

فصل اول

مقدمه، تاریخچه و تئوری

۱-۱ مقدمه

تنوع فراوان شیمی کوردیناسیون چشم‌اندازهای جالبی برای طراحی کمپلکس‌های باز شیف جدید با مکانیسم عمل منحصر به فرد فراهم کرده است. شناخت سینیتیک و ترمودینامیک کمپلکس‌های فلزی و در نظر گرفتن نقش فلز و لیگاندهای آن در فرآیند شناسایی در مرکز این اکتشاف قرار دارد. تاکنون سنتز و شناسایی بسیاری از ترکیب‌های باز شیف متقارن و نامتقارن گزارش شده است. با توجه به کاربرد زیاد بازهای شیف با ساختارهای مختلف، یون‌های فلزی می‌توانند به منظور درمان یا به عنوان کمک به تشخیص بیماری وارد سیستم‌های زیستی شوند، به همین ترتیب یون‌های فلزی می‌توانند با کاربرد سنجیده‌ی لیگاندها از سیستم‌های زیستی خارج شوند.

۲-۱ ترکیب‌های کوردیناسیون

ترکیب کوردیناسیون یا کمپلکس به ترکیبی گفته می‌شود که لیگاندها حداقل یک یا چند جفت الکترون با اشتراک یک جانبه یعنی داتیو در اختیار اتم مرکزی قرار دهند. در ساختار کمپلکس، اتم مرکزی یک فلز واسطه است.

نخستین ترکیب کوردیناسیون در آغاز سده‌ی هیجدهم به نام آهن (III) پتاسیم هگزاسیانوفرات (III)، $\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_3$ که به آبی پروس مشهور است توسط دیزباخ^۱ کشف شد. پس از آن در سال ۱۷۹۸ هگزا آمین کبالت (III) کلرید توسط تاسرت^۲ کشف شد، این ترکیب با دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد، علاقه و توجه دانشمندان زیادی را به خود جلب کرد و باعث شد پژوهشگران زیادی برای ساخت کمپلکس‌های مشابه آن فعالیت کنند.

پس از آن ترکیب‌های زیادی از آنیون‌های گوناگون تهیه و هر یک به نام شیمیدانی که نخستین بار آن را تهیه کرده بود، نامگذاری شد (نمک رانیک^۳ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]^-$ ، نمک زایس^۴ $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ و نمک اردمن^۵ $[\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]]$).

۳-۱ طیف‌های جذبی الکترونی کمپلکس فلزهای واسطه

برای بررسی طیف‌های جذبی الکترونی کمپلکس‌های فلزهای واسطه، نخست باید به انواع انتقال‌های الکترونی اوربیتال‌های **d** فلزهای واسطه در ترکیب کمپلکس اشاره کرد.

۱-۳-۱ نوارهای جذبی d-d

این نوع جهش‌های الکترونی میان ترازهای الکترونی حاصل از شکافتگی اوربیتال‌های هم‌تراز **d** اتم فلز واسطه بر اثر میدان لیگاند، صورت می‌گیرد که به جهش **d-d** موسوم است و موجب پیدایش طیف‌های موسوم به طیف‌های جذبی **d-d** یا طیف‌های میدان لیگاند می‌شود. این جذب در ناحیه‌ای از تابش‌های الکترومغناطیس که از زیر قرمز نزدیک تا فرابنفش را در بر می‌گیرد، عامل اصلی پیدایش رنگ ترکیب‌های کمپلکس فلزهای واسطه است [۲].

۱-۳-۲ انتقال بار از لیگاند به فلز (LMCT)^۶

در این نوع انتقال، الکترون از اوربیتالی که ویژگی لیگاند را دارد به اوربیتالی برانگیخته می‌شود که ویژگی فلز را دارد. انتقال‌های الکترونی از این نوع، در مقایسه با انتقال‌های میدان لیگاند، عموماً دارای

¹ -Diesbach

² -Tassaert

³ -Reinecke

⁴ -Zeise

⁵ -Erdmann

⁶ -Ligand to Metal Charge Transfer

شدت جذب بالایی هستند. در صورتی که لیگندهای یک کمپلکس دارای زوج الکترون‌های تنها با انرژی نسبتاً بالا باشند (مانند گوگرد و سلنیم) و یا این که فلز دارای اوربیتال‌های خالی با سطح انرژی پایین باشد، نوارهای انتقال بار در ناحیه‌ی مری طیف دیده می‌شود که در نتیجه در ایجاد رنگ شدید کمپلکس‌ها موثرند. به عنوان نمونه رنگ مربوط به رنگدانه‌ی هنرمندان یعنی «زرد کادمیم»، CdS ، ناشی از انتقال $S^{2-}(\pi) \rightarrow Cd^{2+}(5S)$ است. هم چنین رنگ قرمز HgS مربوط به انتقال $S^{2-}(\pi) \rightarrow Hg^{2+}(6s)$ است. گل‌اخری و گل‌زرد، اکسیدهای آهنی هستند که رنگ آن‌ها ناشی از انتقال $O^{2-}(\pi) \rightarrow Fe(3d e_g^*)$ است. تراکسوآنیون‌های فلزها با اعداد اکسایش بالا (مانند MnO_4^-) آشناترین نمونه از نوارهای جذبی LMCT را پدید می‌آورند. در این آنیون‌ها، یک الکترون از زوج تنه‌ای O به اوربیتال t/e فلز که در سطح انرژی پایینی قرار دارد برانگیخته می‌شود.

۳-۳-۱ انتقال بار از فلز به لیگاند (MLCT)^۷

پدیده‌ی انتقال بار از فلز به لیگاند بیشتر در کمپلکس‌هایی که لیگاند آن‌ها دارای اوربیتال π^* با انرژی پایین است به ویژه لیگاندهای آروماتیک دیده می‌شود. چنان که عدد اکسایش یون فلز پایین باشد، که در این صورت اوربیتال‌های **d** آن در سطح انرژی نسبتاً بالایی قرار دارند، این انتقال در انرژی پایینی صورت می‌گیرد. خانواده‌ای از لیگاند که بیشتر در انتقال‌های MLCT شرکت دارند دی‌ایمین‌ها، با دو اتم دهنده ی **N** هستند. دو نمونه از این لیگاندها بی‌پیریدین و فنانتروپین هستند. از جمله کمپلکس‌های دی‌ایمین با نوارهای قوی MLCT می‌توان به کمپلکس‌های Salophen با یون‌های فلزی کبالت (II)، نیکل (II)، مس (II) و حتی کبالت (III) اشاره نمود.

۴-۳-۱ انتقال‌های الکترونی درون لیگاندی

این نوع جهش‌های الکترونی با جهش الکترون از یک اوربیتال در یک لیگاند به اوربیتال دیگر در همان لیگاند، صورت می‌گیرد. برای نمونه جهش الکترونی در برخی لیگاندها مانند SCN^- با جذب انرژی از ناحیه‌ی فرابنفش همراه است. از این رو کمتر در تاثیر کوردیناسیون شدن لیگاند قرار می‌گیرند. نوارهای جذبی این نوع جهش‌های الکترونی تقریباً با همان شدت نوارهای انتقال بار و در مجاورت آن‌ها قرار دارند. پژوهش در این زمینه هنوز نوپا و گسترش نیافته است اما آینده‌ی درخشانی در پیش دارد [۴].

