



دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان پایان نامه:

روشهای کاتالیزوری جدید برای اکسایش ترکیبات آلی در محیط آبی

استاد راهنما:

دکتر معصومه جعفرپور

استاد مشاور:

دکتر عبدالرضا رضایی فرد

نگارش:

زهرا خسروی

شهریور ۸۹

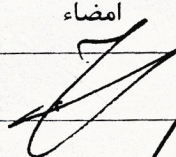
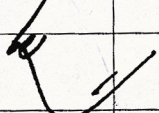
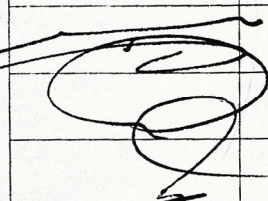
با تاییدات خداوند متعال جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد زهرا خسروی دانشجوی کارشناسی

ارشد رشته: شیمی به شماره دانشجویی: ۸۶۱۳۱۰۹۱۰۹ گرایش: شیمی آلی دانشکده: علوم

تحت عنوان: روشهای کاتالیزوری جدید برای اکسایش ترکیبات آلی در محیط آبی

به ارزش: ۸ واحد در ساعت: ۱۰ صبح روز دوشنبه مورخ ۸۹/۶/۲۹

با حضور اعضای محترم جلسه دفاع و نماینده تحصیلات تکمیلی به شرح ذیل تشکیل گردید:

سمت	نام و نام خانوادگی	رتبه علمی	امضاء
استاد راهنمای اول	خانم دکتر معصومه جعفرپور	استادیار	
استاد راهنمای دوم			
استاد مشاور اول	دکتر عبدالرضا رضائی فرد	استادیار	
استاد مشاور دوم			
داور اول	دکتر محمد علی ناصری	استادیار	
داور دوم	دکتر حیدر رئیسی	استادیار	
نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر محمدسعید حسینی	دانشیار	

نتیجه ارزیابی دفاع که منوط به ارائه اصلاحات پیشنهادی توسط هیئت داوران حداکثر ظرف مدت یکماه پس از

تاریخ دفاع می باشد، به شرح زیر مورد تایید قرار گرفت:

قبول (با درجه: عالی و امتیاز: ۱۹,۳) دفاع مجدد غیرقابل قبول

۱- عالی (۱۹-۲۰) ۲- بسیار خوب (۱۸-۱۸/۹۹) ۳- خوب (۱۷/۹۹-۱۶) ۴- قابل قبول (۱۵/۹۹-۱۴)

(بدیهی است عواقب آموزشی ناشی از عدم ارائه به موقع اصلاحات مزبور به عهده دانشجو می باشد)

کلیه مزایا اعم از چاپ، نسخه برداری، ترجمه، اقتباس و... از پایان
نامه کارشناسی ارشد برای دانشگاه بیرجند محفوظ می باشد.
نقل مطالب با ذکر منابع بلامانع است.

تقدیر و تشکر

الحمدلله- ستایش خدای مهربان، کردگار روزی رسان، یکتا در نام و نشان. خداوندی که ناجسته یابند و نادیده دوست دارند. خداوندی که عجز بندگان دید در شناخت قدر خود و عزت قرآن به عجز ایشان گواهی داد که «و ما قدروا الله حق قدره».

بعد از سپاس به درگاه خداوند سبحان که توفیق گام نهادن در راه کسب علم را به این بنده عنایت فرمود، تشکر از چند تن از عزیزان به عهده اینجانب فرض است: نخست از زحمات و محبت های بی شائبه **سرکار خانم دکتر جعفر پور** استاد راهنمای عزیزم که کریمانه در عرضه و تدوین هر چه پربارتر

این پروژه از هیچ همکاری و راهنمایی دریغ نوزیدند، از صمیم قلبم سپاسگزارم و همچنین از **جناب آقای دکتر رضایی فرد** استاد مشاور ارجمندم که با نظارت صبورانه و مساعدت همه جانبه خود، بنده را صمیمانه یاری نمودند، تشکر و قدردانی می کنم. بی شک تهیه و تدوین این پایان نامه بدون کمک و راهنمایی های ارزنده این دو بزرگوار امکان پذیر نبود، از درگاه خداوند متعال سربلندی و موفقیت روز افزون را برای ایشان خواستارم.

