



دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم

مرکز اردکان

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

گروه علمی شیمی

**سنتز، شناسایی و تعیین ساختار بلوری کمپلکس‌های نیکل (II)
با لیگاندهای باز شیف چهاردندانه متقارن جدید مشتق از
۵۴-دی‌متیل-۲۱-فیلن‌دی‌آمین**

عاطفه صحرایی

استاد راهنما:

دکتر هادی کارگر

استاد مشاور:

دکتر رضا کیا

خرداد ماه ۱۳۹۰

چکیده

در این تحقیق لیگاندهای باز شیف چهاردندانه متقارن جدید مشتق از ۵-دی‌متیل اورتوفیلین دی‌آمین با استخلاف متوکسی در موقعیت‌های مختلف سالیسیل آلدهید سنتز شد. سپس کمپلکس‌های نیکل (II) آنها سنتز گردید. برای شناسایی کلیه ترکیبات سنتز شده از روش‌های IR، UV-Vis، $^1\text{H-NMR}$ و بلورشناسی با اشعه X استفاده شد.

طیف IR لیگاندها پیک‌های تیزی را در ناحیه 1612 و 1618 cm^{-1} نشان داد که به ارتعاش کششی گروه ایمینی مربوط می‌شوند و برای کمپلکس‌ها این پیک‌ها به سمت اعداد موجی پایین‌تر انتقال یافت که به دلیل کوئوردینه شدن لیگاند به یون فلزی و در نتیجه کاهش فرکانس ارتعاشی گروه ایمینی است. طیف‌های UV-Vis پیک‌های مختلفی را نشان داد که به جهش‌های $\pi \rightarrow \pi^*$ و $n \rightarrow \pi^*$ حلقه‌های آروماتیک و پیوند دوگانه ایمینی مربوط می‌شوند. طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ نیز وجود هیدروژن‌های مختلف موجود در ترکیبات و سنتز موفق آنها را تأیید کرد. همچنین ساختار کلیه لیگاندها و کمپلکس‌های آنها با پراش اشعه X تک بلور مورد تأیید قرار گرفت.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: مقدمه

۱ ۱-۱- مقدمه
۴ ۲-۱- نامگذاری بازهای شیف
۶ ۳-۱- کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه
۷ ۴-۱- سنتز کمپلکس‌های باز شیف
۷ ۵-۱- انواع کمپلکس‌های باز شیف
۷ ۱-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه
۷ ۱-۱-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه NN
۹ ۲-۱-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه NS
۹ ۳-۱-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه NO
۱۱ ۲-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه
۱۱ ۱-۲-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه NNO
۱۲ ۲-۲-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه NSO
۱۳ ۳-۲-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه NOO
۱۴ ۳-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه
۱۴ ۱-۳-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₂ S ₂
۱۵ ۲-۳-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₄
۱۶ ۳-۳-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₂ SO
۱۶ ۴-۳-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N ₂ O ₂
۲۰ ۴-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف پنج دندانه
۲۱ ۶-۱- اهمیت و کاربردهای کمپلکس‌های باز شیف
۲۵ ۷-۱- نیکل

فصل دوم: بخش تجربی

۲۷ مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده.....
۲۸ دستگاه‌های مورد استفاده.....
۲۸ دستگاه X-ray.....
۲۸ طیف‌سنج رزونانس مغناطیس هسته.....
۲۸ طیف‌سنج زیر قرمز.....
۲۸ طیف‌سنج مرئی - فرابنفش.....
۲۸ دستگاه تعیین نقطه ذوب.....
۲۹ سنتز لیگاندهای باز شیف.....
۲۹ سنتز لیگاند L^1
۳۰ سنتز لیگاند L^2
۳۱ سنتز لیگاند L^3
۳۲ سنتز لیگاند L^4
۳۳ سنتز کمپلکس‌های باز شیف نیکل (II).....
۳۳ سنتز کمپلکس NiL^1
۳۴ سنتز کمپلکس NiL^2
۳۵ سنتز کمپلکس NiL^3
۳۶ سنتز کمپلکس NiL^4

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳۷ مقدمه.....
۳۸ سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف L^1
۳۸ بررسی طیف IR لیگاند L^1
۳۸ بررسی طیف UV-Vis لیگاند L^1
۳۹ بررسی طیف 1H NMR لیگاند L^1

