





دانشگاه زنجان

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی معدنی

سنتز و شناسایی کمپلکس‌های جدید وانادیم با لیگاندهای دهنده‌ی اکسیژن

و نیتروژن

استاد راهنما:

دکتر حسن حسینی منفرد

نگارش:

سولماز کراری

تیر ۱۳۹۰

چکیده

در این تحقیق سه مشتق سیانوریک کلرید و کمپلکس های اکسو وانادیم (V) آن ها $[V-L^1(1)]$ (۱)، $[V-L^2(1)]$ (۲)، $[V-L^3(1)]$ (۳)، $[V-L^1(2)]$ (۴)، $[V-L^2(2)]$ (۵)، $[V-L^3(2)]$ (۶)، $[V-L^1(3)]$ (۷)، $[V-L^2(3)]$ (۸) و $[V-L^3(3)]$ (۹)، تهیه شدند. این لیگاندها عبارتند از: $H_3L^1 = 2', 2''$ ، $H_3L^2 = 1, 3, 5$ - تری آزین، $H_3L^3 = N', N''$ ، $N = H_3L^3$ (هیدرازین کربوکسامید)، $1, 3, 5$ - تری آزین - آزین - $2, 4, 6$ - تریل) تریس (آزاندیل) تری فنول، $1, 3, 5$ - تری آزین - آزین - $2, 4, 6$ - تریل) تریس (هیدرازین کربوکسامید)، $1, 3, 5$ - تری آزین - آزین - $2, 4, 6$ - تریل) تری ایزونیکوتینو هیدرازید. لیگاندهای تری آزین از واکنش سیانوریک کلرید با 2 - آمینو فنول، سمی کاربازید و ایزونیکوتینو هیدرازید تهیه شدند. کمپلکس های سنتز شده با روش های مختلف میکرو آنالیز و طیف سنجی (IR، UV-Vis، CHN و NMR) شناسایی شدند.

کلید واژه: کمپلکس وانادیم؛ پلیمر کوئوردیناسیونی؛ تری آزین؛ سیانوریک کلرید؛

فهرست مطالب

صفحه	فصل اول-مقدمه
۱۷	۱-۱ واندایم در سیستم های زیستی
۱۸	۲-۱ واندایم و نقش آن در عمل انتقال
۱۸	۳-۱ سیستم های حضور واندایم
۱۹	۴-۱ سیستم های کاتالیستی بر پایه واندایم
۲۰	۵-۱ کاتالیست های فعال سازی دوگانه
۲۱	۶-۱ چرخه بررسی کاتالیست های فعال سازی دوگانه
۲۳	۷-۱ شیمی کوئوردیناسیون واندایم
۲۴	۸-۱ واندایم و فرایند زیگلر ناتا
۲۴	۹-۱ کاربرد سیستم های کاتالیستی زیگلر ناتا بر پایه واندایم
۲۵	۱۰-۱ کمپلکس های واندایم
۲۵	۱۱-۱ ترکیبات واندایم با هیبرید های آلی معدنی
۲۶	۱۲-۱ کمپلکس های اکسو پر اکسو ^۱ واندایم
۲۷	۱۳-۱ تثبیت کمپلکس های اکسو واندایم
۲۷	۱۴-۱ SVOs

¹ Oxoperoxo

۲۸	VRBs ۱۵-۱
۲۹	۱۶-۱ کاربرد کاتالیست های وانادیم برای فرایند های اکسایشی
۳۱	۱۷-۱ وانادیم در شبکه های آلی فلزی
۳۲	۱۸-۱ کوئوردینه شدن وانادیم در شبکه های آلی فلزی
۳۲	۱۹-۱ بازیافت وانادیم
۳۳	۲۰-۱ ترکیبات حساس به هوا بر پایه وانادیم و سنتز آن ها
۳۵	۲۱-۱ لیگاند های تری آزین ^۲
۳۶	۲۲-۱ مروری بر روش های سنتز ایزومر های تری آزین
۳۷	۲۳-۱ واکنش های تری آزین ها
۳۷	۲۴-۱ پلی پیریدیل ها
۳۸	۲۵-۱ سنتز مشتقات پلی پیریدیل ها
۳۹	۲۶-۱ کاربرد مشتقات پلی پیریدیل ها
۴۰	۲۷-۱ کوئوردینه شدن فلز به مشتقات پلی پیریدیل ها
۴۱	۲۸-۱ سنتز کمپلکس های یک هسته ای
۴۱	۲۹-۱ فرایند آبکافت مشتقات پلی پیریدیل ها
۴۳	۳۰-۱ سنتز کمپلکس های دو هسته ای

