



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 مس (II)
با لیگاندهای باز شیف چهاردندانه متقارن مشتق از
۲،۲-دی متیل-۱،۳-پروپان دی آمین**

فاطمه گنجی

اساتید راهنما:

دکتر هادی کارگر

دکتر رضا کیا

استاد مشاور:

دکتر ولی اله میرخانی

مهرماه ۱۳۹۰

چکیده

در این تحقیق لیگاندهای باز شیف چهاردندانه متقارن، مشتق از ۲،۲-دی‌متیل-۳،۱-پروپان دی‌آمین و سالیسیل آلدهید با استخلاف‌های ۵-متیل، ۵-کلر، ۵-برم و ۵-متوکسی سنتز شدند. سپس کمپلکس‌های مس (II) آن‌ها نیز سنتز گردید. برای شناسایی کلیه ترکیبات سنتز شده از روش‌های IR، UV-Vis، $^1\text{HNMR}$ و بلورشناسی با اشعه X استفاده شد.

در طیف IR کلیه کمپلکس‌های سنتز شده فرکانس کششی پیوند (C=N) نسبت به لیگاند آزاد کاهش، در حالی که فرکانس کششی پیوند (C-O) نسبت به لیگاند آزاد افزایش یافت که این کاهش و افزایش تأییدی بر سنتز کمپلکس‌های مورد نظر است. در طیف UV-Vis کلیه کمپلکس‌های سنتز شده حذف نوار جذبی $n \rightarrow \pi^*$ در لیگاند آزاد و ظاهر شدن نوار جذبی مربوط به انتقالات $d \rightarrow d$ و کاهش انرژی انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ تأییدی دیگر بر سنتز کمپلکس‌ها است.

در ساختار حالت جامد، کلیه کمپلکس‌های سنتز شده توسط اتم‌های نیتروژن ایمنی و اکسیژن‌های فنولی لیگاند باز شیف چهاردندانه کوئوردینه شده و همگی دارای هندسه مسطح مربعی تغییر شکل یافته هستند.

فهرست مطالب

عنوان..... صفحه

فصل اول: مقدمه

۱ ۱-۱- مقدمه
۲ ۲-۱- سابقه تاریخی بازهای شیف
۳ ۳-۱- بازهای شیف
۴ ۴-۱- نامگذاری بازهای شیف
۵ ۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه
۷ ۶-۱- انواع کمپلکس‌های باز شیف
۷ ۱-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه
۷ ۱-۱-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه N2
۹ ۲-۱-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه NO
۱۰ ۲-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه
۱۰ ۱-۲-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه N3
۱۰ ۲-۲-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه N2O
۱۲ ۳-۲-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه NO2
۱۵ ۴-۲-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه N2S
۱۷ ۵-۲-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف سه دندانه ONS
۱۸ ۳-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه
۱۹ ۱-۳-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N2S2
۱۹ ۲-۳-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N2SO
۲۱ ۳-۳-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N3O
۲۲ ۴-۳-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N4

۲۳۵-۳-۶-۱- کمپلکس های باز شیف چهار دندانه N2O2
۲۵۷-۱- اهمیت و کاربردهای کمپلکس های باز شیف
۲۶۸-۱- مس
۲۸۹-۱- هدف از تحقیق

فصل دوم: بخش تجربی

صفحه	عنوان
۲۹۱-۲- مواد شیمیایی و حلال های مورد استفاده
۲۹۲-۲- دستگاه های مورد استفاده
۲۹۱-۲-۲- دستگاه X-ray
۳۰۲-۲-۲- طیف سنج رزونانس مغناطیس هسته
۳۰۳-۲-۲- طیف سنج زیر قرمز
۳۰۴-۲-۲- طیف سنج مرئی - فرابنفش
۳۰۵-۲-۲- دستگاه تعیین نقطه ذوب
۳۱۳-۲- سنتز لیگاند H_2L^1
۳۲۴-۲- سنتز کمپلکس CuL^1
۳۳۵-۲- سنتز لیگاند H_2L^2
۳۴۶-۲- سنتز کمپلکس CuL^2
۳۵۷-۲- سنتز لیگاند H_2L^3
۳۶۸-۲- سنتز کمپلکس CuL^3
۳۷۹-۲- سنتز لیگاند H_2L^4
۳۸۱۰-۲- سنتز کمپلکس CuL^4

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

صفحه	عنوان
۴۰۱-۳- سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^1
۴۰۱-۱-۳- بررسی طیف IR لیگاند H_2L^1

