



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان

تراکم تمپلتی دی آلدهید 2- [3- (2- فرمیل فنوکسی)-2-
هیدروکسی پروکسی] بنزآلدهید با دی آمین ها و تری آمین های
مختلف در حضور کاتیون کبالت (II)

استاد راهنما

دکتر سید ابوالفضل حسینی یزدی

استاد مشاور

دکتر علی اکبر خاندان

پژوهشگر

فرشته زلفی

شهریور ماه ۸۹

- 42..... $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ سنتز کمپلکس 1-3-3-2
- 43..... $\text{Co}_2\text{L}^2\text{Cl}_4$ سنتز کمپلکس 2-3-3-2
- 45..... $\text{Co}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_4$ سنتز کمپلکس 3-3-3-2
- 46..... $\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$ سنتز کمپلکس 4-3-3-2
- 47..... $[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{OH}_2)_2](\text{ClO}_4)_4$ سنتز کمپلکس 5-3-3-2
- 48..... $\text{Co}_2\text{L}^4\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ سنتز کمپلکس 6-3-3-2
- 50..... $\text{Co}_2\text{L}^4(\text{NO}_3)_4$ سنتز کمپلکس 7-3-3-2

فصل سوم: نتایج و بحث

- 52..... 1-3 شناسایی دی آلدئید
- 54..... 2-3 شناسایی کمپلکسها
- 54..... 1-2-3 شناسایی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 57..... 2-2-3 شناسایی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2\text{Cl}_4$
- 59..... 3-2-3 شناسایی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_4$
- 61..... 4-2-3 شناسایی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$
- 63..... 5-2-3 شناسایی کمپلکس $[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{OH}_2)_2](\text{ClO}_4)_4$
- 65..... 6-2-3 شناسایی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 67..... 7-2-3 شناسایی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4(\text{NO}_3)_4$
- 69..... 3-3 مطالعات هدایت سنجی کمپلکس ها
- 70..... 4-3 بررسی طیف های الکترونی
- 80..... 5-3 مطالعات الکتروشیمیایی
- 83..... 1-5-3 بررسی ولتامتری چرخه ای کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 88..... 2-5-3 بررسی ولتامتری چرخه ای کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2\text{Cl}_4$

92.....	Co ₂ L ² (NO ₃) ₄ کمپلکس ای چرخه ای	3-5-3- بررسی ولتامتری چرخه ای
94.....	Co ₂ L ³ Cl ₄ کمپلکس ای چرخه ای	3-5-4- بررسی ولتامتری چرخه ای
97.....	[Co ₂ L ³ (OH ₂) ₂](ClO ₄) ₄ کمپلکس ای چرخه ای	3-5-5- بررسی ولتامتری چرخه ای
100.....	Co ₂ L ⁴ Cl ₄ .H ₂ O کمپلکس ای چرخه ای	3-5-6- بررسی ولتامتری چرخه ای
103.....	Co ₂ L ⁴ (NO ₃) ₄ کمپلکس ای چرخه ای	3-5-7- بررسی ولتامتری چرخه ای
105.....	مطالعات جذب اتمی	3-6- مطالعات جذب اتمی
107.....	نتیجه گیری	3-7- نتیجه گیری
109.....	پیشنهادات	3-8- پیشنهادات

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (1-2) مشخصات مواد بکار رفته	37
جدول (2-2) نتایج آنالیز عنصری $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	43
جدول (3-2) نتایج آنالیز عنصری $\text{Co}_2\text{L}^2\text{Cl}_4$	44
جدول (4-2) نتایج آنالیز عنصری $\text{Co}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_4$	46
جدول (5-2) نتایج آنالیز عنصری $\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_2$	47
جدول (6-2) نتایج آنالیز عنصری $[(\text{Co}_2\text{L}^3(\text{OH}_2)_2)(\text{ClO}_4)_4]$	48
جدول (7-2) نتایج آنالیز عنصری $\text{Co}_2\text{L}^4\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50
جدول (8-2) نتایج آنالیز عنصری $\text{Co}_2\text{L}^4(\text{NO}_3)_4$	51
جدول (1-3) برخی از شیوه های ارتعاشی دی آلدئید D	53
جدول (2-3) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	56
جدول (3-3) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2\text{Cl}_4$	58
جدول (4-3) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_4$	60
جدول (5-3) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$	62
جدول (6-3) برخی شیوه های ارتعاشی کمپلکس $[(\text{Co}_2\text{L}^3(\text{OH}_2)_2)(\text{ClO}_4)_4]$	64
جدول (7-3) شیوه های ارتعاشی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	66
جدول (8-3) شیوه های ارتعاشی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4(\text{NO}_3)_4$	68
جدول (15-3) هدایت مولی کمپلکس ^{۱-} ها در حلال دی متیل فرمامید	70

