹ ۴-۴ بررسی ماهیت کاتالیزوری کمپلکس‌های وانادیم و مولیبدنیوم
۴۹ ۱-۴-۴ مطالعه‌ی خاصیت کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف [VOL ¹] و [VOL ²]
۴۹ ۱-۱-۴-۴ مطالعه‌ی ماهیت کاتالیزوری کمپلکس [VOL ¹]
۵۳ ۱-۱-۴-۴ مطالعه‌ی ماهیت کاتالیزوری کمپلکس [VOL ²]

۵۵ [VOL ²] و [VOL ¹] شیف از خاصیت کاتالیزوری کمپلکس های باز شیف
	۳-۴-۴ مطالعه‌ی خاصیت کاتالیزوری کمپلکس های [MoO ₂ Cl ₂ (DMSO) ₂] و
۵۵ [MoO ₂ Br ₂ (DMSO) ₂]
۵۵ [MoO ₂ Cl ₂ (DMSO) ₂] کمپلکس ماهیت کاتالیزوری
۵۸ [MoO ₂ Br ₂ (DMSO) ₂] کمپلکس ماهیت کاتالیزوری
	۴-۴-۴ نتیجه‌گیری از خاصیت کاتالیزوری کمپلکس های باز شیف [MoO ₂ Cl ₂ (DMSO) ₂] و
۵۸ [MoO ₂ Br ₂ (DMSO) ₂]
۶۰ ضمائم
۶۹ مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱. واکنش تراکمی تشکیل باز شیف..... ۱
- شکل ۲-۱. یک نمونه لیگاند باز شیف دو دندانه از نوع N_2 ۴
- شکل ۳-۱. یک نمونه لیگاند باز شیف سه دندانه از نوع ONN..... ۴
- شکل ۴-۱. یک نمونه لیگاند باز شیف چهاردندانه از نوع N_4 ۵
- شکل ۵-۱. یک نمونه لیگاند باز شیف شش دندانه از نوع N_6 ۵
- شکل ۶-۱. لیگاند باز شیف سالن..... ۶
- شکل ۷-۱. لیگاند باز شیف ۳-متوکسی سالن..... ۷
- شکل ۸-۱. یک نمونه کمپلکس باز شیف انتقال دهنده اکسیژن..... ۷
- شکل ۹-۱. یک نمونه کاتالیزور انتقال فاز..... ۸
- شکل ۱-۲. ساختار مولکولی بیس مالتول اکسوانادیم (IV) و بیس کوچیتو اکسو وانادیم (IV)..... ۱۱
- شکل ۲-۲. ساختار فضایی بیس مالتول اکسوانادیم (IV)..... ۱۲
- شکل ۳-۲. ساختار ملکولی لیگاند باز شیف..... ۱۳
- شکل ۴-۲. نتایج اکسیداسیون متیل فنیل سولفید با کاتالیزور هتروژن..... ۱۴
- شکل ۵-۲. لیگاند باز شیف ۱..... ۱۵
- شکل ۶-۲. لیگاندهای باز شیف ۲، ۳، ۴ و ۵..... ۱۶
- شکل ۷-۲. لیگاند باز شیف ۶..... ۱۷
- شکل ۸-۲. کمپلکس‌های باز شیف ۷ و ۸..... ۱۷

