

سنتز مشتقات زنجیر باز $N-2-3$ آمینو و نیل آمینو آلیلیدن اتن- $1,2$ -دی آمین با استفاده

از نمک‌های وینامیدینیوم

عبدالمحمد مهران پور* و فاطمه کشاورز

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه خلیج فارس، بوشهر ۷۵۱۶۹، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۱۰

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۹/۳۰

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۸/۰۴

چکیده

امروزه سنتز مشتقات آمینو آلیلیدین بسیار مورد توجه محققین شیمی آلی می باشد چراکه این نوع ترکیبات با توجه به ساختار منحصر بفردی که دارند و به دلیل همچنین توانایی در تشکیل کمپلکس های فلزی حاوی مس (II)، نیکل (II) و کبالت (III)، دارای کاربردهای بسیاری در مطالعات الکتروشیمیایی، بیولوژیکی و دارویی می باشد. این ترکیبات به عنوان کاتالیست و پیش ساز پلی مرهای هادی الکتروسیسته نیز می توانند مورد استفاده قرار گیرند. در این پروژه تحقیقاتی از واکنش بین نمکهای وینامیدینیوم با $2,3$ -دی آمینو مالتونیتریل در حلال متانول مشتقات زنجیر باز $N-2-3$ آمینو و نیل آمینو آلیلیدن اتن- $1,2$ -دی آمین سنتز شده اند.

واژگان کلیدی: آمینو آلیلیدن، آمینو نیل و نمک‌های وینامیدینیوم

۱- مقدمه

از دیرباز آمونیاک و آمین‌ها لیگاندهای مهمی در شیمی کوئوردیناسیون بوده‌اند. آمین‌ها و سایر ترکیبات حاوی نیتروژن از جمله فراوان ترین مولکول‌های آلی هستند [۱] و به عنوان اجزای آمینواسیدها، پپتیدها، پروتئین‌ها و آلكالوئیدها در بیوشیمی حائز اهمیت می‌باشند. بسیاری از آنها مانند فرستنده‌های عصبی، فعالیت فیزیولوژیکی قوی دارند. همچنین ترکیب‌های دیگری از آنها به عنوان ضد تورم، بیهوش کننده، آرامش بخش (مسکن) و محرک کاربرد دارویی دارند [۲]. تحقیقاتی که بر روی این لیگاندها انجام گرفته، مشخص شده که لیگاندهای کی لیت آمین‌ها دارای پایداری به مراتب بیشتری نسبت به لیگاندهای تک دندانه می‌باشند. به ویژه وقتی که لیگاند پلی آزا به صورت بزرگ حلقه باشد، پایداری آن بسیار بالا می‌رود [۳-۴].

بنابراین سنتز مشتقات جدید زنجیر باز $N-2,3$ آمینو و نیل آمینو آلیلیدن اتن- $1,2$ -دی آمین به دلیل استفاده از آنها در مطالعات ذکر شده حائز اهمیت می باشد [۵].

در این تحقیقات از نمک‌های وینامیدینیوم استفاده می‌شود که این نمک‌ها اولین بار توسط آرنولد از واکنش بین اسیدهای کربوکسیلیک که در موقعیت آلفا کربونیل دارای ۲ اتم هیدروژن هستند با واکنشگر ویلزمایر سنتز شد [۶]. هدف ما در این پروژه سنتز مشتقات زنجیر باز $N-2,3$ آمینو وینیل آمینو آلیلیدن اتن-۱ و ۲-دی آمین می‌باشد. به این منظور واکنش بین ۲,۳-دی آمینو مالئونیتریل و مشتقات مختلف نمک‌های وینامیدینیوم در حلال متانول و پرکلریک اسید دنبال خواهد شد.

۲- مواد و روشها

۱-۲- مواد شیمیایی و دستگاهها

تمامی مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک^۱، سیگما آلدریج^۲ و فلوکا^۳ خریداری شده و بدون خالص‌سازی مجدد مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

به منظور بررسی پیشرفت واکنش از روش کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) در 256 nm و با استفاده از صفحات TLC-Card silica gel استفاده شده است. دمای ذوب محصولات سنتز شده با دستگاه نقطه‌ی ذوب ترموساینتیفیک ۹۱۰۰ اندازه‌گیری شده است. طیف IR توسط دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز شیمادزو مدل 8300s و با استفاده از قرص پتاسیم برمید گزارش شده است. همچنین طیف‌های $^1\text{H NMR}$ توسط دستگاه اسپکترواسپین بروکر با قدرت ۲۵۰ و ۴۰۰ مگاهرتز و طیف‌های $^{13}\text{C NMR}$ با دستگاه اسپکترواسپین بروکر با قدرت ۶۲/۹ و ۱۰۰ مگاهرتز با استفاده از تترا متیل سیلان به عنوان استاندارد داخلی به دست آمده است.

۱-۲-۲- روش کار نمونه سنتز ۱-۱- (۲- آمینو-۱,۲-دی سیانو وینیل آمینو) -۳-۲- آمینو-۱,۲-دی سیانو- وینیل آیمینو پروپنیل - کینولینیوم - (پرکلرات) (۱)

۱ میلی‌مول (۰/۴۵ گرم) از ۱,۱,۵,۵- تترا متیل - ۳- (۱- کینولینیوم) - ۳,۵- دی آزا پنتا دی نیوم - بیس (پرکلرات) در ۱۰ میلی لیتر متانول، مقدار ۱ میلی لیتر پرکلریک اسید اضافه شد و مخلوط تحت بازروان قرار گرفت. سپس محلولی حاوی ۲ میلی مول (۰/۲۱۶ گرم) از ۲,۳-دی آمینو مالئونیتریل در ۳ میلی لیتر متانول به مخلوط واکنش اضافه گردید. پیشرفت واکنش با TLC دنبال شد (حلال تانک TLC اتیل استات و n -هگزان به نسبت ۱:۲). پس از ۴۸ ساعت بازروانی ۳۰ میلی لیتر آب مقطر به مخلوط واکنش اضافه شد. رسوب حاصل جدا شده و با دی اتیل اتر شستشو داده شد. پس از خشک شدن بار دیگر با آب مقطر گرم شستشو داده شد و ترکیب حاصل جهت خشک شدن در آون تحت خلا و دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد.