جدول (3-16) نتایج طیف های الکترونی کمپلکس های کبالت (II) در حلال متانول.....	80
جدول (3-17) مقادیر بدست آمده از نمودار کالیبراسیون جذب اتمی اتم کبالت (II).....	106

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شکل (1-1) شمای لیگند L نمونه ای از لیگند های ماکروسیکلی پذیرنده π قوی	3
شکل (2-1) لیگند های حاوی N_2O_2 و O_4 از مشتقات بیس (3_ هیدروکسی)	4
شکل (3-1) چند نمونه از خانواده ی ماکروسیکل های تترا آزا دی فنل	6
شکل (4-1) نحوه ی تشکیل ایمین	8
شکل (5-1) ماکروسیکل و شیف بازهای ماکروسیکلی مشتق شده از (i) دی فرمیل (ii) فرمیل و (iii) پیش ماده های آمینی	10
شکل (6-1) تشکیل 2 و 6_ دی فرمیل_4_ متیل تیو فنل	11
شکل (7-1) انواع کمپلکس هاشیف باز ماکروسیکلی با یونهای فلزات واسطه مختلف ($X:NO_3$) ...	15
شکل (8-1) سنتز لیگند بطور مستقیم	15
شکل (9-1) چند نمونه از کمپلکس های شیف باز	16
شکل (10-1) مقایسه ی روش های سنتز کمپلکس در حضور و در غیاب فلز	18
شکل (11-1) تمپلِت سیکلو تراکمی مابین 2,9_ دی کربوکسیآلدهید 1,10_ فناترولین و انواع پلی آمین ها در حضور $Mn(II)$	19
شکل (12-1) سنتز تمپلِت فلزی $[1+1]$ و $[2+2]$ کمپلکس های ماکروسیکل شیف باز	20
شکل (13-1) سنتز کمپلکس های ماکروسیکل شیف باز به روش تمپلِت	22
شکل (14-1) سنتتیک تشکیل ترکیبات سنتزی ماکروسیکل های پلی اکسا آزا	23
شکل (15-1) لیگندهای ماکروسیکل $[2+2]$ و غیر حلقوی $[1+2]$	27
شکل (16-1) انواع لیگندهای متقارن و نامتقارن	28
شکل (17-1) انواع شیف باز های بدست آمده از نمک های مختلف کبالت (II)	31
شکل (18-1) سنتز ماکروسیکل ها با بازوی آویزان 4-1	33

- 34..... شکل (1-19) مراحل سنتز پیش ماده ی دی آلدهید و کمپلکس کبات (II)
- 40..... شکل (2-1) سنتز دی آلدهید
- 41..... شکل (2-2) شمای سنتز کمپلکس های کبات
- 53..... شکل (3-1) طیف FT-IR دی آلدئید D
- 56..... شکل (3-2) طیف FT-IR کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 58..... شکل (3-3) طیف FT-IR کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2\text{Cl}_4$
- 60..... شکل (3-4) طیف FT-IR کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_4$
- 62..... شکل (3-5) طیف FT-IR کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$
- 64..... شکل (3-6) طیف FT-IR کمپلکس $[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{OH}_2)_2](\text{ClO}_4)_4$
- 66..... شکل (3-7) طیف FT-IR کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 68..... شکل (3-8) طیف FT-IR کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4(\text{NO}_3)_4$
- شکل (3-9) طیف های جذب الکترونی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
در ناحیه (UV-Vis) 190-400nm
- 73..... شکل (3-10) طیف های جذب الکترونی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
در ناحیه UVVis(300-1100nm)
- 74..... شکل (3-11) طیف جذب الکترونی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2\text{Cl}_4$ در ناحیه UV-Vis(400-190nm)
- 74..... شکل (3-12) طیف جذب الکترونی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2\text{Cl}_4$ در ناحیه UV-Vis(300-1100nm)
- 75... شکل (3-13) طیف جذب الکترونی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_4$ در ناحیه UV-Vis(400-190nm)
- 75... شکل (3-14) طیف جذب الکترونی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_4$ در ناحیه UV-Vis(1100-300nm)
- 76..... شکل (3-15) طیف جذب الکترونی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$ در ناحیه UV-Vis(400-190nm)
- 76..... شکل (3-16) طیف جذب الکترونی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$ در ناحیه UV-Vis(1100-300nm)
- شکل (3-17) طیف جذب الکترونی کمپلکس $[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{OH}_2)_2](\text{ClO}_4)_4$ در ناحیه
- 77..... UV-Vis (400-190nm)