سپس از اساتید محترم جناب آقای دکتر ناصری و جناب آقای دکتر حیدر رئیسی که در بازنگری و تدوین این پایان نامه قبول زحمت کردند و از جناب آقای دکتر حسینی نماینده تحصیلات تکمیلی، تشکر می کنم.

از مسئولین و کارکنان محترم بخش شیمی دانشگاه بیرجند، و سایر عزیزانی که به نوعی مرا در اتمام این پروژه یاری رساندند، نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

از دوستان عزیزم در آزمایشگاه پژوهش های کاتالیزوری، که در این مدت لحظات خوب و به یاد ماندنی را در کنارشان سپری کردم، سپاسگزارم.

تقدیم به همراهان همیشه زندگیم

پدر و مادر عزیزم:

که راست قامتیم در شکستگی قامتشان تجلی یافت.

همسر مهربانم:

که در سختی ها و تنگی ها همواره تکیه گاه و مایه آرامشم بود.

محمد امین دلبندم:

گل باغ زندگیم که قلب کوچکش همه شور است و صبوری.

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه
فصل اول	
۱-۱- مقدمه.....	۲
۱-۲- سنتز لیگاند های سالن.....	۴
۱-۳- تهیه کمپلکس های فلزی سالن ها.....	۶
۱-۴- اثر لیگاند محوری بر فعالیت کاتالیزوری متالوسالنها.....	۱۱
۱-۵- شیف بازهای کایرال.....	۱۴
۱-۶- کاربرد کمپلکس های متالو سالن به عنوان کاتالیزور در واکنش های آلی.....	۱۷
۱-۶-۱- واکنش اپوکسایش.....	۱۸
۱-۶-۲- مکانیسم اپوکسایش کاتالیز شده بوسیله متالوسالنها.....	۲۰
۱-۶-۳- اکسایش الکل ها.....	۲۲
۱-۶-۴- اکسایش سولفید ها.....	۲۳
۱-۶-۵- آزیردین و آمید دار کردن هیدروکربن ها.....	۲۴
۱-۶-۶- واکنش دیلز آلدو.....	۲۶
۱-۶-۷- واکنش افزایشی مایکل.....	۲۷
۱-۷- حلال ها و محیط های سبز.....	۲۸
۱-۷-۱- سیستم دو فازي آب.....	۲۹
۱-۷-۱-۱- انحلال پذیری ترکیبات آلی در آب.....	۳۰
۱-۷-۱-۲- کمک حلال های آلی.....	۳۰
۱-۷-۱-۳- مشتق سازی یونی (کنترل pH).....	۳۱
۱-۷-۱-۴- سورفاکتانت.....	۳۱

- ۳۲-۱-۷-۵- امدادگرهای آبدوست.....
- ۳۲-۱-۷-۶- لیگاندهای محلول در آب.....
- ۳۴-۱-۷-۷- کاربرد آب در واکنش های آلی.....
- ۳۵-۱-۷-۸- واکنش اپوکسایش.....
- ۳۷-۱-۷-۲- مایع های یونی.....
- ۳۸-۱-۷-۳- حلال های فلئوردار.....
- ۴۰-۱-۷-۴- سیال های فوق بحرانی دی اکسید کربن.....
- ۴۲-۱-۸- کمپلکس های سالن محلول در آب.....
- ۴۵-۱-۸-۱- اپوکسایش اولفین ها با استفاده از کمپلکس های سالن محلول در آب.....
- ۹-۱- Oxone[®] به عنوان یک منبع مناسب اکسیژن در واکنشهای اکسایشی کاتالیز شده به وسیله متالوسالن ها.....
- ۴۷-۱-۱۰- Ph₄ PHSO₅ و Bu₄ NHSO₅ به عنوان اکسیدکننده.....
- ۵۲-۱-۱۱- هدف از پروژه.....