¹ Merck

² Sigma-Aldrich

³ Fluka

ترکیب ۱-۱]-(۲-آمینو-۱،۲-دی‌سیانووینیل‌آمینو)-۲-۳-آمینو-۱،۲-دی‌سیانووینیل]ایمینوپروپنیل-کینولینوم-(پرکلرات) حاصله دارای رنگ سیاه (بازده ۷۹٪) و نقطه ذوب بالای ۲۵۰ درجه سانتیگراد می باشد

۲-۲-۲- روش عمومی برای سنتز مشتقات زنجیر باز N -۲،۳-آمینووینیل‌آمینوآلیلیدن‌اتن-۱،۲-دی‌آمین پرکلرات (۴-۱)

۱ میلی‌مول از نمک وینامیدینیوم را در ۱۰ میلی‌لیتر متانول حل کرده و ۱ میلی‌لیتر پرکلریک اسید یا N -اتیل‌دی‌ایزوپروپیل-آمین به مخلوط واکنش اضافه شد و در دمای ۸۰ درجه تحت بازروان قرار گرفت. سپس مقدار ۲ میلی‌مول از ترکیب ۳و۲-دی-آمینو مالئونیتریل که در ۳ میلی‌لیتر متانول حل شده به مخلوط واکنش اضافه شد و پیشرفت واکنش با TLC دنبال شد (حلال تانک TLC اتیل‌استات و n -هگزان به نسبت ۱:۲). پس از ۴۸ ساعت مقدار ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط واکنش اضافه نموده و رسوب حاصل را جدا کرده و خالص شد.

۲-۲-۳- روش کار نمونه سنتز ۱-۱]-(۲-آمینو-۱،۲-دی‌سیانووینیل‌آمینو)-۲-۳-آمینو-۱،۲-دی‌سیانووینیل]ایمینوپروپنیل-کینولینوم-نیکل (II) (پرکلرات) (۵)

به مقدار ۱ میلی‌مول (۰/۴۵ g) از ۱،۱،۵،۵-تترامتیل-۳- [۱-کینولینوم]-۳،۵-دی‌آزا پنتا‌دی‌انیوم-بیس (پرکلرات) در ۱۰ میلی‌لیتر متانول، مقدار ۱ میلی‌لیتر پرکلریک اسید اضافه شد و مخلوط تحت بازروانی قرار گرفت. سپس محلولی حاوی ۲ میلی‌مول (۰/۲۱۶ g) از ۳و۲-دی‌آمینو مالئونیتریل و ۴ میلی‌مول (۱ گرم) نیکل‌استات در ۴ میلی‌لیتر متانول به مخلوط واکنش اضافه شد و پیشرفت واکنش با TLC دنبال شد (حلال تانک TLC اتیل‌استات و n -هگزان به نسبت ۴:۵). پس از ۴۰ ساعت رفلاکس ۲۰ میلی‌لیتر اتیل‌استات به مخلوط واکنش اضافه شد و رسوب حاصل جدا گردید و با دی‌اتیل اتر شستشو داده شد. پس از خشک شدن بار دیگر با آب مقطر گرم شستشو داده شد و ترکیب حاصل جهت خشک شدن در آون تحت خلا و دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد.

ترکیب ۱-۱]-(۲-آمینو-۱،۲-دی‌سیانووینیل‌آمینو)-۲-۳-آمینو-۱،۲-دی‌سیانووینیل]ایمینوپروپنیل-کینولینوم-نیکل (II) (پرکلرات) حاصله دارای رنگ سیاه (بازده ۹۱٪) و نقطه ذوب بالای ۲۵۰ درجه سانتیگراد می باشد (جدول ۲).

۲-۲-۴- تهیه مشتقات زنجیر باز N -۲،۳-آمینووینیل‌آمینوآلیلیدن‌اتن-۱،۲-دی‌آمین نیکل (II) (پرکلرات) (۵-۸) مقدار ۱ میلی‌مول از نمک وینامیدینیوم در ۱۰ میلی‌لیتر متانول حل شده سپس ۱ میلی‌لیتر پرکلریک اسید به مخلوط واکنش اضافه نموده و بازروانی شد. مقدار ۴ میلی‌مول نیکل‌استات و ۲ میلی‌مول از ترکیب ۳و۲-دی‌آمینو مالئونیتریل که در ۴ میلی‌لیتر متانول حل شده به مخلوط واکنش اضافه شد و پیشرفت واکنش با TLC دنبال شد (حلال تانک TLC اتیل-

استات و n -هگزان به نسبت ۵:۴). پس از ۴۰ ساعت مقدار ۲۰ میلی لیتر اتیل استات به مخلوط واکنش اضافه نموده و رسوب حاصل جداسازی و خالص شد. (جدول ۲)

۳-۲- داده های طیفی محصولات به دست آمده

جدول ۱، ردیف ۱

۱-۱- (۲-آمینو-۱،۲-دی سیانو وینیل آمینو) -۳-۲-آمینو-۱ و ۲-دی سیانو وینیل آیمینو پروپنیل -کینولینیم- (پرکلرات)

Black Powder; m.p. > 250 °C; IR, ν_{\max} (KBr): 3422, 2257, 2250, 1654, 1087 cm^{-1} ; UV-Vis (λ_{\max} , nm, DMSO): 313; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 7.60 (s, 4H, NH_2), 7.62-8.04 (m, 3H), 8.21-9.40 (m, 7H), ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO), δ 111.3, 112.8, 119.9, 123.0, 123.1, 12 7.3, 127.6, 128.2, 134.6, 146.6, 156.7, 147.4, 152.1 ppm.