- شکل (3-18) طیف جذب الکترونی کمپلکس $(\text{ClO}_4)_4[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{OH}_2)_2]$ در ناحیه UV-Vis(1100-300nm) 77
- شکل (3-19) طیف جذب الکترونی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4\text{Cl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ در ناحیه UV-Vis (400-190nm) 78
- شکل (3-20) طیف جذب الکترونی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4\text{Cl}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ در ناحیه UV-Vis (1100-300nm) 78
- شکل (3-21) طیف جذب الکترونی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4(\text{NO}_3)_4$ در ناحیه UV-Vis(400-190nm) 79
- شکل (3-22) طیف جذب الکترونی کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4(\text{NO}_3)_4$ در ناحیه UV-Vis (1100-300nm) .. 79
- شکل (3-23) ولتاگرام چرخه ای محلول زمینه لیتیم پرکلرات در حلال DMF 81
- شکل (3-24) ولتاگرام چرخه ای فروسن با سرعت روبش 100mv/s 82
- شکل (3-25) ولتاموگرام نمک نیترات کبالت (II) 83
- شکل (3-26) ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ روبش در جهت منفی 84
- شکل (3-27) ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ روبش در جهت مثبت 84
- شکل (3-28) ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 85
- شکل (3-29) ولتاموگرام چرخه ای کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ مابین 1 و 1/7- ولت 86
- شکل (3-30) ولتاگرام چرخه ای کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 86
- شکل (3-31) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در ناحیه ی 1 تا 1- ولت 87
- شکل (3-32) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^1\text{Cl}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ در ناحیه ی 1 تا 1- ولت 88
- شکل (3-33) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2\text{Cl}_4$ در محدوده ی 1 تا 2- ولت 89
- شکل (3-34) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2\text{Cl}_4$ در محدوده ی 1 تا 2- ولت 89
- شکل (3-35) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2\text{Cl}_4$ در محدوده ی 1 تا 1/7- ولت 90
- شکل (3-36) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2\text{Cl}_4$ در محدوده ی 1 تا 1/7- ولت 91
- شکل (3-37) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2\text{Cl}_4$ در محدوده ی 1 تا 1- ولت 91
- شکل (3-38) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_4$ در محدوده ی 1 تا 2- ولت 93
- شکل (3-39) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_4$ در محدوده ی 1 تا 2- ولت 93

