



الشمس  
الشمس  
الشمس  
الشمس  
الشمس  
الشمس

دانشگاه الزهرا (س)  
دانشکده علوم پایه

پایان نامه  
جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد  
رشته شیمی معدنی

عنوان  
سنتز ماکرومولکول ها و بررسی خواص آنها

استاد راهنما  
دکتر مریم لشنی زادگان

استاد مشاور  
دکتر سعید دهقان پور

دانشجو  
سارا شکارسرائی

دی 1389

کلیه دستاوردهای ناشی از تحقیق فوق متعلق به دانشگاه الزهراء (س) است.



بسمه تعالی

**صورت جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد**

تاریخ: \_\_\_\_\_

شماره: \_\_\_\_\_

(نسخه تحصیلات تکمیلی  نسخه پرونده دانشجویی  نسخه مالی )

نام و نام خانوادگی دانشجو: **سارا سنا سرای** شماره دانشجویی: **۸۷۱۴۴۸۰۰۴** نام رشته: **سیع**

شماره درس پایان نامه: **۴۴۰۳۴۱۱۱-۱** تعداد کل واحد پایان نامه: **۸**

عنوان پایان نامه: **سنتر ماکرومولکولی در بریس خواص سختی**

تاریخ دفاع از پایان نامه: **۱۹/۱۰/۲۸**

نتیجه نهایی دفاع:  قبول  مردود

نمره درس پایان نامه: (به عدد) **۱۹.۵** عالی  بسیار خوب  خوب

اعضای هیأت داورى پایان نامه:

نام و نام خانوادگی	سمت	امضا
آقای / خانم <b>دکتر مریم نشینی زارغان</b>	استاد راهنمای اول	
آقای / خانم _____	استاد راهنمای دوم	
آقای / خانم <b>دکتر سعید دهقان پور</b>	استاد مشاور اول	
آقای / خانم _____	استاد مشاور دوم	
آقای / خانم <b>مهندس زاهدی</b>	داور داخل	
آقای / خانم <b>دکتر سعید عینی</b>	داور خارج	

نام و نام خانوادگی رئیس یا مدیر تحصیلات تکمیلی دانشکده

امضا: **دکتر فاطمه دارمازی**  
**۱۹/۱۰/۲۸**

نام و نام خانوادگی مدیر گروه: **دکتر ...**  
امضا:

بر پایه مصوبه شورای تحصیلات تکمیلی دانشگاه مورخ ۸۹/۳/۲۵ دانشجو تا دو ماه بعد از تاریخ دفاع (باید پایان نامه تصحیح و صحافی شده خود را تحویل دهد، در غیر این صورت از نمره دفاعیه او یک نمره کسر خواهد شد.  
تاریخ تحویل پایان نامه: \_\_\_\_\_  
اعضای کارشناس تحصیلات تکمیلی دانشگاه  
نمره نهایی پس از اعمال مصوبه ی فوق: \_\_\_\_\_  
اعضای مدیر تحصیلات تکمیلی دانشگاه

تقدیم به پدر و مادر عزیزم

که همواره الگوی شکیبایی و پایداری در زندگیم بودند.

تقدیم به همسر عزیزم

که یار و همراه زندگیم است.

تقدیم به برادر و خواهر عزیزم

که مایه انس و دلگیری ام هستند.

با لطف و عنایت خداوند متعال بخشی دیگر از زندگی خویش را در خدمت انسان های فرهیخته ای سپری کردم و از این رو بر علم و دانش خود افزودم.

برخود لازم می دانم از حمایت ها و زحمات بیدریغ استاد راهنمای گرانقدرم، سرکار خانم دکتر لشنی زادگان نهایت تشکر را داشته باشم.

همچنین از استاد مشاور خود در انجام این پروژه، آقای دکتر دهقان پور نهایت سپاس را دارم.

از اساتید محترم خانم دکتر زاهدی و آقای دکتر رعیتی که عهده دار داوری این پایان نامه بودند، کمال تشکر را دارم.

از دوستان عزیزی که در طی این مدت از وجودشان بهره فراوانی بردم، خانم ها کوتی، کاوند، میرزازاده، جلالیان، برفه نهایت سپاس را دارم.

