



۸۷/۱/۱۰۵۲۹۶
۸۷/۱۰/۱۷



دانشگاه سقز

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی معدنی

سنتز و شناسایی کمپلکس های جدید باز شیف

هیدرازین تیتانیم

نگارش:

مجید نظری

استاد راهنما:

دکتر حسن حسینی منفرد

استاد مشاور:

دکتر نعمت ا... ارشدی

مهر ۸۷

۱۰۸۱۰۲



۱۳۸۷ / ۹ / ۱۷

صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

شماره: ۱۶۸۲۳

تاریخ: ۱۴۰۷/۰۸

با تأییدات خداوند متعال و با استعانت از حضرت ولی عصر (عج) جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

آقای: **مجید نظری** رشته: **شیمی** گرایش: **معدنی**

تحت عنوان: **سنتز و شناسایی کمپلکس های جدید باز شیف هیدرازین تیتانیم**

در تاریخ ۸۷/۷/۱۴ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه زنجان برگزار گردید و نظر هیأت داوران بشرح زیر می باشد:

قبول (با درجه: **عالی** امتیاز: **۱۶.۴۳**) دفاع مجدد مردود

۱- عالی (۲۰-۱۸)

۲- بسیار خوب (۹۹/۱۷-۱۶)

۳- خوب (۹۹/۱۵-۱۴)

۴- قابل قبول (۹۹/۱۳-۱۲)

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	دانشیار	دکتر حسن حسینی منفرد	۱- استاد راهنما
	استادیار	دکتر نعمت ا... ارشدی	۲- استاد مشاور
	استادیار	دکتر مرتضی واحدپور	۳- استاد ممتحن داخلی
	دانشیار	دکتر علی مرسلی	۴- استاد ممتحن خارجی
	مربی	آقای ابراهیم ولی پور	۵- نماینده تحصیلات تکمیلی

دانشگاه زنجان
 دکتر نعمت ا... ارشدی

مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه

استاد ادبی در زنجان

دکتر محمدعلی اسم خانی

معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی

دانشکده علوم

۱۴۰۷/۰۸

تقدیرم به

پدر بزرگوارم؛

او که سپید موی گشت تا سپید روی باشم

مادر صبورم؛

او که دست نوازشگرش مایه دلگرمی و دعای فالصانه اش گره‌گشای کار

است؛

خواهر فویم و همسر گرامی اش؛

به پاس قدردانی از زحماتشان.

قدردانی و تشکر

هستی بخش عالم را سپاس فراوان می‌گذارم که بر بندگانش منت نهاد تا عطش کویر دل را به زلال چشمه‌سار علم فرو نشانند، آن گوهر یکتایی که مرا توفیق بخشید تا در مسیر طالبان علم و دانش قرار گیرم.

سپاس بی پایان خود را از زحمات ارزنده و سازنده استاد توانمند و ارجمند جناب آقای دکتر حسن حسینی منفرد که در طول تحصیل در این دوره و همچنین در انجام این پروژه با هدایت‌های علمی خویش به عنوان استاد راهنما مرا یاری فرمودند، ابراز می‌دارم.

همچنین از جناب آقای دکتر ارشدی که به‌عنوان استاد مشاور در طول انجام این پروژه مرا یاری کردند و آقایان دکتر مرسلی و دکتر واحدپور که زحمت مطالعه و بررسی این پروژه را بر عهده گرفتند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از تمام اساتید بزرگواری که در طول دوره کارشناسی ارشد از محضر پرفیضشان استفاده کردم و همچنین تمام کارکنان گروه شیمی و دانشکده علوم دانشگاه زنجان نیز سپاسگذارم.

و با تشکر از تمامی عزیزان همکلاسی، به‌ویژه آقایان زینل‌خانی، مرسلی، خواجه، مهدوی و خانم‌ها صدیقیان و مهاجری.

بی‌شک اگر روحیه‌ی صمیمانه دوستی فراهم نبود، تحمل سختی‌ها و مصائب نیز ممکن نبود، با امید به تداوم دوستی‌ها...