- شکل (3-40) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^2(\text{NO}_3)_4$ در محدوده ی 1 تا 1/5- ولت 94
- شکل (3-41) نمودار ولتاموگرام $\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$ در محدوده ی 1 تا 2- ولت 95
- شکل (3-42) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$ در محدوده ی 1 تا 2- ولت 95
- شکل (3-43) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$ در محدوده ی 1 تا 1/7- ولت 96
- شکل (3-44) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$ در محدوده ی 1 تا 1/3- ولت 96
- شکل (3-45) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^3\text{Cl}_4$ در محدوده ی 1 تا 1- ولت 97
- شکل (3-46) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{OH}_2)_2](\text{ClO}_4)_4$ در محدوده ی 1 تا 2- ولت 98
- شکل (3-47) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{OH}_2)_2](\text{ClO}_4)_4$ در محدوده ی 1 تا 1- ولت 98
- شکل (3-48) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{OH}_2)_2](\text{ClO}_4)_4$ در محدوده ی 1 تا 1- ولت 99
- شکل (3-49) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $[\text{Co}_2\text{L}^3(\text{OH}_2)_2](\text{ClO}_4)_4$ در محدوده ی 1 تا 1- ولت 99
- شکل (3-50) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در محدوده ی 1 تا 2- ولت 100
- شکل (3-51) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در محدوده ی 1 تا 2- ولت 100
- شکل (3-52) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در محدوده ی 1 تا 1/7- ولت 101
- شکل (3-53) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در محدوده ی 1 تا 1/3- ولت 101
- شکل (3-54) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در محدوده ی 1 تا 1- ولت 102
- شکل (3-55) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ در محدوده ی 1 تا 1- ولت 102
- شکل (3-56) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4(\text{NO}_3)_4$ در محدوده ی 1 تا 2- ولت 103
- شکل (3-57) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4(\text{NO}_3)_4$ در محدوده ی 1 تا 2- ولت 104
- شکل (3-58) نمودار ولتاموگرام کمپلکس $\text{Co}_2\text{L}^4(\text{NO}_3)_4$ در محدوده ی 1 تا 1- ولت 104

105.....	شکل (3-59) نمودار کالیبراسیون کبالت (II)
----------	--

فصل اول:

مقدمه و بررسی منابع

فصل دوم:

مواد و روش‌ها

فصل سوم:

نتایج و بحث

1-1 : مقدمه

1-1-1-1 ماکروسیکل ها و سیستم های ماکروسیکلی

ماکروسیکل و سیستم های ماکروسیکلی به علت نقشی که در تعیین فرایندهای مولکولی که در علم مواد و کاتالیزور ها و در کپسوله کردن¹، فعال سازی و حمل و نقل و جداسازی مواد، هیدرومتالورژی² دارند، توجه زیادی را بخود جلب کرده اند [1-8]. کاربردهای بالقوه شان در علوم کاربردی و بنیادی [9_11] و اهمیتشان در زمینه شیمی کئوردیناسیون [12-13] موجب افزایش انگیزه در سنتز کمپلکسهای ماکروسیکلی شده است [14-16]. توسعه شیمی بیوارگانیک عامل مهم دیگری در سنتز بیشتر ترکیبات ماکروسیکلی می باشد [17].

در سالهای اخیر شیمی سوپرا مولکولی بعنوان یک زمینه بسیار مهم و فعال در علوم شیمیایی، مورد توجه واقع شده است. ماکروسیکل و سیستم های ماکروسیکلی از بنیان مولکولی موجود در سیستم های طبیعی مانند برهمکنشهای سوبسترا- پروتئین جهت توسعه و پیشرفت تکنولوژی شیمیایی و علم مواد، استنباط شده اند [16,17].

بسیاری از لیگندها، بعنوان عامل های مقلد از حامل های طبیعی در تشخیص و انتقال یون های فلزی بخصوص آنیون ها و یا مولکول های خنثی در تشخیص و بازیابی فعالیت کاتالیتیکی یون - آنزیم و پروتئین ها، طراحی شده اند [1_8].

1- encapsulations

2 - hydrometallurgy

در میان تحقیقات و یافته های اخیر با پیشرفت نانو تکنولوژی، نانو ذرات فلز - ماکروسیکل، بوسیله احیای شیمیایی نه تنها آسان تهیه می شوند بلکه بعلاوه نقش مهمی که در ساخت نانو ساختارها دارند، بسیار مورد توجه واقع شده اند [18]. در این بررسی ها شیف بازها بطور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته اند و انواع بسیار زیادی از ماکروسیکل های مسطح و لیگندهای ماکروسیکلی جهت تعیین دقیق نقش اتمهای دهنده مختلف و موقعیت نسبی آنها، تعداد و اندازه حلقه تشکیلی کیفیت دهنده، انعطاف پذیری و شکل بخش کئوردینه شونده در پیوند انتخابی با انواع ذرات باردار و خشی، سنتز شده است [11-13].

