



سال دوم، شماره ۵

زمستان ۱۳۸۹، صفحات ۶۰-۵۷

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر

فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سنتر ۱ و ۳- بیس (۲)-(E)-(5 و 5'- بی تiazول) متیل) فنوکسی) پروپان-۲- ال به عنوان یک شیف باز حلقه‌ای ماکروسیکل

محمد جلیل زاده هدایتی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، عضو هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر- ایران

Jalilzadeh@rocketmail.com

چکیده

ماکروسیکل‌های شیف باز از اهمیت زیادی در شیمی سوپرامولکول‌ها برخوردارند، در شیمی کئوردیناسیون شیف بازهایی که گروه‌های الکترون دهنده اضافی بر روی خود دارند، مهم‌ترین دسته از لیگاندهای هتروپولی دنتات می‌باشند که قابلیت تشکیل کمپلکس‌های یک، دو یا چند هسته‌ای با فلزات واسطه و اصلی دارند. در کار فعلی در طی سنتز شیف باز ماکروسیکلی روش‌های متفاوت (اعم از حلال‌های مختلف، کاتالیزورهای اسیدی مختلف، اثر آبیونی و شرایط دمایی مختلف) مورد استفاده قرار گرفت و بهترین حالت گزارش شد.

کلید واژه: شیف باز، ماکروسیکل، ماکرومولکول، کمپلکس فلزات واسطه

۱- مقدمه

برگشت‌پذیر اکسیژن و خاصیت کاتالیزوری، در شیف بازها به اثبات رسید [۳،۲].
مطالعات گسترده‌تر این نکته را آشکار ساخت که در متالوپروتئین‌ها یون‌های فلزی در مکان‌هایی از پروتئین، با تقارن پایین‌تر قرار دارند و خاصیت شیمیایی آنها در این مکان‌ها بوسیله اتم‌های دهنده متفاوت بر روی زنجیر پروتئین اصلاح می‌شود [۴]. به این ترتیب طراحی و سنتز شیف بازهایی آغاز

بیش از یک قرن است که از انتشار اولین گزارش در مورد شیف بازها می‌گذرد [۱]. در طول این مدت انواع ترکیب‌های نسبتاً پایدار از شیف بازهای فلزات واسطه و غیر واسطه سنتز و از دیدگاه‌های متفاوت مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.
شاید بتوان گفت که توجه ویژه به این ترکیبات از زمانی آغاز شد که، ویژگی‌های مهم متالوپورفیرین‌ها مانند جذب

برخی از اترهای تاجی در فرآیندهای جداسازی غشایی، سنسورهای شیمیایی فیبرهای نوری و کاتالیز انتقال فاز نقش مهمی را ایفا می‌نمایند [۷]. علاوه بر این، با توجه به شناسایی خواص کمپلکس دهی پلی اترهای ماکروسیکلی با کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی و ملکول‌های آلی بدون بار، تلاش فراوانی در حوضه پلی اترهای ماکروسیکلی انجام گرفته است. اترهای تاجی دارای لیگاندهای شیف باز سالیسیلیک پایه‌ای برای طبقه وسیعی از لیگاندهای شلاته کننده که در شیمی کئوردیناسیون عناصر واسطه استفاده وسیعی را دارا می‌باشند، فراهم می‌آورند [۸]. از سوی دیگر، تنوع واکنش‌های کاتیون‌های سخت با مراکز فلزات واسطه، بررسی خواص ردوکس و الکترونی این کمپلکس‌ها و یون‌های فلزات واسطه می‌تواند به صورتی نامحدود برای ساخت سنسورهای (الکتروشیمیایی و الکترونیکی) برای یون‌های فلزات قلیایی، قلیایی خاکی و لاتانیدها به کار گرفته شود. مشتقات جدید شیف باز اترهای تاجی با تراکم ۴-فرمیل بنزو-۱۵-کراون-۵ یا ۴-فرمیل-۵-هیدروکسی بنزو-۱۵-کراون-۵ با ۱،۲-بیس (۲-آمینوفنوکسی) اتان ساخته شده اند. [۹]

شد که در آنها فلز مرکزی، محیطی شبیه متالوپروتین‌ها را احساس کند.