۴-۱ طیف‌بینی جذبی مادون قرمز

جذب تابش مادون قرمز تا حد زیادی منحصر به گونه‌های مولکولی است که اختلاف انرژی کوچکی میان حالت‌های گوناگون ارتعاشی و چرخشی آن‌ها وجود دارد. برای این که تابش مادون قرمز توسط یک مولکول جذب شود، گشتاور دو قطبی این مولکول باید در نتیجه‌ی حرکت چرخشی یا ارتعاشی آن متحمل

⁷ - Metal to Ligand Charge Transfer

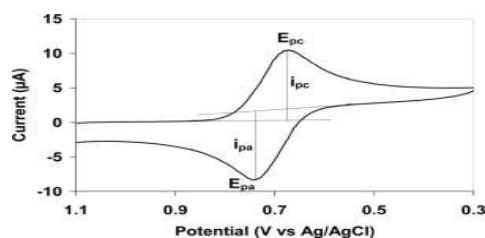
یک تغییر کلی گردد، تنها در این شرایط است که میدان متناوب تابش می‌تواند با مولکول تاثیر متقابل داشته باشد و باعث تغییراتی در حرکت مولکول شود. هنگامی که فاصله‌ی میان دو مرکز کم و زیاد می‌شود یک میدان الکتریکی نوسان کننده به وجود می‌آید که می‌تواند با میدان الکتریکی مربوط به تابش تاثیر متقابل داشته باشد. مقدار تقریبی فرکانسی که در آن فرکانس یک گروه عاملی آلی مانند CH_3 , $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C} \equiv \text{C}$ تابش مادون قرمز را جذب می‌کند، می‌تواند با استفاده از جرم اتم‌ها و ثابت نیروی پیوند میان اتم‌ها محاسبه شود. این فرکانس‌ها، فرکانس‌های گروهی نامیده می‌شوند و شیمی‌دانی که به شناسایی یک ترکیب آلی به وسیله‌ی تکنیک مادون قرمز علاقمند است معمولاً نواحی مشخصی از طیف را به منظور بدست آوردن نشانه‌هایی از حضور یا عدم حضور برخی از این فرکانس‌های گروهی به روش سنجیده‌ای بررسی می‌کند. در نتیجه به استثنای مولکول‌های جورهسته، تمام گونه‌های مولکولی آلی و معدنی در ناحیه‌ی مادون قرمز جذب می‌کنند. به این ترتیب طیف نور سنجی مادون قرمز عامل بالقوه‌ای را برای تعیین شمار بسیار زیادی از مواد ارایه می‌کند.

۵-۱ روش‌های گرمایی

روش‌های گرمایی بر مبنای اندازه‌گیری ارتباط دینامیکی میان دما و یکی از ویژگی‌های یک سیستم نظیر جرم، گرمای واکنش و یا حجم استوارند. وندلانت^۸ دوازده روش حرارتی را به صورت فهرستی درآورده است. یکی از روش‌هایی که اهمیت و کاربرد زیادی دارد، روش گرماوزنی است. در یک تجزیه‌ی گرماوزنی جرم نمونه به طور پیوسته ثبت می‌شود، در حالی که دمای آن از دمای محیط تا حدود 1200°C به طور خطی افزایش داده می‌شود. منحنی جرم به عنوان تابعی از دما، اطلاعات هم کیفی و هم کمی در اختیار می‌گذارد [۴].

۶-۱ ولتامتری چرخه‌ای

ولتامتری چرخه‌ای یا CV^1 نوعی از اندازه‌گیری‌های پتانسیو دینامیک الکتروشیمیایی است. در یک آزمون ولتامتری چرخه‌ای پتانسیل الکتروود کار در برابر زمان مانند ولتامتری خطی جاروبی بالا و پایین می‌رود. ولتامتری چرخه‌ای نسبت به ولتامتری خطی جاروبی یک مرحله بیشتر دارد و هنگامی که به یک پتانسیل مشخص می‌رسد پایان می‌یابد. هنگامی که ولتامتری چرخه‌ای به پتانسیل معین می‌رسد افت و خیز پتانسیل الکتروود کار وارونه می‌شود، این وارونگی می‌تواند بارها در طول یک آزمون ساده اتفاق بیفتد. جریان در الکتروود کار در برابر ولتاژ اعمال شده رسم می‌شود و ولتاژ گرام چرخه‌ای به دست می‌آید. ولتامتری چرخه‌ای معمولاً به منظور مطالعه‌ی ویژگی‌های الکتروشیمیایی یک آنالیت در محلول به کار می‌رود.



⁸ -Wendlant

نگاره‌ی ۱-۱ نمودار جریان-پتانسیل ولتامتری چرخه‌ای

در ولتامتری چرخه‌ای افت و خیزهای پتانسیل الکترودی به طور خطی در برابر زمان نشان داده می‌شود. این افت و خیزها به عنوان سرعت جاروب شناخته شده‌اند.



نگاره‌ی ۱-۲ نمودار پتانسیل کاندی-زمان ولتامتری چرخه‌ای

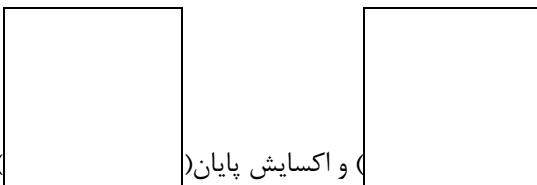
پتانسیل میان الکتروود مرجع والکتروود کار و نیز جریان میان الکتروود کار و الکتروود شمارنده اندازه‌گیری می‌شود. برای هر آنالیت بسته به اینکه احیا یا اکسید شود یک پیک جریان نشان داده می‌شود، جریان همگام با رسیدن پتانسیل به پتانسیل احیای آنالیت افزایش می‌یابد اما هنگامی که غلظت آنالیت رو به اتمام است کاهش می‌یابد. به عنوان مثال اگر انتقال الکترونی در سطح سریع باشد، جریان به وسیله نفوذ گونه‌ها به سطح الکتروود محدود می‌شود. پیک جریان با ریشه‌ی دوم سرعت جاروب متناسب است، این وابستگی توسط معادله‌ی کوتروال توصیف می‌شود.

کاربرد ولتامتری چرخه‌ای به مطالعه‌ی آنالیت وابستگی زیادی دارد. همچنین مطلوبست آنالیت با یک موج برگشت پذیر آشکار شود. یک موج برگشت پذیر هنگامی که یک آنالیت اکسید یا احیا می‌شود با پیشرفت جاروب ایجاد شده و سپس در یک مسیر قابل پیش بینی در جاروب برگشتی دوباره اکسید یا احیا

می‌شود. پیک‌های برگشت‌پذیر، یک اختلاف پتانسیل مطلق معلوم میان احیا و پیک

اکسایش دارند. در یک سیستم ایده‌ال باید 0.059 mv برای یک

الکترون و 0.30 mv برای یک فرایند دو الکترونی باشد. برای یک پیک برگشت پذیر باید نسبت جریان



عبوری در احیا یعنی () و اکسایش پایان () نزدیک به یک باشد. هنگامی که یک موج برگشت ناپذیر است ولتامتری چرخه‌ای نمی‌تواند تعیین کند که آیا موج در پتانسیل ترمودینامیکی است یا به سمت پتانسیل‌های بیشتر (توسط تشکیل برخی از اورپتانسیل‌ها) جابجا می‌شود [۵].

۷-۱ عنصر وانادیم

این عنصر فلزی جزو فلزهای واسطه‌ای خارجی است و از لحاظ موقعیت در میانه‌ی جدول تناوبی قرار دارد. فراوانی آن حدود بیست قسمت در میلیون است و از لحاظ رده‌بندی بیستمین عنصر در پوسته‌ی زمین است.

۱-۷-۱ کشف وانادیم

وانادیم نخستین بار توسط یک معدن‌شناس اسپانیایی به نام آندره منیول دل ریو^۹ در مکزیکوسیتی در سال ۱۸۰۱ کشف شد. دل ریو نخست آن را پن کرومیم^{۱۰} نامید که به معنی رنگارنگ بود. این عنصر جدید تشکیل ترکیب‌هایی با رنگ‌های بسیار زیبا می‌دهد. سپس دل ریو تغییر عقیده داد و نام عنصر را به اریترونیوم^{۱۱} تغییر داد. پیشوند اریتر به معنی قرمز است. دل ریو این ترکیب معدنی را به دانشگاه‌های اروپا فرستاد که کشف وی را تایید کنند اما متأسفانه آن‌ها نتیجه گرفتند این عنصر جدید همان کروم ناخالص است. پس از آن در سال ۱۸۳۰ برای بار دوم این عنصر توسط سفستروم نیل^{۱۲} هنگام کار بر روی سنگ معدن آهن کشف شد. نیل به زودی دریافت که عنصر کشف شده‌ی او همان عنصری است که دل ریو برای نخستین بار کشف کرده بود. هر دو دل ریو و سفستروم وانادیم را تنها به شکل ترکیب وانادیم پنتوکسید V_2O_5 مشاهده کردند. خالص سازی وانادیم از ترکیب بسیار مشکل بود، تا اینکه در سال ۱۸۶۷ هنری انفیلد راسکو^{۱۳} شیمیدان انگلیسی از ترکیب وانادیم کلرید VCl_3 با گاز هیدروژن وانادیم را جداسازی کرد [۶].

