

تهیه، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیتیکی دو کمپلکس جدید دی اکسومولیبیدن (VI) با استفاده از لیگاندهای نفتالن دی آمین

رویا رنجینه خجسته*، بهزاد حسی زاده و مجتبی جعفرزاده

دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران

دریافت: اسفند ۱۳۸۹، بازنگری: فروردین ۱۳۹۰، پذیرش: فروردین ۱۳۹۰

چکیده: دو کمپلکس جدید دی اکسومولیبیدن (VI) از واکنش بیس استیل استوناتو دی اکسو مولیبیدن (VI) با لیگاند ۱،۸-نفتالن دی آمین و ۱،۵-نفتالن دی آمین در حلال متانول به دست آمده است. از واکنش بیس استیل استوناتو دی اکسومولیبیدن I $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ با VI با ۱،۸-نفتالن دی آمین II $[\text{MoO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH})_2)_2](\text{CH}_3)_2$ با بازده ۸۳٪ به دست آمده است که گروه‌های نفتالن دی آمین به صورت سیس به مولیبیدن (VI) متصل شده و ساختار شبه هشت وجهی کمپلکس را به وجود می‌آورند. از واکنش بیس استیل استوناتو دی اکسو مولیبیدن (VI) با ۱،۵-نفتالن دی آمین فراورده دی متالیک III $[\mu\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{NH})_2][\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_2]$ با بازده ۷۱٪ به دست آمده است که گروه‌های دی اکسو به صورت سیس به مولیبیدن (VI) متصل شده و گروه نفتالن دی آمین به صورت پل بین دو کمپلکس مولیبیدن (VI) قرار گرفته و موجب ساختار شبه هشت وجهی در اطراف هر مولیبیدن (VI) شده است. ساختار دو ترکیب به وسیله ^1H , ^{13}C NMR, IR و تجزیه عنصری مورد بررسی و تأیید قرار گرفته است. فعالیت کاتالیتیکی دو کمپلکس (II و III) تهیه شده به وسیله اپوکسیداسیون سیکلوهگزن و ۱-اکتن در حضور ترشیو بوتیل هیدروپرکسید (TBHP) به عنوان اکسید کننده انجام و تأیید شده است. بازده اپوکسیداسیون سیکلوهگزن (با بازده ۹۲٪ برای ترکیب II و ۹۸٪ برای ترکیب III) بیشتر از ۱-اکتن (با بازده ۲۳٪ برای ترکیب II و ۳۸٪ برای ترکیب III) است. فعالیت کاتالیتیکی دو کمپلکس تهیه شده در واکنش اپوکسیداسیون سیکلوهگزن تقریباً یکسان است.

واژه‌های کلیدی: دی اکسومولیبیدن (VI)، ۱،۸-نفتالن دی آمین، ۱،۵-نفتالن دی آمین، ساختار، اپوکسیداسیون

مقدمه

$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ I {acac = acetylacetonato} تهیه شد که دارای استخلاف‌های متقارن گروه استیل استون‌اتو است، سپس از واکنش این کمپلکس در شرایط متفاوت با لیگاند دو دندانه ۱،۸-نفتالن دی آمین فرآورده متقارن II و با لیگاند ۱،۵-نفتالن دی آمین فرآورده‌ی دی متالیک III به دست آمدند.

بخش تجربی

مواد شیمیایی

۱،۵- و ۱،۸-نفتالن دی آمین، آمونیم هپتا مولیدات چهارآبه، ترشبو بوتیل هیدروپروکسید، ۱-اکتن، یدو متان، سیکلوکزن، از شرکت مرک تهیه شده‌اند. استیل استون و متانول ابتدا تقطیر و سپس مورد استفاده قرار گرفتند.

