

دانشگاه یزد
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه
برای دریافت درجه کارشناسی ارشد
شیمی معدنی

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های مس (II) با لیگاند مشتق شده

از ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید

استاد راهنما:

دکتر علیرضا گرجی

استاد مشاور:

دکتر احمدعلی دهقانی

پژوهش و نگارش:

عذرا جنتی

اسفند ماه ۱۳۹۲

تقديم به :

طراوت احساس، همسر، بهترين همدم زندگيم

سپاسگزارى

سپاس بيكران پروردگار يكتا را كه هستيمان
بخشيد و به طريق علم و دانش رهنمونمان شد و به
همنشيني رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و
خوشه چيني از علم و معرفت را روزيمان ساخت.
سپاس بيكران بر لطف و عنايت استاد فرهيخته و
فرزانه ام، جناب آقاي دكتور عليرضا گرجي، كه با
دقت و ظرافت وصفناشدني، راهنمايي اين جانب
را پذيرفتند و در طي مسير، الهام بخش و رهگشا
بودند.

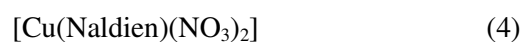
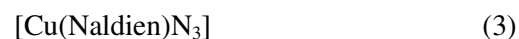
سپاس بيكران بر لطف و همراهي استاد مشاورم،
جناب آقاي دكتور احمدعلي دهقاني، كه با مطالعه
اين پاياننامه و راهنماييهاي ارزنده مرا
ياري نمودند.

سپاس بيكران بر محبتهاي بي دريغ همسر صبورم كه
هرگز فروكش نمي كند و وجود پرمهر او، كه از
آغاز راه مشوق، پشتيبان و همگام من بود و
بدون فداكاريهايش اين بار به سرمنزل مقصود
نمي رسيد.

سپاس بيكران بر عاطفه سرشار و گرماي اميدبخش
وجود پدر و مادرم كه در اين سردترين
روزگاران، بهترين پشتيبان است.

چکیده:

کمپلکس‌هایی از فلز واسطه مس (II) با فرمول‌های:



که در آن‌ها (Naldien) = (E)-1-((2-((2-آمینواتیل)آمینو)اتیل)ایمینو)متیل)نفتالن-2-ال،

است که با امکان کاربرد بیوشیمیایی سنتز شد و به کمک روش‌های طیف‌سنجی UV-Vis، Mass،

IR و داده‌های آنالیز عنصری CHN شناسایی گردید و ارتباط بین ویژگی‌های ساختاری و خواص

طیفی در هر مورد بررسی شد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- شیمی مس
۲	۱-۱-۲- ترکیبات مس
۳	۱-۱-۳- چند ویژگی مهم در بیوشیمی مس
۴	۱-۲- بازهای شیف
۴	۱-۲-۱- اهمیت و کاربردهای باز شیف
۵	۱-۲-۲- خواص اسپکتروسکوپی بازهای شیف
۵	۱-۳- ویژگی‌های ترکیبات مشتق شده از ۲- هیدروکسی-۱- نفتالدهید
۷	۱-۴- ترکیبات سنتز شده از مشتقات لیگاند ۲- هیدروکسی-۱- نفتالدهید
۷	۱-۴-۱- سنتز باز شیف ۲- هیدروکسی-۱- نفتالدهید با ۳- متوکسی انیلین
	۱-۴-۲- یک سنسور رنگ‌سنج با گزینش‌پذیری بالا برای یون Al^{3+} با استفاده از مشتقات باز شیف
۹
	۱-۴-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس‌های مشتق شده از لیگاند بیس(۲-هیدروکسی-۱- نفتالدهید) سوکسی نیل دی‌هیدرازون
۱۰
۱۲	۱-۴-۴- سنتز و کاربرد ۱-(Z)-نفتالن-۴-یلیمینو(متیل)نفتالن-۲-ال (لیگاند)
۱۴	۱-۴-۵- سنتز باز شیف هتروسیکلی به عنوان رنگینه
	۱-۴-۶- سنتز، شناسایی، مدل مولکولی و بررسی مطالعات ضد میکروبی کمپلکس‌های فلزات واسطه با لیگاند باز شیف ONS
۱۵
	۱-۴-۷- سنتز نانوساختارهای PbTe با هدف یک عامل پوششی جدید با استفاده از باز شیف
۱۸
	۱-۴-۸- سنتز، شناسایی و بررسی فعالیت‌های ضد سرطانی کمپلکس‌های آلی قلع(IV) با استفاده از باز شیف
۲۰

- ۹-۴-۱- سنتز کمپلکس های Pd(II) شامل تری فنیل ارسین با باز شیف ۲۶
- ۱۰-۴-۱- سنتز و بررسی فعالیت ضد باکتری کمپلکس های لانتانیدها با لیگاند باز شیف
چهاردندانه ۲۸
- ۱۱-۴-۱- سنتز، شناسایی و بررسی لومینسانس برهم کنش با DNA کمپلکس مس(II) با لیگاند
هیدرازون ۲۹
- ۱۲-۴-۱- سنتز، شناسایی و بررسی فعالیت ضد میکروبی کمپلکس های سولفونیل هیدرازون Ni(II)
Pt(II), Pd(II), Cu(II) و آنالیز کمپلکس Ni(II) ۳۱
- ۱۳-۴-۱- سنتز، شناسایی و بررسی رفتار کاتالیستی در واکنش سوزوکی باز شیف و کمپلکس های
آن و خصوصیات نوری کمپلکس نیکل در ساختار یک فوتودیود ۳۳
- ۱۴-۴-۱- سنتز و بررسی ساختار کمپلکس باز شیف دوهسته ای Eu(III) ۳۵
- ۱۵-۴-۱- تهیه سنسور رنگ سنجی برای آنیون های فعال زیستی ۳۶
- ۱۶-۴-۱- کمپلکس باز شیف مشتق شده از ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید، با یک جزء دو حلقه ای
بزرگ با دهنده N₂O₂S₂ ۳۷

