



دانشکده شیمی  
گروه شیمی معدنی

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در شیمی معدنی

عنوان:

سنتز و مطالعه ی لیکندهای شیف باز با دهنده های  $O, N$  بر پایه ایزوفتالوئیدرازید و کمپلکس های آنها با برخی از فلزات واسطه

استاد راهنما

دکتر علی اکبر خاندان

استاد مشاور

دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی

پژوهشگر

بنیامین باقی زاده

بهمن ۱۳۹۲

نام خانوادگی دانشجو: باقی زاده	نام: بنیامین
عنوان پایان نامه: سنتز و مطالعه ی لیگاندهای شیف باز با دهنده های O , N بر پایه ایزوفتالوئیدرازید و کمپلکس های آنها با برخی از فلزات واسطه	
استاد راهنما: دکتر علی اکبر خاندان استاد مشاور: دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی	
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: معدنی	دانشگاه: تبریز
تاریخ فارغ التحصیلی: بهمن ۱۳۹۲	تعداد صفحه: ۸۱
کلید واژه ها: ایزوفتالوئیدرازید، ایزوفتالودی هیدرازید، ۲-پیریدین کربالدهید، سالیسیل آلدهید	
<p>با توجه به اهمیت لیگاندهای شیف باز در شیمی کئوردیناسیون و کارهای پژوهشی جدید، هدف این پایان نامه، سنتز لیگاندهای شیف باز <math>H_4L^1</math> بر پایه سالیسیل آلدئید با دهنده های <math>ONO</math> و <math>H_2L^2</math> بر پایه ۲-پیریدین کربالدهید با دهنده های <math>NNO</math> با آمین هیدرازید هیدرات و تهیه کمپلکسهای روی، کادمیوم و جیوه این لیگاندها می باشد. لیگاندهای سنتز شده و کمپلکسهای آنها با طیف سنجی <math>FT-IR</math>، <math>UV-vis</math> و <math>^1HNMR</math> مورد بررسی قرار گرفتند. بررسی طیفهای <math>FT-IR</math> کمپلکسها نشان می دهند لیگاند <math>H_4L^1</math> از طریق اکسیژن کتونی، اکسیژن فنلی و نیتروژن ایمینی و لیگاند <math>H_2L^2</math> از طریق اکسیژن کتونی، نیتروژن پیریدینی و نیتروژن ایمینی به فلز کئوردینه می شوند. پیک ارتعاشی <math>N-H</math> در طیف <math>FT-IR</math> کمپلکس دلالت بر این دارند که نیتروژن آمیدی در پروسه تشکیل شدن کمپلکس هیدروژن خود را از دست می دهد و نیز هیچکدام از طیفهای <math>FT-IR</math> کمپلکس باند ارتعاشی <math>OH</math>-فنلی را نیز نشان نمی دهند.</p>	

## بررسی منابع

- ۱-۱ لیگاندهای شیف باز..... ۱
- ۲-۱ تاریخچه ی لیگاندهای شیف باز..... ۱
- ۳-۱ گروه عاملی و مکانیسم سنتز لیگاندهای شیف باز..... ۴
- ۴-۱ فاکتورهای موثر در طبقه بندی لیگاندهای شیف باز..... ۵
- ۵-۱ ویژگیهای لیگاندهای شیف باز..... ۷
- ۶-۱ برخی از ویژگیها و کاربردهای کمپلکسهای حاصل از لیگاندهای شیف باز..... ۸
- ۱-۶-۱ ویژگی مغناطیسی کمپلکسهای شیف باز..... ۸
- ۱-۶-۲- ویژگی فلورسانسی کمپلکسهای شیف باز..... ۱۲
- ۱-۶-۳- ویژگی دارویی کمپلکسهای شیف باز..... ۱۴
- ۱-۶-۴- ویژگی کاتالیزگری کمپلکسهای شیف باز..... ۱۵
- ۱-۶-۵- ویژگی نوری غیر خطی (NLO) کمپلکسهای شیف باز..... ۱۵
- ۷-۱ لیگاندهای شیف باز هیدرازونی و برخی از کمپلکس های فلزی آنها..... ۱۷
- هدف پایان نامه..... ۲۹

## فصل دوم

## مواد و روش ها

- ۱-۲ دستگاهها و تجهیزات به کار رفته..... ۳۱
- ۲-۲ مواد به کار رفته..... ۳۲
- ۳-۲ روش تهیه مواد..... ۳۳

- ۳۳..... ۱-۳-۲ تهیه او ۳- دی متیل ایزوفتالات
- ۳۴..... ۲-۳-۲ تهیه او ۳- دی هیدرازید ایزوفتالات
- ۳-۳-۲ تهیه لیگاند  $N^1, N^3$  - بیس (۳-هیدروکسی بنزیدین) ایزوفتالو هیدرازید ( $H_4L^1$ ) و لیگاند  $N^1, N^3$ - بیس (پیریدین-۲-متیلن) ایزوفتالو هیدرازید ( $H_2L^2$ )..... ۳۴
- ۳۶..... ۴-۳-۲ تهیه کمپلکسهای فلزی لیگاندهای  $H_2L^2$  و  $H_4L^1$
- ۳۶..... ۱-۴-۳-۲ تهیه کمپلکس روی، کادمیوم و جیوه با لیگاند  $H_4L^1$
- ۳۷..... ۲-۴-۳-۲ تهیه کمپلکس روی، کادمیوم و جیوه با لیگاند  $H_2L^2$

