





دانشگاه زنجان

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی معدنی

سنتز و فعالیت کاتالیستی پلیمر کوئوردیناسیونی وانادیم (V)

استاد راهنما:

دکتر حسن حسینی منفرد

نگارش:

افسانه فرخی

خرداد ۱۳۹۰

به نام خداوند جان و خرد

کزین برتر اندیشه بر نگذرد

سپاس فدایی را که سخنوران در ستودن او بمانند و شمارگران، شمردن نعمت‌های او ندانند، و کوشندگان حق او را گزاردن نتوانند. فدایی که پای اندیشه تیز گام در راه شناسایی او لنگ است، و سر فکرت ژرف، رو به دریای معرفتش بر سنگ.

اگر کوه به عظمتش، آسمان به وسعتش و دریا به صلابتش می‌نازد، من هم به شما استاد عزیزم، **آقای دکتر حسن حسینی منفرد** افتخار می‌کنم و همیشه از خداوند بهترین‌ها را برایتان آرزو می‌کنم و از زحمات بی دریختان سپاس گزارم. این اثر هر چند کوچک را به ستاره‌های زندگی تقدیم می‌کنم. به فدایی فدا دوستتان دارم و می‌پرستم‌تان. **پدر و مادر عزیزم** که از صمیم قلب دوستشان دارم.

چکیده

در این تحقیق چهار لیگاند و چهار کمپلکس اکسو و انادیم (V) $[VO_2(L^1)]$ (۱)، $[VO_2(L^2)]$ (۲)، $[VO_2(L^3)]$ (۳)، $[VO_2(L^4)] \cdot H_2O$ (۴)، $[(VO)_2\mu - (VO_2(L^4)) \cdot H_2O]$ (۵) و $[V(L^3)(acac) \cdot H_2O]$ (۶) تهیه شدند. این لیگاندها عبارتند از: $H_3L^1 = 4$ -آمینو-۲-کلرو-بنزوئیک اسید (۲-هیدروکسی-بنزوئیل)-هیدرازید، $H_2L^2 = N''$, N' -(N' , $N''E$, N' , $N''E$) = ۱-فنیل بیس (متان-۱-ایل-۱-ایل-۱-ایلیدن)) دی ایزو نیکوتینو هیدرازید، $H_2L^3 =$ ایزونیکوتینیک اسید (۲-هیدروکسی-بنزیلیدن)-هیدرازید و $H_2L^4 =$ ایزو نیکوتینیک اسید (۱-متیل-۳-اکسو بوتیلیدن)-هیدرازید. لیگاندهای باز شیف سه دندانده از واکنش بنز هیدرازید (۴-پیریدین کربوکسیلیک اسید هیدرازید) با سالیسیل آلدهید تهیه شدند. این لیگاندها عبارتند از: $H_2L^3 =$ ایزونیکوتینیک اسید (۲-هیدروکسی-بنزیلیدن)-هیدرازید و $H_2L^4 =$ ایزو نیکوتینیک اسید (۱-متیل-۳-اکسو بوتیلیدن)-هیدرازید. کمپلکس‌های سنتز شده با روش‌های مختلف طیف سنجی ($UV-Vis$ ، IR) و NMR شناسایی شدند و ساختار آن‌ها با پراش پرتو X تعیین شدند. همچنین فعالیت کاتالیستی پلیمر کوئوردیناسیونی $[V^VO(OCH_3)(OHCH_3(L^3)Ag(NO_3))]_{\infty}$ (۲) برای اکسایش آلکن، آلکان و هیدرو کربن‌های آروماتیک با استفاده از H_2O_2 به عنوان اکسنده در این تحقیق بررسی شد. کلید واژه: کمپلکس اکسو و انادیم؛ پلیمر کوئوردیناسیونی؛ باز شیف؛ فعالیت کاتالیستی.

فهرست مطالب

صفحه	فصل اول-مقدمه
۱۲	۱-۱ مشخصات وانادیم
۱۲	۲-۱ جنبه‌های زیست شناختی وانادیم
۱۴	۳-۱ لیگاند باز شیف
۱۶	۴-۱ کمپلکس‌های باز شیف
۱۸	۵-۱ پلیمرهای باز شیف
	۶-۱ کمپلکس‌های وانادیم
۱۹	۱-۶-۱ کمپلکس‌های وانادیم (II)
۲۰	۲-۶-۱ کمپلکس‌های وانادیم (III)
۲۲	۳-۶-۱ کمپلکس‌های وانادیم (IV)
۲۲	۱-۳-۶-۱ کمپلکس‌های اکسو وانادیم (IV)
۲۴	۲-۳-۶-۱ کمپلکس‌های بیس (استیل استوناتو) اکسو وانادیم (IV)
۲۵	۳-۳-۶-۱ کمپلکس‌های ۸-کوائینولینولاتو وانادیم (IV)
۲۵	۴-۳-۶-۱ کمپلکس‌های وانادوسن
۲۶	۵-۳-۶-۱ اکسی فسفات‌های وانادیم (IV)

