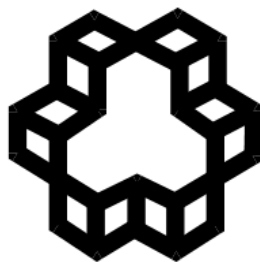


صلى الله عليه وسلم



دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده علوم

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
در رشته شیمی گرایش معدنی

سنتز و شناسایی کمپلکس های بیس (پیریدیل

استخلاف دار) قلع

استاد راهنما:

دکتر بدری زمان مومنی

نگارش:

مژگان قارائی

شهریور ۱۳۹۱

چکیده

از واکنش دی و تری ارگانو هالیدهای قلع SnPh_3Cl و SnPh_2Cl_2 با لیگاند ۱،۵-بیس-(۲-پیریدیل)-پنتان-۵،۳،۱-تری-آن (Htrione) به ترتیب کمپلکس‌های $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\mu\text{-trione})\text{SnPh}_3\text{Cl}]\cdot\text{Htrione}$ و $[\text{Ph}_2\text{ClSn}(\mu\text{-trione})\text{SnPh}_2\text{Cl}_2]\cdot\text{Htrione}$ تشکیل شدند. این کمپلکس‌ها با روش‌های مادون قرمز و UV-vis شناسایی شدند. همچنین طیف NMR (^1H , ^{119}Sn , DEPT, HMQC) ترکیب‌ها فراهم شد.

از واکنش SnPh_2Cl_2 با لیگاند تریپیریدینی ۴-کلرو-۲،۲،۶،۶-تریپیریدین (tpyCl) کمپلکس $[\text{Sn}(\text{tpyCl})\text{Ph}_2\text{Cl}]\text{Cl}$ به دست آمد. این کمپلکس با روش‌های طیف‌سنجی ^{119}Sn NMR، ^1H NMR و DEPT و مادون قرمز شناسایی شد.

Abbreviations

bipy	2,2'-bipyridine
DMSO	dimethyl sulfoxide
DMF	dimethyl formamide
L	ligand
Me	methyl
MLCT	metal to ligand charge transfer
NMR	nuclear magnetic resonance
phen	1,10-phenanthroline
R	alkyl
tpy	terpyridine
tpyCl	4'-chloro-2,2':6',2''-terpyridine
tpyOH	4'-hydroxy-2,2':6',2''-terpyridine
trione	1,5-bis(2'-pyridyl)pentane- 1,3,5-trione
THF	tetrahydrofuran
^t bu	<i>tertiary</i> -butyl
UV-Vis	ultra violet visible
X	halide

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱ عنصر قلع..... ۱
- ۲-۱ خصوصیات فیزیکی فلزات قلع..... ۱
- ۳-۱ شیمی معدنی قلع..... ۳
- ۲-۳-۱ شیمی قلع (II)..... ۳
- ۱-۲-۳-۱ محلول شیمیایی از قلع (II)..... ۳
- ۲-۲-۳-۱ ساختار ترکیبات قلع (II)..... ۴
- ۳-۳-۱ شیمی قلع (IV)..... ۴
- ۱-۳-۳-۱ ساختار ترکیبات قلع (IV)..... ۵
- ۴-۳-۱ مخلوط ترکیبات قلع..... ۵
- ۴-۱ ساختار آلی قلع هالیدها..... ۶
- ۵-۱ ایزومرهای سیس و ترانس در برخی از کمپلکس‌های اکتاهدرال دی‌آریل قلع (IV) دی‌کلرید با لیگاندهای دو دندانه..... ۸
- ۶-۱ لیگاندهای π - $2,6,2'$ -تریپیریدین..... ۹
- ۷-۱ کمپلکس‌های بی‌پیریدین و تریپیریدین عناصر گروه (IVB)..... ۱۳
- ۸-۱ واکنش ترکیبات قلع با لیگاندهای پیریدینی..... ۱۵
- ۹-۱ بررسی واکنش کمپلکس π -های قلع (IV) با لیگاندهای تریپیریدیل استخلاف دار..... ۱۷
- ۱-۹-۱ سنتز کمپلکس $[Me_2ClSn(\mu-trione)SnMe_2Cl_2].0.5trione$ ۱۷
- ۲-۹-۱ سنتز کمپلکس $[Sn(tpyCl)Me_2Cl][SnMe_2Cl_3]$ ۱۹
- ۱۰-۱ کاربردها..... ۲۰

- ۲۰.....کاربردهای غیر بیولوژیکی ۱-۱۰-۱
- ۲۰.....کاربردهای بیولوژیکی ۲-۱۰-۱
- ۲۰.....کاربردهای دارویی ۱-۲-۱۰-۱
- ۲۱.....طیف سنجی ترکیبات آلی قلع ۱۱-۱
- ۲۱.....اسپکترسکوپی IR ۱-۱۱-۱
- ۲۲.....اسپکتروسکوپی NMR ۲-۱۱-۱
- ۲۲..... ^1H NMR اسپکتروسکوپی ۱-۲-۱۱-۱
- ۲۳..... ^{13}C NMR اسپکتروسکوپی ۲-۲-۱۱-۱
- ۲۴..... ^{119}Sn NMR اسپکتروسکوپی ۳-۲-۱۱-۱
- ۲۵..... ^2D NMR اساس ۴-۲-۱۱-۱
- ۲۶.....DEPT روش ۵-۲-۱۱-۱

