





دانشکده شیمی

سنتز و شناسایی کمپلکس‌هایی از مشتقات پیکولینیک اسید با
برخی فلزات واسطه

آرام افخمی شیرازپور

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی معدنی

استاد راهنما: سرکار خانم دکتر تجردی

اسفند ۱۳۸۶

تقدیم بہ

پدر نازینم

و

مادر مہربانم

کہ مہر شان بی اتہا و جہراں آن نامکن است

و برادرانم

دکتر می‌های زندگی ام

چکیده:

در این پژوهش، ترکیب 3و1-پروپان دی آمونیوم پیکولینات، ترکیب (1)، از واکنش بین 3و1-پروپان دی آمین و پیکولینیک اسید در تترا هیدروفوران تهیه شد. همچنین ترکیب 3و2-پیریدین دی آمونیوم دی پیکولینات، ترکیب (2)، از واکنش بین 3و2-پیریدین دی آمین و 6و2-پیریدین دی کربوکسیلیک اسید به دو روش رفلکس در حلال تتراهیدروفوران و روش مکانوشیمیایی تهیه شد. محصول روش دوم ترکیبی با ساختاری متفاوت، ترکیب (3)، به دست آمد. این ترکیب ها از طریق روش های $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، IR و تجزیه عنصری شناسایی شدند.

از ترکیب های (1) و (2)، به عنوان لیگاند برای سنتز کمپلکس هایی با نمک هایی از Ni (II) ، Cu (II) و Co (II) استفاده شد. به طور کلی شش کمپلکس سنتز شده با روش های IR، UV-Vis و تجزیه عنصری شناسایی شدند.

سپاس از استاد گرامتقدرم

خانم دکتر تجردی

که راهنمایی ها و دوستی هایشان راهمراکز فراموش نخواهم کرد

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مطالعات نظری

1-1-1	مقدمه	1
2-1	پیکولینیک اسید	2
1-2-1	پیکولینیک اسید در بدن انسان	2
2-2-1	پیکولینیک اسید در صنعت	3
3-1	کمپلکس‌هایی از پیکولینیک اسید	4
1-3-1	کمپلکسی با وانادیم	4
2-3-1	کمپلکسی با کروم	6
3-3-1	کمپلکسی با روی	7
4-3-1	کمپلکسی با قلع	9
5-3-1	کمپلکس‌هایی با روتنیم و اسمیم	9
6-3-1	کمپلکسی با پالادیم	11
7-3-1	کمپلکس‌هایی با آهن	12
8-3-1	کمپلکسی با رنیم با حالتی خاص از کوئوردینه شدن پیکولینیک اسید	13
9-3-1	کمپلکس‌هایی با سامریم	16
4-1	پیریدین دی کربوکسیلیک اسید (دی پیکولینیک اسید)	20
1-4-1	پیریدین دی کربوکسیلیک اسید و ویژگی‌های بیولوژیکی آن	20
2-4-1	پیریدین دی کربوکسیلیک اسید و کاربردهای شیمیایی آن	21
5-1	کمپلکس‌هایی از دی پیکولینیک اسید	21
1-5-1	کمپلکسی با کروم	21
2-5-1	کمپلکس‌هایی با وانادیم	23
3-5-1	کمپلکس‌های هترو فلزی	25
4-5-1	کمپلکس‌هایی با لاتتانیدها	29
5-5-1	کاربرد کمپلکس دی پیکولینیک اسید با اورانیم	31
6-5-1	کمپلکسی با نیکل	32
6-1	اهداف	34

