



دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

**عنوان پایان نامه:**

مطالعه فعالیت کاتالیزوری متالوسالنها در اکسایش ترکیبات آلی بوسیله

تترابوتیل آمونیوم پراکسی مونوسولفات

**استاد راهنما:**

دکتر عبدالرضا رضایی فرد

**استاد مشاور:**

دکتر معصومه جعفرپور

**نگارش:**

رضا حداد

شهریور ۸۸

## صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

شماره ۱۰

با تاییدات خداوند متعال جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد آقای رضا حداد به شماره دانشجویی: ۸۶۳۳۱۰۹۰۲۶ رشته: شیمی گرایش: شیمی معدنی دانشکده: علوم تحت عنوان: مطالعه فعالیت کاتالیزوری متالوسانها در اکسایش ترکیبات آلی بوسیله تترابوتیل آمونیوم پراکسی مونوسولفات

به ارزش: ۸ واحد در ساعت: ۱۱ روز: سه شنبه مورخ: ۸۸/۶/۳۱

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

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	سمت
	استادیار	آقای دکتر عبدالرضا رضایی فرد	استاد راهنمای اول
			استاد راهنمای دوم
	استادیار	خانم دکتر معصومه جعفرپور	استاد مشاور اول
			استاد مشاور دوم
	استادیار	آقای دکتر محمدعلی ناصری	داور اول
	استادیار	خانم دکتر قدسیه باقرزاده	داور دوم
	استادیار	آقای دکتر حیدر رئیسی	نماینده تحصیلات تکمیلی

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: ۲۰)  دفاع مجدد  غیرقابل قبول

۱- عالی (۲۰-۱۹) ۲- بسیار خوب (۱۸/۹۹-۱۸) 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.

خداوندا

زمین با تمام پهناوری اش

آسمان با تمام گستردگی اش

دریا با تمام ژرف بودنش

و کوها با تمام پایداری اش

نمی توانند در برابر نیرویی که در وجود من قرار داده ای، برابری کنند.

از تو سپاسگزارم که مرا اشرف مخلوقات خود قرار داده ای،

از تو می خواهم چنان یاری ام کنی

تا لایق لطف و عظمت تو باشم.

تقدیم به:

دادگستر جهان، قطب عالم امکان، منتقم خون شهیدان، حضرت  
صاحب الزمان (عج)

وطنم ایران

و همه ی کسانی که قلبشان برای آبادانی، سرافرازی و پیشرفت ایران  
سربلند می تپد.

تقدیم به  
روح پاک مادرم:  
ستاره پر فروغ آسمان زندگیم، که یادش ...

پدر عزیزم:  
اولین معلم مهربانم  
آنکه راست قامتی ام در شکستگی قامتش تجلی یافت،  
توانش رفت تا به توانایی برسم و با تحمل لحظات پر دغدغه، زندگیم را  
لبریز از مهر و نشاط نمود.

برادران و خواهران عزیزم  
عزیزانی که دوران بسیار خوبی را در کنارشان سپری کردم و همواره با  
کلام صادقانه شان باعث دلگرمی ام بودند.

## تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش خداوند منان را که مرا مورد لطف و عنایت خود قرار داد و یاریم کرد تا بیاموزم آنچه را نمی دانم. آموختنی های این پایان نامه یاری خوبانی است که تا به امروز در تاریکی ابهام لحظه های بی پاسخ، روشنی را به من هدیه کردند و این فراز را بر من هموار نمودند، یاریشان را می ستایم و نامشان را در اولین لوح ماندگارم می نگارم. از محبت های بی شائبه استاد راهنمای عزیزم **جناب آقای دکتر رضایی فرد** 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 ایشان امکان پذیر نبود. همچنین از استاد مشاور عزیزم **سرکار خانم دکتر جعفر پور** تشکر و قدر دانی می نمایم و از درگاه خداوند متعال سربلندی و موفقیت روز افزون را برای ایشان خواستارم.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر ناصری و سرکار خانم دکتر باقر زاده که در بازنگری و تدوین این پایان نامه قبول زحمت کردند، تشکر می کنم.

از جناب آقای دکتر حیدر رئیسی که به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاع شرکت نمودند، 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.

از تمامی دوستان عزیزم در آزمایشگاههای تحقیقاتی آلی، شیمی فیزیک، تجزیه و معدنی به خاطر همه لطف و محبت هایی که در طی این ایام مرا یاری نمودند، کمال تشکر را دارم.