فصل دوم: بخش تجربی

- ۲۷.....ملاحظات کلی ۱-۲
- ۲۷.....حلال ها و واکنشگرها ۲-۲
- ۲۷.....وسایل و دستگاه های مورد استفاده ۳-۲
- ۲۷.....تعیین نقطه ذوب ۱-۳-۲
- ۲۷.....طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ۲-۳-۲
- ۲۸.....طیف سنج IR ۳-۳-۲
- ۲۸.....طیف سنج UV-vis ۴-۳-۲
- ۲۸.....تهیه ۱،۵-بیس-(۲-پیریدیل)-پنتان-۱،۳،۵-تری آن ۴-۲
- ۲۹.....سنتر کمپلکس های قلع ۵-۲
- ۲۹.....سنتر کمپلکس $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\mu\text{-trione})\text{SnPh}_3\text{Cl}]$.Htrion ۵-۲

۶-۲ سنتز کمپلکس $[\text{Ph}_2\text{ClSn}(\mu\text{-trione})\text{SnPh}_2\text{Cl}_2]\cdot\text{Htrione}$ ۲۹.....

۷-۲ سنتز کمپلکس $[\text{SnPh}_2\text{Cl}(\text{tpyCl})]\text{Cl}$ ۲۹.....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۱-۳ تهیه لیگاند ۱،۵- بیس-(۲-پیریدیل)-پنتان-۱،۳،۵- تری آن ۳۰.....

۲-۳ بررسی واکنش کمپلکس های قلع (IV) با لیگاندهای ترپیریدیل استخلافدار ۳۰.....

۱-۲-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[\text{Ph}_3\text{Sn}(\mu\text{-trione})\text{SnPh}_3\text{Cl}]\cdot\text{Htrione}$ ۳۰.....

۲-۲-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[\text{Ph}_2\text{ClSn}(\mu\text{-trione})\text{SnPh}_2\text{Cl}_2]\cdot\text{Htrione}$ ۴۵.....

۳-۲-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[\text{SnPh}_2\text{Cl}(\text{tpyCl})]\text{Cl}$ ۵۱.....

منابع ۶۸.....

فصل اول

مقدمه

۱-۱ عنصر قلع

در حدود ۳۵۰۰ سال قبل از میلاد، مس را با قلع ترکیب کردند که در نتیجه‌ی آن آلیاژی بسیار سخت‌تر و محکم‌تر بدست آمد که این اکتشاف یکی از مهم‌ترین و برجسته‌ترین مرحله‌ی پیشرفت تکنولوژی بشر و ظهور دوره‌ی برنز به‌شمار آمد. قلع، عنصر کمیابی به‌شمار می‌آید در عین حال همیشه یکی از فلزات اصلی محسوب می‌شود [۱].

پیدایش ترکیبات قلع به تاریخچه‌ی مصر بر می‌گردد که سیترات قلع در کارهای رنگرزی استفاده می‌شد. ظهور شیمی مدرن قلع با آزمایشات کلاسیک لیبی‌اوس^۱ در سال ۱۶۰۵ شروع شد که شامل تقطیر مخلوطی از قلع و یا آلیاژ قلع، جیوه است که نهایتاً محصول به صورت بخار مایع ایجاد می‌شود. با این وجود، در حدود ۳۰۰ سال پیش‌تر آزمایشات مشابه گزارش شده‌است. اساساً مطالعات بر روی ترکیبات معدنی قلع از قرن ۱۸ شروع شده‌است. اولین ترکیب آلی قلع، دی‌اتیل دی‌یدید قلع، توسط فرانکلند^۲ در سال ۱۸۴۹ ساخته شد [۱].

۱-۲ خصوصیات فیزیکی فلزات قلع

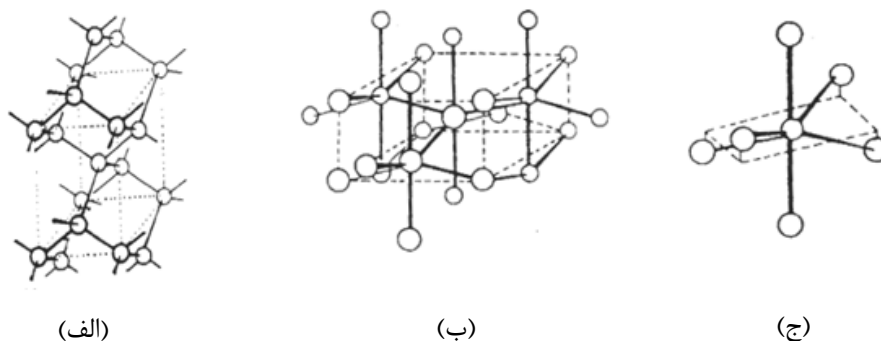
قلع شامل ده ایزوتوپ پایدار است و نیز طول عمر ایزوتوپ‌ها از ۲/۲ دقیقه تا حدود ۱۰^۵ سال متغیر است (جدول ۱-۱). شکل طبیعی این عنصر β یا قلع سفید است اما α یا قلع خاکستری در دمای زیر $13/2^{\circ}\text{C}$ پایداری ترمودینامیکی دارد (شکل ۱-۱).

