

## 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 آمیدو) بنزیل امین II و  $\beta$ - 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)

(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)

$\beta$ - 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 با 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 میلی‌لیتر استیک اسید در ۱۵۰ میلی‌لیتر متانول بمدت ۵ روز در دمای ۷۰°C همراه با همزدن رفلکس می‌شود. پس از تبخیر متانول محلول قهوه‌ای روشن حاصل می‌شود که با افزایش مقدار کمی آب (میلی‌لیتر ۱۰) و کلروفرم (میلی‌لیتر ۳×۱۵) 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.

<sup>1</sup>H NMR (60MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.2, m, 8H; 3.3, s, 2H; 7.1 bs, 5H;

IR (KBr): ν C≡N 2240; C-N 1450 cm<sup>-1</sup>

## سنتز کمپلکس مس V

از مجاور کردن محلول اتانولی ۳۱ گرم از پرکلرات مس 6H<sub>2</sub>O و ۴ گرم از لیگاند I رسوب سبزرنگ حاصل می‌شود. تبلور قسمتی بوسیله استونیتریل - اتر (۱:۳۷۷) انجام می‌شود.

UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 335 nm.

<sup>1</sup>H NMR (60MHz, CDCl<sub>3</sub>): 2.3, m, 8H; 3.4, s, 2H

## آزادسازی لیگاند

۲۲۹ گرم از کمپلکس V در ۲۰ میلی‌لیتر دی‌کلرومتان 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.

<sup>1</sup>H NMR (60MHz, CDCl<sub>3</sub>): 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 دی‌کلرومتان می‌افزاییم. 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<sup>-1</sup>;

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

VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): λ<sub>max</sub> = 375; nm;

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

(KBr): ν OH 3406 cm<sup>-1</sup>

## تهیه N و N دی‌اتیل استات بنزیل امین:

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

<sup>1</sup>H NMR (60MHz, CDCl<sub>3</sub>): 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 میرد را در یخ قرار می‌دهیم. سپس 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 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 ۵۰٪ بدست می‌آید. طیف nmr این ترکیب در نواحی ۲ و ۲/۹ و ۶/۸ ppm پیاده می‌دهد.

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

## واکنش کمپلکس VI با هیدروژن پروکسید:

بر محلول دی‌کلرومتانی 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),  $\gamma_{OH}$  3400  $cm^{-1}$

UV-VIS( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max} = 375$  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):  $\gamma_{OH}$  3000-3600  $cm^{-1}$

سنتز لیگاند  $\beta$ -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  $\beta$ -دی اتیل امینو پروپیونیتریل IV به دست می‌آید (بازده ۴۰٪ می‌باشد).

$^1H$ 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 ۳ 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٪)

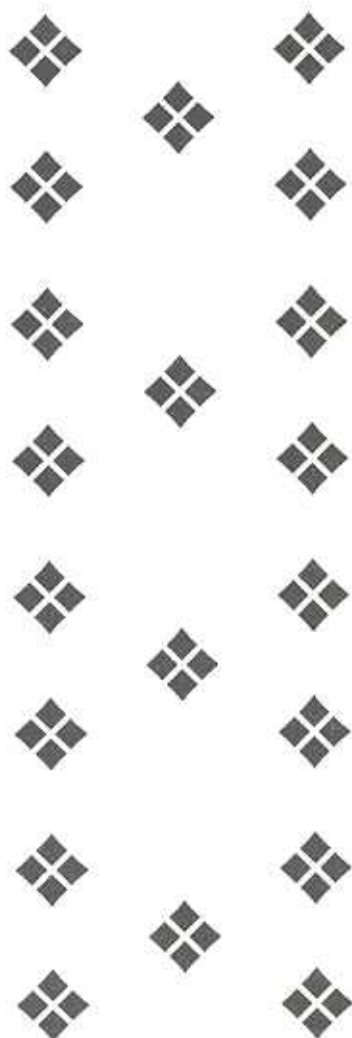
IR(kBr):  $\gamma$  ( $C \equiv N$ ) 2230;  $\gamma$  (C-N) 1450  $cm^{-1}$