## چکیده

در این تحقیق کمپلکس های شیف باز ماکروسیکل مس (II)، نیکل (II) و کبالت (II) سنتز شدند. جهت سنتز این کمپلکس ها اتیلن دی آمین، فرمالدهید و فلز کلرید مربوطه به ترتیب با آنیلین ( $L^1$ )، پارا نیتروآنیلین ( $L^2$ ) و پارا تولوئیدین ( $L^3$ ) مخلوط شدند و توسط طیف های IR، UV-Vis و  $^1H$  NMR شناسایی شدند.

برهمکنش DNA با کمپلکس های سنتز شده ( $[CuL^1]Cl_2$ )،  $[CoL^2]Cl_2$  و  $[CuL^2]Cl_2$  در محلول آبی Tris-HCl یک میلی مولار در pH خنثی توسط اسپکترومتری جذب مرئی - فرابنفش و نشر فلورسانس بررسی شد، که نتایج همگی بیانگر برهمکنش این کمپلکس ها بودند.

ثابت تشکیل پیوند که توسط تیتراسیون اسپکترومتری UV تعیین شد در  $[CuL^1]Cl_2$  حدود ده برابر قویتر از  $[CoL^2]Cl_2$  و صد برابر قویتر از  $[CuL^2]Cl_2$  بدست آمد.

در پایان تغییرات DNA ناشی از افزایش دما در حضور مقادیر زیاد شونده از کمپلکس بوسیله رسم جذب به عنوان تابعی از دما انجام شد.



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول (مقدمه)
1	1-1 مقدمه ای بر ماکرومولکول ها
2	2-1 طبقه بندی ماکرومولکول ها
3	3-1 تعریف لیگاند های ماکروسیکل
6	4-1 انواع لیگاندهای ماکروسیکل
6	1-4-1 لیگاندهای ماکروسیکل [1+1]
7	2-4-1 لیگاند های ماکروسیکل [2+2]
9	3-4-1 لیگاندهای ماکروسیکل [2+2] بدون گروه های پل زننده داخلی کمپلکس های مربوطه
9	4-4-1 لیگاندهای [3+2] که گروه های پل ساز را حمل می کنند و کمپلکس های مربوطه
12	5-1 کمپلکس های سیکلن و سیکلام
15	6-1 تاریخچه
17	7-1 شیمی کبالت
19	8-1 شیمی مس
20	9-1 شیمی نیکل
22	10-1 DNA و ویژگی های آن
23	1-10-1 عوامل موثر بر ساختار DNA
26	2-10-1 نقش فلزات در واکنش با DNA فصل دوم (بخش تجربی)
33	1-2 مشخصات دستگاه های مورد استفاده در اندازه گیری ها
34	2-2 نام مواد مورد استفاده
35	3-2 سنتز لیگاند $L^1$
36	4-2 سنتز کمپلکس $[CuL^1]Cl_2$
37	5-2 سنتز کمپلکس $[CoL^1]Br_2$
38	6-2 سنتز کمپلکس $[NiL^1]Cl_2$
39	7-2 سنتز کمپلکس $[CuL^2]Cl_2$
40	8-2 سنتز کمپلکس $[CoL^2]Br_2$
41	9-2 سنتز کمپلکس $[CuL^3]Cl_2$

42	10-2 سنتز کمپلکس $[\text{NiL}^3]\text{Cl}_2$
43	11-2 سنتز کمپلکس $[\text{CoL}^3]\text{Br}_2$
44	12-2 آماده سازی DNA
44	13-2 برهمکنش DNA و کمپلکس $[\text{CuL}^1]\text{Cl}_2$
44	1-13-2 بوسیله اسپکتروسکوپی مرئی - فرابنفش
45	2-13-2 بوسیله توسط طیف سنج فلورسانس
46	3-13-2 بوسیله افزایش دما
47	14-2 برهمکنش DNA و کمپلکس $[\text{CoL}^2]\text{Br}_2$
47	1-14-2 بوسیله اسپکتروسکوپی فرابنفش
48	2-14-2 بوسیله طیف سنج فلورسانس
49	3-14-2 بوسیله افزایش دما
49	15-2 برهمکنش DNA و کمپلکس $[\text{CuL}^2]\text{Cl}_2$
49	1-15-2 بوسیله اسپکتروسکوپی فرابنفش
50	2-15-2 بوسیله طیف سنج فلورسانس
51	3-15-2 بوسیله افزایش دما
	فصل سوم (بحث و نتیجه گیری)
54	1-3 شناسایی کمپلکس های $[\text{ML}^1]\text{Cl}_2$ ، $[\text{CoL}^1]\text{Br}_2$ و لیگاند $\text{L}^1$
56	2-3 شناسایی کمپلکس های $[\text{ML}^2]\text{Cl}_2$ و $[\text{CoL}^2]\text{Br}_2$
57	3-3 شناسایی کمپلکس های $[\text{ML}^3]\text{Cl}_2$ و $[\text{CoL}^3]\text{Br}_2$
58	4-3 بررسی برهمکنش DNA و کمپلکس های $[\text{CuL}^1]\text{Cl}_2$ ، $[\text{CoL}^2]\text{Br}_2$ و $[\text{CuL}^2]\text{Cl}_2$ بوسیله اسپکتروسکوپی مرئی - فرابنفش
63	5-3 بررسی برهمکنش DNA و کمپلکس های $[\text{CuL}^1]\text{Cl}_2$ ، $[\text{CoL}^2]\text{Br}_2$ و $[\text{CuL}^2]\text{Cl}_2$ بوسیله طیف سنج فلورسانس
67	6-3 بررسی شکافته شدن DNA توسط افزایش دما
70	7-3 نتیجه گیری کلی
71	طیف ها
82	منابع

