



دانشگاه سمنان
دانشکده شیمی
پایان نامه کارشناسی ارشد

کمپلکس‌های باز شیف اکسو و انادیوم (IV) مشتق از مزواستیلبن دی‌آمین:

مطالعه‌ی ویژگی‌های بلورنگاری، آنتی باکتریال و فوتوکرومیک

توسط:

امید طاهری

استاد راهنما:

دکتر مهدی بهزاد

دکتر حسین نظری

استاد مشاور:

دکتر سید حسن موسوی زوار نیاکی

دکتر ابوالفضل محمدی

شهریور ۱۳۹۱

چکیده

در کار حاضر، کمپلکس‌های جدید اکسو و انادیوم (IV) با لیگاندهای باز شیف چهاردندانه‌ی حاصل از تراکم مزو-۲،۱-دی‌فنیل-۲،۱-اتیلن‌دی‌آمین با مشتقات مختلف سالیسیل‌آلدهید سنتز و با روش‌های طیف‌سنجی $^1\text{H-NMR}$ ، FT-IR و انتقال الکترونی UV-Vis شناسایی و خواص الکتروشیمیایی آنها به روش ولتامتری چرخه‌ای بررسی شد. همچنین از یکی از این لیگاندها تک کریستال تهیه و ساختار آن توسط پراش اشعه X مطالعه شد. فعالیت ضد میکروبی این کمپلکس‌ها با روش‌های رقیق کردن میکروبراث و انتشار دیسک مورد بررسی قرار گرفت، و حداقل غلظت مهارکننده (MIC) و حداقل غلظت کشنده (MBC) برای کمپلکس‌های مورد مطالعه تعیین شد. همچنین پدیده فوتوکرومیک مشاهده شده برای لیگاند حاصل از تراکم مزو-۱،۲-دی‌فنیل-۱،۲-اتیلن‌دی‌آمین با ۳-برومو-۵-کلرو سالیسیل‌آلدهید مورد بررسی قرار گرفت و مشخص شده که این پدیده به ساختار کلی این ترکیب مربوط می‌باشد.

کلمات کلیدی: اکسو و انادیوم، لیگاند باز شیف چهاردندانه، فعالیت ضد میکروبی، فوتوکرومیک، ساختار بلوری

فهرست مطالب

.....	چکیده
۱	مقدمه و مروری بر منابع
۱-۱	۱- معرفی لیگاند باز شیف و روشهای سنتز
۲-۱	۲- اهمیت و کاربرد بازهای شیف
۳-۱	۳- ونادیوم
۱-۳-۱	۱- تاریخچه
۲-۳-۱	۲- ایزوتوپها و حالت های اکسایش
۳-۳-۱	۳- کاربردهای صنعتی ونادیوم
۴-۱	۴- ونادیوم در ارگانوسمهای زنده
۵-۱	۵- رفتار مکانوشیمیایی در کمپلکس های باز شیف ونادیوم
۶-۱	۶- کاربردهای بیولوژیکی بازهای شیف
۱-۶-۱	۱- فعالیت های ضد باکتری
۲-۶-۱	۲- فعالیت های ضد قارچ
۳-۶-۱	۳- فعالیت های ضد دیابت بازهای شیف ونادیوم
۴-۶-۱	۴- فعالیت های ضد ویروس
۵-۶-۱	۵- فعالیت های ضد سرطان
۶-۶-۱	۶- سایر کاربردهای بیولوژیکی بازهای شیف
۷-۱	۷- میکروارگانیزمها
۱-۷-۱	۱- باکتریها
۲-۷-۱	۲- قارچها

- ۸-۱ عوامل موثر بر رشد میکروارگانیزم‌ها ۱۶
- ۹-۱ میکروارگانیزم‌های استفاده شده ۱۷
- ۱۰-۱ روش‌های تعیین اثرات ضد میکروبی ۲۴
- ۱۱-۱ فتوکرومیسم ۲۸
- ۱۲-۱ ویژگی نور رنگی در بازهای شیف ۲۸
- بخش تجربی ۳۰
- ۱-۲ تجهیزات و دستگاه‌های آزمایشگاهی ۳۰
- ۲-۲ مواد آزمایشگاهی ۳۱
- ۳-۲ سنتز لیگاندهای باز شیف چهار دندانه از نوع N_2O_2 ۳۱
- ۱-۳-۲ روش عمومی سنتز لیگاندها ۳۱
- ۲-۳-۲ سنتز لیگاند باز شیف H_2L^3 ۳۱
- ۴-۲ سنتز کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N_2O_2 و نادیوم VOL^X ۳۴
- ۱-۴-۲ روش عمومی سنتز کمپلکس‌ها ۳۴
- ۲-۴-۲ روش سنتز کمپلکس VOL^3 ۳۴
- ۵-۲ مطالعات ضد میکروبی ۳۶
- ۱-۵-۲ آماده سازی مولر هیتون آگار ۳۶
- ۲-۵-۲ استاندارد کدورت برای آماده کردن کشت‌ها با غلظت مشخص ۳۷
- ۳-۵-۲ آماده سازی کشت ۳۷
- ۴-۵-۲ تعیین اثر ضد میکروبی به روش دیسک دیفیوژن ۳۷
- ۴-۵-۲ تعیین MIC و MBC به روش میکروبراث دیلوشن ۳۸
- ۶-۲ مطالعات فتوکرومیک ۴۰
- تحلیل و بررسی نتایج ۴۱

