سنتز لیگاندهای چند دندانه‌ای و بررسی ویژگی کمپلکس مس آنها

دکتر رحیم تدینی
گروه شیمی - دانشگاه تربیت معلم

- چکیده

کمپلکسهای مس با لیگاندهای N و N - بیس (سیانواتیل) بنزیل امین I و N و N - بیس (N و N - دی‌فنیل پروپان‌امیدو) بنزیل امین II و β - دی‌اتیل امینوپروپیونیتریل III و N و N - N' و N' - تتراکیس (۲- سیانواتیل) پروپان دی‌امین IV سنتز شده، اکسایش تری‌فنیل فسفین بوسیله آنها بررسی شده است.

مقدمه:

کمپلکسهای مس در طبیعت نقش آنزیم را در اکسایش و هیدروکسیل‌دار کردن ترکیبات آلی ایفا می‌کنند از جمله آنها تیروزیناز می‌باشد که ساختمانی شبیه هموسیانین را دارد و در نرم‌تنان به عنوان مونواکسیژناز عمل می‌کند و هیدروکسیل‌دار شدن مونوفنل و نیز اکسایش اورتودی فنلها را به اورتوکینون کاتالیز می‌کند.

در سالهای اخیر کمپلکسهای مس با لیگاندهای چند دندانه‌ای سنتز شده‌اند که ساختاری ساده اما شبیه به آنزیمهای فوق‌الذکر را دارند (۱ و ۲ و ۳ و ۴). هدف ما از این تحقیقات فراهم آوردن کمپلکسهائی 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 شده‌اند لیکن کارآیی مطلوب را ندارند. در تعقیب تحقیقات قبلی خود در این زمینه (۵) تعدادی از لیگاندهای آلی چند دندانه‌ای را سنتز نموده و قدرت اکسیدکنندگی کمپلکس مس ۲ آنها را بررسی کرده‌ایم.

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 می‌گردد (شمای ۱) که بوسیله کروماتوگرافی خالص می‌شود بر لیگاند I پرکلرات مس افزوده شده رسوب سبز کمپلکس مس V به وجود می‌آید که در استونیتریل - اتر متبلور می‌شود. برای اطمینان از تشکیل کمپلکس و شرکت لیگاند در کمپلکس، نمونه‌ای از آن را در دی‌کلرومتان حل و به محلول حاصل آمونیاک می‌افزائیم پس از چند دقیقه بهم زدن دو لایه ظاهر می‌شود، لایه آلی شامل لیگاندست که توسط طیف nmr به آسانی قابل شناسائی می‌باشد، محلول کمپلکس V در دی‌کلرومتان تری فنیل فسفین را اکسید نمی‌کند. بر محلول کمپلکس V هیدروژن پروکسید اثر داده بلورهای جدید را که احتمالاً ساختمان هیدروپروکسو دارد جدا می‌نمائیم محلول این کمپلکس در استونیتریل تری‌فنیل فسفین را اکسید کرده $O=P(ph)_3$ ایجاد می‌نماید. (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 می‌شود در مرحله دوم از اثر محلول دی‌فنیل امین در متانول بر این استرلیگاند II حاصل می‌گردد (شمای ۲)

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

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

بالاخره از واکنش بین ۱ و ۳ - دی امینو پروپان با اکریلونیتریل لیگاند N و N و N' و N' تتراکیس (۲- سیانواتیل) پروپان دی امین IV حاصل شد (شمای ۴). این لیگاند با پرکلرات مس بلورهای کمپلکس مس VIII را می‌دهد که پس از ترکیب با هیدروژن پروکسید به آسانی تری‌فنیل فسفین را اکسید می‌کند کمپلکس‌های سنتز شده کارآیی کافی در اکسایش الکنها ندارند.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-26]

بخش تجربی

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

۵/۳۰۱ گرم آکریلونیتریل با ۱۰/۶ گرم بنزیل امین ۱۰ میلی‌لیتر استیک اسید در ۱۵۰ میلی‌لیتر متانول بمدت ۵ روز در دمای $70^{\circ}c$ همراه با همزدن رفلاکس می‌شود پس از تبخیر متانول محلول قهوه‌ای روشن حاصل می‌شود که با افزایش مقدار کمی آب (میلی‌لیتر ۱۰) و کلروفرم (میلی‌لیتر ۱۵×۳) در دکانتور دو لایه می‌شود لایه آلی جدا و با سولفات سدیم انیدر خشک می‌شود پس از تبخیر حلال لیگاند I با بازده ۳۸٪ بدست می‌آید.

