

۱۰۸۱۴۳

۸۷/۱۱/۱۵۳۷۷۷
۸۷/۱۱/۶



دانشکده شیمی

رساله دکتری
رشته شیمی (گرایش آلی)

عنوان:

سنتز و شناسایی لیگاندهای سه پایه دارای هتروسیکل های نیتروژن دار و بررسی شیمی
کوئوردیناسیونی آنها با فلزهای واسطه

استاد راهنما:
دکتر کتایون مرجانی

استاد مشاور:
دکتر مجید هروی

دانشجو:
حسین عباس تبار آهنگر

۱۳۸۷ / ۱۱ / ۲۹

کتابخانه مرکزی
دانشگاه تهران

۱۰۸۱۶۴



بسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از رساله دکتری دانشکده شیمی

جلسه دفاع از رساله دکتری آقای حسین عباس تبار آهنگر دانشجوی شیمی گواش آلی تحت عنوان : سنلتر و شناسایی لیگاندهای سه پایه دارای هتروسیکل های نیتروژن دار و بررسی شیمی کمپلکسها با فلزهای واسطه در ساعت ۸ روز سه شنبه مورخ ۸۷/۱۰/۳ در محل سالن همایش های دانشکده شیمی تشکیل شد.

آقای حسین عباس تبار آهنگر خلاصه کارهای تحقیقاتی خود را ارائه نمود و پس از پرسش و پاسخ هیأت داوران کار تحقیقاتی آقای حسین عباس تبار آهنگر را در سطح عالی ارزیابی نموده و برای نامبرده نمره (۱۹) (نوزده) را منظور نمودند.

۱. استاد راهنما: خانم دکتر کتابون مرجانی

۲. اسناد مشاور: آقای دکتر مجید مهرداد هروی

۳. عضو هیأت علمی (داور): آقای دکتر سید حسین عبدی اسکویچی

۴. عضو هیأت علمی (داور): آقای دکتر خسرو جدیدی

۵. عضو هیأت علمی (داور): آقای دکتر عزیزا... حبیبی

۶. عضو هیأت علمی (داور): آقای دکتر محمود شریفی مقدم

۷. نماینده تمهیدات تکمیلی دانشکده: آقای دکتر بهر داد قائمی

اسناد... بیرونی
رئیس دانشکده شیمی

۱۱/۷

چکیده:

لیگاند های دارای سه بازو بر پایه هتروسیکل های نیتروژن دار جایگاه بسیار مهمی در شیمی معدنی دارند. در این پروژه تلاش بر روی سنتز و شناسایی لیگاند جدید تریس(۲-پیریدیل) متیل آمین، tpm ، و گونه های مرتبط با آن متمرکز شده است. روش سنتز آسان tpm برای تولید انواعی از لیگاند های مرتبط اصلاح شده و در این پروژه تهیه و شناسایی لیگاند های باز شیف و آمید مشتق شده از tpm بسط داده شده است. اولین مشتق tpm از تراکم ۵،۳-دی نیترو-بنزوئیل کلرید به دست آمد.^۱

کاهش گروه های نیترو به آمین را با واکنشگرهای متفاوتی از قبیل Fe/HCl , Fe/HOAC , Zn/NH_4 و $\text{N}_2\text{H}_4/\text{Pd}_3\text{C}$ بررسی و مطالعه کردیم. ما توانستیم ترکیب های مونو آمین و دی آمین این ترکیب سنتز و شناسایی شد. در حالیکه طیف های IR ، $^1\text{H NMR}$ ، و $^{13}\text{C NMR}$ ساختار این ترکیب ها را تایید می کرد اما نتایج آنالیز عنصری نتیجه های درستی نشان نمی داد.

یکی از سه نوع متفاوت کئوردیناسیون tpm کئوردیناسیون از راه سه اتم نیتروژن پیریدینی می باشد، ما تلاش کردیم کئوردیناسیون لیگاند دی نیترو را با Fe ، Zn و هم چنین کاربرد تجزیه ای الکتروود اصلاح شده با این گیرنده دی نیترو را مورد بررسی و مطالعه قرار دهیم.^۲ در قدم بعدی سعی بر آن شد ترکیب آمیدی سنتز کنیم که توانایی افزودن گروه های دهنده پیوند هیدروژنی را داشته باشد، اما هیچ فرآورده ای را نتوانستیم جدا کنیم. با مراجعه به ادبیات شیمی در یافتیم که گروه های پیریدیل اجازه جابجایی هسته دوستی را نداده و خود به نمک پیریدینیم تبدیل می شوند. در پایان با توجه به اهمیت بازهای شیف به واسطه کاربردهای فراوان شان در سنتزهای آلی، داروسازی و تهیه الکتروود های یون گزین و استخراج فاز جامد یون های فلزی ما سنتز بازهای شیف جدید بر پایه tpm را گزارش کرده ایم. روش کلاسیک برای تهیه باز شیف بازده پایین و زمان طولانی نشان می دهد اما استفاده از روش بدون حلال برای آلدئید های جامد بازده بالا و زمان های واکنش کم را نشان می دهند.

