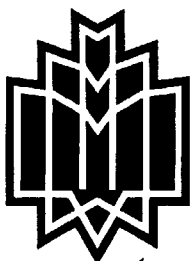




٥١١٥



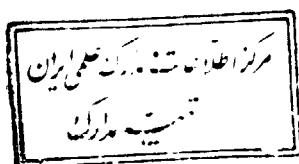
دانشگاه تربیت معلم

دانشگاه تربیت معلم

دانشکده شیمی

۱۳۷۹ / ۵ / ۲۵

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی



موضوع:

سنتز کمپلکسهای مس با لیگاندهای پیریدین ۲- (H) ۱ تایون

پیریدین‌ها - فسفین‌ها

استاد راهنما:

خانم دکتر کتابون مرجانی

۱۷۰۱۳

استاد مشاور:

آقای دکتر رحیم تدینی

دانشجو:

علی فرحزادی

خرداد ماه ۱۳۷۹

۳۰۱۱۵

تقدیم به:

مهربان‌ترین انسان‌ها، که دعای خیر آنها همیشه مشکل‌گشا
من باشد.

همسرم: که سختی دوران تحصیل را بر من هموار نموده و همیشه
مشوق و همراه من بوده است.

فرزندانم: فاطمه، مریم، زهرا، که فرصت تحصیل را به من دادند.

تقدیر و تشکر:

از همه کسانی که زحمات آموختن را از ابتدا، تا به امروز برای من
داشته‌اند. مخصوصاً خانم دکتر کتایون مرجانی که از زحمات و
راهنمایی‌های ارزنده ایشان در این پروژه بهره‌مند شده‌ام.

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
بخش نظری	
فصل اول: مقدمه‌ای بر کاتالیزگرهای بیومعدنی	
۱	۱- کاتالیزگرهای بیومعدنی
۴	۲-۱- گونه‌های مختلف لیگاند در بیولوژی
۴	۱-۲-۱- منظره عمومی کوئوردیناسیون
۵	۲-۲-۱- لیگاندهای معمولی که در سیستم‌های بیولوژیکی به فلزها متصل می‌شوند
۸	۳-۲-۱- هرده‌های سنتزی لیگاندها و کاتالیزگرها
۸	۳-۱- فعالیت فلزها و لیگاندها در بدن موجود زنده
۹	۱-۳-۱- نقش ساختمانی یون‌های فلزی
۹	۲-۳-۱- نقش کاتالیزگری یون‌های فلزی
۱۰	۳-۳-۱- سایر اعمال یون‌های فلزی در بدن موجود زنده
۱۱	۴-۱- کاربردهای شیمیایی بیومعدنی
فصل دوم: کاتالیزگرهای یکنواخت	
۱۳	۲- کاتالیزگرهای یکنواخت
۱۳	۱-۲- یون‌های فلزی در کاتالیزگرهای بیولوژیکی
۱۴	۲-۲- لیگاندهای بیولوژیکی

صفحه	عنوان
۱۵	۲-۳- کاتالیزگرهای کوئوردیناسیون شده در مقابل کاتالیزگرهای آلی فلزی
۱۷	۲-۴- نقش فلز.....
۲۰	۲-۵- مراحل اصلی در کاتالیزگرهای فلزهای واسطه
۲۲	۲-۶- قاعده ۱۸/۱۶ الکترون و غیر اشباع کوئوردیناسیونی

فصل سوم: مس و نقش کاتالیزگرهای آن

۲۵	۳-۱- عنصر مس
۲۶	۳-۲- ترکیب‌های مس
۲۶	۳-۲-۱- شیمی مس (۱) d^{10}
۲۶	۳-۳- خاصیت‌های کاتالیزگری ترکیبات مس
۲۷	۳-۲-۱- کمپلکس‌های مس (1)
۲۸	۳-۳-۲ شیمی مس (11) d^9
۲۸	۳-۴- پروتئین‌های مس دار: جانشینی برای آهن بیولوژیکی
۳۱	۳-۵- نوع ۱- مراکز مس «آبی»

