

سنتز لیگندهای چند دندانه‌ای و بررسی ویژگی کمپلکس مس آنها

دکتر رحیم تدینی

گروه شیمی - دانشگاه تربیت معلم

چکیده

کمپلکسهای مس با لیگندهای N و N- بیس (سیانواتیل) بنزیل امین I و N و N- بیس (N و N- دی فنیل پروپان امیدو) بنزیل امین II و β - دی اتیل امینو پروپیونیتریل III و N و N'- تراکس (۲- سیانواتیل) پروپان دی امین IV سنتز شده، اکسایش تری فنیل فسفین بوسیله آنها بررسی شده است.

مقدمه:

کمپلکسهای مس در طبیعت نقش آنزیم را در اکسایش و هیدروکسیل دار کردن ترکیبات آلی ایفا می کنند از جمله آنها تیروزیناز می باشد که ساختمانی شبیه هموسیائین را دارد و در نرم تنان به عنوان مونواکسیژناز عمل می کند و هیدروکسیل دار شدن مونوفنل و نیز اکسایش اورتودی فنلها را به اورتو کینون کاتالیز می کند.

در سالهای اخیر کمپلکسهای مس با لیگندهای چند دندانه‌ای سنتز شده اند که ساختاری ساده اما شبیه به آنزیمهای فوق الذکر را دارند (۱ و ۲ و ۳ و ۴). هدف ما از این تحقیقات فراهم آوردن کمپلکسهایی است که همانند آنزیمها بتوانند مولکولهای O_2 را فعال نمایند تا بتوان بوسیله آنها اکسایش مولکولهای آلی به ویژه الکنها را در شرایط معمولی انجام داد کمپلکسهای متعددی تاکنون سنتز شده اند لیکن کارایی مطلوب را ندارند. در تعقیب تحقیقات قبلی خود در این زمینه (۵) تعدادی از لیگندهای آلی چند دندانه‌ای را سنتز نموده و قدرت اکسیدکنندگی کمپلکس مس ۲ آنها را بررسی کرده ایم.

از مجاور کردن آکریلونیتریل با بنزیل امین در حضور استیک اسید در متانول یک واکنش مایکل انجام و لیگاند N و N- بیس (سیانواتیل) بنزیل امین I با بازده خوبی حاصل می گردد (شمای ۱) که بوسیله کروماتوگرافی خالص می شود بر لیگاند I پرکلرات مس افزوده شده رسوب سبز کمپلکس مس V به وجود می آید که در استونیتریل - اتر متبلور می شود. برای اطمینان از تشکیل کمپلکس و شرکت لیگاند در کمپلکس، نمونه‌ای از آن را در دی کلرومتان حل و به محلول حاصل آمونیاک می افزاییم پس از چند دقیقه بهم زدن دو لایه ظاهر می شود، لایه آلی شامل لیگاند است که توسط طیف nmr به آسانی قابل شناسایی می باشد، محلول کمپلکس V در دی کلرومتان تری فنیل فسفین را اکسید نمی کند. بر محلول کمپلکس V هیدروژن پروکسید اثر داده بلورهای جدید را که احتمالاً ساختمان هیدروپروکسو دارد جدا می نماییم محلول این کمپلکس در استونیتریل تری فنیل فسفین را اکسید کرده $O=P(ph)_3$ ایجاد می نماید. (شمای ۱)

دومین لیگاندی که تهیه شد N و N- بیس (N و N- دی فنیل پروپان امیدو) بنزیل امین II بود که طی دو مرحله سنتز گردید در مرحله اول از اثر متیل اکریلات بر بنزیل امین در حضور استیک اسید طبق واکنش مایکل یک استر ایجاد می شود در مرحله دوم از اثر محلول دی فنیل امین در متانول بر این استر لیگاند II حاصل می گردد (شمای ۲)

از ترکیب لیگاند II با پرکلرات مس کمپلکس مس VII ایجاد می شود، کمپلکس اخیر در مجاورت هیدروژن پروکسید تری فنیل فسفین را اکسید می کند که احتمالاً کمپلکس هیدروپروکسوی تشکیل شده به هیدروکسو تبدیل می شود (شمای ۲)

β - دی اتیل امینو پروپیونیتریل III دیگر لیگاند جدیدی است که برای سنتز آن از یک واکنش مایکل بین آکریلونیتریل و دی اتیل امین استفاده شد و با بازده ۴۰٪ بدست آمد (شمای ۳). کوشش برای تشکیل کمپلکس مس با این لیگاند بی نتیجه بود.