¹ K. Marjani, H. Abbastabar-Ahangar, L. Mohammadi, M. Mousavi, J. Attar Gharamaleki. Acta Cryst. (2007). E63, o3345

² H. Abbastabar-Ahangar, A. Shirzadmehr, K. Marjani, H. Khoshshafar, M. Chaloosia, L. Mohammadi. J Incl Phenom Macrocycl Chem. 2008.

Abstract:

Tripodal ligands based on nitrogen heterocycles have secured an important place in Bioinorganic and Bioorganic chemistry. We have focused our efforts on the ligand tris(2-pyridyl)-methylamine, tpm, and related species. The synthesis of tpm is readily modified to give a wide variety of related ligands, whilst the primary amine function in this compound is well suited for derivatisation and linking to other metal centers. In this project we report the extension of the preparation and characterization of ligands derived from tpm in which the primary amino group has been derivatives to Schiff base and amide functions.

The first derivative of tpm obtained from condensation of tpm with 3,5-dinitro-benzoin chloride. It crystallized as single crystal, well developed, which were suitable for X-ray crystallography.³ Then we evaluated reduction of nitro groups to amine with different reagents such as Fe/HCl, Fe/HOAc, Zn/NH₄, and N₂H₄/Pd,C. We could identify mono and diamine derivatives. While the IR and ¹H NMR, and ¹³C NMR exhibited good results but elemental analysis did not show correct values.

As tpm itself exhibits three different coordination modes the first of which is coordination through the three pyridine nitrogen atoms, we tried to evaluate coordination dinitro ligand with Zn and Fe. Also we evaluated analytical application of a carbon paste modified electrode based on a dinitro receptor as a potentiometric sensor.⁴

In the next stage we tried to synthesize the amide compound that hydrogen bond donor groups could be added to it, but we could obtain no product. We reviewed articles and found that pyridyl group form color pyridinium salt.

With respect to the importance of Schiff bases due to their numerous applications in organic syntheses and in pharmacology as well as for preparation of the ion selective electrodes and solid phase extraction of metal ions, here we reported the synthesis of some new Schiff bases based of tpm. Classical method for preparation of Schiff base showed low yield and long time reaction but using the solvent free condition for solid dialdehydes had high yield and short reaction times.

³ K. Marjani, H. Abbastabar-Ahangar, L. Mohammadi, M. Mousavi, J. Attar Gharamaleki. *Acta Cryst.* (2007). E63, o3345

⁴ H. Abbastabar-Ahangar, A. Shirzadmehr, K. Marjani, H. Khoshshafar, M. Chaloosia, L. Mohammadi. *J Incl Phenom Macrocycl Chem.* 2008.

با تقدیم و تشکر از

استاد سرکار خانم دکتر مرجانی که راهنمایی این پایان نامه را بر عهده داشتند و انجام این پایان نامه مرهون زحمت های ایشان می باشد.

استاد جناب دکتر هروی که مشاور این پایان نامه بودند .

اساتید محترم دکتر شریفی مقدم، دکتر اسکوئی، دکتر حبیبی و دکتر جدیدی که زحمت داوری این پایان نامه را عهده دار بودند.

از کارکنان محترم دانشکده شیمی:

خانم ها نورمحمد، فرهانی و خانم یونسیان، آقای موسوی (انباردار محترم) آقای خزلی که همواره در طول این دوره همکاری بسیار مناسبی داشتند.

از دوستان بسیار عزیز:

جناب دکتر ابوذری، دکتر ساویز، مهدوی، خانم صادق پور، دکتر موسوی، جوادی، آرازی، حافظیان، خانم محمدی، آقای جمالی و دکتر نیک پی

فصل اول - شیمی معدنی زیستی و لیگاند های سه پایه

- ۱- شیمی معدنی زیستی..... ۱
- ۱-۱- متالو پروتئین ها و فلزات واسطه..... ۳
- ۱-۱-۱- هموسیانین..... ۴
- ۱-۲- لیگاندهای سه پایه دهنده پیوند هیدروژنی..... ۵
- ۱-۲-۱- لیگاند سه پایه N/O/S..... ۸
- ۱-۲-۲- لیگاند سه پایه پیریدینی..... ۹
- ۱-۲-۳- لیگاند سه پایه NS3 و کمپلکس های آن با رنیم و تکنسیم..... ۱۱
- ۱-۲-۴- لیگاندهای سه پایه ۶ دندانه ای برای کاتیونهای ۳ ظرفیتی..... ۱۲
- ۱-۲-۵- لیگاند سه پایه اتری نفتالنی برای شناسایی آنیون..... ۱۴
- مراجع فصل اول..... ۱۹

فصل دوم - اهمیت لیگاند های پلی پیریدیلی

- ۲- اهمیت و کاربرد لیگاندهای پلی پیریدیل..... ۲۵
- ۲-۱- کمپلکس های آهن به عنوان کاتالیزورهای اکسایشی..... ۲۵
- ۲-۱-۱- لیگاندهای N3Py: سنتز و کمپلکس دار کردن..... ۲۷
- ۲-۲- لیگاند بیس [دی (۲-پیریدیل)] متیل آمین (BDPMA)..... ۲۹
- ۲-۳- پلیمر شدن کاتالیزگرهای پلی پیریدینی..... ۳۲
- ۲-۳-۱- واکنش سوزکی..... ۳۴
- ۲-۳-۲- واکنش هک..... ۳۵
- ۲-۳-۳- واکنش سونوگاشیرا..... ۳۷
- ۲-۴- شیمی درمانی و لیگاندهای پلی پیریدیلی..... ۳۸
- مراجع فصل دوم..... ۴۰