² triazine

- ۴۵ ۳۱-۱ سنتز کمپلکس های سه هسته ای
- ۴۶ ۳۲-۱ سیانوریک کلرید
- ۴۷ ۳۳-۱ کاربرد های سیانوریک کلرید
- ۴۸ ۳۴-۱ سنتز سیانوریک کلرید
- ۴۸ ۳۵-۱ واکنش های سیانوریک کلرید
- ۵۰ ۳۶-۱ واکنش های سیانوریک کلرید
- ۵۰ ۳۷-۱ سنتز سولفید ها به وسیله سیانوریک کلرید
- ۵۱ ۳۸-۱ واکنش های سیانوریک کلرید با کربوکسیلیک اسید ها
- ۵۲ ۳۹-۱ سنتز آمید ها به وسیله سیانوریک کلرید
- ۵۲ ۴۰-۱ سنتز ترکیبات دیگر توسط سیانوریک کلرید
- ۵۷ ۴۱-۱ استفاده از سیانوریک کلریدها برای سنتز رزین ها
- ۵۸ ۴۲-۱ واکنش سیانوریک کلرید همراه با تشکیل پیوند کربن-کربن
- ۵۹ ۴۳-۱ بر هم کنش سیانوریک کلرید با آزو متان
- ۶۰ ۴۴-۱ هدف پایان نامه
- فصل دوم-بخش تجربی
- ۶۲ ۱-۲ لوازم و دستگاه ها

۶۲	۲-۲ مواد شیمیایی
۶۲	۳-۲ تهیه لیگاند ها
	(۱-۳-۲) سنتز لیگاند ۲، ۲، ۲- (۱، ۳، ۵) - تری آزین-۲، ۴، ۶-تریل)
۶۲	تریس (آزاندیل) تری فنول (H_2L^1)
	(۲-۳-۲) سنتز لیگاند ۲، ۲، ۲- (۱، ۳، ۵) - تری آزین-۲، ۴، ۶-تریل)
۶۳	تریس (هیدرازین کربوکسامید) (H_2L^2)
	(۳-۳-۲) سنتز لیگاند N^-, N, N - (۱، ۳، ۵) - تری آزین-۲، ۴، ۶-تریل)
۶۳	تری ایزونیکوتینو هیدرازید (H_2L^3)
	۴-۲ سنتز کمپلکس ها
۶۴	(۱) $V-L^1$ سنتز کمپلکس (۱)
۶۴	(۱) $V-L^2$ سنتز کمپلکس (۱)
۶۴	(۱) $V-L^3$ سنتز کمپلکس (۱)
۶۴	(۲) $V-L^1$ سنتز کمپلکس (۲)
۶۵	(۲) $V-L^2$ سنتز کمپلکس (۲)
۶۵	(۲) $V-L^3$ سنتز کمپلکس (۲)
۶۵	(۳) $V-L^1$ سنتز کمپلکس (۳)

