

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
پژوهشکده توسعه فرآیندهای شیمیایی

پایان نامه کارشناسی ارشد
گرایش معدنی

عنوان:

سنتز و شناسایی ترکیبات دو بازویه ی تری آزولی و بررسی
رفتار ترکیبات تری آزولی در مقابل فلزات پالادیم (II) و
نقره (I)

استاد راهنما:

دکتر میترا قاسم زاده

استاد مشاور:

دکتر عبدالوحید مصباح

نگارش:

علی گوران

مهر ۱۳۹۰



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

« پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران »

نتیجه نهایی و امتحان دفاع از پروژه پایان نامه کارشناسی ارشد

در تاریخ ۱۳۹۰/۰۷/۱۳ در جلسه‌ای در «محل پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران» در حضور هیئت‌داوران و اعضاء هیئت علمی آقای علی گوران اوریمی از پایان نامه خویش دفاع به عمل آوردند. هیئت‌داوران که قبلاً رساله ایشان را مطالعه نموده‌اند پس از استماع دفاعیات و پرسش‌های لازم در زمینه علمی و تحقیقاتی ایشان نتیجه را به شرح زیر اعلام می‌دارد.

- پایان نامه در وضع فعلی مورد قبول است و نمره آن می‌باشد.
- پایان نامه در وضع فعلی با تصحیحات جزئی مورد قبول است و نمره آن ۱۹٫۵ می‌باشد.
- پایان نامه نیاز به تصحیحاتی دارد که پس از انجام آن و تصدیق هیئت‌داوران با نمره مورد قبول خواهد بود.
- پایان نامه و پروژه نیاز به تکمیل دارد و پس از تأیید هیئت‌داوران نمره اعلام خواهد شد.

اعضاء هیئت‌داوران:

	رشته تخصصی شیمی معدنی	سمت استادیار	نام و نام خانوادگی دکتر فلورا حشمت پور	۱ - استاد مدعو خارجی:
	رشته تخصصی شیمی معدنی	سمت استاد	نام و نام خانوادگی دکتر میترا قاسم زاده	۲ - استاد راهنما:
	رشته تخصصی شیمی معدنی	سمت استادیار	نام و نام خانوادگی دکتر عبدالوحید مصباح	۳ - استاد مشاور:
	رشته تخصصی شیمی معدنی	سمت استادیار	نام و نام خانوادگی دکتر علی اکبر طرلانی	۴ - ممتحن داخلی:
	رشته تخصصی شیمی آلی	سمت دانشیار	نام و نام خانوادگی دکتر علی شریفی	۵ - امور آموزش و تحصیلات تکمیلی:

تقدیم به

پدر، مادر، خواهر و برادر مهربانم

با بوسه ای بر دستانشان

تقدیر و تشکر از:

استاد راهنمای گرانقدر و بزرگوار، سرکار خانم پروفیسور میترا قاسم زاده که افتخار شاگردی

ایشان را داشتم و این پایان نامه در سایه راهنمایی ها و زحمات بی دریغ ایشان به ثمر رسید،

اساتید محترم سرکار خانم دکتر حشمت پور و جناب آقای دکتر علی اکبر طرلانی که زحمت

داوری این پایان نامه را قبول کردند،

جناب آقای دکتر عبدالحمید مصباح که در امر مشاوره این پروژه از کمک های ایشان همواره

برخوردار بودم.

اساتید محترم پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران که در طول این دوره تحصیلی از حضورشان

کسب علم نموده ام. بزرگواران دکتر کارگشا، دکتر تبارحیدر، دکتر مجتهدی، دکتر جمشیدی و

دکتر میرزا آقاییان.

قدردانی ویژه از سرکار خانم مهندس باهمت و جناب آقای مهندس پاغنده جهت کمک های بی

دریغشان که در طی این دو سال همواره یاری گر من بودند.

تمامی دوستان و همکاران گرامی در آزمایشگاه، آقایان سعید شیرخانی، محمد رشیدی، ساسان

جهانگیری و خانم ها فاطمه آخوندپور و سحر امیری.

مسئولین محترم دستگاه های آنالیز، کتابخانه، سایت، آموزش و دیگر کارکنان گرامی پژوهشگاه

شیمی و مهندسی شیمی ایران.

و دو دوست عزیزم جناب آقای مهندس محمدحسین صدفی و سرکار خانم مهندس الهه مطاعی که

محبت های بی دریغشان هرگز فروکش نمی کند.

و در پایان، پدر و مادر مهربانم که در زندگی هر چه دارم از این دو فرشته ی دوست داشتنی است.