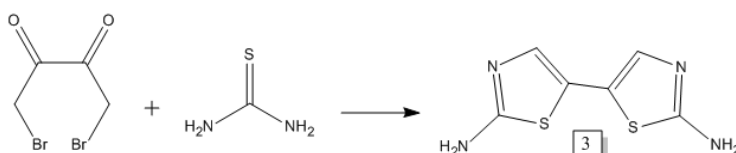
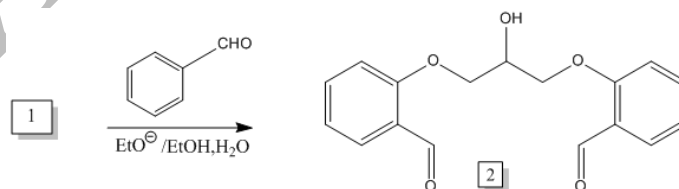
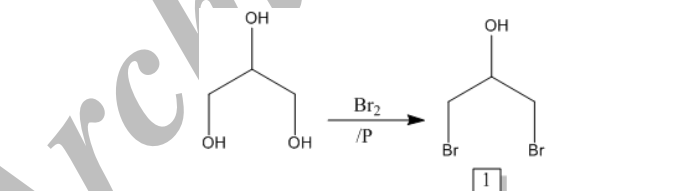
به خاطر اینکه به راحتی می‌توان استخلاف‌های با ماهیت مختلف را بر روی لیگاندهای شیف باز جایگزین کرد، مطالعات سیستماتیک بر روی آنها آسان و امکان پذیر است.

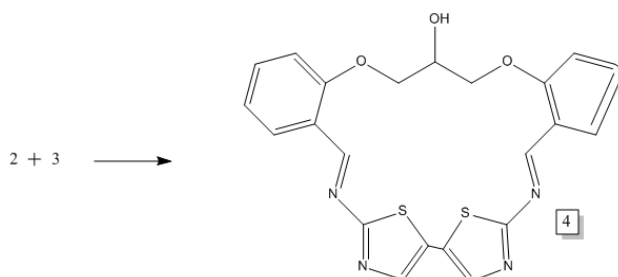
شیف بازهای مشتق N-متیل و N-استیل ایساتین با آریل آمین‌هایی متفاوت برای درمان بیماری صرع سنتز و بررسی شده اند. [۵].

شیف بازهای آنیلین p-استخلاف دار و کمپلکسهای آنها دارای استفاده‌های متنوع زیستی، درمانی، و تجزیه ای می‌باشند. بررسی‌های اولیه بر روی برخی داروها افزایش فعالیت آنها را هنگامی که بجای حالت آلی ساده به صورت شلاته‌های فلزی تجویز شدند را نشان داد [۶].

لیگاندهای ماکروسیکلی، لیگاندهایی هستند که در آنها اتم‌های دهنده در حلقه قرار گرفته اند. مثال‌های مشهور این لیگاندها پورفرین‌ها که در موقعیت‌های فعال پروتئین‌های هموگلوبین قرار دارند و فتالوسیانین‌ها می‌باشند.

۲- واکنش‌های انجام یافته





۳- بخش تجربی
۳-۱- عمومی
طیف ^1H -NMR بوسیله دستگاه Bruker Avance 300 در 300MHz , 75 MHz ثبت شده اند. جابجایی‌های شیمیایی (ppm) به کمک حلال‌های دوتره CDCl_3 ، DMSO-d_6 و رفرنس گذاری شدند. تمام مواد شیمیایی و حلال‌ها از مارک Merck خریداری شده و بدون خلوص سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند.

۳-۲- تهیه ۱-۳ دی برومو-۲-پروپانول (۱)
گلیسرول (160 gr, 1.74 mol) به همراه فسفر قرمز (20 gr) درون بالن ریخته شد و برم (280 gr, 1.75 mol) بوسیله قیف افزایش برم در مدت ۲ ساعت اضافه شد. کل مخلوط به مدت یک شبانه روز همزده شد و سپس به مدت ۲ ساعت در حمام آبگرم قرار داده شد. تقطیر تحت خلا انجام گرفت و به ماده تقطیر شده سدیم بیکربنات اضافه گردید، نمک‌های معدنی صاف شده و فاز آلی بوجود آمده مجدداً تحت خلا تقطیر جز به جز گردید تا محصول بی‌رنگ با بوی زننده به میزان 200 gr (۵۲٪) بدست آید.