بالاخره از واکنش بین ۱ و ۳- دی امینو پروپان با آکریلونیتریل لیگاند N و N' و N' و N'- تراکس (۲- سیانواتیل) پروپان دی امین IV حاصل شد (شمای ۴). این لیگاند با پرکلرات مس بلورهای کمپلکس مس VIII را می دهد که پس از ترکیب به هیدروژن پروکسید به آسانی تری فنیل فسفین را اکسید می کند کمپلکسهای سنتز شده کارایی کافی در اکسایش الکنها ندارند.

بخش تجربی

سنتز لیگاند N و N- بیس (سیانواتیل) بنزیل امین I

۵/۳۰ گرم اکریلونیتریل با ۱۰/۶ گرم بنزیل امین ۱۰ میلی لیتر استیک اسید در ۱۵۰ میلی لیتر متانول بمدت ۵ روز در دمای ۷۰°C همراه با همزدن رفلکس می شود پس از تبخیر متانول محلول قهوه‌ای روشن حاصل می شود که با افزایش مقدار کمی آب (میلی لیتر ۱۰) و کلروفرم (میلی لیتر ۳×۱۵) در دکانتور دو لایه می شود لایه آلی جدا و با سولفات سدیم انیدر خشک می شود پس از تبخیر حلال لیگاند I با بازده ۳۸٪ بدست می آید.

¹H NMR (60MHz, CDCl₃): 2.2, m, 8H; 3.3, s, 2H; 7.1 bs, 5H;

IR (KBr): ν C≡N 2240; C-N 1450 cm⁻¹

سنتز کمپلکس مس V

از مجاور کردن محلول اتانولی ۳۱ گرم از پرکلرات مس 6H₂O و ۴ گرم از لیگاند I رسوب سبزرنگ حاصل می شود تبلور قسمتی بوسیله استونیتریل - اتر (۱:۳۷۷) انجام می شود.

UV-VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} = 335 nm.

¹H NMR (60MHz, CDCl₃): 2.3, m, 8H; 3.4, s, 2H

آزادسازی لیگاند

۲۲۹ گرم از کمپلکس V در ۲۰ میلی لیتر دی کلرومتان حل می شود محلول حاصل صاف شده حجم معادلی از محلول آمونیاک به آن اضافه می شود مخلوط پس از چند دقیقه هم زدن دو لایه می شود لایه آلی جدا شده با آب شسته می شود و با سولفات سدیم انیدر خشک می شود پس از تبخیر حلال مشاهده می گردد که لیگاند آزاد شده است.

¹H NMR (60MHz, CDCl₃): 2.2, m, 8H; 3.3, s, 2H; 7.1 bs, 5H

واکنش کمپلکس V با تری فنیل فسفین

۳ گرم تری فنیل فسفین را به محلول کمپلکس V در دی کلرومتان می افزاییم سپس محلول را صاف می کنیم پس از تبخیر حلال تری فنیل فسفین و کمپلکس بدون تغییر جدا می شود.

IR(kBr): ν C≡N 2240; C-N 1450 cm⁻¹;

واکنش کمپلکس مس V با هیدروژن پروکسید:
به محلول کمپلکس V در دی کلرومتان مقدار زیادی هیدروکسید اضافه گردید کمپلکس جدید که احتمالاً هیدروپروکسو را دارد حاصل شد.