جدول ۱، ردیف ۲

۱-۱- (۲-آمینو-۱،۲-دی سیانو وینیل آمینو) -۳-۲-آمینو-۱،۲-دی سیانو وینیل آیمینو پروپنیل -پیریدینیم- (پرکلرات)

Black Powder; m.p. > 250°C; IR, ν_{\max} (KBr): 3400, 2360, 2359, 1652, 1090 cm^{-1} ; UV-Vis (λ_{\max} , nm, DMSO): 379; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 7.21 (s, 4H, NH_2), 7.24-7.77 (m, 3H), 8.00-9.47 (m, 5H) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO), δ 111.3, 112.8, 119.9, 123.0, 127.4, 127.5, 145.6, 145.7, 147.4.

جدول ۱، ردیف ۳

۱-۱- (۲-آمینو-۱،۲-دی سیانو وینیل آمینو) -۳-۲-آمینو-۱،۲-دی سیانو وینیل آیمینو پروپنیل -۴-ترت-بوتیل-پیریدینیم-

(پرکلرات)

Black Powder; m.p. > 250°C; IR, ν_{\max} (KBr): 3446, 2370, 2369, 1627, 1122 cm^{-1} ; UV-Vis (λ_{\max} , nm, DMSO): 346; ^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6), δ (ppm): 2.45 (s, 9H, CH_3), 7.97 (s, 4H, NH_2), 8.302 (s, 3H, NH, $\text{HC}=\text{C}$, $\text{HC}=\text{N}$), 9.02 (s, 4H, $\text{H}_{\text{Pyridine}}$); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 100 MHz) δ (ppm): 29.30, 36.93, 106.66, 118.23, 118.29, 125.53, 148.27, 148.46, 148.62, 157.41, 157.5.

جدول ۱، ردیف ۴

۱-۱- (۲-آمینو-۱،۲-دی سیانو وینیل آمینو) -۳-۲-آمینو-۱،۲-دی سیانو وینیل آیمینو پروپنیل -۳ و ۵-دی متیل پیریدینیم-

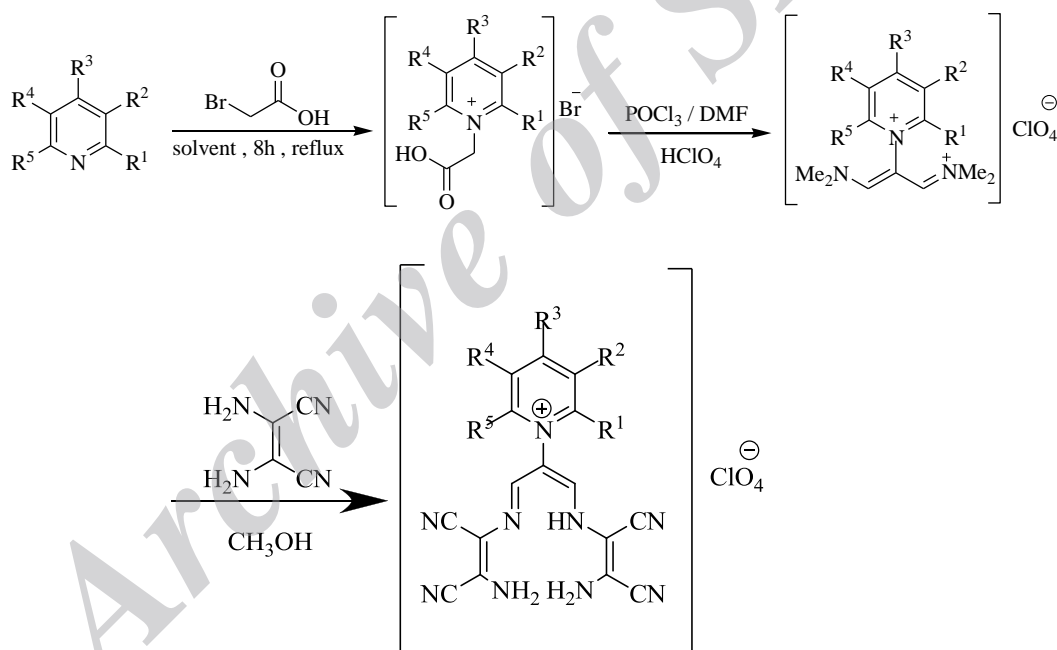
(پرکلرات)

Black Powder; m.p. > 250°C; IR, ν_{\max} (KBr): 3433, 2200, 1623, 1090 cm^{-1} ; UV-Vis (λ_{\max} , nm, DMSO): 267; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ 3.23 (s, 6H, CH_3), 7.73-7 (s, 4H, NH), 1.59-1.62 (m, 2H), 4.13 (t, 2H, $J = 6.8$ Hz), 6.36 (d, 1H, $J = 16.0$ Hz), 7.28-7.31 (m, NH_2), 8.32-8.62 (m, 3H), 9.24-

9.29 (m, 3H) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO), δ 19.3, 110.5, 115.1, 126.48, 127.1, 139.4, 144.6, 148.8, 153.5, 154.8 ppm.

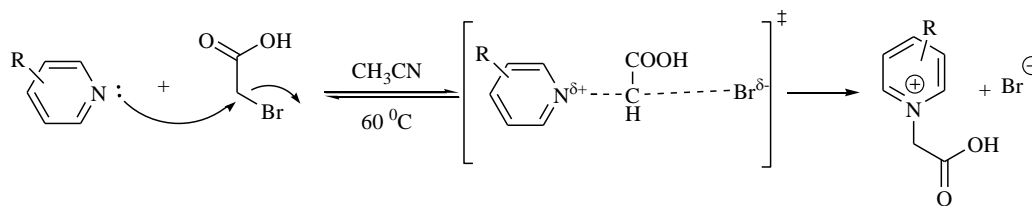
۳- نتایج

سنتز مشتقات زنجیر باز N -۲،۳-آمینو وینیل آمینو آلیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین (پرکلرات) طی سه مرحله انجام گرفته است. در مرحله اول از واکنش جایگزینی نوکلئوفیلی بین ترکیبات هتروسیکل پیریدینی (۵،۳-دی متیل پیریدین یا پیریدین یا کینولین یا ترشيو بوتیل پیریدین) و برمواستیک اسید، گروه عاملی کربوکسی متیل بر روی ترکیبات هتروسیکل قرار گرفته [۷-۸] و در مرحله دوم با استفاده از واکنش ویلز مایر نمک‌های وینامیدینیوم (تری متینیوم) مربوطه سنتز شده است [۹ و ۱۰]. طی مرحله آخر افزایش ۲،۳-دی آمینو مالونیتریل به مخلوط واکنش ترکیبات زنجیر باز N -۲،۳-آمینو وینیل آمینو آلیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین را به دست می دهد (شکل ۱).