۴۰L ¹ لیگاند	۳-۲-۴- بررسی ساختار بلوری لیگاند
۴۲L ² لیگاند	۳-۳- سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف
۴۲L ² لیگاند	۳-۳-۱- بررسی طیف IR لیگاند
۴۲L ² لیگاند	۳-۳-۲- بررسی طیف UV-Vis لیگاند
۴۳L ² لیگاند	۳-۳-۳- بررسی طیف ¹ H NMR لیگاند
۴۴L ² لیگاند	۳-۳-۴- بررسی ساختار بلوری لیگاند
۴۶L ³ لیگاند	۳-۴-۴- سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف
۴۶L ³ لیگاند	۳-۴-۱- بررسی طیف IR لیگاند
۴۶L ³ لیگاند	۳-۴-۲- بررسی طیف UV-Vis لیگاند
۴۷L ³ لیگاند	۳-۴-۳- بررسی طیف ¹ H NMR لیگاند
۴۸L ³ لیگاند	۳-۴-۴- بررسی ساختار بلوری لیگاند
۵۰L ⁴ لیگاند	۳-۵-۵- سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف
۵۰L ⁴ لیگاند	۳-۵-۱- بررسی طیف IR لیگاند
۵۰L ⁴ لیگاند	۳-۵-۲- بررسی طیف UV-Vis لیگاند
۵۱L ⁴ لیگاند	۳-۵-۳- بررسی طیف ¹ H NMR لیگاند
۵۲L ⁴ لیگاند	۳-۵-۴- بررسی ساختار بلوری لیگاند
۵۴NiL ¹ کمپلکس	۳-۶-۶- سنتز و شناسایی کمپلکس
۵۴NiL ¹ کمپلکس	۳-۶-۱- بررسی طیف IR کمپلکس
۵۵NiL ¹ کمپلکس	۳-۶-۲- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس
۵۵NiL ¹ کمپلکس	۳-۶-۳- بررسی طیف ¹ H NMR کمپلکس
۵۶NiL ¹ کمپلکس	۳-۶-۴- بررسی ساختار بلوری کمپلکس
۵۹NiL ² کمپلکس	۳-۷-۷- سنتز و شناسایی کمپلکس
۵۹NiL ² کمپلکس	۳-۷-۱- بررسی طیف IR کمپلکس
۶۰NiL ² کمپلکس	۳-۷-۲- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس
۶۰NiL ² کمپلکس	۳-۷-۳- بررسی طیف ¹ H NMR کمپلکس
۶۱NiL ² کمپلکس	۳-۷-۴- بررسی ساختار بلوری کمپلکس
۶۴NiL ³ کمپلکس	۳-۸-۸- سنتز و شناسایی کمپلکس

۶۴NiL ³ IR کمپلکس	۳-۸-۱- بررسی طیف
۶۵NiL ³ UV-Vis کمپلکس	۳-۸-۲- بررسی طیف
۶۵NiL ³ ¹ H NMR کمپلکس	۳-۸-۳- بررسی طیف
۶۶NiL ³	۳-۸-۴- بررسی ساختار بلوری کمپلکس
۶۹NiL ⁴	۳-۹-۹- سنتز و شناسایی کمپلکس
۶۹NiL ⁴ IR کمپلکس	۳-۹-۱- بررسی طیف
۷۰NiL ⁴ UV-Vis کمپلکس	۳-۹-۲- بررسی طیف
۷۰NiL ⁴ ¹ H NMR کمپلکس	۳-۹-۳- بررسی طیف
۷۱NiL ⁴	۳-۹-۴- بررسی ساختار بلوری کمپلکس
۷۳	۳-۱۰- نتیجه گیری

فصل چهارم: پیوست‌ها و مراجع

۷۴	پیوست‌ها
۹۹	داده‌های کریستالوگرافی لیگاندها و کمپلکس‌های سنتز شده
۱۳۷	مراجع

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۳۸	جدول ۳-۱- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند L^1
۴۰	جدول ۳-۲- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی لیگاند L^1
۴۰	جدول ۳-۳- هندسه پیوندهای هیدروژنی در لیگاند L^1
۴۱	جدول ۳-۴- داده‌های بلورشناسی لیگاند L^1
۴۲	جدول ۳-۵- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند L^2
۴۴	جدول ۳-۶- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی لیگاند L^2
۴۴	جدول ۳-۷- هندسه پیوندهای هیدروژنی در لیگاند L^2
۴۵	جدول ۳-۸- داده‌های بلورشناسی برای لیگاند L^2
۴۶	جدول ۳-۹- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند L^3
۴۸	جدول ۳-۱۰- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی لیگاند L^3
۴۸	جدول ۳-۱۱- هندسه پیوندهای هیدروژنی در لیگاند L^3
۴۹	جدول ۳-۱۲- داده‌های بلورشناسی برای لیگاند L^3
۵۰	جدول ۳-۱۳- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند L^4
۵۲	جدول ۳-۱۴- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی لیگاند L^4
۵۲	جدول ۳-۱۵- هندسه پیوندهای هیدروژنی در لیگاند L^4
۵۳	جدول ۳-۱۶- داده‌های بلورشناسی برای لیگاند L^4
۵۴	جدول ۳-۱۷- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم کمپلکس NiL^1
۵۷	جدول ۳-۱۸- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس NiL^1
۵۷	جدول ۳-۱۹- هندسه پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس NiL^1
۵۸	جدول ۳-۲۰- داده‌های بلورشناسی کمپلکس NiL^1
۵۹	جدول ۳-۲۱- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم کمپلکس NiL^2
۶۲	جدول ۳-۲۲- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس NiL^2
۶۲	جدول ۳-۲۳- هندسه پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس NiL^2
۶۳	جدول ۳-۲۴- داده‌های بلورشناسی کمپلکس NiL^2