۱-۷-۲ ویژگی‌ها

^۹-Andres Manuel del Rio

^{۱۰}-Pan Chromume

^{۱۱}-Erithronume

^{۱۲}-Sefstrom Nile

^{۱۳}-Henry Enfield Roscoe

عنصری فلزی که قابلیت مفتول شدن دارد، نرم و چکش خوار است و رسانای جریان الکتریسته و گرماست. این فلز به صورت خالص به رنگ خاکستری-نقره‌ای است، واکنش‌پذیری متوسط دارد و در مقابل خوردگی قلیاها، سولفوریک اسید سرد، هیدروکلریک اسید و محلول آب‌نمک مقاومت بالایی نشان می‌دهد. با اکسیژن هوا در دمای اتاق واکنش نمی‌دهد و در آب حل نمی‌شود اما با سولفوریک اسید و نیتریک اسید داغ واکنش می‌دهد. این فلز به سرعت در دمای بالاتر از 660°C به شکل V_2O_5 اکسید می‌شود.

۳-۷-۱ منابع

وانادیم تقریباً در ۶۵ سنگ معدنی از قبیل وانادینیت^{۱۴}، کارنوتیت^{۱۵}، پاترونیت^{۱۶} و راسکوئلیت^{۱۷} وجود دارد. نیز در سنگ معدن آهن، سنگ فسفات و در نفت خام همراه کمپلکس‌های آلی یافت می‌شود. وانادیم به مقدار کمی در شهاب سنگ‌ها وجود دارد، همچنین بخشی از وانادیم به عنوان فرو وانادیم وجود دارد. امروزه وانادیم به طور عمده از سنگ معدنی وانادینیت $(\text{Pb}_2(\text{VO})_3\text{Cl})$ و کارنوتیت $(\text{K}_2(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 1-3\text{H}_2\text{O})$ به وسیله‌ی سنگ معدن خرد شده در حضور کربن و کلر برای تولید وانادیم تری کلرید تولید می‌گردد. سپس وانادیم تری کلرید با منیزیم در اتمسفری از آرگون گرمادهی می‌شود. با این روش وانادیم نرم با خلوص بالا تولید می‌شود. همچنین فلز وانادیم می‌تواند از احیای V_2O_5 توسط کلسیم در یک مخزن فشار تهیه شود [۷].

۴-۷-۱ کاربردها

عنصر وانادیم در موارد هسته‌ای، تولید فنر، ضد زنگ، ابزارهای فولادی و به عنوان تثبیت کننده‌ی کربن در برخی از انواع فولاد، به عنوان یک عامل پیوند دهنده‌ی فولاد - تیتانیوم به کار می‌رود. دیگر کاربرد وانادیم استفاده از آن به عنوان کاتالیزگر است. وانادیم در ترکیب با فولاد در میل لنگ، محور و گیربکس ماشین‌ها به کار می‌رود. حدود ۸۰٪ وانادیم تولید شده به عنوان یک ماده‌ی افزودنی در فولاد (استیل) برای مقاومت بیشتر آن در برابر زنگ زدن و نیز استحکام آن یا در فرو وانادیم به کار می‌رود. وانادیم پنتوکسید فراوان‌ترین ترکیب شیمیایی وانادیم به عنوان کاتالیزگر و نیز به عنوان یک ماده‌ی تثبیت کننده‌ی رنگ در رنگرزی و رنگ پارچه‌ها به کار می‌رود. دیگر کاربرد آن در فرآوری سیاه آنیلین^{۱۸} و صنعت شیشه و سفالگری است. نوار وانادیم-گالیم به منظور تولید مگنت‌های ابر رسانا استفاده می‌شود. یکی از مهم‌ترین استفاده‌های وانادیم در تولید باتری‌هاست، این باتری‌ها در ماشین‌های الکتریکی به کار می‌روند. فرو وانادیم نیز در موتور جت، فنرها و ابزارهای برش‌کاری کاربرد دارد [۸].

۵-۷-۱ نقش بیولوژیکی وانادیم

¹⁴ -Vanadinite

¹⁵ -Carnotite

¹⁶ -Patronite

¹⁷ -Roscoelite

¹⁸ -Aniline Black

وانادیم نقش مهمی را در سیستم‌های بیولوژیکی ایفا می‌کند. مشخص شده که آنزیم‌های هالوپراکسیداز^{۱۹} و نیتروژناز^{۲۰} وابستگی‌هایی را به وانادیم نشان می‌دهند [۹ و ۱۰]. در میان عوامل بیولوژیکی وانادیم تیروزین و مشتق‌هایش نقش گوناگونی را در بر هم کنش‌های فیزیولوژیکی شامل وانادیم در حالت های اکسایش (III)، (IV) و (V) بازی می‌کند [۱۱]. نمونه‌ی بارز، پتانسیلی از تونی کروم‌های^{۲۱} وانادیم است که از فوران‌های دریایی جدا شده‌اند و در احیای وانادات $H_2VO_4^-$ به وانادیل (VO^{2+}) و (III) V در $[VO(OH)(H_2O)_4]^+$ به کار می‌روند [۱۲].

بسیاری از فوران‌های دریایی وانادیم را در غلظت خیلی بالا متراکم و انباشته می‌کنند که علت آن ناشناخته است. همچنین قارچ‌های آمانیتا^{۲۲} وانادیم را به شکل کمپلکس کوردیناسیونی که اماوآدین^{۲۳} نامیده می‌شود در خود انباشته می‌کنند که عامل آن نیز ناشناخته است. وانادیم به عنوان کاتالیزگر برای تهیه‌ی حجم زیادی از مواد اولیه‌ی آلی و اصلی اجزای تشکیل دهنده‌ی برخی هالوپراکسیدازها و سلول‌های پوشش‌دار خونی به کار می‌رود. همچنین عوامل وانادیم در تغذیه‌ی انسان، گیاهان و حیوانات کم‌اهمیت نیستند [۱۳].

۱-۶-۷ اثرهای دارویی کمپلکس‌های وانادیم

پیشرفت‌های جدید وانادیم در مطالعات پایه‌ای معدنی، آلی و بیوشیمیایی شامل کاربردهای آنزیم-شناسی^{۲۴}، سم‌شناسی، ضد سرطان و بالا بردن مقدار انسولین هستند. همچنین شماری از کمپلکس‌های وانادیم به منظور کاهش تعداد زیادی از نشانه‌های بیماری دیابت در مطالعات آزمایشگاهی و نیز بدن موجودات زنده به کار رفته‌اند. این موضوع بیانگر اثر دیابت‌درمانی کمپلکس‌های وانادیم است. از طرف دیگر این کمپلکس‌ها در انسولین‌درمانی هم شناخته شده‌اند [۷].

۱-۸ کمپلکس‌های بازشیف وانادیم به منظور واکنش‌های اکسیداسیون نامتقارن

سولفیدها

تاکنون چندین روش برای اکسایش سولفیدهای پروکایرال^{۲۵} گزارش شده است که شامل استفاده از اکسیدکننده‌های کایرال (فعال‌نوری) از قبیل اکسازیریدین^{۲۶}‌های کایرال، هیدروپراکسیدهای کایرال و آنزیم‌ها هستند. اخیراً کاتالیزگرهای جدید کایرال که اکسایش سولفیدها را به سولفوکسیدها گسترش می‌

¹⁹ -Haloperoxidaze

²⁰ -Nitrogenaze

²¹ -Tony Chrome

²² -Amanita

²³ -Amavadin

²⁴ -Enzymology

²⁵ -Pro-Chiral

²⁶ -OxaZiridin

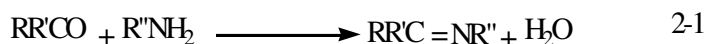
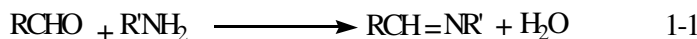
دهند تهیه شده است. لیگاندهای بازشیف کایرال از ۲-آمینوالکل کایرال و آلدئیدهای آروماتیک استخلاف شده سنتز گردیدند و سپس با وانادیم و هیدروژن پراکسید در دی کلرومتان به منظور اکسایش نامتقارن سولفیدها به کار برده شدند. برای نمونه به منظور اکسایش ۴- برومو نیوانیسول ترکیبی از لیگاند (۲)- ترشیوبوتیل - ۶- [(۱- هیدروکسی متیل- ۲ و ۲- دی متیل- پروپیل ایمینو)- متیل] - فنول و وانادیل استیل استونات در دمای اتاق به کار می‌رود. بازده واکنش ۷۶٪ گزارش شده است [۱۴].