۲۷ ۶-۳-۶-۱ کمپلکس‌های وانادیل

۲۸ ۴-۶-۱ کمپلکس‌های وانادیم(V)

۳۰ ۱-۴-۶-۱ کمپلکس‌های مونو پر اکسوی وانادیم(V)

۳۱ ۲-۴-۶-۱ کمپلکس‌های مونو اکسوی وانادیم(V)

۳۳ ۷-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیونی

۴۴ ۸-۱ هدف پایان نامه

فصل دوم-بخش تجربی

۴۶ ۱-۲ لوازم و دستگاه‌ها

۴۶ ۲-۲ مواد شیمیایی

۳-۲ سنتز لیگاندها

۱-۳-۲ سنتز لیگاند ۲-هیدروکسی-بنزوئیک اسید

۴۷ N' -(۴-آمینو-۲-کلرو-بنزوئیل)-هیدرازید (H_3L^1)

۲-۳-۲ سنتز لیگاند $N''',N'-(N''E,N',N''E,N')$

۵۳ (۱،۴-فنیلن بیس(متا-۱-ایل-۱-ایلیدن)) دی ایزو نیکوتینو هیدرازید (H_2L^2)

۳-۳-۲ سنتز لیگاند $N'-(E)$

۵۴ (۲-هیدروکسی بنزیلیدن) ایزونیکوتینو هیدرازید (H_2L^3)

۴-۲ سنتز کمپلکس‌ها

- ۵۴ ۱-۴-۲ سنتز کمپلکس $[V^{VI}O_2(L^1)]$ (۱)
- ۵۴ ۲-۴-۲ سنتز کمپلکس $[V^V O(OCH_3)(OHCH_3(L^3)Ag(NO_3))]_{\infty}$ (۲)
- ۵۵ ۳-۴-۲ سنتز کمپلکس $[V^V O_2(L^3)]$ (۳)
- ۵۵ ۴-۴-۲ سنتز کمپلکس $[V^V O_2(L^4)] H_2O$ (۴)
- ۵۵ ۵-۴-۲ سنتز کمپلکس $[(V^{IV}O)_2 \mu-O (L^4)_2]$ (۵)
- ۵۶ ۶-۴-۲ سنتز کمپلکس $[V^{III}(L^3)(acac)(H_2O)]$ (۶)
- ۵۶ ۵-۲ تعیین غلظت پتاسیم پرمنگنات
- ۵۷ ۶-۲ تعیین غلظت آب اکسیژنه ۳۰٪