۴۱	۱-۳ شناسایی مزو-۲،۱-دی فنیل-۲،۱-اتیلن دی آمین.....
۴۲	۲-۳ شناسایی ترکیبات سنتز شده.....
۴۲	۱-۲-۳ شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^3
۴۴	۲-۲-۳ شناسایی کمپلکس VOL^3
۴۵	۳-۲-۳ شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^4
۴۷	۸-۲-۳ شناسایی کمپلکس VOL^4
۴۸	۹-۲-۳ شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^5
۵۰	۱۰-۲-۳ شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^6
۵۲	۳-۳ نتایج تست‌های ضد میکروبی کمپلکس‌های وانادیوم $VOL^X(X=1-4)$
۵۲	۱-۳-۳ نتایج مطالعات ضد میکروبی کمپلکس VOL^1
۵۳	۲-۳-۳ نتایج مطالعات ضد میکروبی کمپلکس VOL^2
۵۴	۳-۳-۳ نتایج مطالعات ضد میکروبی کمپلکس VOL^3
۵۶	۴-۳-۳ نتایج مطالعات ضد میکروبی کمپلکس VOL^4
۵۸	۴-۳ بررسی نتایج ضد میکروبی کمپلکس‌های وانادیوم $VOL^X(X=1-4)$
۶۲	۵-۳ بررسی ویژگی فوتوکرومیک لیگاند H_2L^4
۶۳	۶-۳ بررسی ساختارهای بلوری.....
۶۳	۱-۶-۳ بررسی ساختار بلوری لیگاند H_2L^4
۶۴	۷-۳ پیشنهادهایی برای آینده.....
۶۵	ضمایم.....
۶۵	مقدمه.....
۸۶	مراجع:.....

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ واکنش تراکمی باز شیف ۱
- شکل ۲-۱ نمونه‌هایی از لیگاندهای باز شیف از نوع N_2O_2 ۲
- شکل ۳-۱ نمودار pourbaix برای وانادیوم در آب در دمای $25^\circ C$ ۴
- شکل ۵-۱ مکانیزم اکسیداسیون یون برمید توسط آنزیم برم پراکسیداز بر پایه وانادیوم ۶
- شکل ۶-۱ کمپلکس‌های باز شیف وانادیوم (a) فرم پلیمری (b) فرم مونومری ۷
- شکل ۷-۱ کمپلکس‌های باز شیف از وانادیوم (V) ۹
- شکل ۸-۱ برخی بازهای شیف که دارای گروه ۲ و ۴-دی‌کلرو-۵-فلور فنیل ۱۰
- شکل ۹-۱ ساختار مولکولی فلوکونازول ۱۰
- شکل ۱۰-۱ ساختار بلوری کمپلکس BMOV به عنوان داروی ضد دیابت ۱۱
- شکل ۱-۲ قطر هاله مربوط به VOL^1 بر روی باکتری سودوموناس آئروژینوزا ۳۸
- شکل ۲-۲ رقیق سازی کمپلکس‌ها VOL^X ($X=1-4$) در میکروپلیت ۳۹
- شکل ۳-۲ حالت‌های مختلف پلیت‌ها در تست میکروبراث دایلوژن ۳۹
- شکل ۳-۲ تغییر رنگ لیگاند H_2L^4 در اثر تابش نور ۳۶۵ نانومتر ۴۰
- شکل ۱-۳ روش سنتز مزو-۲،۱-دی‌فنیل-۲،۱-اتیلن دی‌آمین ۴۱
- شکل ۲-۳ سنتز باز شیف H_2L^3 ۴۳
- شکل ۳-۳ نمایش انواع پروتون‌های لیگاند H_2L^3 ۴۴
- شکل ۴-۳ روش سنتز کمپلکس VOL^3 ۴۵
- شکل ۵-۳ سنتز باز شیف H_2L^4 ۴۶
- شکل ۶-۳ نمایش انواع پروتون‌های لیگاند H_2L^4 ۴۷
- شکل ۷-۳ روش سنتز کمپلکس VOL^4 ۴۸
- شکل ۸-۳ سنتز باز شیف H_2L^5 ۴۹
- شکل ۹-۳ نمایش انواع پروتون‌های لیگاند H_2L^5 ۵۰
- شکل ۱۰-۳ سنتز باز شیف H_2L^6 ۵۰
- شکل ۱۱-۳ نمایش انواع پروتون‌های لیگاند H_2L^6 ۵۱
- شکل ۱۲-۳ نمودار قطر هاله بازدارندگی کمپلکس VOL^1 ۵۲