۹-۱ ساکن کردن لیگاندهای بازشیف اکسو وانادیم بر روی نگهدارنده های پلیمری

اخیرا استفاده از لیگاندهای استادیپنگر^{۲۷} به عنوان یک روش کارآمد با بازده بالا به منظور ساکن کردن لیگاند بازشیف اکسو وانادیم بر روی نگهدارنده های پلیمری از راه پیوند کووالانسی در شرایط ملایم ارایه شده است. استراتژی به کار رفته ساده و روان و در مقایسه با بهترین کاتالیزگرهای به کار رفته بسیار موثر است. فرآورده‌ها نیز در شرایط ملایم و فلز-آزاد قرار دارند. پتانسیل کاتالیتیکی به دست آمده از بازهای شیف اکسو وانادیم ساکن شده بر روی پلیمر به منظور اکسایش سولفیدهای استفاده شده در محلول آبی ترشیو بوتیل هیدروپراکسید (TBHP) به کار برده شد. کاتالیزگرهای نگهدارنده‌ی پلیمری می‌توانند به آسانی از مخلوط واکنش بازیافت شوند بدون این که فعالیت آن‌ها از میان‌رود و فلز استفاده شده فرو نشیند [۱۵].

۱۰-۱ معرفی لیگاندهای باز شیف

از تراکم آمین‌های نوع اول با آلدئیدها یا کتون‌ها فرآورده‌هایی با عنوان ایمین^{۲۸} به دست می‌آیند. ایمین‌ها دارای پیوند دوگانه میان کربن و نیتروژن (C=N) هستند (واکنش ۱-۱ و ۲-۱). بازهای شیف، ترکیب‌های ایمینی هستند که نخستین بار توسط شیف^{۲۹} سنتز شدند و بدین نام نیز شناخته می‌شوند [۱۶]. این ترکیب‌ها دارای گروه آزومتین (RC=N) بوده و بسته به این که ترکیب کربونیل دار آلدئیدی یا کتونی باشد، باز شیف به دست آمده به ترتیب آلدیمینی یا کتیمینی خواهد بود [۱۷].



در صورتی که بازهای شیف دارای گروه عاملی مناسب مانند (OH- یا NH-) در نزدیکی گروه آزومتین باشند، به عنوان لیگاندهای کی لیت کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مولکول‌ها در ساختار خود می

²⁷ -Staudinger Ligation

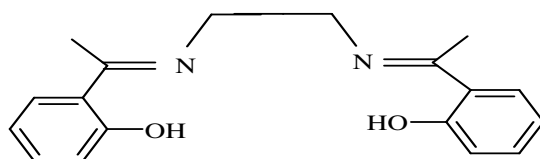
²⁸ -Imine

²⁹ -Schiff

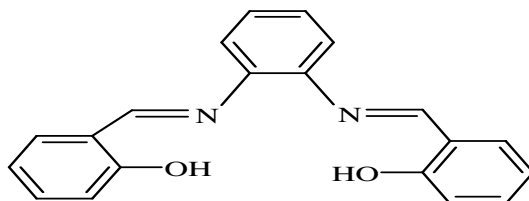
توانند اتم‌های دهنده‌ی نیتروژن، اکسیژن و گوگرد داشته باشند [18]. بازهای شیف با توجه به یکسان بودن یا نبودن ترکیب کربونیل‌دار و یا وجود یا عدم وجود تقارن در ترکیب آمینی به دو گروه متقارن^{۳۰} و نامتقارن^۴ تقسیم می‌شوند. جالب توجه است که بسیاری از ویژگی‌های کمپلکس‌های نامتقارن، همانند کمپلکس‌های متناظر متقارن خود است [19].

۱-۱۰-۱ نام‌گذاری بازهای شیف

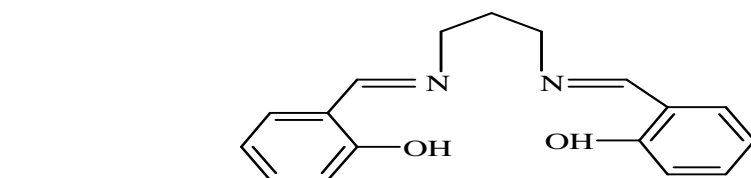
بازهای شیف مورد استفاده در این پژوهش، لیگاندهای چهاردندانه بوده و دارای دو اتم دهنده‌ی نیتروژن و دو اتم دهنده‌ی اکسیژن هستند. این لیگاندها به طور معمول به وسیله‌ی نام مخفف و عمومی خود نام‌گذاری می‌گردند. این اختصاها از نام‌های کتون یا آلدهید و آمین گرفته می‌شوند. برای نمونه بیس(استیل استون) اتیلن دی ایمین، BAE و بیس(سالیسیل آلدهید) اتیلن دی ایمین، Salen نامیده می‌شود. اگر روی باز شیف، گروه‌های عاملی قرار گیرد، نام آن پیش از نام باز شیف نوشته می‌شود. برای نمونه، بیس (۴- متوکسی سالیسیل آلدهید) اتیلن دی ایمین، 4-MeOSalen نامیده می‌شود. ساختار چند باز شیف همراه با نام و اختصاها آن‌ها در نگاره‌ی ۱-۳ آورده شده است.



بیس (۲- هیدروکسی استوفنون) اتیلن دی ایمین (7,7'- Me₂Salen)

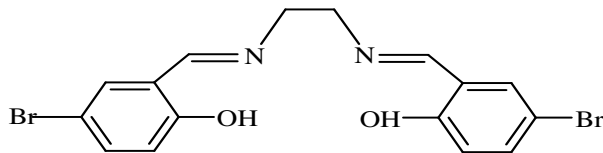


بیس (سالیسیل آلدهید) (۱ و ۲- فنیلن دی ایمین) (Salophen)



³⁰ -Symmetrical
4- Unsymmetrical

بیس (سالیسیل آلدهید) پروپان دی ایمین (Salpn)



بیس (۵-برمو سالیسیل آلدهید) اتیلن دی ایمین (5-BrSalen)

نگاره ۱-۳ ساختار بعضی از بازهای شیف و نام اختصاری آنها

۱-۱۰-۲ ویژگی‌های بازهای شیف

۱-۱۰-۲-۱ ویژگی‌های طیف زیرقرمز بازهای شیف

طیف IR بازهای شیف، پیک‌های قوی را در محدوده‌ی $1650-1500 \text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهند [۲۰ و ۲۱]. به طور کلی سه جذب در این ناحیه دیده می‌شود، که به ارتعاش‌های $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}=\text{N}$ مربوط هستند. در بعضی از موارد شانه‌هایی نیز روی این پیک‌ها وجود دارد. وقتی که گونه‌های چهار دندانه‌ی دی آنیونی به فلز کوردینه می‌شوند، فرکانس پیوند ($\text{C}=\text{N}$) نسبت به لیگاند آزاد به اندازه‌ی $35-15 \text{ cm}^{-1}$ ، به سمت انرژی‌های پایین‌تر جابه‌جا می‌شود [۲۲]. هم‌چنین مطالعات گسترده‌ای بر روی بازهای شیف مشتق شده از بنزآلدهید و استخلاف‌های آن، بتا-دی کتون‌ها، اورتو هیدروکسی استوفنون‌ها و اورتو هیدروکسی استو نفتون‌ها انجام یافته است. این مطالعه‌ها برای به دست آوردن اطلاعات در مورد تعادل کتو-انول و ایزومری سیس و ترانس در انواع حلال‌های گوناگون اختصاص یافته‌اند [۲۳].

لیگاندهای چهار دندانه وقتی به فلز کوردینه می‌شوند، درجه‌ی بالایی از مسطح بودن را نشان می‌دهند. اگرچه در لیگاندهای کی‌لیت شونده همانند acacen میزانی انحراف از حالت مسطح بودن دیده می‌شود. وجود حلقه‌ی آروماتیک در لیگاند، میزان تمایل به مسطح بودن را افزایش می‌دهد. استخلاف‌های گوناگون روی لیگاندها، با به کار بردن آلدهیدها و یا کتون‌های متفاوت به وجود می‌آیند. این استخلاف‌ها ویژگی‌های الکترونی و حلالیت کی‌لیت‌های فلزی را تغییر می‌دهند [۱۷].

۱-۱۰-۲-۱ اهمیت و کاربرد بازهای شیف و کمپلکس‌های آنها

همواره برای بازهای شیف به عنوان لیگندهایی که قادر به تشکیل کمپلکس‌های پایدار با بسیاری از یون‌های فلزی هستند، کاربردهای فراوانی گزارش شده است. از جمله ویژگی مهم بازهای شیف، استفاده از آن‌ها به عنوان لیگاند در مطالعه‌ی ویژگی‌های استخراجی و انتقالی است [۲۴].