فصل سوم-نتایج و بحث

۱-۳ بررسی و تفسیر نتایج سنتز لیگاندها

۱-۱-۳ تهیه و شناسایی لیگاند ۲-هیدروکسی-بنزوئیک اسید

۶۰ N' -(۴-آمینو-۲-کلرو-بنزوئیل)-هیدرازید (H_3L^1)

۲-۱-۳ بررسی خواص طیفی لیگاند ۲-هیدروکسی-بنزوئیک اسید

۶۱ N' -(۴-آمینو-۲-کلرو-بنزوئیل)-هیدرازید (H_3L^1)

۳-۱-۳ تهیه و شناسایی لیگاند $-N'',N'-(N''E,N',N''E,N')$

- ۷۰ (۱،۴-فنیلن بیس(متا-۱-ایل-۱-ایلیدن)) دی ایزو نیکوتینو هیدرازید (H_2L^2)
 ۴-۱-۳ بررسی خواص طیفی لیگاند $-N'',N'-(N''E,N',N''E,N')$
- ۷۱ (۴،۱-فنیلن بیس(متا-۱-ایل-۱-ایلیدن)) دی ایزو نیکوتینو هیدرازید (H_2L^2)
 ۵-۱-۳ تهیه و شناسایی لیگاند $-N'-(E)$
- ۷۵ (۲-هیدروکسی بنزیلیدن) ایزو نیکوتینو هیدرازید (H_2L^3)
 ۶-۱-۳ بررسی خواص طیفی لیگاند $-N'-(E)$
- ۷۶ (۲-هیدروکسی بنزیلیدن) ایزو نیکوتینو هیدرازید (H_2L^3)
 ۲-۳ بررسی و تفسیر نتایج حاصل از سنتز کمپلکس‌ها
- ۸۲ ۱-۲-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[V^{VI}O_2(L^1)]$ (۱)
- ۸۳ ۲-۲-۳ بررسی خواص طیفی کمپلکس $[V^{VI}O_2(L^1)]$ (۱)
- ۸۷ ۳-۲-۳ تهیه و شناسایی پلیمر $V^V(OCH_3)(OHCH_3(L^3)Ag(NO_3))_\infty$ (۲)
- ۹۰ ۴-۲-۳ بررسی خواص طیفی کمپلکس $V^V(OCH_3)(OHCH_3(L^3)Ag(NO_3))_\infty$ (۲)
 ۵-۲-۳ بررسی فعالیت کاتالیستی پلیمر
- ۹۲ $[V^VO(OCH_3)(OHCH_3(L^3)Ag(NO_3))_\infty]$
- ۹۷ ۶-۲-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[V^VO_2(L^3)]$ (۳)
- ۹۹ ۷-۲-۳ بررسی خواص طیفی کمپلکس $[V^VO_2(L^3)]$ (۳)

- ۱۰۴ ۸-۲-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[V^V O_2(L^4)] H_2O$ (۴)
- ۱۰۶ ۹-۲-۳ بررسی خواص طیفی کمپلکس $[V^V O_2(L^4)] H_2O$ (۴)
- ۱۰۹ ۱۰-۲-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[(V^{IV}O)_2 \mu-O (L^4)_2]$ (۵)
- ۱۱۲ ۱۱-۲-۳ بررسی خواص طیفی کمپلکس $[(V^{IV}O)_2 \mu-O (L^4)_2]$ (۵)
- ۱۱۴ ۱۲-۲-۳ تهیه و شناسایی کمپلکس $[V^{III}(L^3)(acac)H_2O]$ (۶)
- ۱۱۷ ۱۳-۲-۳ بررسی خواص طیفی کمپلکس $[V^{III}(L^3)(acac)H_2O]$ (۶)
- ۱۲۱ ۳-۳ نتیجه گیری کلی

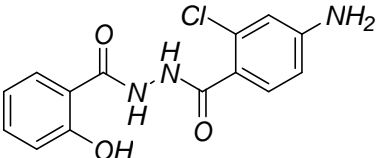
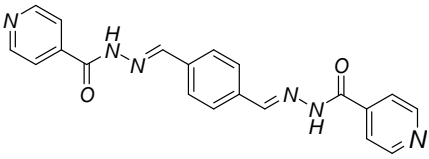
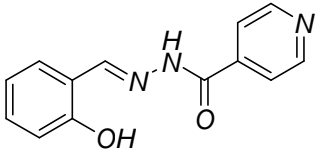
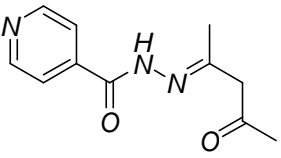
فصل چهارم-منابع و مراجع

- ۱۲۲ منابع و مراجع

فصل اول

مقدمه

جدول علایم اختصاری

علامت اختصاری	فرمول شیمیایی	ساختار	نام ترکیب
H_3L^1	$C_{14}H_{12}ClN_3O_3$		۴-آمینو-۲-کلرو- بنزوئیک اسید N' -۲- هیدروکسی-بنزوئیل- هیدرازید
H_2L^2	$C_{20}H_{16}N_6O_2$		$(N', N''E, N', N''E)$ ۱،۴-فنیلین- N'' ، N' بیسی (متا-۱-ایل-۱- (ایلیدن)) دی ایزو نیکوتینو هیدرازید
H_2L^3	$C_{13}H_{11}N_3O_2$		ایزونیکوتینیک اسید (۲- هیدروکسی-بنزیلیدن)- هیدرازید
H_2L^4	$C_{11}H_{13}N_3O_2$		ایزو نیکوتینیک اسید (۱-متیل-۳-اکسو بوتیلیدن)-هیدرازید

۱-۱ مشخصات وانادیم

وانادیم عنصر شیمیایی با عدد اتمی ۲۳ و وزن اتمی ۵۰/۹۴۱۵ است [۱]. وانادیم در حالت‌های اکسایشی مختلف از ۳- تا ۵+ وجود دارد [۲]. وانادیم فلزی است که با توجه به حالت‌های اکسایشی مختلفی که دارد، رنگ‌های متنوعی را از خود نشان می‌دهد. زمانی که وانادیم برای اولین بار توسط دل ریو^۱ در سال ۱۸۰۳ کشف شد، آن را به خاطر تنوع رنگ‌ها پان کروم^۲ نامید. در سال ۱۸۳۱ شیمیدان سوئدی، سف استروم^۳ دوباره وانادیم را کشف کرد و آن را به خاطر ونوس^۴ اسکاندیناوی وانادیس^۵ نامید [۸].

