



دانشگاه سبزگان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد گرایش شیمی معدنی

سنتز و شناسایی کمپلکس های جدید مس و وانادیم با لیگاند های دهنده اکسیژن و

نیتروژن

نگارش

هاشم نوعی هوتکانی

استاد راهنما

دکتر حسن حسینی منفرد

استاد مشاور

نسیم اصغری

دی ۸۹

در ابتدا بر خود لازم می‌دانم که از زحمات استاد گرانقدر جناب آقای دکتر حسن حسینی منفرد که استاد راهنمای اینجانب بودند و در اجرای این پروژه بیشترین زحمت را متقبل شدند و همواره راهنمایی‌ها و راهکارهای مناسب و راهگشای ایشان در طول دوره کارشناسی ارشد روشنگر راه من بوده است، صمیمانه تشکر و قدردانی نمایم.

از استاد مشاورم، سرکار خانم نسیم اصغری که در تمام مراحل اجرای این پروژه صمیمانه مرا یاری کردند و همواره از راهنمایی‌های سودمند ایشان در انجام این پایان‌نامه استفاده کردم، کمال تشکر و تقدیر را دارم.

از اعضای محترم هیات داوران آقایان دکتر هاشم شهروسوند و دکتر رحمانی که زحمت مطالعه و داوری این پروژه را برعهده داشتند و از راهنمایی‌ها و نظرات ارزشمندشان در نگارش و تدوین این پایان‌نامه استفاده کردم بسیار سپاس گزارم.

از پدر و مادر، خواهر و برادرهایم که همواره مشوق و پشتیبان من بوده و زمینه پیشرفت و ادامه تحصیل من را فراهم آورده‌اند، کمال تشکر را دارم.

از کلیه اساتید گروه شیمی دانشگاه زنجان، به ویژه سرکار خانم دکتر پیری و جناب آقای دکتر نوشیران زاده، به دلیل کمک‌ها و راهنمایی‌های علمی بی‌دریغشان، کمال سپاس را دارم.

از همکلاسی‌ها و دوستان عزیزم خانم‌ها: خیرآبادی، رضایی، عباسی، فلکیان، علوی و قاضی مرادی، همچنین دانشجویان دکتری خانم قربانلو، خانم مسعودیان، آقای بی‌کس و آقای کریمیان به واسطه راهنمایی‌ها و کمک‌های ارزنده ایشان که راه را بر من بسیار هموار کرد، بسیار سپاس گزارم.

چکیده

در این تحقیق با استفاده از لیگاند های هیدرازون که از واکنش متیل-۲-پیریدین کتون و مشتقات سالیسیل آلدهید با یک سری از هیدرازید های آروماتیک تهیه شدند، یک کمپلکس مونو اکسو وانادیم، سه کمپلکس دی اکسو وانادیم، یک کمپلکس دو هسته ای و پنج کمپلکس تک هسته ای مس سنتز گردید. ترکیب های تهیه شده به روش طیف بینی FT-IR، NMR و UV-Vis و شناسایی شدند. کمپلکس های $[CuL^2(CH_3OH)NO_3]$ ، $[VO(OCH_3)(CH_3OH)]_2(L^6)$ و $[VO(OCH_3)(CH_3OH)]_2(L^5)$ با پراش پرتو X تعیین ساختار شدند. بیس((۲-هیدروکسی نفتالن-۱-یل)متیلن) آدیپو هیدرازید L^6 ، بیس(۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدن) آدیپو هیدرازید L^5 ، ((۱-پیریدین-۲-یل)اتیلیدن) فوران-۲-کربوهیدرازید L^2 .

کلید واژه: کمپلکس های مس و وانادیم، ساختار، هیدرازون، باز شیف

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

۱	۱-۱ بازهای شیف
۳	۲-۱ طبقه بندی بازهای شیف
۴	۳-۱ لیگاندهای هیدرازون
۵	۴-۱ تاریخچه تهیه کمپلکس های باز شیف
۵	۵-۱ اهمیت و کاربرد لیگاندهای باز شیف و هیدرازون ها و کمپلکس های آن
۸	۶-۱ کمپلکس های دو هسته ای لیگاند های باز شیف
۱۱	۷-۱ وانادیم
۱۲	۱-۷-۱ کمپلکس های وانادیم
۱۳	۲-۷-۱ کمپلکس های اکسو وانادیم (IV) و (V)
۱۴	۳-۷-۱ اهمیت کاتالیستی و زیستی کمپلکس های وانادیم
۱۸	۸-۱ مس

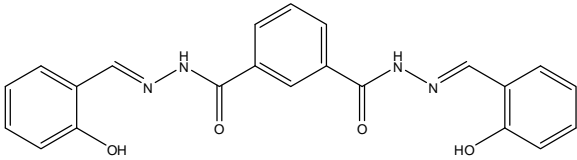
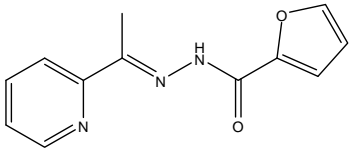
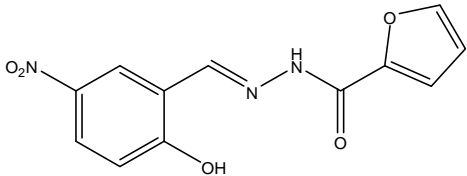
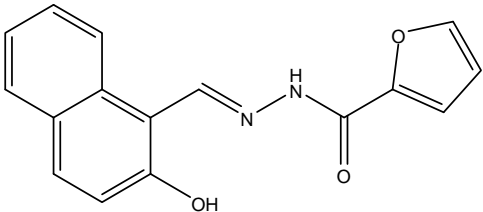
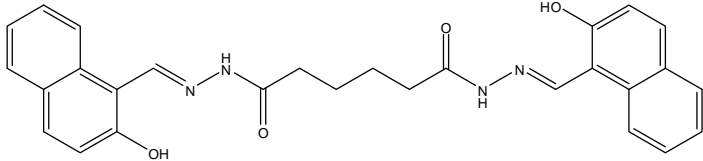
فصل دوم: بخش تجربی