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

۳۴	۴-۱- واکنش پیریدن - ۲ (1H) تایون با مس
۴۴	۴-۲- تهیه کمپلکس‌های بی پیریدین مس کاتالیزگر سیکلو پروپان‌ه کردن
۴۸	۴-۳- تهیه کمپلکس‌های آلیل و بنزیل مس

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	بخش تجربی
	فصل پنجم:
۵۲	تکنیک‌های نگهداری ترکیبات و مواد حساس به هوا
۵۴	دستگاه‌های مورد استفاده جهت بررسی کمپلکس‌های تهیه شده
۵۴	خشک کردن حلال‌ها
۵۵	طرز تهیه متان خشک
۵۵	طرز تهیه دی کلرومتان
۵۵	طرز تهیه اتر خشک
۵۶	تهیه کمپلکس $[\text{Cu}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{NH})_2\text{NO}_3]$
۵۷	تهیه کمپلکس $[\text{Cu}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{NH})_2(\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}_3)\text{NO}_3]$
۵۸	تهیه کمپلکس $[\text{Cu}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{NH})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}=\text{CH}_2)\text{NO}_3]$
۵۹	تهیه کمپلکس $[\text{Cu}(\text{SC}_5\text{H}_4\text{NH})_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{PPh}_2\text{Me})\text{NO}_3]$
۶۰	طرز تهیه ۱ و ۲- بیس (۲- پیریدین) ۱- تایوپروپان bpt =
۶۱	واکنش bpt با تترافلئورورات مس (11) هیدراته
۶۲	ضمائم
۷۴	فهرست مراجع

چکیده

کاتالیزورهای آلی فلزی علاوه بر نقش کم کننده انرژی فعالسازی، موجب نزدیک شدن واکنش دهنده‌ها و در نتیجه پیشرفت سریعتر واکنش می‌شوند. یک واکنشگر در اثر کوئوردیناسیون شدن به یک فلز واسطه برای انجام واکنش فعال می‌شود (مانند هیدروژنه شدن الکن‌ها) و بالاخره کوئوردیناسیون شدن یک سوبسترای آلی به فلز واسطه باعث آسانتر شدن یک حمله هسته دوستی می‌شود. به عنوان مثال: کاتالیزگر $PbCl_2$ ، اکسایش اتیلن به استالدهید را سرعت می‌بخشد.

نیترات مس با لیگاند SC_5H_4NH تولید کمپلکس $[Cu(SC_5H_4NH)_2NO_3]$ (۸) را می‌نماید که در این پروژه از آن به عنوان ماده اولیه در ساختن کمپلکس‌های دیگر استفاده شد. واکنش (۸) با لیگاندهای اتیل پیریدین، وینیل پیریدینها و... تولید کمپلکسهای جدید با آرایش هندسی چهار وجهی می‌نماید. این کمپلکس‌های مدل، از نظر فضای کوئوردیناسیون اطراف یون فلزی مشابه مراکز مس بیولوژیکی به ویژه مس آبی در آنزیم‌های مس می‌باشد که دارای اثر کاتالیزگری هستند.

بخش نظری

فصل اول

مقدمه‌ای بر کاتالیزگرهای بیومعدنی

۱- کاتالیزگرهای بیومعدنی

تاریخچه

در زمینه‌های رشد و متابولیسم [۱] یون‌های فلزی نقش اساسی را در سیستم‌های زنده ایفا می‌کنند. در حقیقت، نقش آهن به عنوان یک فلز اصلی از قرن هیجدهم به خوبی شناخته شده است. ولی نقش سایر عناصرها، مانند کبالت، مس، منگنز و روی تنها بیش از نیم قرن است که مشخص شده است. همچنین از مدت‌ها قبل روشن شده است که غلظت زیاد این عناصرها در بدن موجودات زنده بسیار خطر آفرین بوده و این عناصرها، تنها در یک محدوده باریکی از غلظت بی خطر هستند. با وجودی که تعداد زیادی از عناصرهای جدول تناوبی، برای زندگی پرفایده و ضروری تشخیص داده شده‌اند ولی فهم عمل ملکولی این عناصرها و مکانیسم آنها به خوبی معین نشده است [۱ و ۲].