فصل دوم

بخش تجربی

- ۵۴-۱-۲- مواد و دستگاههای مورد استفاده.....
- ۵۵-۲-۲- روش کار سنتز لیگاند سالن (N,N بیس سالیسیلیدین اتیلن دی آمین).....
- ۵۶-۲-۳- روش کار سنتز کمپلکس منگنز سالن (N,N بیس سالیسیلیدین اتیلن دی آمین).....
- ۵۸-۲-۴- روش کار تهیه نمک ها.....
- ۵۸-۲-۴-۱- روش کار تهیه تترابوتیل آمونیوم پراکسی مونو سولفات (TBAO).....
- ۵۸-۲-۴-۲- روش کار تهیه تترابوتیل آمونیوم پریدات (Bu₄NIO₄).....
- ۵-۲- روش کار بهینه سازی اکسایش بنزیل الکل با اکسید کننده اکسون (Oxone[®]) کاتالیز شده
- ۵۹-۲-۵- بوسیله منگنز سالن درحلال آبی.....

- ۲-۵-۱- روش کار بهینه سازی واکنش اکسایش بنزیل الکل با اکسون در غیاب کاتالیزور..... ۵۹
- ۲-۵-۲- روش کار بررسی تاثیر اکسیدکننده تترابوتیل آمونیوم پراکسی مونو سولفات در واکنش اکسایش بنزیل الکل بوسیله Mn(Salen)Cl در حلال آب..... ۵۹
- ۲-۵-۳- روش کار بررسی تاثیر نمک های چهارتایی مختلف در واکنش اکسایش بنزیل الکل با اکسون بوسیله Mn(Salen)Cl در آب..... ۵۹
- ۲-۵-۴- روش کار بهینه سازی مقدار نمک آمونیوم چهار تایی (Bu₄NBr) در واکنش اکسایش بنزیل الکل با اکسون کاتالیز شده بوسیله Mn(Salen)Cl..... ۶۰
- ۲-۵-۵- روش کار عمومی برای اکسایش الکلها به آلدهیدها یا کتونهای مربوطه با اکسون در حضور Bu₄NBr کاتالیز شده بوسیله Mn(Salen)Cl..... ۶۰
- ۲-۶-۱- روش کار بهینه سازی اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO..... ۶۰
- ۲-۶-۱- اکسایش متیل فنیل سولفید با اکسون در غیاب کاتالیزور..... ۶۰
- ۲-۶-۲- روش کار بررسی تاثیر مقدار مختلف اکسون در اکسایش متیل فنیل سولفید در حضور Mn(Salen)Cl..... ۶۱
- ۲-۶-۳- روش کار بررسی تاثیر مقادیر مختلف اکسیدکننده TBAO در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید در حضور Mn(Salen)Cl در حلال آب..... ۶۱
- ۲-۶-۴- روش کار عمومی برای اکسایش سولفیدها به سولفونهای مربوطه بوسیله TBAO در حضور Mn(Salen)Cl..... ۶۱
- ۲-۶-۵- روش کار بررسی تاثیر ماهیت و تغییر نسبت حلالها بر واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید به سولفوکسید با TBAO کاتالیز شده بوسیله Mn(Salen)Cl..... ۶۲
- ۲-۶-۶- روش کار بررسی تاثیر مقدار اکسید کننده TBAO و تاثیر زمان بر واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید به سولفوکسید کاتالیز شده بوسیله Mn(Salen)Cl..... ۶۲
- ۲-۶-۷- روش کار بررسی تاثیر دما بر واکنش اکسایش دی فنیل سولفید به سولفوکسید با