خواهر و برادر عزیزم، به پاس عاطفه سرشار و گرمای امیدبخش وجودشان که بهترین پشتیبان

است.

چکیده

در این پروژه ترکیبات دو بازویه ی تری آزولی جدیدی سنتز شده اند و واکنش آنها در مقابل فلزات پالادیم و نقره بررسی شده است. از طریق واکنش ترکیب رزورسینول دی استیک اسید با ترکیب تیوکربوهیدرازید (TCH) ترکیب دو بازویه ی تری آزولی جدید L_1 ، از طریق واکنش ترکیب آدیپیک اسید با ترکیب تیوکربوهیدرازید (TCH) ترکیب دو بازویه ی تری آزولی L_2 و از طریق واکنش ترکیب پیریدین-۲-کربالدهید با ترکیب ۴-آمینو-۳-متیل-۱H-۴،۲،۱-تری آزول-4H) ۵- تیون (AMTT)، ترکیب جدید L_3 سنتز شدند که ترکیبات حاصل توسط داده های طیفی و آنالیزی شناسایی شدند. در ادامه، رفتار ترکیب L_2 در مقابل فلزات پالادیم و نقره که منجر به تشکیل کمپلکس های $C7$ و $C8$ گردید، بررسی شد.

همچنین در این پروژه ترکیب L_3 با نمک فلزی کلرید پالادیم به نسبت های مولی (۱:۱) واکنش داده شد که بر اساس آنالیزهای انجام شده، ترکیب L_3 در اثر واکنش حلال کافت به ترکیبات L_3^a و L_3^b تبدیل شده که تنها ترکیب L_3^a با یون پالادیم موجود در محیط واکنش تشکیل کمپلکس جدید $[PdCl_2(L_3^a)]$ را داده است که ساختار مولکولی آن از طریق شناسایی های بلورشناختی به دست آمده است.

همچنین از واکنش میان لیگاند (AMTT) به همراه ترکیب تری فنیل فسفین با نمک فلزی $PdCl_2$ در حضور استات سدیم به نسبت مولی (۱:۲:۱:۲) کمپلکس $[Pd_4(H_2L_0)(HL_0)(L_0)(PPh_3)]Cl \cdot 7MeOH \cdot 3H_2O$ حاصل شد.

لازم به ذکر است که اطلاعات اولیه برای شناسایی ترکیبات سنتز شده به وسیله بررسی های تجزیه عنصری، طیف سنجی زیر قرمز، اسپکتروسکوپی جرمی و رزونانس مغناطیسی هسته انجام شده است. ساختار بلوری برخی از کمپلکس ها به وسیله پراش سنج تک بلور پرتوی ایکس مشخص شدند.

فهرست

عنوان

صفحه

فصل اول: بخش تئوری

۱-۱- مقدمه	۱
۲-۱- آزول ها	۳
۱-۲-۱- آزول ها در سیستم های بیولوژیک	۷
۳-۱- تری آزول ها	۱۰
۱-۳-۱- پلیمرهای کوئوردینانسی	۱۴
۱-۱-۳-۱- کمپلکس های پلیمری حاوی ترکیبات لیگاندهای ۱،۲،۴- تری آزول	۱۵
۲-۳-۱- کمپلکس های کوئوردینانسی با خواص چرخشی - متقاطع	۱۹
۳-۳-۱- کمپلکس های فلزی	۲۰
۱-۳-۳-۱- کمپلکس های دوهسته ای	۲۱
۱-۱-۳-۳-۱- کمپلکس های دوهسته ای با پل سه تایی [-N-N-]	۲۲
۲-۱-۳-۳-۱- کمپلکس های دوهسته ای با پل دو تایی [-N-N-]	۲۳
۳-۱-۳-۳-۱- کمپلکس های ی دوهسته ای با پل تکی [-N-N-]	۲۴
۴-۱-۳-۳-۱- کمپلکس های دوهسته ای با پل های غیر از [-N-N-]	۲۴
۲-۳-۳-۱- کمپلکس های سه هسته ای	۲۵
۱-۲-۳-۳-۱- کمپلکس های سه هسته ای خطی با پل سه تایی $\mu_{1,2}$ [-N-N-]	۲۶
۲-۲-۳-۳-۱- کمپلکس های سه هسته ای خطی با پل دو تایی [-N-N-] و یک پل تک اتمی	۲۷
۳-۲-۳-۳-۱- کمپلکس های سه هسته ای با ساختار مثلثی	۲۸
۳-۳-۳-۱- کمپلکس های چهار هسته ای	۲۹
۱-۳-۳-۳-۱- کمپلکس های تتراهدرال	۲۹
۲-۳-۳-۳-۱- کمپلکس های مستطیلی	۳۱
۳-۳-۳-۳-۱- دیگر آرایش های چهار هسته ای	۳۴
۴-۳-۱- ترکیبات دوبازویه ی ۱،۲،۴- تری آزول ها	۳۵
۴-۱- پالادیم	۳۸
۵-۱- نقره	۳۸