VIS (CH₂Cl₂): λ_{max} = 375; nm;

به کمپلکس بدست آمده در بالا ضمن بهم زدن تری فنیل فسفین (اکی والان) اضافه می گردد تری فنیل فسفین اکسید شده یک کم دیگر مس که احتمالاً هیدروکسو می باشد حاصل می شود.

kBr): ν OH 3406 cm⁻¹

تهیه N و N دی اتیل استات بنزیل امین:

۸۶/۰۹ گرم متیل اکریلات با ۱۰/۷۱۶ گرم بنزیل امین و ۱۵۰ میلی لیتر استیک اسید و ۱۵۰ میلی لیتر متانول به مدت سه روز هم زدن رفلکس می شود پس از تبخیر حلال به باقیمانده کمی آب کلروفرم اضافه می شود، لایه آلی را جدا کرده با سولفات سدیم انیدر خشک می کنیم پس از صاف کردن و تبخیر حلال N و N دی اتیل استات بنزیل امین با بازده ۶۲/۵٪ حاصل می شود.

¹H NMR (60MHz, CDCl₃): 1/7, s, 2H; 2.4, m, 8H; 3.3, 6H; 7/0, s, 5H;

تهیه لیگاند N و N دی (N و N دی فنیل پروپان امیدو بنزیل امین II

یک بالن حاوی ۲۰ میلی لیتر متانول مجهز به میرد را در یخ قرار می دهیم سپس ۴ گرم سدیم با احتیاط به آن می افزاییم محلول را قطره قطره به مخلوط ۲ گرم از N و N- دی اتیل استات بنزیل امین و ۸ گرم دی فنیل امین در حال بهم زدن می افزاییم محلول بدست آمده را تبخیر سپس بوسیله کلروفرم استخراج و توسط سولفات سدیم خشک می کنیم پس از صاف کردن و تبخیر، لیگاند II با بازده ۵۰٪ بدست می آید طیف nmr این ترکیب در نواحی ۲ و ۲/۹ و ۶/۸ ppm پی می دهد.

تهیه کمپلکس مس با لیگاند II و آزادسازی لیگاند از آن مطابق روش قبلی صورت گرفت کمپلکس تهیه شده VI بر فنیل فسفین بی اثر است.

واکنش کمپلکس VI با هیدروژن پروکسید:

بر محلول دی کلرومتانی کمپلکس VI مقدار زیادی هیدروژن پروکسید اضافه گردید احتمالاً یک کمپلکس هیدروپروکسو تشکیل شد.

کاملاً مشخص نشده اما طیفهای مربوطه ساختمان آنها را تأیید می‌کند. کارآیی کمپلکس هیدروپروکسوی آنها در اکسایش تری فنیل فسفین به اثبات رسید.

- 1- N.kitajima and y.moro-oka j.chem. Soc.Dalton Trans (1993) 2665-2671
- 2- M.J.Baldwin. D.E.Root. J.E.pate. K.Fujisawa N.kitajima and. E.i solomon. J.Am chem Soc. (1992), 114, 1.421
- 3- R.R.jacobson. 2.tyeklar. A.farooq. K.D. karlin. S.tui and J.zubieta J.Am.chem. Soc (1988) 110 3690
- 4- T.S. Lobana and p.k. Bhatia J.chem Soc Dalton Trans (1992), 147
- 5- M.reglier. E.Amadei. R.Tadayoni. B.waegell J.chem Soc.chem. commun. (1989). 450

IR (kBr), γ OH 3400 cm^{-1}

UV-VIS(CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{max}} = 375\text{ nm}$

اکسایش تری فنیل فسفین بوسیله کمپلکس VII

بر کمپلکس VII در ضمن بهم زدن تری فنیل فسفین اضافه شد تری فسفین اکسید و کمپلکس جدید هیدروکسو حاصل شد.

IR(kBr): γ OH $3000\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$

سنتز لیگاند β -دی اتیل امینو پروپیونیتریل III

در یک بالن ته گرد ۲۶/۵ گرم دی اتیل امین تازه تقطیر شده را با ۲۵۰ میلی لیتر اکریلونیتریل خالص مخلوط کرده تا دمای ۵۰ درجه به مدت ۱۰ ساعت حرارت داده سپس آن را به مدت ۴۸ ساعت در دمای اطاق راکد می‌گذاریم سپس دی اتیل امین اضافی را توسط تقطیر در خلاء از محیط خارج می‌کنیم β -دی اتیل امینو پروپیونیتریل IV به دست می‌آید (بازده ۴۰٪ می‌باشد).

