

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه تربیت معلم
دانشکده شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی
رشته شیمی الی

عنوان:

سنتز لیگاندهای سه دندانه ای N20 مشتق شده از 2-پیریدین کربالدهید و تهیه
کمپلکسهای فلزی آنها

استاد راهنما:

خانم دکتر کتایون مرجانی

استاد مشاور:

اقای دکتر حسین طاهرپور

دانشجو:

عرفان شهمیرزادی

۱۳۸۹/۸/۵

عرفان شهمیرزادی
شماره ۱۳۸۹/۸/۵

بهمن ۸۸

۱۴۴۶۲۵

تقدیر و تشکر

نخست از استاد عزیز و ارجمندم سرکار خانم دکتر کتایون مرجانی بسیار سپاسگذارم که در تمام مراحل کار تحقیقاتی نهایت همکاری را با من داشتند و تا آخرین مرحله کار صمیمانه در کنارم بودند.

همراهی و مساعدت صمیمانه ی جناب آقای دکتر حسین طاهرپور هم به عنوان تاد مشاور در این پایان نامه بسیار سپاسگذارم. همچنین از اساتید داور جناب آقای دکتر محمود شریفی مقدم و جناب آقای دکتر مسعود رفیع زاده که این پایان نامه را با دقت فراوان مطالعه کرده اند و نیز از رییس محترم دانشکده شیمی جناب آقای دکتر بیرقی سپاسگذارم. جا دارد که در اینجا از محبت‌های بی دریغ و راهنمایی‌های ارزنده جناب آقای دکتر موسوی در طول کار تحقیقاتی تشکر و قدردانی نمایم و همچنین از همه ی دوستانم در آزمایشگاه شیمی الی مخصوصا هم کلاسیهای عزیزم نهایت تشکر را دارم. در نهایت از همه ی کسانی که در طول دوران تحصیل کلمه ای از آنها اموختم برای همیشه سپاسگذارم.

چکیده

بازهای شیف و کمپلکس‌های آنها به طور گسترده‌ای به دلیل ویژگی‌های مهم و جالب آنها مانند توانایی ایجاد پیوند برگشت پذیر به اکسیژن، فعالیت کاتالیتیکی در هیدروژن دار کردن اولفین‌ها، ویژگی‌های ضد قارچی، ضد تومور، گسترش واکنشگر شیف^۱ و صنعت رنگ مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اند.

در این پروژه دو باز شیفت براساس اورتوآمینوفنول و اورتوآمینوبنزویئیک اسید (آنترانیلیک اسید) و همچنین تعدادی از کمپلکس‌های باز شیف MN_2O سنتز و ساختار آنها به وسیله تکنیک‌های طیف بینی UV, CHN, IR, NMR مشخص شده است.

در فصل دوم: از واکنش اورتوآمینوفنول با ۲- پیریدین کربالدهید و از واکنش اورتوآمینوبنزویئیک اسید با ۲- پیریدین کربالدهید فرآورده‌های تراکمی:

۲.۱- پیریدین-۲- ایل متیلن - آمینو - فنول (PMAP)

۲.۲- پیریدین-۲- ایل متیلن - آمینو - بنزویئیک اسید (CPIMPA)

به دست آمدند و تعدادی از کمپلکس‌های جدید باز شیف MN_2O با نمک‌های کلرید $Cu(II), Bi(III), Pb(II), Hg(II)$ و نیترات $Ni(II), Zn(II), Pb(II), Hg(II)$ $Ni(II)$ سنتز شدند.