فصل دوم: روش های تجربی

- ۱-۲- دستگاه های طیف سنجی ۴۰
- ۲-۲- سنتز لیگاند باز شیف Naldien ۴۰
- ۳-۲- سنتز کمپلکس ها ۴۱
- ۱-۳-۲- سنتز کمپلکس (1) [Cu(Naldien)NCS] ۴۱
- ۲-۳-۲- سنتز کمپلکس (2) [Cu(Naldien)NCO] ۴۲
- ۳-۳-۲- سنتز کمپلکس (3) [Cu(Naldien)N₃] ۴۲
- ۴-۳-۲- سنتز کمپلکس (4) [Cu(Naldien)(NO₃)₂] ۴۳
- ۵-۳-۲- سنتز کمپلکس (5) [Cu(Naldien)Cl₂] ۴۴

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۴۶ ۱-۳- آنالیز عنصری
۴۷ ۲-۳- طیف‌سنجی
۴۷ ۱-۲-۳- بررسی طیف‌های ارتعاشی
۴۷ [Cu(Naldien)NCS] (1) طیف زیرقرمز کمپلکس
۴۸ [Cu(Naldien)NCO] (2) طیف زیرقرمز کمپلکس
۴۸ [Cu(Naldien)N ₃] (3) طیف زیرقرمز کمپلکس
۴۸ [Cu(Naldien)(NO ₃) ₂] (4) طیف زیرقرمز کمپلکس
۴۹ [Cu(Naldien)Cl ₂] (5) طیف زیرقرمز کمپلکس
۵۰ ۲-۲-۳- بررسی طیف‌های جرمی
۵۳ ۳-۲-۳- بررسی طیف‌های الکترونی
۵۴ نتیجه‌گیری
۵۵ اطلاعات تکمیلی
۶۴ مراجع

فصل اول:

مقدمه

۱-۱- شیمی مس

مس یک عنصر مهم در سیستم‌های زیستی است و در این سیستم‌ها، مس در غلظت‌های کم در حد ppm وجود دارد [۱]. کمبود مس به ارگانوسم‌های بدن آسیب می‌رساند و منجر به بیماری‌های قلبی، مغزی و کم‌خونی می‌شود. ازدیاد مس در بدن منجر به شکل‌گیری واکنش‌های ویژه‌ای می‌شود که می‌تواند مولکول‌های زیستی شامل چربی‌های غیراشباع و DNA را تخریب کند. ازدیاد مس در مغز باعث تشنج، مشکلات عضلانی و بیماری ویلسون^۱ می‌شود. درمان بیماری ویلسون از طریق تجویز عامل‌های کی‌لیت‌کننده^۲ است که قادرند مقدار اضافی مس را از طریق تشکیل کمپلکس از بین ببرند [۲].

بنابراین مقدار یون مس در بدن موجودات زنده باید در حد معینی باشد. این عنصر در بدن انسان در ۱۲ آنزیم وجود دارد و همچنین در ساختار پروتئین‌ها، حفاظت رگ‌های خونی و پوشش نخاعی به کار می‌رود [۳]. به طور جالب کمپلکس‌های تشکیل شده از یون مس فعالیت بیولوژیکی تعداد زیادی از لیگاندهای آلی را افزایش می‌دهند. کمپلکس‌های باز شیف مس به علت تنوع ساختاری و تهیه آسان در تحقیقات ساختاری و سنتزی نقش مهمی دارند. آن‌ها به عنوان مدل‌های استریوشیمی در شیمی کاتالیزوری به کار می‌روند [۴]. کمپلکس‌های با لیگاند سه دندانه‌ای باز شیف در کریستال‌های مایع و وسایل نوری استفاده می‌شوند.

۱-۱-۲- ترکیبات مس

ترکیبات مس کاربردهای عملی وسیعی دارند از جمله در کاتالیزورهای واکنش‌های همگن و ناهمگن، در مواد اولیه رنگ و در قارچ‌کش‌ها. مس عنصری با حالت‌های اکسایش (I), (II) و (III) است. در سیستم‌های بیولوژیکی، مس دارای اعداد اکسایش I و II است. مس (I)، دارای آرایش الکترونی d^{10} است، بنابراین ترکیبات آن دیامغناطیس و بی‌رنگ هستند (به استثنای نمک‌های آنیونی رنگی که در آن‌ها انتقال بار با انرژی کمی وجود دارد).

¹ Wilson

² Chelate

مس (I) بسیار نرم تر از مس (II) است و اعداد کوئوردیناسیون پایین و استریوشیمی چهار کوئوردینه و چهاروجهی را ترجیح می دهد. در صورت وجود اوربیتال خالی ضد پیوندی مناسب روی لیگاند و اوربیتال پر روی فلز، امکان ایجاد انتقال بار فلز به لیگاند (MLCT)¹ در ناحیه مرئی و فرابنفش نزدیک وجود دارد. ترکیبات مس (I) اغلب در دماهای معمولی از نظر ترمودینامیکی پایدار هستند، مانند Cu_2O و $CuBr$ [۵].