دستگاه‌ها

- ۱) طیف سنج FT-NMR از شرکت Bruker مدل 500
- ۲) طیف سنج FT-IR از شرکت Shimatzu مدل 460
- ۳) دستگاه تجزیه عنصری از شرکت Foss Heraeus مدل CHN-O-Rapid
- ۴) دستگاه Gas Chromatography GC Mass Varian CP-3800
- ۵) دستگاه تعیین نقطه ذوب مدل Mettler FP61

روش تهیه

تهیه کمپلکس $I [\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$

کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ با استفاده از آمونیم هپتا مولیدات چهارآبه و استیل استون طبق روش گزارش شده در مرجع [۱۸] به شرح زیر تهیه شده است: ۳۰ گرم نمک آمونیم هپتا مولیدات چهار آبه در ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل می‌شود. سپس ۳۰ میلی لیتر استیل استون به محلول به دست آمده افزوده شده و به مدت یک ساعت در دمای آزمایشگاه مخلوط می‌شود. رسوب زرد رنگ به دست آمده را با حلال‌های آب، الکل، و دی اتیل اتر شستشو داده و در خلا خشک می‌شود. فرآورده دی اکسو بیس استیل استون‌اتو مولیدن (VI) با بازده ۹۵٪ به دست می‌آید.

انواع متفاوتی از ترکیب‌های مولیدن تهیه و بررسی شده‌اند که یکی از مهمترین انواع آن‌ها که در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند دی اکسو مولیدن‌ها $[\text{MoO}_2\text{Ln}]$ می‌باشند. این ترکیب‌های به صورت مونو [۱]، دی [۲] و چند هسته ایی [۳] با شیمی فضایی‌های بسیار متنوعی تهیه شدند که ویژگی مشترک تمام آن‌ها وجود حداقل یک اکسیژن است که به صورت پیوند انتهایی (با پیوند دو گانه) و یا پل بین دو مرکز فلزی مولیدن قرار گرفته و ساختارهای گوناگونی را ایجاد می‌کند. اهمیت این ترکیبات به دلیل شیمی کوئوردیناسیون آن‌ها و هم چنین نقش آن‌ها به عنوان کاتالیست در تهیه ترکیبات آلی است [۸-۴]. به عنوان مثال در واکنش تبدیل الکل‌هایی مانند سیکلوکزانول، ایزوپروپانول و ... به آلدهیدها و کتن‌های مربوطه در مجاورت اکسیدکننده‌هایی مانند H_2O_2 ، نقش کاتالیتیکی کمپلکس $[\text{MoO}_2(\text{QO})]$ [QOH=8-quinolinol] تأیید شده است [۹]، همچنین کمپلکس $[\text{MoO}_2(\text{oep-saldpen})]$ و $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{oep-H}_2\text{saldpen})]$ با لیگندهای چهاردندانه $[\text{N}_2(\text{imine})\text{O}_2]$ و دودندانه $[\text{N}_2(\text{imine})]$ جهت اپوکسیدار کردن استیرن و پینن با قدرت گزینش پذیری بالا مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۰]. دی اکسیژن موجود در ساختار این ترکیبات به عنوان یک مرکز فعال در ترکیب مستقیم با مولکول‌های آلی شرکت کرده و به خصوص در فرایندهای بیولوژیکی به عنوان حدواسط‌های واکنش پذیر در اکسایش‌های کاتالیتیکی نقش مهمی را ایفا می‌کنند [۱۷-۱۱]. در این راستا، بررسی ساختار و نحوه تشکیل پیوند دی اکسو مولیدن‌ها موجب درک بهتر نحوه مکان یابی و فعال شدن اکسیژن مولکولی ترکیبات مشابه شده و بنابراین تهیه کمپلکس‌های جدیدی از این ترکیبات دارای جنبه‌های پژوهشی و مطالعاتی مهمی در زمینه گسترش شیمی دی اکسو مولیدن‌ها به شمار می‌آید. بر این اساس در این پژوهش تهیه ترکیبات جدیدی از گروه دی اکسو مولیدن (VI) با استفاده از لیگاند‌های دو دندانه‌ای ۱،۵- و ۵۱- نفتالن دی آمین گزارش می‌شود که تا کنون هیچ گزارشی از تهیه آن‌ها منتشر نشده است. در این پژوهش برای تهیه کمپلکس‌های دی اکسو مولیدن (VI) مورد نظر ابتدا کمپلکس

III $[MoO_2(acac)(H_2O)]_2[\mu-C_{10}H_6(NH)_2]$ تهیه شدند که برخلاف کمپلکس بیس استیل استوناتو مولیدن (VI) در مجاور هوا به طور کامل پایدار هستند. تفاوت پایداری این کمپلکس‌ها را می‌توان به وجود الکترون‌های غیر مستقر حلقه‌های نفتالن نسبت به استیل استونات توجیه کرد.