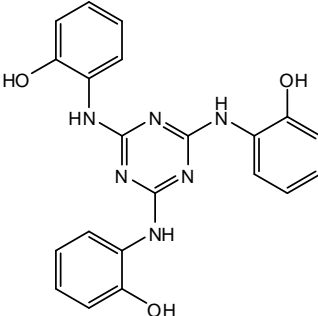
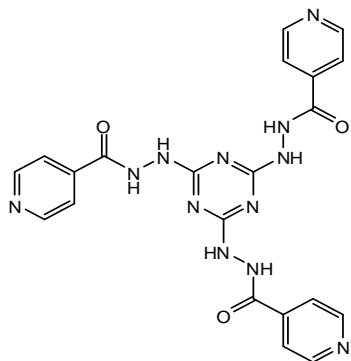
- ۶۵ ۸-۴-۲) سنتز کمپلکس $V-L^2$ (۳)
- ۶۶ ۹-۴-۲) سنتز کمپلکس $V-L^3$ (۳)
- فصل سوم-نتایج و بحث
- ۶۸ ۱-۳) بررسی و تفسیر نتایج سنتز لیگاند ها
- ۱-۱-۳) بررسی نتایج لیگاند ۲، ۲، ۲- (۱، ۳، ۵) - تری آزین-۲، ۴، ۶- تریل)
- ۶۸ تریس(آزاندیل) تری فنول (H_3L^1)
- ۲-۱-۳) بررسی نتایج لیگاند ۲، ۲، ۲- (۱، ۳، ۵) - تری آزین-۲، ۴، ۶- تریل)
- ۷۳ تریس (هیدرازین کربوکسامید) (H_2L^2)
- ۳-۱-۳) بررسی نتایج لیگاند N, N, N' - (۱، ۳، ۵) - تری آزین-۲، ۴، ۶- تریل)
- ۷۸ تری ایزونیکوتینو هیدرازید (H_2L^3)
- ۲-۳) بررسی و تفسیر نتایج حاصل از سنتز کمپلکس ها
- ۸۴ ۱-۲-۳) تهیه و شناسایی کمپلکس $V-L^1$ (۱)
- ۸۹ ۲-۲-۳) تهیه و شناسایی کمپلکس $V-L^2$ (۲)
- ۹۳ ۳-۲-۳) تهیه و شناسایی کمپلکس $V-L^3$ (۱)
- ۹۸ ۴-۲-۳) تهیه و شناسایی کمپلکس $V-L^1$ (۲)
- ۱۰۵ ۵-۲-۳) تهیه و شناسایی کمپلکس $V-L^2$ (۲)

۱۰۹	(۲) $V-L^3$ کمپلکس و شناسایی تهیه (۶-۲-۳)
۱۱۵	(۳) $V-L^1$ کمپلکس و شناسایی تهیه (۷-۲-۳)
۱۲۲	(۳) $V-L^2$ کمپلکس و شناسایی تهیه (۸-۲-۳)
۱۲۸	(۳) $V-L^3$ کمپلکس و شناسایی تهیه (۹-۲-۳)
۱۳۴	۱-۳-۳ نتیجه گیری کلی
۱۳۵	فصل چهارم-منابع و مراجع

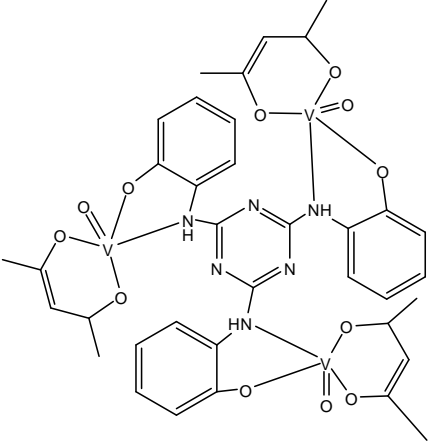
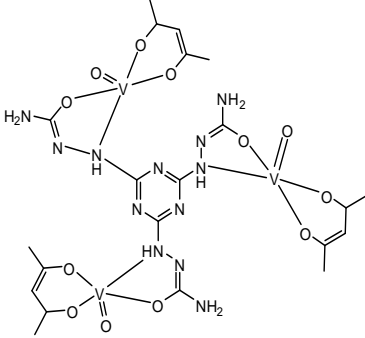
فصل اول

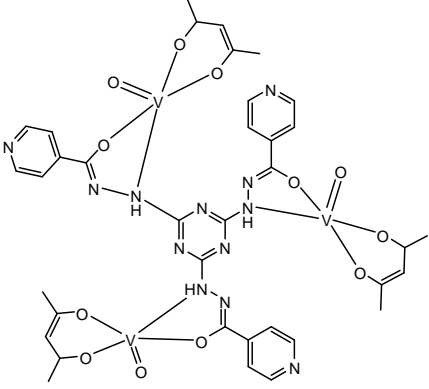
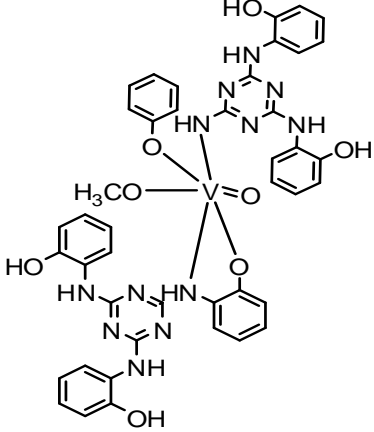
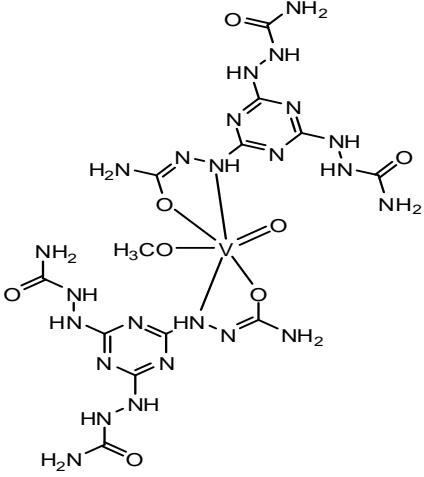
مقدمه