## فصل سوم

## نتایج و بحث

- ۱-۳-۱ بررسی و تفسیر نتایج لیگاندها و کمپلکسهای سنتزی با طیف سنجی FT-IR و HNMR..... ۳۸
- ۱-۳-۱-۱ بررسی لیگاندهای  $H_2L^2$  و  $H_4L^1$ ..... ۳۸
- ۱-۳-۱-۱-۱ روش سنتز و مشخصات لیگاندهای  $N^1, N^3$ - بیس (۳-هیدروکسی بنزیدین)
- ۱-۳-۱-۱-۲ ایزوفتالو هیدرازید ( $H_4L^1$ ) و  $N^1, N^3$ - بیس (پیریدین-۲-متیلن) ایزوفتالو هیدرازید ( $H_2L^2$ )..... ۳۸
- ۲-۱-۱-۱ بررسی طیفهای FT-IR لیگاندهای  $H_2L^2$  و  $H_4L^1$ ..... ۳۹
- ۳-۱-۱-۱ بررسی طیفهای  $^1HNMR$  لیگاند  $N^1, N^3$ - بیس (۳-هیدروکسی بنزیدین)
- ایزوفتالو هیدرازید ( $H_4L^1$ )..... ۴۱
- ۴-۱-۱-۱ بررسی طیفهای  $^1HNMR$  لیگاند  $N^1, N^3$ - بیس (پیریدین-۲-متیلن) ایزوفتالو هیدرازید
- ( $H_2L^2$ )..... ۴۸
- ۲-۱-۱-۲ بررسی کمپلکسهای سنتزی..... ۵۳
- ۱-۲-۱-۱ مشخصات فیزیکی کمپلکسهای سنتزی..... ۵۳

۵۳.....	۲-۲-۱-۳ مقایسه طیفهای FT-IR سه کمپلکس روی، کادمیوم و جیوه با لیگاند $H_4L^1$
۵۷.....	۳-۲-۱-۳ مقایسه طیفهای FT-IR سه کمپلکس روی، کادمیوم و جیوه با لیگاند $H_2L^2$
۶۱.....	۲-۳ بررسی طیفهای الکترونی.....
۶۱.....	۱-۲-۳ طیفهای الکترونی لیگاندهای $H_2L^2$ و $H_4L^1$
۶۳.....	۲-۲-۳ بررسی طیفهای الکترونی کمپلکس های سنتزی.....
۷۴.....	نتیجه گیری.....
۷۴.....	پیشنهادات.....
۷۶.....	منابع مورد استفاده.....

### فهرست جداول

۳۲.....	جدول ۱-۲ لیست مواد استفاده شده.....
۳۸.....	جدول ۱-۳ برخی مشخصات فیزیکی لیگاندهای $H_2L^2$ و $H_4L^1$
۴۰.....	جدول ۲-۳ اعداد موجی ( $cm^{-1}$ ) برخی شیوه‌های ارتعاشی لیگاندهای $H_2L^2$ و $H_4L^1$
۴۲.....	جدول ۳-۳ جابجایی شیمیایی پروتون‌های موجود در ساختار لیگاند $H_4L^1$
۴۹.....	جدول ۴-۳ جابجایی شیمیایی پروتون‌های موجود در ساختار لیگاند $H_2L^2$
۵۳.....	جدول ۵-۳ مشخصات فیزیکی کمپلکسهای سنتزی با لیگاندهای $H_2L^2$ و $H_4L^1$
۵۴.....	جدول ۶-۳ اعداد موجی مربوط به طیف FT-IR لیگاند $H_4L^1$ و کمپلکسهای آن.....
۵۸.....	جدول ۷-۳ اعداد موجی مربوط به طیف FT-IR لیگاند $H_2L^2$ و کمپلکسهای آن.....
۶۳.....	جدول ۸-۳ طول موج‌های جذبی (nm) در طیف‌های UV-Vis لیگاندهای $H_2L^2$ و $H_4L^1$
۶۴.....	جدول ۹-۳ طول موج‌های (nm) ناشی از بررسی طیف‌های UV-Vis کمپلکس $[ZnL^1]$ .....
۶۵.....	جدول ۱۰-۳ طول موج‌های جذبی (nm) در بررسی طیف‌های UV-Vis برای کمپلکس $[Cd(L1)]$ .....

- جدول ۳-۱۱ طول موج‌های جذبی (nm) در بررسی طیف‌های UV-Vis برای کمپلکس  $[Hg(L^1)]$ ..... ۶۷
- جدول ۳-۱۲ میزان جابجایی باند جذبی ایمین در کمپلکس‌های سنتزی در مقایسه با لیگاند  $H_2L^1$ ..... ۶۸
- جدول ۳-۱۳ طول موج‌های جذبی (nm) در بررسی طیف‌های UV-Vis برای کمپلکس  $[Zn(L^2)]$ ..... ۶۹
- جدول ۳-۱۴ طول موج‌های جذبی (nm) در بررسی طیف‌های UV-Vis برای کمپلکس  $[Cd(L^2)]$ ..... ۷۱
- جدول ۳-۱۵ طول موج‌های جذبی (nm) در بررسی طیف‌های UV-Vis برای کمپلکس  $[Hg(L^2)]$ ..... ۷۳
- جدول ۳-۱۶ میزان جابجایی باند جذبی ایمین در کمپلکس‌های سنتزی در مقایسه با لیگاند  $H_2L^2$ ..... ۷۴

### فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ محصول واکنش مس استات (II) با سالیسیل آلدئید و آمین..... ۲
- شکل ۲-۱ لیگاندهای شیف باز سنتز شده توسط محققان مربوطه..... ۳
- شکل ۳-۱ ساختار لیگاندهای شیف باز حاصل از تراکم آمین نوع اول با آلدیدها..... ۴
- شکل ۴-۱ ساختار لیگاندهای شیف باز کایرال بای نفتیل..... ۵
- شکل ۵-۱ نمونه ای از لیگاند شیف باز متقارن و نامتقارن..... ۶
- شکل ۶-۱ ساختار لیگاند شیف باز با ویژگی ضد سرطانی..... ۷
- شکل ۷-۱ ساختار لیگاند شیف باز  $N,N$ -بیس(سالیسیلیدن)-۱ و ۲ پروپان دی آمین..... ۱۱
- شکل ۸-۱ ساختار لیگاندهای  $(salpnH_2, salmenH_2 \text{ and } acphpnH_2)$ ..... ۱۲
- شکل ۹-۱ ساختار لیگاند  $[LH = (OCH_3)(OH)C_6H_3CHN(CH_2)_2N(CH_3)_2]$ ..... ۱۳
- شکل ۱۰-۱..... ۱۷
- شکل ۱۱-۱ برخی لیگاندهای شیف باز هیدرازونی..... ۱۹

۲۲.....	شکل ۱-۱۲ دیاگرام اتمی کمپلکس $[Pb_2(pcph)Ac_2]$
۲۷.....	شکل ۱-۱۳.....
۳۳.....	شکل ۲-۱.....
۳۴.....	شکل ۲-۲.....
۳۵.....	شکل ۲-۳.....
۳۵.....	شکل ۲-۴.....
۳۹.....	شکل ۳-۱ طیف FT-IR لیگاند $H_4L^1$
۴۰.....	شکل ۳-۲ طیف FT-IR لیگاند $H_2L^2$
۴۲.....	شکل ۳-۳ ساختار لیگاند $H_4L^1$ همراه با نامگذاری اتم های هیدروژن آن.....
۴۵.....	شکل ۳-۴ طیف $^1HNMR$ لیگاند $H_4L^1$
۴۶.....	شکل ۳-۵ طیف $^1HNMR$ لیگاند $H_4L^1$
۴۷.....	شکل ۳-۶ طیف $^1HNMR$ لیگاند $H_4L^1$
۴۸.....	شکل ۳-۷ ساختار لیگاند $L^2$ همراه با نامگذاری اتم های هیدروژن آن.....
۵۱.....	شکل ۳-۸ طیف $^1HNMR$ لیگاند $H_2L^2$
۵۲.....	شکل ۳-۹ طیف $^1HNMR$ لیگاند $H_2L^2$
۵۶.....	شکل ۳-۱۰ طیف FT-IR کمپلکس $Zn/ H_4L^1$
۵۶.....	شکل ۳-۱۱ طیف FT-IR کمپلکس $Cd/ H_4L^1$
۵۷.....	شکل ۳-۱۲ طیف FT-IR کمپلکس $Hg/ H_4L^1$
۵۹.....	شکل ۳-۱۳ طیف FT-IR کمپلکس $Zn/ H_2L^2$

- شکل ۳-۱۴ طیف FT-IR کمپلکس  $\text{Cd}/ \text{H}_2\text{L}^2$  ..... ۶۰
- شکل ۳-۱۵ طیف FT-IR کمپلکس  $\text{Hg}/ \text{H}_2\text{L}^2$  ..... ۶۰
- شکل ۳-۱۶ طیف الکترونی لیگاند  $\text{H}_2\text{L}^2$  و  $\text{H}_4\text{L}^1$  ..... ۶۲
- شکل ۳-۱۷ الف) طیف UV-Vis کمپلکس  $\text{Zn}/ \text{H}_4\text{L}^1$  همراه با لیگاند  $\text{H}_2\text{L}^1$  با غلظت  $10^{-4}$  مولار ..... ۶۴
- شکل ۳-۱۷ ب) طیف الکترونی کمپلکس  $\text{Zn}/ \text{H}_4\text{L}^1$  با غلظت  $10^{-3}$  مولار در ناحیه مرئی ..... ۶۴
- شکل ۳-۱۸ الف) طیف UV-Vis کمپلکس  $\text{Cd}/ \text{H}_4\text{L}^1$  همراه با لیگاند  $\text{H}_2\text{L}^1$  با غلظت  $10^{-4}$  مولار ..... ۶۶
- شکل ۳-۱۸ ب) طیف UV-Vis کمپلکس  $\text{Cd}/ \text{H}_4\text{L}^1$  با غلظت  $10^{-3}$  مولار در ناحیه مرئی ..... ۶۶
- شکل ۳-۱۹ الف) طیف الکترونی کمپلکس  $\text{Hg}/ \text{H}_4\text{L}^1$  همراه با طیف الکترونی لیگاند  $\text{H}_2\text{L}^1$  با غلظت  $10^{-4}$  مولار در ناحیه UV-Vis ..... ۶۸
- شکل ۳-۱۹ ب) طیف الکترونی کمپلکس  $\text{Hg}/ \text{H}_4\text{L}^1$  همراه با طیف الکترونی لیگاند  $\text{H}_2\text{L}^1$  با غلظت  $10^{-4}$  مولار در ناحیه مرئی ..... ۶۸
- شکل ۳-۲۰ الف) طیف الکترونی کمپلکس  $\text{Zn}/ \text{H}_2\text{L}^2$  همراه با طیف الکترونی لیگاند  $\text{H}_2\text{L}^2$  با غلظت  $10^{-4}$  مولار در ناحیه UV-Vis ..... ۷۰
- شکل ۳-۲۴ ب) طیف الکترونی کمپلکس  $\text{Zn}/ \text{H}_2\text{L}^2$  همراه با طیف الکترونی لیگاند  $\text{H}_2\text{L}^2$  با غلظت  $10^{-4}$  مولار در ناحیه مرئی ..... ۷۰
- شکل ۳-۲۱ الف) طیف الکترونی کمپلکس  $\text{Cd}/ \text{H}_2\text{L}^2$  همراه با طیف الکترونی لیگاند  $\text{H}_2\text{L}^2$  با غلظت  $10^{-4}$  مولار در ناحیه UV-Vis ..... ۷۲



