

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 (شما ۱) که بوسیله کروماتوگرافی خالص می‌شود بر لیگاند I پرکلرات مس افزوده شده رسوب سبز کمپلکس مس VII 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 می‌افزاییم پس از چند دقیقه بهم زدن دو لایه ظاهر می‌شود، لایه آلتی شامل لیگاند است که توسط طیف nmr به آسانی قابل شناسایی می‌باشد، محلول کمپلکس VII در دی‌کلرومتان تری فنیل فسفین را اکسید نمی‌کند، بر محلول کمپلکس VII هیدروژن پروکسید اثر داده بلورهای جدید را که احتمالاً ساختمان هیدروپروکسو دارد جدا می‌نماییم محلول این کمپلکس در استونیتریل تری فنیل فسفین را اکسید کرده $O=P(ph_3)$ ایجاد می‌نماید. (شما 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 دی فنیل امین در متانول بر این استر لیگاند II حاصل می‌گردد (شما ۱)

(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 هیدروپروکسو تشکیل شده به هیدروکسو تبدیل می‌شود (شما ۲)

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

بالاخره از واکنش بین ۱ و ۳ - دی‌امینو پروپان با اکریلونیتریل لیگاند N و N' و N تراکیس (۲-سیانواتیل) پروپان دی‌امین IV حاصل شد (شما ۴). این لیگاند با پرکلرات مس بلورهای کمپلکس مس VIII را می‌دهد که پس از ترکیب به هیدروژن پروکسید به آسانی تری فنیل فسفین را اکسید می‌کند کمپلکس‌های سنتز شده کارآیی کافی در اکسایش الکنها تدارند.

ستز لیگاندهای چند دندانه‌ای و بررسی ویژگی کمپلکس مس آنها

دکتر رحیم تدبیش

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 دی فنیل پروپان امیدو) بنزیل امین II و β -دی‌اتیل امینو پروپیونیتریل III و N و N- تراکیس (۲-سیانواتیل) پروپان دی‌امین 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 ایغا می‌کنند از جمله آنها تیروزیناز می‌باشد که ساختمانی شبیه هموسیانین را دارد و در نرم تنان به عنوان مونواکسیژنаз عمل می‌کند و هیدروکسیل دار شدن مونوفنل و نیز اکسایش اورتودی فناهها را به اورتوکیتون کاتالیز می‌کند.

در سالهای اخیر کمپلکس‌های مس با لیگاندهای چند دندانه‌ای سنتز شده‌اند 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 آنزیمهای 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.

بخش تجربی

واکنش کمپلکس مس ۷ با هیدروژن پروکسید:

به محلول کمپلکس ۷ در دی کلرومتان مقدار زیادی هیدروپروکسو را دارد حاصل شد.

VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 375$; nm;

به کمپلکس بدست آمده در بالا ضمن بهم زدن تری فنیل فسفه اکی والان) اضافه می‌گردد تری فنیل فسفین اکسید شده یک کم دیگر مس که احتمالاً هیدروپروکسو می‌باشد حاصل می‌شود.

ν OH 3406 cm^{-1}

kBr): ν C≡N 2240; C-N 1450 cm^{-1}

تهیه N و N دی اتیل استات بنزیل امین:

میلی لیتر استیک اسید و ۱۵۰ میلی لیتر متانول به مدت سه روز هم هم زدن رفلaks می‌شود پس از تبخیر حلal به باقیمانده کمی آر کلروفرم اضافه می‌شود، لایه آلی را جدا کرده با سولفات سدیم اب خشک می‌کنیم پس از صاف کردن و تبخیر حلal N و N دی اتیل 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 میلی لیتر متانول مجهز به مبرد را در بین قرار می‌دهیم سپس ۱۴ گرم سدیم با احتیاط به آن می‌افزاییم 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 می‌افزاییم 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 ۵٪ بدست آید طیف nmr این ترکیب در نواحی ۲ و ۲/۹ و ۶/۸ ppm پی می‌دهد.

تهیه کمپلکس مس با لیگاند II و آزادسازی لیگانداز آن مطابق روشنایی قبلی صورت گرفت کمپلکس تهیه شده VI بر فنیل فسفین بی اثر است [۰۹]

واکنش کمپلکس VI با هیدروژن پروکسید:

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

سنتر لیگاند N و N-بیس (سیانواتیل) بنزیل امین ۱

استیک اسید در ۱۵۰ میلی لیتر متانول بمدت ۵ روز در دمای ۷۰°C همراه با همزدن رفلaks می‌شود پس از تبخیر متانول محلول قهقههای روشن حاصل می‌شود که با افزایش مقدار کمی آب (میلی لیتر ۱۰) و کلروفرم (میلی لیتر 3×15) در دکانتور دو لایه می‌شود لایه آلی جدا و با سولفات سدیم ایندر خشک می‌شود پس از تبخیر حلal لیگاند ۱ 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}

سنتر لیگاند ۷

از مجاور کردن محلول اتانولی ۳۱ گرم از پرکلرات مس $6\text{H}_2\text{O}$ و $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ با ۳۲ گرم از لیگاند I رسوب سبزرنگ حاصل می‌شود تبلور قسمتی بوسیله استونیتریل - آتر (۱:۳۷/۷) انجام می‌شود.