فصل دوم: بخش تجربی

۴۰	۱-۲- مقدمه
۴۰	۲-۲- مواد شیمیایی مورد استفاده
۴۱	۳-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
۴۱	۴-۲- تهیه ترکیب تیوکربوهیدرازید (TCH)
۴۲	۱-۴-۲- داده طیفی ترکیب TCH
۴۲	۵-۲- تهیه و شناسایی ترکیب ۴-آمینو-۳-متیل-۱،۲،۴-تری آزول-۵-تیون (AMTT / L ₀)
۴۲	۱-۵-۲- روش تهیه ترکیب (AMTT / L ₀)
۴۳	۲-۵-۲- داده طیفی ترکیب (AMTT / L ₀)
	۶-۲- تهیه و شناسایی ترکیب
	1,3-bis-[(4-amino-3-mercapto-1,2,4-triazole-3-yl) methyl enoxy] benzene (L ₁)
۴۳
۴۳	۱-۶-۲- روش تهیه ترکیب L ₁
۴۴	۲-۶-۲- داده‌های طیفی و آنالیزی ترکیب L ₁
۴۴	۳-۶-۲- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی و آنالیزی ترکیب L ₁
	۷-۲- تهیه و شناسایی ترکیب
	3,3'-(butane-1,2-diyl) bis (4-amino-1H-1,2,4-triazole-5-(4H)-thione) (L ₂)
۴۷
۴۷	۱-۷-۲- روش تهیه ترکیب L ₂
۴۸	۲-۷-۲- داده‌های طیفی و آنالیزی ترکیب L ₂
۴۸	۳-۷-۲- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی و آنالیزی ترکیب L ₂
	۸-۲- تهیه و شناسایی ترکیب
۵۱ (E)-3-methyl-4-(pyridine-2-ylmethyleneamino)-1H-1,2,4-triazole-5(4H)-thione (L ₃)
۵۱	۱-۸-۲- روش تهیه ترکیب L ₃
۵۲	۲-۸-۲- داده‌های طیفی و آنالیزی ترکیب L ₃
۵۲	۳-۸-۲- تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی و آنالیزی ترکیب L ₃
۵۴	۹-۲- تهیه و شناسایی کمپلکس ۱:۱ پالادیم کلرید (II) با لیگاند L ₂ (C7)
۵۴	۱-۹-۲- روش تهیه کمپلکس C7

۵۴C7 کمپلکس و آنالیزی طیفی و داده‌های طیفی ۲-۹-۲
۵۴ C7 کمپلکس طیفی داده‌های طیفی کمپلکس ۳-۹-۲ تجزیه و تحلیل
۵۶(C8) L ₂ با لیگاند (I) نیترا ت نقره ۱:۱ کمپلکس ۱۰-۲ تهیه و شناسایی کمپلکس
۵۶C8 کمپلکس ۱-۱۰-۲ روش تهیه کمپلکس
۵۶C8 کمپلکس ۲-۱۰-۲ داده‌های طیفی و آنالیزی کمپلکس
۵۶ C8 کمپلکس ۳-۱۰-۲ تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی و آنالیزی کمپلکس
۵۸(L ₃) با لیگاند (II) پالادیم کلرید ۱:۱ کمپلکس ۱۱-۲ تهیه و شناسایی کمپلکس
۵۸ کمپلکس ۱-۱۱-۲ روش تهیه کمپلکس
۵۸ کمپلکس ۲-۱۱-۲ داده‌های طیفی و آنالیزی کمپلکس
۵۹ کمپلکس ۳-۱۱-۲ تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی و آنالیزی کمپلکس
۶۱[PdCl ₂ (L ₃ ^a)] کمپلکس ۴-۱۱-۲ بررسی داده‌های بلور شناسی کمپلکس
(C18) سدیم ۱۲-۲ تهیه و شناسایی کمپلکس پالادیم کلرید (II) با تری فنیل فسفین و لیگاند تری آزول در حضور استات
۶۳ (C18) ۱-۱۲-۲ روش تهیه کمپلکس
۶۳C18 کمپلکس ۲-۱۲-۲ داده‌های طیفی و آنالیزی کمپلکس
۶۴C18 کمپلکس ۳-۱۲-۲ تجزیه و تحلیل داده‌های طیفی و آنالیزی کمپلکس
۶۶C18 کمپلکس ۴-۱۲-۲ بررسی داده‌های بلور شناسی کمپلکس
	فصل سوم:
۶۹ بحث و نتیجه‌گیری
	فصل چهارم:
۷۲ مراجع
	فصل پنجم:
۷۶ پیوست