^۱Libavius
^۲Frankland

	جرم (a.m.u)	فراوانی (%)
^{112}Sn	111.90494	0.95
^{114}Sn	113.90296	0.65
^{115}Sn	114.90353	0.34
^{116}Sn	115.90211	14.24
^{117}Sn	116.90306	7.57
^{118}Sn	117.90179	24.01
^{119}Sn	118.90339	8.58
^{120}Sn	119.90213	32.97
^{122}Sn	121.90341	4.71
^{124}Sn	123.90524	5.98

جدول (۱-۱). ایزوتوپ‌های قلع [۱].

شکل سوم قلع که γ است، در دمای حدود 161°C پایداری دارد که هنوز کاملاً ثابت نشده است. تبدیل شکل β به شکل α به آرامی و در دمای 40°C - صورت می‌گیرد. تبدیلات در قلع خاکستری که در دمای خیلی پایین انجام می‌گیرد برای اولین بار توسط آریستوتل^۱ به نام "آفت قلع" یا "بیماری قلع"^۲ نام گرفت [۱].



شکل (۱-۱). (الف) ساختار قلع- α ، (ب) ساختار قلع- β ، (ج) ساختار تتراهدرال واپیچیده قلع- β [۱].

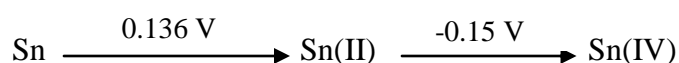
^۱Aristotle

^۲Tin pest or tin disease

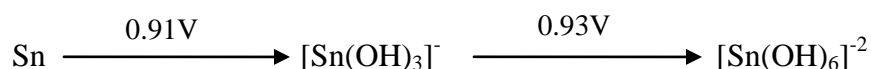
۱-۳-۱ شیمی معدنی قلع

بیشتر ترکیبات قلع در دو حالت اکسیداسیون +۴ و +۲ شناخته شده‌اند. حالت اکسیداسیون +۴، پایداری بیشتری دارد، در حالی که ترکیبات قلع (II) کاهندهای قوی هستند. تغییر پتانسیل اکسیداسیون Sn-Sn(II)-Sn(IV) به صورت زیر است [۲]:

در محلول اسیدی :



در محلول بازی :



این نمودار پتانسیل نشان می‌دهد چرا قلع (IV) در محلول اسیدی می‌تواند به راحتی به فلز قلع کاهش یابد و نیز تبدیل $[\text{Sn(OH)}_3]^-$ به عنصر قلع و $[\text{Sn(OH)}_6]^{2-}$ به قلع (II) را در محلول‌های بازی توجیه می‌کند. شیمی معدنی قلع شامل شیمی قلع (II) و شیمی قلع (IV) و مخلوط تعادلی از ترکیبات قلع است [۲].

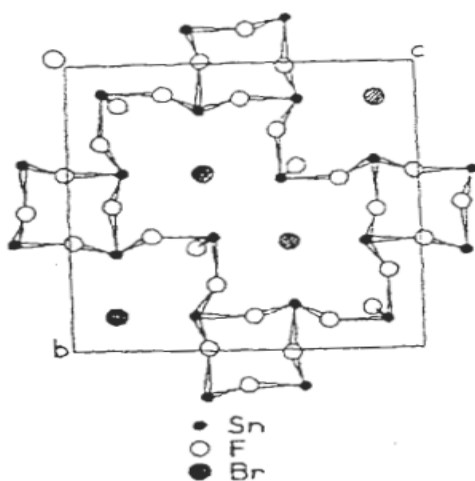
۱-۳-۲ شیمی قلع (II)

۱-۲-۳-۱ محلول شیمیایی از قلع (II)

اکسید قلع (II) در محلول آبی اسیدی و بازی، آمفوتر و نا محلول است. کمپلکس‌های آنیونی یون‌های هرمی متشکل از سه لیگاند $[\text{SnX}_3]^-$ ($\text{X} = \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{HCO}_2^-, \text{CH}_3\text{CO}^-, \text{NCS}^-$) به عنوان گونه‌ی غالب و اصلی در محلول‌های اسیدی محسوب می‌شوند. شماری از ترکیبات قلع (II) در آب محلول هستند. این محلول‌ها مستعد هیدرولیز هستند که به اکسید قلع (II) آبدار و یا به ترکیبات قلع (IV) اکسید می‌شوند [۳].

۱-۳-۲ ساختار ترکیبات قلع (II)

یکی از مهم‌ترین جنبه‌هایی که در شیمی قلع (II) در حدود دو قرن گذشته مورد مطالعه قرار گرفته شده‌است، اثر جفت الکترون‌های ناپیوندی است [۳-۴]. یکی از مثال‌های ساختار ترکیبات قلع (II)، $\text{Sn}_3\text{F}_5\text{Br}$ که در شکل ۱-۲ نشان داده شده‌است به صورت یک هرم سه کوئوردینه‌ای است که به وسیله‌ی اتم‌های پل Br در شبکه قلع (II) فلوئورید نگهداری می‌شوند [۵].