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
54	جدول 1-3 داده های حاصل از طیف زیر قرمز کمپلکس های $[ML^1]Cl_2$ و لیگاند $L^1$
55	جدول 2-3 داده های حاصل از طیف $^1HNMR$ لیگاند $L^1$
55	جدول 3-3 داده های حاصل از طیف های UV-Vis کمپلکس های $[ML^1]Cl_2$ و لیگاند $L^1$
56	جدول 4-3 داده های حاصل از طیف زیر قرمز کمپلکس های $[ML^2]Cl_2$
57	جدول 5-3 داده های حاصل از طیف UV-Vis کمپلکس های $[ML^1]Cl_2$
57	جدول 6-3 داده های حاصل از طیف زیر قرمز کمپلکس های $[ML^3]Cl_2$ و $[CoL^3]Br_2$
58	جدول 7-3 داده های حاصل از طیف UV-Vis کمپلکس های $[ML^3]Cl_2$
59	جدول 8-3 داده های حاصل از برهمکنش DNA و کمپلکس $[CuL^1]Cl_2$ با استفاده از UV-Vis
60	جدول 9-3 داده های حاصل از برهمکنش DNA و کمپلکس $[CoL^2]Br_2$ با استفاده از UV-Vis
61	جدول 10-3 داده های حاصل از برهمکنش DNA و کمپلکس $[CoL^2]Br_2$ با استفاده از UV-Vis
63	جدول 11-3 داده های حاصل از برهمکنش DNA و کمپلکس $[CuL^1]Cl_2$ با استفاده از فلورسانس
64	جدول 12-3 داده های حاصل از برهمکنش DNA و کمپلکس $[CoL^2]Br_2$ با استفاده از فلورسانس
65	جدول 13-3 داده های حاصل از برهمکنش DNA و کمپلکس $[CuL^2]Cl_2$ بوسیله فلورسانس
67	جدول 14-3 داده های حاصل از شکافته شدن DNA توسط افزایش دما در مورد کمپلکس $[CuL^1]Cl_2$
68	جدول 15-3 داده های حاصل از شکافته شدن DNA توسط افزایش دما در مورد کمپلکس $[CoL^2]Br_2$
69	جدول 16-3 داده های حاصل از شکافته شدن DNA توسط افزایش دما در مورد کمپلکس $[CuL^2]Cl_2$

## فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
6	شکل 1-1 سنتز شیف باز ماکروسیکل کوپه دار [1+1] و مشتقات پلی آمینی کاهش یافته آنها
7	شکل 2-1 سنتز مشتقات پلی آمینی کاهش یافته شیف باز ماکروسیکل کوپه دار [1+1]
8	شکل 3-1 ماکروسیکل های متقارن و نامتقارن [2+2] و کمپلکس های مربوط به آنها
10	شکل 4-1 کمپلکس X، از لیگاندهای [2+3]
10	شکل 5-1 راه های سنتزی ماکروسیکلی [1+1]، [2+2]، [3+3] و یا [4+4] و پلیمری [1+1]
11	شکل 6-1 الگوی نمایش ماکروسیکل های [1+1]، [2+2]، [3+3] و یا [4+4]
12	شکل 7-1 (الف) و (ب) به ترتیب سیکلن و سیکلام
13	شکل 8-1 حلقه های چهارده عضوی با چهاراتم دهنده
20	شکل 9-1 ساختارهای شیمیایی کمپلکس های مس (II)
29	شکل 10-1 لیگاندهای ماکروسیکل $L_1$ ، $L_2$ و $L_3$ با چهار نیتروژن دهنده
30	شکل 11-1 واکنش گزینشی بعضی کمپلکس های تترا آمین ماکروسیکل Zn(II)
59	شکل 1-3 نمودار تعیین $K_b$ کمپلکس $[CuL^1]Cl_2$
60	شکل 3-3 نمودار تعیین $K_b$ کمپلکس $[CoL^2]Br_2$
61	شکل 5-3 نمودار تعیین $K_b$ کمپلکس $[CuL^2]Cl_2$
64	شکل 8-3 نمودار نسبت (F <sub>o</sub> /F) در حضور مقادیر زیاد شونده از [DNA]
65	شکل 10-3 نمودار نسبت (F <sub>o</sub> /F) در حضور مقادیر زیاد شونده از [DNA]

## فهرست طیف ها

صفحه	عنوان
60	شکل 2-3 طیف UV مخلوط کمپلکس $[CuL^1]Cl_2$ و DNA
61	شکل 4-3 طیف UV مخلوط کمپلکس $[CoL^1]Br_2$ و DNA
62	شکل 6-3 طیف UV مخلوط کمپلکس $[CuL^2]Cl_2$ و DNA
63	شکل 7-3 طیف منحنی فلورسانس مخلوط کمپلکس $[CuL^1]Cl_2$ و DNA
65	شکل 9-3 طیف منحنی فلورسانس مخلوط کمپلکس $[CuL^2]Cl_2$ و DNA

- 66 شکل 3-11 نمودار فلورسانس مخلوط کمپلکس  $[CuL^2]Cl_2$  و DNA
- 68 شکل 3-12 طیف استاندارد شده شکافته شدن DNA در اثر افزایش دما در مورد  $[CuL^2]Cl_2$
- 68 شکل 3-13 طیف استاندارد شده شکافته شدن DNA در اثر افزایش دما در مورد  $[CoL^2]Br_2$
- 69 شکل 3-14 طیف استاندارد شده شکافته شدن DNA در اثر افزایش دما در مورد  $[CuL^2]Cl_2$
- 72 شکل (1-2) طیف IR لیگاند  $L^1$
- 72 شکل (2-2) طیف UV لیگاند  $L^1$
- 73 شکل (3-2) طیف NMR لیگاند  $L^1$
- 74 شکل (4-2) طیف IR کمپلکس  $[CuL^1]Cl_2$
- 74 شکل (5-2) طیف UV کمپلکس  $[CuL^1]Cl_2$
- 75 شکل (6-2) طیف IR کمپلکس  $[CoL^1]Br_2$
- 75 شکل (7-2) طیف UV کمپلکس  $[CoL^1]Br_2$
- 76 شکل (8-2) طیف IR کمپلکس  $[NiL^1]Cl_2$
- 76 شکل (9-2) طیف UV کمپلکس  $[NiL^1]Cl_2$
- 77 شکل (10-2) طیف IR کمپلکس  $[CuL^2]Cl_2$
- 77 شکل (11-2) طیف UV کمپلکس  $[CuL^2]Cl_2$
- 78 شکل (12-2) طیف IR کمپلکس  $[CoL^2]Br_2$
- 78 شکل (13-2) طیف UV کمپلکس  $[CoL^2]Br_2$
- 79 شکل (14-2) طیف IR کمپلکس  $[CuL^3]Cl_2$
- 79 شکل (15-2) طیف UV کمپلکس  $[CuL^3]Cl_2$
- 80 شکل (16-2) طیف IR کمپلکس  $[NiL^3]Cl_2$
- 80 شکل (17-2) طیف UV کمپلکس  $[NiL^3]Cl_2$
- 81 شکل (18-2) طیف IR کمپلکس  $[CoL^3]Br_2$
- 81 شکل (19-2) طیف UV کمپلکس  $[CoL^3]Br_2$

## فصل اول

### مقدمه

## 1-1 مقدمه ای بر ماکرومولکول ها

بعد از گذشتن از عصرهای سنگ، مس، برنز و آهن، تاریخ نویسان عصر مدرن را عصر ماکرومولکول ها خوانده اند. برای اولین بار در سال 1922 اشتادینگر<sup>1</sup> اصطلاح ماکرومولکول را ضمن تشریح هیدروکربور حاصل از هیدروژناسیون کائوچو بکار برد، و تاریخ پیدایش شیمی ماکرومولکول ها با تحقیقات و مطالعات این دانشمند شروع گردید.