۶۴ جدول ۳-۲۵- فرکانس و شیوه‌های ارتعاش مهم کمپلکس NiL^3
۶۷ جدول ۳-۲۶- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس NiL^3
۶۷ جدول ۳-۲۷- هندسه پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس NiL^3
۶۸ جدول ۳-۲۸- داده‌های بلورشناسی کمپلکس NiL^3
۶۹ جدول ۳-۲۹- فرکانس و شیوه‌های ارتعاش مهم کمپلکس NiL^4
۷۲ جدول ۳-۳۰- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس NiL^4
۷۲ جدول ۳-۳۱- هندسه پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس NiL^4
۷۳ جدول ۳-۳۲- داده‌های بلورشناسی کمپلکس NiL^4

فهرست شکل‌ها

..... عنوان صفحه
..... شکل ۱-۱- مکانیسم تشکیل باز شیف.....	۳
..... شکل ۲-۱- مثالی از سنتز باز شیف مقارن.....	۵
..... شکل ۱-۲- طرح کلی سنتز لیگاند L^1	۲۹
..... شکل ۲-۲- طرح کلی سنتز لیگاند L^2	۳۰
..... شکل ۳-۲- طرح کلی سنتز لیگاند L^3	۳۱
..... شکل ۴-۲- طرح کلی سنتز لیگاند L^4	۳۲
..... شکل ۵-۲- طرح کلی سنتز کمپلکس NiL^1	۳۳
..... شکل ۶-۲- طرح کلی سنتز کمپلکس NiL^2	۳۴
..... شکل ۷-۲- طرح کلی سنتز کمپلکس NiL^3	۳۵
..... شکل ۸-۲- طرح کلی سنتز کمپلکس NiL^4	۳۶
..... شکل ۱-۳- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند L^1	۳۹
..... شکل ۲-۳- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند L^2	۴۳
..... شکل ۳-۳- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند L^3	۴۷
..... شکل ۴-۳- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند L^4	۵۱

۵۵ شکل ۳-۵- نمایش محل جابجایی شیمیایی در کمپلکس NiL^1
۶۰ شکل ۳-۶- نمایش محل جابجایی شیمیایی در کمپلکس NiL^2
۶۵ شکل ۳-۷- نمایش محل جابجایی شیمیایی در کمپلکس NiL^3
۷۰ شکل ۳-۸- نمایش محل جابجایی شیمیایی در کمپلکس NiL^4
۷۵ شکل ۴-۱- طیف IR لیگاند L^1
۷۵ شکل ۴-۲- طیف UV-Vis لیگاند L^1 در حلال متانول
۷۶ شکل ۴-۳- طیف 1H NMR لیگاند L^1 در حلال $CDCl_3$
۷۷ شکل ۴-۴- نمودار ORTEP لیگاند L^1
۷۷ شکل ۴-۵- نمودار انباشتگی لیگاند L^1
۷۸ شکل ۴-۶- طیف IR لیگاند L^2
۷۸ شکل ۴-۷- طیف UV-Vis لیگاند L^2 در حلال متانول
۷۹ شکل ۴-۸- طیف 1H NMR لیگاند L^2 در حلال $CDCl_3$
۸۰ شکل ۴-۹- نمودار ORTEP لیگاند L^2
۸۰ شکل ۴-۱۰- نمودار انباشتگی لیگاند L^2
۸۱ شکل ۴-۱۱- طیف IR لیگاند L^3
۸۱ شکل ۴-۱۲- طیف UV-Vis لیگاند L^3 در حلال متانول
۸۲ شکل ۴-۱۳- طیف 1H NMR لیگاند L^3 در حلال $CDCl_3$
۸۳ شکل ۴-۱۴- نمودار ORTEP لیگاند L^3
۸۳ شکل ۴-۱۵- نمودار انباشتگی لیگاند L^3
۸۴ شکل ۴-۱۶- طیف IR لیگاند L^4
۸۴ شکل ۴-۱۷- طیف UV-Vis لیگاند L^4 در حلال متانول
۸۵ شکل ۴-۱۸- طیف 1H NMR لیگاند L^4 در حلال $CDCl_3$
۸۶ شکل ۴-۱۹- نمودار ORTEP لیگاند L^4
۸۶ شکل ۴-۲۰- نمودار انباشتگی لیگاند L^4
۸۷ شکل ۴-۲۱- طیف IR کمپلکس NiL^1
۸۷ شکل ۴-۲۲- طیف UV-Vis کمپلکس NiL^1 در حلال متانول
۸۸ شکل ۴-۲۳- طیف 1H NMR کمپلکس NiL^1 در حلال DMSO
۸۹ شکل ۴-۲۴- نمودار ORTEP کمپلکس NiL^1