تعداد زیادی از عناصرهای غیر ضروری جدول تناوبی نیز بر کیفیت زندگی تأثیر می‌گذارند، مثلاً یا بصورت آلوده کننده‌های سمی و یا به عنوان دارو برای التیام بیماری‌های خاص. مثال‌هایی از این نوع عناصرها، در کتاب‌ها آورده شده است. ولی جزئیات عمل آنها بر روی سطح ملکول بسیار کم فهمیده و مشخص شده است. امروزه شاخه شیمی بیومعدنی سعی در درک جاذبه‌های همه این ملکولهای اساسی و کاربرد یافته‌های حاصل، در علوم طب، بیولوژی، محیط زیست، کاتالیزگرها و تکنولوژی دارد. جدول (۱) عناصرهای مهم در بیولوژی، چگونگی تشکیل، غلظت و نقش بیولوژیکی آنها را نشان می‌دهد.

نام عنصر	غلظت در		نیاز روزانه mg	نقش بیولوژیکی
	بدن انسان mg	آب دریا PPM		
آهن	۴۵۰۰	5×10^{-2}	۱۰	در تعداد زیادی از آنزیم‌ها، پروتئین‌های تنفسی
مس	۱۰۰	3×10^{-1}	۲	در تعداد زیادی از آنزیم‌ها، جابه‌جا کننده اکسیژن
روی	۲۰۰	4×10^{-1}	۱۲	در آنزیم‌های هیدرولیک، سنتز نوکلئیک اسیدها
منگنز	۲۰	2×10^{-2}	۳	فعال کننده آنزیم، فتوسنتز
مولیبدن	۵	۱۰	۰/۲	در تعداد زیادی از آنزیم‌های کاهش دهنده نیتروزناز (گیاهان)
کبالت	۱	1×10^{-3}	۰/۳	ویتامین B-۱۲
سلنیم	۰/۵	2×10^{-1}	۰/۱	پراکسیداز گلوکوتایون، ضد اکسایش
کلسیم	۱۰۶	4×10^5	۸۰۰	در استخوان، دندان و فعال کننده ماهیچه‌ها

جدول ۱: چند عنصر مهم در بیولوژی، چگونگی تشکیل غلظت و نقش بیولوژیکی آنها

در دوره کوتاهی، شیمی بیومعدنی در گستره وسیعی از علوم رشد کرده است و در حال حاضر به چند

شاخه تقسیم شده است. دانشمندان با زمینه‌های کاری متفاوت، علاقمند به تحقیقات در این شاخه شیمی

- می‌باشند. در تمام موارد، نقش فلزها، یون‌های فلزی و ترکیب‌های فلز که در رابطه با سیستم‌های زنده

هستند، مورد توجه عمومی می‌باشد.

مهمترین زمینه‌های تحقیقاتی را به صورت زیر می‌توان دسته بندی کرد.

۱- چگونگی کوئوردیناسیون اطراف فلز، در پروتئین‌های فلزدار، اسیدهای نوکلئیک، کربوهیدرات‌ها

و غشاء سلولی:

۲- مکانیسم واکنش‌ها در یک مرکز فلزی یک آنزیم

۳- هم‌رده‌های سنتزی برای سطح‌های فعال در پروتئین‌های فلزی (طراحی، سنتز ساختمان، طیف

سنجی و واکنش‌های کاتالیکی)

۴- داروهای فلز دار برای معالجه یا پیشگیری از بیماری‌ها (سنتز و مکانیسم عمل):

۵- جدا کردن و جابه‌جایی یون‌های فلزی و ترکیب‌های فلزدار، برای ساختن سیستم‌های زنده

(detoxification)