فصل سوم: ساختار کمپلکس‌ها به وسیله داده‌های طیف بینی و هدایت سنجی شناسایی شدند.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
فصل اول: مروری بر تهیه و کاربردهای بازهای شیف	
۱-۱-۱-۱	مقدمه
۱-۲-۱	تهیه و نامگذاری بازهای شیف
۱-۳-۱	شیمی بیوآلی
۱-۴-۱	کاتالیزگر همگن
۱-۵-۱	ارتباط بین کاتالیزگرهای ناهمگن و آنزیم ها
۱-۶-۱	اهمیت لیگاندهای باز شیف
۱-۷-۱	اهمیت کمپلکس های باز شیف فلزهای واسطه
۱-۸-۱	لیگاند PMAP و کمپلکس های آن
۱-۹-۱	لیگاند CPIMPA و کمپلکس های آن
۱-۱۰-۱	واکنش های لیگاند PMAP
۱-۱۱-۱	بستگی دمایی ممان مغناطیسی و طیف موز باور کمپلکس $2[(PMAP)FeClO_4]$
۱-۱۲-۱	کاربردهای باز شیف PMAP
۱-۱۳-۱	کاربردهای کمپلکسهای باز شیف PMAP
فصل دوم: بخش تجربی	
۱-۲-۱	دستگاه‌های مورد استفاده در انجام واکنش‌ها و شناسایی فرآورده ها

- ۲-۲- مواد مورد استفاده ۳۴
- ۳-۲- روش نوبلور کردن ۳۴
- ۴-۲- روش عملی انجام آزمایش ها ۳۵
- ۲-۴-۱- تهیه لیگاند ۲- پیریدین - ۲- ایل متیلن - آمینو - فنول (۱) ۳۶
- ۲-۴-۲- تهیه لیگاند ۲- پیریدین - ۲- ایل متیلن - آمینو - بنزوئیک اسید (۲) ۳۷
- ۲-۴-۳- تهیه کمپلکس $[(\text{PMAP-H})\text{HgCl}_2]$ (۳) ۳۸
- ۲-۴-۴- تهیه کمپلکس $[(\text{PMAP-H})\text{pb Cl}_2]$ (۴) ۳۹
- ۲-۴-۵- تهیه کمپلکس $[(\text{PMAP-H})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (۵) ۴۰
- ۲-۴-۶- تهیه کمپلکس $[(\text{PMAP-H})\text{ZnCl}_2]$ (۶) ۴۱
- ۲-۴-۷- تهیه کمپلکس $[(\text{PMAP-H})_2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (۷) ۴۲
- ۲-۴-۸- تهیه کمپلکس $[(\text{PMAP})\text{pb}(\text{NO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (۸) ۴۳
- ۲-۴-۹- تهیه کمپلکس $[(\text{PMAP})\text{Bi}(\text{NO}_3)_2]$ (۹) ۴۴
- ۲-۴-۱۰- تهیه کمپلکس $[(\text{CPIMPA})\text{Cn}(\text{NO}_3)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (۱۰) ۴۵
- ۲-۴-۱۱- تهیه کمپلکس $[(\text{CPIMPA})\text{Ni}(\text{Cl})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (۱۱) ۴۶
- ۵-۲- تعیین نسبت آنیون به کاتیون به وسیله تکنیک هدایت سنجی ۴۷

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۵- بررسی لیگاند بازشیف ۲- پیریدین - ۲- ایل متیلن - آمینوفنول (۱) ۴۹
- ۲-۵- بررسی لیگاند باز شیف ۲- پیریدین - ۲- ایل متیلن - آمینو بنزوئیک اسید (۲) ۵۰

- ۵۱.....(۳) $[(\text{PMAP}-\text{H})\text{HgCl}_2]$ کمپلکس بررسی ۳-۵
- ۵۲.....(۴) $[(\text{PMAP}-\text{H})\text{pbCl}_2]$ کمپلکس بررسی ۴-۵
- ۵۴.....(۵) $[(\text{PMAP}-\text{H})_2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]\text{H}_2\text{O}$ کمپلکس بررسی ۵-۵
- ۵۵.....(۶) $[(\text{PMAP}-\text{H})\text{ZnCl}_2]$ کمپلکس بررسی ۶-۵
- ۵۶.....(۷) $[(\text{PMAP}-\text{H})_2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2]2\text{H}_2\text{O}$ کمپلکس بررسی ۷-۵
- ۵۷.....(۸) $[(\text{PMAP})\text{pb}(\text{NO}_3)]\text{H}_2\text{O}$ کمپلکس بررسی ۸-۵
- ۵۹.....(۹) $[(\text{CPMAP})\text{Bi}(\text{NO}_3)_2]$ کمپلکس بررسی ۹-۵
- ۶۰.....(۱۰) $[(\text{CPIMPA})\text{Cu}(\text{NO}_3)]\text{H}_2\text{O}$ کمپلکس بررسی ۱۰-۵
- ۶۱.....(۱۱) $[(\text{CPIMPA})\text{Ni}(\text{Cl})]\text{H}_2\text{O}$ کمپلکس بررسی ۱۱-۵