۸۹	شکل ۴-۲۵- نمودار انباشتگی کمپلکس NiL^1
۹۰	شکل ۴-۲۶- طیف IR کمپلکس NiL^2
۹۰	شکل ۴-۲۷- طیف UV-Vis کمپلکس NiL^2 در حلال متانول.....
۹۱	شکل ۴-۲۸- طیف 1H NMR کمپلکس NiL^2 در حلال DMSO.....
۹۲	شکل ۴-۲۹- نمودار ORTEP کمپلکس NiL^2
۹۲	شکل ۴-۳۰- نمودار انباشتگی کمپلکس NiL^2
۹۳	شکل ۴-۳۱- طیف IR کمپلکس NiL^3
۹۳	شکل ۴-۳۲- طیف UV-Vis کمپلکس NiL^3 در حلال متانول.....
۹۴	شکل ۴-۳۳- طیف 1H NMR کمپلکس NiL^3 در حلال DMSO.....
۹۵	شکل ۴-۳۴- نمودار ORTEP کمپلکس NiL^3
۹۵	شکل ۴-۳۵- نمودار انباشتگی کمپلکس NiL^3
۹۶	شکل ۴-۳۶- طیف IR کمپلکس NiL^4
۹۶	شکل ۴-۳۷- طیف UV-Vis کمپلکس NiL^4 در حلال متانول.....
۹۷	شکل ۴-۳۸- طیف 1H NMR کمپلکس NiL^4 در حلال DMSO.....
۹۸	شکل ۴-۳۹- نمودار ORTEP کمپلکس NiL^4
۹۸	شکل ۴-۴۰- نمودار انباشتگی کمپلکس NiL^4

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه

ترکیبات کوئوردیناسیون یا کمپلکس‌ها نقش بسیار مهمی در زندگی بشر دارند، که می‌توان کاربرد این ترکیبات را در شیمی تجزیه، سنتز ترکیبات آلی، فرآیندهای پلی‌مری و درک فرآیندهای زیست‌شیمی ملاحظه نمود. همچنین مطالعه این ترکیبات دانش ما را نسبت به پیوند شیمیایی و شیمی معدنی افزایش می‌دهد. تعداد کمپلکس‌ها در شیمی معدنی بسیار زیاد است و یک دسته از این ترکیبات که اهمیت زیادی دارند، کمپلکس‌های بازهای شیف^۱ هستند.

بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها به دلیل داشتن خواص کاتالیستی، خاصیت کریستال مایع، شباهت داشتن به سایت فعال آنزیم‌ها و داشتن خواص دارویی خیلی مورد توجه شیمیدان‌ها قرار گرفته‌اند. لذا سنتز، بررسی ویژگی‌های ساختاری و طیف‌سنجی آن‌ها نه تنها می‌تواند در توسعه بنیادی شیمی کوئوردیناسیون مفید باشد بلکه می‌تواند در بررسی عملکرد آن‌ها در سیستم‌های بیولوژیکی نیز مفید واقع شود و اهمیت فلزات مختلف را در سیستم‌های بیولوژیکی مشخص کند [۱ و ۲].

کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف بیش از صد و هفتاد سال است که شناخته شده‌اند. کارهای اولیه در سال ۱۸۴۰ توسط جورگنسن^۲، ورنر^۳ و اتلینگ^۴ انجام شد. آن‌ها ترکیب بلوری سبز تیره‌ای را از مخلوط واکنش مس (II) استات، سالیسیل آلدهید و محلول آبی آمونیاک جدا کردند. این ترکیب در سال ۱۸۶۹ توسط دانشمندی به نام هوگو شیف^۵ شناسایی شد که بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) بود و به افتخار کار وی این گونه ترکیبات را بازهای شیف نامیدند [۳].

¹ Schiff bases

² Jorgensen

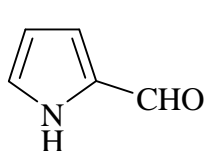
³ Werner

⁴ Ettlting

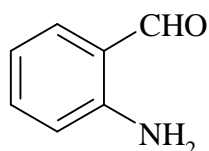
⁵ Hugo Schiff

شیف در تهیه این گونه بازها روش مهمی را ارائه کرد. او ابتدا سعی کرد مشتق فلزی سالیسیل آلدهید مربوطه را به دست آورده و سپس در اثر واکنش با آمین نوع اول یا دی آمین، کمپلکس باز شیف مربوطه را سنتز کند، که در این کار بسیار موفق بود.

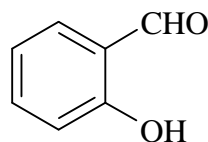
بعد از یک دوره رکود سی ساله در سال ۱۹۳۱ فیفر^۱ و همکارانش گستره وسیعی از بازهای شیف با خصوصیات مختلف را طراحی و سنتز نمودند، که این کار دریچه‌ی جدیدی را برای تحقیق روی این ترکیبات گشود. آن‌ها ترکیبات متنوعی از کمپلکس‌های باز شیف مشتق از سالیسیل آلدهید (۱)، اورتو آمینو بنز آلدهید (۲) و پیرول ۲- آلدهید (۳) را سنتز کردند.