مس (II) حالت اکسایش پایدارتری نسبت به اعداد اکسایش I و III در محلول های آبی دارد. مس (II) دارای آرایش الکترونی d^9 است و به این دلیل، هم در ترکیبات ساده و هم در کمپلکس های آن، انحراف یان-تلا مشاهده می شود. به علت داشتن انتقالات $d-d$ ، اغلب کمپلکس های آن رنگی هستند. استریوشیمی های متنوعی برای ترکیبات مس (II) وجود دارد. ترکیبات مس با عدد کوئوردیناسیون چهار (به رنگ ارغوانی-بنفش) که دارای آرایش مسطح مربع است، و ترکیباتی با عدد کوئوردیناسیون پنج (به رنگ آبی) که دارای آرایش هرم با قاعده مربع و یا دوهرمی مثلثی است. همچنین ترکیبات مس با عدد کوئوردیناسیون شش (به رنگ سبز-آبی) که دارای آرایش هشت وجهی انحراف یافته به دلیل اثر یان-تلا است، دیده می شود [۶]. در ترکیبات مس (II) انتقال بار لیگاند به فلز (LMCT)² به راحتی انجام می شود و در صورتی که پتانسیل اکسایش لیگاند مناسب باشد این انتقال برگشتناپذیر شده و منجر به تشکیل مس (I) می گردد و بدین ترتیب برهم کنش مس (II) با لیگاندهای نرم نظیر I^- ، NCS^- منجر به تشکیل گونه مس (I) می شود [۷].

۱-۱-۳- چند ویژگی مهم در بیوشیمی مس

۱- تمایل یکسان کمپلکس مس (I) و مس (II) به بیشتر لیگاندهای آلی باعث می شود تا سیستم ردوکس $Cu(I)/Cu(II)$ در محدوده پتانسیل mv $0.8-0.2$ مؤثر باشد.

۲- مس (I) و مس (II) مؤثرترین یون های موجود برای اتصال به مولکول های آلی هستند که

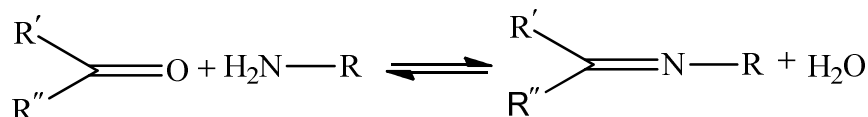
¹ Metal to Ligand Charge Transfer

² Ligand to Metal Charge Transfer

این به علت الکترون خواهی بالای آن هاست [۳].

۱-۲- بازهای شیف

گروهی از ترکیبات آلی ایمینی هستند که دارای فرمول کلی $R'R''C=NR$ هستند. برای اولین بار توسط هوگوشیف در سال ۱۸۶۰ گزارش و به این نام معروف شده‌اند [۸]. ترکیبات باز شیف از واکنش تراکمی بین آمین‌ها و گروه‌های کربونیل و با تشکیل حد واسط کربونیل آمین تشکیل می‌شود. آن‌گاه با حذف یک مولکول آب از این حد واسط محصول باز شیف با پیوند دوگانه کربن-نیتروژن تولید می‌شود.



۱-۲-۱- اهمیت و کاربردهای باز شیف

مطالعه لیگاندهای باز شیف مرتبط با تعداد زیادی از پیشرفت‌های اصلی در شیمی معدنی است و یک نقش ابتدایی را در پیشرفت شیمی کوئوردیناسیون جدید ایفا می‌کند [۹]. هرچند از کشف اولین باز شیف و کمپلکس‌های آن بیش از یک قرن می‌گذرد اما هنوز هم در منابع معتبر شیمی معدنی، دلیل اصلی گسترش شیمی کوئوردیناسیون با این نوع لیگاندها به خاطر داشتن ویژگی‌های زیر است:

۱- خواص ضدتوموری، ضد ویروسی، ضد قارچی و کاربرد در تشخیص سرطان [۱۰]

۲- خواص کریستال مایع [۱۱]

۳- فعالیت نوری غیرخطی [۱۲]

۴- سنتز ساده و ارزان [۱۳]

۵- ایجاد کمپلکس‌های پایدار با فلزات [۱۴]

۶- خاصیت فوتوکرومیک^۱ و ترموکرومیک^۲ [۱۵]

^۱ Photochromism

^۲Thermochromsim

۷- خواص الکترونی و حلالیت خوب [۱۶]

در نتیجه کمپلکس‌های فلزی دارای لیگاندهای باز شیف در طراحی مدل‌هایی برای جایگاه‌های فعال در آنزیم‌های فلزی، مولکول‌های فرومغناطیس، مواد لومینسانس و نوری، معرف‌های تقسیم DNA [۱۷]، معرف‌های رادیودارویی برای درمان سرطان [۱۸]، پلیمرهای هدایت کننده کریستال مایع و به عنوان واسطه در واکنش اکسایش و کاهش سودمند هستند.

۱-۲-۲- خواص اسپکتروسکوپی بازهای شیف

طیف IR لیگاندهای باز شیف پیک تیزی را در ناحیه $1680-1600\text{cm}^{-1}$ بسته به نوع استخلاف‌ها نشان می‌دهد که به ارتعاش کششی گروه ایمینی (C=N) مربوط است. برای کمپلکس‌های باز شیف این پیک به سمت اعداد موجی پایین‌تر انتقال می‌یابد که به دلیل کوئوردینه شدن لیگاند به فلز، کاهش مرتبه پیوند و کاهش فرکانس ارتعاشی گروه ایمینی است. طیف‌های UV-Vis نیز پیک‌های مختلفی را نشان می‌دهند که به جهش‌های $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ پیوند دوگانه ایمینی مربوط هستند که کوئوردینه شدن نیتروژن این گروه به فلز، باعث حذف انتقال $n \rightarrow \pi^*$ می‌شود.