در تمام شاخه‌های تحقیقاتی بالا، هم فلز و هم همسایه‌های محصورکننده آنها (که لیگاند نامیده می‌شوند) از نظر ساختمانی، پایداری و فرایندهای کاتالیزگری فلز، مهم و مورد توجه هستند. زمینه مطالعاتی یون‌های فلز و برهمکنش‌های آنها با لیگاندها، شیمی کوئوردیناسیونی نامیده می‌شوند. چنین برهمکنش‌های لیگاند - فلز در سیستم‌های بیولوژی، یک نقش کلیدی را (تقریباً در هر فرآیند طبیعی بیولوژیکی و هم فرآیندهای بیولوژیکی سنتزی) بر عهده دارند. فلزها، به وسیله پیوندهای کوئوردیناسیونی، با لیگاندها، در موقعیت ساختمانی ویژه خود قرار می‌گیرند. لیگاندها با یون‌های فلزی معینی بر همکنش‌های مخصوص به خود می‌دهند (فعال‌کننده، قطبی‌کننده و غیره). مقدار اضافی (سمیت) فلزها به وسیله لیگاندهای کلیت‌کننده معین کاهش می‌یابد. فلزهای سمی ممکن است به وسیله یون‌های فلزی غیر سمی در پروتئین‌های فلزی جابه‌جا شوند و بدین وسیله، فعالیت و پیکربندی‌های ویژه تغییر کند.

ترکیب‌های فلزی ممکن است به صورت داروها به منظور ویژه‌ای برای معرفی فلز یا لیگاند و یا هر دو به

موقعیت ویژه سیستم‌های زنده اضافه شوند (مثلاً داروهای حاوی فلز). برای روشن شدن بیشتر چنین

فرایندهایی، بعضی از فلزها، لیگاندها و برهمکنش آنها را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

۱-۲- گونه‌های مختلف لیگاند در بیولوژی

۱-۲-۱- منظره عمومی کوئوردیناسیون

رفتار کوئوردیناسیون فلزها را می‌توان به دو دسته اتصال کولانسی یون‌های فلزی و اتصال یونی، یون‌های فلزی تقسیم کرد. تتوری اسید و باز سخت و نرم (HASB)، اساس کار شناخته شده در این مورد بوده است [۳]. برای یک درک کلی از مفهوم اسید و باز سخت و نرم کافی است که بدانیم، یون‌هایی مانند Ca، Mg، Na، K، Mn متعلق به گروه یونی (دسته A) بوده و یون‌هایی مانند Pt، Hg، Cd، Pb متعلق به گروه بیشتر کوالانت (دسته B) می‌باشند. همچنین یون‌های فلزهای واسطه مانند Zn، Cu و Co در حد واسطه دو دسته A و B قرار می‌گیرند.

لیگاندها، معمولاً مطابق با سطح دهنده خود دسته بندی می‌شوند:

لیگاندهای یونی، لیگاندهایی هستند که دارای یک گروه دهنده اکسیژن می‌باشند (مانند کربوکسیلات، الکل) و لیگاندهای کوالانت، لیگاندهایی هستند که دارای اتم‌های دهنده‌ای مانند گوگرد و فسفر می‌باشند (مانند تایواتر، تایولات‌ها و فسفان‌ها). لیگاندهای دهنده نیتروژن، در موقعیت حد واسطه قرار می‌گیرند. قاعده کلی و اصلی را به این صورت می‌توان بیان کرد که فلزهای یونی ترجیحاً به لیگاندهای یونی متصل می‌شوند و یون‌های فلزی، کوالانت به لیگاندهای کوالانت متصل می‌شوند.

در سیستم‌های بیولوژی، فلزها به انواع گوناگون بیوملکول‌هایی مانند: (a) پروتئین‌ها و مخصوصاً به زنجیرهای جانبی آنها: (b) اسیدهای نوکلئیک، بر روی هر دو اتم دهنده فسفر و نیتروژن آنها: (۳) کربوهیدرات‌ها و لیپیدها و (d) جامدها (استخوان، دندان) متصل هستند.