ماکرومولکول ها به طور کلی به مولکول هایی گفته می شوند که از نظر تعداد اتم های تشکیل دهنده، جرم مولکولی (و جرم مولکولی نسبی) و وزن مولکولی دارای مقادیر بالایی باشند.

بطور کلی دو ویژگی را برای را برای درشت مولکول ها می توان بر شمرد:

- نخست جرم (مولکولی یا نسبی) و وزن بالای آنهاست که عموماً بدون ذکر میزان معینی باید زیاد باشد [1].

- دومین ویژگی تعداد اتم های تشکیل دهنده آنهاست که می بایست به طور قابل توجهی بالا باشد [2]. تعداد بالای اتم ها در ماکرومولکول ها به دو صورت فراهم می گردد:

1- در گروهی از ماکرومولکول ها که با عنوان چند ریز واحدی، بسپار یا پلیمر<sup>2</sup> شناخته می شوند، ابتدا تعداد کمی از اتم ها با پیوند با یکدیگر ریز مولکولی را ایجاد می کنند که هویت مربوط به خود را دارد. در گام بعدی این ریز مولکول به عنوان ریزواحد، تک واحد یا تک پار<sup>3</sup> تشکیل دهنده درشت مولکول به دیگر ریز مولکول هایی از خانواده خودش اتصال می یابد و

---

<sup>1</sup> Staudinger

<sup>2</sup> polymer

<sup>3</sup> monomer

مولکولی به مراتب بزرگتر از هر کدام از زیرواحدها را به وجود می آورد که همان ماکرومولکول است. DNA و پروتئین ها از این قبیل اند.

2- در گروه دوم نمی توان بخش هایی بعنوان تکپار یافت که با تکرارشان ماکرومولکول را به وجود آورده باشند. ساختار مولکولی این دسته از ترکیبات دارای بخش هایی است که هر یک خارج از مولکول مورد نظر، یک ریز مولکول به حساب می آیند و دارای هویت مجزایی هستند اما برای ایجاد ماکرومولکول با ریزمولکول هایی پیوند دارند که هریک متعلق به خانواده ای متفاوت از ترکیبات شیمیایی است. می توان لیپیدها را از این گروه نام برد.

گرچه سلول های زنده از آب تشکیل شده اند، اما مولکول های غول آسا که ماکرومولکول نامیده می شوند تمامی عوامل که برای زندگی لازم است را از قبیل منبع ذخیره سوخت، قابلیت ذخیره اطلاعات ژنتیکی، قابلیت واکنش های شیمیایی سریع فراهم می سازند.

شیمی ماکرومولکول ها موارد استعمال زیادی در صنایع مواد پلاستیکی، منسوجات مصنوعی و سنتزی، الاستومرها<sup>1</sup>، سفیدکننده ها، نقاشی، ورنی، فیلم عکاسی و سینماتوگرافی، شیشه های آلی، چسب، چرم مصنوعی و غیره پیدا کرده است. این مواد، همچنین در بسیاری از موارد جای فلزات سبک و شیشه ها را در ساختمان ها، لوازم خانه، دکوراسیون، اتومبیل، هواپیما، موشک ها، صنعت الکترونیک و غیره به علت سبک بودن و خواص مکانیکی مخصوص و سهولت استعمال گرفته است.

## 2-1 طبقه بندی ماکرومولکول ها

بطور کلی این نوع ترکیبات به دو دسته مهم و بزرگ تقسیم می شوند:

---

<sup>1</sup> Elastomers



الف) ترکیبات ماکرومولکول طبیعی که از قدیم مورد استعمال قرار داشته، نظیر پنبه، پشم، چوب و غیره که تغییر شکل ظاهری و سطحی در آنها داده شده است. پلیمرهای زیستی از این دسته اند و 4 دسته از ماکرومولکول ها که به این عنوان شناخته می شوند عبارتند از:

کربو هیدرات ها، لیپیدها، پروتئین ها و نوکلئیک اسیدها

ب) ترکیبات ماکرومولکول مصنوعی و سنتزی که از اواسط قرن بیستم توسعه یافته و به سه دسته تقسیم می شود:

1- پلیمرهای نیمه مصنوعی که از تغییرات در پلیمرهای طبیعی حاصل می شوند و اساسا مشتقات ترکیبات سلولزی (ویسکوز، استرهای سلولزی، اترهای سلولزی) و یا از بعضی مشتقات پروتئین های طبیعی مثل فیبر و مشتقات کائوچوی طبیعی می باشند.