۱-۳- ویژگی‌های ترکیبات مشتق شده از ۲- هیدروکسی-۱- نفتالدهید

تنوع وسیعی در لیگاندهای باز شیف مشتق شده از آلدهیدهای آروماتیک وجود دارد. این گونه لیگاندها در ساختار، قابلیت انعطاف پذیری و حضور اتم‌های دهنده اضافی در نزدیکی نیتروژن ایمینی، متفاوت هستند و خصوصیات این گونه لیگاندها را می‌توان با تغییر در ماهیت و موقعیت شاخه‌ها بهبود بخشید [۱۹]. کوئوردینه شدن فلزات با لیگاندهای باز شیف حاوی ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید باعث تنوع در ساختار و خواص مربوط به شیمی فضایی می‌شود. این گونه لیگاندها عمدتاً برای تهیه کمپلکس‌های فلزی، جهت استفاده در محیط زیست به کار برده می‌شوند [۲۰] و به عنوان مدل‌های پروتئینی و کاتالیست‌های غیرمتمقارن به کار می‌روند.

کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه مشتق شده از ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید دارای فعالیت ضد باکتری، ضد رماتیسم، ضد قارچ و ضد توموری هستند.

بازهای شیف دارای گروه هیدروکسیل در موقعیت اورتو، خواص جالبی همچون نوررنگی و رنگ‌پذیری گرمایی در حالت جامد و محلول دارند [۲۵-۲۱]. چنین ترکیباتی می‌توانند تغییرات رنگی برگشت‌پذیر القا شده در اثر نور (نوررنگی) و گرما (رنگ‌پذیری گرمایی) نشان دهند. هر دوی این ویژگی‌ها، مستقیماً به پدیده انتقال پروتون درون مولکولی بین اکسیژن هیدروکسیل و نیتروژن ایمین مربوط می‌شود.

واکنش‌های انتقال پروتون درون مولکولی حالت برانگیخته (ESIPT)^۱ به دلیل کاربردهای وسیع در تکنولوژی، توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. از این واکنش‌ها در توسعه رنگ‌های لیزری، حافظه‌ها و سوئیچ‌های نوری، کنترل شدت تابش و نیز اندازه‌گیری آن استفاده شده است. در این راستا، ترکیبات نوررنگی چندین سال است که تحت بررسی قرار دارند [۲۶،۲۷]. انتقال پروتون می‌تواند در حالت پایه و یا در حالت برانگیخته رخ بدهد [۳۰-۲۸]. بنابراین، تعادل توتومریزاسیون^۲ بین فرم انول-ایمین (N...H-O) و فرم کتو-آمین (N-H...O) به دلیل انتقال پروتون درون مولکولی برای لیگاندهای باز شیف ۲-هیدروکسی وجود دارد. این انتقال پروتون، آرایش الکترون π را دستخوش تغییر می‌کند. بازهای شیف تهیه شده از سالیسیل‌آلدهید، پیوند هیدروژنی از نوع (N...H-O) می‌دهند. با این حال، بازهای شیف تهیه شده از ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید، هر دو نوع پیوند هیدروژنی را برقرار می‌کنند [۳۱،۳۲].

بسیاری از بازهای شیف مشتق شده از ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید از طریق اسپکتروسکوپی NMR و آنالیز پرتوی X در حالت جامد بررسی شده‌اند [۳۳-۳۸]. مشخص شده که در حالت جامد دارای ویژگی‌های نوررنگی و گرمارنگی هستند [۳۹]. این ویژگی‌ها وابسته به مسطح بودن مولکول، ماهیت کریستال، اثر گروه استخلافی و ماهیت حلال است، این پدیده به دلیل انتقال اتم هیدروژن از اتم اکسیژن هیدروکسی به اتم نیتروژن ایمین رخ می‌دهد [۴۰]. پیشنهاد شده که مولکول‌های گرمارنگی مسطح‌اند، در حالی که مولکول‌های نوررنگی غیرمسطح هستند [۴۱].

¹ Excited State Intermolecular Proton Transfer

² Tautomerization

ترکیبات نوررنگی برای کنترل و اندازه‌گیری چگالی تابش، در کامپیوترهای نوری و مستقیم‌های نمایشگر به کار می‌روند [۴۲]. طیف‌های UV-Vis برخی از بازهای شیف ۲-هیدروکسیل نیز در حلال‌های قطبی و غیرقطبی تحت بررسی قرار گرفته‌اند [۴۳-۴۴]. نوار جذب در بالاتر از ۴۰۰ nm، به فرم کتو-آمین باز شیف تعلق دارد. نتایج طیف جذبی نشان می‌دهد که فرم انول-ایمین در حلال غیرقطبی، فرم غالب محسوب می‌شود، در حالی که فرم غالب این بازهای شیف در حلال قطبی، فرم کتو-آمین است [۴۵].

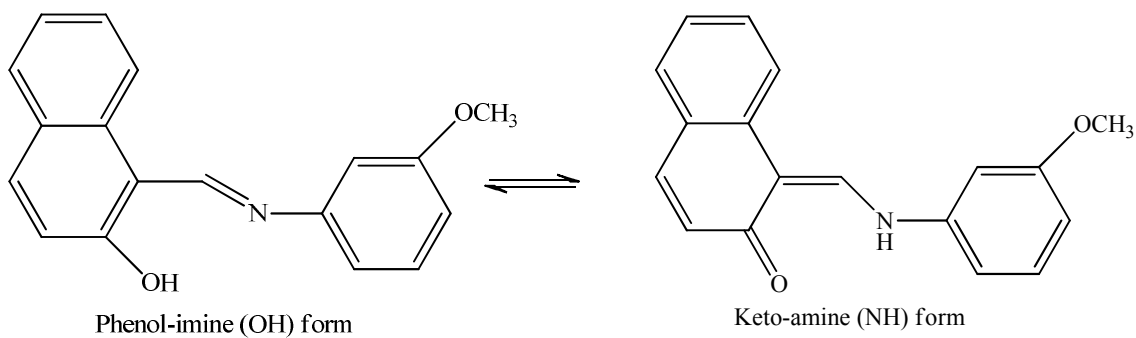
۴-۱- ترکیبات سنتز شده از مشتقات لیگاند ۲-هیدروکسی-۱- نفتالدهید.