فصل سوم - تریس (۲-پیریدیل) آمین

- ۳- مقدمه..... ۴۳
- ۳-۱- لیگاند های سه پایه با نیتروژن به عنوان اتم یل زننده..... ۴۴

۴۵	۳-۲- لیگاندهای سه پایه با فسفر به عنوان اتم پل زنده.....
۴۶	۳-۳- لیگاندهای سه پایه با کربن به عنوان اتم پل زنده.....
۴۷	۳-۴- نیتريت ردوکتاز.....
۴۹	۳-۵- تریس (۲-پیریدیل) متیل آمین.....
۵۱	۳-۵-۱- حالت های متفاوت کوئوردینه شدن tpm
۵۱	۳-۵-۱-۱- کوئوردینه شدن از راه سه حلقه پیریدین.....
۵۴	۳-۵-۱-۲- کوئوردینه شدن از راه دو حلقه پیریدین و اتم نیتروژن آمین.....
۵۵	۳-۵-۱-۳- کوئوردینه شدن از راه یک حلقه پیریدین و اتم نیتروژن آمین.....
۵۶	۳-۵-۲- مشتق های لیگاند سه پایه ای تریس (۲- پیریدیل).....
۵۶	۳-۵-۳- ویژه گیهای طیف های UV و IR این نوع کمپلکس ها.....
۵۸	مراجع فصل سوم.....

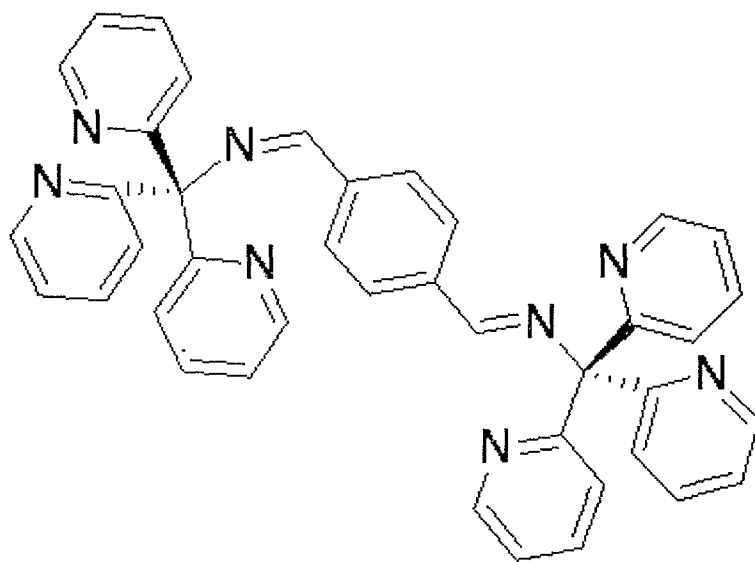
فصل چهارم- بخش تجربی

۶۱	۴- مواد و روشهای مورد استفاده در انجام واکنش ها و شناسایی فرآورده ها.....
۶۱	۴-۱- تکنیک دستگاه خلاء.....
۶۲	۴-۱-۱- دو راهه خلاء و نیتروژن.....
۶۳	۴-۲- خشک کردن حلال ها.....
۶۴	۴-۲-۱- خشک کردن دی کلرو متان.....
۶۴	۴-۲-۲- خشک کردن تترا هیدرو فوران.....
۶۴	۴-۳- روش نو بلور کردن.....
۶۵	۴-۴- تهیه لیگاند تریس (۲- پیریدیل) متیل آمین(۱).....
۶۶	۴-۵- تهیه لیگاند ۳و۵ دی نیترو-N- [تریس (۲-پیریدیل)متیل]بنزآمید(۲).....
۶۷	۴-۶- تهیه لیگاند ۳-آمینو-۵-نیترو-N- [تری (۲-پیریدیل)متیل]بنزآمید.....
۶۸	۴-۷- تهیه لیگاند ۳و۵- دی آمینو-N- [تری (۲- پیریدیل) متیل]بنز آمید.....
۶۹	۴-۸- N و N' بیس [تریس (۲- پیریدیل)متیل] بنزن پارا دی کربوکسامید.....
۶۹	۴-۹- تهیه لیگاند ۲-کلرو-N- [تریس (۲-پیریدیل)متیل]استامید.....