فصل دوم: بخش تجربی

- 1-2 مقدمه 35
- 2-2 مواد و دستگاهها 35
- 3-2 ترکیب‌های سنتز شده در این پژوهش 36
- 4-2 تهیه ترکیبی از پیکولینیک اسید به صورت نمک 1 و 3- پروپان دی آمونیوم پیکولینات به نسبت 1:1 از پیکولینیک اسید و 1 و 3- پروپان دی آمین (1) 37
- 1-4-2 تجزیه عنصری 38
- 2-4-2 داده‌های طیفی ترکیب (1) 38
- 5-2 تهیه 2 و 3- پیریدین دی آمونیوم 2 و 6- پیریدین دی کربوکسیلات (2) و (3) 43
- 1-5-2 تجزیه عنصری 43
- 2-5-2 داده‌های طیفی ترکیب (2) 44
- 3-5-2 تجزیه عنصری 45
- 4-5-2 داده‌های طیفی ترکیب (3) 46
- 6-2 تهیه کمپلکس نیکل (II) کلرید شش آب با ترکیب (1) به نسبت 1:2 و به نسبت 1:3 (4) 53
- 1-6-2 تجزیه عنصری 54
- 2-6-2 داده‌های طیفی ترکیب (4) 54
- 7-2 تهیه کمپلکس مس (II) استات یک آب با ترکیب (1) به نسبت 1:2 و به نسبت 1:3 (5) 57
- 1-7-2 تجزیه عنصری 58
- 2-7-2 داده‌های طیفی ترکیب (5) 58
- 8-2 تهیه کمپلکس کبالت (II) چهار آب با زوج یون (1) به نسبت 1:3 (6) 61

61.....	1-8-2 تجزیه عنصری
62.....	2-8-2 داده‌های طیفی ترکیب (6)
65.....	9-2 تهیه کمپلکس نیکل (II) کلرید شش آبه با زوج یون (2) به نسبت 1:2 (7)
66.....	1-9-2 تجزیه عنصری
66.....	2-9-2 داده‌های طیفی ترکیب (7)
69.....	10-2 تهیه کمپلکس مس (II) استات یک آبه با زوج یون (2) به نسبت 1:2 (8)
69.....	1-10-2 تجزیه عنصری
69.....	2-10-2 داده‌های طیفی ترکیب (8)
73.....	11-2 تهیه کمپلکس کبالت (II) استات چهار آبه با زوج یون (2) به نسبت 1:2 (9)
73.....	1-11-2 تجزیه عنصری
73.....	2-11-2 داده‌های طیفی ترکیب (9)

فصل سوم: بحث و تجربی

77.....	1-3 مقدمه
77.....	2-3 بررسی طیف های زیر قرمز (IR)
80.....	3-3 مطالعه و بررسی طیف های الکترونی فرا بنفش - مرئی
83.....	4-3 مطالعه و بررسی طیف های رزونانس مغناطیسی هسته ($^1\text{H-NMR}$)
85.....	5-3 مطالعه و بررسی طیفهای $^{13}\text{C-NMR}$
86.....	6-3 روش کلی سنتز ترکیبهای تهیه شده
92.....	7-3 پیشنهادات
93.....	مراجع

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل 1-1 ساختار پیکولینیک اسید	1
شکل 2-1 شیوه‌های متفاوت و عمومی کوئوردیناسیون مشتقات پیکولینیک اسید	2
شکل 3-1 ساختار بیس (پیکولیناتو) اکسووانادیم (IV).....	6
شکل 4-1 ساختار شیمیایی کروم تری پیکولینات.....	7
شکل 5-1 ساختار شیمیایی کمپلکس $[Zn(pic)_2(H_2O)_2]$	8
شکل 6-1 تصویری از ساختار $[Bu_2Sn(picinate)_2]_n$	9
شکل 7-1 ساختار کمپلکسهای $[Ru(bpy)_2(pic)]^+$ و $[Os(bpy)_2(pic)]^+$	10
شکل 8-1 تصویر اورتپ کمپلکس $[(C_6H_6)RuCl_2(C_5H_4NCOOH)]$	11
شکل 9-1 (الف) ساختار مولکولی کمپلکس‌های $[Pd(\beta-NaiR)(Pic)](ClO_4)$ و (ب) $[Pd(\alpha-NaiR)(Pic)](ClO_4)$	12
شکل 10-1 دو ایزومر ساختاری از کمپلکس $[Fe(pic)_2Cl_2]$	14
شکل 11-1 ساختار کمپلکس $[Fe(\mu_2-OMe)_2(pic)_4]$	14
شکل 12-1 تصاویر اورتپ: (الف) مربوط به کمپلکس $Re_2(\mu-OMe)(\mu:\eta^2-pic)_3(\eta^2-pic)_2Cl$ (ب) کمپلکس $ReO(\eta^2-pic)_2Cl$	15
شکل 13-1 (الف) فضای کوئوردیناسیونی منشور مثلثی سه کلاهیکی $Sm(1)$ و $Sm(2)$ در کمپلکس $K_2[Sm_2(pic)_6(\mu pic)_2] \cdot 7.5H_2O$ (ب) و (ج) نمایشی از پلی‌مر کوئوردیناسیونی یک بعدی آنیونی $[Sm_2(pic)_6(\mu-pic)_2]_n^{2n-}$	17
شکل 14-1 تصویر اورتپ کمپلکس هترو اتمی $Sm-Ni$ ،	19