منابع

طیفاها

Abstract

فصل اول

مروری بر تهیه و کاربردهای بازهای شیف

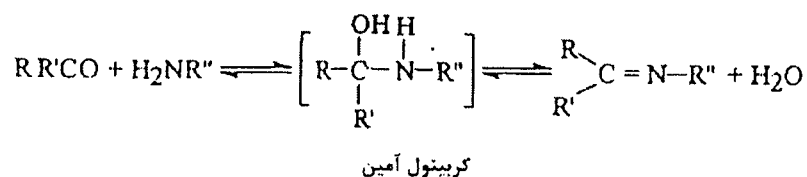
۱-۱- مقدمه

بازهای شیف به عنوان سوبسترا در تهیه تعدادی از ترکیب های فعال صنعتی در واکنش های جایگزینی و حلقه زایی به کار می روند. افزون بر این، بازهای شیف به داشتن فعالیت های بیولوژیکی از جمله ویژگی های ضد باکتری، ضد قارچی شناخته شده و مشهورند. همچنین لیگاندهای مناسبی برای کوئوردینه شدن به یون های فلزی می باشند. کمپلکس های فلزی باز شیف نقش کلیدی در پیشرفت شیمی کوئوردیناسیون دارند. در شیمی کوئوردیناسیون بازهای شیف استخلاف شده با گروه های عاملی دهنده الکترون مهمترین گروه از لیگاندهای هتروئید چند دندانه مناسب برای تشکیل کمپلکس های تک هسته ای با فلزهای واسطه و غیرواسطه هستند.

به واسطه نقش کمپلکس های یونی فلزی با لیگاندهای باز شیف، در پروتئین های فلزی توجه به سنتز این کمپلکس ها به طور مستمر افزایش یافته است. یک گستره وسیع از بازهای شیف به عنوان محل های زیستی فلزی به کار گرفته می شوند. انواع متفاوت لیگاندهای باز شیف به صورت خنثی، آنیونی و کاتیونی باعث گسترش سنتز این مواد شده است [۱].

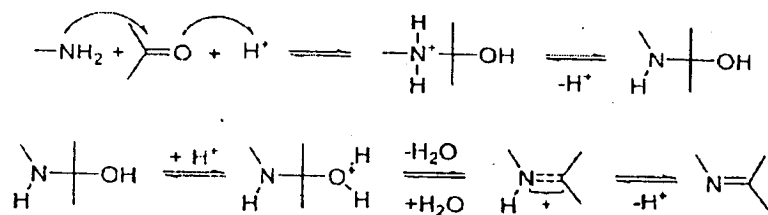
۱-۲- تهیه و نامگذاری بازهای شیف

روش های سنتزی، شامل واکنش آلدیدها و کتون ها با آمین ها می باشد.



همه مراحل در این واکنش برگشت پذیر بوده و مکانیسم آن به صورت زیر

است.



شکل ۱. مکانیسم تراکم ترکیب های کربونیلی با آمین ها

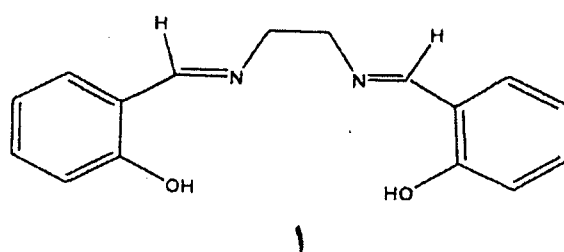
واکنش به وسیله اسید کاتالیز و عموماً با تکنیک تقطیر برگشتی، ترکیب های کربونیل و آمین انجام می شود و در مواردی در محیط آزنوتروپ، آب تولید شده را خارج می کنند. ابتدا در واکنش، کربینول آمین به صورت یک حد واسط ناپایدار تشکیل می شود و نهایتاً با از دست دادن سریع یک مولکول آب باز شیف به دست می آید.