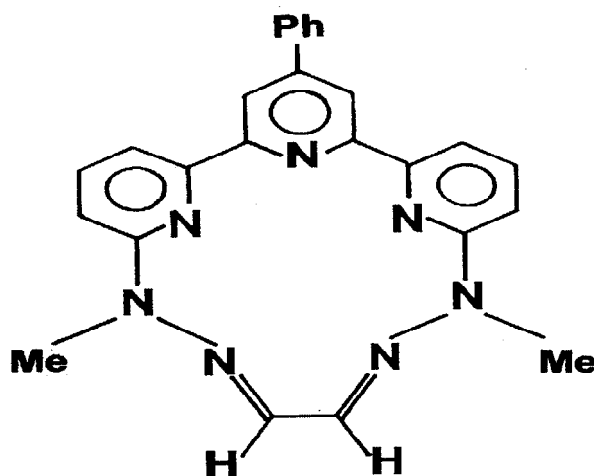
سیر تکاملی این شیف بازها، لیگندهای ماکروسیکلی حاصل از واکنشهای یک مرحله ای چند تراکمی¹ را ایجاد کرده است. بعلاوه استفاده از این مولکول های قفسی² علاوه بر کاربردشان در حیطه شناسایی مولکولی، ویژگی های کاتالیزوری و حمل و نقل، این مولکول های قفسی جهت پایدار سازی گونه های ویژه بکار می رود. استقرار و طبیعت اتم های دهنده در اطراف حلقه احتمالا به پایداری حالت های اکسیداسیون غیر معمول یون فلزی حد واسط کئوردینه شده کمک می کند بطوریکه کپسوله کردن طبیعتا انواع سوبسترای ناپایدار را محافظت می کند. ویژگی این ترکیبات، حساسیت شیمیایی آنها را نسبت به رطوبت کم کرده بطوری که در یک حفره تحت دمای اتاق و فشار اتمسفر محافظت می شوند [19].

لیگندهای ماکروسیکلی حاوی هترو اتمها، معرف های کمپلکس کننده بسیار مهمی برای کاتیون ها ، آنیون ها و مولکول ها می باشند. شیمی کئوردیناسیون، زمینه ای جهت تسهیل مطالعات فراوان و حساس شیمی معدنی می باشد.

1 - one-step multiple condensation

2- cage molecules

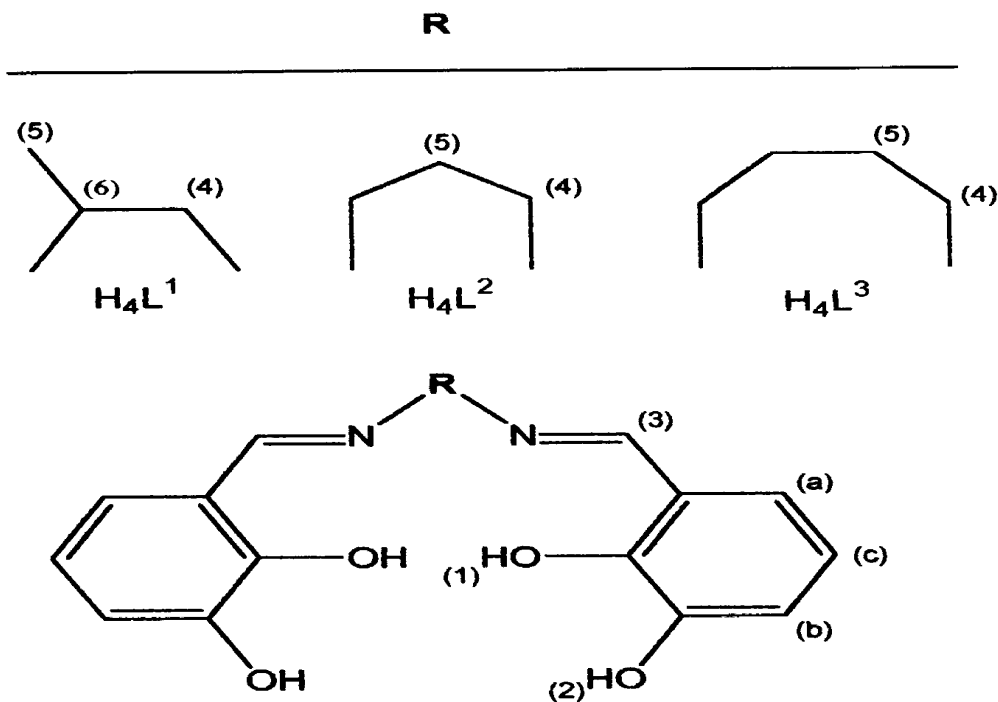
با کشف یک نسل جدید معرف های کمپلکس کننده به نام آزا ماکروسیکل ها، کاربرد های بسیار آنها نیز مورد بررسی قرار گرفت. توانایی آنها در تشکیل پیوند با یون های فلزی که انتخاب پذیری و پایداری آنها توسط اندازه شعاع کاتیون فلزی و اندازه حفره ماکروسیکل معین می شود بسیار چشمگیر بود، که این اثرات در تهیه کمپلکس های حاوی یونهای واسطه با حالت های اکسیداسیون غیر معمول استفاده می شود. کاهش فلز واسطه ی کمپلکس شده با لیگند های ماکروسیکلی پذیرنده π قوی مانند L (شکل 1-1) بعلت احتمال تشکیل هر دو گونه ی کاهیده ی فلزی یا گونه های رادیکال پایدار فلز- لیگند مورد توجه واقع شده است، بطوری که الکترون اساسا روی لیگند ماکروسیکل مستقر است. این ویژگی های ردوکس به احتمال بسیار زیاد به لیگند پوشی محوری¹ وابسته می باشد. بدین منظور، شیمی ردوکس کمپلکس های L کبالت (II) در حضور یک سری لیگند های محوری جهت تعیین تغییرات صورت گرفته در ویژگی های ردوکس، مورد مطالعه قرار گرفته اند [20].