(۳)



(۲)

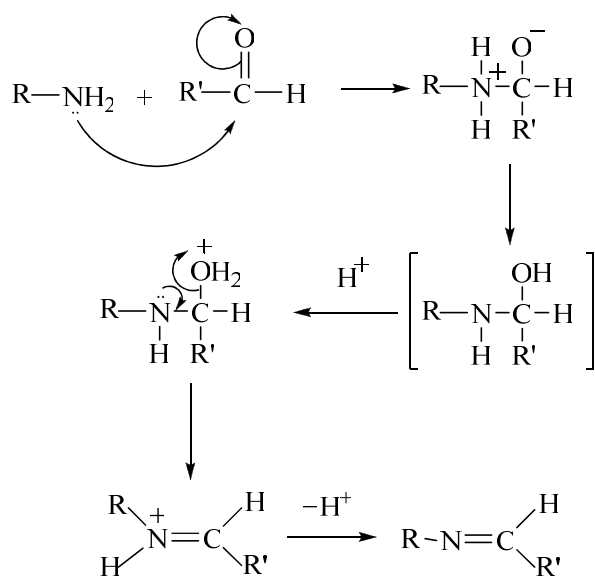


(۱)

بازهای شیف یکی از متداول‌ترین و مهم‌ترین سیستم‌های کوئوردیناسیونی با اتم‌های مختلف در شیمی کوئوردیناسیون هستند که از واکنش تراکمی بین آمین‌های نوع اول با آلدهیدها و کتون‌ها به وجود می‌آیند. این واکنش نخستین بار توسط شیف گزارش شد [۴] که به وسیله اسید کاتالیست می‌شود. این واکنش با استفاده از تراکم^۲ ترکیب کربونیلی و آمینی در یک حلال مناسب که معمولاً اتانول، متانول یا بنزن (آزوتروپ) است صورت می‌گیرد. در واکنش مذکور، ابتدا کریبنول آمین، یک حد واسط ناپایدار، تشکیل شده که سریعاً آب از دست داده و تبدیل به باز شیف می‌گردد (شکل ۱-۱) [۵].

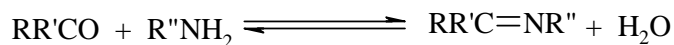
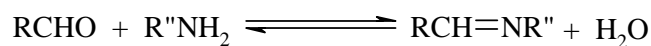
¹ Pfeiffer

² Condensation



شکل (۱-۱) مکانیسم تهیه باز شیف

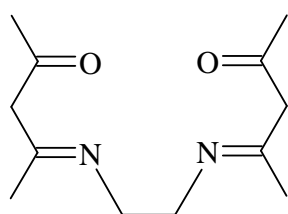
یک گروه آریل متصل به نیتروژن یا کربن در این ترکیبات باعث پایداری آنها می‌شود. باز شیف بسته به این که ترکیب کربونیلی مورد استفاده آلدهید یا کتون باشد به ترتیب آلدیمین یا کتیمین نامیده می‌شود.



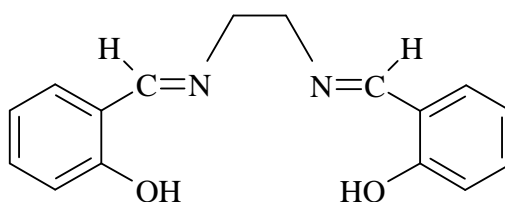
کتون‌ها آهسته‌تر از آلدهیدها برای تشکیل باز شیف واکنش می‌دهند که این‌کندی را می‌توان با افزایش دمای واکنش و طولانی کردن زمان آن جبران نمود. با استفاده از کاتالیست‌های اسیدی مناسب یا خارج کردن آب از محیط واکنش می‌توان ایمین با بازده هشتاد تا نود و پنج درصد به دست آورد [۶].

۱-۲- نام‌گذاری بازهای شیف

بازهای شیف معمولاً به صورت علائم اختصاری نمایش داده می‌شوند علائم اختصاری ترکیبی از آلدهید یا کتون با آمین‌های نوع اول یا دی‌آمین هستند. برای مثال (استیل استون) اتیلن دی‌آمین به صورت acacen (۴) و N,N' بیس (سالیسیلیدین) اتیلن دی‌آمین (۵) به صورت Salen مشخص می‌گردد.