- شکل ۲-۹. کمپلکس باز شیف ۹ ۱۷
- شکل ۲-۱۰. لیگاندهای باز شیف ۱۰ ۱۸
- شکل ۲-۱۱. لیگاندهای باز شیف سه دندانده ۱۱ و ۱۲ ۱۸
- شکل ۲-۱۲. ساختار کمپلکس‌های باز شیف ۱۳، ۱۴ و ۱۵ ۱۹
- شکل ۲-۱۳. لیگاندهای باز شیف ۱۶ و ۱۷ ۲۱
- شکل ۲-۱۴. لیگاندهای باز شیف ۱۸ ۲۲
- شکل ۲-۱۵. لیگاندهای باز شیف ۱۹ و ۲۰ ۲۲
- شکل ۲-۱۶. ساختار کمپلکس‌های باز شیف ۲۱، ۲۲ و ۲۳ ۲۳
- شکل ۲-۱۷. لیگاندهای باز شیف ۲۴ ۲۳
- شکل ۲-۱۸. لیگاندهای باز شیف ۲۵ ۲۴
- شکل ۲-۱۹. کمپلکس باز شیف ۲۶ ۲۴
- شکل ۲-۲۰. لیگاندهای باز شیف ۲۷ ۲۵
- شکل ۲-۲۱. لیگاندهای باز شیف ۲۸، ۲۹ و ۳۰ ۲۵
- شکل ۲-۲۲. لیگاندهای باز شیف ۳۱، ۳۲، ۳۳ و ۳۴ ۲۷
- شکل ۳-۱. لیگاندهای ۴، ۵-دی متیل- N,N' -دی‌سالیسیلیدن-۲، ۱-فنیلن دی‌آمین (H_2L^1) ۲۹
- شکل ۳-۲. لیگاندهای ۴، ۵-دی متیل-۵-برومو- N,N' -دی‌سالیسیلیدن-۲، ۱-فنیلن دی‌آمین (H_2L^2) ۳۰
- شکل ۳-۳. کمپلکس ۴، ۵-دی متیل- N,N' -دی‌سالیسیلیدن-۱، ۲-فنیلن دی‌آمینواکسووانادیم (IV) [VOL^1] ۳۱
- شکل ۳-۴. کمپلکس ۴، ۵-دی متیل-۵-برومو- N,N' -دی‌سالیسیلیدن-۱، ۲-فنیلن دی‌آمینواکسووانادیم (IV) [VOL^2] ۳۲
- شکل ۳-۵. کمپلکس دی‌کلرو بیس (دی‌متیل سولفوکسید) دی‌اکسومولیبیدنیم (VI) [$MoO_2Cl_2(DMSO)_2$] ۳۳

- شکل ۳-۶. کمپلکس دی برومو بیس (دی متیل سولفوکسید) دی اکسومولیبیدنیم (VI) $[\text{MoO}_2\text{Br}_2(\text{DMSO})_2]$ ۳۳
- شکل ۳-۷. منحنی‌های ولتاموگرام VOL^1 , VOL^2 با حلال استونیتریل و دمای ۹۰ درجه‌ی سانتیگراد ۳۵
- شکل ۳-۸. منحنی ولتاموگرام $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2$ با حلال استونیتریل و دمای ۹۰ درجه‌ی سانتیگراد ۳۶
- شکل ۴-۱. روش سنتز ترکیب H_2L^1 ۴۲
- شکل ۴-۲. نمایش انواع پروتون در لیگاند H_2L^1 ۴۳
- شکل ۴-۳. روش سنتز ترکیب H_2L^2 ۴۴
- شکل ۴-۴. نمایش انواع پروتون در لیگاند H_2L^2 ۴۵
- شکل ۴-۵. فرایند اکسایش سیکلواکتن ۴۹
- شکل ۴-۶. نمودار ستونی بهینه‌سازی دما برای کاتالیزور $[\text{VOL}^1]$ ۵۰
- شکل ۴-۷. بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور $[\text{VOL}^1]$ ۵۱
- شکل ۴-۸. بهینه‌سازی نسبت سوپسترا به اکسنده برای کاتالیزور $[\text{VOL}^1]$ ۵۲
- شکل ۴-۹. نمودار بهینه‌سازی زمان برای کاتالیزور $[\text{VOL}^1]$ ۵۳
- شکل ۴-۱۰. نمودار ستونی بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور $[\text{VOL}^2]$ ۵۴
- شکل ۴-۱۱. نمودار ستونی بهینه‌سازی نسبت سوپسترا به اکسنده برای کاتالیزور $[\text{VOL}^2]$ ۵۴
- شکل ۴-۱۲. چرخه‌ی کاتالیزوری $[\text{VOL}^x]$; $X=1,2$ ۵۵
- شکل ۴-۱۳. نمودار ستونی بهینه‌سازی زمان $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ ۵۶
- شکل ۴-۱۴. نمودار ستونی بهینه‌سازی زمان $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ ۵۷
- شکل ۴-۱۵. نمودار ستونی بهینه‌سازی نسبت اکسنده به سوپسترا $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{DMSO})_2]$ ۵۸
- شکل ۴-۱۶. چرخه‌ی کاتالیزوری پیشنهادی برای مولیبیدنیم ۵۹