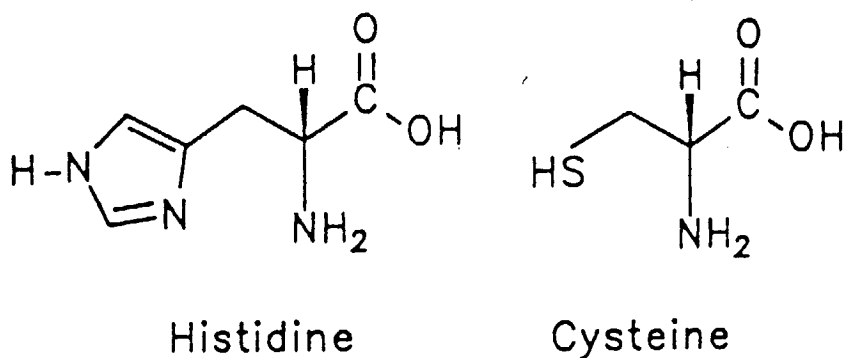
۱-۲-۲- لیگاندهای معمولی که در سیستم‌های بیولوژیکی به فلزها متصل می‌شوند.

لیگاندهایی که معمولاً در سیستم‌های بیولوژیکی دیده می‌شوند، عبارتند از:

الف - گروه‌های جانبی پروتئین‌ها، مانند تایولات، ایمیدازول، کربوکسیلات که چند نمونه از آنها در

شکل ۱ نشان داده شده‌اند. بسیاری از هیدروژن‌گیری‌ها (یعنی از دست دادن هایدرون H^+ در اثر اتصال به

یک فلز انجام می‌شود.



شکل ۱: ساختمان هیستادین، سیتینی با زنجیرهای جانبی کوئوردیناسیون دهنده و گروه‌های

پروستتیک که در متالوپروتئین‌ها یافت می‌شوند.

ب - گروه‌های Prosthetic^(۱)، مانند تتراپیرول‌ها (شکل ۱) و کوفاکتورهای مانند FAD و PQQ

پ - یون‌های کوچکی مانند OH^- ، O_2^- ، (یک رادیکال: بهتر است به صورت O_2^- نشان داده شود) S_2

OOH^- ، CO_3^{2-} و مولکول‌هایی مانند (H_2O, O_2)

ت - بازهایی از نوکلئوتیک اسیدها، مانند گوانین

۱- گروه‌های غیر پروتئینی در پروتئین‌ها یا گروه‌های ناجور

ث - فسفات‌ها و گروه‌های دیول در نوکلئوتیک اسیدها

جدول ۲- مثال هایی از لیگاندهای متداول و حضور بیولوژیکی آنها را نشان می‌دهد.

علاوه بر لیگاند طبیعی، مولکول هایی مانند داروها و یا سوبستراهای کاتالیکی می‌توانند به صورت یک لیگاند به یون‌های فلزی متصل شوند، این لیگاندهای غیربیولوژیکی به دو دسته لیگاندهای دارویی و لیگاندهای سمی طبقه بندی می‌شوند.

لیگاندها در داروها معمولاً در داخل بدن موجود زنده به یک فلز که به مقدار غیر ضروری و زیاد (یعنی سمی) وجود دارد، کلیت می‌شوند. از این قبیل لیگاندها که از زمانهای قبل شناخته شده‌اند می‌توان D پنیسیل آمین، اِد تا Na_2H_2 و دِزفرواکساین را نام برد. از طرف دیگر لیگاندهای موجود در دارو دارای نقش غیر مستقیم نیز هستند، مثلاً باعث محلول نگاه داشتن فلز یا پایدار کردن آن و یا تحت تأثیر قرار دادن یک فلز می‌شوند، که باعث نقل و انتقال یک لیگاند، با فعالیت بیولوژیکی می‌شود.

لیگاندهای سمی مانند Co ، No ، CN^- ، F^- و H_2S به فلز متصل می‌شوند مثلاً در گروه‌های پروستیک.

Prosthetic مانند پروفیرین‌های فلزی یا به یون‌های فلزی که آسانتر قابل دسترس هستند متصل می‌شوند و در نتیجه عمل بیولوژیکی مناسب فلز را بلوکه می‌کنند.