۴۰ H_2L^1 لیگاند UV-Vis طیف بررسی طیف ۲-۱-۳
۴۱ H_2L^1 لیگاند 1H NMR طیف بررسی طیف ۳-۱-۳
۴۲ H_2L^1 لیگاند بلوری ساختار بلوری لیگاند ۴-۱-۳
۴۴ CuL^1 کمپلکس سنتز و شناسایی کمپلکس ۲-۳
۴۴ CuL^1 کمپلکس IR طیف بررسی طیف ۱-۲-۳
۴۵ CuL^1 کمپلکس UV-Vis طیف بررسی طیف ۲-۲-۳
۴۵ CuL^1 کمپلکس بلوری ساختار بلوری کمپلکس ۳-۲-۳
۴۷ H_2L^2 شیف باز شیف لیگاند باز شیف ۳-۳
۴۷ H_2L^2 لیگاند IR طیف بررسی طیف ۱-۳-۳
۴۷ H_2L^2 لیگاند UV-Vis طیف بررسی طیف ۲-۳-۳
۴۸ H_2L^2 لیگاند 1H NMR طیف بررسی طیف ۳-۳-۳
۴۹ H_2L^2 لیگاند بلوری ساختار بلوری لیگاند ۴-۳-۳
۵۱ CuL^2 کمپلکس سنتز و شناسایی کمپلکس ۴-۳
۵۱ CuL^2 کمپلکس IR طیف بررسی طیف ۱-۴-۳
۵۲ CuL^2 کمپلکس UV-Vis طیف بررسی طیف ۲-۴-۳
۵۲ CuL^2 کمپلکس بلوری ساختار بلوری کمپلکس ۳-۴-۳
۵۴ H_2L^3 شیف باز شیف لیگاند باز شیف ۵-۳
۵۴ H_2L^3 لیگاند IR طیف بررسی طیف ۱-۵-۳
۵۵ H_2L^3 لیگاند UV-Vis طیف بررسی طیف ۲-۵-۳
۵۵ H_2L^3 لیگاند 1H NMR طیف بررسی طیف ۳-۵-۳
۵۶ H_2L^3 لیگاند بلوری ساختار بلوری لیگاند ۴-۵-۳
۵۸ CuL^3 کمپلکس سنتز و شناسایی کمپلکس ۶-۳
۵۸ CuL^3 کمپلکس IR طیف بررسی طیف ۱-۶-۳

۵۹ CuL^3 کمپلکس UV-Vis طیف بررسی ۲-۶-۳
۵۹ CuL^3 کمپلکس بلوری ساختار بلوری کمپلکس ۳-۶-۳
۶۱ H_2L^4 لیگاند باز شیف ۷-۳
۶۱ H_2L^4 لیگاند IR طیف بررسی ۱-۷-۳
۶۲ H_2L^4 لیگاند UV-Vis طیف بررسی ۲-۷-۳
۶۲ H_2L^4 لیگاند 1H NMR طیف بررسی ۳-۷-۳
۶۳ H_2L^4 لیگاند بلوری ساختار بلوری لیگاند ۴-۷-۳
۶۵ CuL^4 کمپلکس شناسایی کمپلکس ۸-۳
۶۵ CuL^4 کمپلکس IR طیف بررسی ۱-۸-۳
۶۶ CuL^4 کمپلکس UV-Vis طیف بررسی ۲-۸-۳
۶۶ CuL^4 کمپلکس بلوری ساختار بلوری کمپلکس ۳-۸-۳
۶۸نتیجه گیری ۹-۳

فصل چهارم: پیوست‌ها

صفحهعنوان
۷۰پیوست‌ها و داده‌های بلورنگاری
۱۲۳مراجع

فهرست جدول‌ها

صفحهعنوان
۴۰جدول ۱-۳ فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند H_2L^1
۴۲جدول ۲-۳ طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی لیگاند H_2L^1
۴۲جدول ۳-۳ هندسه پیوندهای هیدروژنی در لیگاند H_2L^1
۴۳جدول ۴-۳ داده‌های بلورشناسی لیگاند H_2L^1
۴۴جدول ۵-۳ فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم کمپلکس CuL^1

۴۵	جدول ۳-۶- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس CuL^1
۴۶	جدول ۳-۷- داده‌های بلورشناسی کمپلکس CuL^1
۴۷	جدول ۳-۸- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند H_2L^2
۴۹	جدول ۳-۹- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی لیگاند H_2L^2
۴۹	جدول ۳-۱۰- هندسه پیوندهای هیدروژنی در لیگاند H_2L^2
۵۰	جدول ۳-۱۱- داده‌های بلورشناسی لیگاند H_2L^2
۵۱	جدول ۳-۱۲- فرکانس و شیوه‌های ارتعاش مهم کمپلکس CuL^2
۵۳	جدول ۳-۱۳- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس CuL^2
۵۳	جدول ۳-۱۴- هندسه پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس CuL^2
۵۳	جدول ۳-۱۵- داده‌های بلورشناسی کمپلکس CuL^2
۵۴	جدول ۳-۱۶- فرکانس و شیوه‌های ارتعاشی مهم لیگاند H_2L^3
۵۷	جدول ۳-۱۷- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی لیگاند H_2L^3
۵۷	جدول ۳-۱۸- هندسه پیوندهای هیدروژنی در لیگاند H_2L^3
۵۷	جدول ۳-۱۹- داده‌های بلورشناسی لیگاند H_2L^3
۵۸	جدول ۳-۲۰- فرکانس و شیوه‌های ارتعاش مهم کمپلکس CuL^3
۵۹	جدول ۳-۲۱- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس CuL^3
۶۰	جدول ۳-۲۲- هندسه پیوندهای هیدروژنی کمپلکس CuL^3
۶۰	جدول ۳-۲۳- داده‌های بلورشناسی کمپلکس CuL^3
۶۱	جدول ۳-۲۴- فرکانس و شیوه‌های ارتعاش مهم لیگاند H_2L^4
۶۳	جدول ۳-۲۵- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی لیگاند H_2L^4
۶۴	جدول ۳-۲۶- هندسه پیوندهای هیدروژنی لیگاند H_2L^4
۶۴	جدول ۳-۲۷- داده‌های بلورشناسی لیگاند H_2L^4
۶۵	جدول ۳-۲۸- فرکانس و شیوه‌های ارتعاش مهم کمپلکس CuL^4
۶۷	جدول ۳-۲۹- طول پیوند و زوایای پیوندی انتخابی کمپلکس CuL^4
۶۷	جدول ۳-۳۰- هندسه پیوندهای هیدروژنی کمپلکس CuL^4
۶۷	جدول ۳-۳۱- داده‌های بلورشناسی کمپلکس CuL^4
۶۸	جدول ۳-۳۲- مقایسه طول پیوند و فرکانس کششی (C=O و C=N) لیگاندها و کمپلکس‌های مس (II).....