2- ماکرومولکول ها یا ماکروپلیمرهای سنتزی که از مواد اولیه منومرها و بدست انسان ساخته شده و سنتز آن به وسیله آب، هوا، روغن ها و یا مواد نفتی و غیره تحقق یافته است.

3- ماکرومولکول های غیر پلیمری، که دسته ای از این ماکرومولکول ها با عنوان ماکروسیکل ها شناخته می شوند که به تفضیل در مورد آنها صحبت خواهد شد.

### 3-1-1 تعریف لیگاندهای ماکروسیکل

در متون شیمی، شیمیدانان آلی هر مولکول با حلقه های هفت اتمی یا بیشتر را در دسته ماکروسیکل ها قرار می دهند. در شیمی کئوردیناسیون با ظرافت بیشتر ماکروسیکل ها را یک مولکول حلقوی با سه اتم یا بیشتر با خاصیت دهندگی که می تواند به فلز کئوردینه شود، تعریف می کند.

کمپلکس های ماکروسیکل بخشی از سیستم های بیولوژیکی هستند. اهمیت چنین کمپلکس هایی بطور کلی انگیزه ای را برای شیمی یون- فلز در سیستم های بیولوژیکی فراهم

کرده است. امکان استفاده ماکروسیکل های سنتزی بعنوان مدل هایی برای نمونه های مهم بیولوژیکی طیف وسیعی از فعالیت های تحقیقاتی را گشوده است. محدوده ای که برای این گروه در نظر گرفته می شود ، از سنتز سیستم های حلقه ای جدید با گروه های متصل به آن ها و مطالعه روی خواص و عوامل کمپلکس های لیگاندی ماکروسیکل تا کاربرد در صنعت، پزشکی و دیگر شاخه هاست. فعالیت های ضد HIV برای ترکیبات کئوردیناسیون تترا آزا ماکروسیکلیک گزارش شده است ، مطالعات نشان داده اند که کمپلکس های ماکروسیکلیک می توانند به شیوه های متفاوتی با DNA واکنش بدهند و بطور مؤثری سبب شکستن نوکلئیک اسید شوند. از نقطه نظر سنتیکی، لیگاندهای ماکروسیکل گروه های بسیار جالبی از لیگاندها هستند. در مقایسه با لیگاندهای چند دندانه خطی، لیگاندهای حلقوی، بخصوص آنهایی که دارای گروه های جایگزین شده هستند، انعطاف پذیری و خاصیت چین خوردگی کمتری دارند. در این میان شیف بازها بطور وسیع برای فهم فرایندهای مولکولی که در بیوشیمی، علم مواد، کاتالیز، کپسوله کردن، فعالیت، انتقال و پدیده های جداسازی، استخراج بوسیله آب، اتفاق می افتد استفاده شده اند [3و4].

تاکنون تعداد زیادی از لیگاندهای ماکروسیکل [1+1] و [2+2] برای تعیین کردن کامل نقش اتم های دهنده مختلف، موقعیت آنها نسبت به هم، تعداد و اندازه حلقه های دندانه دار تشکیل شده، انعطاف پذیری در مورد پیوندهای خاصی از گونه های خنثی یا باردار ، سنتز شده اند [5 و6].

سیستم های ماکروسیکلیک می توانند بوسیله گروه های مناسب درپیش ماده های حلقه های آلیفاتیک و آروماتیک فرمیل - ویا کتو - و آمین دارای گروه عاملی شوند. ترکیبات پلی آنیلین که تشکیل می شوند، نسبت به هیدرولیز کمتر حساسند و انعطاف پذیری بیشتری دارند. علاوه بر این شیف بازها می توانند به مشتقات پلی آمینی مربوطه شامل پیچیدگی های