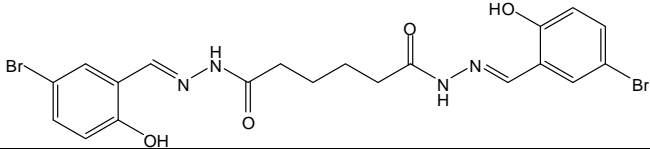
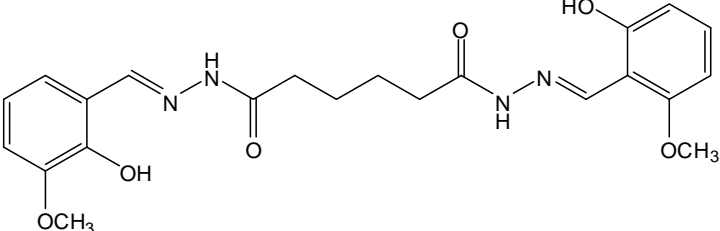
۱۹	۱-۲ لوازم و دستگاه ها
۱۹	۲-۲ مواد شیمیایی
۱۹	۳-۲ سنتز ایزو فتالو هیدرازید
۲۰	۴-۲ سنتز لیگاند بیس ((۲-هیدروکسی نفتالن-۱-ایل)متیلن) ایزو فتالو هیدرازید (H_4L^1)
۲۰	۵-۲ سنتز لیگاند ((۱-پیریدین ۲-ایل) اتیلیدن) فوران-۲-کربو هیدرازید (HL^2)
۲۰	۶-۲ سنتز لیگاند (۲-هیدروکسی -۵- نیترو بنزیلیدن) فوران-۲-کربو هیدرازید (H_2L^3)
۲۰	۷-۲ سنتز لیگاند (۲-هیدروکسی نفتالن-۱-ایل-متیلن) فوران-۲-کربو هیدرازید (H_2L^4)
۲۱	۸-۲ سنتز لیگاند بیس ((۲-هیدروکسی نفتالن-۱-ایل)متیلن) آدیپو هیدرازید (H_4L^5)
۲۱	۹-۲ سنتز لیگاند بیس (۵-برمو-۲-هیدروکسی بنزیلیدن) آدیپو هیدرازید (H_4L^6)
۲۱	۱۰-۲ سنتز لیگاند بیس (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدن) آدیپو هیدرازید (H_4L^7)
۲۱	۱۱-۲ تهیه کمپلکس $[Cu(CH_3OH)_2L^1]$ (۱)
۲۱	۱۲-۲ تهیه کمپلکس $[CuL^2(CH_3OH)NO_3]$ (۲)
۲۲	۱۳-۲ تهیه کمپلکس $[CuL^2(CH_3OH)(NCS)]$ (3)
۲۲	۱۴-۲ تهیه کمپلکس $[CuL^2(CH_3OH)N_3]$ (۴)
۲۲	۱۵-۲ تهیه کمپلکس $[CuL^4(CH_3OH)NCS]$ (۵)

۲۲	۱۶-۲ سنتز کمپلکس $[CuL^3 (CH_3OH)(NO_3)]$ (۶)
۲۳	۱۷-۲ سنتز کمپلکس $[VO(OCH_3)(CH_3OH) (L^2)]$ (۷)
۲۳	۱۸-۲ تهیه کمپلکس $[VO(OCH_3)(CH_3OH)]_2 (L^5)$ (۸)
۲۳	۱۹-۲ تهیه کمپلکس $[VO(OCH_3)(CH_3OH)]_2 (L^6)$ (۹)
۲۳	۲۰-۲ تهیه کمپلکس $[VO(OCH_3)(CH_3OH)]_2 (L^7)$ (۱۰)

فصل سوم: نتایج و بحث

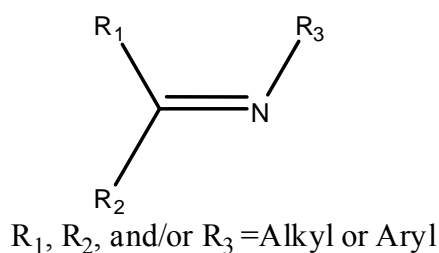
۲۴	۱-۳ تهیه و شناسایی ایزو فتالو هیدرازید
۲۷	۲-۳ تهیه و شناسایی لیگاند بیس ((۲-هیدروکسی نفتالن-۱-ایل)متیلن)ایزوفتالو هیدرازید (H_4L^1)
۳۰	۳-۳ تهیه و شناسایی لیگاند ((۱-پیریدین-۲-ایل)اتیلیدن) فوران-۲-کربوهیدرازید (HL^2)
۳۳	۴-۳ تهیه و شناسایی لیگاند (۲-هیدروکسی -۵-نیتروبنزیلیدن) فوران-۲-کربوهیدرازید (H_2L^3)
۳۸	۵-۳ تهیه و شناسایی لیگاند(۲-هیدروکسی نفتالن-۱-ایل-متیلن)فوران-۲-کربوهیدرازید (H_2L^4)
۴۳	۶-۳ تهیه و شناسایی لیگاند بیس((۲-هیدروکسی نفتالن-۱-ایل)متیلن)آدیپو هیدرازید (H_4L^5)
۴۸	۷-۳ تهیه و شناسایی لیگاند بیس(۵-برمو-۲-هیدروکسی بنزیلیدن) آدیپو هیدرازید (H_4L^6)
۵۱	۸-۳ تهیه و شناسایی لیگاند بیس(۲-هیدروکسی ۳-متوکسی بنزیلیدن) آدیپو هیدرازید (H_4L^7)
۵۶	۹-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[Cu_2(CH_3OH)_2L^1]$ (۱)
۵۸	۱۰-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[CuL^2(CH_3OH) NO_3]$ (۲)
۶۷	۱۱-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[CuL^2(CH_3OH)(NCS)]$ (۳)
۶۹	۱۲-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[Cu L^2 (CH_3OH)N_3]$
۷۱	۱۳-۳ مقایسه سه کمپلکس
۷۲	۱۴-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[CuL^4(CH_3OH)NCS]$ (۵)
۷۴	۱۵-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[CuL^3 (CH_3OH)(NO_3)]$ (۶)
۷۷	۱۶-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[VO(OCH_3)(CH_3OH) (L^2)]$ (۷)
۸۲	۱۷-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[VO(OCH_3)(CH_3OH)]_2 (L^5)$ (۸)
۸۷	۱۸-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[VO(OCH_3)(CH_3OH)]_2 (L^6)$ (۹)
۹۰	۱۹-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[VO(OCH_3)(CH_3OH)]_2 (L^7)$ (۱۰)
۹۴	مراجع

نام کامل	علامت اختصاری
<p>بیس ((۲-هیدروکسی نفتالن-۱-ایل)متیلن)ایزو فتالوهیدرازید</p> 	H_4L^1
<p>((۱-پیریدین-۲-ایل)اتیلیدن) فوران-۲-کربوهیدرازید</p> 	HL^2
<p>((۲-هیدروکسی-۵-نیتروبنزیلیدن) فوران-۲-کربوهیدرازید</p> 	H_2L^3
<p>((۲-هیدروکسی نفتالن-۱-ایل-متیلن)فوران-۲-کربوهیدرازید</p> 	H_2L^4
<p>بیس ((۲-هیدروکسی نفتالن-۱-ایل)متیلن)آدیپو هیدرازید</p> 	
	H_4L^5

<p>بیس (۵-برمو-۲-هیدروکسی بنزیلیدن) آدیپوئیدرازید</p> 	H_4L^6
<p>بیس (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی بنزیلیدن) آدیپوئیدرازید</p> 	H_4L^7