۷۰	۴-۱۲- تهیه لیگاند N-(۴-کلروبنزیلیدن) تریس(۲-پیریدیل) متیل آمین
۷۱	۴-۱۳- تهیه لیگاند N-(۳-متیل بنزیلیدن) تریس(۲-پیریدیل) متیل آمین
۷۲	۴-۱۴- تهیه لیگاند ۹- { تریس(۲-پیریدیل) متیل ایمینو[متیل] } آنتراسن-۱۰- کربالدهید
۷۳	۴-۱۰- تهیه باز شیف از واکنش ایزوفتالدهید با tpm
۷۴	۴-۱۱- تهیه باز شیف از واکنش ترفتالدهید با tpm
۷۵	۴-۱۵- تهیه کمپلکس $[Fe(SO_4)(Dinitro)].3H_2O$
۷۵	۴-۱۶- تهیه کمپلکس $[Zn(NO_3)_2(Dinitro)].2H_2O$
فصل پنجم- بحث و نتیجه گیری	
۷۶	۵-۱- بررسی تهیه tpm, bpm
۷۷	۵-۲- بررسی تهیه تهیه لیگاند ۳ و ۵ دی نیترو-N- [تریس (۲-پیریدیل) متیل] بنز آمید (۲)
۸۶	۵-۳- تهیه باز شیف بر پایه tpm
۸۸	۵-۳-۱- بررسی باز شیف تهیه لیگاند N-(۴-کلروبنزیلیدن) تریس(۲-پیریدیل) متیل آمین (۷)
۸۸	۵-۳-۲- تهیه لیگاند N-(۳-متیل بنزیلیدن) تریس(۲-پیریدیل) متیل آمین (۸)
۸۹	۵-۳-۳- تهیه لیگاند ۹- { تریس(۲-پیریدیل) متیل ایمینو[متیل] } آنتراسن-۱۰- کربالدهید (۹)
۸۹	۵-۳-۴- بررسی باز شیف از واکنش ایزوفتالدهید با tpm (۱۰)
۸۹	۵-۳-۵- بررسی باز شیف به دست آمده از واکنش ترفتالدهید با tpm (۱۱)
۹۰	مراجع فصل پنجم

فصل اول:

شیمی معدنی زیستی و لیگاندهای سه پایه



۱- شیمی معدنی زیستی

توصیف یک حیطة در حال رشد سریع از شیمی به عنوان "شیمی معدنی زیستی" در ارتباط با رد اصطلاحاتی است که در فهم نادرست از علوم مدرن دارد. در اوایل قرن نوزدهم، شیمی هنوز به شیمی آلی، و شیمی معدنی تقسیم می شد و معتقد بودند که شیمی آلی شامل مواد استخراج شده که شامل مواد استخراج شده از ارگانسیم های زنده می شود. ولی این عقیده بعد از سنتز اوره از آمونیوم سیانید به وسیله وهرل^۱ در سال ۱۸۲۸ ارزش و اعتبار خود را از دست داد. امروزه، شیمی آلی به عنوان شیمی ترکیبهای کربن، به ویژه هیدروکربن ها و مشتق های آنها، با امکان حضور عنصرهای هترواتم از قبیل N، O، S بدون در نظر گرفتن منشاء آنها تعریف می شود [۱].

بعدها گرایش بیوشیمی به خاطر نیاز روزن افزون به مواد آلی با منشاء ارگانسیم های زنده بوجود آمد. در ادامه با گسترش تکنیک های تجزیه ای اهمیت عنصرهای معدنی در فرایند های بیوشیمی اثبات شد. از سال ۱۹۶۰ شیمی معدنی زیستی خود به صورت یک زمینه پژوهشی بین رشته ای مستقل شد. تلاشها برای توضیح مکانیسم های واکنش های آلی، معدنی، و بیوشیمیایی منجر به فهم عملکردهای بیولوژیکی ویژه ی بعضی از عنصرهای معدنی شده است. امروزه بررسی های زیادی بر روی شبیه سازی و واکنش پذیری بیوشیمیایی از راه بررسی های ترکیب های مدل تهیه شده در خارج از سلول های زنده در حال انجام است.

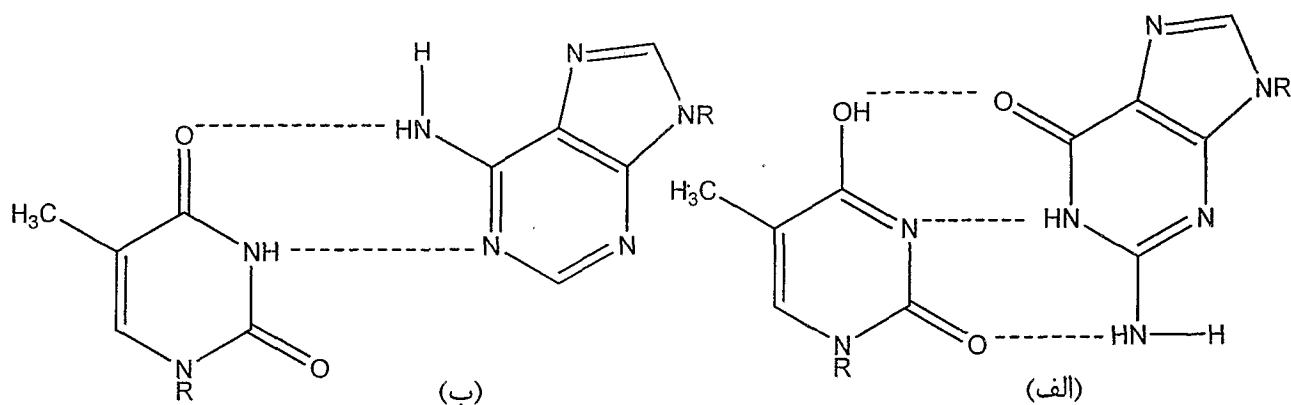
قسمت مهم شیمی معدنی زیستی در ارتباط با ترکیب های عنصرهای فلزی و غیر فلزی زیستی می باشد. در شیمی معدنی زیستی فلزها به شکل اکسید شده و به صورت مرکزهای یونیزه ظاهر می شوند که به وسیله لیگاندهای دهنده الکترون احاطه شده اند. اکثر لیگاندهای زیستی به