فهرست شکل ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱- گونه های مختلف ترکیبات آزولی	۴
شکل ۲-۱: کمپلکس های با دو مرکز فلزی	۵
شکل ۳-۱: شمایی از جایگیری لیگاند ۴،۲،۱- تری آزولات	۶
شکل ۴-۱: حساسیت پیوند کووالانسی هیستیدین با کمپلکس های فلزی نسبت به تغییرات pH	۸
شکل ۵-۱: شکل (a): ساختار ترکیب Fe^{2+} پیوند داده شده با پروتوپورفیرین IX (heme)، (b): مکانیزم انتقال و ذخیره سازی اکسیژن با هم پروتئین در پستانداران و (c): دیاگرام میوگلوبین پروتئین	۹
شکل ۶-۱- نمایی از لیگاندهای ۳،۲،۱- تری آزول مورد استفاده برای تهیه پلیمرهای کوئوردینانسی	۱۱
شکل ۷-۱: تهیه ۴،۲،۱- تری آزول واکنش آینهورن- برونر	۱۲
شکل ۸-۱: تهیه ۴،۲،۱- تری آزول با واکنش پلیزاری	۱۳
شکل ۹-۱: رشد سالانه ی تحقیقات پیرامون پلیمرهای کوئوردینانسی تری آزول	۱۴
شکل ۱۰-۱: حالات مختلف پل دهی حلقه ی ۴،۲،۱- تری آزول با یون های فلزی، (A) $\mu_{2,4}$ و $\mu_{1,2}$ و (B)	۱۵
$\mu_{1,2}$ ، $\mu_{2,4}$ و $\mu_{1,2,4}$ (M معرف یون فلزی می باشد).	۱۵
شکل ۱۱-۱: الف) نمایی از لیگاندهای ۴،۲،۱- تری آزول (HL21-L39) حاوی حلقه های کوئوردینانسی	مورد استفاده برای تهیه پلیمرهای کوئوردینانسی
شکل ۱۱-۱: ب) نمایی از لیگاندهای ۴،۲،۱- تری آزول (L40-L62) حاوی حلقه های کوئوردینانسی	مورد استفاده برای تهیه پلیمرهای کوئوردینانسی
شکل ۱۱-۱: ج) نمایی از لیگاندهای ۴،۲،۱- تری آزول (L63-HL102) حاوی حلقه های کوئوردینانسی	مورد استفاده برای تهیه پلیمرهای کوئوردینانسی
شکل ۱۲-۱: نمایی از سایر لیگاندهای ۴،۲،۱- تری آزول	۲۱
شکل ۱۳-۱: (A): لیگاند L104، (B) مولکول $[Mn_2(L104)_5(NCS)_4]$	۲۲
شکل ۱۴-۱: (A): لیگاند HL30، (B): مولکول کاتیون $[Cu_2(HL30)_2(SO_4)(H_2O)_5](SO_4)$	۲۳
شکل ۱۵-۱: (A): لیگاند L106، (B): ساختار مولکولی کمپلکس $[Cu_2(L106)_2(hfac)_4]$	۲۵
شکل ۱۶-۱: (A): لیگاند HL21، (B): مولکول $[Ni_3(HL21)_6(H_2O)_6](NO_3)_6$	۲۶
شکل ۱۷-۱: (A): لیگاند HL30، (B): مولکول $[Cu_3(HL30)_4(Cl)_2(H_2O)_4](SO_4)_2$	۲۷