$^1\text{H NMR}$ (60MHZ): 2, 8, 4.4 H; 2.4, t, 2H; 1/1, t, 6H 1.2, t, 2H

سنتز لیگاند N و N' و N'-تتراکیس (۲-سیانواتیل) پروپان دی امین IV

تهیه این لیگاند از طریق یک واکنش مایکل بین ۱ و ۳-دی امینو پروپان و اکریلونیتریل انجام شد مقدار ۱ مول از ۱ و ۳-دی امینو پروپان و محلول ۴ مول اکریلونیتریل در متانل را در حضور استیک اسید تحت گاز نیتروژن مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلاکس قرار دادیم (در دمای ۵۰) یک مایع روغنی شکل حاصل شد که آن را در خلاء تقطیر کرده با فلاش کروماتوگرافی خالص نمودیم لیگاند IV حاصل شد (بازده ۳۵٪)

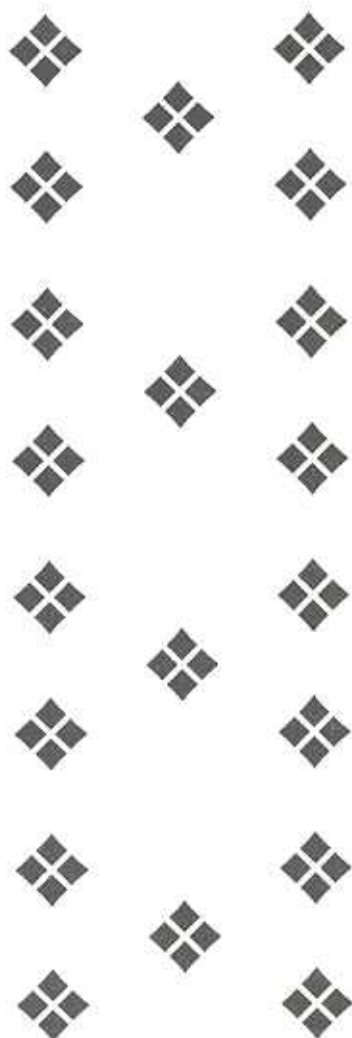
IR(kBr): γ ($\text{C}\equiv\text{N}$) 2230 ; γ (C-N) 1450 cm^{-1}

