



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده‌ی شیمی

سنتز و شناسایی لیگاندهای چهاردندانه نامتقارن بازشیف و کمپلکس‌های آن‌ها با فلزهای نیکل (II)، وانادیل (IV)، مس (II)، روی (II)، پالادیوم (II)، کبالت (II) و بررسی خواص کاتالیتیکی و زیستی کمپلکس‌ها

رساله‌ی دکتری شیمی معدنی: مریم صدیقی پور

استاد راهنما: دکتر علی حسین کیانفر

استاد مشاور: پروفسور شادپور ملک پور

یکشنبه ۱۳۹۶/۴/۲۴ ساعت ۱۳:۳۰

سالن سمینار

چکیده

در این رساله، در بخش اول دو لیگاند جدید چهاردندانه باز شیف $2-N$ - هیدروکسی استوفنون - $2-N'$ - هیدروکسی نفتالدهید - ۱ و ۲ فنیلندی ایمین $[L^1]$ ، $2-N$ - هیدروکسی استوفنون - $2-N'$ و ۴ - دی هیدروکسی بنز آلدهید - ۱ و ۲ فنیلندی ایمین $[L^2]$ و کمپلکس‌های آن‌ها $[NiL^1]$ ، $[VOL^1]$ ، $[CuL^1]$ ، $[ZnL^1]$ ، $[PdL^1]$ ، $[COL^1(H_2O)_2]$ ، $[VOL^2]$ ، $[NiL^2]$ ، $[CuL^2]$ ، $[ZnL^2]$ ، $[PdL^2]$ و $[COL^2(H_2O)_2]$ سنتز شدند و با روش‌های FT-IR، UV-Vis و ^1H-NMR شناسایی گردیدند. ساختار بلوری کمپلکس‌ها با استفاده از بلورنگاری پرتو-X به دست آمده است. ساختار کمپلکس‌های $[VOL^1]$ و $[VOL^2]$ با سیستم بلوری اورتورومبیک به صورت پنج کوردینه، مشابه ساختار هرم با قاعده مربع انحراف یافته است که لیگاند باز شیف به وسیله اتم‌های اکسیژن فنولی و اتم‌های نیتروژن آرومتین به صورت صفحه‌ای در موقعیت استوایی و در موقعیت محوری کمپلکس، لیگاند اکسو به وانادیوم کوردینه شده اند. ساختار در کمپلکس $[CuL^1]$ به صورت چهار کوردینه است. طول پیوند ناهمسان فلز-لیگاند و زوایای اطراف اتم مرکزی نشان می‌دهد که محیط اطراف مس مشابه با ساختار مسطح مربع انحراف یافته می‌باشد که لیگاند باز شیف L^1 به وسیله دو اتم اکسیژن و دو اتم نیتروژن به صورت صفحه‌ای در موقعیت استوایی به یون مس کوردینه است. داده‌های بلورنگاری $[PdL^1]$ نشان می‌دهد که باز شیف به عنوان لیگاند چهاردندانه عمل کرده و به وسیله اتم نیتروژن و اکسیژن به صورت صفحه‌ای به یون پالادیوم کوردینه شده و محیط اطراف پالادیوم مشابه با ساختار مسطح مربع است. در بخش بعدی، برهمکنش کمپلکس‌های باز شیف سنتز شده ($[CuL^1]$ ، $[NiL^1]$ ، $[ZnL^1]$ ، $[COL^1(OH_2)_2]$ ، $[NiL^2]$ و $[VOL^2]$) با DNA و BSA با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی‌های حاصل از طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی، فلورسانس، دوررنگ‌نمایی دورانی و روبش دمایی مکانیسم اینترکلیشن را برای کمپلکس‌ها نشان می‌دهد. علاوه بر این، برهمکنش کمپلکس‌های سنتز شده با BSA باعث تغییر در صورت بندی و قطبیت ریز محیط‌های اطراف پروتئین می‌شود. این کمپلکس‌ها برهمکنش قابل توجهی با BSA دارند و نتایج نشان می‌دهند مکانیسم خاموش‌سازی فلورسانس از نوع ایستاتیک است. سرانجام، مطالعه‌های نظری با استفاده از روش داکینگ به منظور محاسبه ثابت اتصال و یافتن مکان‌های مناسب برهمکنش کمپلکس‌های باز شیف با DNA و BSA انجام شد. فعالیت ضد توموری و سمیت کمپلکس‌های $[NiL^2]$ و $[VOL^2]$ با آزمون MTT در محیط برون تنی در مقایسه با سیس پلاتین بررسی گردید. در ضمن فعالیت کاتالیتیکی کمپلکس $[VOL^1]$ در اپوکسایش آلکن‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار نخست پارامترهایی مانند حلال و اکسنده در اپوکسایش سیکلو اکتن بهینه گردید و در نهایت ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید به عنوان بهترین اکسنده و کلروفرم به عنوان بهترین حلال برای اپوکسایش آلکن‌ها انتخاب شد. این کاتالیست‌ها فعالیت بالایی در اپوکسایش آلکن‌های گوناگون مانند سیکلو هگزن، استایرن، نوربورن، ۱-اکتن، و ایندن از خود نشان دادند. در بخش پایانی این رساله فعالیت کاتالیتیکی کمپلکس‌های پالادیوم (II) در وکنش‌های جفت شدن سوزوکی به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد مطالعه قرار گرفت. بعد از هشت ساعت از زمان واکنش در حلال اتانول و دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد کمپلکس‌های پالادیوم (II) فعالیت کاتالیتیکی خوبی را با درصد تبدیل ۹۰٪ نشان می‌دهند.

کلمات کلیدی: لیگاندهای باز شیف، کمپلکس‌های باز شیف، DNA، BSA، اپوکسایش آلکن‌ها، جفت شدن سوزوکی