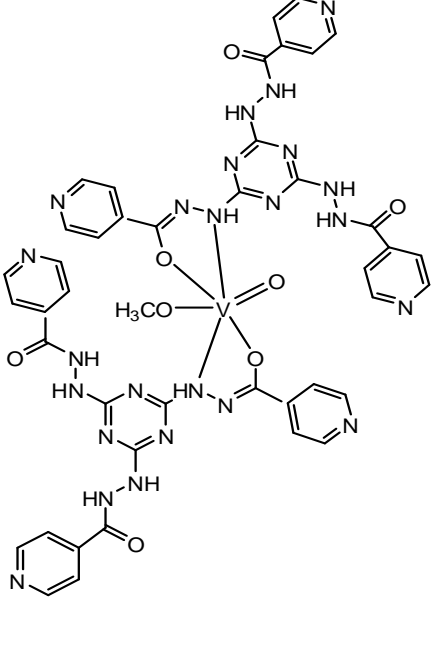
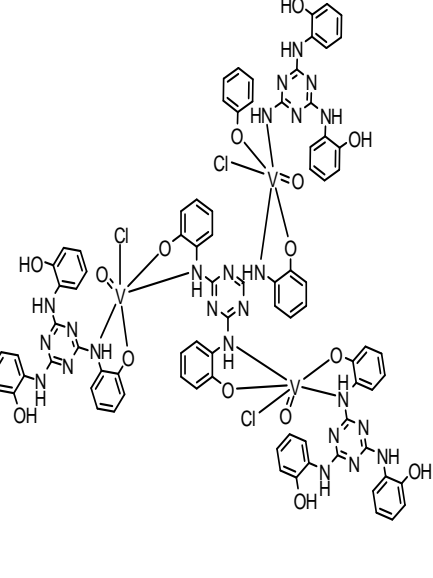
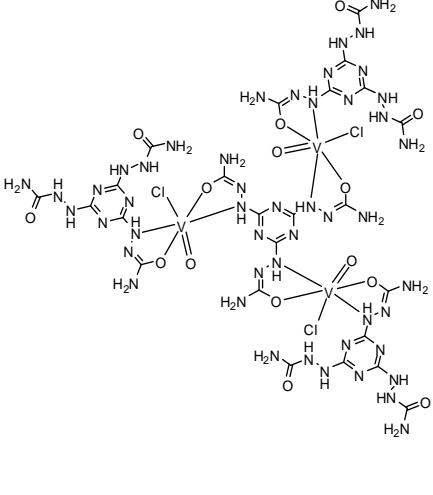
جدول علائم اختصاری لیگاند