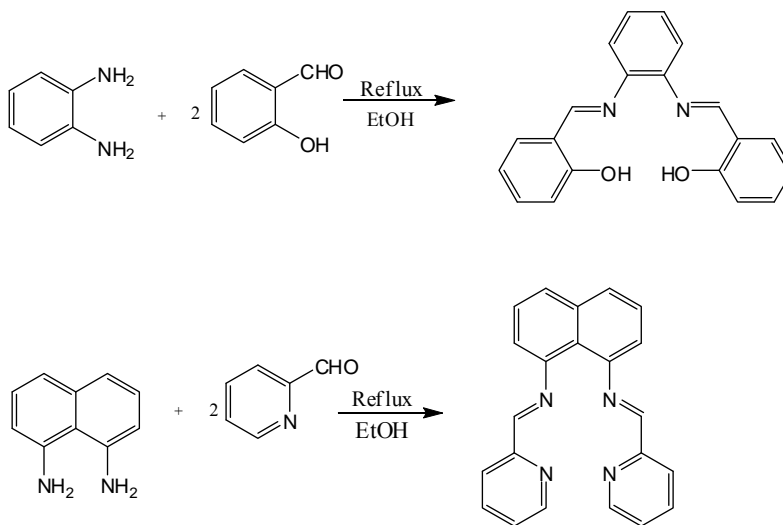
۱-۱ بازهای شیف

نام بازهای شیف از نام هوگو شیف^۱ گرفته شده است [۱]. بازهای شیف از واکنش یک آمین نوع اول با یک آلدهید یا کتون تحت شرایط معین تهیه می‌شود. از نظر ساختاری، در باز شیف (که به آن ایمین یا آزو متین نیز گفته می‌شود) یک نیتروژن متناظر با اکسیژن یک آلدهید یا کتون است که در آن گروه کربونیل (C=O) با یک گروه ایمین یا آزو متین جایگزین شده است. بازهای شیف جزء ترکیبات آلی هستند که بسیار مورد استفاده قرار گرفته اند.



شکل ۱-۱ ساختار کلی یک باز شیف

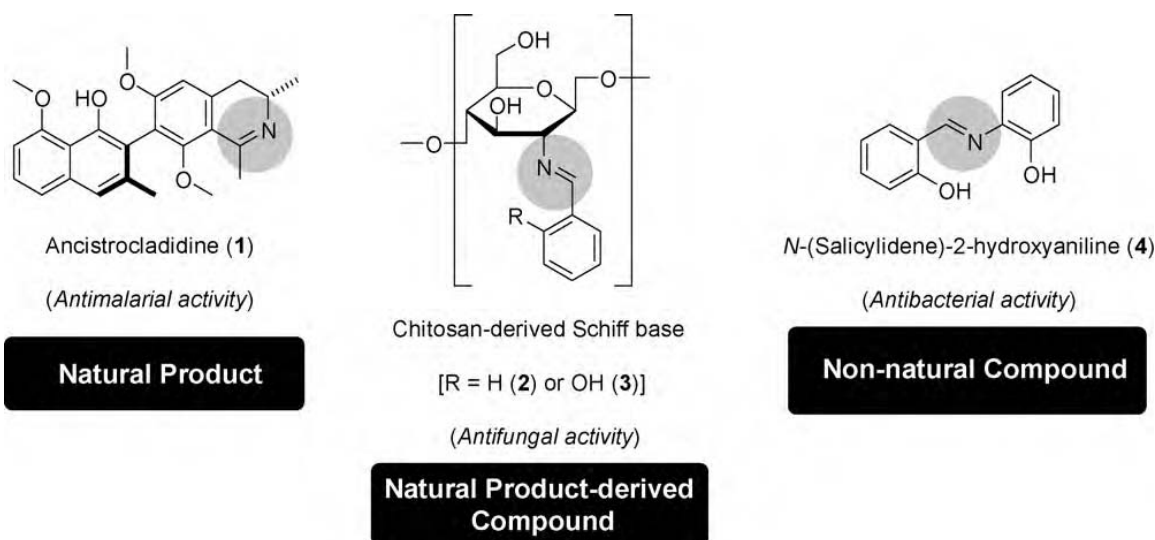
در شکل ۲-۱ روش سنتز دو نمونه از لیگاند های باز شیف نشان داده شده است:



شکل ۲-۱ روش سنتز دو نمونه لیگاند باز شیف

¹ Hugo Schiff

باز های شیف به عنوان رنگدانه، رنگ، کاتالیزگر، حدواسط های سنتزهای آلی و پایدار کننده پلیمرها به کار می-روند [۲]. همچنین بازهای شیف کاربردها و فعالیت های زیادی در زمینه های زیستی همچون خواص ضد قارچ، ضد باکتری، ضد مالاریا، ضد اشتعال، ضد ویروس و تب بر دارند [۲،۳]، گروه های ایمین یا آزومتین در بسیاری از ترکیبات طبیعی، ترکیباتی که از آن ها به دست می آیند و ترکیبات غیرطبیعی وجود دارند.



شکل ۱-۳ مثال هایی از بازهای شیف زیست فعال

اثبات شده است که گروه ایمین موجود در این ترکیبات برای فعالیت زیستی آن ها ضروری است [۴-۶]. اولین ایمین در قرن نوزدهم (۱۸۶۴) به وسیله هوگو شیف تهیه گردید. از آن زمان تا به حال روش های متنوعی برای تهیه ایمین ها گزارش گردیده است [۷]. سنتز کلاسیکی که به وسیله هوگو شیف ارائه گردید از تراکم یک ترکیب کربونیل دار با یک آمین تحت رفلاکس به دست آمد [۸]، سپس با استفاده از آب تولید شده در سیستم حذف گردید [۹].

در دهه ۱۹۹۰ یک روش درجا^۲ برای حذف آب با استفاده از حلال های آگیری مثل تترا متیل ارتو سیلیکات یا تری متیل ارتو فرمات توسعه داده شد [۱۰،۱۱]. در سال ۲۰۰۴ چاکرابورتی^۳ و همکارانش [۱۲]، نشان دادند که کارایی این روش ها به قدرت الکتروفیلی ترکیبات کربونیل و قدرت نوکلئوفیلی آمین ها بستگی دارد؛ بنابراین پیشنهاد کردند که استفاده از سوبستراهایی که به عنوان اسید لوری-برونشتد یا لوییس عمل می کنند، گروه کربونیل آلهید ها را فعال کرده و حمله نوکلئوفیلی به وسیله آمین ها را کاتالیز می کنند.

² In situ

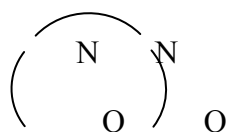
³ Chakraborti

بازهای شیف می‌توانند از طریق اتم نیتروژن گروه $C=N-$ و یک اکسیژن یا گوگرد که در موقعیت اورتو قرار دارد و هر یک دارای یک جفت الکترون تنها هستند به اتم فلز واسطه کوئوردینه شود. کمپلکس‌های بازهای شیف کاربردهای ویژه‌ای در داروسازی و زیست‌شناسی دارند [۱۳]. همچنین کاربردهای وسیعی در زمینه‌های متنوعی همچون درمان بیماری‌ها، واکنش‌های زیست‌شیمیایی و تنظیم‌کننده‌های زیستی دارند [۱۴].