^۱ Wohler

صورت پایدار کننده حالت های اکسایش غیر معمول (Fe^{IV} , Cu^I , Mn^{III} , Mo^{IV} , Co^I , $Ni^{I,III}$) در شرایط فیزیولوژیکی بدن عمل می کنند.

چه نوع مواد بیولوژیکی آلی قادر به کوئوردینه شدن به مرکز فلزی هستند؟ اطلاعات نسبتاً کمی در باره کوئوردینه شدن فلزها به لیپیدها و کربوهیدرات ها وجود دارد. پروتئین ها با گروه های عاملی در زنجیره جانبی به طور ویژه برای کوئوردینه شدن به مرکزهای فلزی عملکرد مناسبی دارند. تنها پروتئین ها بلکه پلی نوکلئویدها نیز لیگاندهای مناسبی برای یون های فلزی می باشند. حضور یون های فلزی با بار مثبت در هسته سلول ها بر روی برهم کنش های پیوند هیدروژنی که برای جفت شدن طبیعی بازهای DNA^۱ ضروری هستند، تاثیر می گذارد و باعث تشکیل یک توتومر نادرست به شکل یک حد واسط می شود. این عمل ممکن است موجب جفت شدن نادرست نوکلئو بازها و انتقال اطلاعات ژنتیکی تغییر یافته شود (جهش زایی و حتی اثرهای سرطانی یون های فلزی

شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱-الف. جفت شدن اشتباه بین توتومر نادرست تیمین و گوانین [۲] ب. جفت شدن صحیح تیمین و

آدنین

^۱ Deoxyribonucleic Acid

۱-۱- متالو پروتئین ها و فلزهای واسطه

امروزه اثبات شده است که کمپلکس های فلزهای واسطه در تغییرهای شیمیایی مانند تهیه مواد شیمیایی گران قیمت^۱ و سنتز داروها و فرآورده های طبیعی بسیار مفید هستند [۱]. افزون بر این یون های فلزهای واسطه نقش مهمی در بررسی های فرایندهای بیولوژیکی بازی می کنند. یکی از مهم ترین انواع واکنش های انجام شده به وسیله فلزهای واسطه آن دسته از واکنش ها در طبیعت هستند که در ارتباط با متالوپروتئین هستند. فعالیت آنها به طور زیاد به ماهیت یون فلزی و حالت اکسایش آن بستگی دارد. متالو پروتئین ها با دامنه گسترده ای از فرایندهای بیولوژیکی در ارتباط می باشند. یکی از مهمترین ویژگیهای پروتئین ها ساختار مرکزهای فعال حاوی آنزیم آنها می باشد [۳]. یون فلزی در داخل پروتئین عملکرد ویژه پروتئین را تهییج می کند. برخی از این عملکردها شامل: انتقال الکترون، اتصال به اکسیژن، هیدرولیز، فعال سازی اکسیژن، کاهش نیتروژن و دیسموتاسیون سوپر اکسید است [۴]. این یون های فلزی واکنش پذیر به وسیله یک سری از لیگاندهای که به طور مستقیم به مرکز فلز متصل شده اند در فضای کوئوردیناسیون اولیه احاطه می شوند [۳]. این فضا مسئول کنترل کردن ویژگیهای کمپلکس می باشد. خارج از فضای کوئوردیناسیون اولیه، کمپلکس یک فضای کوئوردیناسیون ثانویه نیز دارد که حاوی لیگاندهای دیگر، مولکول های حلال، یون ها، و یون های موجود در مولکول می باشد [۲]. فضای کوئوردیناسیون ثانویه نقش مهمی در کنترل محیط میکرو سیستم بازی می کند. این کنترل روی واکنش پذیری مرکز فلزی به دلیل تعداد زیاد برهم کنش های درون مولکولی می باشد. رایج ترین برهم کنش در فضای کوئوردیناسیون ثانویه در ارتباط با مرکز فلزی، پیوند هیدروژنی است. پیوند هیدروژنی یک

¹ Fine chemicals

نقش اساسی در تعیین ساختارهای سه بعدی مولکول های بیولوژیکی از قبیل پروتئین ها و نوکلئوبازها ایفا می کند.