- شکل ۵-۱. طیف FT-IR لیگاند H_2L^1 ۶۱
- شکل ۵-۲. طیف 1H NMR لیگاند H_2L^1 در حلال $CDCl_3$ ۶۱
- شکل ۵-۳. طیف گسترده‌ی ناحیه‌ی آروماتیک 1H NMR لیگاند H_2L^1 ۶۲
- شکل ۵-۴. طیف انتقال الکترون UV/Vis لیگاند H_2L^1 با غلظت 10^{-5} مولار در حلال استونیتریل ۶۲
- شکل ۵-۵. طیف FT-IR لیگاند H_2L^2 ۶۳
- شکل ۵-۶. طیف 1H NMR لیگاند H_2L^2 در حلال $CDCl_3$ ۶۳
- شکل ۵-۷. طیف گسترده‌ی ناحیه‌ی آروماتیک 1H NMR لیگاند H_2L^2 ۶۴
- شکل ۵-۸. طیف انتقال الکترون UV/Vis لیگاند H_2L^2 با غلظت 10^{-5} مولار در حلال استونیتریل ۶۴
- شکل ۵-۹. طیف FT-IR کمپلکس $[VOL^1]$ ۶۵
- شکل ۵-۱۰. طیف انتقال الکترون UV/Vis کمپلکس $[VOL^1]$ با غلظت 10^{-4} مولار در حلال استونیتریل ۶۵
- شکل ۵-۱۱. طیف FT-IR کمپلکس $[VOL^2]$ ۶۶
- شکل ۵-۱۲. طیف انتقال الکترون UV/Vis کمپلکس $[VOL^2]$ با غلظت 10^{-4} مولار در حلال استونیتریل ۶۶
- شکل ۵-۱۳. طیف FT-IR کمپلکس $MoO_2Cl_2(DMSO)_2$ ۶۷
- شکل ۵-۱۴. طیف انتقال الکترون UV/Vis کمپلکس $[MoO_2Cl_2(DMSO)_2]$ با غلظت 10^{-4} مولار در حلال استونیتریل ۶۷
- شکل ۵-۱۵. طیف FT-IR کمپلکس $MoO_2Br_2(DMSO)_2$ ۶۸
- شکل ۵-۱۶. طیف انتقال الکترون UV/Vis کمپلکس $[MoO_2Br_2(DMSO)_2]$ با غلظت 10^{-5} مولار در حلال استونیتریل ۶۸