چکیده

واکنش بیس(استیل استوناتو)تیتانیوم (IV) اکسید $\text{TiO}(\text{acac})_2$ و $(\text{H}_2\text{L}) = (E)\text{-N}'\text{-(2-hydroxy-3-methoxybenzylidene)benzohydrazide}$ تشکیل شده در محیط واکنش رابه نسبت ۱:۱ محصولات $\text{Ti}(\text{L})(\text{OCH}_3)(\text{acac})$ (۱)، $[\text{Ti}_2(\text{L})_2(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})]$ (۲)، و $[\text{Ti}_2(\text{L})_2(\text{bipy})(\text{OH})_4]$ (۳) را تشکیل می‌دهد. کمپلکس (۱) به‌وسیله آنالیز عنصری (CHN) و طیف‌بینی IR، ^1H و ^{13}C NMR شناسایی و ساختار آن به‌وسیله پراش پرتو X تعیین شد. در آزمایش-های ولتامتری چرخه‌ای در حلال استونیتریل، کمپلکس یک پیک برگشت‌پذیر در $E^0 = -0.768 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) و $\Delta E_p = 77 \text{ mV}$ نشان می‌دهد که به فرایند اکسایش کاهش $\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}$ نسبت داده می‌شود. یک رابطه خطی بین جریان‌های پیک کاتدی و آندی و جذر سرعت روبش ($v^{1/2}$) در محدوده $10\text{--}1800 \text{ mVs}^{-1}$ وجود دارد. که نشان‌دهنده کنترل فرایند انتقال الکترون به‌وسیله انتشار می‌باشد. سایر کمپلکس‌ها به‌وسیله آنالیز عنصری، طیف-بینی IR و ^1H و ^{13}C NMR شناسایی شدند.

آنالیز صورت‌بندی لیگاند توسط محاسبه مکانیک مولکولی و شکل هندسی با صورت‌بندی پایدار و کمپلکس این لیگاند با کاتیون Ti^{+4} توسط محاسبه DFT تعیین شد. نتایج محاسباتی با نتایج پراش پرتو X همخوانی خوبی دارد. همچنین بر روی کمپلکس محاسبات سطح هرش فیلد در ساختار بلوری انجام شد. در این فاز برهم‌کنش‌های بین مولکولی ناچیز بود.

فصل اول: مقدمه

۱-۱	تیتانیم.....	۱
۲-۱	کمپلکس های تیتانیم.....	۲
۳-۱	کمپلکس های باز شیف.....	۶
۴-۱	کمپلکس های هیدرازون.....	۷
۵-۱	کاربردهای تجزیه ای لیگاندهای باز شیف.....	۱۰
۶-۱	شیمی محاسباتی.....	۱۱
۷-۱	مدل سازی مولکولی و شیمی محاسباتی.....	۱۲
۱-۷-۱	مدل های ماکروسکوپی.....	۱۲
۲-۷-۱	مدل های میکروسکوپی.....	۱۲
۸-۱	روش های انطباق.....	۱۳
۹-۱	روش های مکانیکی برای محاسبه انرژی، ساختار و بعضی از خواص مولکولی و مکانیکی.....	۱۳
۱-۹-۱	مکانیک کوانتومی.....	۱۴
۲-۹-۱	مکانیک مولکولی.....	۱۵
۱۰-۱	میدان نیرو و محاسبه ی انرژی در مکانیک مولکولی.....	۱۷
۱۱-۱	مینیم کردن و محاسبه در فضای صورت بندی.....	۱۸
۱۲-۱	شیمی محاسباتی و نرم افزار.....	۲۱
۱۳-۱	توصیف عمومی.....	۲۲

- ۱۴-۱ اصول شیمی محاسباتی..... ۲۳
- ۱۵-۱ روش های تعیین انرژی نهایی به منظور پیش بینی ساختار مولکولی..... ۲۵
- ۱-۱۵-۱ روش های نیمه تجربی..... ۲۵
- ۲-۱۵-۱ محدودیت های روش های نیمه تجربی..... ۲۵
- ۱۶-۱ تئوری هارتری-فاک..... ۲۶
- ۱۷-۱ روش های تئوری تابعیت چگالی..... ۲۷

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۲ لوازم و دستگاه ها..... ۳۰
- ۲-۲ مواد شیمیایی..... ۳۰
- ۳-۲ سنتز کمپلکس $[Ti^{IV}(L)(OCH_3)(acac)]$ ، (۱)..... ۳۱
- ۴-۲ تهیه کمپلکس $[Ti_2(L)_2(O)_2(DMF)(H_2O)]$ ، (۲)..... ۳۲
- ۵-۲ تهیه کمپلکس $[Ti_2(L)_2(bipy)(OH)_4]$ ، (۳)..... ۳۳
- ۶-۲ تهیه لیگاند تیوسمی کاربازید-۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزالدهید، (۴)..... ۳۴