۹۲	جدول ۴-۱- اطلاعات بلورشناسی مربوط به حل و پالایش ساختار لیگاند H_2L^1
۹۳	جدول ۴-۲- طول پیوند و زوایای پیوندی لیگاند H_2L^1
۹۶	جدول ۴-۳- اطلاعات بلورشناسی مربوط به حل و پالایش ساختار کمپلکس CuL^1
۹۷	جدول ۴-۴- طول پیوند و زوایای پیوندی کمپلکس CuL^1
۹۹	جدول ۴-۵- اطلاعات بلورشناسی مربوط به حل و پالایش ساختار لیگاند H_2L^2
۱۰۰	جدول ۴-۶- طول پیوند و زوایای پیوندی لیگاند H_2L^2
۱۰۵	جدول ۴-۷- اطلاعات بلورشناسی مربوط به حل و پالایش ساختار کمپلکس CuL^2
۱۰۶	جدول ۴-۸- طول پیوند و زوایای پیوندی کمپلکس CuL^2
۱۰۹	جدول ۴-۹- اطلاعات بلورشناسی مربوط به حل و پالایش ساختار لیگاند H_2L^3
۱۱۰	جدول ۴-۱۰- طول پیوند و زوایای پیوندی لیگاند H_2L^3
۱۱۳	جدول ۴-۱۱- اطلاعات بلورشناسی مربوط به حل و پالایش ساختار کمپلکس CuL^3
۱۱۴	جدول ۴-۱۲- طول پیوند و زوایای پیوندی کمپلکس CuL^3
۱۱۷	جدول ۴-۱۳- اطلاعات بلورشناسی مربوط به حل و پالایش ساختار لیگاند H_2L^4
۱۱۸	جدول ۴-۱۴- طول پیوند و زوایای پیوندی لیگاند H_2L^4
۱۲۱	جدول ۴-۱۵- اطلاعات بلورشناسی مربوط به حل و پالایش ساختار کمپلکس CuL^4
۱۲۲	جدول ۴-۱۶- طول پیوند و زوایای پیوندی کمپلکس CuL^4

فهرست شکل‌ها

صفحه.....	عنوان.....
۳۱	شکل ۲-۱- سنتز لیگاند H_2L^1
۳۲	شکل ۲-۲- سنتز کمپلکس CuL^1
۳۳	شکل ۲-۳- سنتز لیگاند H_2L^2
۳۴	شکل ۲-۴- سنتز کمپلکس CuL^2
۳۵	شکل ۲-۵- سنتز لیگاند H_2L^3
۳۶	شکل ۲-۶- سنتز کمپلکس CuL^3
۳۷	شکل ۲-۷- سنتز لیگاند H_2L^4
۳۸	شکل ۲-۸- سنتز کمپلکس CuL^4

۴۱ شکل ۳-۱- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند H_2L^1
۴۸ شکل ۳-۲- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند H_2L^2
۵۵ شکل ۳-۳- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند H_2L^3
۶۲ شکل ۳-۴- نمایش محل جابجایی شیمیایی در لیگاند H_2L^4
۷۱ شکل ۴-۱- طیف IR لیگاند H_2L^1
 شکل ۴-۲- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^1 در حلال متانول با غلظت 2×10^{-5}
۷۱ مولار
۷۲ شکل ۴-۳-الف- طیف 1H NMR لیگاند H_2L^1 در حلال $CDCl_3$
 شکل ۴-۳-ب- طیف گسترده شده 1H NMR ناحیه آروماتیک لیگاند H_2L^1 در حلال
۷۲ $CDCl_3$
 شکل ۴-۴- نمودار ORTEP لیگاند H_2L^1
 شکل ۴-۵- نمودار انباشتگی لیگاند H_2L^1
۷۴ شکل ۴-۶- طیف IR کمپلکس CuL^1
 شکل ۴-۷-الف- طیف UV-Vis کمپلکس CuL^1 در حلال متانول با غلظت 10^{-3} مولار.....
۷۴ شکل ۴-۷-ب- طیف UV-Vis کمپلکس CuL^1 در حلال متانول با غلظت 2×10^{-5}
۷۴ مولار
۷۵ شکل ۴-۸- نمودار ORTEP کمپلکس CuL^1
۷۵ شکل ۴-۹- نمودار انباشتگی کمپلکس CuL^1
۷۵ شکل ۴-۱۰- طیف IR لیگاند H_2L^2
 شکل ۴-۱۱- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^2 در حلال متانول با غلظت 4×10^{-5}
۷۶ مولار
۷۷ شکل ۴-۱۲-الف- طیف 1H NMR لیگاند H_2L^2 در حلال $CDCl_3$
۷۷ شکل ۴-۱۲-ب- طیف گسترده شده 1H NMR ناحیه آروماتیک لیگاند H_2L^2 در حلال
 $CDCl_3$
۷۸ شکل ۴-۱۳- نمودار ORTEP لیگاند H_2L^2
۷۸ شکل ۴-۱۴- نمودار انباشتگی لیگاند H_2L^2
۷۹ شکل ۴-۱۵- طیف IR کمپلکس CuL^2