۵۳	شکل ۳-۱۳ نمودار مقادیر MIC و MBC کمپلکس VOL^1
۵۴	شکل ۳-۱۴ نمودار قطر هاله بازدارندگی کمپلکس VOL^2
۵۴	شکل ۳-۱۵ نمودار مقادیر MIC و MBC کمپلکس VOL^2
۵۵	شکل ۳-۱۶ نمودار قطر هاله بازدارندگی کمپلکس VOL^3
۵۵	شکل ۳-۱۷ نمودار مقادیر MIC و MBC کمپلکس VOL^3
۵۶	شکل ۳-۱۸ نمودار قطر هاله بازدارندگی کمپلکس VOL^4
۵۷	شکل ۳-۱۹ نمودار مقادیر MIC و MBC کمپلکس VOL^4
۵۹	شکل ۳-۲۰ نمودار مقادیر MIC باکتری‌ها به تفکیک کمپلکس‌ها.....
۵۹	شکل ۳-۲۱ نمودار مقادیر MIC کمپلکس‌ها به تفکیک باکتری‌ها.....
۶۰	شکل ۳-۲۲ نمودار مقادیر MBC باکتری‌ها به تفکیک کمپلکس‌ها.....
۶۰	شکل ۳-۲۳ نمودار مقادیر MBC کمپلکس‌ها به تفکیک باکتری‌ها.....
۶۱	شکل ۳-۲۴ نمودار مقادیر هاله عدم رشد (بازدارندگی) باکتری‌ها به تفکیک کمپلکس‌ها.....
۶۱	شکل ۳-۲۵ نمودار مقادیر هاله عدم رشد (بازدارندگی) کمپلکس‌ها به تفکیک باکتری‌ها.....
۶۲	شکل ۳-۲۶ تانومری انول-کتو لیگاند H_2L^4 در اثر نور uv.....
۶۳	شکل ۳-۲۷ ساختار بلوری لیگاند H_2L^4
۶۶	شکل ۴-۱ طیف FT-IR مزو-۲،۱-دی فنیل-۲،۱-اتیلن دی‌آمین.....
۶۶	شکل ۴-۲ طیف FT-IR لیگاند H_2L^3
۶۷	شکل ۴-۳ طیف FT-IR کمپلکس VOL^3
۶۷	شکل ۴-۴ طیف 1H -NMR لیگاند H_2L^3 در $CDCl_3$
۶۸	شکل ۴-۵ طیف گسترده‌ی 1H -NMR لیگاند H_2L^3
۶۸	شکل ۴-۶ طیف گسترده‌ی 1H -NMR لیگاند H_2L^3 (ناحیه آروماتیک).....
۶۹	شکل ۴-۷ طیف UV-Vis لیگاند H_2L^3 با غلظت 10^{-4} mol/L در حلال دی کلرومتان.....
۶۹	شکل ۴-۸ طیف UV-Vis کمپلکس VOL^3 با غلظت 10^{-4} mol/L در حلال دی کلرومتان.....
۷۰	شکل ۴-۹ جذب مربوط به انتقال d-d کمپلکس VOL^3 با غلظت 10^{-3} mol/L در حلال دی کلرومتان.....
۷۰	شکل ۴-۱۰ طیف FT-IR لیگاند H_2L^4
۷۱	شکل ۴-۱۱ طیف FT-IR کمپلکس VOL^4

۷۱ شکل ۱۲-۴ طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند H_2L^4 در $\text{DMSO}/\text{CDCl}_3$
۷۲ شکل ۱۳-۴ طیف گسترده $^1\text{H-NMR}$ لیگاند H_2L^4
۷۲ شکل ۱۴-۴ طیف گسترده $^1\text{H-NMR}$ لیگاند H_2L^3 (ناحیه آروماتیک)
۷۳ شکل ۱۵-۴ طیف UV-Vis لیگاند H_2L^4 با غلظت 10^{-4} mol/L در حلال دی کلرومتان
۷۳ شکل ۱۶-۴ طیف UV-Vis کمپلکس VOL^4 با غلظت 10^{-4} mol/L در حلال دی کلرومتان
۷۳ شکل ۱۷-۴ جذب مربوط به انتقال d-d کمپلکس VOL^4 با غلظت 10^{-3} mol/L در حلال دی کلرومتان
۷۴ شکل ۱۸-۴ طیف FT-IR لیگاند H_2L^5
۷۴ شکل ۱۹-۴ طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند H_2L^5 در DMSO
۷۵ شکل ۲۰-۴ طیف گسترده $^1\text{H-NMR}$ لیگاند H_2L^5
۷۵ شکل ۲۱-۴ طیف UV-Vis لیگاند H_2L^5 با غلظت 10^{-4} mol/L در حلال دی کلرومتان
۷۶ شکل ۲۲-۴ طیف FT-IR لیگاند H_2L^6
۷۶ شکل ۲۳-۴ طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند H_2L^6 در DMSO
۷۷ شکل ۲۴-۴ طیف گسترده $^1\text{H-NMR}$ لیگاند H_2L^6
۷۷ شکل ۲۵-۴ طیف UV-Vis لیگاند H_2L^6 با غلظت 10^{-4} mol/L در حلال دی کلرومتان
 شکل ۲۶-۴ طیف UV-Vis لیگاند H_2L^4 با غلظت 10^{-4} mol/L در حلال دی کلرومتان بعد از تابش نور nm
۷۸ ۳۶۵
 شکل ۲۷-۴ طیف UV-Vis لیگاند H_2L^4 با غلظت 10^{-4} mol/L در حلال استونیتریل بعد از تابش نور nm
۷۸ ۳۶۵

فهرست جدول‌ها

۳۲	جدول ۱-۲ تهیه‌ی لیگاندهای $H_2L^X (X=1-6)$
۳۵	جدول ۲-۲ تهیه‌ی کمپلکس‌های $VOL^X (X=1-4)$
۴۲	جدول ۱-۳ نتایج طیف FT-IR مربوط به مزو-۲،۱- دی‌فنیل-۲،۱- اتیلن دی‌آمین.....
۴۳	جدول ۲-۳ نتایج FT-IR لیگاند H_2L^3
۴۴	جدول ۳-۳ نتایج طیف ^1H-NMR لیگاند H_2L^3
۴۵	جدول ۴-۳ نتایج طیف FT-IR کمپلکس VOL^3
۴۶	جدول ۵-۳ نتایج FT-IR لیگاند H_2L^4
۴۷	جدول ۶-۳ نتایج طیف ^1H-NMR لیگاند H_2L^4
۴۸	جدول ۷-۳ نتایج طیف FT-IR کمپلکس VOL^4
۴۹	جدول ۸-۳ نتایج FT-IR لیگاند H_2L^5
۵۰	جدول ۹-۳ نتایج طیف ^1H-NMR لیگاند H_2L^5
۵۱	جدول ۱۰-۳ نتایج FT-IR لیگاند H_2L^6
۵۱	جدول ۱۱-۳ نتایج طیف ^1H-NMR لیگاند H_2L^6
۵۲	جدول ۱۲-۳ نتایج تست‌های ضد میکروبی مربوط به کمپلکس VOL^1
۵۳	جدول ۱۳-۳ نتایج تست‌های ضد میکروبی مربوط به کمپلکس VOL^2
۵۴	جدول ۱۴-۳ نتایج تست‌های ضد میکروبی مربوط به کمپلکس VOL^3
۵۶	جدول ۱۵-۳ نتایج تست‌های ضد میکروبی مربوط به کمپلکس VOL^4
۵۷	جدول ۱۶-۳ مقادیر MIC و MBC تمام کمپلکس‌ها به همراه داروی استاندارد به روش میکروبراث دایلوژن.....
۵۸	جدول ۱۷-۳ مقادیر قطر هاله بر حسب میلی‌متر به روش نفوذ دیسک.....
۷۹	جدول ۱-۴ داده‌های کامل کریستالوگرافی بلورنگاری و پالایش مربوط به ترکیب H_2L^4
۸۰	جدول ۲-۴ همترازهای نهایی و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی اکیوالانی اتم‌های غیر هیدروژن مربوط به H_2L^4
۸۱	جدول ۳-۴ موقعیت اتم‌های هیدروژن و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی مربوط به H_2L^4
۸۱	جدول ۴-۴ پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به ترکیب H_2L^4