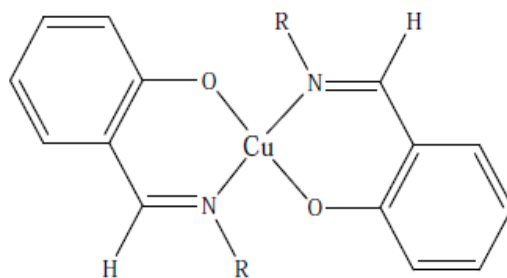
- 
- شکل ۳-۲۱ ب) طیف الکترونی کمپلکس  $\text{Cd}/ \text{H}_2\text{L}^2$  همراه با طیف الکترونی لیگاند  $\text{H}_2\text{L}^2$  با غلظت  $10^{-4}$  مولار در ناحیه مرئی..... ۷۲
- شکل ۳-۲۲ الف) طیف الکترونی کمپلکس  $\text{Hg}/ \text{H}_2\text{L}^2$  همراه با طیف الکترونی لیگاند  $\text{H}_2\text{L}^2$  با غلظت  $10^{-4}$  مولار در ناحیه UV-Vis..... ۷۳
- شکل ۳-۲۲ ب) طیف الکترونی کمپلکس  $\text{Hg}/ \text{H}_2\text{L}^2$  همراه با طیف الکترونی لیگاند  $\text{H}_2\text{L}^2$  با غلظت  $10^{-4}$  مولار در ناحیه مرئی..... ۷۳

## ۱-۱- لیگاندهای شیف باز

لیگاندهای شیف باز در شیمی کئوردیناسیون فلزات واسطه و اصلی به عنوان عامل کیلیت کننده ایفای نقش میکنند [۱]. این لیگاندها با بیشتر یون های فلزات واسطه براحتی کمپلکسهای پایداری را تولید می کنند [۲]. این لیگاندهای شیف باز اغلب با راندمان مناسب و درجه ی خلوص بالا با استفاده از متدهای سنتز مستقیم بدست می آیند [۳]. این لیگاندها به چهار دلیل در مقایسه با سایر لیگاندها در شیمی کئوردیناسیون بیشتر مورد توجه هستند اول حالیت مناسب، دوم در دسترس بودن، سوم تنوع ساختاری و چهارم خواص الکترونی که دارند [۴]. در مورد اهمیت کمپلکسهای فلزات واسطه با لیگاندهای شیف باز دهنده ی اکسیژن و نیتروژن میتوان به داشتن پیکربندی های متنوع، حساسیت آنها به محیط های مولکولی و انعطاف پذیری ساختاری این کمپلکسها اشاره کرد [۳]. کمپلکسهای فلزی که از لیگاندهای شیف باز حاصل می شوند و در ساختارشان دارای اتمهای دهنده ی نرم و سخت هستند (نرم مانند سولفور و سخت مانند اکسیژن و نیتروژن) در بیشتر موارد خواص فیزیکی و شیمیایی جالبی را از خود نشان می دهند [۵ و ۶].

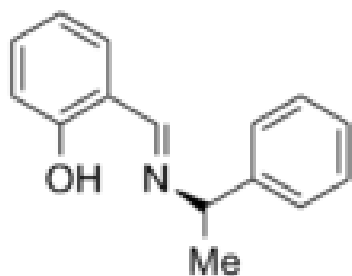
## ۱-۲- تاریخچه ی لیگاندهای شیف باز

اقای یورگنسن و همکارانش اتلینگ و ورنر در سال ۱۸۴۰ در آزمایشگاه تحقیقاتی خود در حین پروسه ی سنتز آلی خود موفق به جداسازی محصولی بلوری به رنگ سبز تیره از واکنش مس استات (II) ، سالیسیل آلدئید و آمین شدند. این ماده بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) بود که ساختار آن در شکل ۱-۱ آورده شده است.

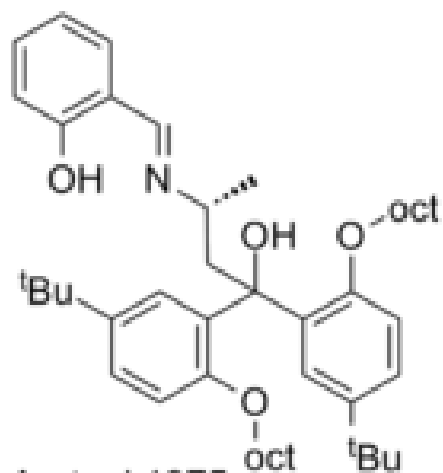


شکل ۱-۱- محصول واکنش مس استات (II) با سالیسیل آلدهید و آمین

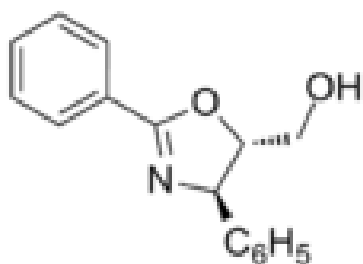
در ادامه ی آن در سال ۱۸۶۹ آقای هوگو شیف با جابجایی گروه R و با استفاده از مشتقات آریلی توانست روش تهیه ی مناسبی برای این مولکولها و کمپلکسها ارائه دهد. پژوهشهای آقای هوگو شیف سبب شد تا به این ترکیبات شیمیایی نام شیف باز داده شود به طوری که اولین شیف باز سنتزی را به آقای هوگو شیف در سال ۱۸۶۹ نسبت می دهند [۷]. در شکل ۱-۲ تعدادی از لیگاندهای سنتز شده آورده شده است.