۷۹	شکل ۴-۱۶-الف- طیف UV-Vis کمپلکس CuL^2 در حلال متانول با غلظت 10^{-3} مولار.....
۷۹	شکل ۴-۱۶-ب- طیف UV-Vis کمپلکس CuL^2 در حلال متانول با غلظت 5×10^{-5} مولار....
۸۰	شکل ۴-۱۷- نمودار ORTEP کمپلکس CuL^2
۸۰	شکل ۴-۱۸- نمودار انباشتگی کمپلکس CuL^2
۸۱	شکل ۴-۱۹- طیف IR لیگاند H_2L^3
۸۱	شکل ۴-۲۰- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^3 در حلال متانول با غلظت 5×10^{-5} مولار.....
۸۲	شکل ۴-۲۱-الف- طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند H_2L^3 در حلال CDCl_3
۸۲	شکل ۴-۲۱-ب- طیف گسترده شده $^1\text{H NMR}$ ناحیه آروماتیک لیگاند H_2L^3 در حلال CDCl_3
۸۳	شکل ۴-۲۲- نمودار ORTEP لیگاند H_2L^3
۸۳	شکل ۴-۲۳- نمودار انباشتگی لیگاند H_2L^3
۸۴	شکل ۴-۲۴- طیف IR کمپلکس CuL^3
۸۴	شکل ۴-۲۵-الف- طیف UV-Vis کمپلکس CuL^3 در حلال متانول با غلظت 10^{-3} مولار.....
۸۴	شکل ۴-۲۵-ب- طیف UV-Vis کمپلکس CuL^3 در حلال متانول با غلظت 2×10^{-5} مولار.....
۸۵	شکل ۴-۲۶- نمودار ORTEP کمپلکس CuL^3
۸۵	شکل ۴-۲۷- نمودار انباشتگی کمپلکس CuL^3
۸۶	شکل ۴-۲۸- طیف IR لیگاند H_2L^4
۸۶	شکل ۴-۲۹- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^4 در حلال متانول با غلظت 5×10^{-5} مولار.....
۸۷	شکل ۴-۳۰-الف- طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند H_2L^4 در حلال CDCl_3
۸۷	شکل ۴-۳۰-ب- طیف گسترده شده $^1\text{H NMR}$ ناحیه آروماتیک لیگاند H_2L^4 در حلال CDCl_3
۸۸	شکل ۴-۳۱- نمودار ORTEP لیگاند H_2L^4

- شکل ۴-۳۲- نمودار انباشتگی لیگاند H_2L^4 ۸۸
- شکل ۴-۳۳- طیف IR کمپلکس CuL^4 ۸۹
- شکل ۴-۳۴-الف- طیف UV-Vis کمپلکس CuL^4 در حلال متانول با غلظت 10^{-3} مولار..... ۸۹
- شکل ۴-۳۴-ب- طیف UV-Vis کمپلکس CuL^4 در حلال متانول با غلظت 5×10^{-5} مولار... ۸۹
- شکل ۴-۳۵- نمودار ORTEP کمپلکس CuL^4 ۹۰
- شکل ۴-۲۷- نمودار انباشتگی کمپلکس CuL^4 ۹۰

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه

بیش از یک قرن است که از تهیه اولین باز شیف^۱ می‌گذرد و تاکنون ترکیبات مختلفی از بازهای شیف با فلزات واسطه و غیرواسطه که پایداری متفاوتی دارند تهیه و از جنبه‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند. بازهای شیف نقش کلیدی در توسعه شیمی کوئوردیناسیون دارند. هر چند در آغاز گسترش دانش شیمی این ترکیب‌ها از جنبه‌های گوناگون غیرعادی به نظر می‌رسیدند، ولی امروزه ترکیبات کوئوردیناسیون یا کمپلکس‌ها بخش بزرگی از کارهای پژوهشی در شیمی معدنی را به خود اختصاص داده‌اند.

بررسی مقاله‌های علمی در شماره‌های اخیر مجله‌های شیمی معدنی نشان می‌دهد که حدود ۷۰ درصد پژوهش‌های انجام شده، در زمینه شیمی ترکیبات کوئوردیناسیون است. شیمی این ترکیبات سرشار از پدیده‌های تازه و شگفت‌آور است که تلاش‌های پی در پی برای بررسی آن‌ها ادامه دارد. ادامه هر گونه تلاش نوین در این زمینه، نیازمند شناخت درست ریشه‌های بنیادی است که به کمک آن‌ها می‌توان ویژگی این ترکیبات را تفسیر نمود [۱ و ۲].

¹ Schiff bases

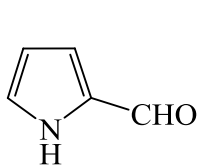
۱-۲- سابقه تاریخی بازهای شیف

بازهای شیف نقش کلیدی در توسعه شیمی کوئوردیناسیون دارند. کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف بیش از صد و هفتاد سال است که شناخته شده‌اند.

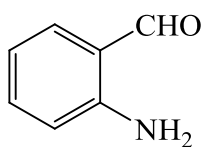
کارهای اولیه توسط جورگنسن^۱، ورنر^۲ و اتلینگ^۳ انجام شد. آن‌ها ترکیب بلوری سبز-تیره را از مخلوط واکنش مس (II) استات، سالیسیل آلدهید و محلول آبی آمونیاک جدا کردند. این ترکیب در سال ۱۸۶۹ توسط دانشمندی به نام هوگو شیف^۴ شناسایی شد که بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) بود و به افتخار کار وی، این ترکیبات را بازهای شیف نامیدند [۳].