۳-۳- تهیه ۲-۳-۲-۲-فرمیل فنوکسی (۲) هیدروکسی پروپوکسی [بنزالدئید (۲)]
این ماده به کمک روش لندوی و آرمسترانگ با تغییرات جزئی سنتز شد. هیدروکسید سدیم (8 gr, 0.2 mol) در 400 ml آب حل شده به محلولی از سالیسیل آلدئید (24.45

در 0.2 mol, 20 ml اتانول افزوده شد. مخلوط گرم شد و سپس ۱-۳ دی برومو-۲-پروپانول (21.79 gr, 0.1 mol) اضافه شد. برای بدست آوردن یک مخلوط همگن به اندازه کافی اتانول اضافه شد (در حدود 250 ml). مخلوط به مدت ۷۰ ساعت تحت اتمسفر نیتروژن رفلکس شد، سپس به دمای 0°C رسانده شده و رسوب کرمی رنگ صاف شد. محصول ناخالص به کمک اتانول/آب 1:2 نوبلورده شد و در آون در دمای 50°C خشک شد. (راندمان ۳۸٪، 11.45gr، mp= 114)

H-NMR (CDCl_3 , ppm): 3.81 (s,1H), 4.32 (d,4H), 4.53 (m,1H), 7.10 (q,4H), 7.55 (t,2H), 7.81 (d,2H), 10.41 (s,2H)

۳-۴- تهیه ۲-۲-۲-دی آمینو-۴-وی تiazول (۳) (DABTz)

این ماده به روش Erlenmeyer ساخته شد. ۱-۴ دی بروموبوتان-۲-دی‌ان (8.8 gr, 0.036 mol) و تیواوره (5.48 gr, 0.072 mol) در دمای 80°C و به مدت ۱۰ ساعت در اتانول مطلق (125 ml) رفلکس شد. محلول بدست آمده در 200 ml آب داغ ریخته شده و سپس HCl قطره قطره اضافه شد تا محلول شفاف به دست آمد. سپس محلول رقیق NaOH اضافه شد تا رسوب تشکیل شود. رسوب بدست آمده به کمک مخلوط آب/اتانول ۱:۱ نوبلورده شد. کریستال‌های زرد بدست آمده در آون در دمای 50°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. (راندمان ۷۰٪ و ۴.۹ gr)

۳-۵- سنتز ۱-۳ بیس (۲)-(E)-(5-هوی تiazول) متیل(فنوکسی) پروپان-۲-ال (۴)

ماده ۲ (۰,۳ gr و ۱mmol) و DABTz (۰,۲ gr و ۱mmol) در ۱۰۰ml استیک اسید یخی حل شد و HNO_3 بوسیله سرنگ شیشه ای قطره قطره افزوده شد تا رنگ مخلوط قهوه‌ای رنگ شود (در حدود ۴ قطره) مخلوط رفلاکس شد. بعد از ۳ الی ۴ ساعت رسوب سبز رنگ صاف شد و چندین بار با آب شستشو داده شد و سپس در NaHCO_3 اشباع ریخته شده و در طی شب همزده شد. مجددا صاف شده و با متانول شستشو داده شد. (راندمان ۵۰٪ و ۰,۲۳ gr)

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 3423, 1598, 1522, 1237, 754

H-NMR (DMSO- d_6 , ppm): 3.60(s,1H), 4.42(d,4H), 4.61(m,1H), 7.12(q,4H), 7.40(s,2H), 7.60(t,2H), 7.78(d,2H), 8.54(s,2H)

منابع

- [1] Schiff, H.; Ann. Suppl. 1864, 30, 343.
 [2] Jones, R.D.; Summeville, D. A.; Basolo, F. Chem. Rev. 1979, 79, 139.
 [3] Wohrle, D.; Buttner, P. Polymer Bull. 1985, 13, 57.
 [4] Elder, R. C.; Blubaugh, E. A.; Heineman, R. W. R.; Burke, P. Y.; Mc milln, D. R. Inorg. Chem. 1983, 22, 2777.
 [۵] Dimmock, J. R.; Baker, G. B. Epilepsia. 1994, 35, 648.
 [۶] Stephenson T. A. J. Chem. Soc. 1970, A 889.
 [۷] Kudo, Y.; Usami, J.; Katsuta, S.; Takeda, Y. Talanta 2003, 59, 1213.
 [۸] Casellato, U.; Tamburini, S.; Tomasin, P.; vigato, P. A. Inorg. Chim. Acta 2002, 341, 118.
 [۹] Beer, P. D. Adv. Inorg. Chem. 1992, 39, 79.