۱-۲ جنبه‌های زیست شناختی وانادیم

وانادیم در سلول‌های گیاهی و جانوری در غلظت‌های کم $10-20 \text{ nM}$ وجود دارد و در طبیعت نسبتاً فراوان است (حدود ۰/۰۲٪) [۳]. گیاهان معمولاً مقادیر نسبتاً کم وانادیم را دارند، میانگین آن 1 ppm است که بیشتر این مقادیر در ریشه‌ها و برگ‌های گیاهان ذخیره شده است. تنها استثناها خزها و قارچ‌ها هستند. در جانوران استخوان‌ها، کلیه‌ها، جگر و طحال مقادیر بالای وانادیم را شامل می‌شوند. کمترین مقادیر وانادیم در مغز یافت شده است. مثلاً آمانیتا موسکاریا^۶ که مقدار وانادیم موجود در آن از 100 ppm هم تجاوز می‌کند و ترکیب وانادیم موجود در آن آماوآدین^۷ نامیده می‌شود [۴]. دو گروه از آنزیم‌های وانادیم، وانادیم نیتروژناز و هالوپراکسیدازهای وابسته به وانادات در طبیعت یافت شده‌اند. ساختار و خواص آن‌ها باعث افزایش تحقیقات در مورد ترکیبات الگوی وانادیم در دهه‌ی اخیر شده

¹ Del Rio

² Panchromium

³ Sefström

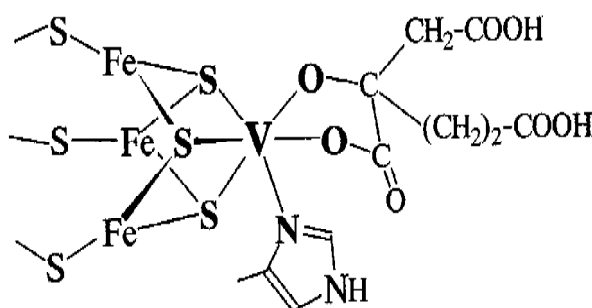
⁴ Venus

⁵ Vanadis

⁶ Amanita muscaria

⁷ Amavadine

است. در وانادیم نیتروژناز، وانادیم بخش جدایی ناپذیر کلاستر آهن-سولفور است [۵]. در هالو پراکسیدازها که اکسایش دو الکترونی هالیدها را کاتالیز می‌کنند، وانادیم در حالت اکسایش +۵ است [۶،۷]. شکل ۱-۱ وانادیم نیتروژناز موجود در آزوتوباکتر^۸ (باکتری تثبیت کننده نیتروژن) را نشان می‌دهد. وانادیم مرکزی به وسیله سه S^{2-} با سه مرکز آهن ارتباط دارد و هم‌چنین به نیتروژن ایمیدازول هیستیدین^۹ و به گروه‌های کربوکسیلات و آلکوکسی کوئوردینه شده است [۸].



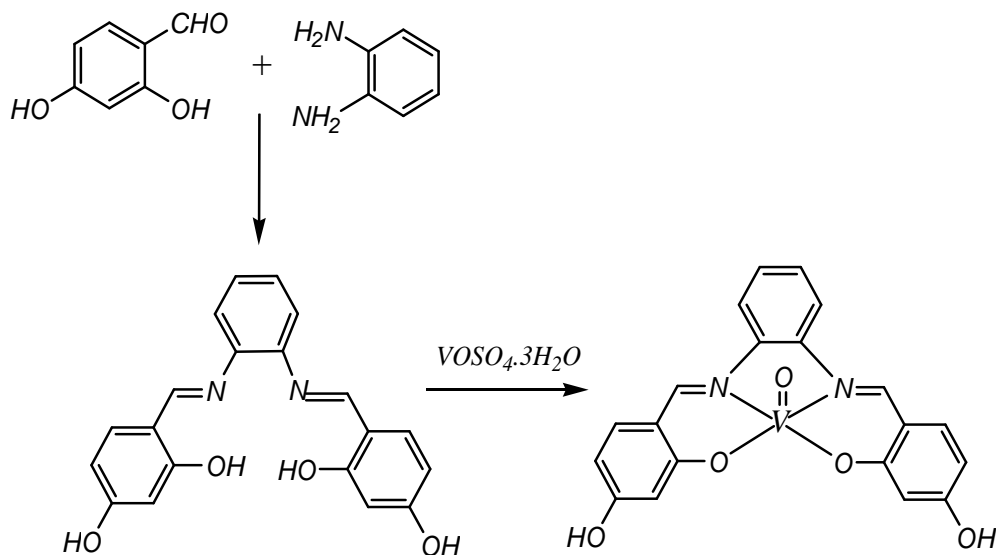
شکل ۱-۱ محیط وانادیم در وانادیم نیتروژناز بر اساس داده‌های XAS