از زمان سنتز نخستین باز شیف، انواع ترکیب‌های نسبتاً پایدار از بازهای شیف فلزهای واسطه تهییه و از جنبه‌های گوناگون مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. شاید بتوان گفت که توجه ویژه به این ترکیب‌ها از زمانی آغاز شد که ویژگی‌های مهم پورفیرین‌های فلزی مانند جذب برگشت‌پذیر اکسیژن و ویژگی کاتالیزوری، در بازهای شیف نیز به اثبات رسید [۱۸].

در زمینه‌ی بیولوژیکی، بازهای شیف در فرم‌های گوناگون مورد استفاده قرار گرفته‌اند. از زمان سنتز نخستین باز شیف، فعالیت ضد باکتریایی^{۳۱} و ضد توموری^{۳۲} این ترکیب‌ها و کمپلکس‌های فلزی آن‌ها به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است. ژانگ^{۳۳} و همکارانش اثر یک سری از ترکیب‌های باز شیف را بر روی باکتری استافیلوکوکوس^{۳۴} با استفاده از روش میکروکالری‌متری مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان می‌دهد که این ترکیب‌ها توانایی بازدارندگی رشد باکتری را دارا هستند [۲۵].

۱-۱۱ مروری بر تحقیقات گذشته

در سال ۱۹۷۳ مورای^{۳۵} و همکاران کی‌لیت‌های باز شیف وانادیم (III) از نوع $V(\text{Chel})\text{Cl}, \text{Py}$ و $V(\text{Salen})\text{Cl}, \text{Py}_2$ که $\text{Chel} = \text{Salen}, \text{Saph}$ را به وسیله واکنش $V\text{Cl}_3$ و لیگاند در محلول پیریدین سنتز کردند. مشتق‌های برم شامل $V(\text{Salen})\text{Br}, \text{Py}$ و $V(\text{Saph})\text{Br}, \text{Py}_2$ توسط استخلاف به وسیله LiBr سنتز شدند. ویژگی‌های طیفی و مغناطیسی این کمپلکس‌ها با ساختارهای هشت وجهی واپیچیده‌ی چهار گوشه‌ای^{۳۶} سازگاری دارد. اگر چه مقادیر μ_{eff} برای $V(\text{salen})\text{Cl}, \text{py}$ اندکی کمتر از مقدار قابل انتظار بوده و با واقعیت تطابق کمتری دارد [۲۶].

در سال ۱۹۷۴ آپاسینی و ام. گلوتی^{۳۷} کمپلکس‌های اکسو وانادیم (IV) با بازهای شیف چهار دندانه‌ی فعال نوری را سنتز و شناسایی کردند. این بازهای شیف از تراکم دو مول استیل استون، تری فلورو استیل استون، سالیسیل آلدهید و مشتق‌های ۵-کلرو و ۵-نیترو آن با ۱، ۲ - دی آمین‌های فعال نوری با نام‌های (+) پروپیل دی آمین، (+) مزو بوتان دی آمین، (-) مزو سیکلو هگزان دی آمین و (-) مزو استیلین دی آمین به دست آمدند. طیف الکترونی، ارتعاشی و دو رنگ‌نمایی دورانی آن‌ها گزارش شده و مورد بحث و بررسی قرار گرفتند. همچنین عوامل موثر در تشکیل ترکیب افزایشی شش کوردینه‌ی به وجود آمده با بازهای دهنده‌ی الکترون نیز بررسی گردید [۲۷].

³¹ -Antibacterial

³² -Antitumor

³³ Zhang

³⁴ *Staphylococcus aureus*

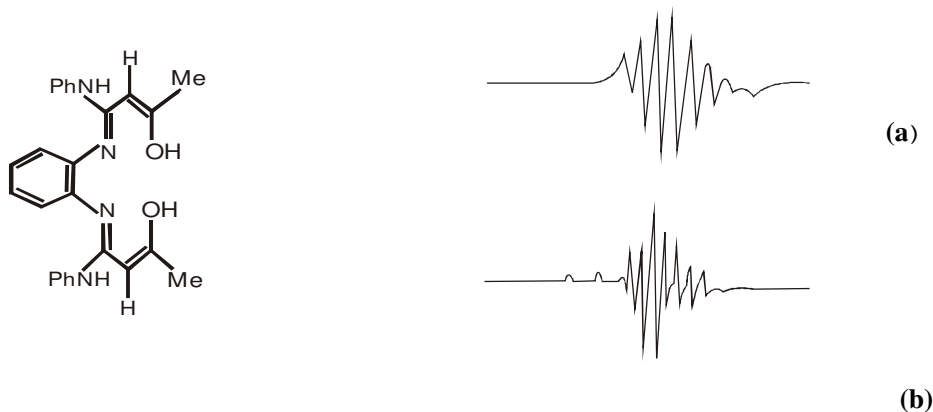
³⁵ -Murray

³⁶ -Tetra gonali

³⁷ -A. Pascini and M. Gullotti

در سال ۱۹۹۴ وانگ^{۳۸} و همکارانش از واکنش Et_4NVO_3 با باز شیف بیس N,N' دی سالیسیلیدن –
 ۲و۱– فنیلن دی آمین (SalphenH_2) در متیل سیانید ترکیب $[\text{VO}(\text{Salphen})].\text{MeCN}$ را سنتز کردند.
 این کمپلکس توسط آنالیز عنصری، طیف جذب الکترونی، اندازه گیری‌های هدایت سنجی، EPR و IR
 شناسایی شده است. ساختار بلوری اشعه‌ی ایکس نشان می‌دهد که فلز وانادیم در یک آرایش هرم مربعی به
 لیگاند چهار دندانه کوردینه شده است [۲۸].

در سال ۲۰۰۰ کمپلکس‌های خنثی با لیگاند چهاردندانه از نوع N_2O_2 با فلزهای $\text{Ni}(\text{II})$ ، $\text{Cu}(\text{II})$ ، $\text{Mn}(\text{II})$ ، $\text{Zn}(\text{II})$ ، $\text{VO}(\text{II})$ توسط راجا^{۳۹} و همکاران سنتز گردید. باز شیف استفاده شده از تراکم ۲و۱–
 فنیلن دی آمین با استواستانیلید در الکل تهیه شد. این کمپلکس‌ها بر پایه‌ی داده‌های میکروآنالیتیکی،
 هدایت مولی، حساسیت‌پذیری مغناطیسی، طیف‌های IR، UV-Vis، $^1\text{H NMR}$ و ESR شناسایی شدند.
 داده‌های طیفی IR و UV-Vis نشان دادند کمپلکس‌ها به جز $\text{VO}(\text{II})$ و $\text{Mn}(\text{II})$ ساختار مسطح مربعی
 دارند که $\text{Mn}(\text{II})$ هشت وجهی و $\text{VO}(\text{II})$ آرایش هرم مربعی را دارا هستند. ساختار مونومری کمپلکس‌ها
 به وسیله‌ی داده‌های حساسیت مغناطیسی و هدایت پایین آن‌ها تایید شده است. طیف ESR کمپلکس‌های
 وانادیل و مس در حلال DMSO در 77 K و 300 K ثبت شده و ویژگی‌های برجسته‌ی آن‌ها گزارش شد.
 ساختار لیگاند چهاردندانه و طیف ESR در زیر نشان داده شده است [۲۹].



نگاره‌ی ۱-۴ طیف ESR کمپلکس وانادیل در حلال
 نگاره‌ی ۱-۵ ساختار لیگاند چهار دندانه
DMSO (a) ۳۰۰ K و (b) ۷۷ K

در سال ۲۰۰۱ اف.سی. آنسون و زد. لیو^{۴۰} پانزده لیگاند باز شیف را به منظور تشکیل کمپلکس‌های
 وانادیم در حالات اکسایش (III)، (IV) و (V) سنتز کردند. ویژگی‌های الکتروشیمیایی و اسپکتروسکوپی این
 کمپلکس‌ها با یکدیگر مقایسه شد. در محلول‌های اسیدی در استونیتریل کمپلکس‌های وانادیم (IV)
 متحمل تسهیم نامتناسب برگشت‌پذیر به منظور تشکیل کمپلکس‌های وانادیم (III) و (V) می‌شوند. یکی از
 لیگاندهای باز شیف بیس (سالیسیلیدن) اتیلن دی آمین است. ثابت‌های تعادل برای این تسهیم
 نامتناسب ارزیابی و اندازه‌گیری شد. کمپلکس‌های وانادیم (III) دی اکسیژن را به دو لیگاند اکسو کاهش

³⁸ -Wang

³⁹ -Raja

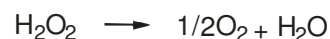
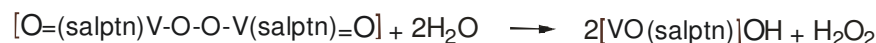
⁴⁰ -F.C. Anson and Z.Liu

می‌دهند. در حضور اسید تعدادی از این کمپلکس‌ها بررسی شده و در یک واکنش الکتروکاهشی دی اکسیژن شرکت کردند [۳۰].