- شکل ۱-۱۸: (A): لیگاند **HL107** ، (B): مولکول $[\text{Cu}_3(\text{OH})(\text{HL107})_3(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)$ ۲۸
- شکل ۱-۱۹: (A): لیگاند **HL108** ، (B): مولکول $[\text{Cu}(\text{HL108})(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NO}_3)_4]$ کره های بزرگ ۳۰
- شکل ۱-۲۰: (A): لیگاند **HL69** ، (B): مولکول $[\text{Mn}_4(\text{H}_3\text{bpa})_2(\text{HL69})_4(\text{N}_3)_2]$ ۳۱
- شکل ۱-۲۱: (A): لیگاند **L105** ، (B): مولکول $[\text{Ni}_4(\text{L105})_2(\text{L105-H})(\text{N}_3)_5(\text{AcO})_2]$ ۳۳
- شکل ۱-۲۲: (A): لیگاند **L31** ، (B): مولکول $[\text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{L31})_2(\text{piv})_6]$ ۳۴
- شکل ۱-۲۳: ساختار ۱، ۲، ۴- تری آزول ۳۵
- شکل ۱-۲۴: ساختار *bis(1,2,4-Triazole-yl)* ۳۵
- شکل ۱-۲۵: یک سری از ترکیبات دوبازویه ی آلکان های $[4\text{-N-amino-5-mercapto-triazol-3-yl}]$ ۳۷
- شکل ۲-۱: شکستگی های مهم ترکیب **L1** ۴۶
- شکل ۲-۲: شکستگی های مهم ترکیب **L2** ۵۰
- شکل ۲-۳: شکستگی های مهم ترکیب **L3** ۵۳
- شکل ۲-۴: ساختار پیشنهادی کمپلکس **C7** ۵۵
- شکل ۲-۵: ساختار پیشنهادی کمپلکس **C8** ۵۷
- شکل ۲-۶: ترتیب آرایش اتم ها در کمپلکس $[\text{PdCl}_2(\text{L}_3^a)]$ ۶۰
- شکل ۲-۷: سلول واحد کمپلکس $[\text{PdCl}_2(\text{L}_3^a)]$ ۶۰
- شکل ۲-۸: ترتیب آرایش اتم ها در کمپلکس $[\text{Pd}_4(\text{H}_2\text{L}_0)(\text{HL}_0)(\text{L}_0)(\text{PPh}_3)]\text{Cl}\cdot 7\text{MeOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ۶۵
- شکل ۲-۹: سلول واحد کمپلکس $[\text{Pd}_4(\text{H}_2\text{L}_0)(\text{HL}_0)(\text{L}_0)(\text{PPh}_3)]\text{Cl}\cdot 7\text{MeOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ۶۵
- شکل ۳-۱: طرح کلی ترکیبات آلی سنتز شده در این تحقیق ۶۹
- شکل ۳-۲: ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{Pd}_4(\text{H}_2\text{L}_0)(\text{HL}_0)(\text{L}_0)(\text{PPh}_3)]\text{Cl}\cdot 7\text{MeOH}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ۷۰
- شکل ۳-۳: ساختار مولکولی کمپلکس $[\text{PdCl}_2(\text{L}_3^a)]$ ۷۱
- شکل (۱): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (**L1**) ۷۶
- شکل (۲): طیف IR ترکیب (**L1**) ۷۷
- شکل (۳): طیف Mass ترکیب (**L1**) ۷۸
- شکل (۴): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (**L2**) ۷۹
- شکل (۵): طیف IR ترکیب (**L2**) ۸۰
- شکل (۶): طیف Mass ترکیب (**L2**) ۸۱

۸۲ شکل (۷): طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب (L_3)
۸۳ شکل (۸): طیف IR ترکیب (L_3)
۸۴ شکل (۹): طیف Mass ترکیب (L_3)
۸۵ شکل (۱۰): طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس (C_7)
۸۶ شکل (۱۱): طیف IR کمپلکس (C_7)
۸۷ شکل (۱۲): طیف Mass کمپلکس (C_7)
۸۸ شکل (۱۳): طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس (C_8)
۸۹ شکل (۱۴): طیف IR کمپلکس (C_8)
۹۰ شکل (۱۵): طیف Mass کمپلکس (C_8)
۹۱ شکل (۱۶): طیف GC کمپلکس [$\text{PdCl}_2(\text{L}_3^{\text{a}})$] و ترکیب (L_3^{b})
۹۲ شکل (۱۷): طیف GC MASS ترکیب (L_3^{b})
۹۳ شکل (۱۸): طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس [$\text{PdCl}_2(\text{L}_3^{\text{a}})$]
۹۴ شکل (۱۹): طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس (C18)

فهرست جدول ها

صفحه	عنوان
۶۲	جدول ۱-۲: دستچینی از زوایا و طول پیوندهای کمپلکس $[\text{PdCl}_2(\text{L}_3^{\text{a}})]$
۶۷	جدول ۲-۲: پیوندهای هیدروژنی کمپلکس C18 و طول پیوند آنها.....
۶۸	جدول ۳-۲: دستچینی از زوایا و طول پیوندهای کمپلکس C18.....
۹۵	جدول شماره ۱: داده های بلورشناسی کمپلکس $[\text{PdCl}_2(\text{L}_3^{\text{a}})]$
۹۶	جدول شماره ۲: داده های بلورشناسی کمپلکس C18.....