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

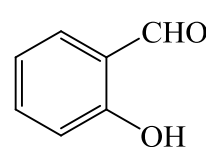
بعد از یک رکود سی ساله در سال ۱۹۳۱ فیفر^۵ و همکارانش گستره وسیعی از بازهای شیف با خصوصیات مختلف را طراحی و سنتز نمودند، که این کار دریچه‌ی جدیدی را برای تحقیق بر روی این ترکیبات گشود. فیفر و همکارانش ترکیبات متنوعی از کمپلکس‌های باز شیف مشتق شده از سالیسیل آلدهید (۱)، اورتو آمینو بنز آلدهید (۲) و پیرول ۲-آلدهید (۳) را سنتز کردند.



(۳)



(۲)



(۱)

¹ Jorgensen

² Werner

³ Ettlign

⁴ Hugo Schiff

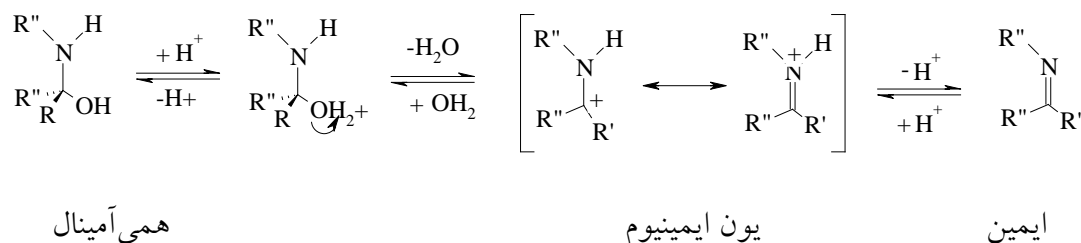
⁵ Pfeiffer

۱-۳- بازهای شیف

بازهای شیف به عنوان عوامل کی‌لیت دهنده فلزات بسیار قابل توجه هستند. وجود سیستم π در آنها سبب می‌شود فعالیت شیمیایی فلز مرکزی و پتانسیل اکسایش و کاهش آن به ماهیت باز شیف حساس باشد. لذا با تغییر ساختار باز شیف می‌توان کمپلکس‌هایی را تهیه کرد که جهت اهداف خاصی کاربرد داشته باشند. علاوه بر این بازهای شیف ترکیبات بسیار مهمی در زمینه‌ی پزشکی و داروسازی محسوب می‌شوند. آنها فعالیت‌های بیولوژیکی مختلفی نظیر ضد باکتری [۴ و ۵]، ضد قارچ [۶ و ۷]، ضد سرطان [۸-۱۱] و آفت کش [۱۲] را از خود نشان می‌دهند.

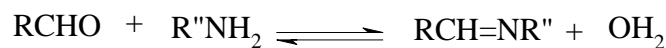
در واقع بازهای شیف یکی از متداول‌ترین و مهم‌ترین سیستم‌های کوئوردیناسیونی با اتم‌های مختلف در شیمی کوئوردیناسیون هستند که معمول‌ترین روش برای تهیه آنها واکنش تراکمی بین آمین‌های نوع اول با آلدهیدها و کتون‌ها می‌باشد که دارای پیوند $C=N$ است.

این واکنش که توسط اسید کاتالیز می‌شود نخستین بار توسط شیف گزارش شد [۱۳]. این واکنش با استفاده از تراکم^۱ ترکیب کربونیلی و آمینی در یک حلال مناسب نظیر اتانول، متانول و بنزن صورت گرفت. در واکنش مذکور ابتدا کربینول آمین به صورت یک حد واسطه ناپایدار تشکیل می‌شود که سریعاً آب از دست داده و تبدیل به باز شیف می‌گردد [۱۴]. مکانیسم حذف آب از همی‌آمینال با پروتون‌دار شدن گروه هیدروکسی شروع می‌شود. پروتون‌دار شدن نیتروژن بازی به برگشت واکنش و تشکیل ترکیب کربونیل‌دار منجر می‌گردد. سپس حذف آب و پروتون‌زدایی از یون ایمینیوم واسطه صورت می‌گیرد.



¹ Condensation

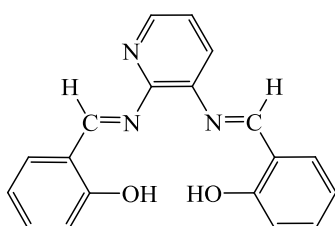
یک گروه آریل متصل به نیتروژن یا کربن در این ترکیبات باعث پایداری آن‌ها می‌شود. باز شیف بسته به این که ترکیب کربونیلی مورد استفاده آلدهید یا کتون باشد به ترتیب آلدیمین یا کتیمین نامیده می‌شود.



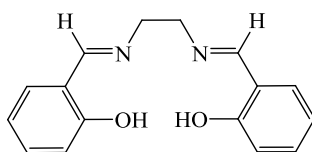
کتون‌ها آهسته‌تر از آلدهیدها برای تشکیل باز شیف واکنش می‌دهند که این کندی را می‌توان با افزایش دمای واکنش و طولانی کردن زمان آن جبران نمود. با استفاده از کاتالیست‌های اسیدی مناسب یا خارج کردن آب از محیط می‌توان ایمین با بازده هشتاد تا نود و پنج درصد به دست آورد [۱۵].