شکل ۱- سنتز مشتقات زنجیر باز N -۲،۳-آمینو وینیل آمینو آلیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین

سنتز نمک‌های N -هترو آریل استیک اسید توسط آلکیلاسیون ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن دار پیریدین، ۵،۳-دی-متیل پیریدین، کینولین و ۴-ترشيو بوتیل پیریدین با برمواستیک اسید در استونیتریل به عنوان حلال طی یک واکنش استخلافی نوکلئوفیلی $\text{S}_{\text{N}}2$ صورت می گیرد [۱۱-۱۳]. طی این واکنش نیتروژن ترکیب هتروسیکلی به عنوان نوکلئوفیل به جزء متیلنی در برمواستیک اسید به عنوان الکتروفیل و دارای یک گروه ترک کننده خوب حمله می کند. مکانیسم این مرحله در (شکل ۲) آمده است.

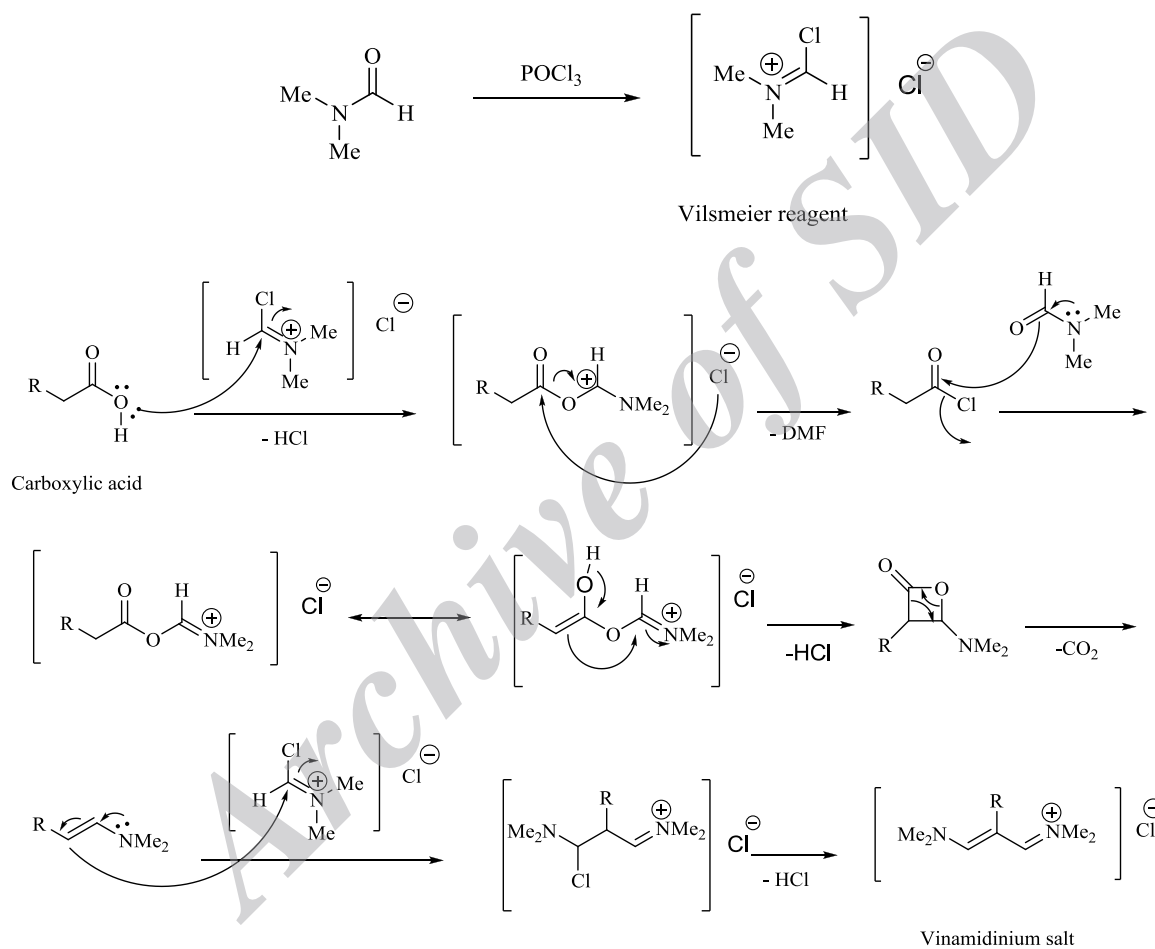


R = 3,5- Dimethyl , 4- tert Buthyl, quinoline, iso quinoline

شکل ۲- مکانیسم واکنش تهیه نمکهای N- هتروآریل استیک اسیدها

در مرحله دوم، نمکهای N-هتروآریل استیک اسید، تحت شرایط واکنش ویلزمایر-هک-آرنولد^۱ به نمکهای تری متینیوم

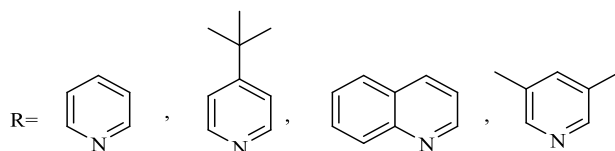
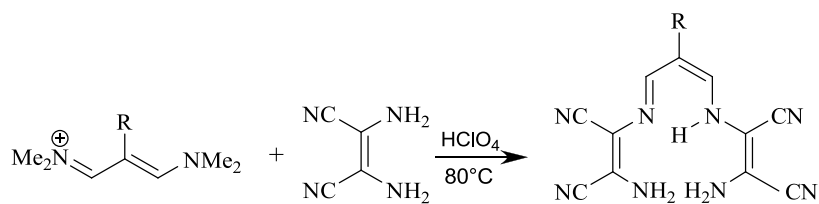
(نمکهای وینامیدینیوم) با مکانیسمی که در (شکل ۳) آورده شده است، تبدیل می شوند [۱۴].