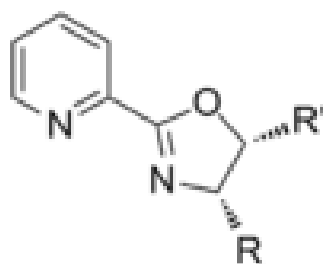
Noyori 1968



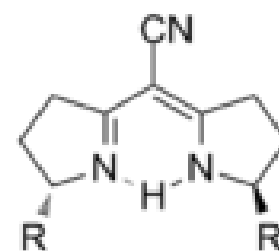
Aratani 1975



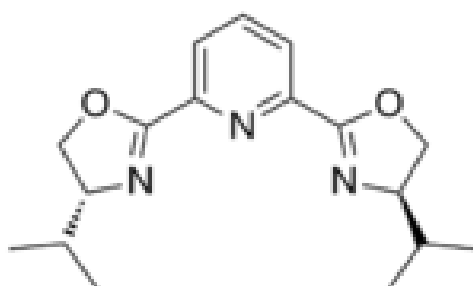
Brunner 1984



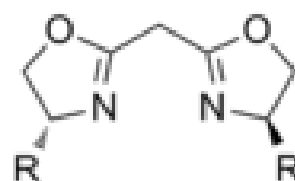
Brunner 1986



Pfaltz 1986



Nishiyama 1989

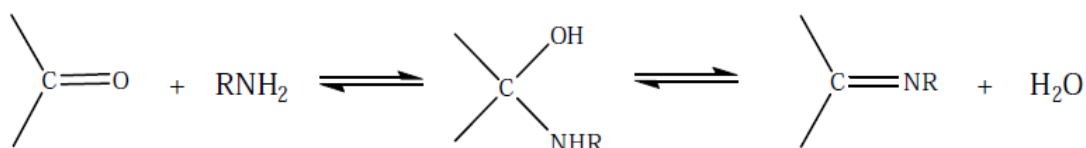


Masamune 1990

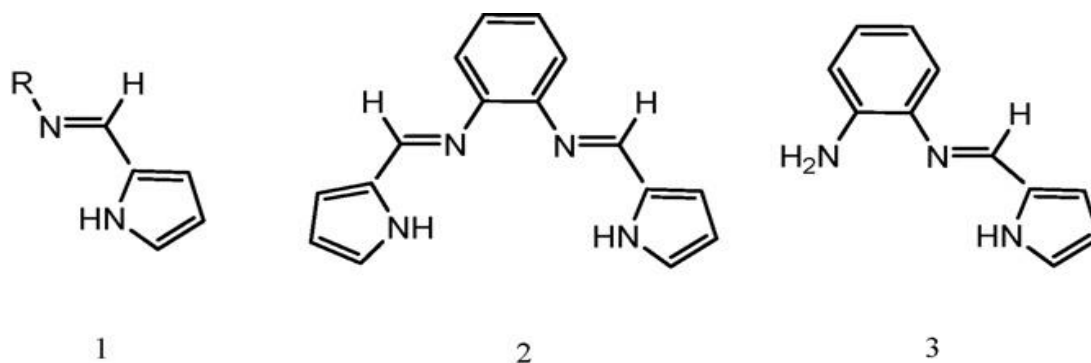
شکل ۱-۲- نمونه هایی از لیگاندهای شیف باز سنتز شده

## ۳-۱- گروه عاملی و مکانیسم سنتز لیگاندهای شیف باز

لیگاندهای شیف باز از برهمکنش ترکیبات کربونیل دار با آمین های نوع اول بدست می آیند [۲]. گروه عاملی شیف بازها (  $-R-C=N-R$  ) می باشد که به آن آزومتین یا ایمین گفته می شود و دارای پیوند دوگانه بین کربن و نیتروژن می باشد. واکنش زیر مکانیسم تهیه گروه عاملی شیف باز را نشان می دهد.



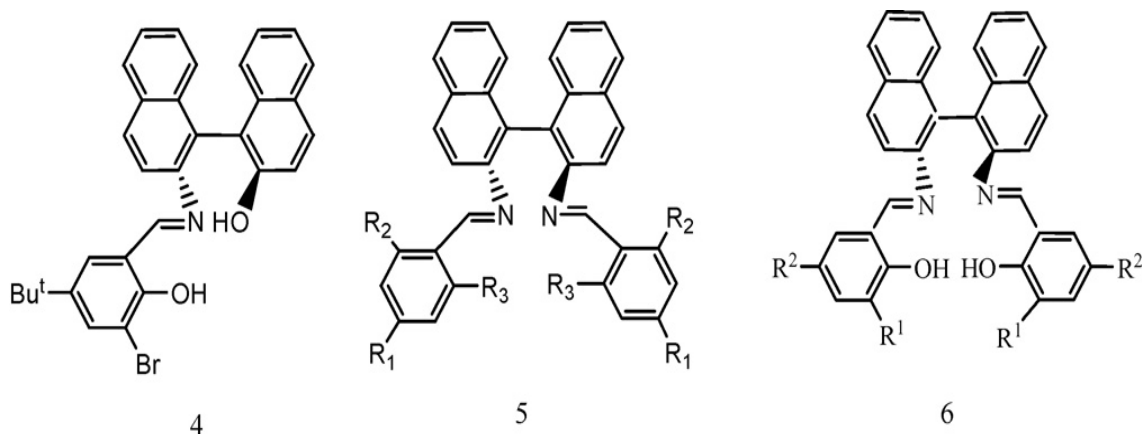
از واکنش آمین های نوع اول با آلدئیدها و کتونها میتوان لیگاندهای شیف باز تهیه کرد که البته لازم به ذکر است لیگاندهای سنتزی با کتونها، مانند آلدئیدها متداول نیستند [۸]. نمونه هایی از لیگاندهای شیف باز حاصل از واکنش آمینهای نوع اول با آلدئید در شکل ۳-۱ آمده است.