۴-۱- نامگذاری بازهای شیف

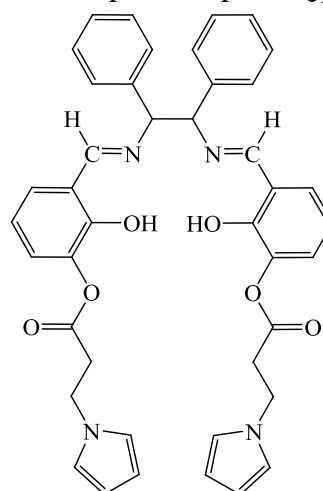
بازهای شیف معمولاً به صورت علائم اختصاری نمایش داده می‌شوند. علائم اختصاری ترکیبی از آلدهید یا کتون با آمین‌های نوع اول یا دی‌آمین می‌باشند. برای مثال، N',N - بیس (سالیسیلیدن)-۲ و ۳-دی‌آمینو پیریدین به صورت $\text{H}_2\text{sal-pyr}$ (۴) [۱۶]، N',N - بیس (سالیسیلیدن) اتیلن دی‌آمین به صورت Salen (۵)، همچنین ۲،۱-دی‌فنیل اتیلن بیس (۳-اکسی اتیل پیرول) سالیسیلیدن ایمین به صورت $\text{oep-H}_2\text{saldpen}$ (۶) مشخص می‌گردد [۱۷].



(۴)



(۵)



(۶)

۱-۵- کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه

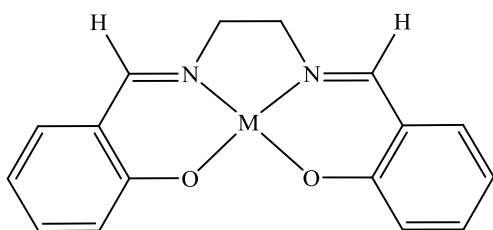
در دو دهه گذشته سنتز، ساختار و خواص کمپلکس‌های باز شیف توجه زیادی را برانگیخته است و این ناشی از عملکرد آنها در برگزیدن مولکول بر پایه خواص مغناطیسی [۱۸] و کاتالیز بسیاری از واکنش‌ها مانند کربنیل‌دارشدن، اکسایش-کاهش، هیدرولیز و اپوکسایش [۱۹] می‌باشد. همچنین می‌توان به فعالیت کاتالیستی آنها در دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه و در حضور رطوبت در واکنش‌های گوناگون مانند اکسیداسیون، هیدروکسیل‌دارشدن، تراکم آلدولی و غیره اشاره نمود [۲۰ و ۲۱]. این ترکیبات نقش مهمی در زندگی بشر دارند و بدلیل تهیه آسان و ساختارهای گوناگون، یکی از مهمترین مدل‌ها در شیمی کوئوردیناسیون فلزات واسطه هستند. مشتقات فلزی بازهای شیف بطور گسترده‌ای مطالعه شده‌اند و کمپلکس‌های مس(II) و نیکل(II) نقش مهمی در مطالعات ساختاری و سنتزی ایفا می‌کنند [۲۲-۲۴].

نخستین مطالعه منظم بر روی بازهای شیف و کمپلکس‌های آن توسط فیفر انجام شد [۲۵-۲۷]. بعد از انتشار مقاله توسط فیفر، علاقه به مطالعه کمپلکس‌های باز شیف و گسترش تکنیک‌های مختلف شناسایی و مطالعه‌ای شامل خواص ساختاری، الکترونی و مغناطیسی در آنها به طور چشمگیری افزایش یافت. کمپلکس‌های بازهای شیف آمینواسیدها نیز توسط فیفر مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۲۸]. تهیه Co(III)(salen) نخستین بار توسط فیفر و همکارانش گزارش شد [۲۶]. بعد از آن این ترکیب به خاطر توانایی در تشکیل محصول افزایش برگشت‌پذیر با مولکول اکسیژن بسیار مورد توجه قرار گرفت. توانایی اکسیژن‌دار شدن این کمپلکس نخستین بار توسط تسوماکی^۱ و همکارانش بررسی شد [۲۹].

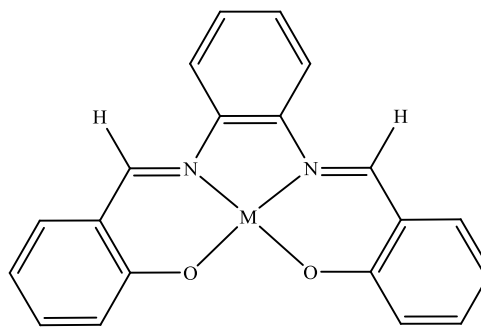
کمپلکس‌های فلزی باز شیف طیف گسترده‌ای از ترکیبات در سنتز ماکرومولکول‌ها را تشکیل می‌دهند که نسبت به پورفیرین‌ها یا فتالوسیانین‌ها کمتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. ترکیب M(salen) (V) الگوی اصلی این دسته از کمپلکس‌ها است که بدلیل داشتن خواص مغناطیسی [۳۰]، کاتالیستی [۳۱]، الکترولومینسانس [۳۲] و حامل اکسیژن [۳۳] شناخته شده‌اند. ترکیبات مشابه دیگر مانند

¹ Tsumaki

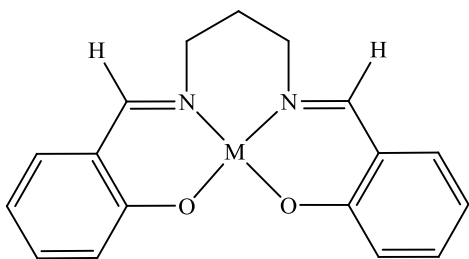
$M(\text{salphen})$ ، $M(\text{salpn})$ و $M(3\text{-MeOsaltMe})$ (۸، ۹، ۱۰)، تنوع ساختارهای شیمیایی با دهنده N_2O_2 را نشان دادند. بیش از ۵۰ سال است که تحقیقات برای سنتز پلیمرهای باز شیف و اولیگومرها، از نوع کمپلکس‌های M -سالن و ترکیبات بالا صورت گرفته، و تاکنون نیز ادامه دارد.