فصل سوم: نتایج و بحث

- ۳-۱ سنتز و شناسایی کمپلکس (۱)..... ۳۶
- ۱-۱-۳ ساختار کمپلکس (۱)..... ۳۸
- ۲-۱-۳ بررسی خواص طیفی کمپلکس (۱)..... ۳۸
- ۳-۱-۳ محاسبات مکانیک مولکولی و مکانیک کوانتمی کمپلکس (۱)..... ۴۷
- ۲-۳ سنتز و شناسایی کمپلکس (۲)..... ۵۴

۵۵.....	۱-۲-۳ بررسی خواص طیفی کمپلکس (۲)
۶۰.....	۳-۳ سنتز و شناسایی کمپلکس (۳)
۶۱.....	۱-۳-۳ بررسی خواص طیفی کمپلکس (۳)
۶۵.....	۴-۳ سنتز و شناسایی لیگاند (۴)
۶۶.....	۱-۴-۳ سنتز و شناسایی لیگاند (۴)
۷۳.....	نتیجه گیری
۷۴.....	منابع و مراجع

فصل اول

مقدمه

۱-۱ تیتانیم Ti

آرایش الکترونی تیتانیم در دو لایه آخر به صورت $3d^2 4s^2$ [Ar] است و بالاترین حالت اکسایش تیتانیم با مجموع الکترون‌های والانس s و d مطابقت می‌کند. برای تیتانیم علاوه بر حالت اکسایش ۴، حالت‌های اکسایش ۰، ۲ و ۳ نیز شناخته شده‌اند. تیتانیم در حالت‌های اکسایش پایین‌تر به آسانی به وسیله آب، هوا و سایر واکنشگرهای شیمیایی به Ti^{IV} اکسید می‌شود. مجموع انرژی‌های یونش برای جدا کردن کلیه الکترون‌های والانس در تیتانیم در حدود ۹۳ الکترون‌ولت است و چون تامین این مقدار انرژی از راه تشکیل پیوندهای شیمیایی امکان‌پذیر نیست، از این‌رو، ترکیبات Ti^{IV} عموماً کووالانسی‌اند [۱].

در حالت اکسایش چهار، بین تیتانیم و عناصر سنگین‌تر گروه IV مقداری تشابه وجود دارد. مثلاً، روتیل، TiO_2 و SnO_2 هم‌ریخت‌اند و دی‌اکسید تیتانیم مانند قلع تتراکلرید، مایعی قابل تقطیر است و هر دو به آسانی به وسیله آب، آبکافت می‌شوند. تیتانیم تتراکلرید و قلع تتراکلرید هر دو اسید لوویس‌اند و با بازهای لوویس ترکیبات افزایشی تشکیل می‌دهند [۱].

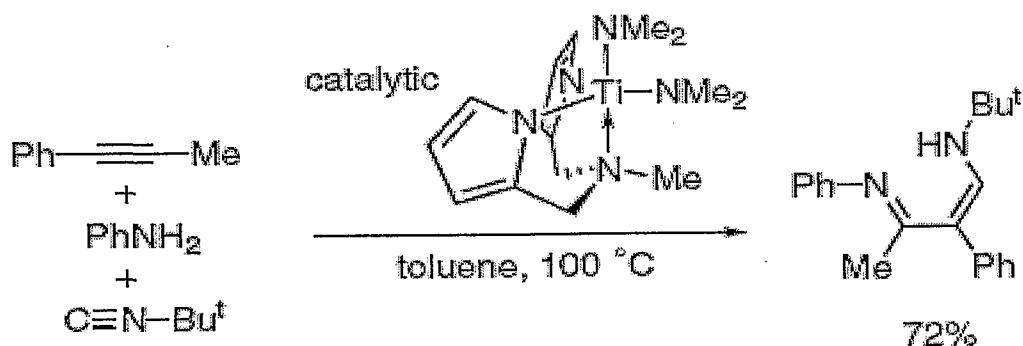
تیتانیم فلزی است سخت که گرما و برق را به خوبی هدایت می‌کند. تیتانیم در مقایسه با فلزاتی که خواص مکانیکی مشابهی دارند، نسبتاً سبک است (چگالی آن ۵/۴ گرم بر سانتیمتر مکعب است که حدود ۵۷٪ چگالی فولاد است) و در برابر عوامل خوردگی به خوبی مقاوم است و از این رو در ساخت توربین‌ها و در صنعت هواپیما سازی و ساخت لوازم صنعتی کاربرد دارد.

اسیدهای معدنی در دمای عادی بر فلز تیتانیم اثر ندارند ولی این فلز در کلریدریک‌اسید گرم حل می‌شود و محلول Ti^{3+} می‌دهد و با نیتریک‌اسید گرم فلز تیتانیم به یک اکسید آبدار تبدیل می‌شود.