کتون های آلیفاتیک نسبت به آلدئیدها با سرعت کمتری برای تشکیل یک باز شیف با آمین واکنش می دهند. واکنش کتون ها مستلزم به کارگیری دمای واکنش بالا و زمان بیشتر واکنش نسبت به آلدئیدهاست. در واکنش کتون ها استفاده از کاتالیزگر اسیدی مفید و خارج کردن آب از مخلوط واکنش به طور قطع لازم می شود. در نتیجه از این مسیر فرآورده ایمنی با بازده بالا به دست می آید [۲].

بازهای شیف عموماً با نام های اختصاریشان شناخته می شوند که این نامها ترکیبی از نام کتون، آلدئید و آمین اولیه تشکیل دهنده آنها است.

به عنوان مثال، N,N' - (سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین ۱ به نام سالن^۱ مشهور

است.



۳-۱- شیمی بیوآلی

یون های فلزی نقش اساسی را در سیستم های زنده، هم در رشد و هم در متابولیسم بازی می کنند. به عنوان مثال نقش آهن به عنوان یک فلز اساسی در سیستم های حیاتی از قرن ۱۸ شناخته شده است، در حالیکه نقش فلزهای دیگر مانند کبالت، مس، منگنز و روی بیشتر از نیم قرن است که شناخته شده است. همچنین از زمان های پیشین شناخته شده که عنصرها در مقدار زیاد می توانند برای زیست خطرناک باشند و تنها یک ناحیه محدودی از غلظت که ایمن است برای بیشتر عنصرها وجود دارد که ناحیه ایمن نامیده می شود. بیشتر عنصرهای جدول تناوبی که برای زندگی سودمند شناخته شده اند، عمل کردشان اخیراً در حال کشف شدن است [۲-۴]. بسیاری از عنصرهای واسطه جدول تناوبی همچنین می توانند بر روی کیفیت زندگی به عنوان ماده آلوده کننده سمی یا دارو در درمان بیماری های خاص تأثیر بگذارند. نمونه هایی از این موارد به خوبی شناخته شده ولی اطلاعات درباره جزئیات مکانیسم عملکرد آنها در سطح مولکولی اندک است. چالش اصلی شیمی بیوآلی پیشرفته درک پایه مولکولی این برهمکنش ها و کاربرد آنها در داروسازی، بیولوژی، علوم محیط زیست، کاتالیزورها و تکنولوژی است.

بررسی محیط فلزهای واسطه و برهمکنش های آنها با لیگاندهای آلی، شیمی کوئوردینانسیون نامیده می شود. چنین برهمکنش های فلز - لیگاند در سیستم های بیولوژیک نقش کلیدی را در تقریباً هر فرایندی هم طبیعی و هم سنتزی بازی می کنند.

فلزها در موقعیت پیوندهای کوئوردینه شده با لیگاندها قرار می گیرند. لیگاندها ابتدا در برهمکنش های خاص با بعضی از فلزها در جهت های ویژه ای فعال می شوند. لیگاندهای کیلیت کننده می توانند مقدار اضافی و غیر لازم فلزهای سمی را با کیلیت شدن حذف کنند. لیگاندهای ویژه با فلزها در بافت های زنده برهمکنش می کنند در نتیجه محل های کوئوردینانسیون بلوکه می شوند و جلوی پیشرفت سایر واکنش های عادی گرفته می شود. فلزهای سمی ممکن است جایگزین فلزهای غیرسمی در متالوپروتئین ها شوند یا به لیگاندها متصل شوند. ترکیب های فلزی می توانند به عنوان دارو هدف های ویژه ای به عنوان مثال وارد کردن فلز یا لیگاند یا هر دو به موقعیت های موردنظر در سیستم زنده به کار گرفته شوند (به عنوان مثال داروهای حاوی فلز، متالو - رادیوفارماکوتیکال)¹ برای درک بهتر این فرایندها دسته بندی های فلز، لیگاند و برهمکنش های آنها را مورد بررسی قرار می دهیم.