شکل (1-1) شمای لیگند L نمونه ای از لیگند های ماکروسیکلی پذیرنده π قوی

کراون اترهایی که شامل چندین اتم اکسیژن هستند که تعدادی از آنها با اتم های نیتروژن نیز جایگزین شده باشند، آزا کراون اتر نامیده میشوند که تمایل زیادی نسبت به یون های فلزی نرم تر در مقایسه با فلزات قلیایی خاکی نشان می دهند.

معلوم شده است که قسمت N_2O_2 انواع لیگندهای سالن¹ و سالفن² مخصوصا برای یونهای d فلزی مناسب تر است [21]. محل کئوردیناسیون O_4 بیرونی مشتقات بیس (3_ هیدروکسی) برای یونهای f_ فلزی بیشتر مساعدتر است [22_24]. هرچند که گزارش شده [25]، که این مشتقات می توانند بطور همزمان در هر دو قسمت N_2O_2 و O_2 با یون های آهن (III) کئوردینه شوند بطوری که دو اتم کلر محل کئوردیناسیون را پر کنند [26].



شکل (2-1) لیگند های حاوی N_2O_2 و O_4 از مشتقات بیس (3_ هیدروکسی)

1 - salen

2 - salpn

در واقع امروزه انواع مختلفی از ماکروسیکلها را که از نظر انواع اتم های دهنده و محل قرار گیریشان با هم متفاوت اند، سنتز شده اند. چنین مولکول های کیلیت دهنده این قابلیت را دارند که یک محیط کنترل کننده ی استرئوشیمی و شدت میدان لیگند را ایجاد کنند، و این موضوع بسیار حائز اهمیت است. همانطور که بیان شد فاکتورهای ساختاری مانند سختی لیگند، انواع اتمهای دهنده و موضع قرار گرفتنشان نقش مهمی را در اتصال ماکروسیکل به کاتیون فلزی را نشان میدهد. لیگند های آزا ماکروسیکل و ترکیبات ارگانو متالیکشان، نقش مهمی را در فعال سازی کاتالیتیکی مولکولهای کوچک در واکنش های الکتروشیمیایی با سوبستراهای مختلف دارند.