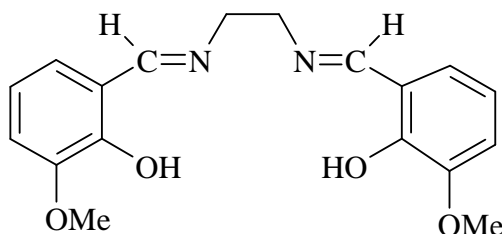


(۴)



(۵)

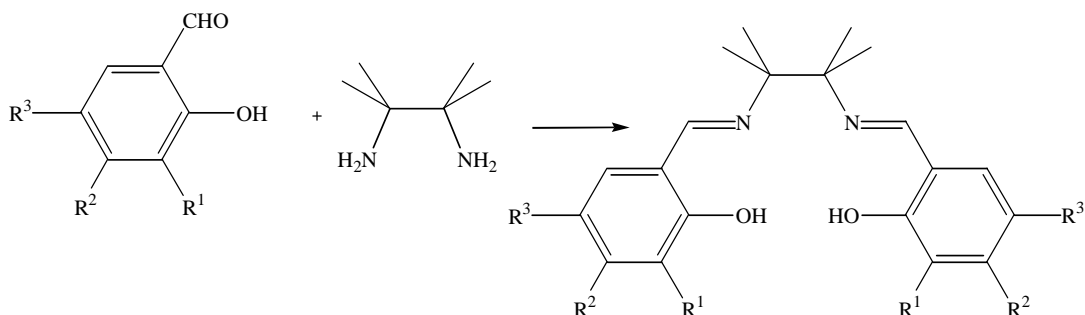
اگر استخلاف‌هایی روی ترکیب باز شیف وجود داشته باشد، موقعیت‌ها و نامشان به ابتدای اسم اضافه می‌شود، مثلاً N,N' بیس (۳-متوکسی سالیسیلیدین) اتیلن دی‌آمین (۶) به صورت 3-OMesalen نشان داده می‌شود.



(۶)

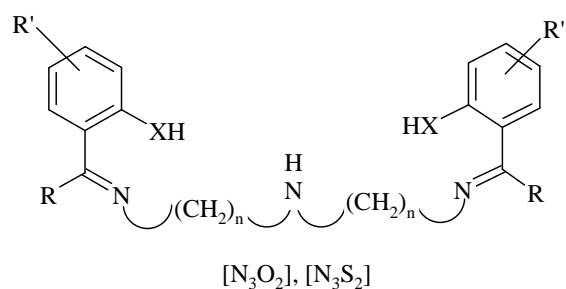
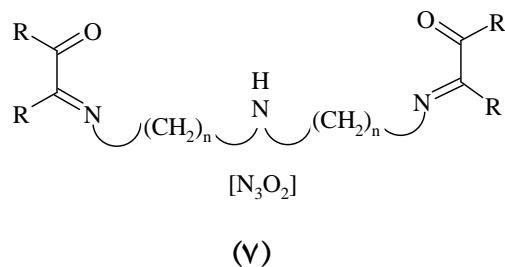
به طور عمومی ماهیت دهندگی لیگاند بستگی به نوع آلدهید یا کتون مورد استفاده و ماهیت آمین نوع اول یا دی‌آمین مربوطه دارد که به صورت دو، سه، چهار و یا سیستم‌های کوئوردیناسیونی چند دندانه نمایش داده می‌شوند.

واکنش بین ۲ مول ترکیب کربونیلی و یک مول از دی‌آمین منجر به تشکیل بازهای شیف متقارن می‌شود (شکل ۲-۱) [۷].



شکل (۲-۱) مثالی از سنتز باز شیف متقارن

استفاده از تری‌آمین‌های آلیفاتیک مانند $H_2N-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_n-NH_2$ که در آن n برابر ۲ تا ۴ است منجر به تشکیل یک سری از لیگاندهای چند دندانه (۷ و ۸) می‌شود.



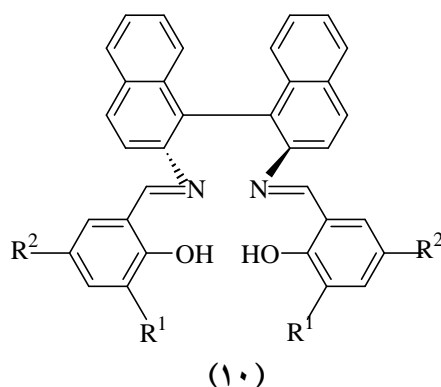
R=H, alkyl, aryl; R'=NO₂, Hal, alkyl; X=O, S

۱-۳- کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه

کمپلکس‌های فلزی باز شیف از اواسط قرن نوزدهم [۸] قبل از این که روش کار عمومی و معمولی برای تهیه لیگاندهای باز شیف ارائه گردد، شناخته شده‌اند [۹].

نخستین مطالعه منظم و مروری بر روی بازهای شیف و کمپلکس‌های آن‌ها توسط فیفر انجام شد [۱۰-۱۲]. بعد از انتشار مقاله مروری توسط فیفر، علاقه به مطالعه کمپلکس‌های بازهای شیف و رشد تکنیک‌های مختلف شناسایی و مطالعه‌ای شامل خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی در آن‌ها به طور چشمگیری افزایش یافته است. کمپلکس‌های بازهای شیف آمینواسیدها نیز توسط فیفر مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۱۳]. تعداد قابل توجهی از ترکیبات شامل لیگاندهای سالیسیل آلدیمین مورد بررسی قرار گرفته‌اند که این بررسی‌ها بیشتر شامل کمپلکس‌های ردیف اول فلزات واسطه هستند [۱۴].