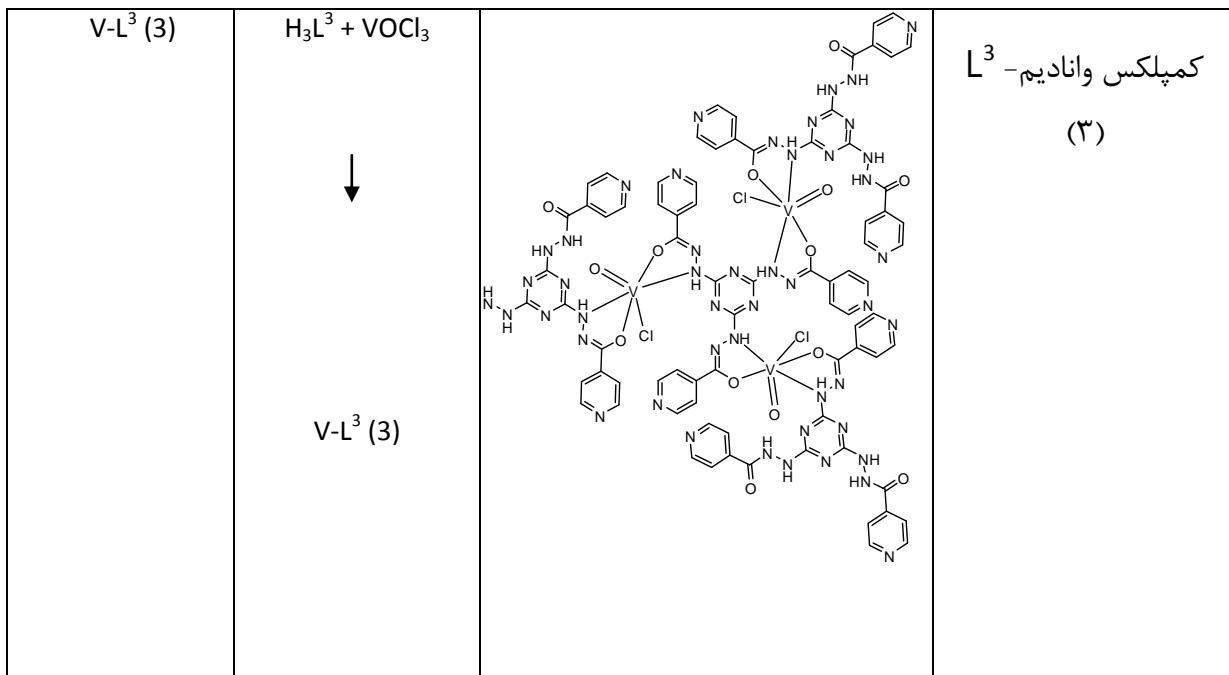
علامت اختصاری	فرمول شیمیایی	ساختار	نام ترکیب
H ₃ L ¹	C ₂₁ H ₁₈ N ₆ O ₃		تری (۱،۳،۵) - ۲، ۲'، ۳'، ۵' - آزین - ۲، ۴، ۶ - تریل) تریس (آزاندیل) تری فنول
H ₃ L ²	C ₆ H ₁₂ N ₁₂ O ₃		تری (۱،۳،۵) - ۲، ۲'، ۳'، ۵' - آزین - ۲، ۴، ۶ - تریل) تریس (هیدرازین کربوکسامید)
H ₃ L ³	C ₂₁ H ₁₈ N ₁₂ O ₃		تری (۱،۳،۵) - N ⁻ ، N ⁺ ، N تری آزین - ۲، ۴، ۶ - تریل) تری ایزونیکوتینو هیدرازید

جدول علایم اختصاری کمپلکس

علامت اختصاری	فرمول شیمیایی	ساختار	نام ترکیب
V-L ¹ (1)	$H_3L^1 + VO(acac)_2$ <p style="text-align: center;">↓</p> V-L ¹ (1)		کمپلکس وانادیم- L ¹ (1)
V-L ² (1)	$H_3L^2 + VO(acac)_2$ <p style="text-align: center;">↓</p> V-L ² (1)		کمپلکس وانادیم- L ² (1)

<p>V-L³ (1)</p>	<p>H₃L³ + VO(acac)₂</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>V-L³ (1)</p>	 <p>The structure shows a central vanadium atom coordinated to two acetylacetonate (acac) ligands and two pyridine rings. The pyridine rings are further coordinated to a central 1,3,5-triazine ring, which is also coordinated to the vanadium atom.</p>	<p>کمپلکس وانادیم- L³ (۱)</p>
<p>V-L¹ (2)</p>	<p>H₃L¹ + NH₄VO₃</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>V-L¹ (2)</p>	 <p>The structure shows a central vanadium atom coordinated to a methoxy group (H₃CO), a carbonyl group (C=O), and three phenolic ligands. The phenolic ligands are 2,4-dihydroxyphenylhydrazine derivatives coordinated to a central 1,3,5-triazine ring.</p>	<p>کمپلکس وانادیم- L¹ (۲)</p>
<p>V-L² (2)</p>	<p>H₃L² + NH₄VO₃</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>V-L² (2)</p>	 <p>The structure shows a central vanadium atom coordinated to a methoxy group (H₃CO), a carbonyl group (C=O), and three hydrazinecarboxamide ligands. The hydrazinecarboxamide ligands are coordinated to a central 1,3,5-triazine ring.</p>	<p>کمپلکس وانادیم- L² (۲)</p>