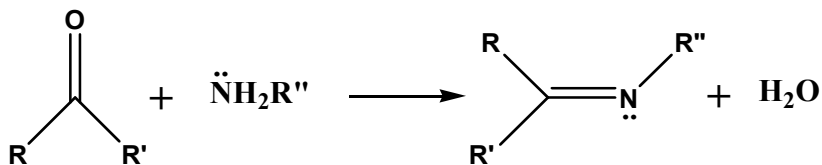
جدول ۱-۲. رابطه‌ی انرژی و ساختار کمپلکس.....	۱۲
جدول ۱-۳. مقادیر تقریبی E^0, E^c, E^a برای کمپلکس‌های اکسووانادیم و دی‌اکسومولیبیدنیم.....	۳۴
جدول ۲-۳. شرایط بهینه دستگاه GC برای واکنش اپوکسایش.....	۳۷
جدول ۳-۳. برنامه ریزی دمایی ستون.....	۳۷
جدول ۳-۴. زمان بازداری مواد در ستون کروماتوگرافی.....	۳۸
جدول ۱-۴. نتایج طیف FT-IR مربوط به لیگاند H_2L^1	۴۲
جدول ۲-۴. نتایج طیف 1H NMR لیگاند H_2L^1	۴۳
جدول ۳-۴. نتایج طیف FT-IR مربوط به لیگاند H_2L^2	۴۵
جدول ۴-۴. نتایج طیف 1H NMR لیگاند H_2L^2	۴۵
جدول ۵-۴. نتایج طیف FT-IR کمپلکس VOL^1	۴۶
جدول ۶-۴. نتایج طیف FT-IR کمپلکس VOL^2	۴۷
جدول ۷-۴. نتایج طیف FT-IR کمپلکس $MoO_2Cl_2(DMSO)_2$	۴۸
جدول ۸-۴. نتایج طیف FT-IR کمپلکس $MoO_2Br_2(DMSO)_2$	۴۸
جدول ۹-۴. بهینه سازی دما، کاتالیزور $[VOL^1]$	۵۰
جدول ۱۰-۴. بهینه سازی مقدار کاتالیزور $[VOL^1]$	۵۱
جدول ۱۱-۴. بهینه سازی نسبت سوبسترا به اکسنده برای کاتالیزور $[VOL^1]$	۵۱
جدول ۱۲-۴. بهینه سازی زمان برای کاتالیزور $[VOL^1]$	۵۲
جدول ۱۳-۴. بهینه سازی مقدار کاتالیزور $[VOL^2]$	۵۳
جدول ۱۴-۴. بهینه سازی نسبت سوبسترا به اکسنده برای کاتالیزور $[VOL^2]$	۵۴
جدول ۱۵-۴. بهینه سازی زمان $[MoO_2Cl_2(DMSO)_2]$	۵۶
جدول ۱۶-۴. بهینه سازی مقدار کاتالیزور $[MoO_2Cl_2(DMSO)_2]$	۵۷
جدول ۱۷-۴. بهینه سازی نسبت سوبسترا به اکسنده برای کاتالیزور $[MoO_2Cl_2(DMSO)_2]$	۵۷

فصل اول

مقدمه

۱-۱ لیگاندهای باز شیف

باز شیف‌ها ترکیبات مهمی‌اند که از واکنش تراکمی یک ترکیب دارای گروه کربونیل و آمین‌های نوع اول طبق شکل ۱-۱ تشکیل می‌شوند. این ترکیبات اغلب به صورت کمپلکس با فلزات تهیه و مورد استفاده قرار می‌گیرند.



شکل ۱-۱ واکنش تراکمی تشکیل باز شیف

از واکنش تراکمی بین آمین‌های نوع اول با یک آلدهید و یا کتون، ایمین‌ها حاصل می‌شوند که پیوند دوگانه بین کربن و نیتروژن ($C=N$) دارند. این ترکیبات را به افتخار کاشف آنها، شیف^۱، باز شیف نامیده‌اند. چنانچه بازهای شیف در نزدیکی گروه $RC=N-$ خود، گروه‌های عاملی مناسبی داشته باشند می‌توانند به عنوان لیگاند کی‌لیت‌ساز به کار روند. این لیگاندها می‌توانند در ساختار خود سرهای دهنده نیتروژنی، اکسیژنی و یا گوگردی داشته باشند. از واکنش تراکمی بین یک دی‌آمین و یک مشتق سالیسیل‌آلدهید، لیگاند شیف باز به دست می‌آید.