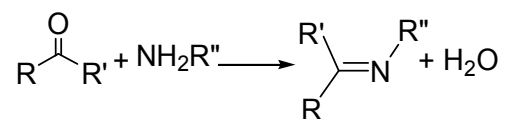
۸۲	جدول ۴-۵ طول پیوند مربوط به ترکیب H_2L^4
۸۳	جدول ۴-۶ زاویه‌ی پیش‌ش مربوط به H_2L^4
۸۴	جدول ۴-۷ زاویه‌ی پیش‌جیدگی مربوط به H_2L^4

فصل اول

مقدمه و مروری بر منابع

۱-۱ معرفی لیگاند باز شیف و روش‌های سنتز

از تراکم آمین‌های نوع اول با آلدهیدها یا کتون‌ها، فرآورده‌هایی با عنوان ایمین^۱ بدست می‌آیند که دارای پیوند دوگانه میان کربن و نیتروژن ($C=N$) می‌باشند. نخستین بار در قرن ۱۹ سنتز ایمین‌ها توسط هوگو شیف^۲ گزارش شد، این ترکیبات را به افتخار کاشف آنها باز شیف می‌نامند.



شکل ۱-۱ واکنش تراکمی باز شیف

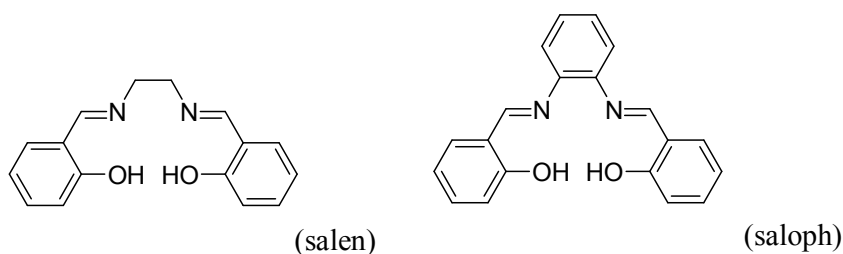
^۱ Imine

^۲ Hugo Schiff

سنتز کلاسیک گزارش شده توسط شیف شامل تراکم ترکیب کربونیل با آمین تحت بازروانی آزنوتروپیک می‌باشد. در دهه‌ی ۱۹۹۰ سنتز با استفاده از حلال‌های نم زدا مانند: تترا متیل اورتو سیلیکات یا تری متیل اورتو فرمات برای حذف آب توسعه داده شد [۱] و در سال ۲۰۰۴ چک رابرتی^۱ و همکارانش نشان دادند که بازده این روش وابسته به شدت الکتروفیلی ترکیبات کربونیل و قدرت نوکلئوفیلی آمین می‌باشد [۲]. برای سنتز بازهای شیف در ۱۲ سال گذشته تعدادی خلاقیت و نوآوری و تکنیک‌های جدید گزارش شده است، از جمله می‌توان به سنتز بدون حلال، تحت تابش ماکروویو، حالت جامد، سوسپانسیون محیط آبی، غربال مولکولی، تحت تابش مادون قرمز و تحت تابش فراصوت اشاره کرد. در میان این نوآوری‌ها، سنتز تحت تابش مایکروویو با توجه به سادگی و کارایی آن گسترش بیشتری یافته است [۱].

۲-۱ اهمیت و کاربرد بازهای شیف

برای بازهای شیف به عنوان لیگاندهایی که قادر به تشکیل کمپلکس‌های پایدار با بسیاری از یون‌های فلزی-اند، کاربردهای فراوانی گزارش شده است [۳]. در شکل ۲-۱ نمونه‌هایی از لیگاندهای باز شیف از نوع N_2O_2 نشان داده شده است. بازهای شیف از معدود ترکیبات آلی‌اند که در زمینه‌های مختلف از آنها به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود. از آن جمله می‌توان به رنگدانه و رنگ، کاتالیزور، واسطه در سنتز آلی، و به عنوان تثبیت کننده‌های پلیمری اشاره کرد [۴]. بازهای شیف همچنین طیف گسترده‌ای از فعالیت‌های بیولوژیکی را نشان داده‌اند که از آن جمله می‌توان به خواص ضد قارچ، ضد باکتری، ضد مالاریا، ضد التهاب، ضد ویروسی، و خواص تب بر [۵و۴] ضد کرم و ضد تومور [۶-۸] همچنین تقلیدکننده انسولین در درمان دیابت اشاره کرد [۹]. همچنین گزارش‌هایی در مورد استخراج و اندازه‌گیری یون‌های فلزات سنگین موجود در نمونه‌های حقیقی توسط لیگاندهای باز شیف ارائه شده است [۱۰].