۱-۴-۱- سنتز باز شیف ۲-هیدروکسی-۱- نفتالدهید با ۳-متوکسی انیلین

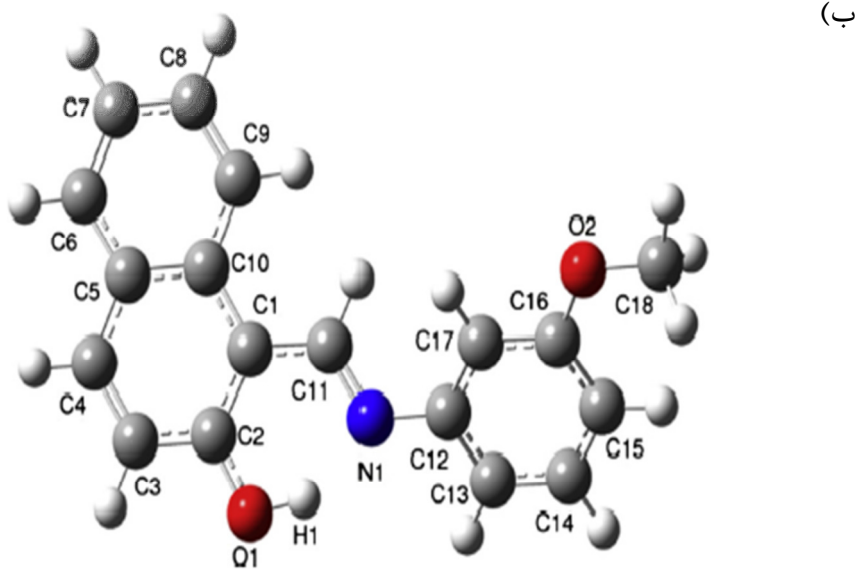
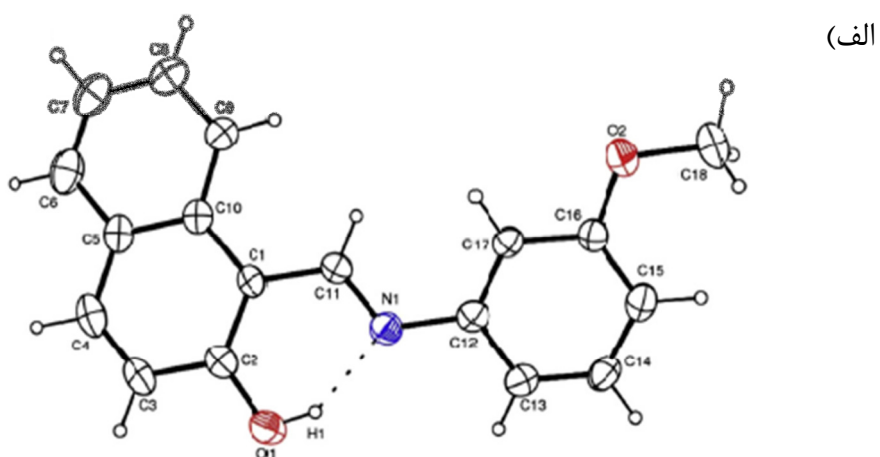
در سال ۲۰۱۴، این باز شیف از واکنش ۲-هیدروکسی-۱- نفتالدهید با ۳-متوکسی انیلین، سنتز شد. ویژگی‌های ساختاری ترکیب با روش‌های FT-IR, UV-Vis و X-ray تأیید شد.

در ساختار کریستالی ترکیب، واحد نامتقارن تنها شامل یک مولکول است. فرم‌های توتومری ترکیبات باز شیف دو نوع پیوند هیدروژنی درون‌مولکولی دارند که یکی با O-H...N در فرم فنول-ایمین و دیگری با N-H...O در فرم کتو-آمین است (شکل ۱-۱). مطالعات X-ray نشان داد که ترکیب در فرم توتومری فنول-ایمین وجود دارد. طول پیوند C11-N1 و C2-O1 یک دلیل مؤثر در تأیید این فرم توتومری است (شکل ۱-۲). طول پیوند C11-N1، $1/288 \text{ \AA}$ یک پیوند دوگانه C=N است و طول پیوند C2-O1، $1/323 \text{ \AA}$ یک پیوند یگانه است. این طول پیوندها با ترکیباتی که قبلاً به عنوان فنول-ایمین گزارش شده‌اند، قابل مقایسه است.

زاویه دوجوهی بین حلقه‌های C1-C10 و C12-C17، $27/21$ است. بنابراین ساختار مولکول غیرمسطح است و ترکیب خاصیت نوررنگی دارد. ساختار مولکول توسط پیوند هیدروژنی درون مولکولی O1-H1...N1 پایدار شده است. طول پیوند هیدروژنی درون مولکولی N1...O1 کوتاه‌تر از مجموع شعاع واندروالس اتم‌های N و O است. با توجه به گروه‌های استخلافی الکترون‌دهنده باز شیف و خصوصیات غیرخطی، این ترکیب در طراحی قطعات مولکولی متفاوت از قبیل سوئیچ‌های نوری و قطعات ذخیره‌سازی داده‌های نوری کاربرد دارد [۴۶].