۱-۲ کمپلکس‌های باز شیف

یکی از کاربردهای مهم کمپلکس‌های باز شیف وانادیل، اکسایش اولفین‌ها به اپوکسیدهاست. اپوکسایش توسط پراسیدها سرعت، بازده و انتخاب‌گری نامناسبی دارد. برای بهبود این موارد راه‌های گوناگونی پیشنهاد شده است اما امروزه بیشتر تحقیقات بر روی اپوکسایش به کمک حد واسطه‌های فلزات واسطه‌ی مختلف متمرکز است. کمپلکس‌های وانادیم، به سادگی تهیه می‌شوند و نتایج موفقیت آمیزی در اپوکسایش اولفین‌ها از خود نشان داده‌اند. کمپلکس‌های حاصل از باز شیف نقش بسیار مهمی را در گسترش مفاهیم شیمی کوئوردیناسیون ایفا کرده‌اند و تحقیقات در این زمینه به شکل چشم‌گیری گسترش یافته است. از آنجایی که در آلدهیدها نسبت به کتون‌ها ممانعت فضایی کمتری برای اضافه شدن آمین به گروه کربونیل وجود دارد و همچنین گروه‌های R در کتون‌ها به جای H در آلدهیدها استخلاف شده، که دهنده الکترون‌اند. بنابراین کتون‌های آلفاتیک برای تشکیل ترکیبات باز شیف احتیاج به دمای بالاتر و زمان بیشتری برای انجام واکنش و تشکیل محصولات دارند. به عبارت دیگر سرعت تشکیل ترکیبات باز شیف در آلدهیدها بیشتر از کتون‌ها است.

۱-۳ کاربرد کمپلکس‌های باز شیف

عناصر واسطه می‌توانند کاندیدهای خوبی برای بررسی پدیده حلال رنگی باشند و این بیشتر به وجود و ماهیت اوربیتالهای d موجود در این ترکیبات بر می‌گردد. در حالت کلی برای ترکیبات کوئوردیناسیون دو نوع حلال رنگ قابل توجه است. یون وانادیل، VO^{2+} بعنوان یک اکسی کاتیون شناخته شده در بین عناصر واسطه است. این گونه تنها یک الکترون منفرد در اوربیتالهای $3d$ خود دارد و وجود یک مکان کوئوردیناسیون خالی در موقعیت ترانس گروه $V=O$ ، آنرا برای مطالعه ساختاری و تأثیرات گروه‌های مختلفی از قبیل آنیون‌ها و حلال مورد توجه پژوهشگران قرار داده است [۱-۵]. در نتیجه می‌توان مطالعات تئوری میدان بلور و تئوری اوربیتال مولکولی را روی

^۱ Schiff

در مورد این گونه از ترکیبات به راحتی مورد بررسی قرار داد. مطالعات فراوانی روی تأثیر حلال در ساختار الکترونی مرکز وانادیل انجام شده است. بعنوان مثال مطالعاتی در زمینه تغییرات طیفهای EPR و طیفهای الکترونی وانادیل استیل استونات در حلالهای متفاوت انجام شده است [۶-۸] موقعیت ششم ترانس نسبت به اکسیژن گروه وانادیل، مستعد برهم کنش با مولکولهای حلال‌های با عدد دهندگی^۱ متفاوت می‌باشد. از این رو تغییر در نوع حلال می‌تواند موقعیت محوری کمپلکسهای وانادیل را از نظر ترازهای انرژی اوربیتالی دستخوش تغییرات جدی کند [۹-۱۲] این تغییرات می‌توانند الگوی طیف جذبی را تغییر داده و باعث تغییر رنگ در اثر تغییر حل شوند این تغییرات را می‌توان با استفاده از دیاگرام اوربیتال مولکولی یون وانادیل که توسط بالهاوزن^۲ و گری^۳ ارائه شده است مورد تحلیل قرار داد [۱۳ و ۱۴]. به دلیل حضور اتم‌های سخت نیتروژن یا اکسیژن و اتم‌های نرم گوگرد در ساختار لیگاندهای بازشیف، این لیگاندها به آسانی با تعداد زیادی از فلزات واسطه، کوئوردینه می‌شوند و کمپلکس‌های پایدار و رنگی تشکیل می‌دهند و بسیاری از آن‌ها خواص فیزیکی و شیمیایی و فعالیت زیست‌شناختی جالب توجهی نیز از خود نشان می‌دهند.