کاهش میزان وانادیم در خون انسان باعث تصلب شریان، زخم معده و مشکلات کبدی می‌شود [۴]. بیماران دیابتی نیاز به دریافت انسولین از طریق تزریق‌های زیر پوستی دارند تا مقدار بالای گلوکز خون آن‌ها را به مقدار نرمال کاهش دهد [۳]. علاوه بر این ثابت شده است که ترکیبات وانادیم دارای خواص تقلیدی^{۱۰} انسولین هستند. مزیت استفاده از کمپلکس‌های وانادیم به عنوان داروهای دیابتی این است که نیاز به تزریق‌های روزانه‌ی انسولین را برای بیماران دیابتی حذف کرده است [۹]. یک کمپلکس جدید وانادیل که بالابرنده‌ی انسولین است، $[N,N'$ -بیس(۴-هیدروکسی سالیسیلیدن)-O-فنیلن-دی آمین] اکسو وانادیم(IV) (*BPOV*) سنتز شده است و فعالیت تقلیدی انسولین آن نیز بررسی شده است. شکل ۱-۲ روش سنتز کمپلکس *BPOV* را نشان می‌دهد [۱۰].

⁸ *Azotobacter*

⁹ *Histidine*

¹⁰ *Mimetic*



شکل ۱-۲ روش سنتز کمپلکس (BPOV)

۳-۱ لیگاند باز شیف^{۱۱}

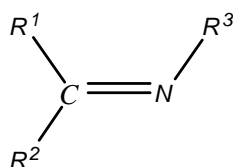
باز شیف که توسط هوگو شیف^{۱۲} مشخص شد [۱۱]، از واکنش بین آمین نوع اول و آلدهید یا کتون در شرایط ویژه تشکیل می‌شود. از نظر ساختاری یک باز شیف که مانند ایمین^{۱۳} یا آزومتین^{۱۴} است در شکل ۳-۱ نشان داده شده است [۱۲]. بازهای شیف از مهم‌ترین ترکیبات آلی هستند که تقریباً به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. آن‌ها به عنوان رنگدانه و رنگینه، کاتالیست، حد واسط در سنتزهای آلی و پایدارکننده‌های پلیمر استفاده می‌شوند [۱۳]. بازهای شیف همچنین گستره‌ی از فعالیت‌های زیستی شامل فعالیت‌های ضد قارچی، ضد میکروبی، ضد مالاریا، ضد التهاب، ضد ویروسی و خواص تب‌بری را نشان می‌دهند [۱۳، ۱۴].

¹¹ Schiff base

¹² Hugo Schiff

¹³ imine

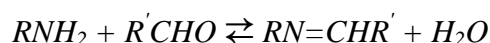
¹⁴ azomethine



R^1, R^2 and/or $R^3 = \text{alkyl or aryl}$

شکل ۱-۳ ساختار کلی باز شیف

واکنش بازی سنتزی بین آمین آروماتیک و آلدهید به صورت واکنش برگشت پذیر زیر نشان داده شده است [۱۵].



کتون‌ها نیز مانند آلدهیدها قادر به تشکیل لیگاندهای باز شیف هستند. اگرچه لیگاندهای باز شیف با کتون‌ها با سهولت کمتری از آلدهیدها تشکیل می‌شوند [۱۶]. تهیه‌ی اولین ایمین‌ها در سال ۱۸۶۴ توسط شیف گزارش شد. پس از آن روش‌های گوناگون برای سنتز ایمین‌ها بیان شده است [۱۷]. سنتز سنتی که به وسیله‌ی شیف گزارش شد، شامل تراکم ترکیبات کربونیل‌دار با یک آمین در تقطیر هم-جوش^{۱۵} است [۱۸]. سپس برای حذف کامل آب تشکیل شده در سنتز، از غربال‌های مولکولی استفاده کردند [۱۹]. در ۱۹۹۰ روش در محیط^{۱۶} برای حذف آب ابداع شد که از حلال‌های آب‌گیری کننده مانند تترا متیل اورتو سیلیکات یا تری متیل اورتو فرمات استفاده می‌کردند [۲۰، ۲۱]. در ۲۰۰۴ چاکرابورتی^{۱۷} و همکارانش نشان دادند که بازده این روش‌ها به استفاده از ترکیبات کربونیل با الکترون دوستی بالا و آمین‌های شدیداً هسته دوست بستگی دارد. آن‌ها استفاده از موادی که به عنوان

