

A templát reakciók

Template Reactions

ifj. Dr. VÁRHELYI Csaba¹, Dr. POKOL György², Dr. LIPTAY György²,
Dr. MAJDIK Kornélia¹, Dr. FARKAS György¹, Dr. VÁRHELYI Csaba¹

¹Babeş-Bolyai Tudományegyetem, Kémia kar, Kolozsvár

²Budapesti Műszaki és Közgazdasági Egyetem, Budapest

ABSTRACT

After a short historical survey upon this type of coordination reactions, the authors give a classification of their derivatives using the nature and number of the donor atoms: (NN, NNN, NNNN, OO, OOOO, N₂O₂, N₃O, NS, NP, OP). Some general synthesis methods were also mentioned.

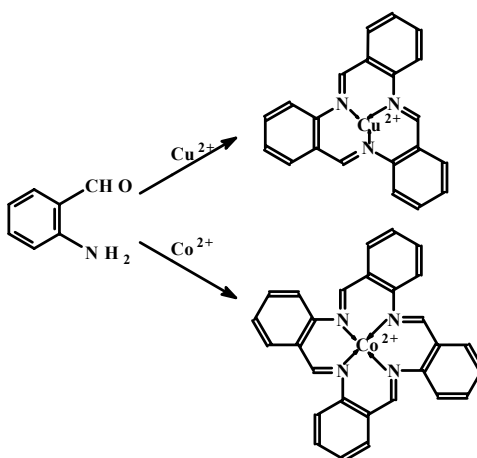
A series of new template reactions were carried out with asymmetric and symmetric α -ketoximes and various aliphatic diamines, in the presence of Ni(II), Pd(II), by refluxing in ethanol, and at room temperature, respectively.

The α -ketoxime starting materials were obtained by isonitrosation of the corresponding monoketones. The obtained macrocyclic complexes were characterized by middle and far infrared spectra (ν_{OH} , ν_{NH} , $\nu_{C=N}$, ν_{NO} , ν_{MO} , ν_{MN}) and ¹H-, ¹³C NMR measurements (δ_{OH} , δ_{CN} , δ_{CO}).

1. BEVEZETÉS

Az angol nyelvre jellemző, hogy számos olyan kifejezést használ, melyek gyakran egymástól teljesen eltérő jellegű fogalmakat jelölnek. Így vagyunk a temple-templát kifejezéssel is, mely templomot, középkori lovagrendet, meg valami szerszámot is jelöl. Bizonyára néhányan olvasták is Sienkiewicz lengyel író könyvét a "Keresztes lovagok"-at mely a templárius rablólovagok felett, a lengyel seregek győzelmének állít emléket.

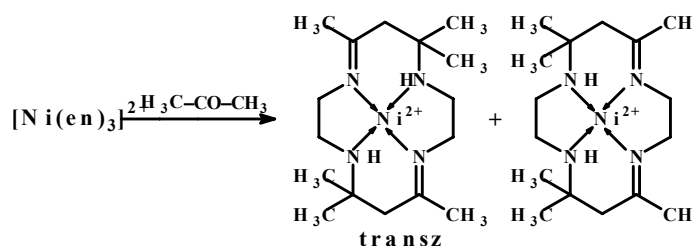
A kémiában Busch amerikai tudós munkássága nyomán merül fel e kifejezés. Klasszikusnak számító kísérletsorozattal kimutatta, hogy az o-amino-benzaldehyd hosszabb állás vagy melegítés hatására dimer, illetve trimer polimer származékká kondenzálódik önmagában. Ha e vegyület alkoholos oldatához réz (II), illetve kobalt (II) sókat keverünk, akkor az **1-es ábrán** látható makrociklusos vegyületek keletkeznek.



1. ábra

Bush klasszikus templát szintézisei

Busch felfedezésével csaknem egyidőben Curtis, újzélandi vegyész, a közismert trisz-etiléndiamin Ni(II)-sóhoz acetont kevert, s zárt üvegedényben napos helyen, talán véletlenül, állni hagyta. Az ibolyaszínű $[\text{Ni}(\text{en})_3](\text{ClO}_4)_2$ komplex eltűnt, s helyette szép barna kristályos termék keletkezett. Alapos vizsgálat során kiderült, hogy tulajdonképpen egy makrociklusos vegyületről, a „ciklám“-ról van szó, kétféle sztereoizomer módosulatban. (2. ábra).