اطلاعات تجزیه‌ی عنصری، رنگ و هدایت مولی کمپلکس‌های تهیه شده در جدول ۱ ارایه شده است. هدایت مولی فرآورده‌ها در حلال DMSO تعیین شده و مقدار آن نشان دهنده‌ی الکترولیت بودن فرآورده II و غیر الکترولیت بودن فرآورده‌های I و III است. در واکنش انجام شده بین بیس استیل استوناتو دی اکسو مولیدن (VI) با لیگاند ۱،۸-نفتالن دی آمین انتظار بر آن بوده که با تغییر شرایط متفاوت واکنش شامل دما، زمان، حلال و نسبت‌های استوکیومتری دو فرآورده متفاوت به دست آید، فرآورده‌هایی که شامل تنها یک گروه و یا دو گروه ۱،۸-نفتالن دی آمین جایگزین گروه استیل استونات شود. اما با بررسی اطلاعات طیفی کمپلکس‌های به دست آمده نتیجه گرفتیم که نوع فرآورده II با تغییر شرایط واکنش یکسان بوده و در هر حالت هر دو گروه استیل استونات با ۱،۸-نفتالن دی آمین جا به جا می‌شود. همچنین بازده‌ها نیز تفاوت قابل ملاحظه‌ای را نشان ندادند.

اطلاعات مربوط به طیف‌های IR کمپلکس‌های تهیه شده در جدول ۲ خلاصه شده است. در کمپلکس I ارتعاش کششی نوار C-O در 1262cm^{-1} مشاهده شده که در کمپلکس II چنین نواری مشاهده نمی‌شود، همچنین این نوار در کمپلکس III در 1291cm^{-1} مشاهده می‌شود که نشان دهنده وجود لیگاند استیل استونات علاوه بر لیگاند نفتالن دی آمین است. مقایسه فرکانس‌های ارتعاشی کششی متقارن و نامتقارن ($Mo=O$) در سه کمپلکس نشان دهنده وجود گروه $cis-MoO_2$ بوده و مقدار آن کمی در مورد کمپلکس‌های II و III افزایش یافته است که می‌تواند به دلیل حضور حلقه‌های آروماتیک و رزونانس بیشتر آن‌ها در این ترکیبات است.

اطلاعات طیف‌های NMR فرآورده‌های تهیه شده در جدول ۳ ارایه شده است و مطابقت کاملی با مشاهدات مربوط به طیف‌های IR این ترکیبات دارد.

از آنجا که کمپلکس I ساختار هشت وجهی دارد می‌توان نتیجه

تهیه کمپلکس $II [MoO_2(C_{10}H_6(NH)_2)](CH_3)_2$

۱،۶۳۱ گرم (۰،۱۰۰۵ مول) بیس استیل استوناتو دی اکسو مولیدن (VI) و ۱،۴۱۹ گرم (۰،۰۱ مول) یدو متان را به طور جداگانه در متانول حل کرده و سپس هر دو را به ۱،۵۸۲ گرم (۰،۰۱ مول) ۱،۸-نفتالن دی آمین حل شده در ۲۵ میلی لیتر متانول افزوده و به مدت ۸ ساعت بازروانی می‌شود. رسوب قهوه‌ای کم رنگ تشکیل شده را صاف کرده و با آب، الکل و اتر شستشو داده و خشک می‌شود.

تهیه کمپلکس $III [MoO_2(acac)(H_2O)]_2[\mu-C_{10}H_6(NH)_2]$

۳،۳ گرم (۱۰ میلی مول) بیس استیل استوناتو دی اکسو مولیدن (VI) را در ۵۰ میلی لیتر متانول حل کرده و به ۰،۵۴۶ گرم (۵ میلی مول) ۱،۵-نفتالن دی آمین حل شده در ۵۰ میلی لیتر متانول افزوده می‌شود. مخلوط به دست آمده را به مدت ۳ ساعت بازروانی کرده و سپس رسوب سبز رنگ به دست آمده را جدا کرده با آب، الکل و اتر شستشو داده و خشک می‌شود.