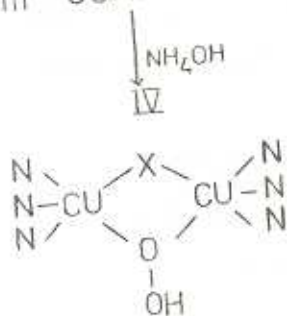
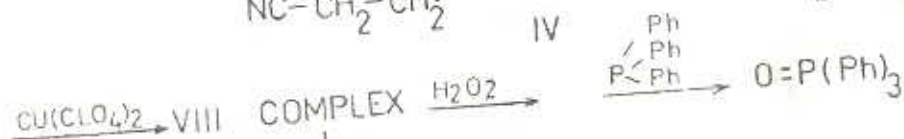
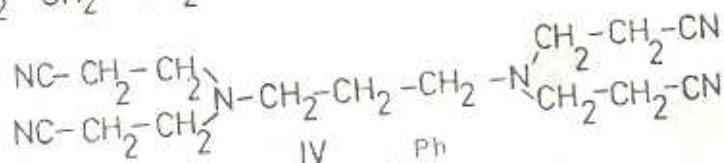
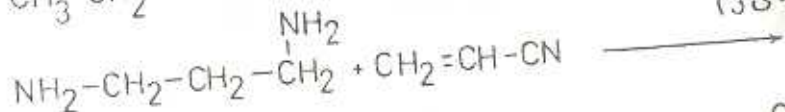
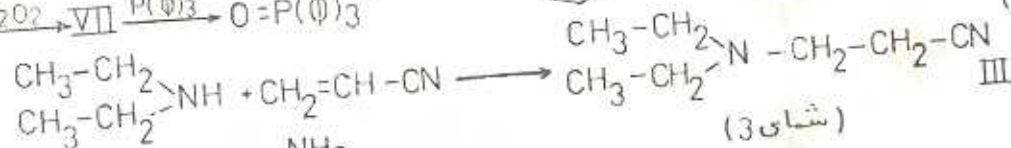
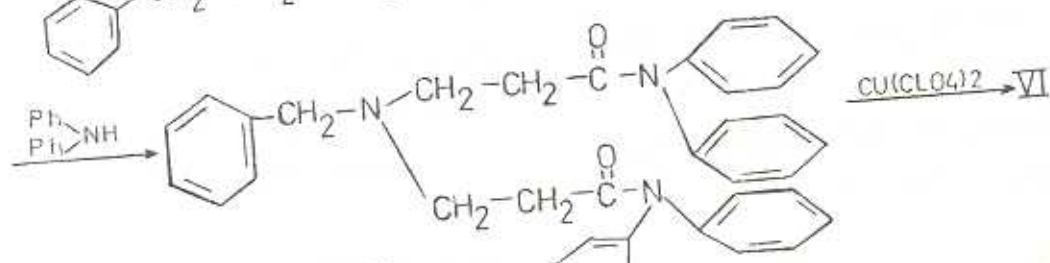
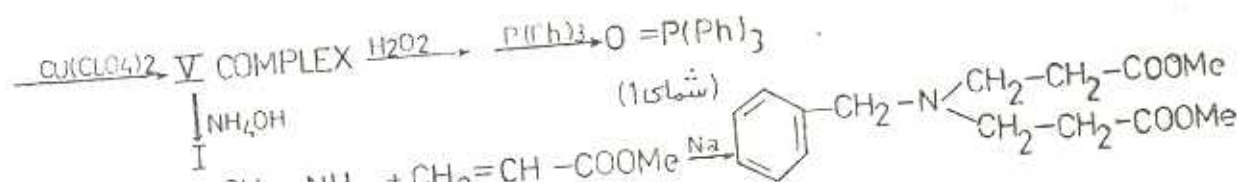
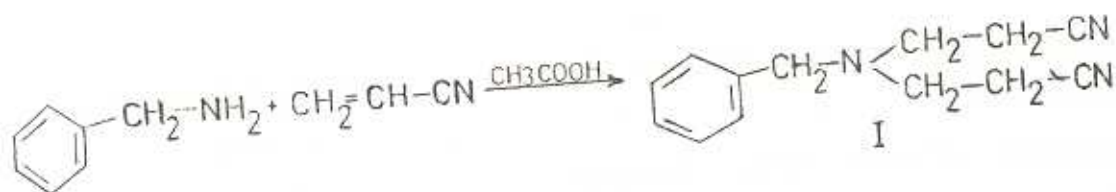
$^1H$ NMR (60MHZ): 3, 0, t, 8H; 2.8t, 12 H; 1, 8, m, 2H;

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

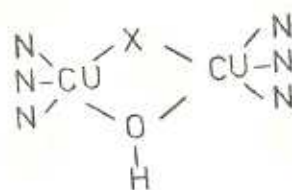
### نتیجه و بحث:

سنتز چهار لیگاند چند دندانه‌ای با عوامل شیمیائی 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