فصل اول: بخش تئوری

۱-۱ - مقدمه

ترکیبات حاوی گروه ۴،۲،۱- تری آزول، دسته مهمی از ترکیبات ناجورحلقه هستند که رفتارهای ویژه ی بیولوژیکی از خود نشان می دهند. تاکنون رفتارهای گوناگون بیولوژیکی نظیر خواص ضدقارچی، ضد باکتریایی، ضد میکروبی از ترکیبات ۴،۲،۱- تری آزول و مشتقاتش گزارش شده است. از این ترکیب می توان به عنوان از بین برنده ی قارچ و علف در صنایع کشاورزی استفاده کرد. اخیراً فعالیت ضد توموری ترکیبات ۴،۲،۱- تری آزولی و مشتقاتش نیز گزارش شده است. امروزه ترکیبات زیادی که حاوی حلقه های ۴،۲،۱- تری آزول هستند به عنوان دارو شناخته شده اند. ترکیبات ۴،۲،۱- تری آزول قابلیت به کارگیری به عنوان لیگاند با خاصیت پل دهنده گی بین کاتیون هایی نظیر Pt(II), Fe(II), Cu(II) و Ru(II) از طریق اتم های نیتروژن موجود در ساختارشان را داشته و ترکیبات کوئوردینانسی گوناگونی را با رفتارهای ویژه ی شیمیایی و مغناطیسی تشکیل می دهند. از تهیه اولین ترکیب ۴،۲،۱- تری آزول بیش از صد سال می گذرد و تاکنون روش های گوناگونی برای

تهیه این ترکیب و مشتقات آن پیشنهاد شده است. این ترکیبات می توانند از واکنش بین هیدرازیدها و ایزوتیوسیاناتها^۱، هیدرازونیل کلراید^۲ و نیتریلها و از انتقال ناجور- حلقه از اکسادی آزول^۳ها و N- سیانوکرین دی ایمیدودی تیونیک استر^۴ از واکنش با آمینها و هیدرازینها (به ترتیب) حاصل شوند. علاوه بر این ترکیبات ۴،۲،۱- تری آزول از واکنش آلکیلاسیون مرکاپتو ۴،۲،۱- تری آزول قابل تهیه می باشند. مشتقات ۴،۲،۱- تری آزول، از واکنش بین ترکیب ۴،۲،۱- تری آزول و مشتقات پیرازینها^۵ و از واکنش بین ترکیب ۴،۲،۱- تری آزول با سیکلو هگزان کربوکس آلدهید^۶ و کاپرون آلدهید^۷ حاصل می شوند. از حلقه ای شدن اکسایشی مشتقات آلکیل سمی کربازیدها^۸ و آمینو آریل ۴،۲،۱- تری آزول نیز برای تهیه مشتقات ۴،۲،۱- تری آزول استفاده می شود. اخیراً نیز تهیه تری آزول از طریق حلقه زایی ۳،۱- دای پُلار مشتقات آزیدی ترکیبات با نفتو کینون^۹ و بنزو کینون^{۱۰} گزارش شده است [۱].

مشتقات تری آزول به علت خواص ضد میکروبی شان جایگاه ویژه ای در شیمی ناجور حلقه ها دارند. این ترکیبات با توجه به نحوه فعالیتشان نظیر توانایی در ممانعت از تهیه دیواره ی سلولی، غشای سلولی، پروتئینها و نوکلئیک اسیدهای باکتریها، تقسیم بندی می شوند. همچنین تهیه ۴،۲،۱- تری آزول به علت کاربرد های متنوعشان در صنایع کشاورزی و فعالیت های بیولوژیکی نظیر ضد اشتعال پذیری، خواص ضد درد، خواص ضد