¹⁵ Azeotropic

¹⁶ in situ

¹⁷ Chakraborti

اسیدهای لوئیس^{۱۸} یا اسیدهای لوری-برونستد^{۱۹} برای فعال‌سازی گروه کربونیل آلدئیدها عمل می‌کنند و کاتالیست هسته دوستی که به آمین‌ها حمله می‌کند و سیستم آب‌گیری برای حذف آب به عنوان مرحله‌ی آخر را، پیشنهاد کردند [۲۲] $H_2SO_4, HCl, MgSO_4, NaHCO_3, TiCl_4, ZnCl_2$ و... مثال‌هایی از اسیدهای لوئیس یا لوری-برونستد استفاده شده برای سنتز بازهای شیف هستند [۲۳، ۲۴، ۲۵، ۲۶، ۲۷، ۲۸].

۴-۱ کمپلکس‌های باز شیف

لیگاندهای باز شیف به آسانی سنتز می‌شوند و تقریباً با تمام یون‌های فلزی کمپلکس تشکیل می‌دهند. کمپلکس‌های باز شیف فعالیت کاتالیستی بسیار خوب در واکنش‌های مختلف در دمای بالای $100^\circ C$ و در حضور رطوبت نشان می‌دهند [۱۶]. بسپارش^{۲۰} اولفین‌ها به علت فعالیت کاتالیستی کمپلکس‌های باز شیف در سنتز پلی اتیلن‌های خطی و شاخه دار [۲۹] افزایش یافته است [۳۰، ۳۱، ۳۲، ۳۳، ۳۴]. لیگاندهای باز شیف از طریق زوج الکترون‌های تنهای نیتروژن در پیوند با یون‌های فلزی شرکت می‌کنند. کمپلکس‌های باز شیف یون‌های فلز واسطه نقش مهمی در واکنش‌های گوناگون، برای افزایش بازده و گزینش‌پذیری محصول ایفا می‌کنند [۱۶]. مثلاً استخلاف روی حلقه‌ی آروماتیک می‌تواند خواص فضایی و الکترونی کمپلکس‌های حاصل را تغییر دهد. تعداد زیادی از کمپلکس‌های باز شیف، کاربردهای کاتالیستی بسیار مهم شامل اپوکسایش نامتقارن [۳۵، ۳۶، ۳۷]، اکسایش سولفیدها [۳۸، ۳۹، ۴۰] و انواع مختلف پلیمری شدن را نشان می‌دهند [۴۱، ۴۲، ۴۳]. کمپلکس‌های فلزی باز شیف کایرال، در تبدیل‌های آلی فضا‌گزینی^{۲۱} را نشان می‌دهند و به همین دلیل سنتز کمپلکس‌های کایرال یک زمینه‌ی مهم در شیمی کوئوردیناسیونی شده

¹⁸ Lewis

¹⁹ Brønsted–Lowry

²⁰ Polymerization

²¹ Stereoselectivity

است [۱۶]. کمپلکس‌های باز شیف یون‌های فلز واسطه کاتالیست‌های مؤثر در واکنش‌های همگن و نیز در واکنش‌های ناهمگن هستند و فعالیت این کمپلکس‌ها با انواع لیگاندها، محل‌های کوئوردیناسیونی و یون‌های فلزی تغییر می‌کند. واکنش‌های پلیمری شدن با کاتالیست‌های مختلفی انجام می‌شود. شرایط زیر برای استفاده‌ی مؤثر از کاتالیست‌ها در پلیمری شدن مونومرهای متفاوت به کار می‌رود:

I. کاتالیست باید توانایی زیادی در جای‌گیری^{۲۲} اولفین‌ها داشته باشد.

II. کاتالیست باید دو موقعیت سیس، برای پلیمری شدن داشته باشد.

III. کاتالیست باید در شرایط متداول برای پلیمری شدن نسبتاً پایدار باشد [۱۶].

کمپلکس‌های فلز واسطه با لیگاندهای باز شیف به علت ساختارهای جدید آن‌ها و کاربردهای بالقوه در زمینه‌های گوناگون به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۴۴]. در میان آن‌ها کمپلکس‌های باز شیف از نوع سالن^{۲۳} موضوع جدید در پژوهش‌های اخیر است [۴۵]. لیگاندهای باز شیف که از تراکم سالیسیل آلدئید^{۲۴} و مشتقات آن با آمین‌های نوع اول مختلف تهیه می‌شوند ممکن است به عنوان لیگاندهای دهنده‌ی O و N دو دندانه [۴۶] و لیگاندهای دهنده‌ی O و N سه دندانه [۴۷] و هم-چنین به عنوان ساختارهای مونومر، دیمر و کمپلکس‌های یک بعدی، دو بعدی و سه بعدی عمل کنند [۴۹، ۴۸]. پیش زمینه استفاده از چنین کمپلکس‌های فلزی نوید دهنده‌ی فعالیت آن‌ها به عنوان آهنرباهای تک مولکولی^{۲۵} (SMMs) [۵۰]، به عنوان ردیاب‌های نور تابی [۵۱]^{۲۶} و به عنوان کاتالیست برای واکنش‌های گسستن مخصوص RNA و DNA است [۵۳، ۵۲]. علاوه بر این کمپلکس‌های باز شیف به عنوان بازدارنده در سلول‌های سرطان پروستات و سلول‌های تومور [۵۴] مورد تحقیق قرار گرفته‌اند.

²² Insertion

²³ Salen

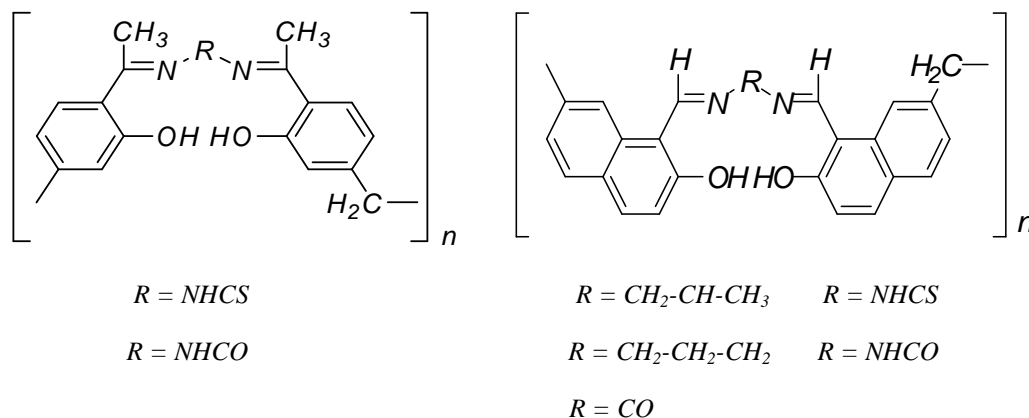
²⁴ Salicylaldehyde

²⁵ Single-molecule magnets

²⁶ luminescent probes

۵-۱ پلیمرهای باز شیف

پلیمرهایی با پیوندهای $-C=C-$ و $-C=N-$ مزدوج در زنجیر اصلی به علت اهمیت آنها در جنبه‌های مختلف، توجه محققان را جلب کرده‌اند [۵۵، ۵۶، ۵۷، ۵۸، ۵۹، ۶۰، ۶۱، ۶۲، ۶۳، ۶۴]. از میان پلیمرها، پلیمرهای باز شیف جالب توجه هستند و به وسیله‌ی بسپارش تراکمی^{۲۷} دی آمین‌ها با ترکیبات گوناگون دی کربونیل تهیه می‌شوند [۶۵، ۶۶، ۶۷، ۶۸]. انواع پلیمرهای باز شیف سنتز و به وسیله‌ی تکنیک‌های طیف‌بینی مشخص شده‌اند [۶۹، ۷۰]. آنها مانند پلی‌آمیدها، از نظر گرمایی پایداری و به عنوان فاز ساکن جامد برای کروماتوگرافی گازی استفاده می‌شوند. این پلیمرها به عنوان لیگاندهای زنجیری مفید هستند [۷۱]. بعضی از این پلیمرها به دلیل خواص نیمه رسانایی‌شان مورد توجه هستند [۷۲]. همچنین جریان گرانیوی محلول رقیق پلیمرها نیز بررسی شده است. شکل ۴-۱ هفت پلیمر باز شیف به وسیله‌ی واکنش ترکیبات دی کتون MHA^{28} و دی آلدید MHN^{29} با دی آمین‌های مختلف را نشان می‌دهد [۷۳].