UV-VIS (CH_2Cl_2): $\lambda_{\max} = 335$ nm.

HNMR (60MHZ, CDCl_3): 2.3, m, 8H; 3.4, S, 2H

آزادسازی لیگاند

۲۰ گرم از کمپلکس ۷ در ۲۰ میلی لیتر 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 ایندر خشک می‌شود پس از تبخیر حلal مشاهده می‌گردد که لیگاند آزاد شده است. HNMR (60MHZ, CDCl_3): 2.2, m, 8H; 3.3, S, 2H; 7.1, bs, 5H

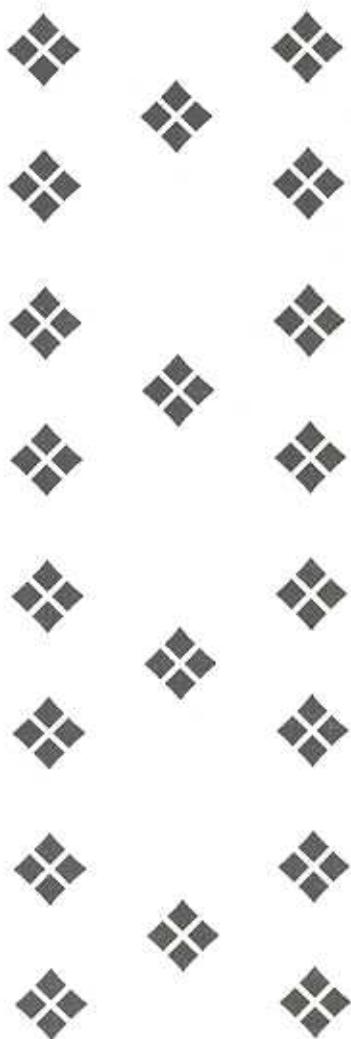
واکنش کمپلکس ۷ با تری فنیل فسفین

۳۰ گرم تری فنیل فسفین را به محلول کمپلکس ۷ در دی کلرومتان می‌افزاییم سپس محلول را صاف می‌کنیم پس از تبخیر حلal تری فنیل فسفین و کمپلکس بدون تغییر جدا می‌شود.

IR(kBr): ν C≡N 2240; C-N 1450 cm^{-1}

کاملاً مشخص نشده اما طیفهای مربوطه ساختمان آنها را تأثیر می‌کند کارآئی کمپلکس هیدروپروکسوسی 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), $\gamma_{\text{O-H}}$ 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 هیدروپروکسو حاصل شد.

IR(kBr): $\gamma_{\text{O-H}}$ 3000-3600 cm^{-1}

سترنز لیگاند β -دی اتیل امینو پروپیونیتریل III

در یک بالن تد گرد ۲۶/۵ گرم دی اتیل امین تازه تقطیر شده را با ۲۵ میلی لیتر اکریلو نیتریل خالص محلوت کرده تا دمای ۰-۵ درجه به مدت ۱۰ ساعت حرارت داده سپس آن را به مدت ۴۸ ساعت در دمای اطاق راکد می گذاریم سپس دی اتیل امین اضافی را توسط تقطیر در خلاء از محیط خارج می کنیم β - دی اتیل امینو پروپیونیتریل IV به دست می آید (با زده ۴۰٪ می باشد).

HNMR (60MHZ): 2, 8, 4.4 H; 2.4, t, 2H; 1/1, t, 6H 1.2, t, 2H

سترنز لیگاند N و N' و N'- تترا کیس (۲- سیانواتیل) پروپان دی امین IV

تهیه این لیگاند از طریق یک واکنش مایکل بین ۱ و ۳- دی امینو پروپان و اکریلو نیتریل انجام شد مقدار ۱ مول از ۱ و ۳- دی امینو پروپان و محلول ۴ مول اکریلو نیتریل در متانول را در حضور استیک اسید تحت گاز نیتروژن مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلaks قرار دادیم (در دمای ۵°) یک مایع روغنی شکل حاصل شد که آن را در خلاء تقطیر کرده با فلاش کروماتوگرافی خالص نمودیم لیگاند IV حاصل شد (با زده ۰/۳۵٪)