شکل ۱-۱: فرم‌های توتومری ترکیب (E)-۱-(۳-متوکسی فنیل ایمینو)متیل(نفتالن-۲-ال

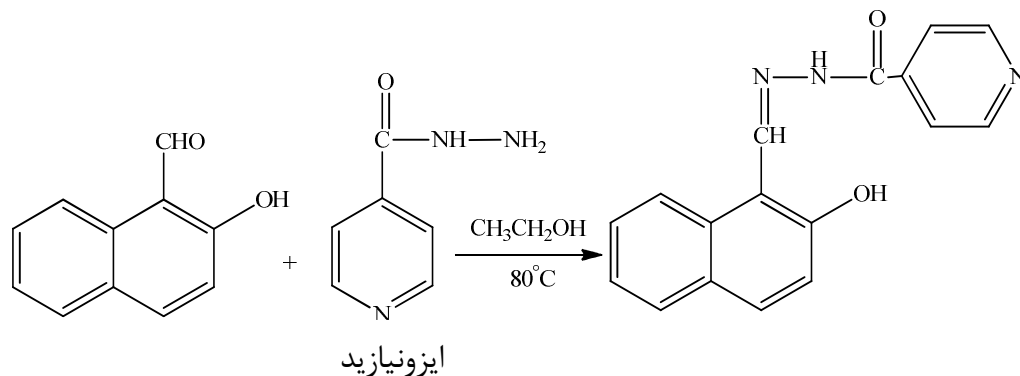


شکل ۱-۲: (الف) تصویر ORTEP ترکیب (E)-۱-(۳-متوکسی فنیل ایمینو)متیل(نفتالن-۲-ال
(ب) ساختار هندسی تئوری ترکیب

۱-۴-۲- یک سنسور رنگ سنج با گزینش پذیری بالا برای یون Al^{3+} با استفاده از مشتقات

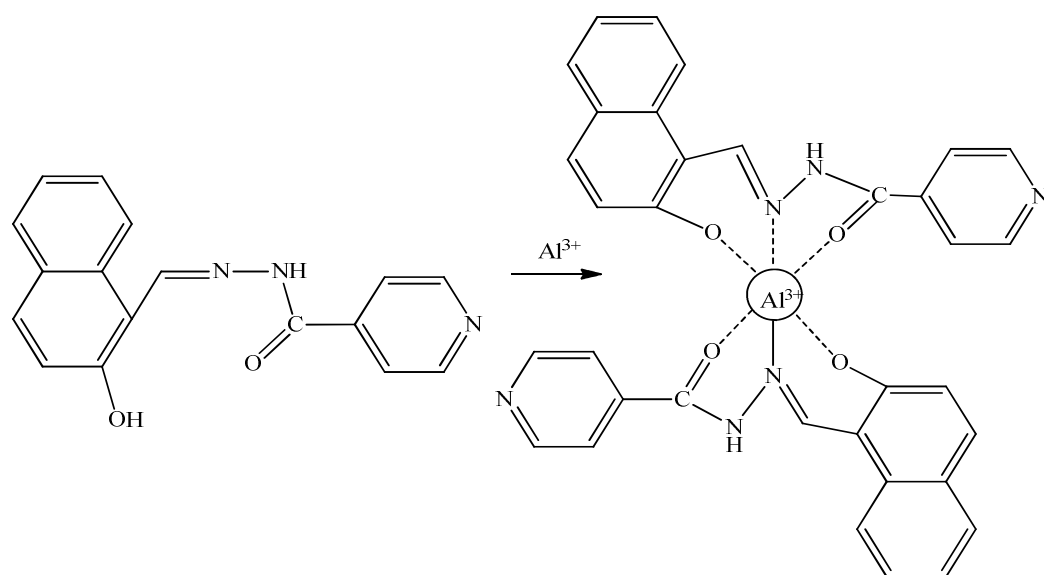
باز شیف

در سال ۲۰۱۴، ترکیب (HINH)^۱ از واکنش تراکمی، ایزونیازید با ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید سنتز شد (شکل ۱-۳). این ترکیب به عنوان سنسور رنگ سنجی جدید با گزینش پذیری بالا برای یون Al^{3+} کاربرد دارد (شکل ۱-۴). مکانیسم سنسور با Al^{3+} با طیف سنجی UV-Vis و جرمی تأیید شد. تغییرات شدت جذب UV-Vis در برابر غلظت نشان داد که شدت سنسور رنگ سنج متناسب با غلظت Al^{3+} است. محدوده آشکارسازی HINH با Al^{3+} نشان داد که HINH می تواند یک ردیاب مفید برای آشکارسازی سطوح Al^{3+} در سیستم های محیطی و فیزیولوژیکی باشد. این سنسور به دلیل آسان بودن سنجش و همچنین قیمت پایین تر نسبت به سنسورهای فلوئورسانس، کاربرد زیاد دارد از جمله در دستگاه اسپکتروفوتومتری و منبع نور UV-Vis استفاده می شود [۴۷].



شکل ۱-۳: سنتز سنسور شیمیایی HINH

^۱ 2-Hydroxy naphthaldehyde isonicotinoyl hydrazon



شکل ۱-۴: مدل پیوند HINH با یون Al^{3+}

۱-۴-۳- سنتز و شناسایی کمپلکس‌های مشتق‌شده از لیگاند بیس (۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید)

نفتالدهید) سوکسی نیل دی هیدرازون

در سال ۲۰۱۴، این کمپلکس از واکنش لیگاند باز شیف بیس (۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید)

سوکسی نیل دی هیدرازون (H_4nsh) (شکل ۱-۵) با مولیبدن (VI) در اتانول مطلق سنتز شد.

$[(\mu-O)_2(MoO_2)(H_4nsh)_2]2A.2C_2H_5$ A=Py(1), 2-Pic(2), 4-Pic(3), 5-Pic(4)

لیگاند بیس (۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید) سوکسی نیل دی هیدرازون شامل گروه $-CH_2-CH_2-$

که توسط گروه‌های کتو به اضافه گروه‌های دیگر شبیه آمید، نفتول و آزومتین احاطه شده است.