بهترین حلال برای فلز تیتانیم، فلوریدریک اسید است، چون در این اسید به صورت کمپلکس فلوئورو در می آید که انحلال پذیر است. تیتانیم در طبیعت بیشتر به صورت ایلمنیت و روتیل یافت می شود [۱].

۲-۱ کمپلکس های تیتانیم

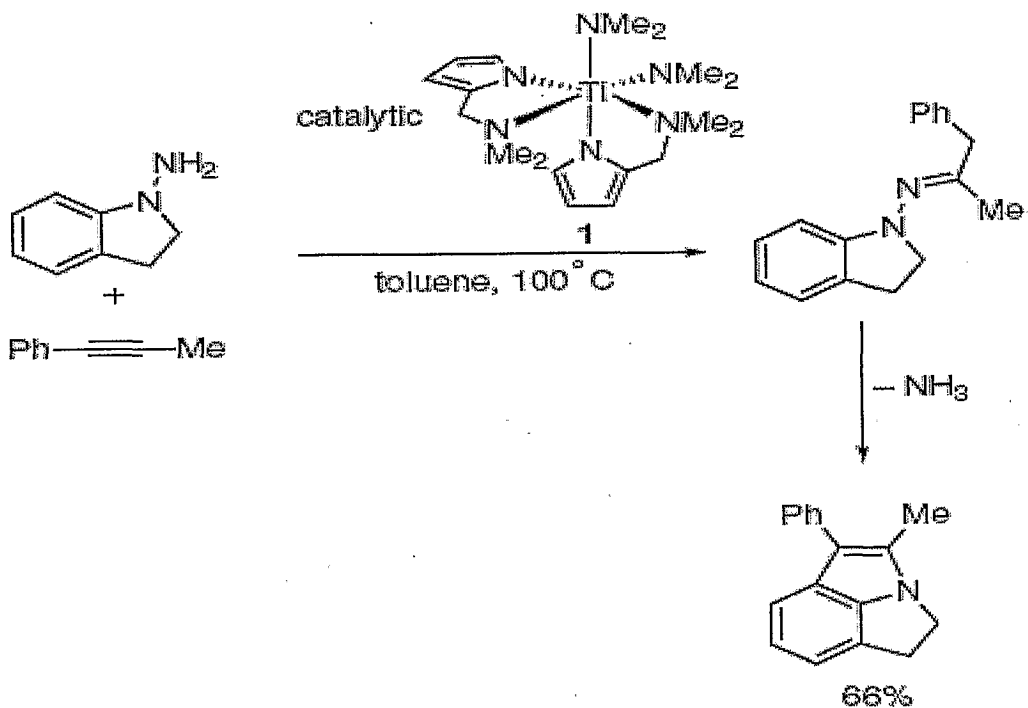
سنتز کمپلکس فلزات واسطه و فراورده های آلی غنی از گروه های عاملی، از مواد سازنده ساده [۲] یکی از اهداف مهم در مورد کاتالیز با فلزات واسطه است و توسط واکنش های چند جزئی جفت شدن انجام می شود [۳]. کمپلکس های تیتانیم که به راحتی در دسترس اند، جفت شدن سه جزئی آمین، ایزو نیتریل و آلکین را در یک واکنش جدید که به طور قراردادی ایمینو آمین دار شدن آلکین است، کاتالیز می کنند (شکل ۱) [۴].



شکل ۱ مثالی از ایمینو آمین دار شدن که به وسیله کمپلکس تیتانیم پیرولیل کاتالیز می شود.

که محصول این واکنش‌ها توتومری شدن β -ایمینو آمین‌های α ، β سیر نشده و ۱،۳-دی‌ایمین‌ها، هستند.

با استفاده از کاتالیزگرهای تیتانیوم، آلکین‌ها با هیدرازین‌های ۱،۱-دو استخلافی، هیدروهِیدرازین-دار می‌شوند [۵] (شکل ۲)، فرایندی که هیدرازون و ایندول‌ها را (پس از حلقوی شدن فیشر^۱) ایجاد می‌کند [۶،۷]. این روش به‌طور ماهرانه توسط اکرمین [۸] و بلر^۲ [۹] با استفاده از کاتالیزگرهای دیگر تیتانیوم برای تولید انواع و اقسام مشتقات ایندول گسترش داده شده است.