در سال ۲۰۰۱ ایسا^{۴۱} و همکارش کمپلکس‌های وانادیم (IV) را از برخی مشتق‌های بتا دی کتون دی هیدرازون‌ها سنتز کردند. مطالعه‌ی طیفی به وسیله‌ی آنالیز عنصری، تجزیه‌ی حرارتی، اندازه‌گیری‌های حساسیت مغناطیسی، هدایت در DMF، IR، طیف جذب الکترونی و رسوب سنجی، یون VO(II) را تایید نمود. نتایج در مورد یون VO(IV) تشکیل کمپلکس‌های ۱:۱ هشت وجهی را نشان می‌دهد. لیگاندهای آلی مانند یک عامل کی‌لیت کننده‌ی دو دندانه‌ی ضعیف عمل می‌کنند [۳۱].

در سال ۲۰۰۲ اویازو^{۴۲} و همکارش کمپلکس‌های غیر مشابه رایج اکسو وانادیم (IV) با لیگاندهای باز شیف چهاردندانه‌ی N,N' (دی متیل - ۳ و ۱ پروپیلن) بیس (سالیسیلیدن ایمیناتو) اکسو وانادیم (IV) را سنتز نمودند. [VO(Salptn)] به آسانی به وسیله‌ی دی اکسیژن در متیل سیانید آبی اکسید شد. استوکیومتری [VO(Salptn)]-O₂ با نسبت ۴:۱ است. این واکنش‌پذیری ویژه در حالی که [VO(Salptn)] شش کوردینه باشد نسبت به حالت پنج کوردینه برتری دارد و تشکیل O₂-کمپلکس را پیش می‌برد. ساختار فرآورده‌ی اکسید شده [VO(Salptn)]OH به وسیله‌ی پراش پرتوی ایکس تک بلور شناسایی شد. نتایج با یک مکانیسم شامل حمله‌ی O₂ به مرکز وانادیم (IV) سازگاری دارد که توسط تشکیل دیمر

— دی اکسو به عنوان یک گونه‌ی ناپایدار دنبال می‌شود. شکست بعدی پیوند O-O به وسیله‌ی هیدرولیز به تولید [VO(Salptn)]OH منجر شد [۳۲].

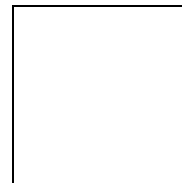


نگاره‌ی ۱-۶ مکانیسم اکسایش کمپلکس [VO(salptn)] به وسیله‌ی دی اکسیژن و تولید فرآورده-ی اکسید شده

⁴¹ -Issa

⁴² -Oyazo

در سال ۲۰۰۳ مارتین ابل^{۴۳} و همکارش چهار کمپلکس اکسو وانادیم (IV) با اجزای L- تیروزین را سنتز و شناسایی نمودند. ساختارهای مولکولی و کریستال کمپلکس [A-VO(nap-R-tyr)(H₂O)].MeOH معین گردید که nap از ۲- هیدروکسی نفتالن ۱- کربالدهید مشتق شده است [۳۳].



نگاره‌ی ۱-۷ ساختار چهار کمپلکس اکسو وانادیم (IV) سنتز شده با اجزای L- تیروزین

در سال ۲۰۰۳ پی. آر. ماندلیک^{۴۴} و همکارانش کمپلکس‌های VO(IV)، UO₂(IV)، Zr(IV)، Fe(III)، Mn(III) Cr(III) با باز شیف مشتق شده از ۲- هیدروکسی-۵- کلرواستوفنون و ایزونیکوتینوئیل هیدرازید (HCAIH) را سنتز کردند. این کمپلکس‌ها به وسیله‌ی آنالیز عنصری، IR، هدایت مولی، طیف الکترونی، اندازه‌گیری‌های حساسیت مغناطیسی و تجزیه‌ی ترموگراویمتری^۳ (TG) شناسایی شدند. لیگاند ONO سه دندانه‌ی دو ظرفیتی با VO (IV) واکنش می‌دهد. مشخص شده است که کمپلکس VO (IV) دارای ساختار هرم مربعی دیمری است، در حالی که همه‌ی کمپلکس‌های دیگر هشت وجهی هستند. داده‌های تجزیه حرارتی نشان می‌دهد در همه‌ی کمپلکس‌ها سینتیک نوع اول برقرار است. فعالیت‌های ضد میکروبی لیگاند و کمپلکس‌های فلزی آن به وسیله‌ی آزمایش ترکیب‌ها در برابر میکروارگانیسم‌ها مورد بررسی قرار گرفتند [۳۴].

در سال ۲۰۰۴ نوریا^۴ و همکارانش دو کمپلکس جدید اکسو وانادیم (IV) را از واکنش ۲،۶- دی فرمیل-۴- متیل فنول (BDF) با آمینو اسیدهای L-Ala و L-His در حضور VOCl₂ سنتز نمودند. از تراکم BDF با آمینو اسیدها با نسبت ۱:۲ لیگاندهای BDF - Ala و BDF - His ساخته شدند. کمپلکس‌ها در حالت جامد توسط آنالیز عنصری، طیف ارتعاشی، دو رنگ نمایی دورانی^۵ (CD) و اندازه‌گیری‌های حساسیت پذیری مغناطیسی و نیز رزونانس پارامغناطیسی الکترون^۶ (EPR) شناسایی شدند. رفتار کوردیناسیون لیگاند با افزایش PH تغییر می‌کند [۳۵].

در سال ۲۰۰۴ سارکار^{۴۵} و همکارانش کمپلکس‌های اکسو وانادیم (IV) را با بازهای شیف چهار دندانه سنتز و توسط پراش اشعه ایکس^{۴۶} (XRD)، هدایت‌سنجی الکتریکی و روش‌های جذب نوری شناسایی کردند. آنالیز اشعه‌ی ایکس نشان می‌دهد که کمپلکس‌های VO(L) ساختار مونوکلینیک دارند. ویژگی‌های حرارتی هم به وسیله‌ی تجزیه‌ی حرارتی تعیین شد. همچنین ویژگی‌های انتقال الکترونی توسط اندازه

⁴³ -Martin Ebel

⁴⁴ -P.R.Mandlik

3-Termo Geravimetry

4-Nuria

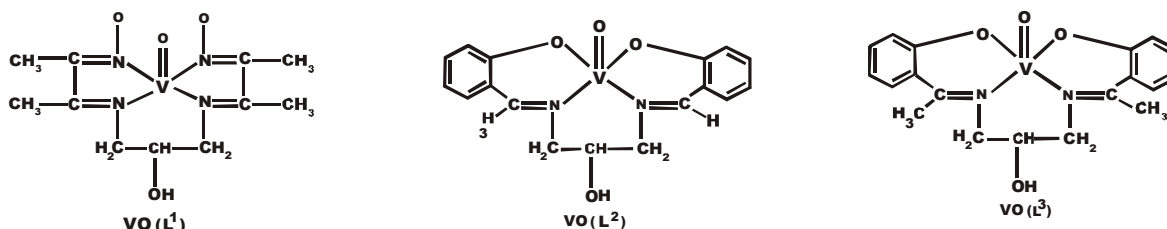
5-Circular Dichroism

6- Electron Paramagnetic Resonance

⁴⁵ - Sarkar

⁴⁶ -X Ray Difrraction

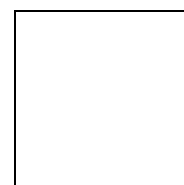
گیری‌های هدایت‌سنجی مورد مطالعه قرار گرفت. ساختار این کمپلکس‌ها در زیر نشان داده شده است [۳۶].