شکل (۱-۲). ساختار $\text{Sn}_3\text{F}_5\text{Br}$ [۵].

۱-۳-۳ شیمی قلع (IV)

اکسید قلع (IV) آمفوتر و انحلال‌پذیر در محلول‌های اسیدی و بازی آبی است. یون‌های اکتاهدرال $[\text{SnX}_6]^{2-}$ گونه‌ی غالب در محلول اسیدی قلع هستند. ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NCO}, \text{NCS}$)

۱-۳-۳-۱ ساختار ترکیبات قلع (IV)

بیشتر ترکیبات قلع (IV) ساختار کوئوردیناسیون تتراهدرال دارند و ساختار هندسی اکتاهدرال در ترکیباتی که بیشتر پیوند یونی دارند دیده می‌شود. اگر چه ساختارهایی با کوئوردیناسیون پنج، هفت و هشت نیز مشاهده شده است. گونه قلع (IV) دارای محدوده‌ی وسیعی از کمپلکس‌های شش کوردینه با لیگاندهای کی‌لیت مثل EDTA، استیل‌استون، سالیسیل‌آلدهید، دی‌تیول و ۸-هیدروکسی کوینولین است.

۱-۳-۴ مخلوط ترکیبات قلع

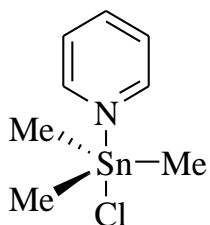
شماری از مخلوط ترکیبات قلع که شامل قلع دو ظرفیتی و هم چهار ظرفیتی است مورد مطالعه قرار گرفته شده است. مهم‌ترین آن Sn_2S_3 است که بلور آن به وسیله‌ی حرارت دادن مخلوط پودری قلع و سولفور در دمای ۹۹۳K در لوله سربی بوجود می‌آید.

مخلوط اکسیدهای فلزی $\text{O}_{7-X-Y} (\text{M}^{\text{IV}}_{2-Y} \text{Sn}^{\text{IV}}_Y)$ (M=Nb, Ta) مثالهایی از ترکیبات Sn(II)-Sn(IV) هستند که محیط اطراف قلع (II) به صورت قلع (II) سولفات است و نیز قلع (IV)، اکتاهدرال است [۶-۷]. در اکثر ساختارهای شناسایی شده از ترکیبات مخلوط، قلع با اتم اکسیژن و فلوئور پیوند برقرار کرده است [۸].

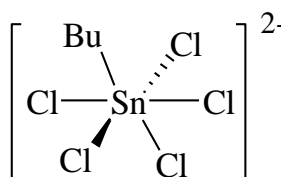
۴-۱ ساختار آلی هالیدهای قلع

ترکیبات ساده تتراآلیکیل و تتراآریل قلع (IV) در شرایط معمول به صورت مونومر تتراهدرال می‌باشند. در مشتقاتی از نوع R_nSnX_{4-n} که در آن $n=1-3$ است که یک گروه الکترون‌کشنده (هالید، کربوکسیلات و ...)، باعث افزایش قدرت اسیدی قلع شده‌است و کمپلکسی با عدد کوئوردیناسیون بالاتر تشکیل می‌گردد.

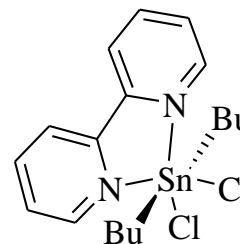
ترکیباتی از نوع R_3SnX ، معمولاً کمپلکس‌های پنج کوئوردینه با فرمول کلی R_3SnXL و ساختار دو هرمی با قاعده‌ی مثلث تشکیل می‌دهند. ترکیبات R_2SnX_2 و $RSnX_3$ معمولاً ترکیبات شش کوئوردینه با فرمول کلی $R_2SnX_2L_2$ و $RSnX_3L_2$ و ساختار اکتاهدرال تشکیل می‌دهند. اولین کمپلکس از این دسته که ساختار آن از طریق پراش اشعه X مشخص شد ترکیب (a) $Me_3SnCl(py)$ است. در زیر نمونه‌هایی از ترکیبات مشابه (b,c) نمایش داده شده‌است (شکل ۳-۱) [۹].



(a)



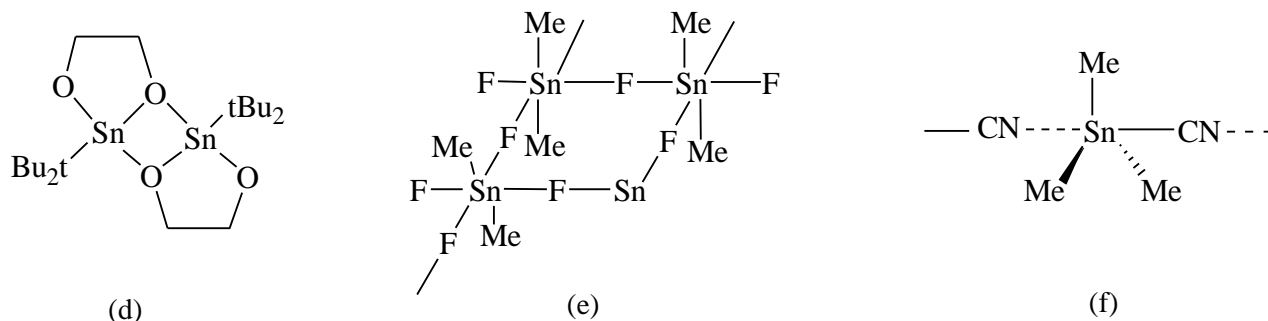
(b)