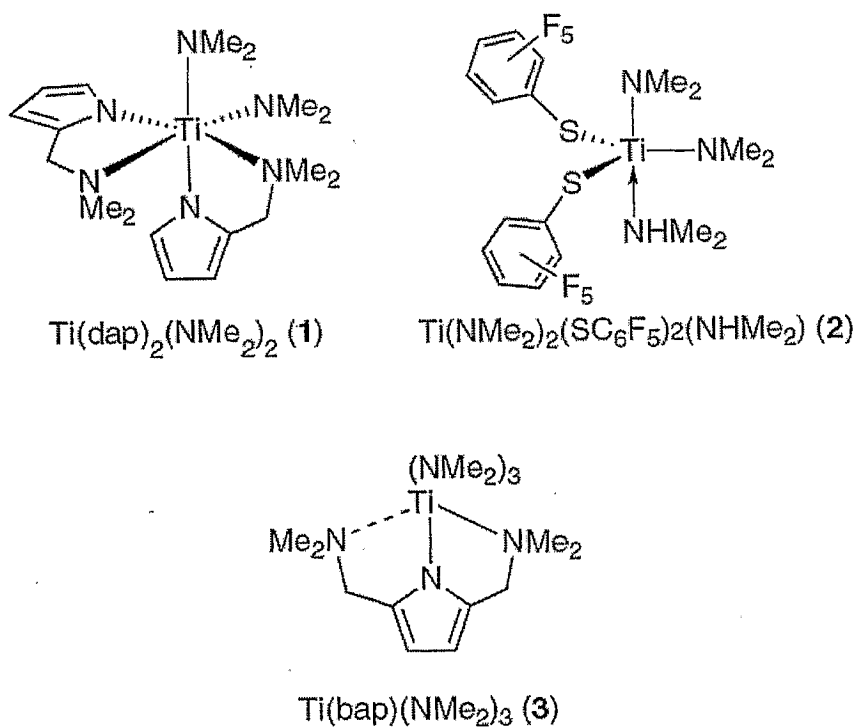


شکل ۲ هیدروهِیدرازین‌دار شدن آلکین کاتالیز شده به‌وسیله کمپلکس ۱ و حلقوی شدن فیشر

1-Fisher
2-Ackerman and Beller

کمپلکس‌های پیرولیل تیتانیوم $Ti(NMe_2)_2(dap)_2$ (۲)، که در آن dap ۲- N,N -دی متیل آمینومتیل) پیرولیل و $Ti(NMe_2)_3(bap)$ (۳) (نمودار ۳) که در آن bap ۵,۲-بیس N,N -دی متیل آمینومتیل) پیرولیل است به‌عنوان کاتالیست‌های مؤثر برای ایمینوهیدرازین‌دار کردن آلکین‌ها شناخته شده‌اند، که یک واکنش ترکیب‌کننده چندگانه است و آلکین، هیدرازین و ایزونیتریل را در برمی‌گیرد و با همدیگر جفت می‌کند. مطالعات نشان می‌دهد که این واکنش‌ها برای آلکین‌های انتهایی و داخلی، آلکیل و آریل ایزونیتریل‌ها و هیدرازین‌های ۱ و ۱- ω استخلافی آلکیل و آریل کاربرد دارند. آلکین‌های انتهایی و آلکیل ایزونیتریل‌ها بهترین بازده را دارند [۱۰].

جهت‌گزینی این واکنش‌ها به ساختار کاتالیزگر کاملاً حساس است و در همه این موارد یک ایزومر جهت‌دار (regioisomer) مربوط به فراورده ایمینوهیدرازین‌دار کردن با کاتالیزور ۱ یا ۳ تولید می‌شود.



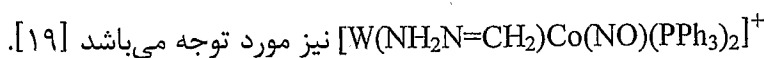
شکل ۳ مثال‌هایی از کاتالیزگرهای تیتانیوم با پیرولیل

صورت‌بندی فرآورده‌ها به‌وسیله طیف‌بینی NMR و محاسبات DFT بررسی شده است که نشان می‌دهند، ایزومر S-سیس توتومر هیدرازون-ان‌آمین مناسب‌ترین پیکربندی است. ولی احتمال وجود چندین پیکربندی در محلول و دمای اتاق وجود دارد. واکنش ۱ با دو هم‌ارز از H_2NNMe_2 منجر به تشکیل کمپلکس دوهسته ای $Ti_2(dap)_3(NNMe_2)_2(NHNMe_2)$ می‌شود که در آن یک لیگاند (dap) به‌وسیله شکستن با پروتون (protolytically) خارج شده است، بررسی جهت‌گزینی‌ها در واکنش ایمینوهیدرازین‌دار شدن با استفاده از ترکیب ۴ و مونو (dap) کمپلکس $Ti(dap)(NMe_2)_3$ (۵) با این گونه‌ها با استفاده از همان چرخه کاتالیزوری مانند ترکیب ۱ سازگار است. در نتیجه جزء فعال به احتمال، مشابه کمپلکس مونو dap تیتانیم است [۱۰].