- ۶۲..... Mn(Salen)Cl بوسیله شده کاتالیز شده TBAO
- ۶-۲-۸- روش کار عمومی برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدهای مربوطه بوسیله
- ۶۳..... Mn(Salen)Cl در حضور TBAO
- ۶۳..... ۷-۲- روش کار بهینه سازی اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله اکسون در حضور منگنز سالن
- ۶۳..... ۷-۲-۱- اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله اکسون در غیاب کاتالیزور در آب
- ۶۳..... ۷-۲-۲- روش کار بررسی تاثیر بکارگیری اکسیدکننده های مختلف در واکنش اپوکسایش
- ۶۳..... Mn(Salen)Cl در آب
- ۶۳..... ۷-۲-۳- روش کار بررسی تاثیر ماهیت و نسبت حلال ها بر واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با اکسون
- ۶۴..... Mn(Salen)Cl بوسیله شده کاتالیز شده Bu₄NBr
- ۶۴..... ۷-۲-۴- روش کار بررسی تاثیر مقدار اکسیدکننده اکسون بر واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در
- ۶۴..... Mn(Salen)Cl بوسیله شده کاتالیز شده Bu₄NBr
- ۶۴..... ۷-۲-۵- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکنها و آلکانها با اکسون و Bu₄NBr کاتالیز شده بوسیله
- ۶۴..... Mn(Salen)Cl
- ۶۴..... ۷-۲-۸- روش کار بهینه سازی اکسایش بنزیل الکل با اکسیدکننده سدیم پریدات (NaIO₄) کاتالیز
- ۶۵..... شده بوسیله منگنز سالن در حلال آبی
- ۶۵..... ۷-۲-۸-۱- واکنش اکسایش بنزیل الکل بوسیله NaIO₄ در غیاب کاتالیزور
- ۶۵..... ۷-۲-۸-۲- روش کار بررسی تاثیر اکسیدکننده تترابوتیل آمونیوم پریدات بر واکنش اکسایش بنزیل
- ۶۵..... الکل کاتالیز شده بوسیله Mn(Salen)Cl در آب
- ۶۵..... ۷-۲-۸-۳- روش کار بررسی تاثیر نمک های چهارتایی در اکسایش بنزیل الکل بوسیله NaIO₄ در
- ۶۵..... حضور Mn(Salen)Cl در آب
- ۶۵..... ۷-۲-۸-۴- روش کار بهینه سازی مقدار نمک Bu₄NBr در واکنش اکسایش بنزیل الکل با NaIO₄
- ۶۶..... Mn(Salen)Cl بوسیله شده کاتالیز شده

- ۵-۸-۲- روش کار بررسی تاثیر دما بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با NaIO_4 در حضور Bu_4NBr کاتالیز شده بوسیله $\text{Mn}(\text{Salen})\text{Cl}$ ۶۶
- ۶-۸-۲- روش کار بررسی تاثیر ماهیت و نسبت حلال ها بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با NaIO_4 در حضور Bu_4NBr کاتالیز شده بوسیله $\text{Mn}(\text{Salen})\text{Cl}$ ۶۶
- ۷-۸-۲- روش کار بررسی تاثیر میزان حلال آب بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با NaIO_4 در حضور Bu_4NBr کاتالیز شده بوسیله $\text{Mn}(\text{Salen})\text{Cl}$ ۶۷
- ۸-۸-۲- روش کار بررسی تاثیر مقدار اکسید کننده NaIO_4 بر واکنش اکسایش بنزیل الکل در حضور Bu_4NBr کاتالیز شده بوسیله $\text{Mn}(\text{Salen})\text{Cl}$ ۶۷
- ۹-۸-۲- روش کار بررسی مدت زمان مناسب برای واکنش اکسایش بنزیل الکل با NaIO_4 در حضور Bu_4NBr کاتالیز شده بوسیله $\text{Mn}(\text{Salen})\text{Cl}$ ۶۷
- ۱۰-۸-۲- روش کار عمومی برای اکسایش الکلها به آلدهیدها یا کتونهای مربوطه با NaIO_4 در حضور Bu_4NBr کاتالیز شده بوسیله $\text{Mn}(\text{Salen})\text{Cl}$ ۶۸

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳- اکسایش الکلها با اکسید کننده اکسون کاتالیز شده بوسیله منگنز سالن در حلال آبی ۷۰
- ۱-۱-۳- آزمایشهای اولیه برای بهینه سازی واکنش اکسایش بنزیل الکل با اکسون در غیاب و حضور کاتالیزور ۷۰
- ۲-۱-۳- بررسی تاثیر لیگاند محوری به عنوان کمک کاتالیزور بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با اکسون کاتالیز شده بوسیله $\text{Mn}(\text{Salen})\text{Cl}$ ۷۱
- ۳-۱-۳- بررسی تاثیر سورفکتانت در اکسایش بنزیل الکل بوسیله اکسون در حضور $\text{Mn}(\text{Salen})\text{Cl}$ در آب ۷۱
- ۴-۱-۳- بررسی تاثیر اکسیدکننده تترابوتیل آمونیوم پراکسی مونو سولفات در واکنش اکسایش