شکل ۳- مکانیسم سنتز نمکهای وینامیدینیوم

ترکیبات زنجیر باز N -۲،۳-آمینو نیل آمینو آلکیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین پركلرات، محصول واکنش بین نمکهای وینامیدینیوم

و ۲،۳-دی آمینو مالون نیتریل در حلال متانول در حضور پركلریک اسید می باشند [۱۵] (شکل ۴).



شکل ۴- سنتز مشتقات زنجیر باز N -۲,۴-آمینو و نیل آمینو آلکیلیدن اتن-۱,۲-دی آمین

برای این ترکیبات حلالهای دیگر مانند استونیتریل و N,N -دی متیل فرم آمید نیز بکار برده شد. اما سرعت واکنش در حلال استونیتریل بسیار پایین بود و جداسازی حلال N,N -دی متیل فرم آمید هم از واکنش مشکل بود. در نتیجه از متانول بدلیل قطبیت بالای آن استفاده شد. ترکیبات موجود در جدول ۱ در محیط اسیدی با شرایط کاملا یکسان از نظر دما و زمان بدست آمده اند.

جدول ۱: سنتز مشتقات زنجیر باز *N*-۲،۳-آمینو و نیل آمینو آلیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین

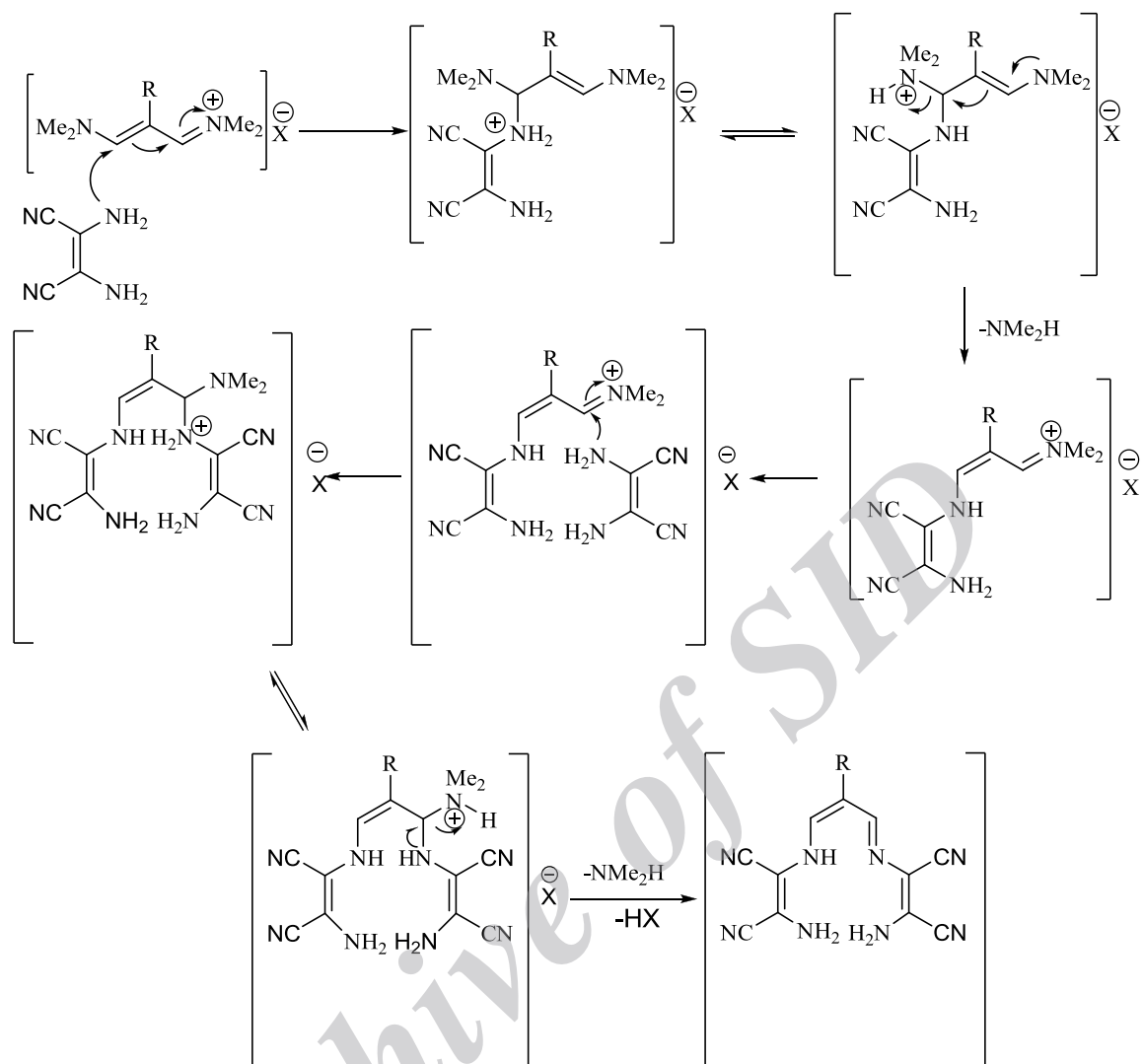
ردیف	بازده (%) ^۱	محصول	ردیف	بازده (%) ^۱	محصول ^۲
۱	۷۹		۳	۸۱	
۲	۶۲		۴	۷۶	

^۱ بازده واکنش مربوط به محصولات خالص سازی شده می باشد.