- شکل 1-15 شمای مولکولی آنیون $[\text{Cr}(\text{dipic})_2]^-$ 22
- شکل 1-16 دیاگرام مولکولی کمپلکس $[\text{Cr}(\text{dipic})(\text{phen})\text{Cl}]$ 22
- شکل 1-17 دیاگرام مولکولی کمپلکس دارای مرکز تقارن دو هسته‌ای 22
- 24..... $[\text{CH}_3\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]_2[\text{V}_2\text{O}_4(\text{dipic})_2]$
- شکل 1-18 دیاگرام اورتپ کمپلکس $[\text{VO}(\text{dipic})(\text{phen})].3\text{H}_2\text{O}$ 24
- شکل 1-19 ساختار مولکولی کمپلکس هترو اتم $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{dipico})_2].4\text{H}_2\text{O}$ 26
- شکل 1-20 ساختار مولکولی کمپلکس هترو اتمی $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Ni}(\text{dipico})_2].5\text{H}_2\text{O}$ 27
- شکل 1-21 بلورهای هترو سنتز شده با فرمول عمومی $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{M}'(\text{dipic})_2].m\text{H}_2\text{O}$ 28
- شکل 1-22 تصویر اورتپ کمپلکس $\text{La}_2(\text{dipic})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ 30
- شکل 1-23 تصویر اورتپ کمپلکس $\text{Ho}(\text{Hdipic})(\text{dipic})$ 30
- شکل 1-24 ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{Hdipic})_2].2\text{H}_2\text{O}$ 33
- شکل 1-25 تصویر اورتپ کمپلکس $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Ni}(\text{dipic})_2].2.5\text{H}_2\text{O}$ 33
- شکل 2-1 طیف IR ترکیب (1) به صورت قرص KBr ، برحسب cm^{-1} 40
- شکل 2-2 طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (1) در CD_3OD 41
- شکل 2-3 طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (1) در CD_3OD 42
- شکل 2-4 طیف IR ترکیب (2) به صورت قرص KBr ، برحسب cm^{-1} 47
- شکل 2-5 طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (2) در D_2O 48
- شکل 2-6 طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (2) در D_2O 49
- شکل 2-7 طیف IR ترکیب (3) به صورت قرص KBr ، برحسب cm^{-1} 50
- شکل 2-8 طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (3) در D_2O 51

- شکل 9-2 طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیب (3) در D_2O 52
- شکل 10-2 طیف IR ترکیب (4) به صورت قرص KBr ، برحسب cm^{-1} 55
- شکل 11-2 طیف الکترونی کمپلکس (4) در آب 56
- شکل 12-2 طیف IR ترکیب (5) به صورت قرص KBr ، برحسب cm^{-1} 59
- شکل 13-2 طیف الکترونی کمپلکس (5) در آب 60
- شکل 14-2 طیف IR ترکیب (6) به صورت قرص KBr ، برحسب cm^{-1} 63
- شکل 15-2 طیف الکترونی کمپلکس (6) در آب 64
- شکل 16-2 طیف IR ترکیب (7) به صورت قرص KBr ، برحسب cm^{-1} 67
- شکل 17-2 طیف الکترونی کمپلکس (7) در دی متیل سولفوکسید 68
- شکل 18-2 طیف IR ترکیب (8) به صورت قرص KBr ، برحسب cm^{-1} 71
- شکل 19-2 طیف الکترونی کمپلکس (8) در دی متیل سولفوکسید 72
- شکل 20-2 طیف IR ترکیب (9) به صورت قرص KBr ، برحسب cm^{-1} 75
- شکل 21-2 طیف الکترونی کمپلکس (9) در دی متیل سولفوکسید 76
- شکل 1-3 ساختار مولکولی ترکیب (1) 83
- شکل 2-3 ساختار مولکولی ترکیب (2) 83
- شکل 3-3 ساختار مولکولی ترکیب (3) 84