یک مثال پایه ای از اهمیت پیوند هیدروژنی در صورتبندی یک مولکول، ساختار پیچ خورده دو تایی DNA است (شکل ۱). ساختار سوم آن به وسیله پیوندهای هیدروژنی بین جفت بازهای نیتروژنی تشکیل می شود. نمونه های ویژه ای از نوع عملکرد متالوپروتئین ها در ارتباط با نیتروژن وجود دارد که از آن جمله می توان به نیتروژناز و هیدراتاز اشاره کرد. نیتروژناز تبدیل نیتروژن جو به آمونیم را تحت شرایط ملایم با کمک دو پروتئین حاوی FeMo انجام می دهد [۵]. کوفاکتور FeMo مرکز فعال آنزیم است اما مکانیزم عمل آن ناشناخته مانده است. نیتریل هیدراتاز آنزیمی است که تبدیل سوبسترای نیتریلی را به آمید ها کاتالیز می کند [۶]. این آنزیم ها به دلیل پتانسیل کاربرد شان در بیو کاتالیست ها بسیار مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اند.

۱-۱-۱- هموسیانین

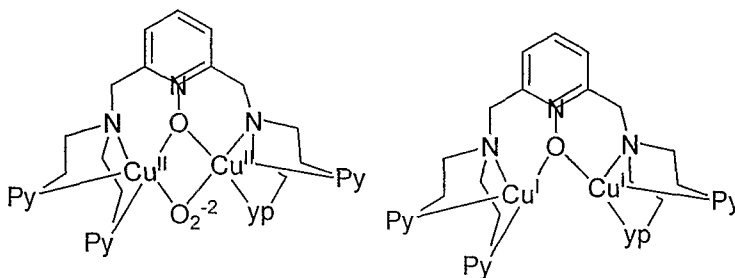
هموسیانین یک پروتئین حامل اکسیژن است که در چندین گونه فیلا مولاسکا^۱ و ارتوپودا^۲ یافت می شود. شواهد الکترونی، مغناطیسی و ارتعاشی نشان می دهند که سایت فعال زیستی این پروتئین به یک مرکز مس (II) دو هسته ای با پل های اندوزنوس و اگزوزنوس نیاز دارد که تبدیل آنتی فرومغناطیس به دیامغناطیس را فراهم آورد. بررسی ها نشان می دهند که حضور اتم های دهنده نیتروژن و اکسیژن انتهایی، برای هر دو اتم مس از اتم های نیتروژن ایمیدازول هیستیدین تامین می شود. این مسئله باعث جدایی Cu---Cu به فاصله ۳/۶ آنگستروم از یکدیگر شده است.

^۱Phyla Mollusca

^۲ Arthropoda

در ادامه بررسی های اولیه رابسون^۱ بروی لیگاندهای شیف باز مشتق شده از ۲،۶-دی فرمیل-۴-متیل فنل، علاقه فروانی به استفاده از چنین ترکیب هایی به عنوان مدل های مولکولی کوچک برای سایت های زیستی بوجود آورده است [۷،۸]. سختی نسبی اسکلت لیگاند، که ناشی از واحدهای دی ایمینوفنولیک می باشد، فاصله Cu---Cu را به ۳ آنگستروم محدود می سازد در حالیکه این فاصله در سایت های زیستی ۳/۶ آنگستروم می باشد. بنابراین تلاشهایی برای طراحی سیستم های انعطاف پذیر تر انجام شده است.

تاثیر گذار ترین بررسی و مطالعه با استفاده از کمپلکس دو هسته ای مس (I) (شکل ۲-۱) دارای یک پل اندوزنوس فنوکسی و فاصله Cu---Cu به اندازه ۳/۶ آنگستروم انجام شده است [۹]. این سیستم با اکسیژن در پائین تر از ۵۰ درجه سانتیگراد واکنش می دهد تا کمپلکس دو هسته ای مس (II) با پل پراکسو تشکیل شود. گرم کردن این ترکیب در فشار کم باعث حذف اکسیژن شده و لیگاند تولید می شود. در این فرایند فعالیت زیستی به طور جزئی تکرار می شود [۱۰].



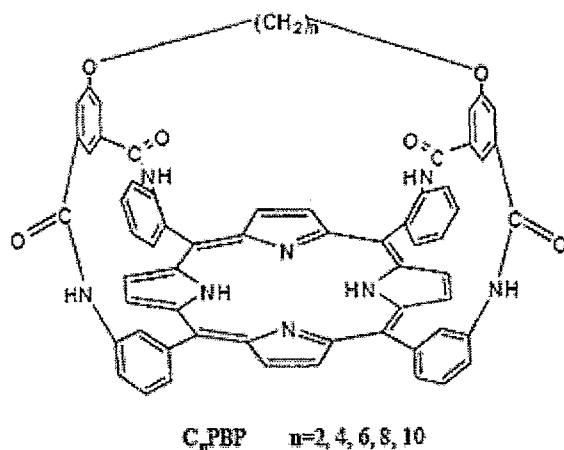
شکل ۲-۱- کمپلکس دو هسته ای مس (I, II)

۲-۱- لیگاندهای سه پایه دهنده پیوند هیدروژنی

اهمیت پیوندهای هیدروژنی در سیستم های بیولوژیکی اثبات شده و گروه های پژوهشی بسیاری بر روی گسترش لیگاندهای دهنده یا گیرنده پیوند هیدروژنی متمرکز شده اند. یکی از این