شکل ۲-۱ نمونه‌هایی از لیگاندهای باز شیف از نوع N_2O_2

¹ Chakraborti

۳-۱ وانادیوم

۱-۳-۱ تاریخچه

اولین بار در سال ۱۸۰۱ یک معدن شناس به نام دلریو^۱ وانادیوم را در معادن سرب مکزیک کشف و آن را اریترونیوم^۲ نامید. دلریو این ترکیب را به دانشگاه‌های اروپا فرستاد تا کشف وی را تایید کنند اما آنها نتیجه گرفتند که این عنصر، همان کروم ناخالص است. در سال ۱۸۳۱ سفستروم^۳ وانادیوم را هنگام کار در معادن آهن کشف و به دلیل زیبایی رنگ‌های ترکیبات وانادیوم این عنصر را به خاطر الهه زیبایی اسکاندیناوی، وانادیس^۴ نام‌گذاری کرد [۱۱]. جداسازی فلز وانادیوم دشوار است. در سال ۱۸۳۱، برزیلیوس^۵ تولید وانادیوم فلزی را گزارش کرد، اما هنری انفیلد^۶ در ملاقات با برزیلیوس نشان داد که وی وانادیوم نیتريد (VN) تولید کرده است. در نهایت این فلز در سال ۱۸۶۷ با کاهش وانادیوم (II) کلرید (VCl₂) توسط هیدروژن تولید شد [۱۲]. در سال ۱۹۲۷ وانادیوم خالص با کاهش پنتاکسید وانادیوم به وسیله کلسیم تولید شد [۱۳]. اولین مقیاس بزرگ صنعتی استفاده از وانادیوم، در فولاد شاسی ماشین‌های فورد^۷ مدل T پیدا شد. وانادیوم موجب کاهش وزن فولاد شده، در حالی که به طور همزمان سبب افزایش استحکام کششی شود [۱۴].

وانادیوم فلزی در طبیعت وجود ندارد اما ترکیبات آن در ۶۵ کانی مختلف یافت می‌شود. مهمترین منابع این فلز پاترونیت^۸ (VS₄)، وانادینیت^۹ [Pb₅(VO₄)₃Cl]، و کارنوتیت^{۱۰} [K₂(UO₂)₂(VO₄)₂.3H₂O] و تولیدکنندگان اصلی وانادیوم کشورهای افریقای جنوبی، چین و روسیه اند [۱۵].

۲-۳-۱ ایزوتوپ‌ها و حالت‌های اکسایش

وانادیوم (با عدد اتمی ۲۳) فلزی به رنگ نقره‌ای خاکستری است و ساختار بلوری مکعبی مرکز پر دارد. وانادیوم طبیعی از یک ایزوتوپ پایدار ^{۵۱}V و یک ایزوتوپ رادیواکتیو ^{۵۰}V تشکیل شده است. ایزوتوپ رادیواکتیو دارای عمر ۱۰^{۱۷} × ۱/۵ سال و ۰٫۲۵٪ فراوانی طبیعی است. ایزوتوپ ^{۵۱}V دارای

¹ Andres Manuel del Rio

² Erythronium

³ Sefstrom

⁴ Vanadis

⁵ Berzelius

⁶ Henry Enfield

⁷ Ford

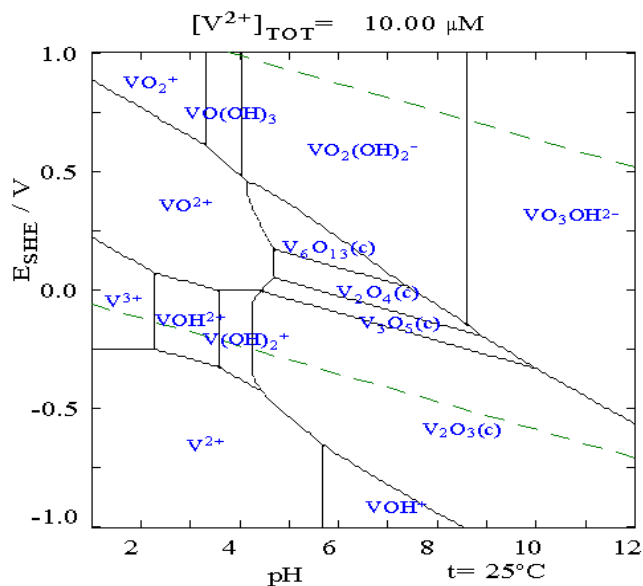
⁸ Patronite

⁹ Vanadinite

¹⁰ Carnotite

اسپین اتمی $2/7$ است که برای طیف سنجی NMR مفید است. برای وانادیوم 24 رادیو ایزوتوپ مصنوعی با اعداد جرمی $40-65$ شناخته شده است، که ایزوتوپ ^{48}V با نیمه عمر 330 روز و ایزوتوپ ^{51}V با نیمه عمر 16 روز پایدارترین این ایزوتوپها می باشند. نیمه عمر تمام ایزوتوپهای رادیو اکتیو باقیمانده، کوتاهتر از یک ساعت و اکثر آنها زیر 10 ثانیه است [۱۶]. آرایش الکترونی وانادیوم در حالت پایه $3d^34s^2$ است بنابراین ماکزیمم حالت اکسایش آن $+5$ و مربوط به آرایش d^0 است. ترکیبات با این عدد اکسایش به طور طبیعی دیامغناطیس و اغلب بی رنگ هستند [۱۷].