رفتار کوئوردینه شدن فلزها می تواند به پیوندهای کووالانسی و یونی دسته بندی شود. قاعده ای که برای سال های متمادی شناخته شده، تئوری (HSAB)

1- Metallo-radiopharmaceuticals

(نظریه اسید و بازهای سخت و نرم) نامیده می شود [5]. برای درک کلی کافی است بدانیم که یون هایی مانند کلسیم، منیزیم، سدیم، پتاسیم، منگنز به گروه های یونی (دسته A) تعلق دارند، در حالیکه یون هایی مانند پلاتین، جیوه، کادمیم، سرب متعلق به گروه های کووالانسی (دسته B) هستند. یون های فلزهای واسطه مانند روی، مس و کبالت بین دو دسته A , B قرار می گیرند.

گونه های یونی، گونه های هستند با گروه دهنده اکسیژن (مانند کربوکسیلات، الکل) و گونه های کووالانسی اتم های دهنده ای مانند فسفر یا گوگرد (تیواترها، تیولاتها، فسفاتها) دارند. لیگاندهای دهنده نیتروژن به صورت حد واسط دسته بندی می شوند. بر طبق قانون پایه، فلزهای یونی ترجیح می دهند به لیگاندهای یونی و فلزهای کووالانسی ترجیح می دهند به لیگاندهای کووالانسی متصل شوند. در سیستم های بیولوژیکی فلزها به بیومولکول های متفاوتی مانند الف) پروتئین ها و در مورد های ویژه ای به زنجیرهای جانبی آنها ب) اسیدهای نوکلئیک ج) کربوهیدرات ها، لیپیدها و د) جامدها (استخوان، دندان) کوئوردینه می شوند.

لیگاندهایی که معمولاً در سیستم های حیاتی مورد استفاده قرار می گیرند الف) گروه های جانبی پروتئین ها مانند تیولها، ایمیدازول ها و کربوکسیلاتها هستند. در بعضی مورد ها الف) حذف هیدروژن برای اتصال به فلز اتفاق می افتد. ب) گروه های پروستتیک¹ مانند تتراپیرول ها مانند FAD, PQQ ج) یون های کوچک

1- prosthetic

مانند OH^- ، O_2^- ، S_2^- ، OOH^- ، CO_3^{2-} و مولکول هایی مانند O_2 و H_2O (بازهای اسید نوکلئیک مانند گوانین ه) فسفات ها و گروه های دی ال در اسید نوکلئیک ها هستند. افزون بر لیگاندهای طبیعی، مولکول های خارجی مانند داروها یا ماده های کاتالیتیکی به صورت لیگاند با فلز کونوردرینه می شوند. این گروه لیگاندهای غیربیولوژیکی معمولاً به عنوان لیگاندهای دارویی یا لیگاندهای سمی دسته بندی می شوند. لیگاندهای دارویی معمولاً کاربرد های کلیت کننده فلزهای سمی را دارند که بسیار مهم است. در این راستا مدت ها است که لیگاندهای بسیاری شناخته شده اند (مانند D - پنسیلین آمین^۱، دسفریوکسامین^۲، بریتیش آدنتیلویس^۳) در بعضی فرایندها لازم می شود که عنصرهای اصلی مانند مولیبدن حذف شوند که اینکار با (دی اتیل تیورام دی سولفید)^۴ انجام می شود. در موارد دیگر لیگاندهای موجود در داروها تنها یک نقش غیرمستقیم دارند، مانند نگهداری فلز به صورت محلول یا پایدار، لیگاندهای سمی مانند (H_2S ، F^- ، CN^- ، NO ، CO) می توانند به فلز، متصل شوند، به عنوان مثال، گروه های پروستتیک^۵ مانند متالوپورفیرین ها می توانند به یون های فلزی کونوردرینه شوند و در نتیجه عملکرد بیولوژیکی فلز را مختل کنند.