در صورتی که لیگاند بازشیف مورد استفاده دارای خاصیت فعالیت نوری باشد، از واکنش این باز شیف و نمک فلزی، کمپلکس باز شیف فعال نوری حاصل می‌شود که دارای اهمیت ویژه‌ای است. شرکت مرک^۴ به طور موفقیت آمیزی تولید صنعتی یک داروی ضد باکتری به نام سیلاستاتین را با استفاده از کمپلکس‌های بازشیف فعال نوری مس گزارش کرده است. از جمله روش‌های بررسی فعالیت ضد باکتری و ضد قارچی روش نفوذ^۵ است. این تست‌ها در مورد کمپلکس‌های مختلفی مانند کمپلکس‌های باز شیف کبالت، مس و روی گزارش شده است. نتایج نشان می‌دهد که کمپلکس‌ها فعالیت بیشتری در برابر میکروارگانیسم‌ها، در مقایسه با لیگاندها از خود نشان می‌دهند. مطالعات نشان داده‌اند که کی‌لیت سازی قدرت کمپلکس‌ها را برای عبور از غشای سلول بهبود می‌بخشد. کی‌لیت سازی به شکل قابل توجهی قطبیت یون فلزی را کاهش می‌دهد و این به سبب سهیم شدن جزئی از بار مثبت آن با گروه‌های دهنده و امکان مستقر سازی الکترون در سراسر حلقه کی‌لیت می‌باشد. البته با این توضیحات، نمی‌توان تنها معیار مهم برای تعیین خواص ضد باکتری را کی‌لیت سازی برشمرد. بسیاری خواص دیگر از جمله ماهیت یون فلزی، ماهیت لیگاند، مکان‌های کوئوردینه شدن، آب دوستی و حضور گروه‌های قطبی اثرات قابل ملاحظه‌ای روی فعالیت ضدباکتری دارند.

¹ Donor number

² Ballhausen

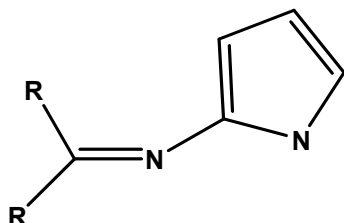
³ Gray

⁴ Merc

⁵ Diffusion

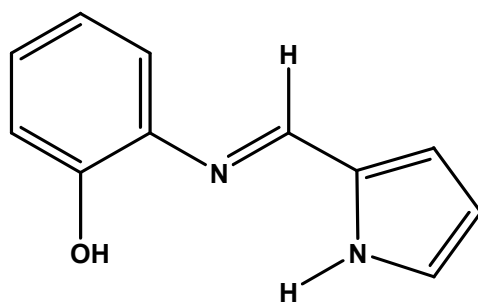
۴-۱ انواع باز شیف:

آن دسته از باز شیف‌هایی که دارای دو اتم دهنده زوج الکترون در ساختار خوداند را لیگاندهای باز شیف دو دندانه می‌نامند. نمونه‌ای از آنها در شکل ۲-۱ ارائه شده است.



شکل ۲-۱ یک نمونه لیگاند باز شیف دو دندانه از نوع N_2

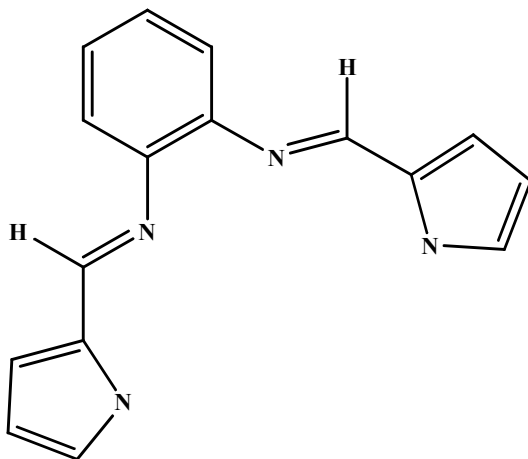
بازهای شیف سه دندانه، نیز دارای اتم‌های دهنده زوج الکترون، نظیر NSO ، N_3 ، NON ، ONO در ساختار خود می‌باشند. البته استفاده از لیگاندهای باز شیف سه دندانه به اندازه لیگاندهای باز شیف دودندانه و چهاردندانه معمول نیست. در شکل ۳-۱ نمونه‌ای از یک لیگاند باز شیف سه دندانه نوع ONN نشان داده شده است.