بازهای شیف به طور گسترده‌ای به عنوان لیگاند در شیمی کوئوردیناسیون به کار رفته‌اند [۱۵، ۱۶]. این لیگاند‌ها به سهولت در دسترس بوده، لیگاندهایی متنوع و بسته به مواد آغازین (آمین‌های نوع و پیش‌ماده‌های کربونیل)، می‌توانند گروه‌های عاملی و اتم‌های کوئوردیناسیون متفاوتی را در اختیار بگذارند. به علاوه تعداد، ماهیت و مکان نسبی اتم‌های کوئوردیناسیون دهنده یک لیگاند باز شیف اجازه می‌دهد که شیمی فضایی مراکز فلزی و تعداد یون‌های فلزی در کمپلکس‌های جور هسته و ناجور هسته به خوبی کنترل شوند. تمام این مزایا باعث می‌شوند که بازهای شیف داوطلب‌های خوبی برای سنتز کمپلکس‌های فلزی مورد استفاده در شیمی زیست‌معدنی، فرایندهای کاتالیزگری، کپسوله کردن، انتقال و جداسازی باشند [۱۷].

۱-۲ طبقه بندی بازهای شیف

ترکیبات باز شیف بر اساس تعداد اتم‌های کوئوردینه شونده به دودندانه، سه‌دندانه و ... تقسیم بندی می‌شوند [۱۸]. نوع دیگر تقسیم بندی بر اساس نوع و تعداد اتم‌های کوئوردیناسیون شونده انجام می‌گیرد، مثلاً لیگاندهای باز شیف چهار دندانه به گروه‌های N_4 ، N_3O ، N_2O_2 و غیره طبقه بندی می‌شوند. به این معنی که مثلاً در سیستم N_2O_2 باز شیف دارای دو اتم دهنده نیتروژن و دو اتم دهنده اکسیژن است [۱۹].

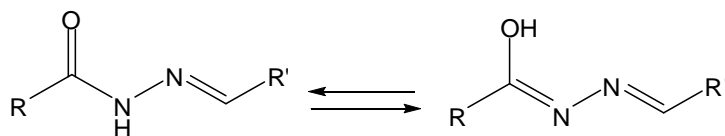


شکل ۱-۴ کلی باز شیف چهار دندانه از نوع N_2O_2

۱-۳ لیگاندهای هیدرازون

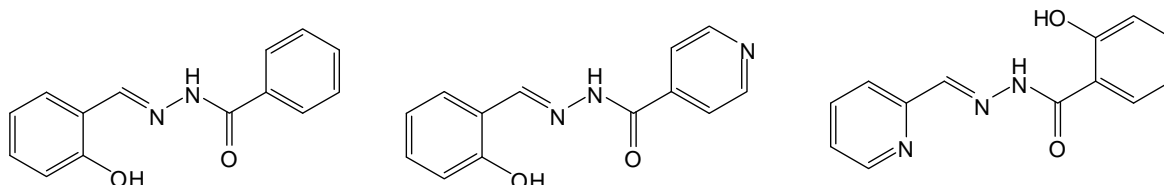
هیدرازون‌ها دسته‌ای از بازهای شیف هستند که به وسیله حضور گروه $C=N-N=CH-$ شناسایی می‌شوند، این لیگاندها با داشتن دو اتم نیتروژن متصل به هم از ایمین‌ها، اکسی‌ایمین‌ها و سایر لیگاند‌های باز شیف متمایز می‌شوند [۲۰]. لیگاندهای هیدرازون بسته به ماهیت استخلاف‌های حلقه هتروسیکل متصل به واحد هیدرازون می‌توانند به صورت دودندانه، سه‌دندانه یا چهار دندانه عمل کنند. این لیگاندها به دلیل

سهولت توتومریزه شدن و در دسترس بودن چندین محل کوئوردینه شونده می‌توانند با فلزات کوئوردینه شوند. شکل ۵-۱ نحوه توتومری شدن لیگاندهای هیدرازون را نشان می‌دهد.



شکل ۵-۱ نحوه توتومری شدن لیگاندهای هیدرازون

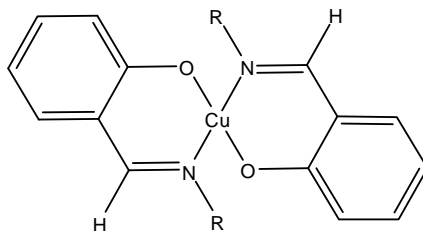
آسیل و آروئیل هیدرازون‌ها به عنوان دسته‌ای از هیدرازون‌ها با داشتن یک بخش الکترون دهنده اضافی مانند گروه کربونیل C=O که باعث انعطاف پذیری خواص این گونه ترکیبات می‌شود، معمولاً از واکنش آلدهیدها و کتون‌ها با آلکیل یا آریل‌هیدرازیدها به دست می‌آیند. تغییرات بخش متصل شده به هیدرازون روی اتصال فلزی لیگاند تاثیر گذاشته و کوئوردیناسیون جالبی را با یون‌های فلزات واسطه ایجاد می‌کنند، که از آن جمله می‌توان کوئوردیناسیون‌های هشت وجهی، چهار وجهی و مسطح مربعی را نام برد [۹، ۱۰]، در شکل ۴-۱ ساختار چند لیگاند هیدرازون سنتز شده نشان داده شده است.



شکل ۴-۱ ساختار چند لیگاند هیدرازون سنتز شده

۴-۱ تاریخچه تهیه کمپلکس‌های باز شیف

در سال ۱۸۴۰ یورگنسن^۴، ورنر^۵ و اتلینگ^۶ یک محصول بلوری سبز تیره را از واکنش مس استات، سالیسیل آلدهید و آمین جدا کردند. این ماده بیس (سالیسیل - آلدیمینو) مس (II) که ساختار آن در شکل ۱-۷ نشان داده شده است.



شکل ۱-۷ محصول واکنش مس استات با سالیسیل آلدهید و آمین

پس از این کار، شیف توانست در سال ۱۸۶۹ با تغییر گروه‌های R و استفاده از مشتقات آریلی روش تهیه طبقه بندی شده ای را برای این ملکول ها و کمپلکس های آن‌ها ارائه دهد. این تحقیقات در سال ۱۸۹۹ به وسیله دلپین^۷ [۱۰۵]، داپسکی^۸ در سال ۱۹۳۱، فیفر^۹ در سال های ۱۹۳۱ تا ۱۹۴۲ [۱۰۶] و مورگان و اسمیت^{۱۰} در سال ۱۹۶۱ [۱۰۷]، ادامه پیدا کرد و هم اکنون نیز توسط بسیاری از محققان ادامه دارد..