این لیگاند می‌تواند با یون‌های فلزی در فرم کتو (I)، کتو-انول (II) و انول (III) واکنش دهد

(شکل ۱-۶). دی هیدرازون یک لیگاند هشت‌دندانه است اما در کمپلکس‌های فرم کتو به عنوان

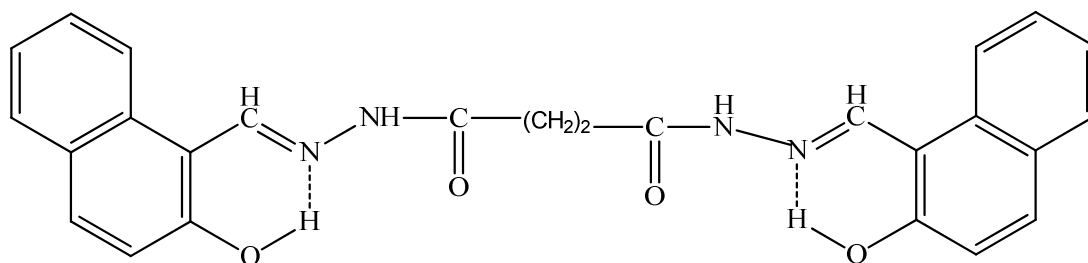
لیگاند دودندانه خنثی در پیوند با فلز مرکزی با دو اتم N آزومتین و مولیبدن به صورت MoO_3

است. دی هیدرازون به صورت آنتی-سیس به فلز کوئوردینه می‌شود. همه کمپلکس‌ها دیامغناطیس

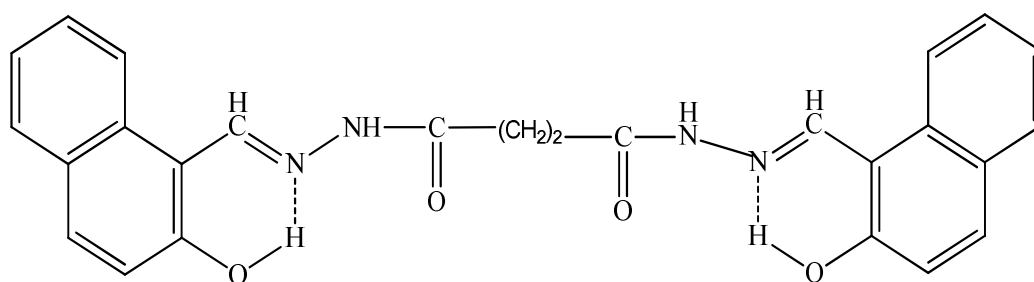
و مولیبدن دارای عدد اکسایش +۶ است. در طیف الکترونی همه کمپلکس‌ها یک انتقال بار لیگاند

به فلز دیده شد. بر پایه مطالعات طیفی، ساختار شکل ۱-۷ برای کمپلکس‌ها پیشنهاد شده است

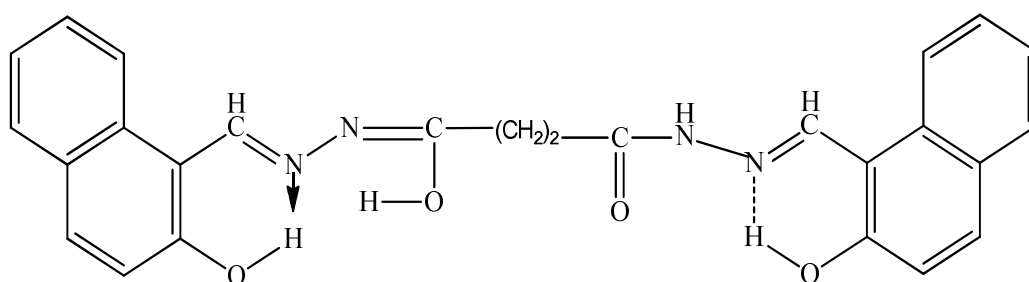
[۴۸].



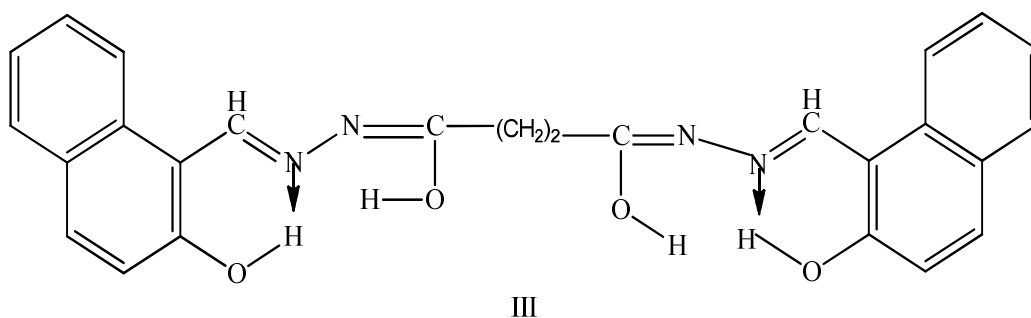
شکل ۱-۵: لیگاند بیس (۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید) سوکسی نیل دی هیدرازون (H_4nsh)