¹ Isothiocyanate

² Hydrazoneyl chloride

³ Oxadiazoles

⁴ N-Cyanocarbonimidodithioic Ester

⁵ Piperazines

⁶ Cyclohexan carboxaldehyde

⁷ Capronaldehyde

⁸ Alkylsemicarbazides

⁹ Naphthoquinone

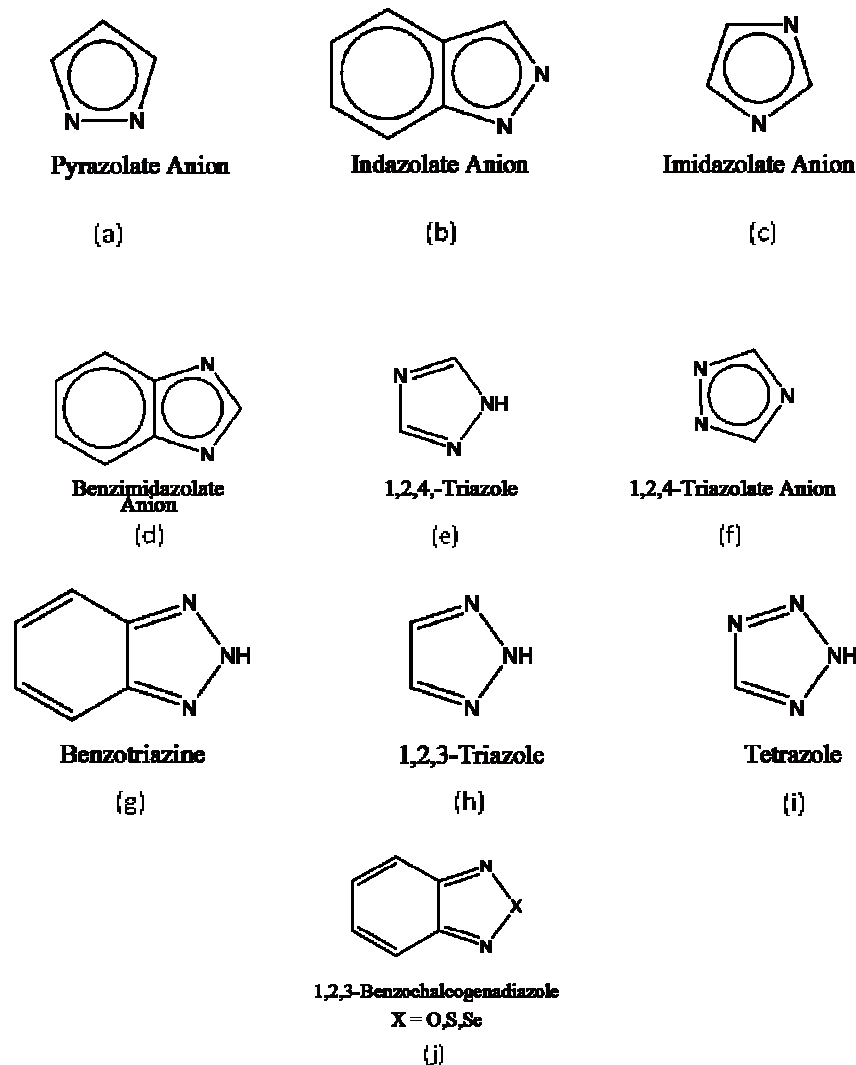
¹⁰ Benzoquinone

توموری، ضد تشنج، ضد ویروسی، ضد افسردگی و تسکین دهندگی مطالعات زیادی را به خود اختصاص داده اند [۲].

در این فصل پس از معرفی آزول ها و نقش آن ها در سیستم های بیولوژیک، تری آزول ها معرفی می شوند. در ادامه انواع کمپلکس های تری آزولی با فلزات و ساختار آنها توصیف می شود و در انتهای فصل ترکیبات دوبازویه ی تری آزولی معرفی می گردند.

۱-۲- آزول ها

آزول ها دسته ای از ناجور حلقه های نیتروژن دار آروماتیک محسوب می شوند که می توانند در کمپلکس های فلزی در موقعیت پل قرار گیرند. مثال هایی از این دسته از ترکیبات در شکل (۱-۱) آورده شده است. لازم به ذکر است که در بیشتر موارد، گروه نیتروژنی ترکیبات آزول پروتون زدایی می شوند تا این لیگاندها بتوانند به صورت آنیون و به عنوان لیگاند پل شونده عمل کنند. بنابراین در حقیقت آن ها، لیگاندهای پل آزولات آنیونی هستند.



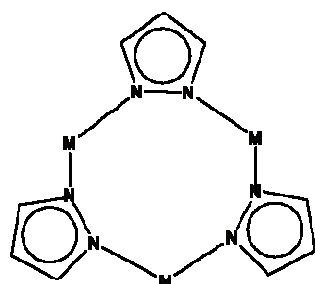
شکل ۱-۱: گونه های مختلف ترکیبات آزولی [۳]

یکی از ساده ترین انواع ترکیبات ناجور حلقه ی حاوی ۲ اتم نیتروژن، پیرازول است که در نتیجه ی پروتون

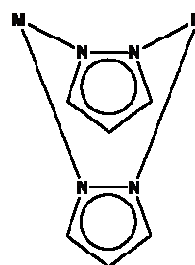
زدایی آن، ترکیب پیرازولات (a) حاصل می شود.