تلاش های صورت گرفته جهت ایجاد سیستم های مصنوعی که از فعالیت کاتالیتیکی آنزیم ها تقلید می کنند ما را به سنتز ترکیبات حاوی حفره هایی با قطر و عمق مناسب جهت تشکیل کمپلکس های مهمان- میزبان¹ مانند کمپلکسهای حاوی عناصر واسطه ی سری اول در فرایندهای آنزیمی هدایت می کنند، و ترکیبات متنوع زیادی (از جمله کاویتاندها²، کالیکس آرن³ ها، پلی پرفیرین⁴ ها، شیف بازهای چند دندانه ای، ماکروسیکلهای پلی آزا و پلی اکسا) جهت مقایسه ی کارایی آنها در بیوشیمی و علم مواد طراحی شده اند [19].

در سالهای اخیر استفاده از لیگندهای چند دندانه ای مانند شیف بازها، دی بنزوتترا متیل تترا آزا، آنولن⁵، کالیکس آرن ها و پورفیرینوژن ها¹[27] بخشی جالب در توسعه ی شیمی ارگانومتالیک بوده است [28].

1 - host-guest complexes

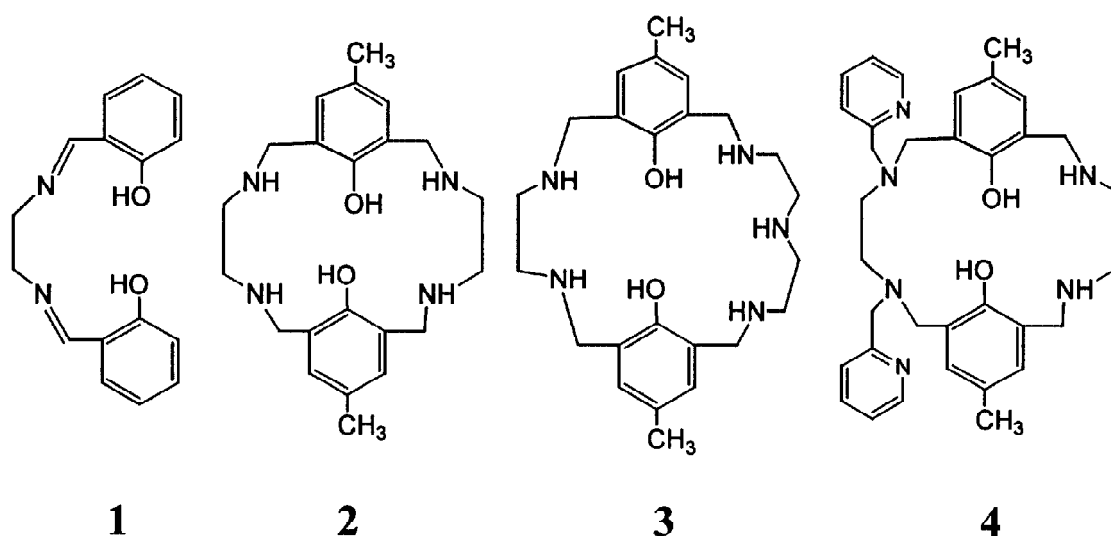
2 - Cavitands

3 - calixarenes

4 - porphyrins

5- annulene

همواره کمپلکس های فلزی با لیگندهای سالن (شکل 1-3) مشتق شده از تراکم سالیسیل آلدهید با یک دی آمین ، بطور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته است. کمپلکس های فلزی دو هسته ای با توجه به اهمیتشان در فرایند های اکسیداسیون کاتالیزورهای بیوشیمیایی مقلد² یک زمینه تحقیقاتی مجذوب کننده را دارا می باشند [29]. کشف سایت های فعال دو هسته ای چندین متالو پروتئین، بررسی و مطالعه در رابطه با سیستم های چند هسته ای را افزایش داده است [30]. در کمپلکس های دو هسته ای حاوی لیگندهای ماکروسیکلی، پیوند دو یون فلزی مشابه یا نامشابه در مجاورت همدیگر بسیار مورد توجه واقع شده اند [31]. مخصوصا برای خانواده ماکروسیکل های تترا آزا دی فنل مربوط به سالن، که اولین بار توسط رابسن سنتز شدند [32]، این کمپلکسهای دو هسته ای [2+2] از 2و6- دی فرمیل-*P*-کروزول با دی آمین در حضور یون فلزی سنتز شده اند [33].



شکل (1-3) چند نمونه از خانواده ی ماکروسیکل های تترا آزا دی فنل

1 - porphyrinogens

2 - biomimetic catalysts