2. ábra
Curtis felfedezése

A fémionok tehát saját koordinációs tulajdonságaiknak megfelelően irányítják megfelelő geometriai elrendeződésbe az olyan kis szerves molekulákat, melyek rendelkeznek bizonyos donoratomokkal (N, O, S, P). A Cu^{2+} tehát síknégyzetes vagy tetraédes, a Co pedig oktaédes konfigurációba irányít. A fémion tehát „szerszámként“, templát hatást fejt ki. A későbbiek során több ilyen kis molekulát változó donorokkal igyekeztek templát reakciókra kényszeríteni, több-kevesebb sikerrel.

A periódusos rendszer sok fémionját próbálták ilyen templát reakciókra bevinni, eddig azonban főleg csak az alkálifém ionok és a 3 d átmenetifém ionok, valamint a Mg^{2+} és a Ca^{2+} voltak alkalmasak ilyen célokra (1. táblázat). A dőlt betűvel jelzett fémionokra ilyen vonatkozásban csak nagyon kis számú irodalmi utalás ismeretes.

A templát reakciókra legalkalmasabb fémek

1. táblázat

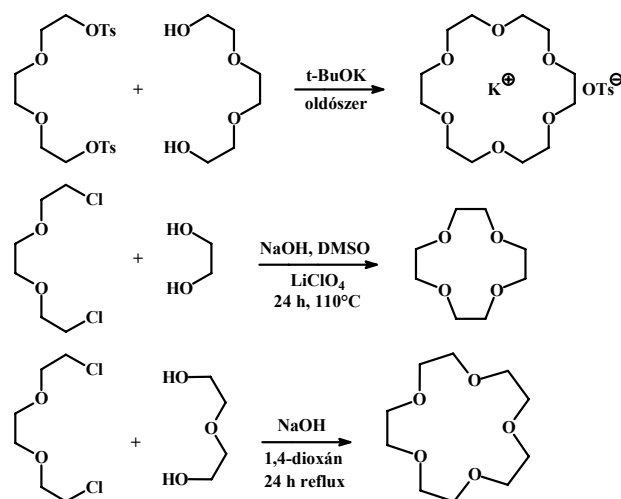
I _a	II _a	III _b	IV _b	V _b	VI _b	VII _b	VIII _b			I _b	II _b
H											
Li	Be	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Na	Mg	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd

Az említett kismolekulák templát ion nélkül különböző kisebb-nagyobb molekulákat hoznak létre, melyek eltérnek a templát reakciók eredményeitől. A templát komplexekből a fémion általában könnyen eltávolítható ásványi savakkal, H_2S -nel, Na_2S -dal, és így a makrociklusos szerves vegyületet tiszta állapotban izolálhatjuk. Bizonyos esetekben viszont nem alkalmazható ez a módszer, mert az egész makrociklusos vegyület szétbomlik, pl. a vas(II)-klatrokelátok esetében: $[\text{Fe}(\text{Diox})_3(\text{BOR})_2]$.

Megjegyzendő, hogy a szabad makrociklusos szerves vegyületek klasszikus preparatív, lépcsőzetes felépítéssel csak nagyon fáradságos soklépcsős szintézisek során lennének előállíthatók. Többségüket meg sem próbálták ily módon nyerni.

A templát reakciók során keletkező makrociklusos vegyületek jelentős részét a donor atomok szerint osztályoztatjuk: homogén származékok, csak egyféle donor-atommal, illetve heterogén, vegyes származékok többféle donoratommal (N, O, S, P). Így pl. a tetradentát makrociklusos vegyületek sematikus ábrázolása: NNNN, OOOO, SSSS, NOOO, ONNN, NNOO (legismertebb), NNNO, NSSS, stb.