- بنزیل الکل بوسیله $Mn(Salen)Cl$ در حلال آب..... ۷۱
- ۳-۱-۵- بررسی تاثیر نمک های چهارتایی مختلف در واکنش اکسایش بنزیل الکل بوسیله اکسون
- در حضور $Mn(Salen)Cl$ در آب..... ۷۲
- ۳-۱-۶- بهینه سازی مقدار نمک آمونیوم چهار تایی (Bu_4NBr) در واکنش اکسایش بنزیل الکل
- با اکسون کاتالیز شده بوسیله $Mn(Salen)Cl$ ۷۳
- ۳-۱-۷- اکسایش انواع مختلف الکلها با اکسون در حضور Bu_4NBr کاتالیز شده بوسیله
- $Mn(Salen)Cl$ ۷۴
- ۳-۲-۱- اکسایش سولفیدها با TBAO کاتالیز شده بوسیله منگنز سالن..... ۷۷
- ۳-۲-۱- آزمایشهای اولیه برای بهینه سازی اکسایش متیل فنیل سولفید با اکسون در غیاب و در
- حضور کاتالیزور ۷۷
- ۳-۲-۲- بررسی تاثیر لیگاند محوری به عنوان کمک کاتالیزور بر واکنش اکسایش متیل فنیل
- سولفید با اکسون کاتالیز شده بوسیله $Mn(Salen)Cl$ ۷۸
- ۳-۲-۳- بررسی تاثیر اکسیدکننده TBAO در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید
- بوسیله $Mn(Salen)Cl$ در حلال آب..... ۷۸
- ۳-۲-۴- اکسایش انواع مختلف سولفیدها به سولفون ها با TBAO کاتالیز شده بوسیله
- $Mn(Salen)Cl$ ۸۱
- ۳-۲-۵- اکسایش سولفیدها به سولفوکسید ها با TBAO کاتالیز شده بوسیله $Mn(Salen)Cl$ ۸۳
- ۳-۲-۶- بررسی تاثیر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید به سولفوکسید با
- TBAO کاتالیز شده بوسیله $Mn(Salen)Cl$ ۸۳
- ۳-۲-۷- بررسی تاثیر مقدار اکسید کننده TBAO بر واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید
- به سولفوکسید کاتالیز شده بوسیله $Mn(Salen)Cl$ ۸۵
- ۳-۲-۸- بررسی تاثیر دما بر واکنش اکسایش دی فنیل سولفید به سولفوکسید با TBAO کاتالیز

- ۸۶..... Mn(Salen)Cl شده بوسیله
- ۹-۲-۳- اکسایش انواع مختلف سولفیدها به سولفوکسیدها با TBAO کاتالیز شده
- ۸۷..... Mn(Salen)Cl بوسیله
- ۸۹..... ۳-۳- اپوکسایش آلکنها با اکسون بوسیله منگنز سالن
- ۸۹..... ۱-۳-۳- اپوکسایش سیکلواکتن با اکسون در غیاب و در حضور کاتالیزور
- ۲-۳-۳- بررسی تاثیر لیگاند محوری به عنوان کمک کاتالیزور بر واکنش اکسایش سیکلواکتن با
- ۸۹..... Mn(Salen)Cl اکسون کاتالیز شده بوسیله
- ۳-۳-۳- بررسی تاثیر بکارگیری اکسیدکننده تترابوتیل آمونیوم پراکسی مونو سولفات در واکنش
- ۹۰..... اکسایش سیکلواکتن بوسیله Mn(Salen)Cl در آب
- ۴-۳-۳- بررسی تاثیر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش سیکلواکتن با اکسون در حضور Bu_4NBr
- ۹۱..... Mn(Salen)Cl کاتالیز شده بوسیله
- ۵-۳-۳- بررسی تاثیر مقدار اکسید کننده اکسون بر واکنش اکسایش سیکلواکتن در حضور
- ۹۲..... Mn(Salen)Cl Bu_4NBr کاتالیز شده بوسیله
- ۶-۳-۳- مدت زمان مناسب برای واکنش اکسایش سیکلواکتن با اکسون و Bu_4NBr کاتالیز شده
- ۹۳..... Mn(Salen)Cl بوسیله
- ۷-۳-۳- اکسایش انواع مختلف آلکنها و آلکانها با اکسون در حضور Bu_4NBr کاتالیز شده
- ۹۴..... Mn(Salen)Cl بوسیله
- ۴-۳- اکسایش الکلها با اکسید کننده سدیم پریدات ($NaIO_4$) کاتالیز شده بوسیله منگنز سالن در
- ۹۷..... حلال آبی
- ۱-۴-۳- آزمایشهای اولیه برای بهینه سازی واکنش اکسایش بنزیل الکل بوسیله $NaIO_4$ در
- ۹۷..... غیاب و حضور کاتالیزور
- ۲-۴-۳- بررسی تاثیر لیگاند محوری به عنوان کمک کاتالیزور بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با