وانادیوم دارای هشت حالت اکسایش (-3 تا $+5$ بجز -2) است. با توجه به در دسترس بودن چهار حالت اکسیداسیون نزدیک بهم $2-5$ از لحاظ شیمی قابل توجه است و ترکیبات وانادیوم (II) عامل کاهنده و ترکیبات وانادیوم (V) عامل اکسید کننده هستند. ترکیبات وانادیوم با اعداد اکسایش $+4$ ، $+3$ و $+2$ معمولاً رنگی و پارامغناطیس می باشند، در محلولهای آبی VO_2^+ (aq) به رنگ بنفش یاسی، V^{3+} (aq) به رنگ سبز، VO_2^+ (aq) به رنگ آبی و در pH بالا VO_4^{2-} به رنگ زرد می باشد. شکل ۱-۳ نمودار پورباکس^۱ برای وانادیوم در آب در دمای 25°C نشان می دهد.



شکل ۱-۳ نمودار pourbaix برای وانادیوم در آب در دمای 25°C

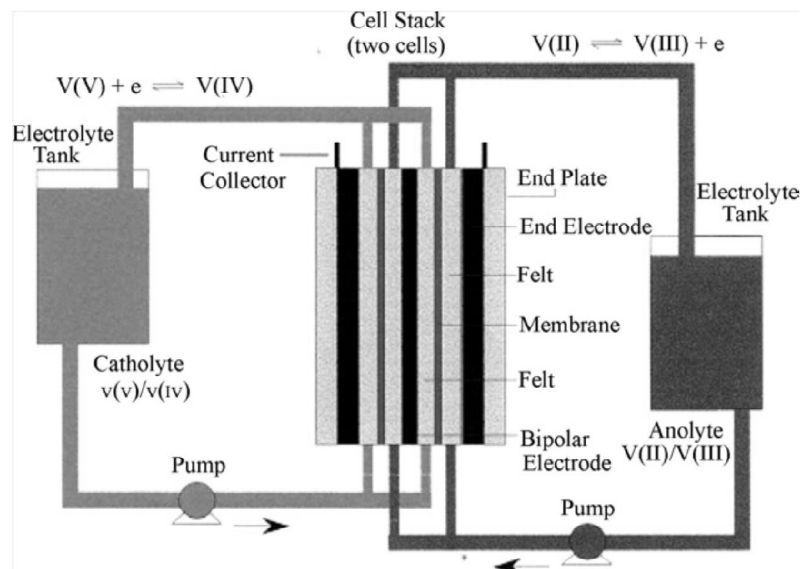
۳-۳-۱ کاربردهای صنعتی وانادیوم

مهمترین ترکیب تجاری وانادیوم، وانادیوم پنتاکسید است که به عنوان کاتالیزور تولید اسید سولفوریک استفاده می شود [۱۸]. با توجه به اینکه وانادیوم ($+5$) اسید لوویس قوی بوده و توانایی فعال-

^۱ pourbaix

سازی معرف‌های اکسیدکننده را داراست لذا ترکیبات آن در بسیاری از واکنش‌های اکسایش و کاهش نقش کاتالیزوری دارند[۱۹]. به عنوان مثال برای تولید صنعتی سولفوریک اسید و به ویژه در اکسایش SO_2 به SO_3 از پنتاکسید وانادیوم به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود. در این واکنش اکسایش کاهش، گوگرد از (+۴) به (+۶) اکسیده و وانادیوم از (+۵) به (+۳) کاهش می‌یابد[۲۰].

باتری‌های اکسایش-کاهش وانادیوم (VRB)^۱ تنها باتری‌های اکسایش-کاهش‌اند، که با استفاده هم‌زمان از یون‌های فلزی در هر دو نیم سلول، سبب حذف آلودگی الکترولیت شده‌اند. در حال حاضر تکنولوژی باتری‌های اکسایش کاهش وانادیوم (VRB) آماده‌ی استفاده در برنامه‌های کاربردی مانند تامین برق اضطراری سیستم‌ها، ذخیره سازی انرژی تجدید پذیر و همچنین استفاده در وسایل نقلیه‌ی الکتریکی می‌باشد[۲۱].



شکل ۴-۱ طرح کلی باتری‌های اکسایش کاهش وانادیوم

۴-۱ وانادیوم در ارگانسیم‌های زنده

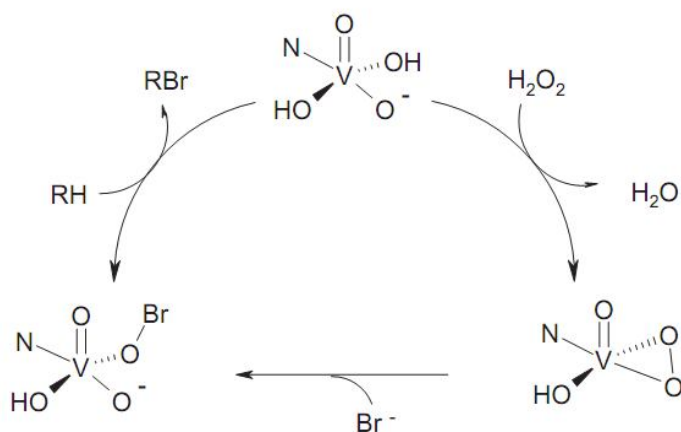
وانادیوم یک عنصر فراگیر در سیستم‌های بیولوژیکی است که به طور گسترده‌ای در مواد غذایی وجود دارد. با افزایش وانادیوم مصرفی در مواد غذایی، وانادیوم در بافت‌های بدن مانند کبد، کلیه‌ها و استخوان‌ها تجمع می‌کند[۲۲]. وانادیوم در آب دریا، آب شیرین و در خاک به دو صورت وانادات (V) و وانادیوم (IV)

¹ Vanadium redox battery

وجود دارد [۲۳]، و از این رو وانادیوم برای ارگانسیم‌های زنده بویژه در محیط‌های دریایی کاملاً در دسترس است.