(c)

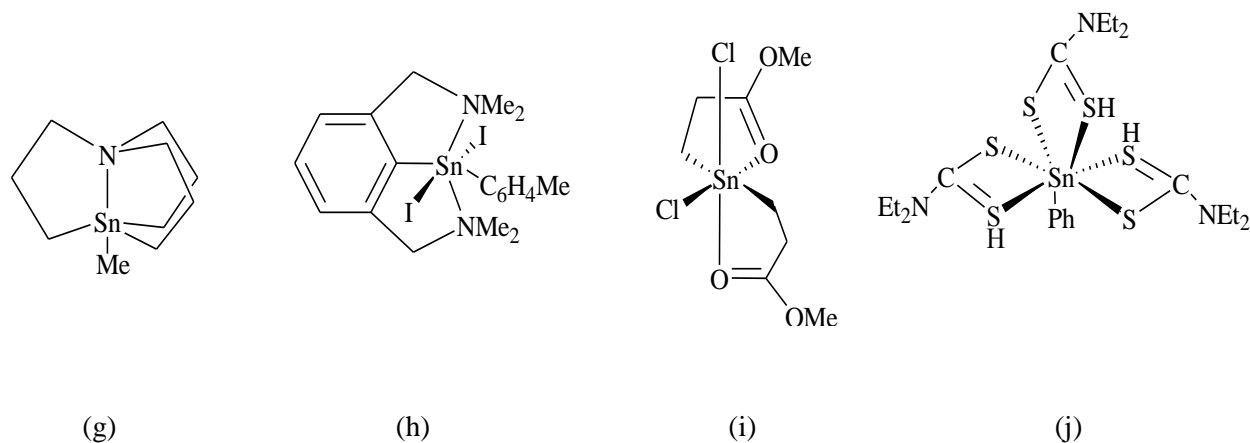
شکل (۳-۱)، (a) اولین کمپلکس سنتز شده ی آلی قلع هالید با فرمول کلی R_3SnXL ، (b) و (c) ترکیبات آلی قلع هالید با فرمول کلی به ترتیب $RSnX_3L_2$ و $R_2SnX_2L_2$ [۹].

گروه X معمولاً دارای الکترون‌های جفت نشده می‌باشد و می‌تواند به عنوان باز لوئیس عمل کند و منجر به پدیده خود تجمعی و نهایتاً تشکیل دیمرها، الیگومرها و پلی‌مرها گردد. ترکیبات (d)، (e) و (f) مثال‌هایی از این دسته هستند (شکل ۴-۱).



شکل (۴-۱)، (d)، (e) و (f) ترکیبات دیمر، الیگومر و پلیمری که به علت پدیده‌ی خود تجمعی به وجود آمده‌اند [۹].

فرآیند خود تجمعی بسته به ماهیت لیگاند L و ممانعت فضایی گروه‌های R، X دارد. درجه خود تجمعی به ترتیب جامد < محلول < گاز تغییر می‌کند. اگر گروه R یا X دارای شاخه جانبی Y باشد، پیوند درون مولکولی رخ داده و منجر به تشکیل ترکیبات (g)، (h)، (i) و یا (j) کوئوردینه قلع می‌شود. برخی مثال‌ها در شکل (۵-۱) نمایش داده شده‌است [۹].



شکل (۵-۱)، ترکیبات آلی قلع هالید، که به علت پیوند درون مولکولی به وجود آمده‌اند [۹].

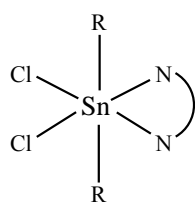
شناسایی ساختار و بررسی عوامل فضایی و الکترونی این ترکیبات از دهه ۱۹۶۰ مورد توجه قرار گرفته‌است. مقایسه طیف ^{119}Sn NMR در محلول و مطالعات در حالت جامد، نتایج قابل توجهی درباره تغییر ساختار ترکیبات قلع در فاز محلول و جامد در اختیار محققان قرار داده‌است [۱۰-۱۲].