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول 1-2 دستگاه‌های مورد استفاده برای انجام پژوهش.....	35
جدول 2-2 مواد مورد استفاده برای انجام پژوهش.....	36
جدول 3-2 داده‌های تجزیه عنصری ترکیب (1).....	38
جدول 4-2 داده‌های تجزیه عنصری ترکیب (2).....	44
جدول 5-2 داده‌های تجزیه عنصری ترکیب (3).....	45
جدول 6-2 داده‌های تجزیه عنصری ترکیب (4).....	54
جدول 7-2 داده‌های تجزیه عنصری ترکیب (5).....	58
جدول 8-2 داده‌های تجزیه عنصری ترکیب (6).....	61
جدول 9-2 داده‌های تجزیه عنصری ترکیب (7).....	66
جدول 10-2 داده‌های تجزیه عنصری ترکیب (8).....	69
جدول 11-2 داده‌های تجزیه عنصری ترکیب (9).....	73
جدول 1-3 فرکانس های ارتعاشی حاصل از طیف زیر قرمز ترکیبهای تهیه شده بر حسب cm^{-1}	81
جدول 2-3 طول موجهای جذب های مشاهده شده در طیف مرئی-فرابنفش بر حسب nm.....	82
جدول 3-3 داده های حاصل از طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیبهای تهیه شده بر حسب ppm.....	84
جدول 4-3 داده های حاصل از طیف $^{13}\text{C-NMR}$ ترکیبهای تهیه شده بر حسب ppm.....	85

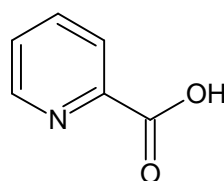
فصل اول

مطالعات نظری

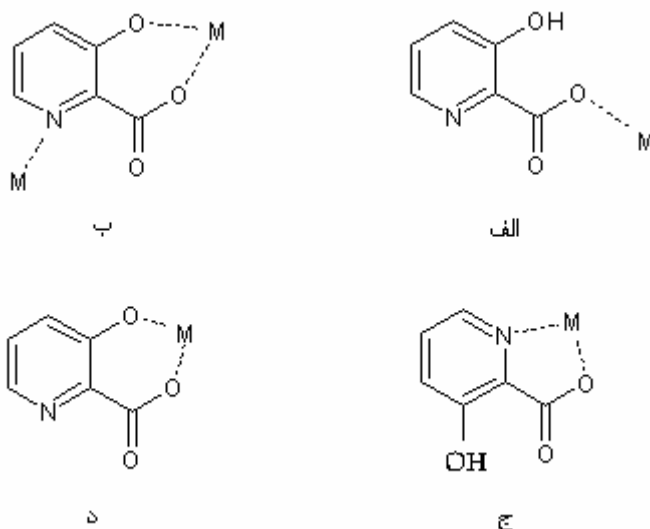
1-1 مقدمه

پیکولینیک اسید یا 2-پیریدین کربوکسیلیک اسید (Hpic) شکل (1-1) و مشتقاتش لیگاندهای چند دندانه‌ای اند که در سالیان اخیر بسیار مورد توجه بوده‌اند و کمپلکس‌های فراوانی از آنها با فلزات مختلف سنتز شده است. از جمله این که پژوهش‌های فراوانی روی ساختار کمپلکس‌های این لیگاند با فلزات (II) انجام شده که فرمول کلی آنها $[M(C_5H_4NCOO)_2(H_2O)_n]$ است و (4 و 2 و 0 $n=$) و ($M= Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) است. رفتاری کی‌لیتی N, O- این لیگاند در ساختار کمپلکس و تشکیل پیوندهای هیدروژنی بین گروه کربوکسیلات و مولکول‌های آب در ساختارهای بلوری این نوع کمپلکس‌ها بسیار مهم هستند.