۱-۵ اهمیت و کاربرد لیگاندهای باز شیف و هیدرازون ها و کمپلکس های آن

بازهای شیف نقش مهمی در شیمی معدنی ایفا می‌کنند، به این دلیل که به سهولت کمپلکس های پایداری با بیشتر یون های فلزات واسطه تشکیل می‌دهند. توسعه زمینه زیست شیمی معدنی توجه و علاقه به کمپلکس های باز شیف را افزایش داده است؛ زیرا مشخص شده است که این کمپلکس‌ها مدل های مناسبی برای بررسی-های زیستی هستند [۲۳-۲۷]. فعالیت ویژه اسید هیدرازید ها $R-CO-NH-NH_2$ به عنوان یک دسته از بازهای شیف، آروئیل هیدرازون های متناظر با آن ها $R-CO-HN-N=CHR'$ و از طرفی به لحاظ تشابه شیوه کیلیت شدن آن ها با یون های فلزات واسطه‌ی موجود در سیستم های زنده، بسیار مورد توجه بوده اند [۲۸-۳۱]. ترکیبات کوئوردیناسیونی آروئیل هیدرازون ها به عنوان ممانعت کننده‌ی فعالیت آنزیمی نیز عمل می‌کنند [۳۲].

⁴ Jorgonson

⁵ Werner

⁶ Etling

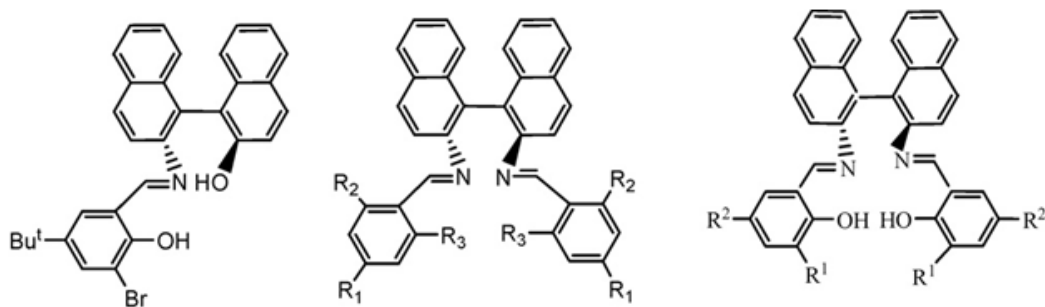
⁷ Delpin

⁸ Deubsky

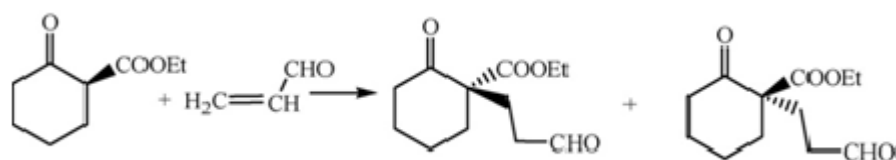
⁹ Fifer

¹⁰ Morgan and Smith

کمپلکس های بازهای شیف به عنوان کاتالیزگر در واکنش های زیادی مورد استفاده هستند. از آن جمله می توان به کاربرد این کمپلکس ها در سنتز تجاری پلی اتیلن های خطی و شاخه دار اشاره کرد. پلیمریزاسیون حلقه گشایی سیکلو آلکن ها با فلزات واسطه مانند تنگستن، مولیبدن و روتنیوم در حضور عوامل آلکیل دار کننده مانند R_4Sn یا $AlCl_3$ در دمای بالا و بدون نیاز به کنترل جرم ملکولی پلیمرها امکان پذیر است. اما کمپلکس های بازهای شیف، پلیمریزاسیون حلقه گشایی سیکلو آلکن ها را در دمای پایین کاتالیز می کنند و کنترل جرم ملکولی پلیمرها بدون هرگونه واکنش جانبی قابل کنترل است. کمپلکس های بازهای شیف کاربردهای خاصی در کاهش الکل ها به کتون ها و الکیل دار کردن سوبستراهای آلیلی دارند. کمپلکس های کایرال بازهای شیف سالن و بی نفتیل به عنوان کاتالیزگرهای موثری در واکنش افزایش مایکل به کار می-روند [۳۳].



شکل ۱-۸ نمونه ای از لیگاند های باز شیف کایرال



شکل ۱-۹ واکنش افزایش مایکل (Micheal) آکرولین.

کمپلکس های بازهای شیف در کربونیل دار کردن الکل ها و الکن ها در فشار پایین و تبدیل آنها به α -آریل پروپیونیک اسید و استرهای آن نیز به عنوان کاتالیزگر عمل می کنند. علاوه بر کمپلکس های تک هسته ای، کمپلکس های دو هسته ای نیز در واکنش های کربونیل دار کردن فعالیت کاتالیزگری نشان می دهند. واکنش هک^{۱۱}، یک فرایند صنعتی مفید برای تهیه مواد شیمیایی و دارویی، به وسیله کمپلکس های بازهای شیف کاتالیز

^{۱۱} Heck

می‌شود. کمپلکس‌های باز شیف کایرال از نوع -O-N-O- با یون‌های فلزات واسطه مانند Ti(IV)، V(IV)، Cu(II) یا Zn(II)، در انتقالات شیمیایی کوناگونی به کار می‌روند [۳۴].

هیدرازون‌ها یک طبقه انعطاف پذیر از ترکیبات با شیمی متنوع و کاربردهای زیاد هستند؛ در واقع هیدرازون‌ها دارای خواص ضد میکروبی، ضد تشنج، ضد التهاب و ضد تومور هستند [۳۷-۳۵]. به علاوه مولکول‌های هیدرازون آروماتیک در یک پلیمر رنگ زا، به عنوان ماده اصلی تشکیل دهنده گیرنده‌های نوری الکتروفوتوگرافی در چاپگرهای لیزری به کار می‌روند و این کاربرد به دلیل خواص انتقال حفره عالی و سنتز نسبتاً ساده آن‌ها است [۳۸]. همچنین بعضی از هیدرازون‌های دیگر مانند دی-۲-پیریدیل کتون بنزوئیل هیدرازون به طور گسترده‌ای به عنوان واکنش‌گر تجزیه‌ای حساس برای تعیین مقادیر جزئی یون‌های فلزی در محلول به کار می‌روند [۳۹، ۴۰]. اخیراً شیشه‌های ملکولی با پایه هیدرازون برای سلول‌های خورشیدی تهیه شده‌اند [۴۱]، کمپلکس‌های هیدرازون کاربردهای بالقوه‌ی فراوانی به عنوان کاتالیزگر [۴۲]، ردیاب لومینسانس [۴۳] و سنسورهای مولکولی دارند [۴۴].