واکنش کاتالیتیکی اپوکسیداسیون الفین‌ها

واکنش اپوکسیداسیون سیکلوهگزن و ۱-اکتن بوسیله TBHP (ترشیو بوتیل هیدروپرسید) در حضور ترکیبات دی اکسو مولیدن II و III تهیه شده به عنوان کاتالیست و هم چنین در غیاب آن‌ها، طبق مراجع [۱، ۱۹ و ۲۰] به این ترتیب انجام شده است: ۰،۰۲۵ میلی مول کاتالیست (کمپلکس‌های تهیه شده) و ۴ میلی لیتر حلال تترا کلرو اتان و ۲۵ میلی مول آلکن در یک بالن به مدت ۵ دقیقه مخلوط شد، سپس ۸،۳۳ میلی مول TBHP (محلول $5,2\text{mol/ml}$ در نرمال دکان) به آن افزوده شد. نسبت مولی کاتالیست به TBHP 3×10^{-3} به ۱ است. محلول به دست آمده به مدت ۲ ساعت مخلوط شد و سپس فرآورده‌ها به وسیله دستگاه GC مورد تجزیه قرار گرفتند.

نتیجه‌ها و بحث

از واکنش بیس استیل استوناتو دی اکسو مولیدن (VI) با لیگاندهای ۱،۸- و ۱،۵-نفتالن دی آمین، کمپلکس‌های بیس کیلیت II $[MoO_2(C_{10}H_6(NH)_2)](CH_3)_2$ و

جدول ۱ ویژگی‌های فیزیکی و نتیجه‌ی تجزیه عنصری کمپلکس‌های تهیه شده

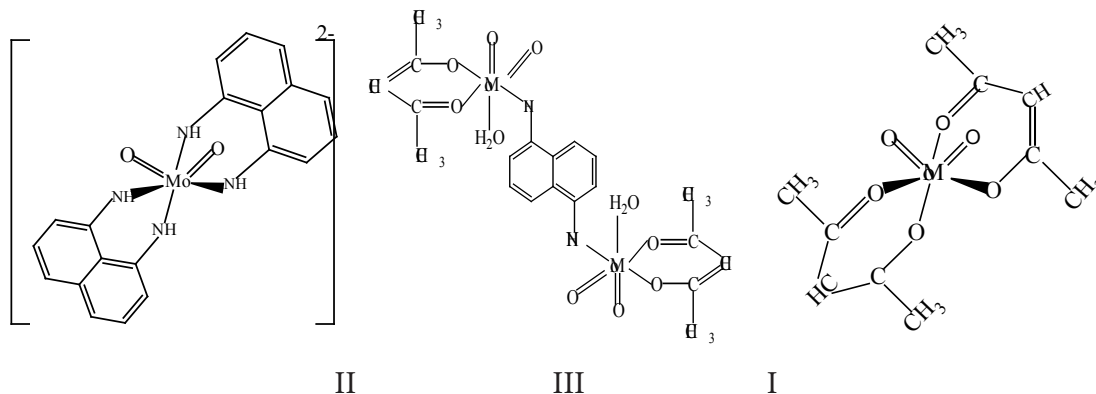
ترکیب	رنگ	کربن (%) نظری عملی	هیدروژن (%) نظری عملی	نیتروژن (%) نظری عملی	Molar conductance cm ² mol ⁻¹
I	زرد	۳۶٫۸۲ ۳۶٫۹۰	۴٫۲۹ ۴٫۲۶	- -	۰
II	قهوه‌ای روشن	۵۶٫۲۰ ۵۶٫۲۵	۴٫۶۸ ۴٫۶۴	۱۱٫۹۲ ۱۱٫۹۰	۲٫۳
III	سبز	۳۷٫۵۳ ۳۷٫۶۰	۴٫۰۶ ۴٫۰۰	۴٫۳۸ ۴٫۲۸	۰

جدول ۲ ارتعاش‌های کششی طیف‌های IR کمپلکس‌های تهیه شده (cm⁻¹)

ترکیب	(C-N)	(C=C)	(N-H)	(Mo=O)	(C-O)
I	-	۱۵۰۲	-	۹۰۴ و ۹۳۳	۱۲۶۲
II	۱۳۸۱	۱۵۹۲	۳۳۰۱	۸۹۹ و ۹۵۲	-
III	۱۳۸۱	۱۵۸۶	۳۳۲۰	۹۴۲ و ۸۶۸ ۹۲۵ و ۸۱۴	۱۲۹۱