واکنش پذیری فلزها و لیگاندها واکنش های یون های فلزی و لیگاندها بخشی از

تعادل سیستم های کمپلکس هستند. سینتیک و ترمودینامیک نقش کلیدی را در این

1- D-penicillamine

2- desferrioxamine

3- British Antilewisite

4- diethylthiuramdisulfide

5- prosthetic

واکنش‌ها بازی می‌کنند. به عبارت دیگر، وجود فلز و لیگاند موردنظر لزوماً فراورده مورد دلخواه را به دست نمی‌دهد. به عنوان نمونه واکنش می‌تواند خیلی آهسته باشد مانند وارد کردن فلز به سیستم تتراپیرول یا واکنش‌های رقابتی با دیگر یون‌های فلزی یا دیگر لیگاندها می‌تواند منجر به تشکیل فراورده‌های متفاوت شود. واکنش‌ها و سینتیک‌های مرتبط با آهن، مس و کبالت تا حدی شناخته شده است. یک نمونه از واکنش بیوپزشکی^۱ که مکانیسم عملکرد آن شناخته شده است، ترکیب‌های ضد سرطان پلاتین است. دارو پس از ورود به بدن وارد سلول می‌شود پس از هیدرولیز مستقیماً به DNA متصل می‌شود. هرچند واکنش‌های جانبی متفاوتی اتفاق می‌افتد که هنوز ناشناخته هستند.

نقش یون‌های فلزی در سیستم‌های بیولوژیکی محدود به عملکرد ساختاری مانند نگهداشتن بیومولکول‌ها یا قسمتی از آنها در ساختار صلب است. نمونه‌های شناخته شده کلسیم در ترمولیزین^۲ و فلز روی، در سوپراکسید دیسموتاز^۳ و در ساختارهای جامد مانند استخوان و دندان وجود دارند. در ارتباط با این نقش ساختاری، می‌توان از ساختار مگنتیت (Fe_3O_4) نام برد که در باکتری پیدا می‌شود. به نظر می‌رسد که بلورهای تنهای Fe_3O_4 برای جهت‌گیری با استفاده از میدان مغناطیسی زمین استفاده می‌شوند.

یون‌های فلز و اتصال آنها به لیگاندها نقش کاتالیتیکی مهمی را بازی می‌کنند.

-
- 1- Biomedical
 - 2- Thermolysin
 - 3- superoxide dismutase

نقش کاتالیتیکی می تواند تنها یک انتقال الکترون یا واکنش پیچیده اکسایش - کاهش یا یک واکنش ساده اسید - باز باشد. نتیجه وجود فلز در یک مثال ویژه فعال سازی واکنش های سوبسترا با فلز و لیگاندهای اطراف آن است. نمونه های شناخته شده ای از چنین آنزیم هایی اکسیداز، سیتوکروم، فردوکسین، کربونیک آنیدراز و الكل دهیدروژناز^۱ هستند. آنزیم ها به ۶ گروه بزرگ تقسیم بندی می شوند:

۱- اکسیدوردوکتاز^۲

۲- ترنسفرانز^۳

۳- هیدرولاز^۴

۴- لیاسز^۵

۵- ایزومراز^۶

۶- لیگاسز^۷

غیر از نقش این یون ها در ساختار، انتقال، کاتالیزگری و داروهای فلز این یون ها می توانند نقش های دیگری را بازی کنند. نمونه هایی از این گونه عملکردها عبارتند از: الف) ترکیب های گلد - تیولات^۸ در درمان آرتریت ب) ترکیب های پلاتینوم

1- cytochrome c oxidase, ferredoxins, carbonic anhydrase, alcohol dehydrogenase
2- oxidoreductases

3- Transferases
4- hydrolases
5- lyases
6- Isomerases
7- Ligases
8- gold-thiolate

- آمین^۱ به عنوان داروهای ضد تومور (ج) تصویربرداری رادیوفارماکوتیکال^۲ با ترکیب های کوئوردیناسیون تکنسیم [۶].

یون های فلزی اهمیت بسیار مهمی در کاتالیز گرهای بیولوژیکی دارند. بیشتر این یون ها از فلزهای واسطه ردیف اول هستند. این فلزها در طبیعت به آسانی در دسترس می باشند و بسیار محکم به لیگاندهای بیولوژیکی متصل می شوند مانند باقیمانده آمینواسید پروتئین ها. البته این مسئله با فلزهای ردیف دوم و سوم که کمتر در دسترس می باشند و فعال تر هستند و بیشتر در صنایع به کار گرفته می شوند در تضاد است. به عنوان مثال نیکل طبیعی برای محل فعال بسیاری از آنزیم های هیدروژناز استفاده می شود. از سوی دیگر، هیدروژناسیون کاتالیتیکی در آزمایشگاه معمولاً با پالادیم یا پلاتین روی زغال انجام می شود. به گونه ای مشابه، بسیاری از فرایندهای کاتالیتیکی همگن مهم در صنعت، شامل فعال سازی مولکول های کوچک مانند کربن مونوکسید و هیدروژن بر روی فلزها انجام می شود [۷].