نگاره‌ی ۱-۸ ساختار مونوکلینیک کمپلکس‌های VO(L) سنتز شده

در سال ۲۰۰۴ محبی و همکارانش یک سری جدید از کمپلکس‌های اکسووانادیم (IV) با بازهای شیف چهاردندانه‌ی نامتقارن N₂O₂ سنتز کردند. این کمپلکس‌ها به عنوان کاتالیزگر جهت اکسایش انتخابی سیکلوهگزان‌ها استفاده شدند [۳۷].

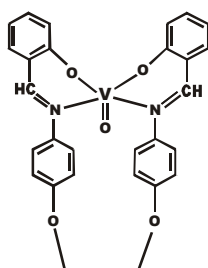
در سال ۲۰۰۴ سنتز و شناسایی کمپلکس‌های وانادیم (IV) از سالیسیل آلدیمین توسط ام‌جی‌زی^{۴۷} و همکارانش ارائه شد. فرمول مولکولی این کمپلکس [V(C₂₀H₁₄N₂O₄)]₂.2C₂H₆OS.2H₂O و نام آن- [N,N'] بیس (۴- هیدروکسی سالیسیلیدن)-O- فنیلین دی آمین] اکسو وانادیم (IV) بیس (دی متیل سولفوکسید) دی هیدرات است. واکنش دی هیدروکسی بنز آلدهید و ۱، ۲- فنیلین دی آمین با وانادیل سولفات تولید یک کمپلکس وانادیم (IV) مونومری می‌کند. ساختار این کمپلکس نشان می‌دهد که یون وانادیم (IV) پنج کوردینه و در یک محیط هرم با قاعده‌ی مربعی واقع شده است [۳۸].



نگاره‌ی ۱-۹ ساختار کمپلکس وانادیم (IV) پنج کوردینه

در سال ۲۰۰۴ حمید تمل^{۴۸} و همکارانش کمپلکس‌های اکسو وانادیم (IV) از بازهای شیف که از تراکم ۲، ۱- بیس (P- آمینو فنوکسی) اتان با سالیسیل آلدهید گرفته شده بود را سنتز نمودند. کمپلکس‌ها به وسیله‌ی روش‌های آنالیز عنصری، اندازه گیری‌های مغناطیسی، اسپکتروسکوپی UV-Vis و IR شناسایی شدند. ثابت‌های پایداری و مقادیر ترمودینامیکی تشکیل کمپلکس^۲ میان نمک‌های مس (II) نیترات شش آب، روی (II) نیترات و وانادیل سولفات پنج آب و لیگاندهای سنتز شده به وسیله‌ی روش توصیف شده از طریق اندازه‌گیری‌های هدایت‌سنجی تعیین شد. از آنجا که مشخص شده تحرک کمپلکس VO(IV)-L بیش از یون VO(IV) است، فرض می‌شود که برهم‌کنش حلال - کمپلکس در سیستم به طور قابل

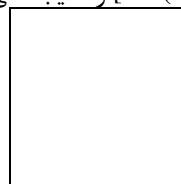
⁴⁷ - M. J. Zie
⁴⁸ -H. Temel
 2- Complexation



ملاحظه‌ای ضعیف است. یک نتیجه‌ی منطقی کمپلکس‌شدن، افزایش هدایت مولی و کاهش زیاد مقادیر K است [۳۹].

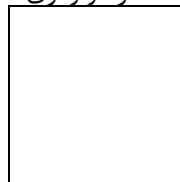
نگاره‌ی ۱-۱۰ ساختار کمپلکس اکسو وانادیم (IV) سنتز شده

در سال ۲۰۰۵ بقایای و همکارانش دو کمپلکس باز شیف جدید اکسو وانادیم (IV) را سنتز و شناسایی کردند. فعالیت کاتالیتیکی این کمپلکس‌ها در اکسایش اولفین‌ها مورد بررسی قرار گرفت. لیگاند ۵-برمو-۳-نیترو سالن از تراکم ۵-برمو ۳-نیترو ۲-هیدروکسی بنز آلدهید با اتیلن دی آمین تهیه شد. همچنین لیگاند ۵-برمو ۳-نیترو مزو - استئین از تراکم ۵-برمو ۳-نیترو ۲-هیدروکسی بنز آلدهید با مزو - ۱و۲-دی فنیل -۲-اتیلن دی آمین سنتز گردید که واکنش هر یک از این لیگاندها با $VO(acac)_2$ به ترتیب کمپلکس‌های اکسو وانادیم (IV) شامل $[VO(5-Br-3-NO_2Salen)]$ و $[VO(5-Br-3-NO_2meso-Stein)]$ را نتیجه می‌دهد. این لیگاندها و کمپلکس‌ها طوری طراحی شدند که



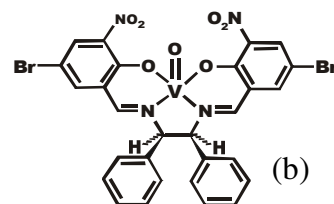
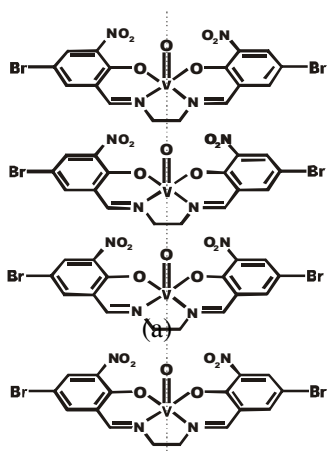
پتانسیل اکسایش - کاهش را افزایش داده و نقش کاتالیتیکی بهتری را ایفا کنند.

کمپلکس $[VO(5-Br-3-NO_2Salen)]$ در ساختار پلیمری نارنجی رنگ و کمپلکس $[VO(5-Br-3-NO_2meso-Stein)]$ در ساختار مونومری سبز رنگ به دست آمدند. ساختار مونومری کمپلکس اخیر



با پتانسیل اکسایش - کاهش باعث می‌شود که این کمپلکس به عاملی مناسب جهت

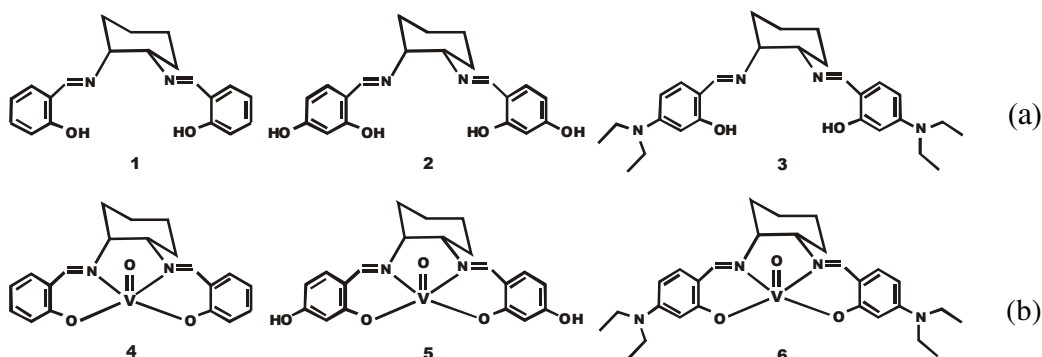
اکسایش هوازی اولفین‌ها تبدیل شود [۴۰].



نگاره ۱- (a) ساختار کمپلکس پلیمری و (b) ساختار کمپلکس مونومری

در سال ۲۰۰۶ نوویکی^{۴۹} و همکارانش کمپلکس‌های جدید دی اکسو وانادیم (V) با بازهای شیف مشتق شده از (+)-(S)-۲- (آمینو متیل) پیرولیدین و ترکیبات ارتو- هیدروکسی کربونیل آروماتیک را سنتز نموده و به وسیله‌ی روش‌های اسپکتروسکوپی شناسایی نمودند. آزمایش پرتو ایکس بر روی N= (متیل سالیسیلیدن) - (S) - (۲- پیرولیدینیل متیل) آمین دی اکسو وانادیم (V) منو هیدرات نشان می‌دهد که بلور این ترکیب محلول جامدی از دو دیا استرومر است که در صورت بندی حلقه‌ی پنج عضوی و پیکر بندی مطلق مرکزی که شامل اتم کربن نامتقارن است با یکدیگر متفاوتند [۴۱].