کمپلکس‌های هیدرازین فلزات واسطه به‌علت ویژگی‌های خاصی که اتم نیتروژن به‌عنوان حدواسط در واکنش‌های بیولوژیکی دارد، شاخص می‌باشد [۱۱].

شیمی کوئوردیناسیونی دی‌آزین‌ها ($RN=NH$, $HN-NH$) در بیست سال گذشته به‌همراه فلزات واسطه به‌شدت گسترش یافته است [۱۲، ۱۳]. این مطالعات نه تنها به‌علت شیوه‌های متنوع کوئوردیناسیونی، بلکه به‌علت خاصیت کاهشی که N_2 دارد، در سیستم‌های بیولوژیکی مهم می‌باشد [۳]. در حالی که لیگاند دی‌آزین تنها باشد، در دمای اتاق ناپایدار بوده و تجزیه می‌شود و نیتروژن‌های آن خارج می‌گردد، در کمپلکس‌های کوئوردینانس شده با فلزات، پایداری زیاد شده و خاصیت جدیدی را به این لیگاند می‌دهد و ما به آسانی می‌توانیم با خارج کردن پروتون از مولکول دی‌آزین، یک دی‌آزونیدو $[M]=N \equiv N-R$ را با کاهش نیتروژن به NH_3 در شرایط ملایم سنتز کنیم [۱۴-۱۸].

توتومری شدن ترکیبات کوئوردینانسی دی‌آزومتان مثلاً در کمپلکس



۳-۱ کمپلکس‌های بازشیف

لیگاندهای بازشیف نقش مهمی در توسعه شیمی کوئوردیناسیونی داشتند و در تمام سری فلزات واسطه به کار برده شده‌اند. این لیگاندها با سنتز آسان، داشتن ویژگی‌های گوناگون ساختاری و در دسترس بودن نمونه‌های کایرال، شناخته می‌شوند [۲۰].

در دهه اخیر کمپلکس‌های فلزات واسطه با بازهای شیف گوناگون به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند، که این ساختارهای جدید به علت پتانسیل بالا در بسیاری از زمینه‌ها کاربرد دارند [۲۱]. ویژگی کمپلکس‌های فلزی این بازهای شیف که از مشتقات سالیسیل‌آلدهیدها به همراه آمین‌های نوع اول سنتز شده‌اند، در این تحقیقات مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۰]. این لیگاندهای بازشیف ممکن است به صورت دو دندان O و N و سه دندان O، N و O عمل کنند [۲۲، ۲۳]. همچنین می‌توان در طراحی و سنتز کمپلکس‌های مونو، بی، دیمر، یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی [۲۴]، به همراه جزءهای کوئوردیناسی از قبیل یون آزید، تیوسیانات و گروه‌های کربوکسیلی که به‌عنوان پل یا لیگاندهای انتهایی قرار می‌گیرند، استفاده کرد. که در این زمینه می‌توان کمپلکس‌های فلزی از قبیل تک مولکول‌های مغناطیسی (SMMS) [۲۵] و کاوش‌های نورتابی [۲۶] و کاتالیزورهای ویژه برای DNA [۲۷، ۲۸] و RNA [۲۹] در این واکنش‌ها مورد بررسی قرار داد.

به‌تازگی سنتز لیگاندهای بازشیف و کمپلکس‌های آنها با داشتن خاصیت‌های جدید مورد توجه قرار گرفته‌اند. لیگاندهایی که الکترون دهنده یا پذیرنده الکترون بوده و در فضای کوئوردیناسیونی با یک فلز هستند به علت داشتن خصوصیات گوناگون مورد بررسی قرار می‌گیرند، بازهای شیف بهترین طبقه از این لیگاندها بوده که می‌توانند با داشتن کاربردهای گوناگون از جمله بیولوژیکی، بالینی، تجزیه‌ای و صنعتی که نقش مهمی را در خاصیت‌های کاتالیزوری ایفا می‌کنند، داشته

باشند [۳۰،۳۱]. علاوه بر این، محل‌های اتم‌دهنده در لیگاندهای بازشیف، به‌طور طبیعی می‌توانند قرارگیری فلز مرکزی را از نظر فضایی در کمپلکس‌های ناجور هسته پلیمری بهتر کنترل کنند، به‌خاطر همین دلایل ذکر شده، بازهای شیف کاندیدای خوبی برای سنتز کمپلکس‌ها با کارایی بالا در کارهای بیوشیمی و کاتالیزوری، تلفیق با گونه‌های دیگر بازشیف و نیز انتقال و جداسازی فرایندهای شیمیایی و خاصیت مغناطیسی می‌باشند [۳۲].