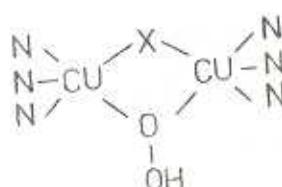
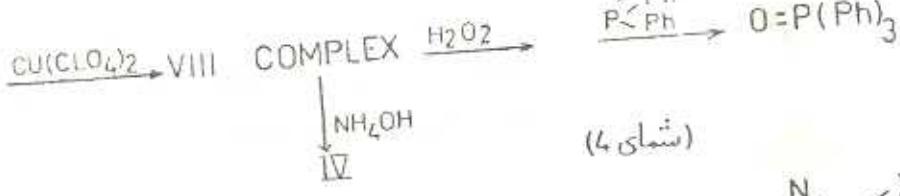
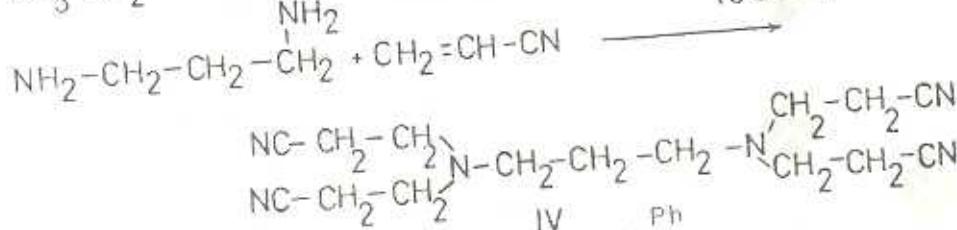
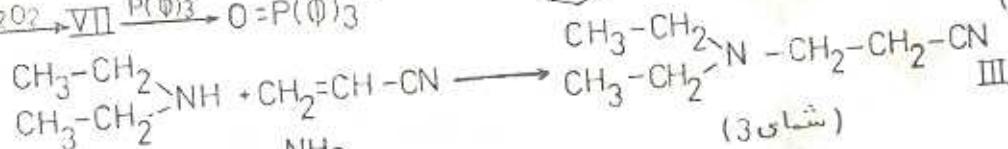
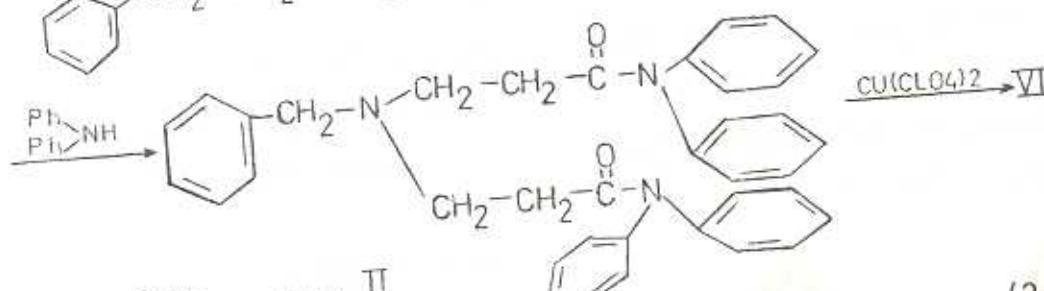
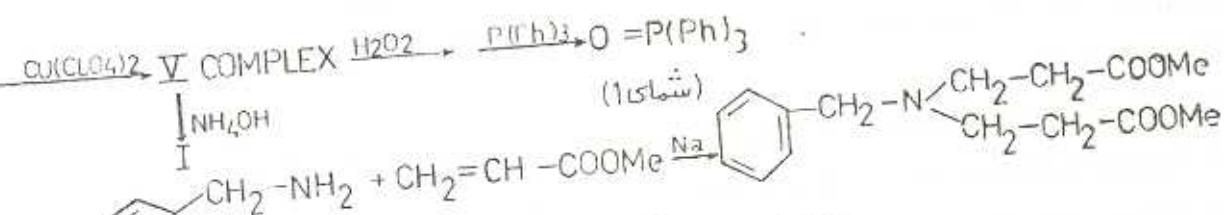
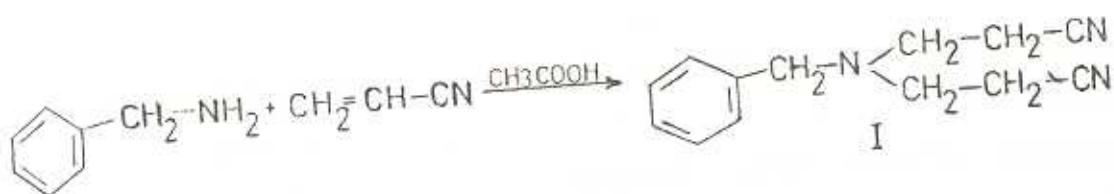
IR(kBr): γ ($\text{C}\equiv\text{N}$) 2230; $\gamma(\text{C-N})$ 1450 cm^{-1}

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

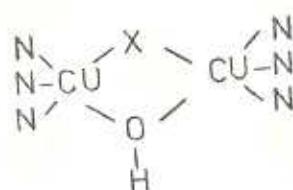
تشکیل کمپلکس مس و کمپلکس هیدرو- پروکسوسو هیدروکسوسی مس اکسایش تری فنیل فسفین مطابق تجربیات بالا بود (شماتی ۴)

نتیجه و بحث:

سترنز چهار لیگاند چند دندانه ای با عوامل شیمیائی متفاوت به روش ساده عموماً از طریق واکنش افزایش مایکل انجام شد کمپلکس مس آنها تهیه شد اگرچه هنوز با پرائی اشعه X ساختمان کمپلکس ها



کمپلکس هیدروبروکسی



کمپلکس هیدروکسی