HNMR (60MHZ, $CDcl_3$): 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 ۰/۳۱ گرم از پرکلرات مس $6H_2O$ و $Cu\ (ClO_4)_2$ با ۰/۳ گرم از لیگاند I رسوب سبزرنگ حاصل می‌شود تبلور قسمتی بوسیله استونیتریل - اتر (۱:۳۷/۷) انجام می‌شود.

UV-VIS (CH_2Cl_2): λ_{max} = 335 nm.

HNMR (60MHZ ,$CDcl_3$): 2.3, m, 8H; 3.4, S, 2H

آزادسازی لیگاند

۰/۲۲۹ گرم از کمپلکس V در ۲۰ میلی‌لیتر دی کلرومتان حل می‌شود محلول حاصل صاف شده حجم معادلی از محلول آمونیاک به آن اضافه می‌شود مخلوط پس از چند دقیقه هم زدن دو لایه می‌شود لایه آلی جدا شده با آب شسته می‌شود و با سولفات سدیم انیدر خشک می‌شود پس از تبخیر حلال مشاهده می‌گردد که لیگاند آزاد شده است.

HNMR (60MHZ ,$CDCl_3$): 2.2, m, 8H; 3.3, S, 2H; 7.1 , bs, 5H

واکنش کمپلکس V با تری فنیل فسفین

۰/۳ گرم تری فنیل فسفین را به محلول کمپلکس V در دی کلرومتان می‌افزائیم سپس محلول را صاف می‌کنیم پس از تبخیر حلال تری فنیل فسفین و کمپلکس بدون تغییر جدا می‌شود.

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 ه
پروکسید اضافه گردید کمپلکس جدید که احتمالاً س
هیدروپروکسو را دارد حاصل شد.

VIS (CH_2Cl_2); λ_{max} = 375; nm;

به کمپلکس بدست آمده در بالا ضمن بهم زدن تری فنیل فسف
اکی‌والان) اضافه می‌گردد تری‌فنیل فسفین اکسید شده یک کم
دیگر مس که احتمالاً هیدروکسو می‌باشد حاصل می‌شود.

kBr): ν OH 3406 cm^{-1}

تهیه N و N دی‌اتیل استات بنزیل امین:

۸۶/۰۹ گرم متیل اکریلات با ۱۰/۷۱۶ گرم بنزیل امین و
میلی‌لیتر استیک اسید و ۱۵۰ میلی‌لیتر متانول به مدت سه روز هم
هم زدن رفلاکس می‌شود پس از تبخیر حلال به باقیمانده کمی آ
کلروفرم اضافه می‌شود، لایه آلی را جدا کرده با سولفات سدیم انی
خشک می‌کنیم پس از صاف کردن و تبخیر حلال N و N دی‌ات
استات بنزیل امین با بازده ۶۲/۵٪ حاصل می‌شود.

NMR (60MHZ, $CDCl_3$): 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 میلی‌لیتر متانول مجهز به مبرد را در یخ قرا
می‌دهیم سپس ۰/۴ گرم سدیم با احتیاط به آن می‌افزاییم محلول را
قطره‌قطره به مخلوط ۲ گرم از N و N- دی‌اتیل استات بنزیل امین و ۸
گرم دی فنیل امین در حال بهم زدن می‌افزائیم محلول بدست آمده را
تبخیر سپس بوسیله کلروفرم استخراج و توسط سولفات سدیم خشک
می‌کنیم پس از صاف کردن و تبخیر، لیگاند II با بازده ۵۰٪ بدست
می‌آید طیف nmr این ترکیب در نواحی ۲ و ۲/۹ و ۶/۸ ppm پیک
می‌دهد.