سالیسیل‌آلدهید و مشتقات آن پیش‌ماده کربونیل مفیدی برای سنتز انواع زیادی از بازهای شیف هستند که در اثر واکنش آن‌ها با: (الف) مونوآمین‌ها (ب) دی‌آمین‌هایی که دارای دو گروه آمینی نوع اول باشند و (ج) دی‌آمین‌هایی که دارای یک گروه آمین نوع اول و یک آمین نوع سوم هستند حاصل می‌شوند [۳۳].

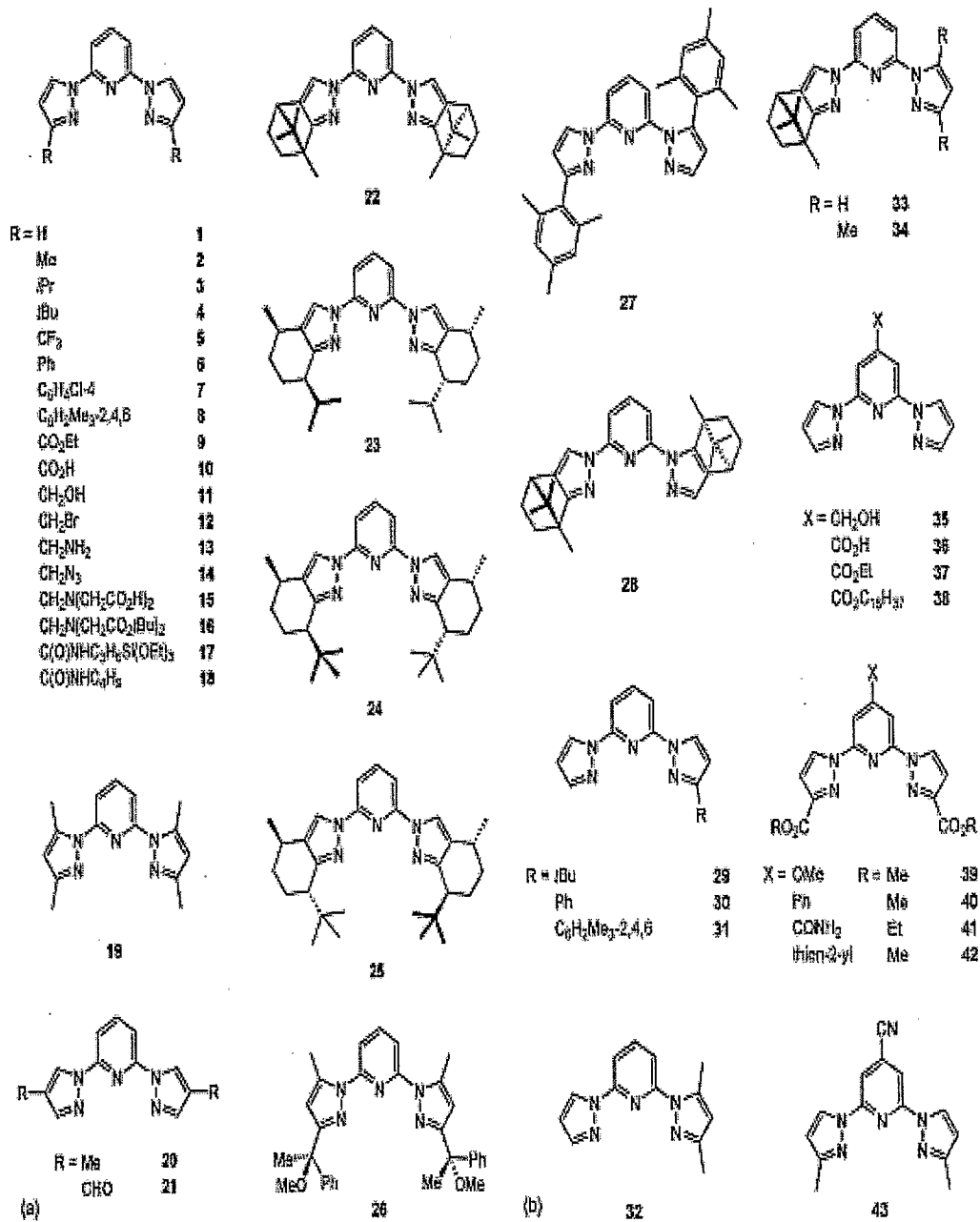
۴-۱ کمپلکس‌های هیدرازون

لیگاند هیدرازون باگروه عاملی >N-N=C< به گروه بزرگ آزموتین که دارای دو اتم دهنده نیتروژن می‌باشد تعلق دارد، از آن دسته از لیگاندهای آزو می‌باشد که دارای کاربردهایی در عکاسی و داروسازی می‌باشد [۳۲،۳۴] از جمله خواص دارویی آنها می‌توان به درمان سرطان، جنون جوانی و جزام اشاره کرد [۳۳،۳۵،۳۶،۳۷]. در سنتز و شیمی صنعتی نیز می‌توان از آن استفاده کرد [۳۸].

هیدرازون‌ها به‌علت شرکت در شیمی کوئوردیناسیونی و به‌خاطر یک میل قوی در کی‌لیت شدن به فلزات واسطه همراه گروه آریلی مورد توجه می‌باشند، و به‌همین دلیل خاصیت هسته دوستی لیگاند هیدرازون ممکن است در خود تجمعی کلاستر مولکول‌های نانو مهم باشد [۳۹].

بیشتر لیگاندهای بازشیف گزارش شده کیلیت‌های سه‌دندانه هستند که از سالیسیل‌آلدهید دارای استخلاف‌های گوناگون، با دی‌آمین‌های مختلف تهیه شده‌اند. کمپلکس این لیگاندها بعداً مورد توجه قرار گرفتند که می‌توانند با یک لیگاند پل مناسب به‌صورت چهار یا پنج‌دندانه عمل کرده و کمپلکس‌های جدیدی تشکیل دهند. در آنالیز لیگاند هیدرازون که مشتقی از لیگاندهای سالیسیل-آلدهیدی می‌باشد به‌عنوان لیگاند چند‌دندانه در کوئوردینانس با فلزهای واسطه Pd(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) [۴۰-۴۳]، عمل می‌کند که در خاصیت‌های کاتالیزوری و زیستی می‌توان از آن بهره برد [۴۴،۴۵].