جدول ۳ داده‌های طیف‌های ¹H و ¹³C NMR کمپلکس‌های تهیه شده (ppm)

ترکیب	¹ H NMR	¹³ C NMR
I	۲٫۱۱ (s, 3H) و ۶٫۰۲ (s, 1H)	۲۸٫۴۷ و ۱۰۵٫۶۲ و ۱۸۵٫۰۵
II	۷٫۲۸ (s, 4H) و ۷٫۲۷ (d, 4H) ۶٫۶۴ (dd, 4H) و ۳٫۶۱ (b, 4H) ۲٫۲۴ (s, 6H)	۱۵۸٫۳۴ و ۱۳۴٫۹۳ و ۱۳۹٫۰۶ ۱۲۱٫۳۴ و ۱۲۰٫۶۳ و ۱۰۷٫۸۸ ۱۹٫۵۰
III	۷٫۲۹ (d, 2H) و ۷٫۱۲ (t, 2H) ۶٫۷۰ (d, 2H) و ۶٫۱۵ (b, 2H) ۲٫۰۵ (s, 12H) و ۳٫۳۳ (s, 2H)	۱۵۸٫۵۸ و ۱۴۰٫۰۲ و ۱۳۳٫۸۱ ۱۲۹٫۰۲ و ۱۲۷٫۱۱ و ۱۲۴٫۲۹ و ۱۲۳٫۳۶ ۹۵٫۴۸ و ۲۴٫۰۲



شکل ۱ ساختارهای پیشنهادی کمپلکس‌های تهیه شده II و III

- [3] M. Majumdar, S. K. Patra, J. K. Bera; *Poly.*; 26, 1597-1602, 2007.
- [4] Bortolini, O.; Di Furia, F.; Modena, G.; Scardelato, C.; Scrimin, P.; *J. Mol. Catal.*; 11, 1, 107-118, 1981.
- [5] Mimoun, H.; *J. Mol. Catal.*; 7, 1, 1-29, 1980.
- [6] Reynolds, M. S.; Babinski, K. J.; Bouteneff, M. C.; Brown, J. L.; Campbell, R. E.; Cowan, M. A.; Durwin, M. R.; Foss, T.; O'Brien, P.; Penn, H. R.; *Inorg. Chim. Acta*; 263, 1-2, 225-230, 1997.
- [7] Ungváry, F.; *Coordination Chemistry Rev.*; 141, 371-493, 1995.
- [8] Wang, Y.; Wu, Z.; Li, Z.; Zhou, X. G.; *Tetrahedron Letters*; 50, 21, 2509-2511, 2009.
- [9] K. S. Maiti, K. M. Malik; *Inorg. Chem.*; 7, 823-828, 2004.
- [10] S. Bruno, S. S. Balula, A. A. Valente, F. A. Almeida Paz, M. Pillinger, J. Klinowski; *J. Mol. Catal.*; 270, 185-194, 2007.
- [11] Talsi, E. P.; Shalyaev, K. V.; Zamaraev, K. I.; *J. Mol. Catal.*; 83, 3, 347-366, 1993.
- [12] Campestrini, S.; Di Furia, F.; Rossi, P.; Torboli, A.; Valle, G.; *J. Mol. Catal.*; 83, 1-2, 95-105, 1993.
- [13] Campestrini, S.; Di Furia, F.; *Tetrahedron*; 50, 17, 5119-5130, 1994.

گرفت که واکنش تشکیل فراوردهات II و III باید با حفظ عدد کئوردیناسیون و پیکربندی همراه باشد و بنابراین دو ساختار پیشنهادی برای کمپلکس‌های تهیه شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