<p>V-L³ (2)</p>	<p>H₃L³ + NH₄VO₃</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>V-L³ (2)</p>		<p>کمپلکس وانادیم- L³ (۲)</p>
<p>V-L¹ (3)</p>	<p>H₃L¹ + VOCl₃</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>V-L¹ (3)</p>		<p>کمپلکس وانادیم- L¹ (۳)</p>
<p>V-L² (3)</p>	<p>H₃L² + VOCl₃</p> <p style="text-align: center;">↓</p> <p>V-L² (3)</p>		<p>کمپلکس وانادیم- L² (۳)</p>



۱-۱ واندایم در سیستم های زیستی

گیاهان معمولاً مقادیر واندایم نسبتاً کمی دارند، میانگین آن ppm ۱ است که بیشتر این مقادیر در ریشه و برگ های گیاهان ذخیره شده است. تنها استثناها خزه ها و قارچ ها هستند [۱]. مثلاً در آمانیتا موسکاریا^۳ مقدار واندایم موجود از ppm ۱۰۰ هم تجاوز می کند و ترکیب واندایم موجود در آن آماوآدین^۴ نامیده می شود [۱]. در جانوران استخوان ها، کلیه ها، جگر و طحال مقادیر بالای واندایم را دارند. کمترین مقادیر واندایم در مغز یافت می شود [۱]. از اهمیت های منحصر به فرد واندایم توانایی آن برای نفوذ به سیستم های متابولیسمی فسفات ها می باشد و حقیقت این است که واندایم به عنوان بخش اصلی مکان های فعال آنزیم ها^۵ است. امروزه دو نوع از واندایم های^۶ شناخته شده اند که عبارتند از هالوپراکسیداز های واندایم و نیتروژناز های واندایم که شاخه ای از آزوتوباکترها^۷ هستند [۱]. تحقیقات وسیع و مختلفی برای مقایسه کاربرد های این دو آنزیم (هالوپراکسیداز و نیتروژناز های واندایم) در طبیعت صورت گرفته است. هالوپراکسیداز های واندایم، آنزیم های توانا برای کاتالیست اکسایش هالید به وسیله هیدروژن پرکسید است که اسید هیپو هالیدهای مربوطه را می دهند. همچنین این آنزیم ها می توانند اکسایش سولفان های آلی به اکسیدهای سولفان را کاتالیست کنند. گسترش وسیع تاثیرات فیزیولوژیکی واندایم یک همانندی و شباهتی را بین شکل های آنزیمی واندات و فسفات نشان می دهد [۳]. اما تفاوت مهمی بین این دو آنیون به جهت تفاوت مقدار pKa بین آنها وجود دارد. علاوه بر آن نسبت شکل های مونو و دی پروتونه شده این دو آنیون متفاوت، موجب pH متفاوت خواهد شد. به این دلیل است که این ترکیبات برای مکانیسم های انتقال و سیستم های حامل بسیار مناسب هستند و مورد استفاده قرار می گیرند. علاوه بر این واندایم در شرایط فیزیولوژیکی به آسانی کاهش یافته و گونه های کاتیونی

³ Amanita muscaria

⁴ amavadine

⁵ enzymatic

⁶ Vanado enzymes

⁷ Azotobacter

می دهد [۳]. قابل ذکر است که ترکیبات اکسو وانادیم با لیگاند های دهنده نیتروژن و اکسیژن در هالو پراکسیدازها به عنوان محل های فعال هستند.

۱-۲ وانادیم و نقش آن در عمل انتقال

کمپلکس های اکسو پراکسو وانادیم با لیگاند های آمینو پلی کربوکسیلاتو به عنوان هسته های کوئوردیناسیون در هالو پراکسیداز ها موجود می باشند [۷]. وانادیم به عنوان یک عنصر فلزی مهم برای عمل انتقال^۸ در فرآیندهای کوئوردیناسیون مورد استفاده قرار می گیرد و به این ترتیب ترکیبات کوئوردیناسیونی پایدار تولید می شود. ترکیبات کوئوردیناسیون وانادیم با انعطاف پذیری بالا برای شناسایی ساختار و کاربرد آنزیم های متابولیسم فسفات بسیار کارا و موثر هستند [۳-۴]. یک مثال مهم در این زمینه فسفاتاز تیروسین پروتئین ها هستند که در مکانیسم های انتقال برای کنترل و تنظیم پروژه های درون مولکولی کاربرد دارند. اتم های وانادیم در این ترکیبات به صورت دو هرمی مثلثی کوئوردینه می شوند و با پروتئین ها پیوند تشکیل می دهند. مثال دیگر می توان به سیستمین ها اشاره کرد که در این ترکیبات اتم های اکسیژن موجود در ساختار وانادات در شبکه های پیوند هیدروژنی درگیرند [۳].