از جمله مشتقات پیکولینیک اسید که بیشترین مطالعه در موردشان انجام گرفته است مشتقات هیدروکسیل و آمین دار این ماده می‌باشند. علت این امر، وجود چندین محل برای کوئوردینه شدن به فلز در این ترکیبات است، به عنوان نمونه برای هیدروکسیل دارها چهار نوع شیوه مختلف کوئوردینه شدن گزارش شده است: (1) تک دندانه‌ای از طریق اکسیژن گروه کربوکسیلات دپروتونه شده که در ساختار کمپلکس $HgBr_2(HpicOH)$ دیده شده که در آن (3-هیدروکسی پیکولینیک اسید $HpicOH=$) است شکل (2-1، الف؛ 2) پل شونده نامتقارن $pico_2^{2-}$ از طریق اکسیژن گروه کربوکسیلات و گروه هیدروکسیل و اتم نیتروژن پیریدین همانطور که در کمپلکس دو هسته‌ای $[\mu-pico-[Ru(bipy)_2]_2]^{2+}$ مشاهده شده است شکل (2-1، ب؛ 3) کی‌لیت شونده نوع N,O- از طریق نیتروژن پیریدین و اکسیژن گروه کربوکسیلات که تشکیل یک حلقه پنج عضوی می‌دهند شکل (2-1، ج و 4) کی‌لیت شونده از نوع O,O- از طریق اکسیژن‌های گروه‌های کربوکسیلات و هیدروکسیل دپروتونه شده که تشکیل حلقه 6-عضوی می‌دهند (شکل (2-1، د)).



شکل 1-1 ساختار پیکولینیک اسید.



شکل 1-2 شیوه های متفاوت و عمومی کوئوردیناسیون مشتقات پیکولینیک اسید (در اینجا 3-هیدروکسی پیکولینیک اسید).

2-1 پیکولینیک اسید:

پیکولینیک اسید، مولکولی است که در ارگانیزم های زنده و صنعت از جایگاه ویژه ای برخوردار است.

1-2-1 پیکولینیک اسید در بدن انسان:

به طور کلی برای جذب مواد معدنی مورد نیاز بدن، موانعی وجود دارد که مهمترین آنها، دیواره روده است. چرا که سلول های دیواره روده در سطح غشایی خود بار منفی دارند و مواد معدنی نیز طی فرایند هضم، بار مثبت می گیرند بنابراین جذب غشاهای سلول های روده شده و تحت نیروهای الکتروستاتیکی محکم نگه داشته می شوند و اجازه عبور به آنها داده نمی شود و آنقدر باقی می ماند تا عوامل باردار دیگری برای پاکسازی مواد معدنی وارد روده شوند. بنابراین باید فرایند کی لیت شدن برای مواد معدنی اتفاق بیافتد تا آنها تحت ماده کی لیت شونده ای خنثی شوند و بتوانند از غشاهای

سلول‌های روده عبور کنند. به طور کلی کی‌لیت شونده‌ها مواد آلی هستند. یکی از این کی‌لیت شونده‌های خنثی بدن پیکولینیک اسید است. بدن دلیل خوبی برای تولید این مولکول دارد چرا که پر بازده ترین کی‌لیت شونده است. یک گروه محقق به سرپرستی گری ایوانس¹ گزارش کردند که: پیکولینیک اسید از آمینو اسید تریپتوفان در کبد و کلیه‌ها تولید و به پانکراس منتقل می‌گردد و در طی عمل هضم از پانکراس به درون روده ترشح می‌شود. ایوانس همچنین مشخص کرد که شیر انسان درصد بسیار بیشتری از پیکولینیک اسید نسبت به شیر گاو دارد و به همین دلیل با وجودی که شیر گاو حدود دو برابر بیشتر فلز روی نسبت به شیر انسان دارد، مقدار بیشتری فلز روی در روده از شیر انسان نسبت به شیر گاو جذب می‌گردد. شواهدی وجود دارد که "روی" ماده اولیه بعضی از هورمون‌ها مانند انسولین است. این در حالی است که گروه تحقیقاتی ایوانس متوجه شد که با اضافه کردن پنج میلی گرم روی پیکولینات به رژیم روزانه غذایی مقدار جذب بیشتری از روی نسبت به شصت میلی گرم روی سولفات در شرایط یکسان وجود دارد. به همین علت مطالعات فراوانی بر روی خواص بیولوژیک به خصوص خواص شبه انسولینی کمپلکس‌های پیکولینیک اسید با فلزات مختلف و به ویژه وانادیم، کروم و روی صورت گرفته است.