A 3. ábrán néhány O-tartalmú makrociklusos vegyületet tüntettünk fel, melyek poliétereknek tekinthetők. Ezeknél a gyűrűt alkotó atomok száma 9 – 60-ig, az oxigén heteroatomok száma pedig 3 – 20-ig is változhat.



3. ábra

Alifás O,O-makrociklusos vegyületek (korona-éterek)

E csoportban legfontosabb származékok az N,O vegyes donoratomú származékok, melyek szalicilaldehid, 1,2- és 1,3-diketonok, valamint 1,2-diaminok kölcsönhatása során keletkeznek. Ezek egyes esetekben fémionok nélkül is képződnek, pl. a szalén: bisz-szalicil-aldehid-etilén-diamin.

Sok esetben viszont előállításukra templát reakciót kell alkalmazni.

A fémionok jelenlétében mindegyik esetben a kondenzációs folyamat sebessége felgyorsul, a mellékreakcióké viszont lelassul. Megjegyzendő, hogy több olyan kondenzációs folyamat ismeretes makrociklusos vegyületek előállítására (N, O donorokkal), melyek klasszikus módszerrel (az amin és a karbonil-vegyület oldatainak többszörös forralása) és a gyorsabb templát reakcióval is előállítható (általában már szobahőmérsékleten való 1 – 2 napos állás során).

KÍSÉRLETI RÉSZ

Tanulmányaink során megvizsgáltunk egy sor alifás- és aromás α -ketoxim és néhány β -diketon: acetyl-aceton, benzoyl-aceton kondenzációs reakcióit diaminokkal, átmeneti fémionok: Ni, Pd, Pt, Co jelenlétében. E kondenzációs reakciók során tetradentát Schiff-bázisok kelátjai keletkeznek. Ha fémioként Co(II)-t alkalmazunk, akkor levegő atmoszférával oktaéderes Co(III)-hexadentát komplexeket nyerünk.

A képződési reakciók a következők:



Néhány templát reakcióval nyert komplexvegyület kémiai jellemzése a **2. táblázat**ban látható.

Tetradentát Schiff-bázisokkal képzett kelátok

2. táblázat

Képlet	Mól-tömeg	Hozam (%)	Mikroszkópos jellemzés	Analízis (%)		
				Fém	Számított	Talált
[NiL ¹]	280,7	60	narancs prizmák	Ni	20,9	21,1
[NiL ²]	405	70	narancs lapok	Ni	14,5	14,2
[NiL ³]	282	55	sötétvörös prizmák	Ni	20,7	21
[PdL ¹]	328,7	70	sárga szabálytalan prizmák	Pd	32,4	32,0
[PdL ²]	453	70	sárga apró hasábok	Pd	23,5	23,9
[PdL ³]	330,9	60	sárga prizmák	Pd	32,2	31,7
[PtL ¹]	417,2	60	barna mikrokristályok	Pt	46,8	47,2
[PtL ²]	541,5	80	barna mikrokristályok	Pt	36,1	35,6
[PdL ³]	419,5	70	barna rövid prizmák	Pt	46,5	46,2

Képlet	Mól-tömeg	Hozam (%)	Mikroszkópos jellemzés	Analízis (%)		
				Fém	Szá-mított	Talált
[CoL ¹ (am ¹) ₂]I	594,1	25	barna tük	Co	9,9	9,7
[CoL ¹ (am ²) ₂]I	566	40	csillogó barna romboédes prizmák	Co	10,4	10,6
[CoL ¹ (am ³) ₂]I	594,1	40	vékony hexagonális lemezek	Co	9,9	10,2
[CoL ² (am ¹) ₂]I	718,3	75	csillogó vékony barna prizmák	Co	8,2	8,0
[CoL ² (am ¹) ₂]I	690,3	80	csillogó vörös-barna hasábok	Co	8,5	8,1
[CoL ² (am ³) ₂]I	718,3	85	hosszú barna lemezek	Co	8,2	8,5

H₂L¹ = etilén-diimino-bisz-acetil-aceton (NNOO)

H₂L² = etilén-diimino-bisz-benzoil-aceton (NNOO)

H₂L³ = etilén-diimino-bisz-diacetil-monoxim (NNNN)

am¹ = anilin, am² = piridin, am³ = γ-pikolin (4-Me-Py)

Az általunk előállított új vegyületek Fourier transzformációs közepes és távoli IR-spektroszkópiai adatait a **3. táblázatban** tüntettük fel.