- ۹۸..... Mn(Salen)Cl بوسیله شده کاتالیز شده NaIO_4
- ۳-۴-۳- بررسی تاثیر سورفکتانت در اکسایش بنزیل الکل بوسیله NaIO_4 در حضور Mn(Salen)Cl
- ۹۸..... در آب
- ۳-۴-۴- بررسی تاثیر اکسیدکننده تترابوتیل آمونیوم پریدات در اکسایش بنزیل الکل
- ۹۸..... بوسیله Mn(Salen)Cl در حلال آب
- ۳-۴-۵- بررسی تاثیر نمک های چهارتایی در اکسایش بنزیل الکل بوسیله NaIO_4 در
- ۱۰۰..... حضور Mn(Salen)Cl در آب
- ۳-۴-۶- بهینه سازی مقدار نمک آمونیوم چهار تایی Bu_4NBr در واکنش اکسایش بنزیل الکل
- ۱۰۱..... با NaIO_4 کاتالیز شده بوسیله Mn(Salen)Cl
- ۳-۴-۷- بررسی تاثیر دما بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با NaIO_4 در حضور Bu_4NBr کاتالیز
- ۱۰۳..... شده بوسیله Mn(Salen)Cl
- ۳-۴-۸- بررسی تاثیر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با NaIO_4 در حضور Bu_4NBr
- ۱۰۴..... کاتالیز شده بوسیله Mn(Salen)Cl
- ۳-۴-۹- بررسی تاثیر میزان حلال آب بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با NaIO_4 در حضور
- ۱۰۵..... Bu_4NBr کاتالیز شده بوسیله Mn(Salen)Cl
- ۳-۴-۱۰- بررسی تاثیر مقدار اکسید کننده NaIO_4 بر واکنش اکسایش بنزیل الکل در حضور
- ۱۰۶..... Bu_4NBr کاتالیز شده بوسیله Mn(Salen)Cl
- ۳-۴-۱۱- مدت زمان مناسب برای واکنش اکسایش بنزیل الکل با NaIO_4 در حضور Bu_4NBr
- ۱۰۷..... کاتالیز شده بوسیله Mn(Salen)Cl
- ۳-۴-۱۲- اکسایش انواع مختلف الکلها با NaIO_4 در حضور Bu_4NBr کاتالیز شده بوسیله
- ۱۰۸..... Mn(Salen)Cl
- ۳-۴-۱۳- بحث و نتیجه گیری

اختصارات

AE.....	Asymmetric Epoxidation
Bu ₄ NIO ₄	Tetrabutylammonium periodat
ee.....	Enantiomeric Excess
TBAO.....	Tetrabutylammonium Oxone [®]
TON.....	Turnover number
Salen.....	<i>N,N</i> -bis salysilidine ethylene diamin
SDS.....	Sodium dodecyl sulfat
PhIO.....	Iodosylbenzene

چکیده

در این مطالعه روش های شبه حیاتی سازگار با محیط زیست برای اکسایش ترکیبات آلی مختلف از جمله هیدروکربن ها، الکل ها و سولفید ها بوسیله اکسون، تترا بوتیل آمونیوم پرسولفات و سدیم پریدات در حضور کمپلکس فلزی منگنز سالن نا محلول در آب در حلال آب ارائه شده است. بازهای نیتروژن دار، کمک حلال های آلی و محلول های مایسلی تاثیری بر کارایی این سیستم کاتالیزوری سبز ندارند. در حالی که نمک های چهارتایی سرعت تبدیل مواد را بطور قابل ملاحظه ای افزایش می دهند. در این سیستم کاتالیزوری، اکسید کننده اکسون در مقایسه با سدیم پریدات گزینش پذیری و بازده بالاتری از محصولات ایجاد می کند. اکسایش سولفیدهای مختلف بوسیله تترا بوتیل آمونیوم پراکسی مونوسولفات شرایط ملایم به تشکیل هر دو محصول سولفوکسید و سولفون با انتخابگری و بازده خوب تا عالی منجر شد. با وجود این اکسایش هیدروکربن های اشباع بوسیله این سیستم کاتالیزوری نا موفق بود.