سنتز ترکیب باز شیف حامل اکسیژن برگشت‌پذیر، اولین بار توسط تسوماکی^۱ و همکارانش در سال ۱۹۳۸ گزارش شد. او نشان داد که سیاه شدن بلورهای قرمز مایل به قهوه‌ای کمپلکس باز شیف کبالت (II) در $\text{Co}(\text{salen})$ به علت جذب برگشت‌پذیر اکسیژن مولکولی است [۱۵]. در سال ۱۹۶۸ هولم^۲ و همکارانش تهیه باز شیف (۱۰) را گزارش کردند و از آن پس تعداد متنوعی از لیگاندهای باز شیف کایرال سنتز و شناسایی شدند [۱۶].



¹ Tsumaki

² Holm

۴-۱- سنتز کمپلکس‌های باز شیف

روش‌های معمول برای تهیه کمپلکس‌های کی‌لیتی باز شیف شامل سه روش است:

الف) واکنش مستقیم لیگاند باز شیف با نمک‌های فلزی

ب) واکنش تراکمی قالب^۱ شامل آلدهید (کتون)، آمین نوع اول و نمک فلزی

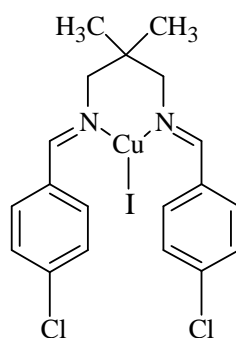
ج) واکنش کمپلکس‌های فلزی آلدهیدی یا کتونی با آمین‌ها

۵-۱- انواع کمپلکس‌های باز شیف

۱-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه

۱-۱-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه NN

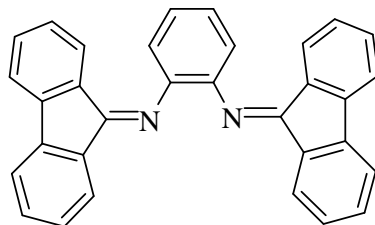
در این کمپلکس‌ها، لیگاندها از طریق دو اتم نیتروژن به فلز متصل می‌شوند، اخیراً کیا و همکارانش کمپلکس دو دندانه مس (I) (۱۱) را سنتز و مورد بررسی قرار داده‌اند. لیگاند به حالت سه ضلعی مسطح به اتم مس کوئوردینه شده است و در محل اتصال اتمهای نیتروژن لیگاند دو دندانه به فلز مس (I) یک حلقه شش عضوی تشکیل می‌شود [۱۷].



(۱۱)

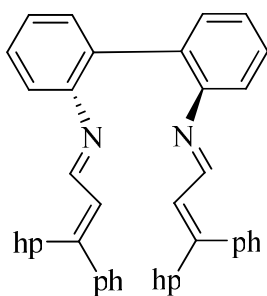
¹ Template

گلاگوویچ^۱ و همکارانش لیگاند دو دندانه (۱۲) را با فرمول $C_{32}H_{20}N_2$ سنتز و تعیین ساختار کرده‌اند [۱۸].

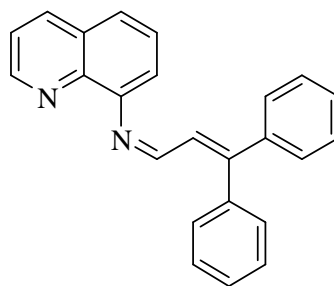


(۱۲)

امیرنصر و همکارانش لیگاندهای (۱۳) و (۱۴) و همچنین کمپلکس‌های مس (I) آن‌ها را سنتز و تعیین ساختار کرده‌اند [۱۹]. علاقه به ساخت چنین ترکیباتی از آنجا شروع شد که کمپلکس‌های مس (I) با لیگاندهای π پذیرنده مانند دی ایمین‌ها کاربرد بالقوه‌ای در حسگرهای نوری دارند [۲۰]. بیشتر بررسی‌ها در مورد کمپلکس‌های مس (I) چهار کوئوردینه چهاروجهی از نوع $[Cu(LL)_2]^+$ یا $[Cu(LL)(P)_2]^+$ که در آن (LL) فنانترویلین و (P) فسفین می‌باشد، صورت گرفته است. تعدادی از این کمپلکس‌ها دارای باندهای جذبی پهنی در ناحیه مرئی هستند که برای جذب انرژی خورشیدی مفید هستند [۲۱]. با وجود مس (I) با آرایش الکترونی d^{10} و لیگاند با اوربیتال مولکولی π^* انتقال بارفلز به لیگاند (MLCT) صورت می‌گیرد. انتقال بار (MLCT) می‌تواند به علت سطح انرژی پایین اوربیتال مولکولی π^* لیگاند باشد. اثرات فضایی و الکترونی روی پتانسیل کاهشی این کمپلکس‌ها اثر می‌گذارد و سبب اصلاح خواص و وضعیت‌های برانگیختگی آن‌ها می‌گردد [۲۲].