1-2-2 پیکولینیک اسید در صنعت:

این کربوکسیلیک اسید در صنایع شیمیایی، داروسازی و تغذیه کاربردهای فراوانی دارد به عنوان مثال، به عنوان یک نگهدارنده غذایی برای مواد خوراکی حیوانات مانند: یونجه، علف تازه و دانه‌های خوراکی استفاده می‌گردد و در خوراک انسان بیشتر در غذاهای پخته شده و پنیر یافت می‌شود. به عنوان یک مثال از کاربرد این ماده در صنعت داروسازی می‌توان به گزارش کاربرد این ماده در داروهایی برای بیماری تالاسمی ماژور و بیماری‌های کلیوی اشاره داشت. در بیماری تالاسمی ماژور به علت تزریق بالای خون امکان افزایش مقدار² آهن و در دیالیز شدن نیز امکان افزایش عنصر آلومینیوم

¹ Gary W. Evans

² Overload

وجود دارد به همین علت از یک عامل کی‌لیت کننده « دزفرال¹ » استفاده می‌شود که نقاط ضعف زیادی دارد، مهمترین آن‌ها غیرخوراکی بودن و قیمت بالای این ترکیب است. به همین دلایل در سالهای اخیر کی‌لیت شونده‌های مختلفی در محیط درون بدن² و در محیط کشت³ آزمایش شدند. اخیراً گروه جدیدی از عوامل کی‌لیت شونده چند دندان‌ه (هیدروکسی پیریدین کربوکسیلیک اسیدها (HP)) هدف تحقیقات بوده اند چرا که توانایی خوبی برای کی‌لیت شدن با هر دو فلز مذکور نشان می‌دهند و نیز سمیت کمی دارند و به علت جرم مولکولی پایینی که دارند، به صورت خوراکی نیز قابل استفاده‌اند. همچنین کروم و روی پیکولینات سالهاست که به ترتیب به عنوان داروی لاغری و تعدیل کننده مقدار گلوکز و داروی بهبود بخشی سیستم ایمنی و پوست بدن تولید انبوه می‌شوند. در حال حاضر صنعت تولید و فروش کروم تریس پیکولینات، $\text{Cr}(\text{pic})_3$ ، به عنوان یک افزودنی غذایی و یک عامل کم کننده وزن بدن، تبدیل به یک صنعت مولتی میلیون دلاری شده است و محصولات مختلفی از این ترکیب به صورت قرص، نوشیدنی‌های ورزشی و آدامس در دسترس است.

برای تولید این ماده در صنایع شیمیایی از چندین روش استفاده می‌گردد، به صورت تجاری این ماده از مشتقات نفتی تولید می‌شود اما به تازگی روش تخمیر از منابع تجدیدپذیر کربنی مانند: گلوکز، مالتوز، گزیلوز و ساکارز توجه تولید کنندگان را به خود معطوف داشته است.

3-1 کمپلکس‌هایی از پیکولینیک اسید

1-3-1 کمپلکسی با وانادیم

وانادیم عنصر کمیاب مهمی در بافتهای پستانداران است که هم به صورت کاتیونی و هم به صورت آنیونی وجود دارد ولی محتملترین حالت آن در شرایط فیزیولوژیکی به دو صورت اکسو وانادیم (IV) (VO^{+2}) و وانادات (IV) (H_2VO_4^-) است. اثرات فیزیولوژیکی این دو در اکثر موارد نتیجه رفتار کمپلکس شونده‌گی خوب یون VO^{+2} و شباهت شیمیایی بین فسفات و وانادات است.