فعالیت کاتالیتیکی کمپلکس‌های دی اکسو مولیبدن (VI) تهیه شده به وسیله تعیین بازده اپوکسیداسیون سیکلوهگزن و ۱-اکتن در حضور TBHP به عنوان اکسید کننده انجام شده است. بازده واکنش از رابطه $Y = (Cepox / CTBHP) \times 100$ به دست آمده است که Cepox غلظت مولار اپوکسید و CTBHP غلظت مولار اولیه ترشیو بوتیل هیدروپروکسید است. بازده اپوکسی سیکلوهگزن در ترکیب II ۹۲٪ و در ترکیب III ۹۸٪ و همچنین بازده ۱، ۲-اپوکسی اکتان در ترکیب II ۲۳٪ و در ترکیب III ۳۸٪ به دست آمده است. بازده اپوکسیداسیون سیکلوهگزن بیشتر از ۱-اکتن است که به طور کامل با مشاهدات فعالیت بیشتر آلکن‌های حلقوی در این گونه واکنش‌ها مطابقت دارد [۱۹]. مقایسه فعالیت کاتالیتیکی دو کمپلکس تهیه شده در واکنش اپوکسیداسیون سیکلوهگزن بسیار مشکل است زیرا با در نظر گرفتن درصد خطا بازده‌های آن‌ها تقریباً یکسان است.

مراجع

- [1] M. Mancka, W. Plass; *Inor. Chem. Commu.*; 10, 677-680, 2007.
- [2] R. Dinda, S. Ghosh, L. R. Falvello, C. W. Mak; *Poly.*; 25, 2375-2382, 2006.

- Ferreira, P.; Rocha, J.; Kühn, F. E.; J. Organomet. Chem.; 626, 1-2, 1-10, 2001.
- [18] Chen, J. J.; McDonald, J. W.; Newton, E.W.; Inorg. Chem; 15, 2612, 1976.
- [19] Arnold, U.; Serpa da Cruz, R.; Mandelli, D.; Schuchardt, U.; J. Mol. Catal; A 165, 149, 2001.
- [20] Z. Petrovski, A. Valente, M. Pillinger, A. S. Dias, S. S. Rodrigues, C. C. Romao, I. S. Goncalves,; J. Mol. Catal.; A 249, 166-171, 2006.
- [14] Bortolini, O.; Di Furia, F.; Modena, G.; Schionato, A.; J. Mol. Catal.; 35, 1, 47-53, 1986.
- [15] Fürstner, A.; Feyen, F.; Prinz, H.; Waldmann, H.; Tetrahedron; 60, 43, 9543-9558, 2004.
- [16] Arcoria, A.; Ballistreri, F. P.; Tomaselli, G. A.; Di Furia, F.; Modena G.; J. Molec. Catal.; 24, 2, 189-196, 1984.
- [17] Gonçalves, I. S.; Santos, A. M.; Romão, C. C.; Lopes, A. D.; Rodríguez-Borges, J. E.; Pillinger, M.;

Synthesis, characterization and study of catalytic activity of two new dioxo molybdenum (VI) complexes produced from naphthalenediamine ligands

R. Ranjineh Khojasteh, B. Hazi Zadeh and M. Jafar Zadeh

Faculty of Chemistry, Tehran North Branch Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Received: March 2011, Revised: March 2011, Accepted: April 2011

Abstract: Two new dioxo molybdenum (VI) complexes were obtained from interaction of $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (I) {acac=acetylacetonato} and 1,8 and 1,5- naphthalenediamine in MeOH solvent. Reaction of $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ (I) with 1,8-naphthalenediamine gave $[\text{MoO}_2(\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2)](\text{CH}_3)_2$ (II) (83%yield) where metal centers have octahedral arrangement with cis naphthalenediamine groups. The reaction of $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ with 1,5-naphthalenediamine in MeOH yielded the bimetallic compound $[\text{MoO}_2(\text{acac})(\text{H}_2\text{O})_2][\mu\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{NH}_2)_2]$ (III) (71%yield) with cis dioxo groups in the around Mo (VI) centers and bridging naphthalenediamine between two molybdenum (VI) complexes with octahedral geometry. These compounds characterized by elemental analysis, IR, ^1H and ^{13}C NMR. The catalytic activities of the complexes in the reaction of epoxidation of cyclohexene and 1-octene with tert-butyl hydroperoxide (TBPH) as oxidant were studied. The epoxide yield was higher for cyclohexene (92% yield for compound II and 98% for compound III) than that for 1-octene (23% yield for compound II and 38% for compound III). The catalytic activity of the two synthesized complexes II and III in the reaction of cyclohexene epoxidation was nearly similar.

Keywords: Dioxomolybdenum(VI), 1,8 and 1,5- Naphthalenediamine, Structure, Epoxidation.