لیگاندهای هیدرازون در خواص الکترون دهنده‌گی خود مانند سالن‌های نامتقارن (محصول تراکم سالیسیل آلدهید و ۲-آمینو اتان) عمل می‌کنند. اخیراً گزارش شده است که این قبیل لیگاندها مانند سالن‌های نامتقارن می‌توانند به عنوان کاتالیزگرهای موثری در اپوکسایش الکن‌ها به کار روند [۴۲]. لیگاندهای بنزوئیل هیدرازون به دلیل پیوند کوتاه N-N، عمدتاً به صورت لیگاندهای سه دندانه عمل می‌کنند و این قابلیت را دارند که به صورت لیگاند پل چهار دندانه نیز به کار روند. همچنین در شیمی تجزیه نیز کاربردهای زیادی برای استخراج یون‌های فلزی دارند [۴۵، ۴۷]. مطالعات نشان داده است که N آزومتین که یک جفت الکترون تنها در اوربیتال هیبریدی sp^2 دارد، دارای خواص بیولوژیکی مهمی است [۴۸].

کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاندهای هیدرازون، می‌توانند از طرق پیوندهای غیر کووالانسی، برهمکنش‌های الکترواستاتیک، یا به صورت بین لایه‌ای به ملکول DNA متصل شده و از این طریق باعث کاهش تجزیه سلولی شوند [۴۹]، جایگیری به صورت بین لایه‌ای نه تنها به میزان مسطح بودن لیگاند بلکه به نحوه کوئوردینه شدن فلز و نوع اتم‌های دهنده نیز بستگی دارد [۵۱، ۵۲]. به علاوه نوع یون فلزی و ظرفیت آن نقش مهمی در اتصال کمپلکس‌ها به DNA دارند [۵۲]. از بین کمپلکس‌های فلزی کمپلکس‌های مس به عنوان اثر انگشت DNA^{12}

¹² Foot printing

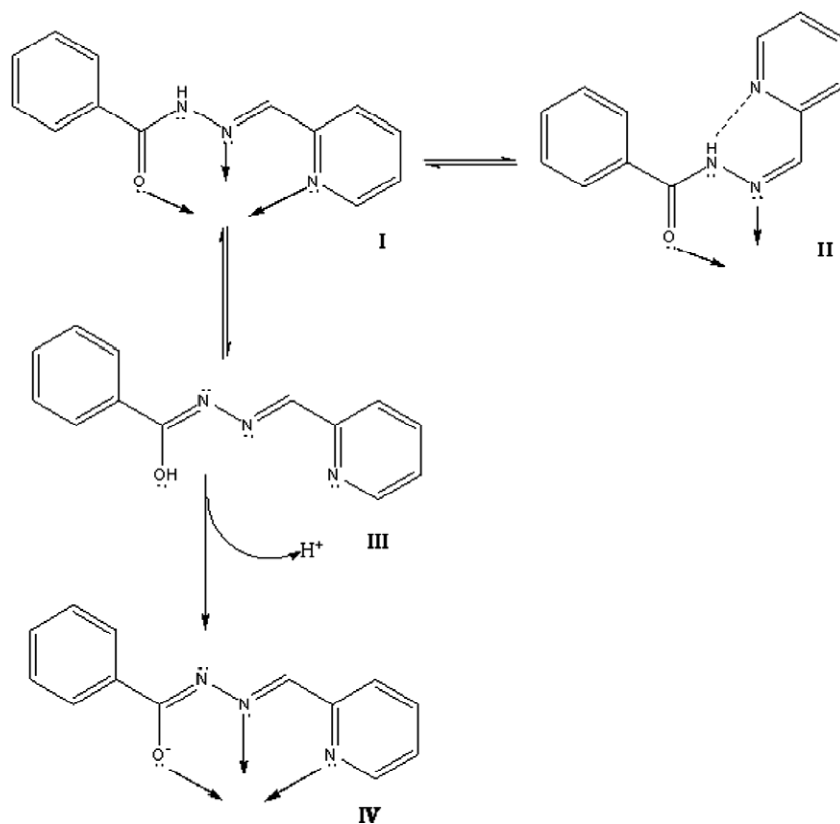
رویشگرهای ساختاری DNA، داروهای ضد سرطان و غیره به کار رفته اند. در سال ۱۹۷۹ سایمن^{۱۳} و همکاران کشف کردند که یون مس کوئوردینه شده با ۱۰و۱-فنانترولین DNA را می‌شکند [۵۳-۵۶].

در مقایسه با مطالعاتی که در مورد کمپلکس‌های تک هسته‌ای صورت گرفته، تحقیقات اندکی نیز بر روی کمپلکس‌های دو هسته‌ای نیز گزارش شده است [۶۰-۵۷]. یکی از بهترین شیوه‌هایی که برای سنتز کمپلکس‌های دو هسته‌ای مس برای اتصال به DNA وجود دارد استفاده از روش "کمپلکس به عنوان لیگاند" است، که در آن کمپلکس تک هسته‌ای دارای یک گروه الکترون دهنده بالقوه است که می‌تواند به یون فلزی دوم کوئوردینه شود، به عنوان مثال N^2, N -بیس (۳-آمینو پروپیل) استامیدو مس (II) یک لیگاند-کمپلکس مناسب برای سنتز کمپلکس‌های دو هسته‌ای است [۶۱].

۱-۶ کمپلکس‌های دو هسته‌ای لیگاند های باز شیف

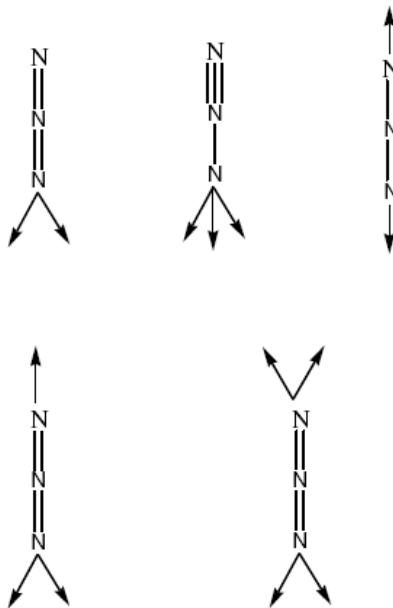
تهیه کمپلکس‌های دو هسته‌ای با استفاده از لیگاندهای باز شیف سه دندان و لیگاندهای پل به وسیله محققین بسیاری انجام شده است [۶۲]. محل‌های کوئوردینه شونده یون‌های فلزی که آرایش سطح مربعی را ترجیح می‌دهند به وسیله این لیگاندهای سه دندان اشغال می‌شوند و برای کامل شدن عدد کوئوردیناسیون یون فلز یک لیگاند پل (مانند N_3 ، NCO، NCS، NCSe) به کار رفته و کمپلکس دو هسته‌ای سنتز می‌شود [۶۳-۶۶]. به عنوان مثال یک لیگاند سه دندان آروئیل هیدرازون مانند پیریدین-۲-کربوکسالدئید به عنوان یک لیگاند سه دندان می‌تواند از طریق مراکز نیتروژن پیریدین، N-ایمین و O-آمید کوئوردینه شود [۶۳]. شکل ۱-۱۰ نحوه کوئوردینه شدن یک لیگاند هیدرازون سه دندان را نشان می‌دهد.