با تشکر رضا حداد



## اختصارات

ee.....	Enantiomeric Excess
TBAO.....	Tetrabutylammonium Oxone®
Salophen.....	<i>N,N</i> -bis salysilidine phenylene diamine
Salen.....	<i>N,N</i> -bis salysilidine ethylene diamine
CHP.....	Cumene hydroperoxide
PhIO.....	Iodosylbenzene
TBHP.....	<i>tert</i> - Butyl hydroperoxide

## چکیده

در این مطالعه فعالیت کاتالیزوری کمپلکسهای فلزی مختلفی از بازهای شیف در اکسایش ترکیبات آلی بوسیله تترابوتیل آمونیوم پراکسی مونوسولفات مورد بررسی قرار گرفته است. در این سیستم کاتالیزوری منگنز-سالنها کارایی خوبی در اکسایش الکل ها با ساختارهای متفاوت به آلدئید ها و کتونهای مربوطه با گزینش پذیری بالا، از خود نشان می دهند. همچنین اکسایش سولفیدها تحت تاثیر منگنز-سالنها تنها به تشکیل محصول سولفوکسید، با بازده بالا منجر شد. بدون اینکه هیچ گونه محصول جانبی سولفون و یا سایر محصولات اکسایشی تشکیل شود. با وجود این در اپوکسایش آلکنها روتنیم-سالنها بالاترین فعالیت کاتالیزوری را در ترکیب با تترابوتیل آمونیوم پراکسی مونوسولفات از خود نشان دادند، تاثیر نیازهای الکترونی و فضایی در ماده اولیه و کاتالیزور بر سرعت واکنش نیز در این مطالعه مورد بررسی قرار گرفته است. بر این اساس یک مکانیسم احتمالی برای اکسایش سولفید های آلی پیشنهاد شده است.

## فهرست مطالب

عنوان..... صفحه

### فصل اول

۱-۱ مقدمه.....	۲
۲-۱ سنتز لیگاند های سالن.....	۳
۳-۱ تهیه کمپلکس های فلزی سالن .....	۵
۴-۱ ساختارهای اصلی کمپلکس های متالوسالن.....	۱۱
۵-۱ اهمیت و کاربرد کمپلکس های باز شیف .....	۱۶
۶-۱ کاربرد کمپلکس های متالوسالن به عنوان کاتالیزور در واکنش های اکسایش .....	۱۸
۱-۶-۱ واکنش اپوکسایش.....	۱۹
۲-۶-۱ مکانیسم اپوکسایش کاتالیز شده بوسیله متالوسالنها.....	۲۲
۳-۶-۱ اکسایش سولفید ها.....	۲۵
۴-۶-۱ اکسایش ترکیبات فنولی.....	۲۶
۵-۶-۱ اکسایش الکل ها.....	۲۷
۶-۶-۱ اکسایش آمینها.....	۳۰
۷-۱ انواع اکسندها و تاثیر آنها بر بازده واکنش و فعالیت کاتالیزورهای باز شیف.....	۳۲
۱-۷-۱ انتخاب اکسنده.....	۳۲
۲-۷-۱ یدوسیل بنزن(PhIO).....	۳۳
۳-۷-۱ سدیم هیپو کلریت(NaOCl).....	۳۴
۴-۷-۱ هیدروژن پراکساید و آلکیل هیدروژن پراکساید ها.....	۳۴
۵-۷-۱ پراکسی اسیدها.....	۳۵
۶-۷-۱ Oxone® به عنوان یک منبع مناسب اکسیژن در واکنشهای اکسایشی کاتالیز شده به وسیله متالوسالنها.....	۳۵
۷-۷-۱ $Bu_4NHSO_5$ و $Ph_4PHSO_5$ به عنوان اکسیدکننده.....	۳۷
۸-۱ اثرات الکترونی و فضایی بر کارایی کاتالیزوری کمپلکس های سالن.....	۴۰
۹-۱ کمپلکس های سالن محلول در آب.....	۴۲
۱۰-۱ کمپلکسهای سالن ناهمگن.....	۴۵