فصل اول

مقدمه

در دهه ۱۹۹۰ یک نگرش علمی در ارتباط با مسائل زیست محیطی به تدریج جایگزین روش قدیمی، نظارت بر اجرای اصول حفاظت از محیط زیست شد. این نگرش نوین " شیمی سبز" نامیده شد که بخشی از یک بحث کاملتر به نام صنعت سبز است. شیمی سبز عبارت است از : کاربرد علم شیمی در جلوگیری از ایجاد آلاینده های زیست محیطی و به عبارتی: طراحی ، توسعه و بکارگیری فرآیندها و محصولات برای کاهش یا حذف موادی که برای انسان یا محیط زیست خطرناک هستند. توجه به این موضوع از یک دهه قبل آغاز شد، در این هنگام مسئله آلودگی هوا به طور جدی در محیط های صنعتی مطرح شد. از دیدگاه شیمیایی این موضوع دانشمندان را به دور جدیدی از فعالیتهای پژوهشی برای ابداع فرآیندهای سبز و استفاده از آنها به جای فرآیندهای قدیمی ترغیب کرد. پژوهشگران سعی دارند با کاهش یا حذف مواد سمی تولید شده در جریان فرایندهای شیمیایی به حفظ سلامتی بشر و استانداردهای زیست محیطی کمک کنند. تلاشهای جدی دانشمندان برای استفاده از اصول شیمی سبز در سه محور خلاصه می شوند.

۱- استفاده از حلال های جایگزین ۲- روشهای سنتزی جایگزین ۳- استفاده از مواد اولیه .

در این میان استفاده از حلال ها دارای جایگاه ویژه ای می باشد. حلال های آلی با توجه به استفاده زیاد از آنها، اصلی ترین منابع آلودگی های شیمیایی هستند. آنها برای سلامتی انسان خطرناکند، گران بوده و با توجه به فراریت زیاد، تهدیدی برای محیط و آلودگی های جوی محسوب می شوند. تنها یکی از این مشکلات سوراخ شدن لایه اوزن است، که مربوط به آزاد شدن کلروفلوئورکربن ها در جو می باشد. کنترل موثر آنها می تواند پیشرفت های اساسی در مسائل زیست محیطی به همراه داشته باشد. در سالهای اخیر تلاشهایی برای محدود کردن و جایگزین کردن حلال های آلی با حلال ها و محیط های سبز صورت گرفته است. در بین آنها آب بعنوان محیط واکنش در سنتز مواد آلی به علت مزایایی از جمله سازگاری با محیط زیست، سالم بودن و ارزان بودن مورد توجه قرار گرفته است. همچنین آب به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر بفرد مانند ثابت دی الکتریک و دانسیته بالا قادر است انتخابگری و فعالیت را در