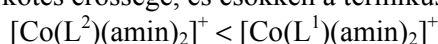
FTIR Spektroszkópiai adatok

3. táblázat

Vegyület	H ₂ L ¹	H ₂ L ²	H ₂ L ³	NiL ¹	PdL ²	NiL ³	CoL ¹ m ² ₂	CoL ² m ² ₂
ν _{C-H}	2970 k 2870 k	2960 k 2880 k	2950 k 2870 k	2960 k 2860 k	2955 k 2860 k	2970 k 2860 k	2920 k 2970 k 2870 k	2970 k 2920 k 2860 k
ν _{C-C}	2960 k 2860 k	1620 ie	–	–	1620 k	–	1595 ie	1605 ie
ν _{C=N}	1550 ie	1555 ie	1550 e	1520 e	1535 ie	1530 e	1512 ie	1525 ie
δ _{CH₃ as}	1453 e	1455 e	1460 e	1450 e	1460 k	1460 e	1470 e	1480 e
δ _{CH₂ s}	1370 k	1355 ie	1360 e	1370 k	1375 k	1360 k	1352 k	1360 k
ν _{N-O}	–	–	1280 e	–	–	1260 e 1190 k	–	–
ν _{C-O}	1143 e	1180 gy 1160 gy	1140 e	1113 e	1120 e	1125 e	1125 e	1135 k
δ _{C-C}	–	770 ie	–	–	760 e	–	755 k	755 ie
γ _{C-H}	–	715 ie	–	–	710 e	–	705 ie	705 ie
γ _{C-C} síkban	650 k	650 k	640 k	660 k	650 k	650 k	650 e	660 k
ν _{M-N}	–	–	–	500 e	495 k	500 k 510 e	560 k	540 k
ν _{M-O}	–	–	–	470 k	460 k	480 k	480 k	475 k
γ _{C-C} síkon kívül	440 k	450 k	445 k	450 k	450 k	455 k	460 k	445 k

ie = igen erős; e = erős; k = közepes; gy = gyenge

Koordinációs kémiai szempontból legfontosabbak az azometin-csoport ν_{C=N} rezgései, valamint a ν_{C-O} vegyértékrezgések. A szabad vegyes Schiff-bázisok e rezgései a komplexképződés során alacsonyabb hullámszámok felé tolódnak el. Ez a jelenség azt mutatja, hogy a fém–N és fém–O-kötések kovalens jellegűek. Az eltolódás a fenil-csoportot tartalmazó származékoknál kisebb, a fenil gyök elektronvonzó hatása miatt. Ezért utóbbiaknál gyengébb a kovalens kötés erőssége, és csökken a termikus stabilitás is.



Megjegyezzük, hogy a templát-reakciók vizsgálata egyre nagyobb biológiai, biokémiai jelentőségre tesz szert az állat- és növényi szervezetekben előforduló mikroelemek szerepének felderítésében (enzimek, biokémiai redox-folyamatok). Az utóbbi 10 évben a legfontosabb kémiai, biokémiai folyóiratok ilyen irányú tanulmányokkal vannak tele.

A termoanalitikai, NMR, tömegspektrometriai eredmények egy következő dolgozatban jelennek meg.

IRODALOM

- [1] Hubin T. J., Busch D. H., Template routes to interlocked molecular structures, *Coord. Chem. Rev.*, 2000, 200 – 202, 5 – 25
- [2] Busch D. H., Fabrizzi L., *Transition Metal Ions in Supramolecular Chemistry*, Kluve, Dordrecht. Ed., 1994, 55 – 79
- [3] Gokel G. W., *Advances in Supramolecular Chemistry*, vol. 5, J. A. I. Press, Stanford, CT, USA, 1999, 20 – 50
- [4] Nakamoto K., *Infrared and Ramann Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J.Wiley & Sons, Inc., Ed. New York, 1997, 60 – 90