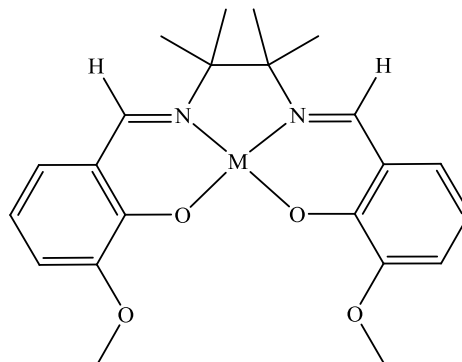
(۷)



(۸)



(۹)



(۱۰)

ساختارهای هندسی متنوع در کمپلکس‌ها به ماهیت پیوند برگشتی بین دو نیتروژن ایمینی، استخلاف‌های روی کربنهای ایمین و حلقه‌های فنیل [۳۴-۳۶]، همچنین ماهیت فلز [۳۷-۳۹] بستگی دارد.

تعداد قابل توجهی از ترکیبات شامل لیگاندهای سالیسیل آلدیمین مورد بررسی قرار گرفته‌اند که این بررسی‌ها بیشتر شامل کمپلکس‌های ردیف اول فلزات واسطه هستند [۴۰]. همچنین لیگاندهای باز شیف مشتق از آلدهیدها و دی‌آمینها یکی از مهمترین لیگاندها در کاتالیست نامتقارن، همگن، ناهمگن و در سنتزهای فضاگزین است [۴۱].

یکی از قدیمی‌ترین لیگاندها در شیمی کوئوردیناسیون، لیگاندهای سالن^۱ است که بطور گسترده‌ای برای کمپلکس‌های فلزات گروه اصلی و واسطه استفاده می‌شوند [۴۲]. کمپلکس‌های باز شیف مس به عنوان کاتالیست‌های مناسب جهت واکنش‌های اکسیژن‌دار کردن شناخته شده‌اند و علاقه به سنتز این کمپلکس‌ها به خاطر خواص طیفی، مغناطیسی و ساختاری آن‌ها رو به افزایش است [۴۳]. خاصیت پیوندی اکسیژن‌های فنلی در Cu(Salen) به طور گسترده توسط سین^۲ و گروبر^۳ مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۴۴ و ۴۵]. همچنین کمپلکس‌های کروم-سالن نیز کاتالیست‌های معروفی در سیستم‌های همگن و ناهمگن می‌باشند که از کاربردهای آن می‌توان به، اپوکسید کردن انتخابی آلکن‌ها [۴۶-۴۹]، اکسایش الکل‌ها [۵۰] و افزایش نامتقارن معرف‌های آلی فلزی به آلدئیدها اشاره کرد [۵۱ و ۵۲]. سیستم‌های کاتالیستی کروم (III)-سالن در تثبیت CO₂ با اپوکسیدها برای تشکیل کربنات‌ها استفاده می‌شود [۵۳].

۱-۶- انواع کمپلکس‌های باز شیف

یکی از روش‌های طبقه بندی کمپلکس‌های مختلف، مبنا قرار دادن تعداد اتم‌های کوئوردیناسیون دهنده لیگاندها به فلزات می‌باشد. بر همین اساس کمپلکس‌ها را دسته‌بندی کرده و ساختار و ویژگی‌های آن‌ها را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۱-۶-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندان

۱-۶-۱-۱- کمپلکس‌های باز شیف دو دندان N₂

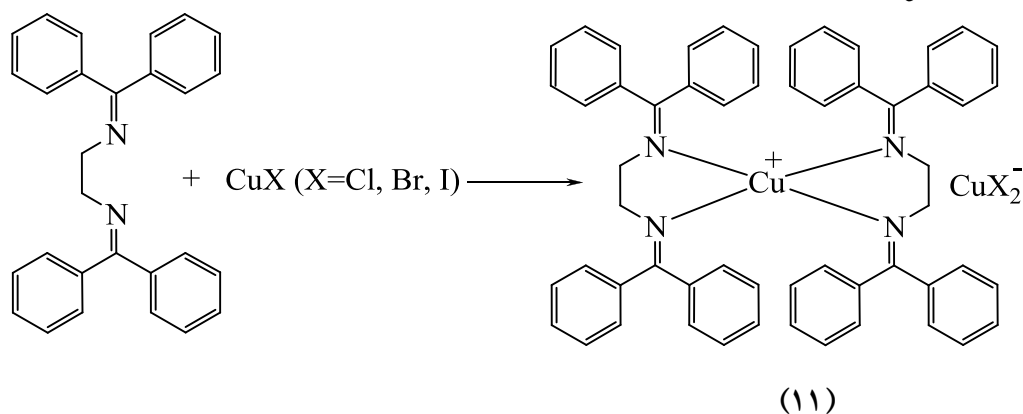
در سال‌های اخیر تحقیقات زیادی در مورد طراحی و سنتز کمپلکس‌های باز شیف دوهسته‌ای و تک‌هسته‌ای با لیگاندهای دو دندان نیتروژنی انجام شده است [۵۴ و ۵۵]. لیگاندهای دو دندان