¹³ Sigman



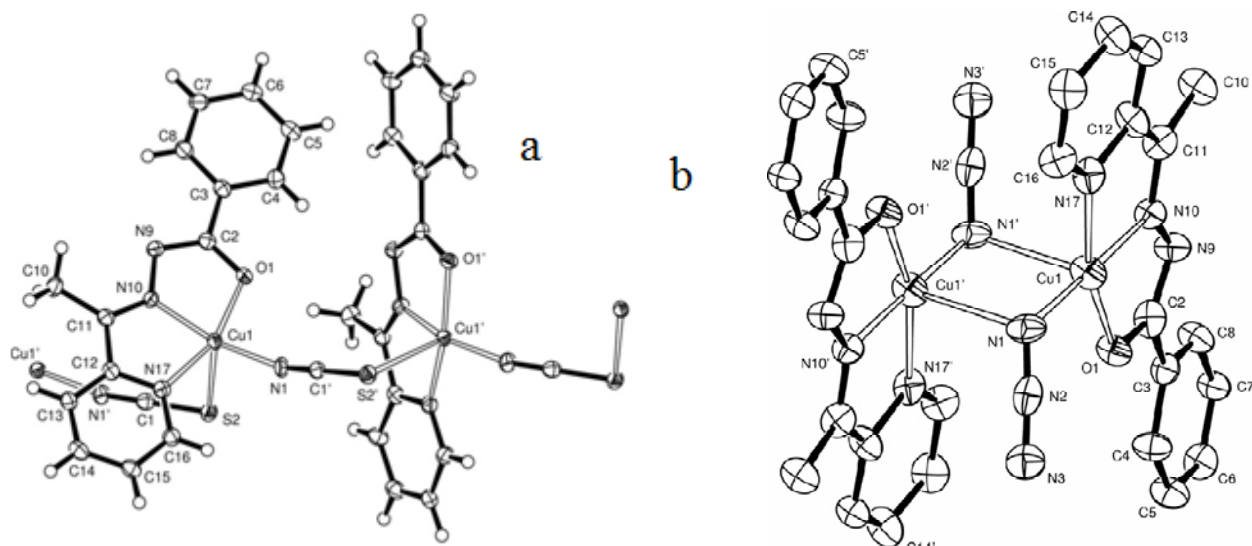
شکل ۱-۱ نحوه کوئوردینه شدن یک لیگاند هیدرازون سه دندانه

اگرچه کمپلکس‌های فلزی هیدرازون‌های آروماتیک به طور کامل بررسی شده اند، کمپلکس‌های هیدرازون-های آلیفاتیک همچنان مورد بررسی و پژوهش قرار دارند. برای استفاده از توانایی پل شونده‌گی شبه هالیدها، چندین کمپلکس فلزی باز شیف با شبه هالید های پل شونده تهیه شده اند [۶۸-۷۰]. این کمپلکس‌ها به ویژه آن‌هایی که دو هسته‌ای یا چند هسته‌ای هستند به دلیل تنوع ساختاری و خواص مغناطیسی، توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کرده اند. برهمکنش مغناطیسی بین مراکز فلزی این کمپلکس‌ها را می توان با کنترل دقیق و ماهرانه طول زنجیر و زاویه لیگاندهای پل تنظیم کرد. انواع مختلفی از شیوه‌های پل شدن یون آزید در شکل ۱-۱۱ نشان داده شده است. کمپلکس‌های دو هسته‌ای Cu(II) با پل آزید به دلیل ساختار جالب و خواص مغناطیسی، کاتالیزگری و انتقال الکترونی که دارند بسیار مورد مطالعه قرار گرفته اند. حتی یون‌های آزید به عنوان یک ممانعت‌کننده برای فعالیت فلز پروتئین‌ها به کار می‌روند. کمپلکس‌های Cu(II) با پل آزید به صورت گونه‌های دو هسته‌ای یا سه هسته‌ای، مدل‌هایی برای مطالعه محل‌های فعال در فلز پروتئین‌ها هستند [۷۱].



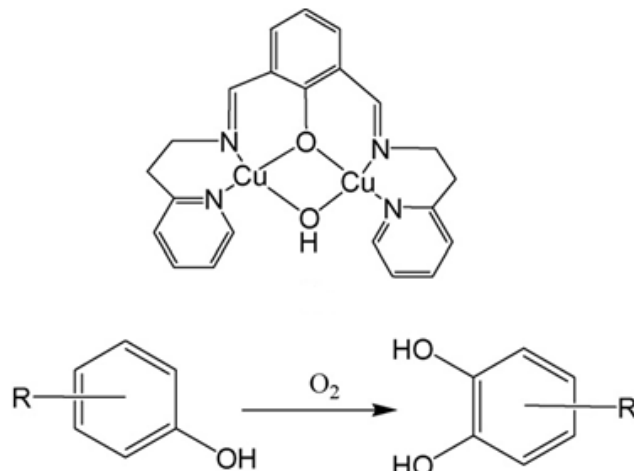
شکل ۱-۱۱ شیوه های متفاوت اتصال یون آزید

شکل ۱-۱۲ دو نمونه از کمپلکس‌های دو هسته‌ای مس با پل آزید و تیوسیانات را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱۲ کمپلکس‌های دو هسته‌ای مس با لیگاند های هیدرازون و پل تیوسیانات (a)، پل آزید (b)

کمپلکس‌های دو هسته‌ای بازهای شیف یون‌های فلزات واسطه در مقایسه با کمپلکس‌های تک هسته‌ای کاتالیزگرهای موثرتری هستند، دلیل آن احتمالاً به واسطه اثر ناشی از حضور دو فلز به طور همزمان می‌باشد [۷۲]. کمپلکس‌های باز شیف دو هسته‌ای Cu(II) به عنوان کاتالیزگر در فعال سازی اکسیژن به کار می‌روند [۷۳].



شکل ۱-۱۳ هیدروکسیل دار کردن آرن با استفاده از کمپلکس های دو هسته ای

۷-۱ وانادیم

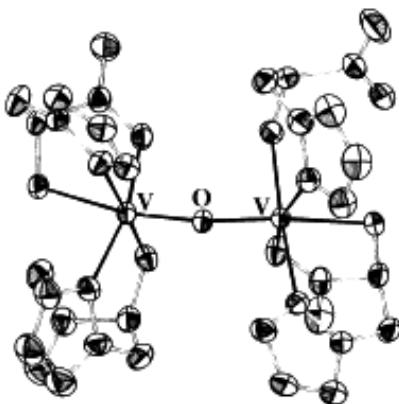
فلز وانادیم به عنوان بیست و سومین عنصر جدول تناوبی ۱۴٪ پوسته زمین را تشکیل می دهد. وانادیم به صورت طبیعی همراه با فلزات دیگر به ویژه با سنگ معدن آهن، منگنز و تینانیوم یافت می شود. وانادیوم در حالت فلزی همرا با سایر فلزات مورد استفاده قرار می گیرد. به عنوان مثال به صورت یک افزودنی به آهن برای تهیه فولاد زنگ نزن به کار می رود.