شکل ۳-۱- ساختار لیگاندهای شیف باز حاصل از تراکم آمین نوع اول با آلدئیدها

در یک تقسیم بندی ساده میتوانیم لیگاندهای شیف باز را به دو دسته ی کایرال و اکایرال تقسیم کنیم. کمپلکسهای فلزی لیگاندهای شیف باز کایرال در مقایسه با لیگاندهای شیف باز اکایرال از فضاگزینی خوبی در تبادلهای آلی برخوردارند به همین دلیل سنتز کمپلکسهای کایرال در شیمی

کتوردیناسیون توجه فوق العاده ای را به خود جلب کرده است. از جمله لیگاندهای شیف باز کایرال می توان لیگاندهای شیف باز کایرال بای نفتیل ۴-۶ را نام برد که در شکل ۱-۴ نشان داده شده است [۸].



شکل ۱-۴- ساختار لیگاندهای شیف باز کایرال بای نفتیل

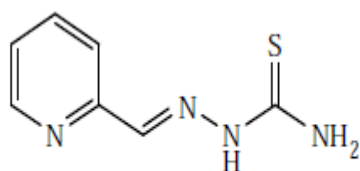
#### ۱-۴- فاکتورهای موثر در طبقه بندی لیگاندهای شیف باز

لیگاندهای شیف باز را می توان بر اساس فاکتورهای متفاوتی طبقه بندی کرد از جمله این فاکتورها می توان به تعداد اتمهای کتوردینه شونده، نوع اتمهای کتوردینه شونده و متقارن یا نامتقارن بودن لیگاند اشاره کرد.

لیگاندهای شیف باز بر اساس تعداد اتمهای کتوردینه شونده ی آنها به لیگاندهای دو دندانه ، سه دندانه، چهار دندانه و ... تقسیم می شوند [۹]. همانطور که در بالا اشاره شد نوع دیگر تقسیم بندی لیگاندهای شیف باز بر اساس نوع اتم کتوردینانس شونده صورت می گیرد به عنوان نمونه می توان لیگاندهای شیف باز چهار دندانه را به گروه های  $N_2OS$ ,  $N_2O_2$ ,  $N_3O$ ,  $N_4$  و ... تقسیم کرد بدین

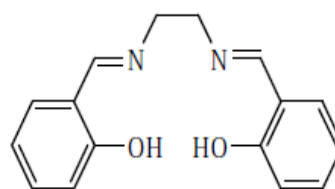
معنی که سیستم شیف باز  $N_2OS$  دارای دو اتم دهنده نیتروژن و یک اتم دهنده اکسیژن و یک اتم دهنده گوگرد می باشد [۷]. در مورد دسته بندی لیگاندهای شیف باز از نقطه نظر تقارن می توان به این نکته اشاره کرد که لیگاندهای شیف باز نامتقارن می توانند با یک، دو یا چند مرکز فلزی که دارای شیوه های کنوردیناسیون متفاوت می باشد متصل شوند و به سنتز کمپلکسهای فلزی تک هسته یا چند هسته ای با آرایش استرئوشیمی جالب منجر شوند [۱].

در سالهای اخیر سنتز و استفاده از لیگاندهای شیف باز نامتقارن شکل (۱-۵-ب) به عنوان کاتالیزگر برای واکنشهای مختلف بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱]. دلیل این امر آن است که در ترکیبات نامتقارن هم خواص الکترونی و هم اثرات فضایی بطور همزمان تنظیم شده و بطور کلی عملکرد شیف باز افزایش می یابد [۱۰]. امروزه تلاش روز افزونی از جانب محققان برای سنتز و مطالعه ی لیگاندهای شیف باز نامتقارن و کمپلکسهای فلزی آنها به عمل می آید. سنتز اکثر این لیگاندها از طریق افزایش مرحله به مرحله دی آمین مناسب با دو ترکیب کربونیل مختلف صورت می پذیرد. لیگاندهای شیف باز نامتقارن در بسیاری از واکنشهای آلی و همچنین در طراحی بسیاری از حسگرها به عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار می گیرند [۱].



۲- فورمیل پیریدین تیوسمی کاربازون  
(ب)

شکل ۱-۵-ب) نمونه ای از لیگاند شیف باز نامتقارن

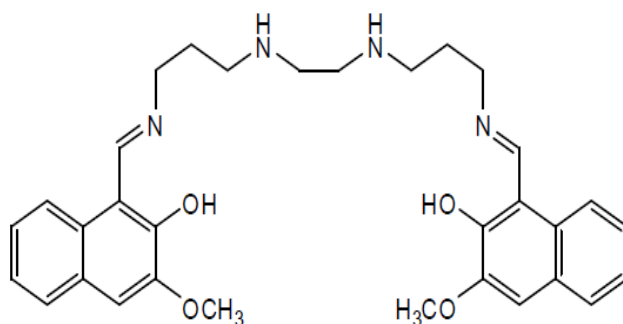


بیس (سالسیل آلدهید) اتیلن دی امین  
(الف)