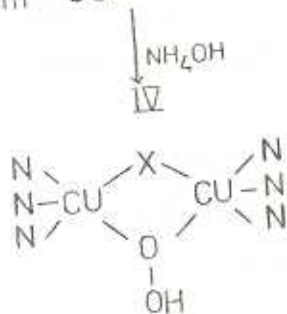
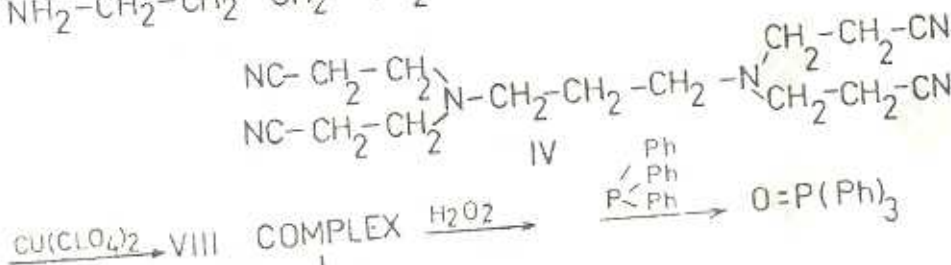
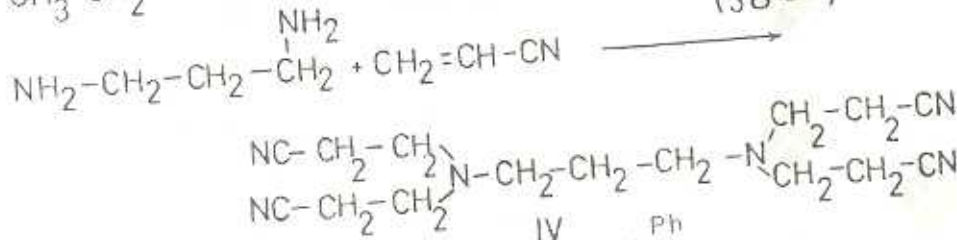
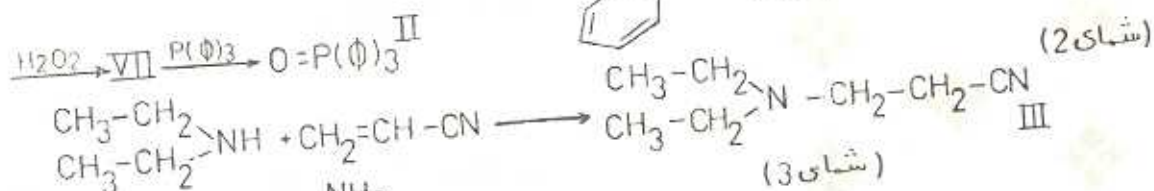
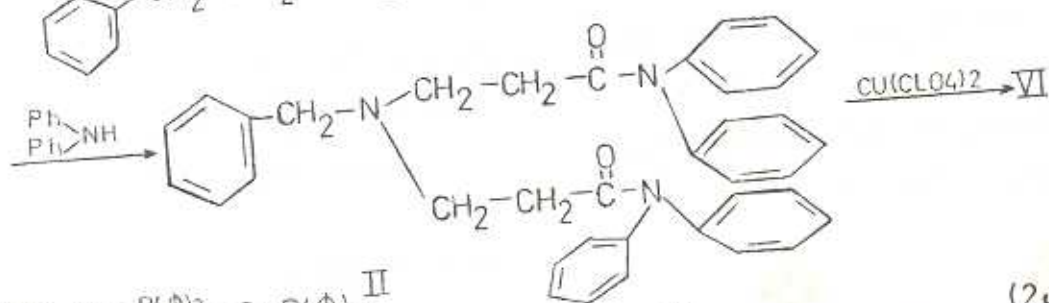
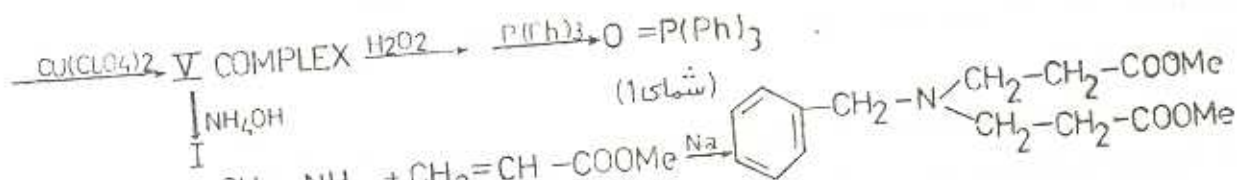
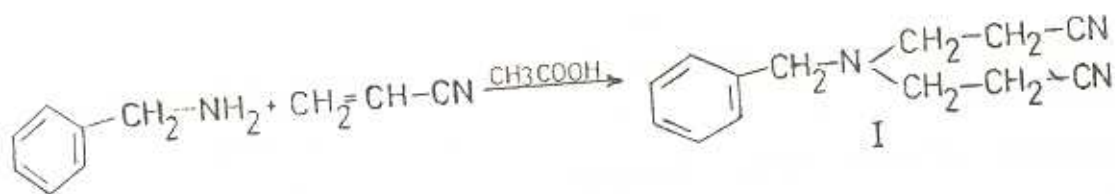
$^1\text{H NMR}$ (60MHZ): 3, 0, t, 8H; 2.8t, 12 H; 1, 8, m, 2H;

تشکیل کمپلکس مس و کمپلکس هیدرو- پروکسو و هیدروکسوی مس اکسایش تری فنیل فسفین مطابق تجربیات بالا بود (شمای ۴)

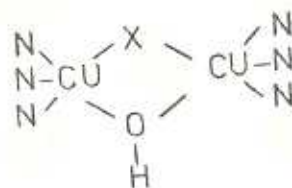
نتیجه و بحث:

سنتز چهار لیگاند چند دندانه‌ای با عوامل شیمیایی متفاوت به روش ساده عموماً از طریق واکنش افزایش مایکل انجام شد کمپلکس مس آنها تهیه شد اگرچه هنوز با پراشی اشعه x ساختمان کمپلکس‌ها





کمپلکس هیدروپروکسو



کمپلکس هیدروکسو