۵-۱ ایزومرهای سیس و ترانس در برخی از کمپلکس‌های اکتاهدرال دی‌آریل قلع (IV) دی‌کلرید با

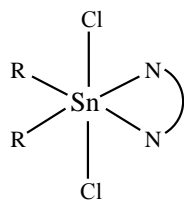
لیگاندهای دو دندانه

کمپلکس‌های اکتاهدرال دی‌آریل قلع (IV) به عنوان ضد تومور و ویروس شناخته شده‌اند. مکانیسم فعالیت این کمپلکس‌ها وابسته به شناخت ساختار و نوع ایزومری آن‌ها است [۱۳]. یک کمپلکس دی‌هالید دی‌آریل قلع (IV) با یک لیگاند دو دندانه با فرمول اصلی $\text{SnR}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{L}_2$ با سه ساختار ایزومری متفاوت (۱)، (۲) و (۳) وجود دارد (شکل ۱-۶). مطالعه داده‌های اسپکتروسکوپی موسباور بر روی این کمپلکس‌ها نشان می‌دهد که فاصله‌ی بهتر در ساختار ترانس (۱) وجود دارد اگر چه زاویه R-Sn-R بعضی مواقع از زاویه ایده‌آل 180° خود خارج می‌شود [۱۴]. در این مورد ساختار ایده‌آل کمپلکس‌های دی‌آلکیل، ساختار (۱) محاسبه شده‌است. اگر چه در برخی موارد دیگر ساختار سیس یعنی ساختارهای (۲) یا (۳) از نظر انرژی بهتر به شمار می‌آید. برخی از مثال‌های آریل یا گروه‌های هتروسیکلی متصل به اتم قلع به صورت ساختار سیس گزارش شده‌اند [۱۵]. لیگاند دو دندانه و هالید، نقش الکترونی و فضایی مهمی در جداسازی و انتخاب یک ساختار سیس دارند. برای مثال، تمام کمپلکس‌های ۲-آمینو متیل پیریدین وقتی که آریل R است ساختار سیس دارند [۱۶-۱۷].

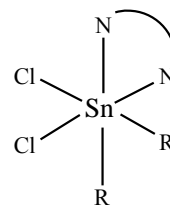
داده‌های موسباور در تشخیص ساختار ترانس (۱) از تناوب ساختار سیس (۲) و (۳) به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته شده‌است. اگر چه مطالعات پراش X-ray برای کامل کردن آنالیز استریوشیمی، انتخاب و تشخیص بین ساختار (۲) و (۳) لازم و ضروری است [۱۸-۱۹].



(۱)



(۲)



(۳)

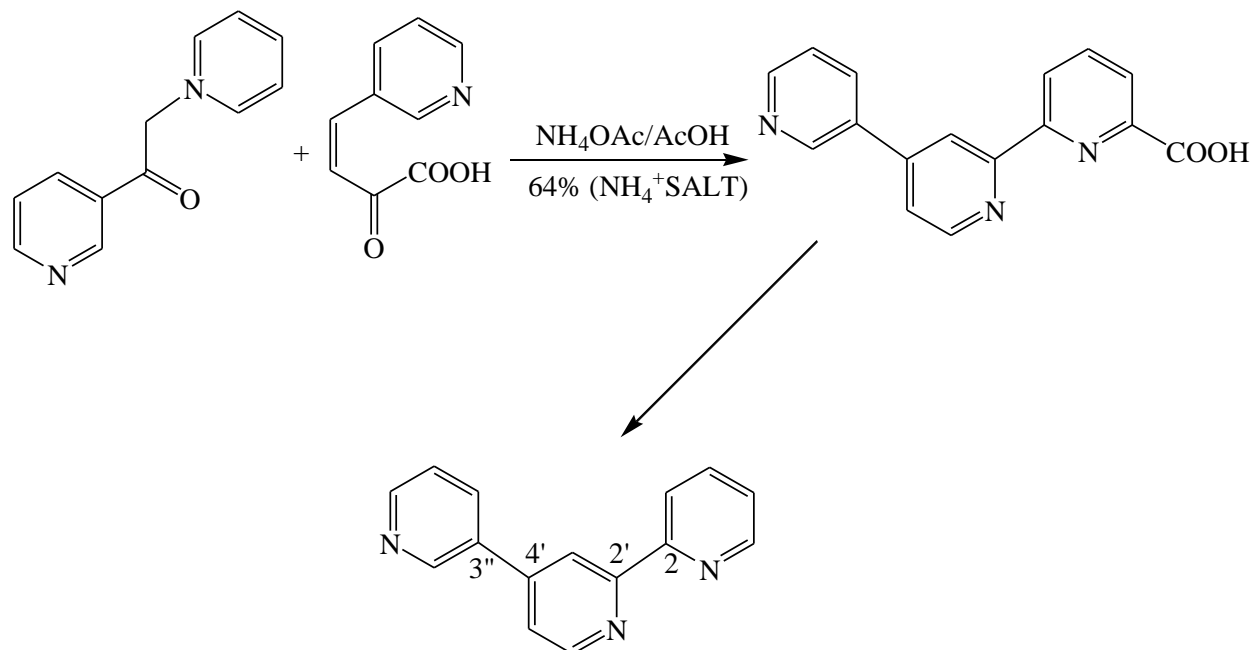
شکل (۱-۶)، (۱) ایزومر ترانس، (۲) و (۳) ایزومر سیس ترکیباتی با فرمول کلی $\text{SnR}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{L}_2$ [۱۸-۱۹].