شکل ۱-۵-الف) نمونه ای از لیگاند شیف باز متقارن

## ۱-۵- ویژگیهای لیگاندهای شیف باز

لیگاندهای شیف باز دارای ویژگیهای جالب بسیار زیادی می باشند از جمله این ویژگی ها میتوان به دسترسی ساده برای تهیه آنها، متدهای سنتزی مستقیم و آسان [۳]، راندمان و درجه خلوص بالای محصول [۲]، خاصیت چند دندانه ای بودن و به تبع داشتن تنوع ساختاری، مقاومت در مقابل تغییرات حالات اکسایشی و کاهش [۱] و ... اشاره کرد. یک ویژگی دیگر لیگاندهای شیف باز فرصت هایی است که شیف بازها برای القای کیرالیت ی سوبسترا، تنظیم عامل الکترونیکی فلز مرکزی، افزایش حلالیت و پایداری کاتالیزورهای همگن و ناهمگن ارائه می دهند [۴]. لیگاندهای شیف باز ماکروسیکل در مطالعه و بررسی برهمکنشهای مهمان-میزبان حائز اهمیت فوق العاده ای می باشند [۱۱]. از جمله دیگر ویژگی های جالب لیگاندهای شیف باز خواص مغناطیسی و کاربردهای الکترونیکی نوری این لیگاندها می باشد [۱]. همچنین این لیگاندها توانایی اتصال و پایدارسازی اتمهای فلزی واسطه با حالات اکسایشی متفاوت را دارند [۶]. لیگاندهای شیف باز حدواسط های مهمی برای سنتز برخی ترکیبات دارویی می باشند [۲ و ۱۵]. بعضی از شیف بازها بطور ذاتی داروهای ضد سرطان هستند و زمانی که در کمپلکسهای فلزی ظاهر می شوند، فعالیت ضد سرطانی این لیگاندها در مقایسه با فرم آزاد لیگاند افزایش می یابد [۱۰]. لیگاند شیف باز نشان داده شده در شکل ۱-۶ از جمله شیف باز هایی است که دارای ویژگی ضد سرطانی می باشد [۱۶].



شکل ۱-۶- ساختار لیگاند شیف باز با ویژگی ضد سرطانی



## ۶-۱ - برخی از ویژگیها و کاربردهای کمپلکسهای حاصل از لیگاندهای شیف باز:

در صفحات قبل بعضی از ویژگیهای لیگاندهای شیف باز را مطرح کردیم، در اینجا به بررسی ویژگیهای کمپلکسهای فلزی شیف بازها خواهیم پرداخت.

### ۱-۶-۱- ویژگی مغناطیسی کمپلکسهای شیف باز :

از جمله ویژگیهای کمپلکسهای شیف بازها رفتار مغناطیس تک مولکولی<sup>۱</sup> این ترکیبات می باشد به طوریکه از این ترکیبات به عنوان مواد مغناطیس مولکولی در الکترونیک مولکولی استفاده می شود [۱۲] همچنین این کمپلکسها به عنوان پیش ماده هایی برای مواد مغناطیسی با پایه مولکولی بکار می روند [۱۳]. این کمپلکسها خواص فلورسانس و خواص نوری غیر خطی قابل بررسی دارند [۲۰۷]. همچنین کمپلکسهای فلزی این لیگاندها، به عنوان کاتالیزگر برای بسیاری از تبدیلهای آلی [۵] به کار می روند و همچنین این کمپلکسها به عنوان کاتالیزگرهای موثر و فضاویژه ای برای اکسایش، کاهش و هیدرولیز شناخته شده اند [۶].

کمپلکسهای شیف باز در درمان و پیشگیری بسیاری از بیماری های میکروبی، باکتریایی و قارچی کاربرد دارند [۱۴ و ۱۵] در ضمن دارای خاصیت ضد توموری و سرطانی نیز می باشند [۱۵ و ۱۶]. به عنوان مثال کمپلکس های شیف باز حاصل از ۴- هیدروکسی سالیسیل آلدهیدها و ۴- هیدروکسی سالیسیل آمین ها فعالیت ضد سرطانی بسیار خوبی دارند [۶].

<sup>۱</sup> Single Molecular Magnet, (SMM)

کمپلکسهای فلزی شیف باز می توانند با اتصال به DNA در درمان بسیاری از سرطان ها مفید واقع شوند. لازم به ذکر است که توانایی اتصال و جداسازدن کمپلکسهای فلزی به DNA به تغییر محیط لیگاند بستگی دارد [۹]. به غیر از فعالیتهای دارویی ذکر شده، از واکنش لیگاندهای شیف باز با یونهای فلزی پارامغناطیس کمپلکسهایی حاصل می شود که می توانند در تکنولوژی MRI مورد استفاده قرار گیرند. از جمله این کمپلکس های شیف باز می توان کمپلکسهای شیف باز منگنز را نام برد که به عنوان عامل تصویر برداری موثری در کبد و کلیه شناخته شده اند [۱۷].

کمپلکسهای چند هسته ای فلزات واسطه با لیگاندهای شیف باز به دلیل خواص مغناطیس مولکولی منفرد<sup>۱</sup> (SMM) و مغناطیس زنجیری منفرد<sup>۲</sup> (SCM) به عنوان پیش ماده برای مواد مغناطیسی مولکولی شناخته شده اند [۵]. همچنین کمپلکس های چند هسته ای این لیگاندها با اتمهای دهنده نیتروژن و اکسیژن (دهنده های سخت) در شیمی معدنی و بیوشیمی، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۱۳]. کمپلکس های شیف باز فلزی دهنده ی اتم های نیتروژن و اکسیژن کنفیگوراسیون غیر معمولی را از خود نشان می دهند بطوریکه این ترکیبات دارای ساختارهای حساس نسبت به محیط مولکولی هستند [۷].