۱-۳ سیستم های حضور وانادیم

بزرگترین منابع برای حضور وانادیم شامل سوخت های روغنی و رنگ ها و سرامیک و مرکب و جوهر و کاتالیست ها و منابع زغالسنگ و استیل و فولاد می باشد. وانادیم برای سنتز پلیمر های کوئوردیناسیونی بسیار موثر است. بسیاری از منابع می توانند با مقدار زیادی از وانادیم مجهز و غنی شوند. این راهکار خیلی مفیدی است تا بتوانیم وانادیم را از بسیاری از منابع بازیافت کنیم. وانادیم یک عنصر ضروری برای رشد و نمو سلول ها است اما اگر غلظت آن خیلی بالا باشد سمی خواهد بود.

⁸ transition

معمولا از تکنیک‌های ^{99}Tc ETAAS و ^{109}Cd ICP-MS برای آنالیز و شناسایی واندیم استفاده می‌شود. این تکنیک‌ها به عنوان اسپکترومتری جرمی خیلی حساس هستند و توانایی تجزیه همزمان فلزات و یون‌ها را دارا هستند. زمانی که مقدار واندیم در نمونه‌های طبیعی خیلی پایین باشد یک مرحله غنی‌سازی لازم است تا دقت و صحت لازم برای این تکنیک‌ها کسب شود [V]. یکی از خصوصیات اساسی واندیم کاربرد آن‌ها در درمان سرطان است. واندیم به عنوان عنصر با مقدار کم و در عین حال ضروری شناخته شده بدن پستانداران است. می‌توان گفت واندیم یکی از ترکیبات اصلی و مغذی بدن انسان نیز است. تاثیر دیگر واندیم روی طول عمر ماهی‌ها در سطح آزمایشگاه بررسی شده است. این بررسی در حضور و غیاب آنتی‌اکسنده‌ها انجام شد که نتایج خیلی عالی در زمینه افزایش طول عمر ماهی‌ها داشت [4,5].

۱-۴ سیستم‌های کاتالیستی بر پایه واندیم

قابل توجه است که تلاش‌های زیادی برای بررسی سیستم‌های کاتالیستی جدید برای دستیابی به کلوردهای مختلف انجام می‌گیرد. بنابراین، بر اساس تقاضا و نیاز وسیع جهانی برای تولید محصولات با ارزش با راندمان بالا سیستم‌های کاتالیستی با اثرات ارزشمند و بهتر برای رسیدن به محصولات مورد انتظار کشف شده و مورد استفاده قرار می‌گیرد. همانطور که می‌دانیم کاتالیست‌های جدید می‌توانند پتانسیل لازم را برای تولید محصولات ارزشمند و گران‌فروشمند کنند [vi]. اخیراً رقابت زیادی در جهت پیشرفت کاتالیست‌ها برای واکنش‌های کربن-کربن¹¹ در حال انجام است که این واکنش‌ها شامل سوبستراهای گسترده با کارایی بالا می‌باشد که برای سنتزهای شیمیایی طبیعی استفاده می‌شوند. سیستم‌های فعال سازی دوگانه¹² برای سوبستراهای

⁹ Electro thermal atomic absorption spectrometry

¹⁰ Inductively coupled plasma- Mass spectrometry

¹¹ Carbon-carbon bond-forming reactions

¹² Dual activation systems

نوکلئوفیل^{۱۳} و الکتروفیل^{۱۴} می تواند به افزایش سرعت واکنش ها و کنترل ویژه و مخصوص ساختار انتقال^{۱۵} منجر شود [vi i].