^۲ زمان واکنش همه محصولات پس از ۴۸ ساعت جدا سازی شده اند

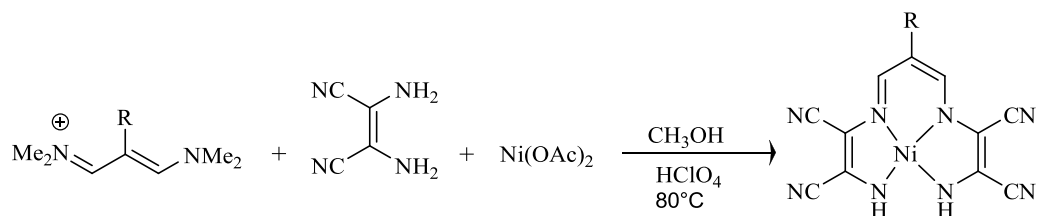
مکانیسم پیشنهادی برای تهیه مشتقات زنجیر باز *N*-۲،۳-آمینو و نیل آمینو آلیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین در (شکل ۵) آورده شده است.

تا کنون روش معمول گزارش شده برای سنتز کمپلکس تترازا [۱۴] آنولن ها استفاده از فلزات واسطه و ایجاد کمپلکس بین دی آمین با فلز و سپس واکنش با ترکیبات ۱-۳-دی کربونیل بوده است [۱۶-۱۹]. در این تحقیق ما از نمک های تری-متینیم (وینامیدینیوم) به جای ترکیبات ۱-۳-دی کربونیل در حضور پرکلرات و حلال متانول بدون استفاده از فلزات واسطه موفق به سنتز مشتقات زنجیر باز *N*-۲ و ۳-آمینو و نیل آمینو آلیلیدن اتن-۱ و ۲-دی آمین شده ایم.



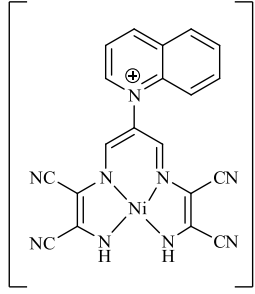
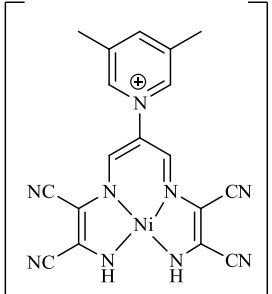
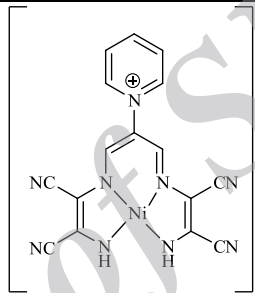
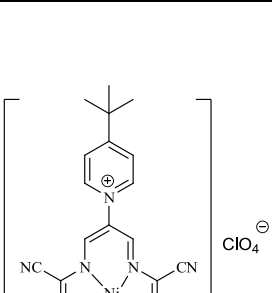
شکل ۵- مکانیزم پیشنهادی سنتز مشتقات زنجیر باز ۲،۳-*N* آمینو و نیل آمینو آلیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین

سنتز مشتقات زنجیر باز نیکل(II) ۲،۳-*N* آمینو و نیل آمینو آلیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین پرکلرات مطابق شکل ۶ و همچنین محصولات واکنش بین نمک‌های وینامیدینوم، ۲،۳-دی آمینومالونیتریل و نیکل استات در حلال متانول در حضور پرکلریک-اسید در جدول ۲ آورده شده است [۲۰-۲۱].



شکل ۶: سنتز مشتقات زنجیر باز نیکل(II) ۲،۳-*N* آمینو و نیل آمینو آلیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین پرکلرات

جدول ۲: محصولات زنجیر باز نیکل (II) N-۲-۳-آمینو و نیل آمینو آلیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین پرکلرات

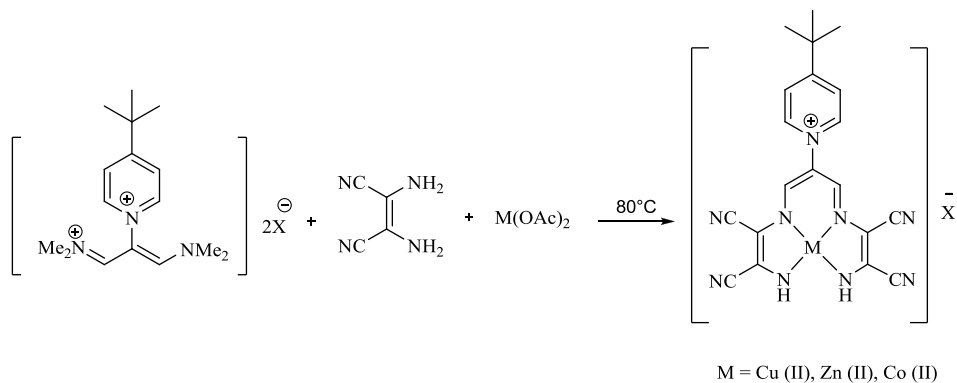
ردیف	بازده (%) ^۱	محصول ^۲	ردیف	بازده (%) ^۱	محصول ^۲
۵	۸۹		۷	۸۰	
۶	۸۰		۸	۹۱	

^۱ بازده واکنش مربوط به محصولات خالص سازی شده می باشد.

^۲ زمان واکنش همه محصولات پس از ۴۸ ساعت جدا سازی شده اند

شمای کلی سنتز مشتقات زنجیر باز مس (II)، روی (II)، کبالت (II) N-۲-۳-آمینو و نیل آمینو آلیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین پرکلرات در شکل ۷ آورده شده است.