تهیه کمپلکس مس با لیگاند II و آزادسازی لیگانداز آن مطابق روش
قبلی صورت گرفت کمپلکس تهیه شده VI بر فنیل فسفین بی‌اثر است

واکنش کمپلکس VI با هیدروژن پروکسید:

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

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-26]

IR (kBr), γoH 3400 cm^{-1}

UV-VIS(CH_2Cl_2): λ_{max} = 375 nm

اکسایش تری‌فنیل فسفین بوسیله کمپلکس VII

بر کمپلکس VII در ضمن بهم زدن تری‌فنیل فسفین اضافه شد تری‌فسفین اکسید و کمپلکس جدیدهیدروکسو حاصل شد.

IR(kBr): γoH 3000-3600 cm^{-1}

سنتز لیگاند βـ دی‌اتیل امینوپروپیونیتریل III

در یک بالن ته گرد ۲۶/۵ گرم دی‌اتیل امین تازه تقطیر شده را با ۲۵۰ میلی‌لیتر اکریلو نیتریل 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 دی‌اتیل امین اضافی را توسط تقطیر در خلاء از محیط خارج می‌کنیم βـ دی‌اتیل امینو پروپیونیتریل IV به دست می‌آید (بازده ۴۰٪ می‌باشد.)

HNMR (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 و ′N ـ تتراکیس (۲ـ سیانواتیل) پروپان دی‌امین IV

تهیه این لیگاند از طریق یک واکنش مایکل بین ۱ و ۳ـ دی‌امینوپروپان و اکریلونیتریل انجام شد مقدار ۱ مول از ۱ و ۳ دی‌امینو 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 (C≡N) 2230; γ(C-N) 1450 cm^{-1}

HNMR (60MHZ): 3, 0, t, 8H; 2.8t, 12 H; 1, 8, m, 2H;

تشکیل کمپلکس مس و کمپلکس هیدرو- پروکسووهیدروکسوی مس اکسایش تری‌فنیل فسفین مطابق تجربیات بالا بود (شمای ۴)

نتیجه وبحث:

سنتز چهار لیگاند چند دندانه‌ای با عوامل شیمیائی متفاوت به روش ساده عموماً از طریق واکنش افزایش مایکل انجام شد کمپلکس مس آنها تهیه شد اگرچه هنوز با پراش اشعه x ساختمان کمپلکس‌ها کاملاً مشخص نشده اما طیفهای مربوطه ساختمان آنها را تائید 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

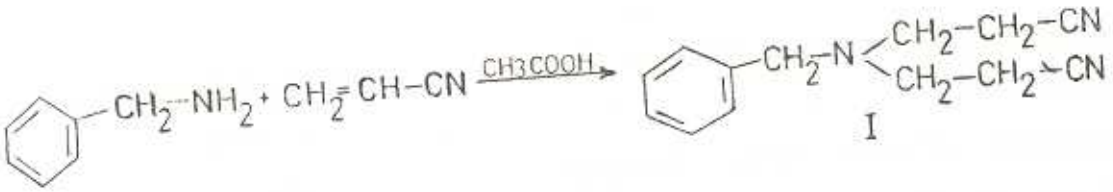
2- M.J.Baldwin. D.E.Root. J.E.pate. K.Fujisawa N.kitajima and. E.i solomon. J.Am chem Soc. (1992), 114, 1.421