از نقش‌های وانادیوم در شیمی آنزیمی و دارویی می‌توان به فعالیت آن در متالوآنزیم‌هایی نظیر وانادیوم هالوپراکسیدازها (VHalPO)، نیتروژنازاها [۲۴، ۲۵]، داروهای ضد سل، ضد باکتری و ضد انگل [۲۶] و همچنین تقلیدکننده انسولین در درمان دیابت اشاره کرد [۲۷].

وانادیوم برمواکسیدازها (VBrPO) جدا شده از جلبک‌های قرمز و قهوه‌ای نمونه‌هایی از آنزیم‌های بر پایه وانادیوم برای اکسیداسیون یون‌های برمید بوسیله پراکسید هیدروژن می‌باشند که نقش اساسی در زیست- سنتز ترکیبات طبیعی برم‌دار ایفا می‌کنند، مکانیزم اکسیداسیون یون برمید توسط آنزیم برمواکسیداز بر پایه وانادیوم در شکل ۵-۱ آمده است [۲۸].



شکل ۵-۱ مکانیزم اکسیداسیون یون برمید توسط آنزیم برمواکسیداز بر پایه وانادیوم

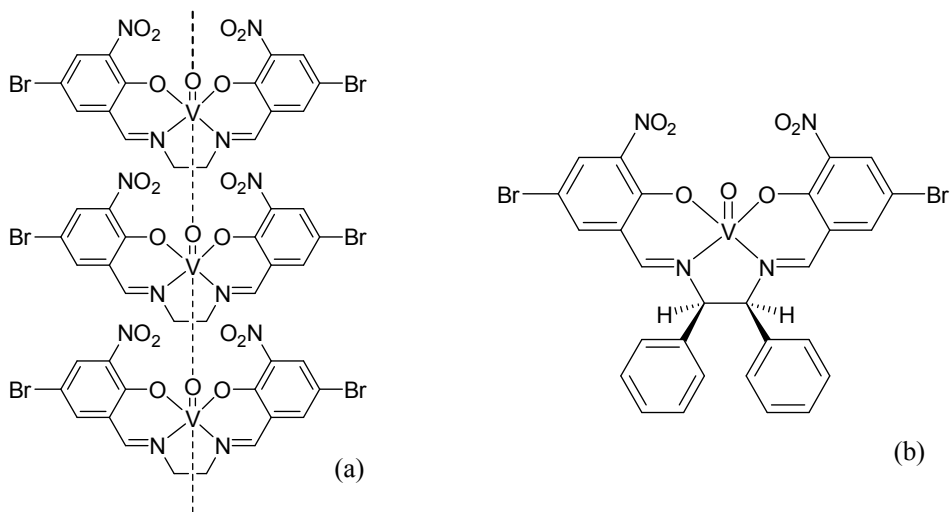
در ارگانسیم‌های زنده وانادیوم در حالت‌های اکسیداسیون ۳+ (V^{3+} هیدراته)، ۴+ (به فرم V^{4+} یا ترکیبات کئوردینه شده VO^{2+}) و ۵+ (H_2VO_4 تحت شرایط فیزیولوژیکی معمولی) یافت می‌شود. برخی از باکتری‌های تثبیت کننده نیتروژن از جمله ازوتوباکتر^۱، وانادیوم را به صورت کوفاکتور $[Fe_7VS_9]$ برای احیا N_2 به NH_3 استفاده می‌کنند. مطالعات انجام شده روی این واکنش نشان می‌دهد که حالت اکسیداسیون وانادیوم بین ۲+ و ۴+ تغییر می‌کند [۲۹].

۵-۱ رفتار مکانوشیمیایی در کمپلکس‌های باز شیف وانادیوم

کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه وانادیوم (IV) به دو صورت مونومری و پلیمری با زنجیره‌های $[...V=O...V=O...V=O...]$ تشکیل می‌شوند. ساختار مونومری اغلب سبز رنگ بوده و دارای ساختار

^۱ Azoto Bacter

هرم مربع القاعده است در صورتی که ساختار پلیمری نارنجی رنگ بوده و دارای ساختار هشت وجهی انحراف یافته است [۲۷]. داده‌های طیف بینی زیر قرمز این کمپلکس‌ها ارتعاشات $V=O$ را در محدوده cm^{-1} ۹۶۰-۹۹۰ برای فرم مونومری و در محدوده cm^{-1} ۸۵۰-۸۸۰ برای فرم پلیمری نشان می‌دهد.



شکل ۱-۶ کمپلکس‌های باز شیف وانادیوم (a) فرم پلیمری (b) فرم مونومری

پتانسیل شیمیایی مراکز وانادیوم و شرایط الکترونی لیگاند در تشکیل این فرم‌ها موثر است. به عنوان مثال لیگاندهای سالنی که در موقعیت ۵ قسمت سالیسیل‌آلدهیدی گروه‌های الکترون کشنده نیترو دارند کمپلکس‌های وانادیوم پلیمری ایجاد می‌کنند. عواملی مانند سایش و حلال‌هایی مانند DMF، کلروفرم و استونیتریل سبب تبدیل دو فرم پلیمری و مونومری به یکدیگر می‌شوند [۳۰].

ناکاجیما^۱ و همکارانش تبدیل فرم‌های پلیمری و مونومری یک کمپلکس باز شیف وانادیوم (IV) را در اثر سایش گزارش کرده‌اند [۳۱]. به این تبدیل که در اثر سایش انجام می‌شود، رفتار مکانوشیمیایی گفته می‌شود [۳۲].