۱-۶ لیگاندهای ۲،۶:۲،۶-تریپیریدین

ترکیب ۲،۶:۲،۶-تریپیریدین (tpy) از سال ۱۹۳۲ هنگامی که مورگان^۱ و برستال^۲، پیریدین و کلرید آهن(III) بدون آب را در اتوکلاو^۳ حرارت دادند، به دست آمد [۲۰]. تریپیریدین یکی از بیست محصول این واکنش بود و از آن زمان به بعد این سنتز توسعه داده شد تا نتایج مشخص تر و بازده بهتر بدست آید. لیگاندهای تریپیریدین کاربردهای زیادی جدای از استفاده در زمینه شیمی ابر مولکولها دارند. استفاده از تریپیریدینهایی که در موقعیت ۴ آنها آریل جایگزین شده است می تواند برای تهیه موادی که در رنگ سنجی آهن(II) و همچنین به عنوان ترکیباتی که پتانسیل خوبی برای استفاده در شیمی بالینی دارند، مورد استفاده قرار گیرند. نمونه هایی از کاربرد لیگاندهای تریپیریدین در تهیه مواد لومینسانس و پتانسیل آنها در برچسب های پروتئینی لومینسانس است [۲۱].

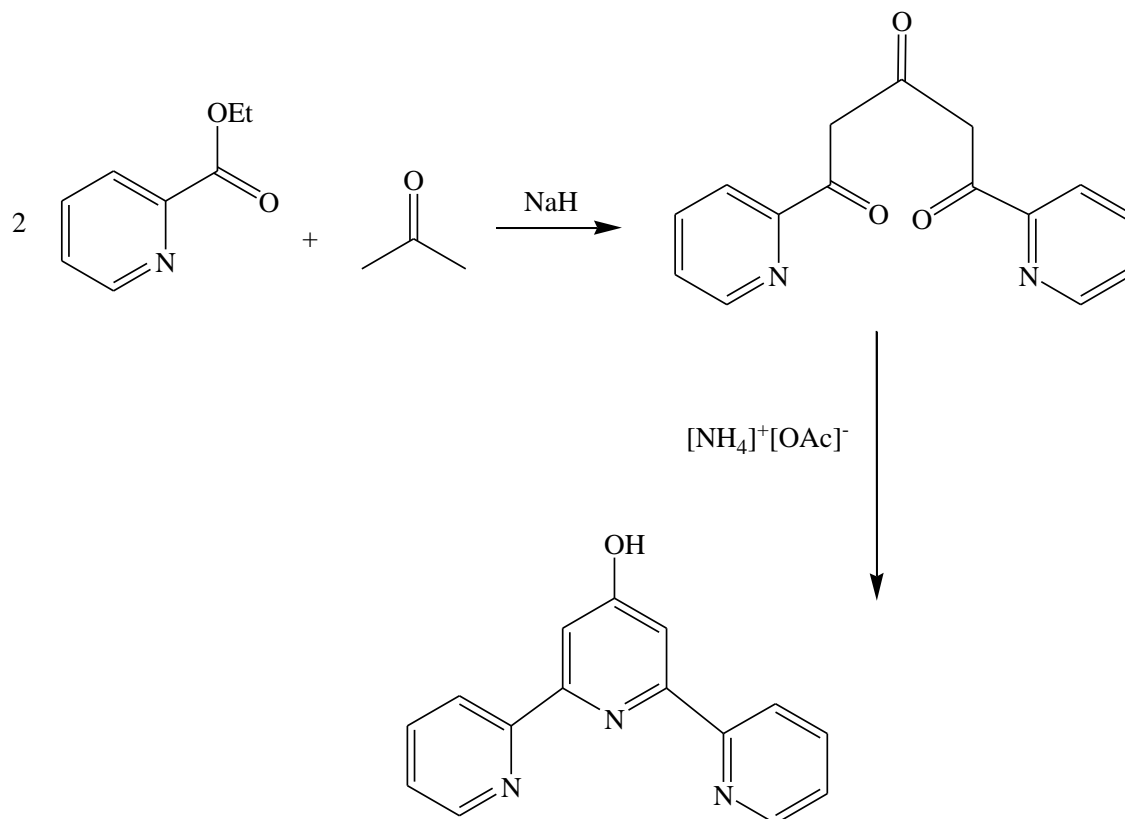
امروزه روش های متعددی برای سنتز تریپیریدین های استخلاف دار وجود دارد، که اساسا بر دو روش استوار هستند: بسته شدن حلقه و جفت شدن حلقه. مثالی از روش بسته شدن حلقه در سنتز کرومک^۴ داده شده است (شمای ۱-۱) [۲۲]. روش دیگر، روش مستقیم جفت شدن حلقه های پیریدین است. این روش به دلیل بازده کمتر از ۱۰٪ تریپیریدین، مورد استفاده قرار نمی گیرد [۲۱].