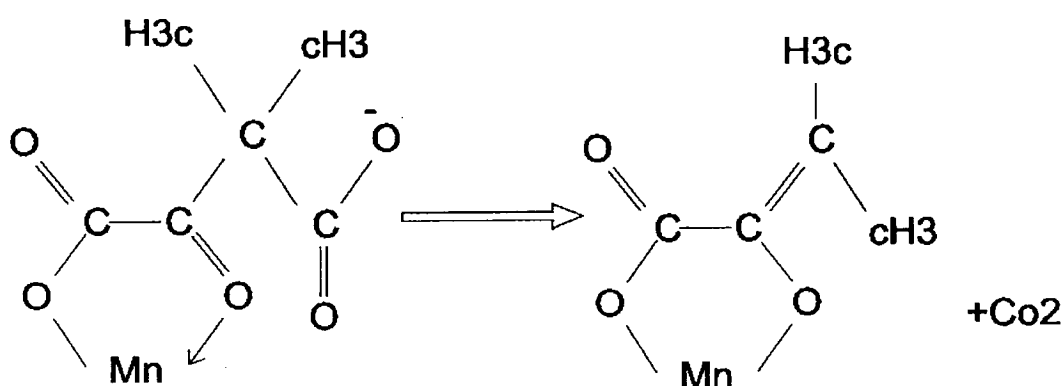
۴-۱- کاتالیزگر همگن

تفاوت موجود در انتخاب فلزها برای کاتالیزگر بیولوژیکی در مقابل کاتالیزگر همگن شرط انتخاب لیگاند است. کاتالیزگرهای همگن به کار گرفته شده در فرایندهای صنعتی اغلب کمپلکس های تریس آلکیل (آریل) فسفر مانند $(ph_3p) Rh Cl$ هستند. چنین کمپلکس هایی که تحت شرایط اکسایشی از لحاظ ترمودینامیکی پایدار نیستند،

1- Platinum-amine
2- radiopharmaceutical

بیشترین کاتالیزگرهای فرایندهای بیولوژیکی محسوب می‌شوند و به لیگاندهای شامل نیتروژن، اکسیژن و گوگرد به عنوان گروه‌های کوئوردینه کننده متصل می‌شوند. به عنوان مثال باقیمانده‌های آمینواسید پروتئین‌ها، هیستیدین، سیستئین و آسپارتیک اسید لیگاندهای مهمی هستند. افزون بر این متالوآنزیم‌های حاوی لیگاندهای تتراپیرول با حلقه‌های بزرگ به عنوان گروه‌های پروستتیک^۱ هستند. این لیگاندها نقش حیاتی را در تعیین واکنش پذیری متالوآنزیم‌ها بازی می‌کنند لیگاند، عدد کوئوردیناسیونی، حالت اسپین و پتانسیل اکسایش - کاهش یون فلز و هندسه دقیق کمپلکس را تعیین می‌کند.

از ویژگی‌های جالب توجه کمپلکس‌های فلزهای واسطه توانایی آنها در کوئوردینه کردن گروه‌ها در یک آرایش ویژه است که موجب جهت‌گزینی بالا می‌شود. این مسئله در کربوکسیل زدایی کاتالیز شده منگنز دی متیل اکسالواستیک اسید در شکل زیر نشان داده شده است. در این مورد، تشکیل کمپلکس کیلیت با منگنز (II) در واکنش جهت‌گزین کربوکسیل زدایی بسیار مهم است.