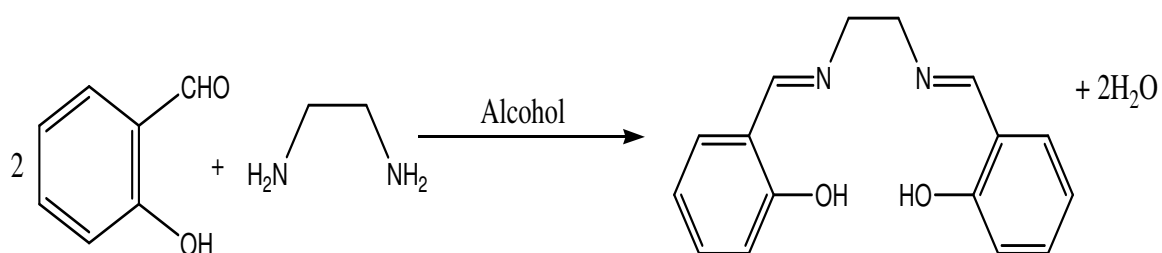
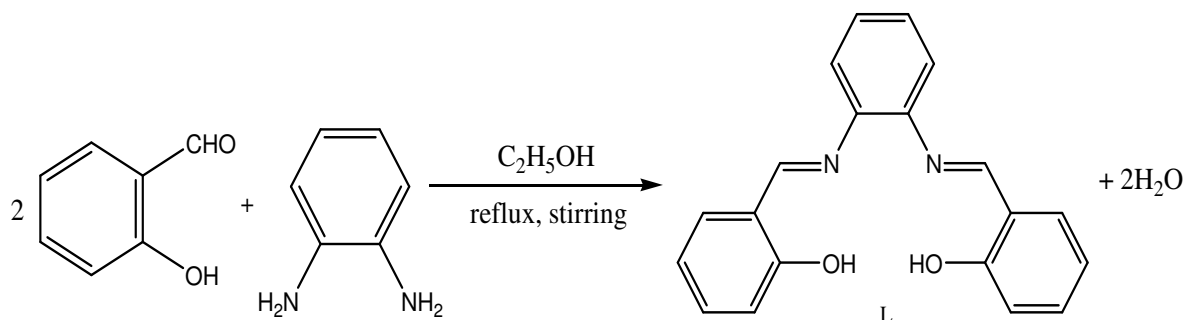
واکنش های آلی افزایش دهد. در صورتی که ممکن است در حلالهای آلی این مشخصه ها دیده نشود. اولین بار در شیمی آلی، آب بعنوان حلال برای فرآیندهای بیوشیمیایی در دهه ۸۰ مورد استفاده قرار گرفت [۱]. اخیراً نیز واکنش های گوناگونی در محیط آبی گزارش شده است. یکی دیگر از زمینه های مطالعاتی در شیمی سبز جایگزینی روش های سنتزی و توسعه روشهای کاتالیزوری می باشد. در سنتز ترکیبات آلی مواد زاید ثابتی وجود دارد که عموماً نمک های معدنی می باشند که به دلیل استفاده از واکنشگر های معدنی استوکیومتری مثل اسیدهای سولفوریک و فلئوریک یا اسید و بازهای لوئیس می باشد. راه حل بدیهی جایگزین کردن واکنشگرهای استوکیومتری کلاسیک با روش های کاتالیزوری و سبز است [۲]. این روشها باعث افزایش گزینش پذیری، کاهش انرژی مورد نیاز، کاهش فرآیندها و عوامل جداسازی کننده و کاهش مواد سمی و خطرناک می شود. با بکارگیری مقادیر کم کاتالیزور در مقایسه با روشهای کلاسیک، از آلودگی محصولات نیز جلوگیری می شود و بدین ترتیب یکی از جنبه های مهم شیمی سبز رعایت می شود [۳].

در این راستا کاتالیزور های زیادی استفاده شده است که در میان آنها کمپلکسهای سالن [۴]، که هسته اولیه آن در سال ۱۸۶۴ از تراکم میان یک آمین و یک آلدهید توسط هوگو شیف^۱ کشف شد، به دلیل روشهای سنتزی بسیار ساده و گزینش پذیری بالای محصولات از جایگاه ویژه ای برخوردارند. این کمپلکس های فلزی که نقش بسیار مهمی در زندگی بشر دارند، کاربردهای کاتالیزوری فراوانی در واکنش های آلی از خود نشان داده اند. بویژه کمپلکس های شیف باز محلول در آب که بعنوان کاتالیزور برای شکستن DNA و همچنین اکسایش مواد آلاینده در آب مانند مشتقات فنول مورد استفاده قرار می گیرند، شرایط مناسبی برای انجام واکنش های آلی در محیط آبی را بوجود می آورند. تعداد زیادی از این کاتالیزورها طراحی و سنتز شده و در بسیاری واکنش های آلی مورد بررسی قرار گرفته اند [۵و۶].

^۱Hougo Schiff

۲-۱- سنتز لیگاند های سالن

ساده ترین سالن غیر کایرال از واکنش ۲ اکی والان سالیسیل آلدهید و یک اکی والان اتیلن دی آمین در حلال های الکلی (اتانول یا متانول) سنتز می شود (شمای ۱-۱) [۸ و ۷]. اولین نوع کمپلکس های فلزی باز شیف در سال ۱۹۳۳ از واکنش ۲ اکی والان مشتقات سالیسیل آلدهید و دی آمین های مختلف سنتز، و تحت عنوان سالن نامگذاری شدند. بیشتر این محصولات جامداتی با رنگ روشن، وابسته به مرکز فلزی کمپلکس مورد نظر می باشند [۴].



شمای ۱-۱- سنتز سالنهای ساده