شکل ۴-۱ فرمول بعضی از پلیمرهای باز شیف

²⁷ polycondensation

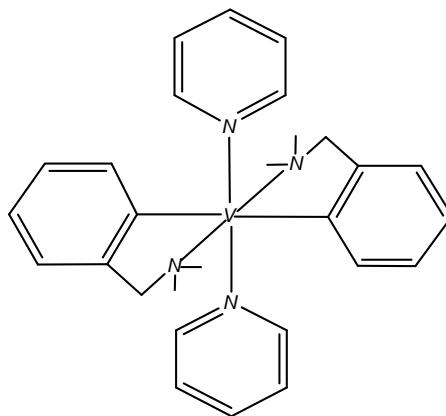
²⁸ 5,5'-methylenebis(2-hydroxyacetophenone)

²⁹ 6,6'-methylenebis(2-hydroxynaphthaldehyde)

۱-۶ کمپلکس‌های وانادیم

۱-۶-۱ کمپلکس‌های وانادیم (II)

یک روش مناسب برای سنتز کمپلکس‌های وانادیم (II) هشت وجهی پراسپین^{۳۰}، $trans-[L_4VCl_2]$ ، شامل واکنش‌های شکستن پل $[V_2(\mu-Cl)_3(thf)_6]_2[Zn_2Cl_6]$ ، $thf = tetrahydrofuran$ با لیگاندهای دهنده‌ی نیتروژن مانند N,N,N',N' -تترا متیل اتیلن دی آمین^{۳۱}، پیرولیدین^{۳۲} و پیریدین^{۳۳} است. این کمپلکس‌ها سپس برای تهیه‌ی کمپلکسی مانند کمپلکس تک‌پار^{۳۴} $trans-[Vpy_2(Mz)_2]$ استفاده می‌شود $[Mz = o-C_6H_4CH_2N(CH_3)_2]$. شکل ۱-۵ ساختار این کمپلکس را نشان می‌دهد [۷۴].



شکل ۱-۵ ساختار کمپلکس تک‌پار $trans-[Vpy_2(Mz)_2]$

³⁰ high-spin

³¹ N,N,N',N' -tetramethylethylenediamine

³² Pyrrolidine

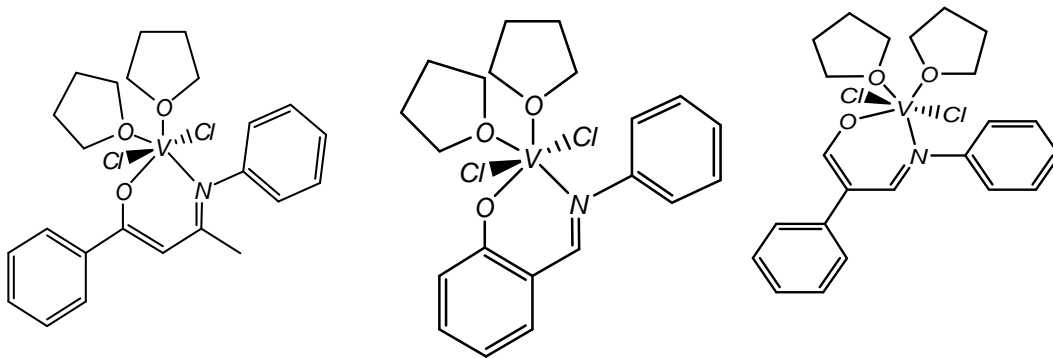
³³ Pyridine

³⁴ Monomeric

۲-۶-۱ کمپلکس‌های وانادیم(III)

کوپلیمری^{۳۵} شدن اتیلن با کمپلکس‌های وانادیم(III) دارای لیگاندهای دودندانه $[N,O]$ انجام شده

است. شکل ۶-۱ ساختار سه کمپلکس وانادیم(III) را نشان می‌دهد [۷۵].



شکل ۶-۱ ساختار کمپلکس‌های وانادیم(III) [۷۵]

همزمان با پیدایش سیستم‌های بیس(ایمینو)پیریدیل آهن یا کبالت، مطالعات کمی در مورد رفتار

کمپلکس‌های وانادیم(III) مشابه انجام شده است. در واقع [۲،۶-بیس {۱-۲،۶-دی ایزو پروپیل فنیل

ایمینو)-اتیل} پیریدین وانادیم(III)] از نظر ساختاری و طیف‌بینی مشخص شده است و پیش ماده‌ی^{۳۶}

کاتالیست فعال برای پلیمری شدن اتیلن بعد از فعال‌سازی با متیل آلوموکسان^{۳۷} است. شکل ۷-۱

ساختار این کمپلکس را نشان می‌دهد [۷۶].

³⁵ Copolymerization

³⁶ Precursor

³⁷ Methylalumoxane