^۱ Robson

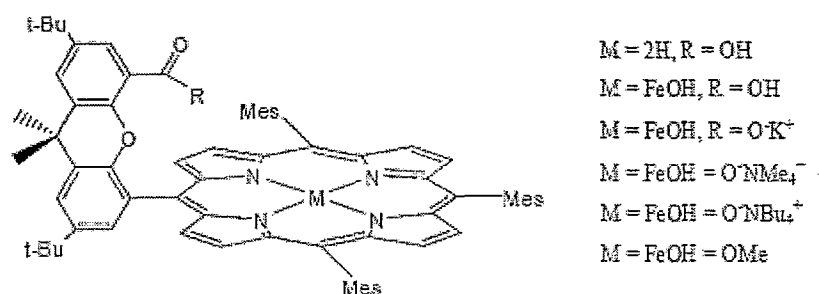
گروه ها، گروه کالمان^۱ است که کمپلکس های سبد مانند پروفیرین را سنتز کرد (شکل ۱-۳) این کمپلکس ها تمایل زیادی به آهن و کبالت دارند [۱۱].



شکل ۱-۳- لیگاند سبد مانند پروفیرین کالمان

بریو^۲ و گروه او یک لیگاند دهنده پیوند هیدروژنی برای مطالعه اثرهای پایدار سازی آن بر روی گونه های الکوکسیدی روی طراحی کردند [۱۲، ۱۳]. اخیراً، نوکرا^۳ سیستم پروفیرینی را ابداع و گسترش داد (شکل ۱-۴) که گروه آویخته به آن به عنوان دهنده پیوند هیدروژنی عمل می کند [۱۴].

^۱ Collman
^۲ Berreau
^۳ Nocera



شکل ۴-۱- لیگاند پروفیرین با گروه آویخته دهنده پیوند هیدروژنی

تا کنون، اغلب لیگاندهای دهنده و گیرنده پیوند هیدروژنی بررسی شده ایمیدازول، پیریدین، پیرازول، و پروفیرین بوده اند زیرا این گروه ها امکان جایگیری گروه های عاملی برای تهیهی برهم کنش های پیوند هیدروژنی درون مولکولی را فراهم می آورند [۱۱، ۱۴].

در تلاش برای کنترل بهتر فضای کوئوردیناسیون اولیه و ثانویه حول مرکز فلز، لیگاندهای سه پایه گسترش پیدا کرده اند. موفقیت لیگاندهای سه پایه در کاتالیزگرها به واسطه توانایی آنها در تشکیل تنها یک محل کوئوردیناسیون بوده است. این لیگاندها با اصلاح گروه های عاملی سه پایه کنترل بهتری بر روی ویژگیهای و عملکرد مولکول و مرکز فعال برای پژوهشگر فراهم می آورد. بورک^۱ یک لیگاند فسفاتی سه پایه با تقارن C_3 را طراحی کرد که برای تشکیل کمپلکس های رودیم استفاده می شد. این کمپلکس رودیم به عنوان یک کاتالیزگر در هیدروژدار کردن (E)-آلفا-استامیدو سینامات و دی متیل ایتاکونات^۲ مورد استفاده قرار گرفته است [۱۵].

لیگاندهای سه پایه فسفر دار مشابهی سنتز شده اند که در تشکیل کمپلکس های پالادیم استفاده می شوند. این کمپلکس ها به عنوان کاتالیزگر در واکنش های سوزکی کاربرد دارند [۱۶].

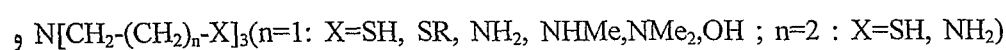
^۱ Burk

^۲ Itaconate

گروه پژوهشی بروویک^۱ یک سری از لیگاندهای چند دندانه ای را گسترش دادند که دارای گروه های دهنده پیوند هیدروژنی بودند که توانایی برهمکنش درون مولکولی با دیگر لیگاندهای متصل به مرکز فلزی را داشتند. آنها همچنین یک سری لیگاندهای متقارن سه پایه دارای قسمت های آمید و اوره را سنتز کردند. بعد از موفقیت لیگاندهای سه پایه متقارن، لیگاندهای سه پایه هیبریدی گسترش داده شدند. با استفاده از لیگاندهای هیبریدی می توان نحوه تاثیر تغییر پیوندهای هیدروژنی بر روی واکنش های ویژه را مورد بررسی قرار داد.

۱-۲-۱- لیگاند سه پایه N/O/S

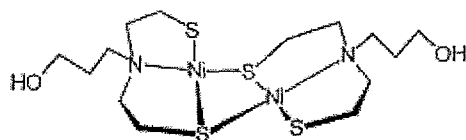
شیمی کوئوردیناسیونی یون های فلزی در متالوپروتئین ها تحت سیطره گروه های مرکاپتو زنجیره آمینو اسیدها می باشد. در بیشتر موارد حضور یک فضای کوئوردیناسی دوتایی N/S ، O/S یا O/N حول یون فلزی مشاهده می شود، در حالیکه یک محیط کوئوردیناسیونی سه تایی N/O/S به ندرت مشاهده می شود [۱۷، ۱۸]. امروزه اثبات شده است که لیگاندهای سه پایه برای مدل سازی مرکزهای فعال متالوپروتئین ها مفید هستند. افزون بر تریس (پیرازولیل) -بورات ها [۲۰] تعداد زیادی از لیگاندهای چهار دندانه ای متقارن از قبیل :



لیگاندهای سه پایه تریس (اکسیم) آمین با توپولوژی نامتقارن نیز شناخته شده اند [۲۶-۲۰]. جابجایی بازوهای لیگاند سه پایه با گروه های دهنده متفاوت به تازگی مورد توجه بسیاری قرار گرفته اند زیرا چنین مشتق هایی در مدل سازی یون های فلزی کوئوردینه شده به صورت نامتقارن در مرکزهای فعال متالوپروتئین ها بسیار اهمیت دارند.