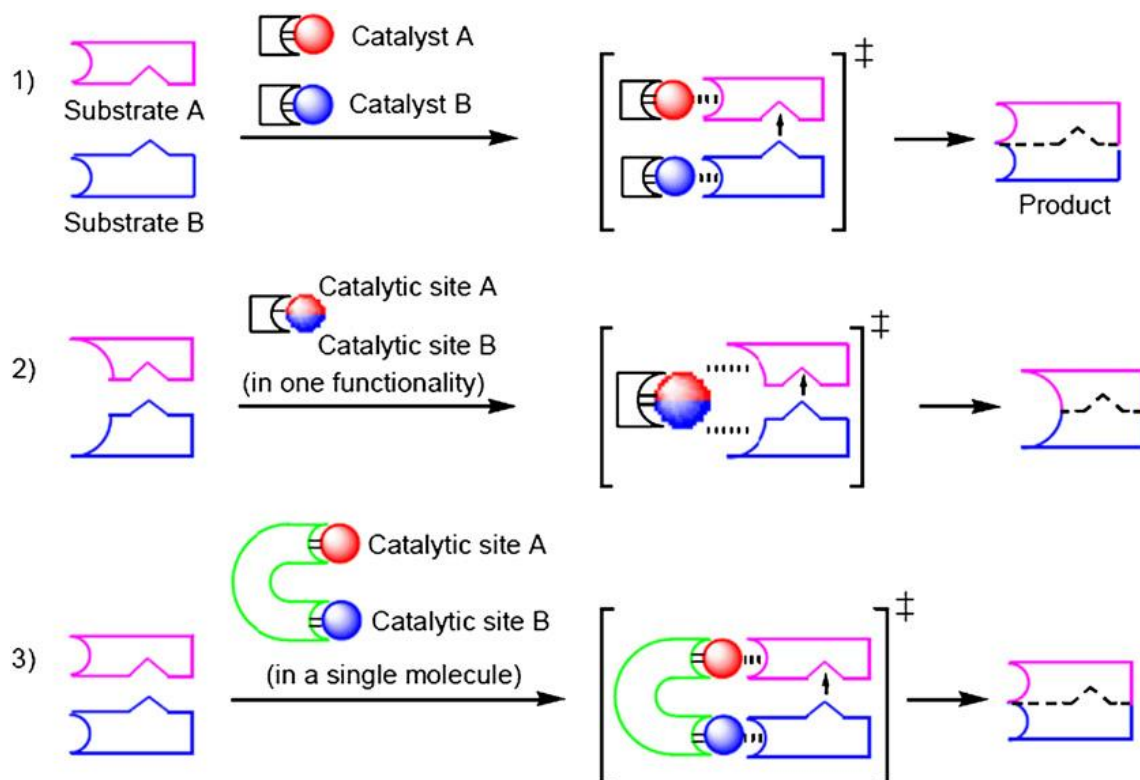
۵-۱ کاتالیست های فعال سازی دوگانه

۱. فعال سازی دوگانه با استفاده از دو نوع کاتالیست
 ۲. فعال سازی دوگانه با استفاده از یک گروه عاملی مثل فسفات که دارای محل های اسیدی و بازی می باشد.
 ۳. فعال سازی دوگانه با استفاده از به کارگیری دو محل کاتالیستی موجود در یک کاتالیست.
- باید اشاره کرد برای فعال سازی دوگانه و کارا و موثر سو بسترها بایستی تعادلی بین دو عامل موجود در کاتالیست رعایت شود . برای مثال در یک کاتالیست اسید و باز یک واکنش خود فرو نشانی در نیمه اسید یا بازی به غیر فعال شدن ترکیب منجر خواهد شد [۷]. شکل هایی از کاتالیست های فعال سازی دو گانه در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.

¹³ nucleophiles

¹⁴ electrophiles

¹⁵ transition structure



شکل ۱-۱ کاتالیست‌های فعال سازی دو گانه

۱-۶ چرخه بررسی کاتالیست‌های فعال سازی دو گانه

اولین بار در اوایل دهه ۱۹۵۰ هوگان^{۱۶} و بنکس^{۱۷} و همچنین دانشمندانی مانند زیگلر^{۱۸} و ناتا^{۱۹} تلاش‌های مهمی در این زمینه انجام دادند. تلاش‌های آن‌ها در جهت کاتالیز پلیمری و الیگومری کردن^{۲۰} اولفین‌ها^{۲۱} بود. البته تا به امروز کاتالیست‌های جدید دیگری نیز با فعالیت خیلی بالا سنتز شده اند [۶-۷].

¹⁶ Hogan
¹⁷ Banks
¹⁸ Ziegler
¹⁹ Natta
²⁰ oligomerization
²¹ olefin