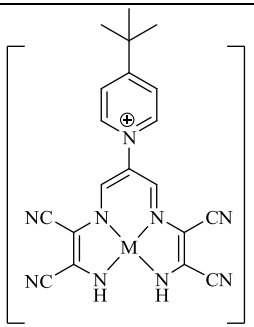
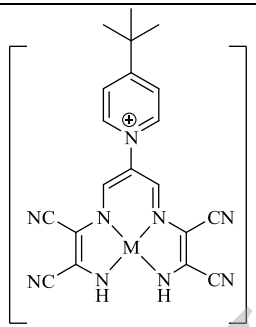
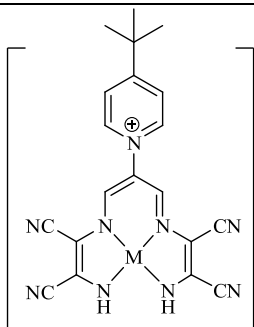
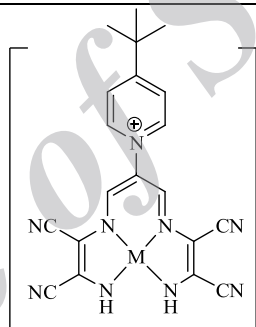
همانطور که در شکل ۷ مشاهده می شود این مشتقات از واکنش نمک های وینامیدینیوم، ۲ و ۳ دی آمینو مالونیتریل و استات فلزات مربوطه در حلال متانول در حضور پر کلریک اسید و در دمای ۸۰ درجه بدست می آیند.



شکل ۷: سنتز مشتقات زنجیر باز مس (II)، روی (II)، کبالت (II) N-۲-۳-آمینو و نیل آمینو آلیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین پرکلرات

جدول ۳ طول موج جذب ماکزیمم کمپلکسهای فلزی سنتز شده را نشان می دهد.

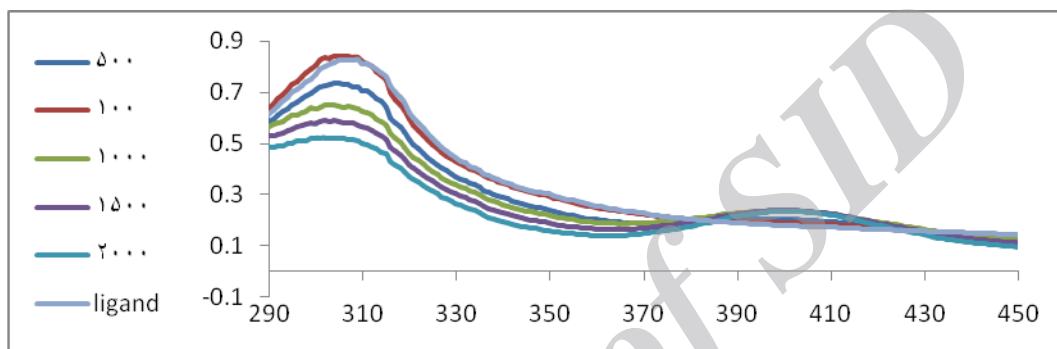
جدول ۳: مقایسه طول موج ماکزیمم کمپلکس های Cu, Ni, Zn, Co

محصول	λ_{max}	M	ردیف	محصول	λ_{max}	M	ردیف
	۲۶۷	Co(II)	۳		۲۷۴	Ni(II)	۱
	۲۶۷	Zn(II)	۴		۲۶۹	Cu(II)	۲

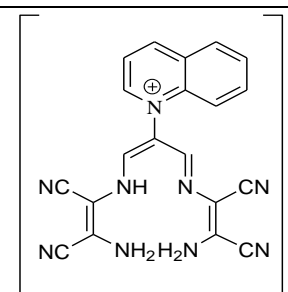
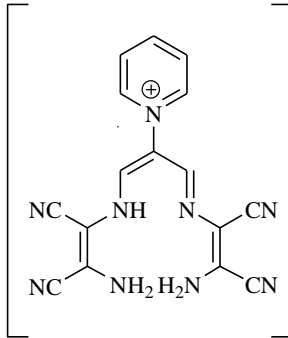
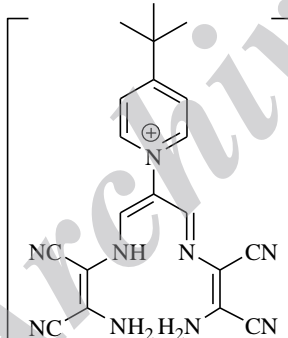
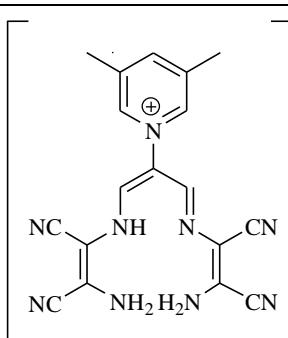
سنتز لیگاند ماکروسیکل زنجیر باز ۲،۳-N-آمینوونیل آمینوآلیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین در دو محیط اسیدی و بازی انجام گرفت. از نظر راندمان تفاوت چندانی وجود نداشت ولی واکنش در محیط اسیدی در زمان کوتاهتری انجام می گرفت. با بررسی طیف UV لیگاند در حضور و عدم حضور یون فلزی نیکل (II) مشاهده گردید که در ناحیه موجی ۳۰۶ دارای پیک جذبی قوی می باشد که مربوط به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ می باشد. با افزایش یون فلزی نیکل یک پیک جذبی جدید در ناحیه طول موجی ۳۸۲ همراه با یک نقطه ایزوبستیک هم جذب در نقطه Z که نشان دهنده تشکیل کمپلکس بین یون فلزی و لیگاند می باشد. این بررسی ها نشان می دهد که لیگاندهای سنتزی فوق برای تعیین یون های فلزی و همچنین پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی مربوط به کمپلکس های تشکیل شده قابل استفاده می باشد.

نتیجه این پروژه سنتز و شناسایی ۵ لیگاند ماکروسیکل زنجیر باز N -۲،۳ آمینو وینیل آمینو آلکیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین پرکلرات، ۴ لیگاند ماکروسیل زنجیر باز نیکل(II)- N (II)-۲،۳ آمینو وینیل آمینو آلکیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین پرکلرات و ۳ لیگاند ماکروسیل زنجیر باز با فلزات مس، روی، کبالت با استفاده از شرایط گرمایی در حلال متانول و با کمک حرارت می باشد. ویژگی این پروژه در دسترس بودن مواد اولیه، تک محصول بودن واکنش و سهولت خالص سازی محصولات اشاره کرد. به طور کلی این نتایج نشان دهنده کارایی بالای این روش سنتزی می باشد.