در سال ۲۰۰۶ چندین کمپلکس باز شیف با فرمول عمومی VO(Schiff base) توسط پدروای.آرانها^{۵۰} و همکارانش سنتز و شناسایی شدند و توسط تجزیه‌ی حرارتی به منظور تعیین پایداری حرارتی مورد مطالعه قرار گرفتند. تعدادی از مراحل به ویژه دمای آغازین تجزیه‌ی این کمپلکس‌ها، به لیگاند استوایی وابستگی دارد. حد واسط‌های تجزیه‌ی حرارتی توسط طیف IR مورد شناسایی قرار گرفتند [۴۲].



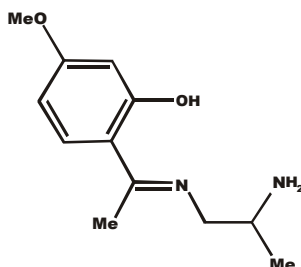
نگاره ۱- ۱۲ (a) ساختار حد واسط‌های تجزیه‌ی حرارتی (b) ساختار کمپلکس‌های سنتز شده

در سال ۲۰۰۷ سعید رعیتی و همکارانش کمپلکس جدیدی از دی اکسو وانادیم (V) را با لیگاند باز شیف سه دندان‌های که از تراکم ۲ و ۱- پروپیلن دی آمین و ۲- هیدروکسی -۴- متوکسی - استوفنون به دست آمده (با نسبت ۱:۱) سنتز نموده و توسط IR، ¹H-NMR و آنالیز عنصری شناسایی نمودند. ساختار تک بلوری کمپلکس‌ها نشان می‌دهد که هر یون وانادیم (V) شش کوردینه است. کمپلکس یاد شده به

⁴⁹ -Nowicki

⁵⁰ -Pedro. E.Aranha

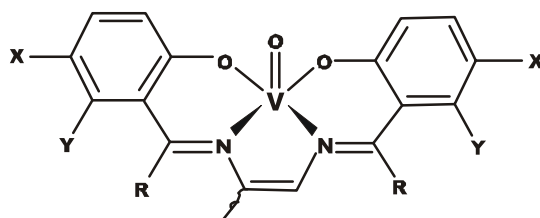
عنوان کاتالیست برای اپوکسایش انتخابی سیکلواکتن استفاده شد. سیستم کاتالیزوری بسیار موثر و مقرون به صرفه بوده و برای اکسایش اولفین‌ها به کار می‌رود. علاوه بر این مزیت‌هایی مانند واکنش‌پذیری بالا، انتخاب‌پذیری و زمان کوتاه واکنش را دارا است [۴۳].



نگاره‌ی ۱-۱۳ ساختار لیگاند باز شیف سه دندانه

در سال ۲۰۰۷ آ.پی.میشرا و مونیکا سونی^{۵۱} بازهای شیف جدید دودندانه و سه دندانه را از تراکم متیل-ایزو بوتیل کتون با نیکوتینامید (mna) / ۲-آمینو-۴-کلرو فنل (map) و ۲-هیدروکسی استون فنون با نیکوتینامید (han) / ایزو نیازید (hai) سنتز و کمپلکس VO (II) و Co(II) آن‌ها را تهیه کردند. روش‌های فیزیکی و شیمیایی به منظور تعیین ساختار کمپلکس‌ها انجام شد. داده‌های تجزیه حرارتی و FAB-mass الگوی تخریب کمپلکس‌ها را نشان می‌دهد. XRD آشکار کرد که همه‌ی کمپلکس‌های مطالعه شده در سیستم کریستالی تترا گونالی متبلور می‌شوند [۴۴].

در سال ۲۰۰۷ سعید رعیتی و همکاران سه لیگاند باز شیف چهار دندانه از $(H_2L^{1-3})N_2O_2$ به وسیله-ی واکنش ۱،۲- پروپیلن دی آمین و آلدهید و کتون مناسب تهیه کردند. این لیگاندها توسط 1H NMR و FT-IR، ^{13}C NMR شناسایی شدند. کمپلکس‌های وانادیم VOL^{1-3} از واکنش وانادیل استیل استونات $VO(acac)_2$ با لیگاندها در حلال اتانول سنتز شدند. کمپلکس‌ها توسط اسپکتروسکوپی UV-Vis، FT-IR و آنالیز عنصری شناسایی شدند. کمپلکس‌های وانادیل سنتز شده به عنوان کاتالیزگر برای اکسایش سیکلو هگزن و سیکلواکتن به کار رفتند. معین شد فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌ها با افزایش تعداد گروه‌های الکترون‌دهنده افزایش می‌یابد [۴۵].

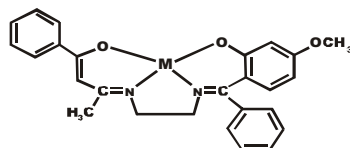


Complexes	R	X, Y
VOL^1	H	X, Y : - CH = CH - CH = CH
VOL^2	H	Y : H, X : Br
VOL^3	Me	X, Y : H

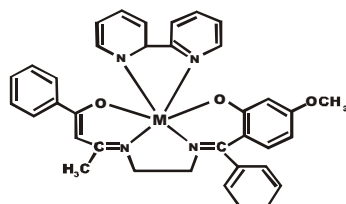
نگاره‌ی ۱-۱۴ ساختار کمپلکس‌های VOL^{1-3}

⁵¹ -A.P.Mischra and M. Soni

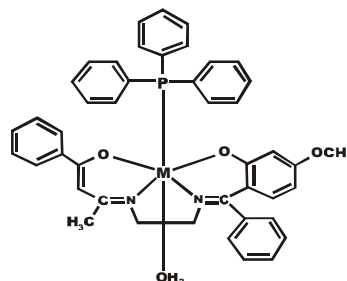
در سال ۲۰۰۷ آ.ا.اوسوول^{۵۲} کمپلکس‌های VO(IV), Ni(II), Cu(II) را از لیگاندهای باز شیف چهار دندانه‌ی نامتقارن [HOC₆H₃(OCH₃)C(C₆H₅):N(CH₂CH₂)N:C(CH₃)CH:C(CH₆H₅)OH] و آنالوگ‌های هترولیپتیک^{۵۳} آن‌ها با تری فنیل فسفین و ۲،۲-بی پیریدین سنتز نمود و توسط اندازه‌گیری آنالیز عنصری، هدایت‌سنجی مغناطیس‌پذیری و اسپکتروسکوپی مادون‌قرمز و الکترونی مورد شناسایی قرار داد. لیگاند چهار دندانه از طریق اتم‌های N ایمینی و O اولفینی کوردینه هستند. کمپلکس VO(IV) پنج کوردینه‌ی هرم مربعی بوده و کمپلکس‌های هترولیپتیک شش کوردینه‌ی هشت وجهی می‌باشند. هندسه‌ی کمپلکس‌ها با اندازه‌گیری‌های گشتاور مغناطیسی و طیف الکترونی سازگاری دارد. این ترکیب‌ها در نیترومتان غیرالکترولیت هستند [۴۶].



M=VO(IV), Ni(II), Cu (II)



M=VO(IV), Ni(II), Cu (II)



M=Ni(II), Cu (II)

نگاره‌ی ۱-۱۵ ساختار کمپلکس‌های مس، نیکل و وانادیم سنتز شده

در سال ۲۰۰۷ آ.ساکتیول، جی.راجا و ان.رامان^{۵۴} یک سری جدید از کمپلکس‌های فلزهای واسطه شامل VO(IV), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Hg(II) را از لیگاندهای باز شیف مشتق شده از نیترو بنزالدهید و ۲،۱-فنیلن دی آمین سنتز نمودند. ویژگی‌های ساختاری به دست آمده از آنالیز عنصری، مغناطیس‌پذیری، هدایت مولی، اسپکتروسکوپی Uv-Vis, IR, mass و ¹H NMR و مطالعات طیفی ESR نشان می‌دهد که این کمپلکس‌ها از نوع ML هستند. داده‌های طیفی ESR، حساسیت مغناطیسی و Uv-Vis برای کمپلکس VO(IV) وجود ساختار هندسی هرم مربعی را در اطراف وانادیم نشان می‌دهد اما برای دیگر کمپلکس‌ها پیرامون فلز مرکزی هندسه‌ی سطح مربعی وجود دارد. رفتار اکسایش - کاهش کمپلکس‌های مس و وانادیم توسط ولتامتری چرخه‌ای مطالعه شد [۴۷].

⁵² -A.A. Osowole

⁵³ -Hetroleptic

⁵⁴ -A.Saktivel, J.Raja and N.Raman