^۱ Nakajima

۶-۱ کاربردهای بیولوژیکی بازهای شیف

۱-۶-۱ فعالیت‌های ضد باکتری

افزایش در میزان مرگ و میر بیماران عفونی، مربوط به مقاومت باکتری‌ها در برابر آنتی‌بیوتیک‌ها می‌باشد. از این رو توسعه‌ی عوامل ضد باکتری جدید با مکانیزم عمل موثرتر، قطعاً یک نیاز فوری در پزشکی است. بازهای شیف از نقطه نظر فعالیت‌های ضد باکتری امیدوار کننده‌اند [۱]. برای مثال باز شیف مشتق شده از ایندولین ۲،۳-دی‌اون^۱ و ۲-آمینو بنزوئیک اسید و همچنین کمپلکس آن با قلع، از خود فعالیت ضد باکتری علیه استافیلوکوکوس اروئوس^۲ نشان داده‌اند. نتایج نشان داده‌اند که هر چند این ترکیبات دارای فعالیت ضد باکتریایی می‌باشند اما در مقایسه با داروی استاندارد (ایمپینم^۳) فعالیت آنها کمتر بوده است [۳۸]. از سایر مولکول‌های با منشأ طبیعی یا غیر طبیعی، که پتانسیل لازم برای سنتز بازهای شیف و فعالیت‌ها ضد باکتری را دارند می‌توان به اسیدهای آمینه، کومارین‌ها، سولفونامیدها، آمینوتیازول‌ها، برموکومارین‌ها، اترهای تاج‌دار و ۲-آمینوفنل اشاره کرد [۱].

در سال ۲۰۱۱ دژش^۴ و همکارانش کمپلکس‌های باز شیف از وانادیوم (V) (شکل ۱-۷) را سنتز، شناسایی و مورد مطالعات ضد باکتری قرار داده‌اند. این ترکیبات سنتز شده اثرات ضد باکتری بالقوه‌ای در برابر تمام پاتوژن‌های^۵ آزمایش شده (اشرشیاکلی^۶، باسیلوس^۷، پروتئوس^۸ و کلبسیلا^۹) از خود نشان داده‌اند، و در برخی موارد آنها مقادیر^{۱۰} MIC کمتر از دارو استاندارد را نشان دادند. مطالعات بالینی نشان داده‌اند که امکان تبدیل این ترکیبات به دارو نیز وجود دارد [۳۹].

¹ Indoline-2, 3-dione

² Staphylococcus aureus

³ Imipenem

⁴ Dash

⁵ pathogen

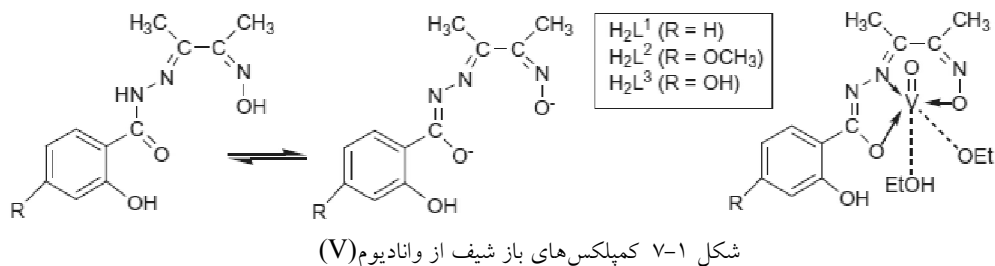
⁶ E. coli

⁷ Bacillus

⁸ Proteus

⁹ Klebsiella

¹⁰ Minimum Inhibitory Concentration



۱-۶-۲ فعالیت‌های ضد قارچ

عفونت‌های قارچی معمولاً به بافت‌های سطحی محدود نمی‌شوند و افزایش قابل توجهی از تهدید سیستمیک عفونت‌های قارچی در زندگی گزارش شده است. دلیل اساسی برای افزایش تعداد بیماران در معرض خطر شامل افراد مسن، عمل‌های جراحی بزرگ، درمان‌های سرکوب کننده سیستم ایمنی، سندرم نقص ایمنی اکتسابی^۱ (AIDS)، درمان سرطان و پیوند سلول‌های بنیادی خون‌ساز می‌باشد. بشر ناگذیر به جستجو و توسعه عوامل ضد قارچ موثرتر می‌باشد. برخی از بازهای شیف شناخته شده فعالیت ضد قارچی امیدوار کننده‌ای نیز از خود به نمایش گذاشته‌اند.

بازهای شیف که دارای گروه ۲،۴-دی‌کلرو-۵-فلور فنیل هستند مانند ترکیبات ۱-۵ (شکل ۱-۸) به منظور مهار رشد گونه‌های بالینی قارچ مانند *آسپرژیلوس فومیگاتوس*^۲، *آسپرژیلوس فلاووس*^۳، *ترایکوفایتون منتاگروفایتیس*^۴ و *پنی سیلیوم مارنفتی*^۵ مورد بررسی قرار گرفته‌اند. مقدار MIC برای این ترکیبات در محدوده ۱۲/۳-۶/۳ $\mu\text{g/mL}$ بوده، که این نشان می‌دهد که این ترکیبات همانند فلوکونازول^۶ عامل ضد قارچ قوی محسوب می‌شوند [۱].

¹ Acquired Immuno Deficiency Syndrome

² *Aspergillus fumigatus*

³ *Aspergillus flavus*

⁴ *Trichophyton mentagrophytes*

⁵ *Penicillium marneffei*

⁶ Fluconazole