¹Salen

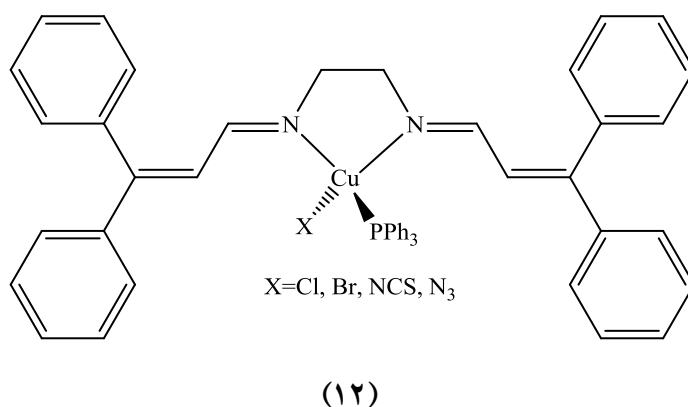
²Sinn

³Gruber

نیتروزنی به عنوان تعدیل‌کننده‌های ساختار و خواص الکترونیکی مراکز فلزات کاربرد بسیاری دارند [۵۶ و ۵۷] و کمپلکس‌های فلزی آنها نیز به طور وسیعی برای یک طبقه گسترده از واکنش‌ها شامل پلیمریزه کردن اولفین‌ها و فعال‌سازی اکسیژن مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کیا و همکارانش کمپلکس‌های مس (I) (۱۱) را با یک لیگاند دی‌ایمین دو دندانه سنتز و تعیین ساختار نمودند [۵۸].



دهقان‌پور و همکارانش موفق شدند یک سری کمپلکس‌های باز شیف مس (I) (۱۲) با فرمول $[Cu(Phca_2en)(PPh_3)X]$ را سنتز کنند. این ترکیبات ساختار چهاروجهی پیچ‌خورده دارند و به علت برهمکنش میان حلقه‌های فنیل، تقریباً شکل ابرمولکولها را به خود می‌گیرند. این کمپلکس‌ها بوسیله تکنیک‌های ^1H-NMR ، $^{13}C-NMR$ و IR تایید، و با پراش اشعه X تعیین ساختار شدند [۵۹].



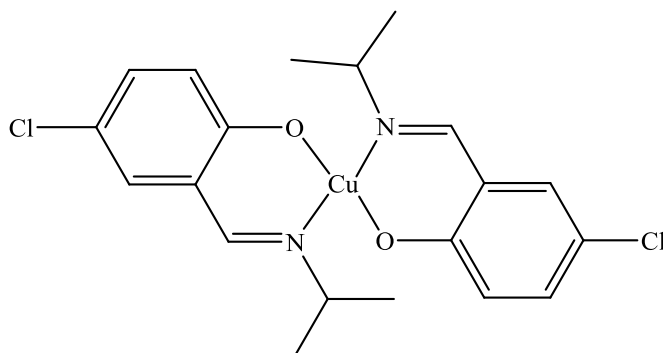
۱-۶-۱-۲- کمپلکس‌های باز شیف دو دندانه NO

دو اتم دهنده N و O در لیگاندهای باز شیف تاثیرات الکترونیکی متفاوتی را نشان می‌دهند. اکسیژن فنولات به عنوان یک دهنده سخت شناخته شده و حالت‌های اکسایش بالای اتم را پایدار می‌کند در

حالی که نیتروژن دهنده نرم است، پس حالت‌های اکسایش پایین تر اتم را پایدار می‌کند. در نتیجه یک اثر متقابل قابل انعطاف بین این دو مکان ایجاد می‌گردد [۶۰].

گزارش‌های زیادی در مورد خواص بیوشیمی و میکروبی کمپلکس‌های فلزی لیگاندهای دو دندان NO ارائه شده است. این نوع لیگاندها به محیطی که در آن قرار دارند بسیار حساس و نیز صورت‌بندی غیر معمول و قابلیت تغییر ساختار را، دارا هستند [۶۱].

آکیتسو^۱ ساختار بلورین کمپلکس باز شیف مس (II) تک هسته‌ای (۱۳) با لیگاند دو دندان NO را گزارش کرده است.



(۱۳)

اتم مس در این ترکیب ۴ کوئوردینه است و با اتصال به دو لیگاند باز شیف ساختار مسطح مربعی ترانس را به خود گرفته است. بازهای شیف در اینجا به عنوان لیگاندهای دو دندان از طریق اتم‌های اکسیژن فنولات و نیتروژن ایمینی عمل می‌کنند [۶۲].

ایلماز^۲ کمپلکس فلزی باز شیف دو دندان NO مشتق شده از *N*-(پیرین)-سالیسیل آلدیمین (۱۴) را سنتز کرد و رفتار الکتروشیمیایی آن را با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای و اسپکتروالکتروشیمی فلئورسان مورد بررسی قرار داد، به طوری که خواص فلئورسان‌سازی تشکیل کمپلکس را تایید می‌کند [۶۳].

¹ Akitsu

² Yilmaz