در سالهای اخیر برهم کنش های تبادلی میان مراکز پارامغناطیسی بسیاری از کمپلکسهای دو هسته ای شیف بازها مورد بررسی قرار گرفته است که ارتباط بین ساختار و خواص مغناطیسی این کمپلکسها در زمینه مغناطیس مولکولی حائز اهمیت بوده و اخیرا تحقیق روی ترکیباتی با رفتار مغناطیس مولکولی منفرد بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۸].

ترکیبات مغناطیس مولکولی منفرد در اثر ترکیب حالت پایه پر اسپین و آنیزوتروپی تک محوری یک آسایش کند مغناطیس شدن را از خود نشان می دهند. در مورد آنیزوتروپی تک محوری می توان این

<sup>۱</sup> single-molecule magnet (SMM)

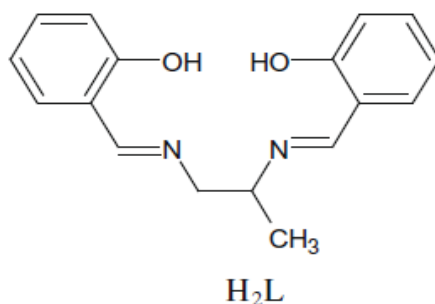
<sup>۲</sup> single-chain magnet (SCM)

بیان را داشت که آنیزوتروپی تک محوری یک سد انرژی بینهایت بین حالات پر اسپین و کم اسپین ایجاد می کند [۱۲]. ترکیبات مغناطیس مولکولی منفرد به دلیل داشتن سد انرژی میان حالات با اسپین بالا و اسپین پایین، بطور ذاتی به عنوان ذخیره کننده اطلاعات در سطح تراز مولکولی بکار میروند. علاوه بر آن، این ترکیبات در الکترونیک مولکولی به عنوان سیستم های منحصر به فردی برای مطالعه تونل زنی کوانتومی اسپین و تداخل فاز کوانتومی به کار می روند [۱۸]. شبکه های کئوردیناسیونی که از برهم کنشهای دومین فضای کئوردیناسیون به دست می آیند و زنجیرهای یک بعدی با لیگاندهای پلسازی مانند آزید خواص مغناطیسی جالبی را از خود به نمایش می گزارند [۱۹].

روشهای متداول برای طراحی و ساخت مغناطیس مولکولی منفرد بر پایه ی خود تجمعی حدواسط های مغناطیسی متناسب با یونهای فلزی آنیزوتروپ می باشد. کمپلکسهای یون فلزی منگنز (III) به خاطر کاربردهای مهمشان در زمینه مغناطیس مولکولی، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند [۱۷]. به عنوان نمونه اولین مغناطیس مولکولی منفرد (SMM) یک کمپلکس منگنز و اولین (SCM)، یک کمپلکس شیف باز چهار دندانه با یون فلزی منگنز (III) بوده است [۵].

کمپلکسهای شیف باز دوهسته ای منگنز (III) در ساختار خود مراکز پارامغناطیسی متعددی دارند که این امر سبب شده است تا این ترکیبات رد زمینه ی مغناطیس مولکولی از اهمیت ویژه ای برخوردار باشند. این کمپلکس ها اغلب برهم کنشهای آنتی فرومغناطیسی بین دیمری از خود نشان می دهند. دیمرهای فرومغناطیسی اسپین حالت پایه چهار را دارند ( که البته اسپین حالت پایه ی چهار یک اسپین حالت پایه ی غیر عادی محسوب می شود ) و بعضی وقتها رفتار مغناطیس مولکولی منفرد (SMM) از خود نشان می دهند. برای مثال در مورد کمپلکس با رفتار مغناطیس مولکولی منفرد می توان کمپلکس  $[Mn(L)(N_3)]_2$  که L بیانگر لیگاند شیف باز N,N - بیس(سالیلیدن) - پروپان

۲۱ دی آمین) می باشد را مثال زد. شکل ۱-۷ ساختار لیگاند شیف باز N,N - بیس(سالسیلیدن) - پروپان (۲۱ دی آمین) را نشان می دهد [۱۲].



شکل ۱-۷- ساختار لیگاند شیف باز N,N - بیس(سالسیلیدن) - ۲۱ پروپان دی آمین

کمپلکس منگنز با لیگاند شیف باز N,N-بیس(سالسیلیدن) - ۲۱ پروپان دی آمین یک کمپلکس جدید دو هسته ای از منگنز (III) با پل فنوکسو می باشد. در این کمپلکس ویژگی جفت شدن فرومغناطیسی میان دو یون منگنز(III) وجود داشته و همچنین کمپلکس رفتار مغناطیسی مولکولی منفرد (SMM) از خود نشان می دهد و در نتیجه این کمپلکس می تواند به بلوک ساختمانی برای طراحی و ساخت مواد مغناطیسی جدید بکار رود [۱۲].

کمپلکسهای شیف باز منگنز (III) با فرمول عمومی  $Mn(SB)X$  به عنوان کاتالیزگرهای همگن کاربردهای فراوانی دارند. لازم به ذکر است که در این فرمول عمومی SB بیانگر یک لیگاند شیف باز چهار دندانه و X بیانگر یک لیگاند آنیونی می باشد. بیشتر ساختارهای کریستالی محدوده ای از برهم کنشهای مغناطیسی را از خود نشان می دهند که البته این برهم کنشهای مغناطیسی به آرایش هندسی پل به کار رفته بستگی دارد. به عنوان نمونه می توان ترکیبات جدید دیمری با پل فنوکسو از