حلقوی مشابه بوسیله واکنش با یک ماده کاهنده مناسب، کاهیده شوند، در این بین آنهایی که شامل گروه های NH هستند می توانند بوسیله فرایندهای سنتزی مناسب موجب عامل دار شدن بیشتر می شوند. بسته به شکل فرمیل و پیش ماده های آمینی و یا الگوی یون فلزی که استفاده می شود، حلقه هایی با اندازه های مختلف، در طول واکنش های حلقه زایی می توانند تشکیل شوند. اگر یک بخش دی کربونیل با یک بخش دی آمینی واکنش دهد یک ماکروسیکل [1+1] را نتیجه می دهد، وقتی دو پیش ماده دی کربونیل با دو دی آمین واکنش می دهند، ماکروسیکل [2+2] ایجاد می شود و زمانیکه سه پیش ماده دی کربونیل با دو انتهای تری آمینی واکنش دهند، ماکروسیکل [2+3] تشکیل می شود، و به همین ترتیب ادامه می یابد. این فرایند سنتزی ممکن است [3+3] و یا [4+4] ابر ماکروسیکل هومولوگ یا گونه های پلیمری را تشکیل دهد. بطور مشابه یک پیش ماده تری کربنیل می تواند با یک آمین سه شاخه<sup>1</sup> برای تشکیل یک ترکیب ماکروسیکل دوتایی<sup>2</sup> [1+1] واکنش دهد، همینطور سه پیش ماده دی کربنیل با سه آمین سه شاخه برای تشکیل ترکیبات ماکروسیکل دوتایی [3+2] واکنش می دهد.

واکنش های تشکیل حلقه معمولی بوسیله آنالیز طیف IR محصولات مشخص می شود، که نباید شامل هیچ جذبی از آمین اولیه یا گروه های کربنیل باشد، اما باید دارای نوارهای جدید به سبب حضور زنجیرهای ایمینی باشد. وقتیکه کریستال های مناسب موجود باشند، بررسی پراش پرتو ایکس اثبات نهایی ماهیت ماکروسیکل و پیچیدگی مولکولی این سیستم را ارائه می دهد.

---

<sup>1</sup> tripodal

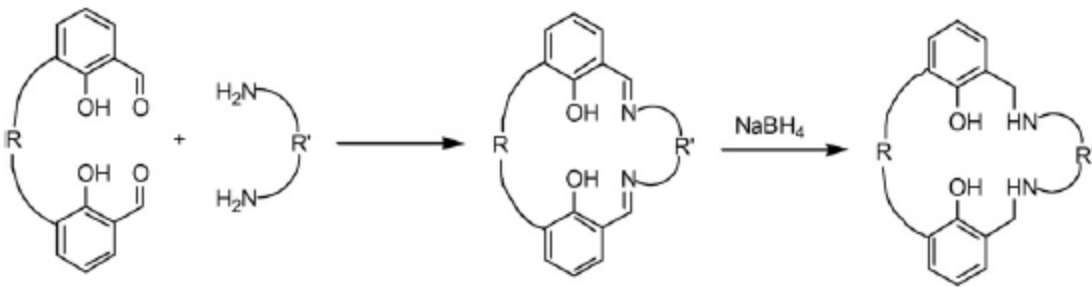
<sup>2</sup> macrobicycle

## 1-4 انواع لیگاندهای ماکروسیکل

خواص وساختار کمپلکس های دارای لیگاندهای ماکروسیکل بیشتر به اندازه حلقه، تعداد و نوع اتم های دهنده و همچنین اندازه و تعداد حلقه دنداندار که کئوردیناسیون را تشکیل می دهند بستگی دارد. براین اساس ماکروسیکل های متنوعی تعریف می شوند.

### 1-4-1 لیگاندهای ماکروسیکل [1+1]

با بکار بردن پیش ماده های آمینی و یا فرمیل گونه های مختلفی از شیف باز های ماکروسیکل [1+1] و یا کمپلکس های وابسته به آنها سنتز شده اند (شکل 1-1 و 2-1). تشکیل کمپلکس های تک هسته ای از مهمترین موارد در این ارتباط است، زیرا آنها ماده شروع کننده برای تشخیص انتخابی بیشتر آنیون و یا کاتیون، انتقال و یا جداسازی آنها بیان شده اند. آنها با استفاده از لیگاند های بی تقارن کوپه دار<sup>1</sup> به آسانی تهیه می شوند، زیرا دو گروه مجاور مختلف امکان تشخیص بیشتر و انتخاب های مختلفی را می دهد.



شکل 1-1 سنتز شیف باز ماکروسیکل کوپه دار [1+1]

<sup>1</sup> compartmental