(۱۴)

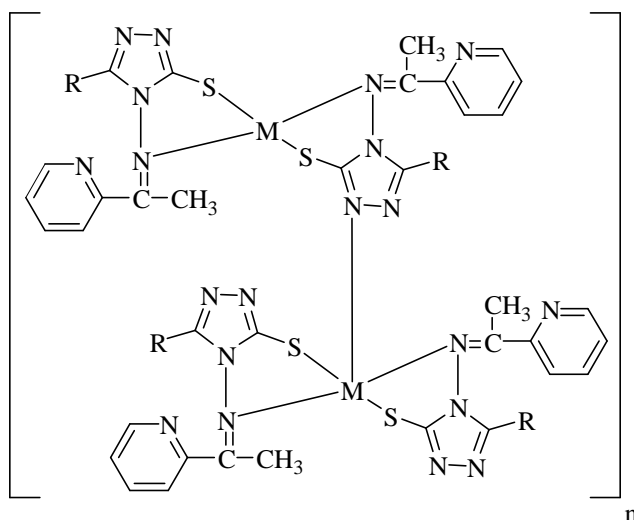


(۱۳)

¹ Glagovich

۱-۵-۱-۲- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه NS

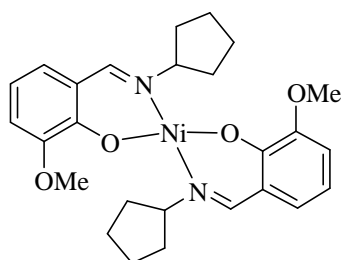
در این کمپلکس‌ها، لیگاندها از طریق اتم‌های نیتروژن و گوگرد به فلز کوئوردینه می‌شوند. سینگ^۱ و همکارانش کمپلکس‌های نیکل (II)، کبالت (II)، مس (II) و روی (II) (۱۵) را سنتز کرده و خواص ضد باکتری آنها را مورد مطالعه قرار دادند [۲۳].



(۱۵)

۱-۵-۱-۳- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه NO

در این کمپلکس‌ها، لیگاندها به وسیله دو اتم، نیتروژن و اکسیژن به فلز متصل می‌شوند. فان‌ژاو^۲ کمپلکس لیگاند دو دندانه (۱۶) که در آن لیگاند باز شیف از طریق اتم‌های اکسیژن فنلی و نیتروژن ایمینی به فلز نیکل کوئوردینه شده و ساختار مسطح مربعی دارد، گزارش کرده است [۲۴].

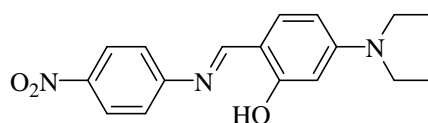


(۱۶)

¹ Singh

² Fan Zhao

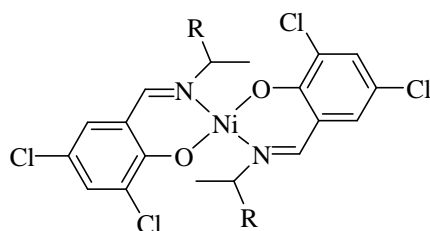
لاکروایکس^۱ و همکارانش بررسی‌هایی را روی سنتز و ساختار کریستالی HL (۱۷) و کمپلکس‌های مس، نیکل و کبالت با حالت اکسایش ۲+ آن‌ها انجام داده و خواص الکترونی گونه‌های مختلف در ارتباط با ساختارهای مولکولی آنها را مقایسه کرده و مورد بررسی قرار دادند [۲۵]. نتایج نشان داد که نیکل و مس (II) کمپلکس‌هایی با تقارن مرکزی دارند، در حالی که کبالت (II) یک ساختار شبه چهار وجهی را از خود نشان می‌دهد.



HL

(۱۷)

آکیتسو^۲ و ایناگا^۳ دو کمپلکس تک هسته‌ای نیکل (II) را سنتز و خواص الکترونی آن را مورد مطالعه قرار دادند. کمپلکس A پارامغناطیس، کایرال، قهوه‌ای رنگ و دارای ساختار فضایی چهاروجهی، در صورتی که کمپلکس B دیامغناطیس، سبز رنگ و دارای ساختار فضایی مسطح مربعی می‌باشد. مشخص شده که کوئوردیناسیون متفاوت هم به دوقطبی لحظه‌ای کمپلکس‌ها و هم فاکتورهای فضایی لیگاندها مربوط است. یک انتقال فاز ساختاری بوسیله گرم کردن در حالت جامد برای هر کمپلکس رخ می‌دهد [۲۶].



(A) R=-C₆H₅ , (B) R=-CH₃

(۱۸)

¹ Lacroix

² Akitsu

³ Einaga