نمودار ۱: بررسی طیف UV لیگاند در حضور و عدم حضور یون فلزی نیکل (II)



جدول ۴: مقایسه سنتز لیگاند ماکروسیکل زنجیر باز ۲،۳-N آمینوونیل آمینوآلیلیدن اتن-۱،۲-دی آمین در دو محیط اسیدی و بازی

X ⁻	محصول	بازده (%)	Time(day)	ردیف
ClO ₄ [⊖]		۷۹	۲	۱
-N اتیل دی ایزو پروپیل آمین		۸۲	۶	۲
ClO ₄ [⊖]		۶۲	۲	۳
-N اتیل دی ایزو پروپیل آمین		۶۷	۶	۴
ClO ₄ [⊖]		۸۱	۲	۵
-N اتیل دی ایزو پروپیل آمین		۸۵	۶	۶
ClO ₄ [⊖]		۷۶	۲	۷
-N اتیل دی ایزو پروپیل آمین		۷۸		

			۶	۸
--	--	--	---	---

۴- نتیجه گیری

مزیت این روش تحقیقاتی نسبت به روش‌های بکار رفته در گذشته استفاده از نمک‌های وینامیدینیوم به عنوان ماده اولیه می‌باشد. گروه R این نمک‌ها می‌توانند با مشتق‌های مختلف جایگزین شود و در نتیجه می‌توانیم مشتقات متعدد و متنوعی را بدست بیاوریم.

تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه خلیج فارس صمیمانه تشکر می‌نمایند.

۵- منابع

- [1] T. L. Gilchrist, *Heterocyclic Chemistry*, Pitman Publishing LTD, (1985).
- [2] A. W. Czarnik, *Acc. Chem. Res.*, **29** (1996) 112.
- [3] A. P. Kozikowski, Reviews of several applications of heterocyclic compounds can be found in *Comprehensi Heterocyclic Chemistry*, Vol. **1**, ed. O. Meth-Cohn, Pergamon Press, Oxford, (1984).
- [4] J. M. Clough, C. R. A. Godfrey, *Chem. Ber.* (1995) 466.
- [5] (a) Lipshutz, B. H. *Chem. Rev.* **86** (1986) 795, (b) M. Shipman, *Contemp. Org. Synth.* **2** (1995), 1.
- [6] H. Josien, S. B. Ko, Bom, D. P. Curran, *Eur. J. Chem.* **4** (1998) 67.
- [7] (a) S. Takamatsu, Y. P. Kim, M. Hayashi, M. H. Hiraoka, M. Natori, K. Komiyama, S. J. Omura, *Antibiot. (Tokyo)* **49** (1996) 95. (b) S. Takamatsu, H. Hiraoka, Y. P. Kim, M. Hayashi, M. Natori, K. Komiyama, S. J. Omura, *Antibiot. (Tokyo)* **50** (1997) 878. (c) A. Fukami, Y. Taniguchi, T. Nakamura, M.C. Rho, K. Kawaguchi, M. Hayashi, K. Komiyama, S. J. Omura, *Antibiot. (Tokyo)* **52** (1999) 501.
- [8] (a) A. Kuschel, T. Anke, R. Velten, D. Klostermeyer, B. J. Konig, *Antibiot. (Tokyo)* **47** (1994) 733. (b) R. Velten, D. Klostermeyer, W. Steglich, B. Steffan, W. Steglich, A. Kuschel, T.J. Anke, *Antibiot. (Tokyo)* **47** (1994) 1017.
- [9] (a) E. J. Noga, G. T. Barthalmus, M. K. Mitchell, *Cell Biol. Int.* **10** (1986) 239. (b) P. N. Craig, In *Comprehensive Medicinal Chemistry*, ed. C. J. Drayton, Pergamon Press, New York, **8** (1991). (c) F. M. Awadallah, F. Muller, A. H. Lehmann, A. H. Abadi, *Bioorg. Med. Chem.* **15** (2007) 5811. (d) M.C. Bagley, T. Davis, M.C. Dix, M. J. Rokicki, D. Kipling, *Bioorg. Med. Chem. Lett* **17** (2007) 5107. (e) E. Conchon, F. Anizon, B. Aboab, Prudhomme, *M. J. Med. Chem.* **50** (2007) 4669.

- [10] Y. L. Chen, K. C. Fang, G. Y. Sheu, S. L. Hsu, C. C. J. Tzeng, *Med. Chem.* **44** (2001) 2374.
- [11] Z. Wang, R. Levy, D. G. Fernig, M. Brust, *Bioconjugate Chem.* **16** (2005) 497.
- [12] H. O. Kalinowski, S. Berger, "13C-NMR spektroskopie", ThiemeVorldg, New York, (1984).
- [13] A. M. Mehranpour, PhD Thesis, Marburg Lahn, (1992).
- [14] (a) J. T. Gupton, F.A. Hicks, S. Q. Smith, A. D. Main, S. D. Petrich, D. R. Wilkinson, *J. Org. Chem.* **56** (1991) 976, (b) G. J. Kim, J. H. Shin, *Catal. Lett.* **63** (1999) 83.
- [15] D. St. C. Black, M. J. Lane, *Aust. J. Chem.* **23** (1970) 2027.
- [16] E. L. Blin, D. H. Busch, *Inorg. Chem.* **78** (1968) 20.
- [17] E. Uhleman, M. Z. Plath, *J. Org. Chem.* **9** (1969) 234.
- [18] D. H. Busch, D. C. Jicha, M. C. Thompson, J. W. Wrathall, E. J. Blinn, *Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4642.
- [19] A. Bezaatpour, A. AdeliY., Mansoori, S. Zahri, M. Amiri, *J. Appl. Chem.* **6** (2011) 75.
- [20] A. M. Mehranpour, S. Hashemnia, E. Bashiri, *J. Synth. Commun.* **43** (2013) 1931.
- [21] F. Adams, Gompper, *Angew Chem.* **101** (1989) 1046, *Angew ChemInt Ed Engl* **8** (1989) 1043.

Archive of SID