¹ Desferal

² In vivo

³ In vitro

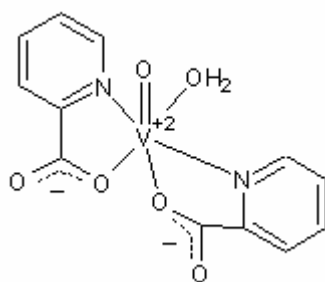
تعداد محدودی از ترکیبات وانادیم اثرات درمانی از خود نشان داده‌اند. یکی از نتایجی که از تحقیقات وسیع انجام شده در مورد وانادیم در طی دو دهه اخیر بدست آمده، کشف ویژگی شبه انسولینی برخی ترکیبات وانادیم است [1]. ترکیبات وانادیم باعث افزایش انتقال و اکسیداسیون گلوکز می‌گردد که عامل تحریک کننده‌ای برای سنتز گلیکوژن در کبد شده و عامل بازدارنده‌ای برای گلاکونوژنسیس¹ محسوب می‌شود. بنابراین اثر بیولوژیکی مانند انسولین ایجاد می‌کند. در سالهای اخیر تلاشهای بسیاری برای بدست آوردن بهترین کمپلکس از وانادیم (IV) و (V) با فعالیت بیولوژیکی بالا و کمترین سمیت که به راحتی جذب گردد، صورت پذیرفته است. ساکورایی² کمپلکس‌های فراوانی را با اکسو وانادیم (IV) با شیوه‌های مختلف کوئوردیناسیونی، $VO(O)_4$ ، $VO(S_2N_2)$ [2]، $VO(SO_4)$ [3 و 4]، $VO(N_3O)$ [5]، $VO(N_2O_2)$ [6] سنتز کرده و ارتباط بین ساختار آنها و خواص شبه انسولینی آن در دو محیط درون بدن و کشت بررسی نموده است. در این میان، بیس (پیکولیناتو) اکسووانادیم (IV) $[VO(pic)_2]$ که ترکیبی خوراکی است، از نظر رفتار انسولینی از بقیه پایدارتر است و برای درمان دیابت نوع IDDM³ موشهای صحرایی به کار گرفته شده است. وانادیوم در حالت‌های اکسایش (+4) و (+5) می‌تواند با پیوند دهنده‌های یون‌های فلزی سیستم‌های بیولوژیکی شامل دهنده‌های اکسیژن دارای بار منفی مانند کربوکسیلاتها، فنولاتها، فسفوناتها، کتوکلاتها و ... پیوند برقرار کند. برهم‌کنش‌های آن با بیومولکول‌های کوچک شامل اتمهای نیتروژن ضیف‌تر از برهم‌کنش آن با دهنده‌های اکسیژنی است. پیکولینیک اسید شامل یک گروه کربوکسیلیک و یک نیتروژن پیریدینی است که از نظر فضایی در موقعیت‌های خوبی واقع‌اند و تمایل فراوانی برای یون $VO(IV)$ دارند. بنابراین می‌توان از این مولکول تشکیل کی‌لیت‌های COO^- ، N را انتظار داشت. پیکولینیک اسید کمپلکس‌های مونو و بیس با یون $VO(IV)$ تولید می‌کند، بررسی‌ها نشان داده است که نیتروژن پیریدین و گروه کربوکسیلات به فلز متصل شده و تشکیل یک کی‌لیت پنج عضوی

¹ Gluconeogenesis

² Sakurai

³ Insulin Dependent Diabetes Mellitus

می دهند. کمپلکس‌های بیس در $pH = 3-6/5$ گونه برتر خواهند بود. از طریق پارامترهای EPR نتیجه گرفته شده است که دو اتم دهنده نیتروژن در صفحه استوایی یون فلزی قرار گرفته‌اند، بنابراین سیستم آرایش ایزومری سیس را به خود گرفته است به نحوی که یک لیگاند دو موقعیت استوایی و دیگری به شیوه استوایی-محوری کوئوردینه شده است و یک مولکول آب نیز در موقعیت سیس اتصال یافته است (شکل (3-1)).



شکل 3-1 ساختار بیس (پیکولیناتو)اکسووانادیم(IV).

2-3-1 کمپلکسی با کروم

خاصیت بیولوژیک کروم (III) زمانی کشف شد که دانشمندان در پی علت تغییر غیر معمول در مقدار گلوکز در حیوانات تغذیه شده از مخمر آبجو، متوجه وجود مقادیر زیادی از یون کروم(III) در این مخمر شدند. در پی این کشف، خواص جالب بیولوژیک این یون شامل متابولیسم گلوکز، تنظیم مقدار انسولین و نگه داشتن سطح کلسترول و دیگر لیپیدها در حد مناسبی در خون شناسایی شدند. کروم قسمتی از یک ترکیب به نام "عامل تنظیم کننده گلوکز"¹ (GTF) در بدن است که در تنظیم میزان انسولین در ثابت نگه داشتن میزان قند خون نقش دارد بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که در کنترل رژیم غذایی نیز موثر است. عمده‌ترین تمرکز دانشمندان در سالهای اخیر روی اثرات زیر مربوط به این یون بوده است:

- 1- کاهش قند خون؛ 2- افزایش حساسیت انسولینی؛ 3- کاهش چربی بدن؛ 4- کنترل گرسنگی؛ 5- کاهش مقدار کلسترول و تری گلیسیرید.

¹Glucose Tolerance Factor