در مراجع، کمپلکس های متعددی گزارش شده اند که شامل دو مرکز فلزی هستند که توسط یک، دو و یا سه

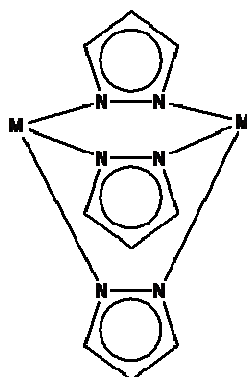
گروه پیرازولات (a) به هم متصل شده اند (شکل ۱-۲) [۳].



(k)



(l)



(m)

شکل ۱-۲: کمپلکس‌های با دو مرکز فلزی [۳]

اگر چه مواردی از کمپلکس‌های با دو فلز متفاوت با حضور لیگاند پیرازولات در موقعیت پل گزارش

شده‌اند، اما معمولاً در این نوع کمپلکس‌ها دو فلز یکسان می‌باشند [۳].

آنیون ایمیدازولات (C) توسط پروتون زدایی از ایمیدازول به دست آمده است و قادر است به عنوان لیگاند

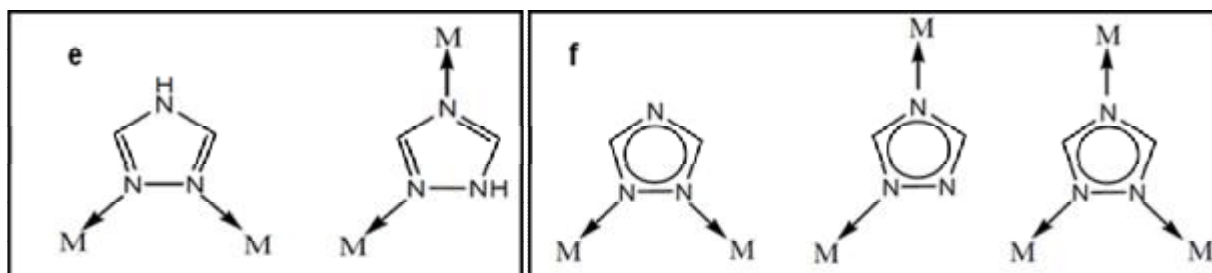
پل شونده عمل کند. حضور اتم‌های نیتروژن در موقعیت‌های ۱ و ۳ در این لیگاند بر روی فشار هندسی لیگاند

اعمال نفوذ کرده به طوریکه برخلاف پیرازولات تنها یک پل ایمیدازولات بین دو مرکز فلزی قرار می‌گیرد.

همچنین کمپلکس‌های فلزات واسطه که توسط ایمیدازول پل شده‌اند، نسبت به کمپلکس‌های حاوی آنیون

پیرازولات خطی ترند [۴, ۵]. آنیون ایمیدازولات به دلیل حضور در ساختار هیستیدین (آمینواسید مفید در رشد و ترمیم بافت) در زمینه های زیستی بسیار حائز اهمیت است [۶].

۴،۲،۱-تری آزول (e) از طریق پروتون زدایی یا بدون آن قادر است به عنوان لیگاند پل شونده عمل کند. این لیگاند قادر است از طریق نیتروژن های موقعیت ۱ و ۲ و یا نیتروژن های موقعیت ۲ و ۴ به فلز کوئوردینه شود. البته پل شدن از طریق نیتروژن های ۲ و ۴ حلقه کمتر اتفاق می افتد [۷]. شکل (۱-۳) شمایی از جایگیری لیگاند ۴،۲،۱-تری آزول (e) و هم چنین لیگاند ۴،۲،۱-تری آزولات (f) را در موقعیت پل بین دو فلز نشان می دهد.



شکل ۱-۳: شمایی از جایگیری لیگاند ۴،۲،۱-تری آزولات

(e) تری آزول و (f) تری آزولات

وجود برخی خواص منحصر به فرد در تری آزول ها باعث امکان استفاده های خاصی از آنها شده است. برای مثال، به دلیل مکان اتم های الکترون دهنده در حلقه پنج عضوی، تری آزول ها امکان اتصال به یون های فلزی را دارند و همچنین لیگاندهای تری آزول یک پل میان یون های فلزی تشکیل می دهند که این پل می تواند بسته به اتم های لیگاند و فلز، آرایش های متفاوتی داشته باشد.