^۱ Boroik

سنتز لیگاند سه پایه جدید $[N(CH_2CH_2CH_2OH)(CH_2CH_2SH)_2]$ ، H₃-4 به وسیله هاهن^۱ گزارش شده است. کمپلکس دو هسته ای این لیگاند با نیکل یک شکل هندسی پروانه ای را داشته که یون نیکل در یک محیط کوئوردیناسی NS₃ مسطح مربعی قرار دارد (شکل ۵-۱). آزمایش های ولتامتری نشان می دهند که مرکزهای نیکل در کمپلکس از الکترون غنی هستند اما نسبت به اکسایش حساس نیستند [۲۷].

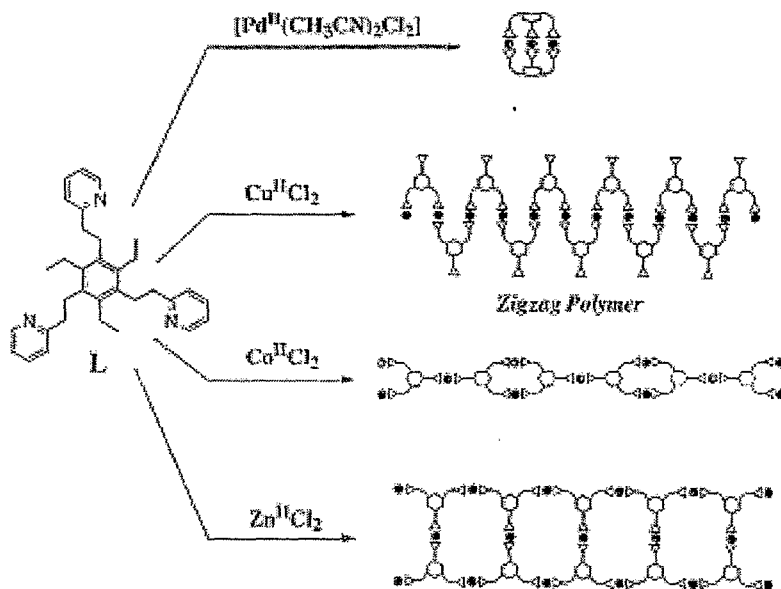


شکل ۵-۱- کمپلکس H₃-4 با Ni(II)

۲-۲-۱- لیگاند سه پایه پیریدینی

اوهی^۲ و همکاران او با ترکیب کردن یک لیگاند سه پایه پیریدینی حاوی یک اسپیسر^۳ ۵،۳،۱-تری اتیل بنزن (L) با چندین کلرید دوظرفیتی فلزهای واسطه، یک کمپلکس سوپرامولکولی کپسول مانند، $[Pd^{II}_3(L)Cl_6].2H_2O$ و یک کمپلکس پلیمری کوئوردیناسیونی یک بعدی، $([Zn^{II}_3(L)_2Cl_6].2H_2O)_n$ و $([Cu^{II}(L)Cl_2].C_2H_5OH)_n$ ، $([Co^{II}_3(L)_2Cl_6].2CH_2Cl_2)_n$ با یک زنجیره پلیمری زیگزاگ، یک زنجیره پلیمری خطی، و یک ساختار زنجیری پلیمری نردبانی را سنتز کردند (شکل ۶-۱) [۲۸].

¹ Hahn
² Ohi
³ Spacer



شکل ۶-۱- لیگاند (L) و کمپلکس های لیگاند (L) با Pd,Cu

مشتق های (۱،۳،۵-تری اتیل بنزن به دلیل اینکه به عنوان بلوک های ساختاری موثر در گسترش گیرنده های مولکولی و لیگاندهای فلزی در زمینه شیمی حسگرهای مولکولی و شیمی سوپرا مولکولی بکار می روند، از اهمیت زیادی برخوردار هستند [۲۹]. این اسپیسر نقش مهمی در کنترل صورتبندی های گروه های عاملی در موقیعت های ۶و۴،۲ ایفا می کند. گروه های عاملی در سیستم لیگاند حاضر در کمپلکس فلزی موجود در موقیعت ۶و۴،۲ مجبور به جهت گیری در یک سمت حلقه بنزن اسپیسر می شوند، از آنجائیکه در پیکربندی ababab هنگامیکه a به سمت بالا و b به سمت پایین است از لحاظ ترمودینامیکی (در نتیجه دافعه فضایی کمتر بین گروه های همسایه) پایداری بیشتری دارا می باشند (شکل ۷-۱) [۳۱،۳۰].