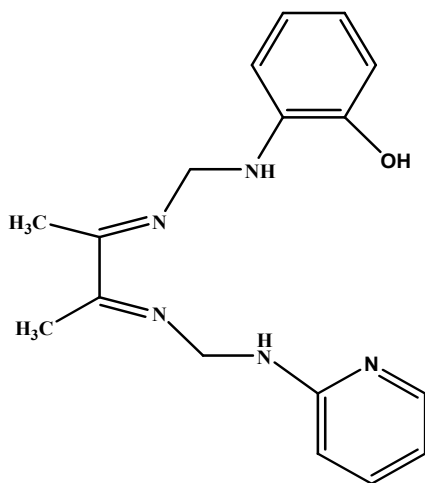
شکل ۳-۱ یک نمونه لیگاند باز شیف سه دندانه از نوع ONN

باز شیف چهاردندانه به صورت N_3O ، N_2SO ، N_2S_2 ، N_4 ، O_2N_2 کوئوردینه می‌شوند. در شکل ۴-۱

نمونه‌ای از این نوع لیگاندهای باز شیف ارائه شده است.

شکل ۱-۴ یک نمونه لیگاند باز شیف چهاردندانه از نوع N_4

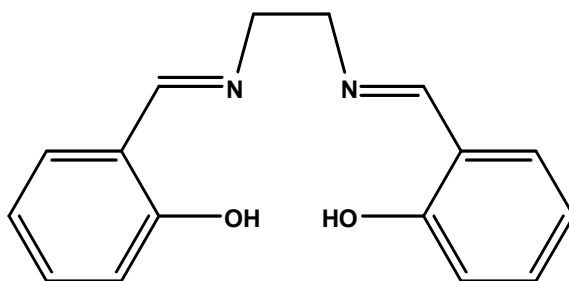
بازهای شیف بیش از چهاردندانه، از جمله باز شیف پنج دندانه و شش دندانه نیز سنتز شده و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. البته این نوع از باز شیف‌ها کمتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. در شکل ۱-۵ یک نوع لیگاند شش دندانه بازشیف از نوع N_5O ارائه شده است.

شکل ۱-۵ یک نمونه لیگاند باز شیف شش دندانه از نوع N_5

۱-۵ نامگذاری:

در نامگذاری ترکیبات باز شیف معمولاً از نام اختصاری این ترکیبات استفاده می‌شود. نام اختصاری ترکیب باز شیف از ترکیبات کربونیل دار و آمین اولیه گرفته می‌شود.

به عنوان مثال از تراکم ۲-هیدروکسی سالیسیل آلدهید با اتیلن دی آمین بازشیفی حاصل می‌شود که N,N -بیس (سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین نام دارد، در حالی که این بازشیف به اختصار سالن^۱ نامیده می‌شود. ساختار این لیگاند باز شیف در شکل ۱-۶ ارائه شده است.



شکل ۱-۶ لیگاند باز شیف سالن

اگر استخلاف ساده‌ای به باز شیف افزوده گردد قبل از نام اختصاری بازشیف اولیه، نام گروه استخلاف شده ذکر می‌شود. به عنوان مثال از تراکم ۲-هیدروکسی ۳-متوکسی بنزالدهید با اتیلن دی آمین بازشیفی حاصل می‌شود که N,N -بیس (۳-متوکسی سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین یا به طور اختصار (۳-متوکسی سالن) نام دارد که ساختار این لیگاند در شکل ۱-۷ ارائه شده است.

^۱ salen