چند نمونه از سنتز این لیگاندها را می‌توان به سنتز لیگاند متقارن و نامتقارن که توسط شخصی به‌نام مالکوم آ. هالکرو^۳ سنتز شده اشاره کرد [۴۶].



شکل ۴ لیگندهای ۶،۲-بیس(پیرازولیل)پیریدین و لیگندهای وابسته

۱-۵ کاربردهای تجزیه‌ای لیگاندهای بازشیف

لیگاندهای بازشیف با داشتن اتم‌های دهنده در ساختار خود، توانایی کمپلکس کردن یون‌های فلزی را دارند، از سوی دیگر ماهیت آلی دوستی این پذیرنده‌های یونی موجب شده است تا از بازهای شیف در مطالعات استخراج حلالی نیز استفاده شود.

اوشیما^۴ و همکاران او، تاثیر ساختار لیگاندهای باز شیف در استخراج برخی یون‌های فلزات واسطه از محلول آبی در حضور یون پیکرات به فاز آلی (نیترو بنزن) با لیگاندهای BPIC^۵ و BPIB^۶ که در گروه بازهای شیف چهاردندانه طبقه‌بندی می‌شوند، را مورد مطالعه قرار داده‌اند. نتایج این مطالعه نشان داد که گروه‌های آلی روی حلقه‌های پیریدینی طبیعت آلی دوستی لیگاند را کنترل می‌کنند، همچنین فاصله بین دو اتم نیتروژن ایمینی بر یون‌گزینی لیگاندها تاثیرگذار است.

در بین لیگاندهای مطالعه شده BPIB بالاترین گزینش‌پذیری را نسبت به یون‌ها از خود نشان می‌دهد. اوشیما در مقالات دیگر خود به بررسی تاثیر ساختار لیگاندهای بازشیف و نیز خواص یون دوستی آنها پرداخته است. قابل ذکر است که از کمپلکس‌های فلزی بازشیف می‌توان در اکسایش و پلیمریزاسیون استفاده کرد [۴۷-۴۹].

4-Oshima

5-N,N-bis(Pyridylmethylidene)-1,2-diiminoethane

6-N,N-bis(Pyridylmethylidene)-1,2-diiminocyclohexane