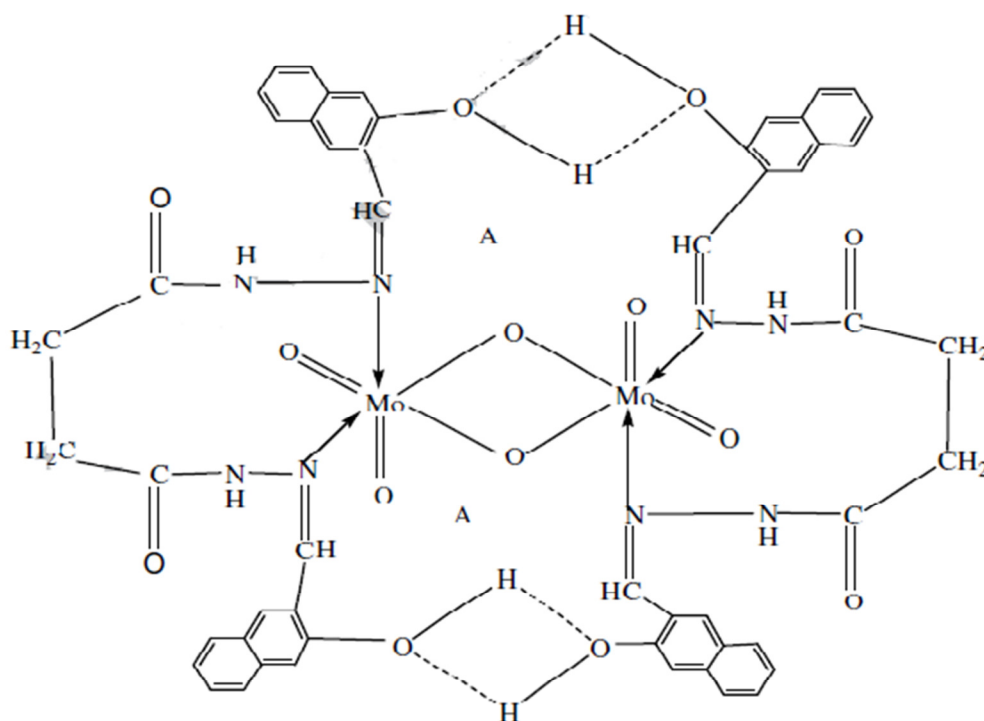
I



II



شکل ۱-۶: فرم‌های کتو (I)، کتو-انول (II)، انول (III) لیگاند (H₄nsh)

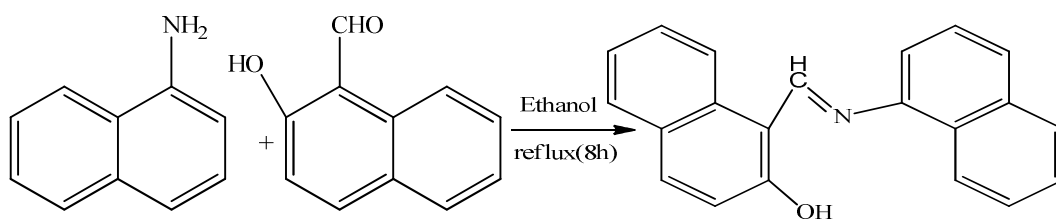


شکل ۱-۷: ساختار کلی کمپلکس‌های $[(\mu-O)_2 (MoO_2)(H_4nsh)_2]2A \cdot 2C_2H_5$

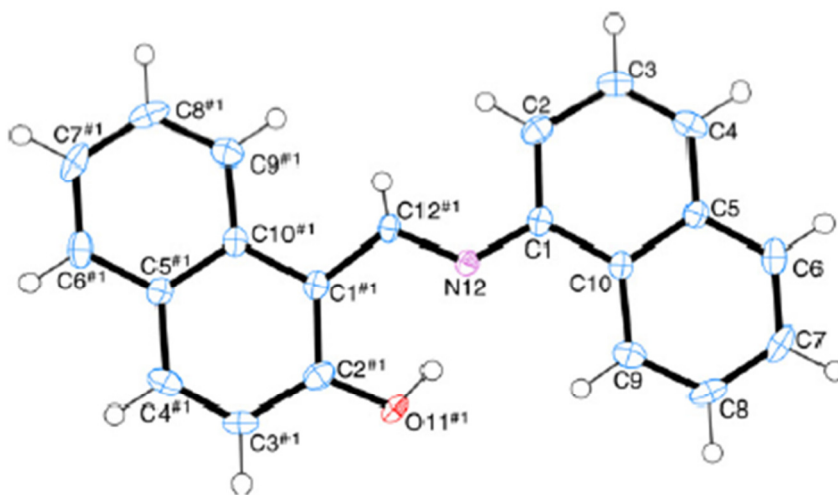
۱-۴-۴-۱- سنتز و کاربرد ۱-(z)-نفتالن-۴-یلیمینو(متیل)نفتالن-۲-ال (لیگاند)

در سال ۲۰۱۳، یک ردیاب فلئورسانس بر پایه نفتالن از واکنش تراکمی ۱-نفتیل‌آمین با ۲-هیدروکسی-۱-نفتالدهید سنتز و شناسایی شد (شکل ۱-۸). نتایج مطالعات x-ray نشان داد که لیگاند باز شیف، دارای پیوند هیدروژنی درون مولکولی O11-H...N12 است (شکل ۱-۹). این

لیگاند با یون Al^{3+} نشان‌دهنده ردیاب فلئورسانس روشن با گزینش‌پذیری بالا (شکل ۱-۱۰) و با یون NO_2^- نشان‌دهنده ردیاب فلئورسانس خاموش است. این لیگاند با عناصر دیگر Ni^{2+} ، Co^{2+} و Cd^{2+} کوئوردینه شد اما شدت نشر Al^{3+} به دلیل انتقال بار درون مولکولی و افزایش کی لیت فلئورسانس بیشتر از بقیه فلزات بود [۴۹].



شکل ۱-۸: سنتز ردیاب فلئورسانس ۱-(z)-نفتالن-۴-ایلیمینو(متیل)نفتالن-۲-ال (لیگاند)



شکل ۱-۹: تصویر ORTEP از لیگاند ۱-(z)-نفتالن-۴-ایلیمینو(متیل)نفتالن-۲-ال