^۱Morgan
^۲Burstall
^۳autoclave
^۴Kröhnke



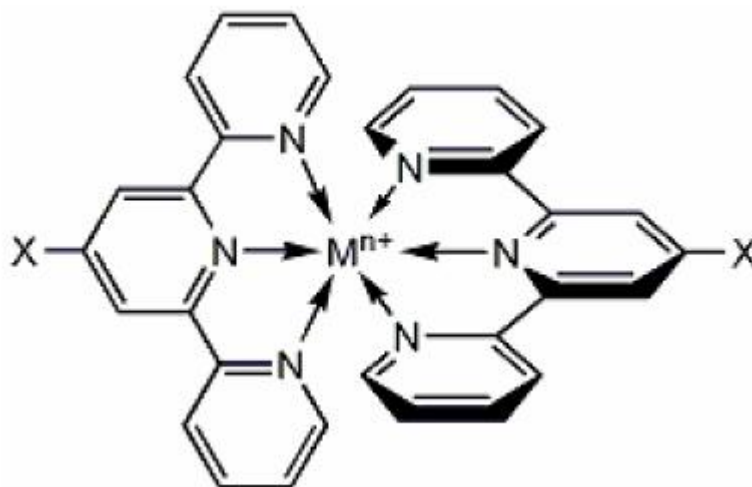
شمای (۱-۱)، سنتز کرونگ [۲۲].

روش مفید برای تشکیل مستقیم ترپیریدین همراه با عامل هیدروکسی، به کار بردن استون و ۲-استیل پیریدین به عنوان واکنش دهنده‌ها می‌باشد تا ۴-هیدروکسی ۲،۲،۶-ترپیریدین (tpyOH) تشکیل شود (شمای ۱-۲) [۲۳]. همچنین این روش می‌تواند برای جایگزینی‌های بیشتر در لیگاند ترپیریدین به کار گرفته شود. در اینجا اتم‌های نیتروژن به صورتی قرار گرفتند که کئوردیناسیون مناسب برای یون فلزی ساختار اکتاهدرال می‌باشد. در سنتز اصلی کرونگ اتم‌های دهنده طوری قرار گرفته‌اند که برای هر سه آنها امکان کوردینه شدن به یون فلزی به صورت هم‌زمان وجود ندارد. شمای ۱-۲ بسته شدن حلقه ترپیریدین شامل استخلاف در موقعیت ۴ را نشان می‌دهد.



شمای (۱-۲)، سنتز ۴-هیدروکسی ۲،۲،۶،۶-تربیریدین (tpyOH) [۲۳].

گروه هیدروکسیل، گروه عاملی با کاربردهای زیاد است که می‌تواند مجموعه‌ی وسیعی از تربیریدین‌های استخلاف‌دار را فراهم کند. این امر با استفاده از ایجاد موقعیت نوکلئوفیلی که تحت واکنش‌های جانشینی قرار می‌گیرند، تحقق می‌یابد [۲۴-۲۶]. در حال حاضر استفاده از لیگاندهای تربیریدین استخلاف‌دار به عنوان بلوک‌های ساختاری در شیمی ابرمولکول‌ها به طور وسیع و گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته‌اند، زیرا این لیگاند به آسانی به طیف گسترده‌ای از یون‌های فلزی کئوردینه می‌شود و نیز می‌تواند با عوامل مختلف دیگر نیز جایگزین شود. هنگامی که تربیریدین ۴-استخلاف‌دار به مرکز فلزی اکتاهدرال کئوردینه می‌شود، بخش خطی محکمی را تولید می‌کند که می‌تواند رشته‌های مولکولی را تولید کند. شکل (۱-۷) نشان می‌دهد که چطور عامل استخلافی روی لیگاند تربیریدین ۴-استخلاف‌دار، ساختار خطی را در بخشی از کمپلکس فلزی اکتاهدرال به وجود آورده است.



شکل (۷-۱) کمپلکس فلزی هشت وجهی دارای لیگاند ترپیریدین^{۴-} استخلافدار [۲۲].

سنتز لیگاندهای ترپیریدین شامل واحدهای نفتالن به منظور دستیابی به روشی برای خود سازی لیگاندها و یا کمپلکسها در فاز جامد بوسیله ی برهمکنشهای π -انباشته گروههای نفتالنی طراحی شده است [۲۷].

لیگاندهای ترپیریدینی همچنین در هسته‌ی اصلی دندریمرهای فلزی به عنوان ابزاری برای تحقیق و بررسی خواص مرتبط با یونهای فلزی همچون آهن (II) و کبالت (II) که در مرکز ساختار ماکرومولکول تعبیه شده است، به کار برده می‌شود [۲۸].

افزودن استخلاف آلکینی بر روی موقعیت^۴ ترپیریدین موجب می‌شود تا به ساختارهایی با کئوردیناسیون بهتر و قابلیت‌های مفیدتری دست یافته شود. روش‌های مختلفی برای بدست آوردن این دسته از ترکیبات وجود دارد. برای مثال اتصال مستقیم به ترپیریدین [۲۹] و یا استفاده از فضاگیرهایی^۱ با طول‌های مختلف تا آلکین را از ترپیریدین جدا کند [۲۴،۲۶،۳۰]. عملکرد آلکین‌ها به عنوان ابزاری برای داخل کردن کلاسترهای برخی فلزات واسطه [۳۱،۳۲،۳۳] و در واکنش با کمپلکس‌های مسطح مربعی پلاتین برای به‌دست آوردن قطعه‌های ساختاری بیس ترپیریدین مناسب می‌باشد [۳۴-۳۵].

^۱ spacer