مهمترین حالت های اکسایش وانادیم $2+$ ، $3+$ ، $4+$ و $5+$ است؛ اگرچه که حالت های $1+$ ، 0 و $1-$ نیز شناخته شده هستند. حالت های اکسایش $3+$ تا $5+$ در حالت محلول پایدار هستند و هر سه دارای اهمیت زیستی زیادی هستند. در بین حالت های اکسایش مختلف وانادیم حالت $V(V)$ بیش از بقیه مطالعه و بررسی شده است. مهمترین دلیلی که می توان برای این مسئله ذکر کرد، فعالیت زیستی متنوع و گوناگونی است که ترکیبات وانادیم در این حالت اکسایش دارند. یکی از مهمترین کاربردهای زیستی که وانادیم در حالت های اکسایش (II)، (III) و (IV) حضور آن در آنزیم های تثبیت کننده نیتروژن است.

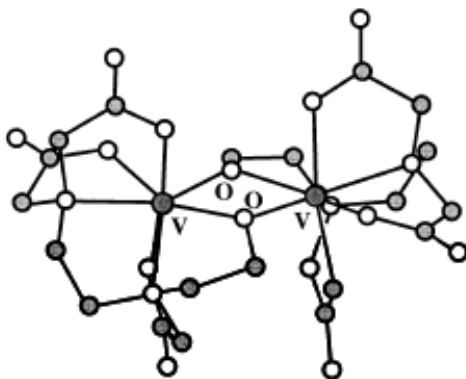
۱-۷-۱ کمپلکس های وانادیم

وانادیم چندین حالت اکسایش دارد، (+V - III-)، در این بین حالت‌های V(III)، V(IV) و V(V) در سیستم‌های زیستی یافت می‌شوند. متداولترین حالت‌های اکسایش مربوط به V(IV) و V(V) است [۷۷]. وانادیم در حالت‌های اکسایش مختلف می‌تواند ساختارهای کوئوردیناسیونی متنوعی داشته باشد؛ V(V)، چهار وجهی، هرم مربعی و هشت وجهی واپیچیده V(IV)، هرم مربعی، هشت وجهی واپیچیده و دوهرمی مثلثی و V(III)، آرایش هشت وجهی منتظم دارد [۷۶]. مطالعه کمپلکس‌های وانادیم با حالت اکسایش مخلوط نشان می‌دهد که این گونه کمپلکس‌ها دارای شیمی و کاربردهای مشخصی هستند. در میان انواع مختلف کمپلکس‌های وانادیم با حالت‌های اکسایش مخلوط که تا کنون گزارش شده است، کمپلکس‌های دو هسته‌ای اکسو وانادیم با هسته $[V_2O_3]^{+3}$ به دلیل پایداری ترمودینامیکی و سهولت تشکیل، یکی از بزرگترین طبقه‌ها از این نوع کمپلکس‌ها هستند. تاکنون تعداد کمی از کمپلکس‌های سه هسته‌ای وانادیم با حالت اکسایش مخلوط شناخته شده‌اند [۷۷].

یون V(II) با مولکول‌های آب کمپلکس‌های هشت وجهی تشکیل می‌دهد، کوئوردیناسیون هشت وجهی صفت مشخصه‌ی این یون است. اتم نیتروژن در ترکیبات آلی مانند دی‌آمین‌ها و پیریدین، به عنوان لیگاند گونه‌های مناسبی برای کوئوردینه شدن به مرکز V(II) است [۷۵، ۷۴]. کوئوردینه شدن پیریدین به صورت مرحله‌ای و کاملاً مطلوب صورت می‌گیرد. کمپلکس‌های V(III) نوعاً ساختار هشت وجهی دارند، اگرچه سایر شیوه‌های کوئوردینه شدن غیر معمول نیست، به ویژه در مورد لیگاندهای حجیم کوئوردیناسیون دوهرمی مثلثی متداول‌تر است. لیگاندهای چند دندانه اکسیژن و نیتروژن دار مانند آمینو پلی کربوکسیلات‌ها، کمپلکس‌های V(III) پایدار تشکیل می‌دهند. کمپلکس‌های این لیگاندها عموماً تک هسته‌ای هستند، اما با لیگاندهایی که ساختار مناسبی داشته باشند کمپلکس‌های دو هسته‌ای با پل اکسیژن یا الکوکی تشکیل می‌دهند، (شکل ۱-۱۴ و ۱-۱۵) [۷۶]. شیمی کوئوردیناسیون ترکیبات وانادیم(III) نسبت به ترکیبات وانادیم(IV) و V بسیار کمتر بررسی شده‌اند [۷۶]؛ به هر حال ترکیبات کمپلکس وانادیم(III) نقش مهمی در واکنش‌های اکسایش-کاهش زیست شیمیایی دارند. اما برتری حالت‌های اکسایش (IV) و (V) در این است که با لیگاندهای دهنده O و N توانایی کوئوردینه شدن بسیار بالایی دارند به طوری که کمپلکس‌های بسیار زیادی با این گونه لیگاندها سنتز شده و خواص طیفی و انحلال پذیری آنها مطالعه شده است.



شکل ۱۴-۱ کمپلکس دوهسته‌ای V(III) با اسید آمینه هیستیدین و پل اکسیژن



شکل ۱۵-۱ کمپلکس $[V(III)_2(hedta)_2]^{-2}$

hedta=N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine-N,N'N'-triacetate

۲-۷-۱ کمپلکس‌های اکسو وانادیم (IV) و (V)

در کمپلکس‌های V(IV) واحد اکسو وانادیم (V=O) اهمیت ویژه‌ای دارد. پیوند V=O قوی بوده و طولی در حدود ۱/۶ آنگسترم دارد که در کمپلکس‌های V(V) نیز همین مقدار است. در کمپلکس‌های اکسو وانادیم (IV) پیوند V=O به راحتی شکسته نمی‌شود و قدرت آن اثر مستقیمی روی کوئوردینه شدن لیگاندها دارد. این مسئله تاثیر زیادی روی نوع اتصال گروه‌های کوئوردینه شونده و در نتیجه روی جهت گیری لیگاندها در کمپلکس‌های وانادیم (IV) دارد. کوئوردینه شدن به صورت هرم مربع القاعده یک شیوه کوئوردینه شدن مناسب برای این گونه کمپلکس‌ها است، که در آن پیوند V=O عمود بر صفحه اتم‌های کوئوردیناسیون شونده دیگر قرار می‌گیرد. سمت مقابل پیوند VO که باز می‌باشد، محل مناسبی را برای کوئوردینه شدن لیگاندهای قوی