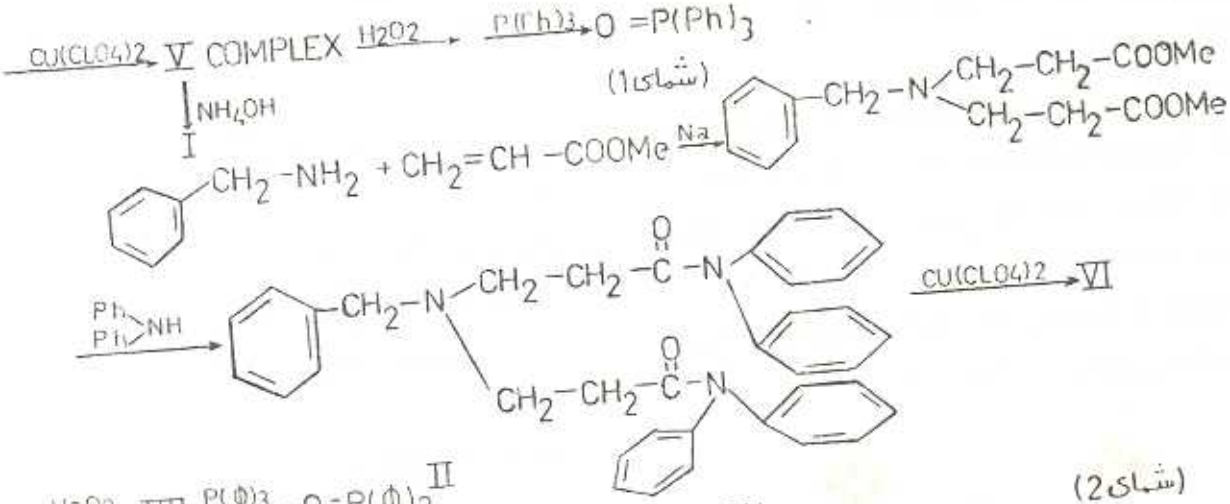
3- R.R.jacobson. 2.tyeklar. A.farooq. K.D. karlin. S.tui and J.zubieta J.Am.chem. Soc (1988) 110 3690

4- T.S. Lobana and p.k. Bhatia J.chem Soc Dalton Trans (1992), 147

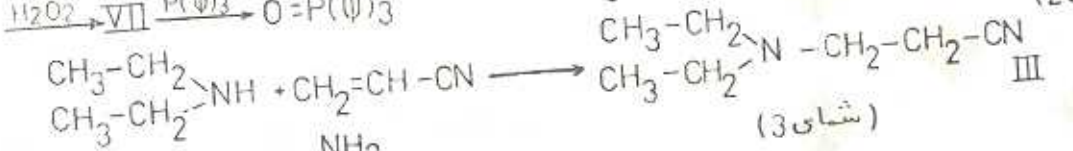
5- M.reglier. E.Amadei. R.Tadayoni. B.waegell J.chem Soc.chem. commun. (1989). 450

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-26]

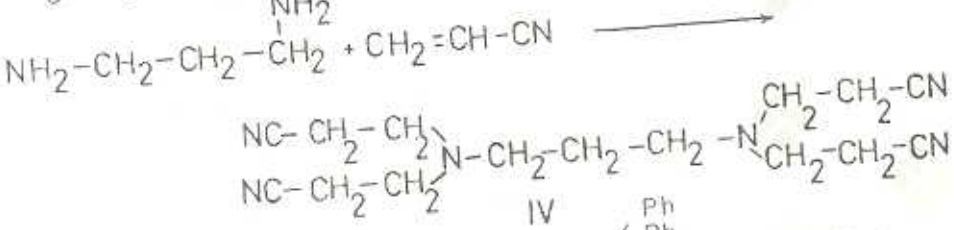


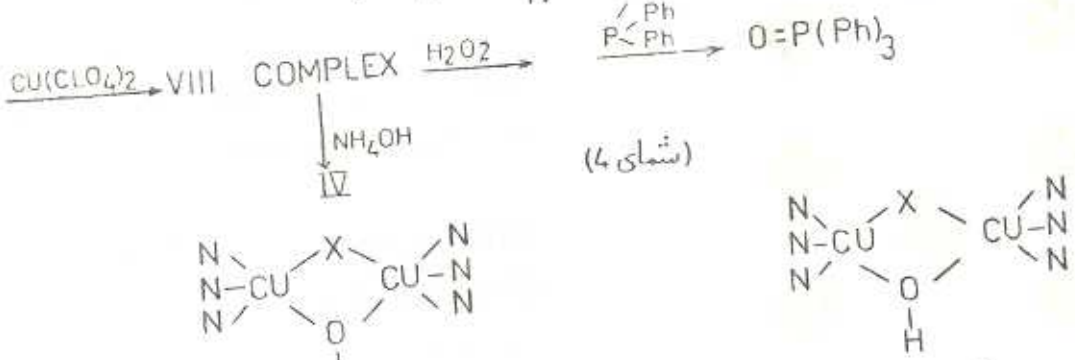


(شمای 2)



(شمای 3)





(شمای 4)

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2024-04-26]