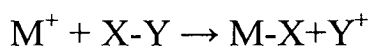


1- prosthetic

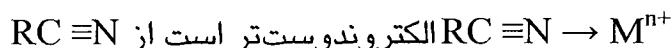
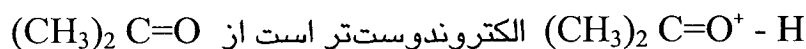
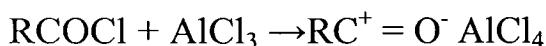
کوئوردیناسیون همچنین می تواند منجر به فعال سازی مولکول سوبسترا از راه شکستن اکسیژن و هیدروژن یا از راه توزیع دوباره چگالی الکترون در کربن مونواکسید، اولفین ها و نیتریل ها شود. عمل کاتالیز به وسیله کمپلکس های فلزهای واسطه می تواند به دو نوع تقسیم شود. کاتالیزگرهای کوئوردیناسیون و کاتالیزگرهای آلی فلزی.

کاتالیزگرهای کوئوردیناسیون بیشتر در فرایندهای بیوکاتالیتیک مورد استفاده قرار می گیرند. افزون بر فراهم کردن الگوبرداری واکنش، فلز می تواند سوبسترا را از راه انتقال الکترون ها فعال کند. برهمکنش های اساسی را می توان به سه نوع متفاوت تقسیم کرد، که عبارتند از برهمکنش های الکتروندوستی، هسته دوستی و هومولیتیک .

کاتالیزگرهای الکتروندوستی:



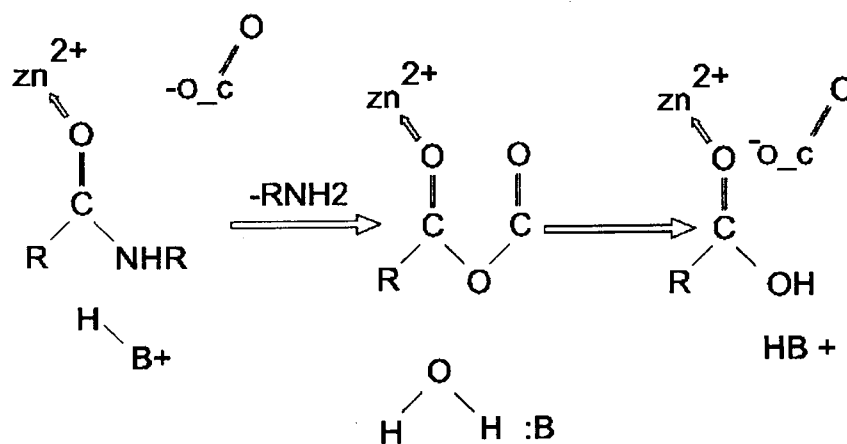
در کاتالیزگرهای الکتروندوستی، یون فلز به عنوان اسیدلوئیس عمل می کند. یک مثال از شیمی آلی تشکیل یون آسیلیوم از آلومینیوم کلرید و اسید کلرید در واکنش های آسیله کردن فریدل - کرافتس (شکل زیر) است.



در این مورد، نتیجه فعال سازی سوبسترا، شکستن اتصال پیوند کربن - کلر

است. در بیشتر موردها، فعال سازی سوپسترا با اسیدهای لوئیس شامل توزیع دوباره الکترون بدون شکستن پیوند است.

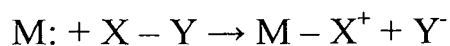
بنابراین، بیشتر یون های فلزی، هیدرولیز استرها [۸ و ۹]، آمیدها [۱۰] و نیتریل ها [۱۱] را از راه فعال سازی الکترون دوستی $C=O$ و نیتریل کاتالیز می کنند. این نوع از عمل کاتالیزگری مشخصه کمپلکس های کوئوردیناسیون است و در فرایندهای متالوآنزیم ها خیلی معمول است. به عنوان مثال مکانیسم عملکرد کربوکسی پپتیدها شامل فعال سازی گروه آمیدو - کربونیل با کوئوردینه شدن به مرکز الکترون دوستی روی است (شکل زیر).



در واکنش های کاتالیز شده بوسیله یون فلزی، پپتیدها، مزیت هایی بر آمیدهای

ساده دارند زیرا که مکان های بیشتری برای اتصال با فلزها دارند [۱۲ و ۱۳].

- کاتالیزگرهای هسته دوستی:



در کاتالیزگری هسته دوستی، یون فلز عموماً در حالت اکسایش پایین است و

این مسئله در کاتالیزگرهای آلی فلزی نیز معمول است. کاتالیزگرهای آلی مس نمونه