### فصل دوم

بخش تجربی

- ۱-۲ مواد و دستگاههای مورد استفاده..... ۵۴
- ۲-۲ روش کار سنتز لیگاندهای سالن..... ۵۵
- ۲-۲-۱ روش کار سنتز لیگاند  $N,N$  بیس سالیسیلیدین فنیلن دی آمین..... ۵۵
- ۲-۲-۲ روش کار سنتز لیگاند  $N,N$  بیس سالیسیلیدین اتیلن دی آمین و سایر دی آمینهای خطی..... ۵۶
- ۲-۲-۳ روش کار سنتز لیگاند  $N,N$  بیس  $۳,۳'-۵,۵'$ -دی ترشیو بوتیل سالیسیلیدین فنیلن دی آمین..... ۵۷
- ۲-۲-۴ روش کار سنتز لیگاند  $۵,۵'$  دی نیترو بیس سالیسیلیدین فنیلن دی آمین..... ۵۸
- ۲-۲-۵ روش کار سنتز لیگاند  $۵,۵'$  دی متوکسی بیس سالیسیلیدین فنیلن دی آمین..... ۵۸
- ۲-۲-۶ روش کار سنتز لیگاند  $N,N$  بیس سالیسیلیدین فنیلن دی آمین با ۲-هیدروکسی استوفنون..... ۵۹
- ۲-۲-۷ روش کار سنتز لیگاند  $N,N$  بیس سالیسیلیدین اتیلن دی آمین با ۲-هیدروکسی استوفنون..... ۶۰
- ۲-۳-۱ روش کار سنتز کمپلکسهای سالنی..... ۶۱
- ۲-۳-۲-۱ کمپلکس منگنز سالوفن ( $N,N$  بیس سالیسیلیدین فنیلن دی آمین)..... ۶۱
- ۲-۳-۲-۲ کمپلکس منگنز سالن ( $N,N$  بیس سالیسیلیدین فنیلن دی آمین)..... ۶۱
- ۲-۳-۲-۳ کمپلکس  $۵,۵'$  دی نیترو بیس سالیسیلیدین فنیلن دی آمین..... ۶۲
- ۲-۳-۲-۴ کمپلکس  $۵,۵'$  دی متوکسی بیس سالیسیلیدین فنیلن دی آمین..... ۶۳
- ۲-۳-۲-۵ کمپلکس  $N,N$  بیس  $۳,۳'-۵,۵'$ -دی ترشیو بوتیل سالیسیلیدین فنیلن دی آمین..... ۶۳
- ۲-۳-۲-۶ کمپلکس آهن سالوفن ( $N,N$  بیس سالیسیلیدین فنیلن دی آمین)..... ۶۴
- ۲-۳-۲-۷ کمپلکس روتنیم سالوفن ( $N,N$  بیس سالیسیلیدین فنیلن دی آمین)..... ۶۵
- ۲-۳-۲-۸ کمپلکس مس سالوفن ( $N,N$  بیس سالیسیلیدین فنیلن دی آمین)..... ۶۵
- ۲-۳-۲-۹ کمپلکس کروم سالوفن ( $N,N$  بیس سالیسیلیدین فنیلن دی آمین)..... ۶۶
- ۲-۳-۲-۱۰ کمپلکس کبالت سالوفن ( $N,N$  بیس سالیسیلیدین فنیلن دی آمین)..... ۶۶
- ۲-۴ روش کار تهیه تترابوتیل آمونیوم پراکسی مونو سولفات (TBAO)..... ۷۷
- ۲-۵ روش کار بهینه سازی اکسایش بنزیل الکل بوسیله TBAO..... ۷۸
- ۲-۵-۱ روش کار اکسایش بنزیل الکل بوسیله TBAO در غیاب کاتالیزور..... ۷۸
- ۲-۵-۲ روش کار تعیین شرایط مناسب واکنش کاتالیزوری اکسایش بنزیل الکل بوسیله TBAO..... ۷۸
- ۲-۵-۳ روش کار بررسی تأثیر مقدار اکسید کننده TBAO در اکسایش بنزیل الکل کاتالیز شده بوسیله  $Mn(Salophen)Cl$ ..... ۷۸
- ۲-۵-۴ روش کار بررسی تأثیر لیگاند محوری بر واکنش اکسایش بنزیل الکل بوسیله TBAO در حضور  $Mn(salophen)Cl$ ..... ۷۹
- ۲-۵-۵ روش کار بررسی تأثیر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با TBAO کاتالیز شده بوسیله منگنز سالوفن..... ۷۹

- ۶-۵-۲ روش کار بررسی اثر مقادیر مختلف کاتالیزور Mn(salophen)Cl در اکسایش بنزیل الکل بوسیله TBAO..... ۷۹
- ۷-۵-۲ روش کار بررسی تأثیر زمان بر واکنش اکسایش بنزیل الکل بوسیله TBAO در حضور کاتالیزور Mn(Salophen)Cl..... ۸۰
- ۸-۵-۲ روش کار بررسی اثر ساختار لیگاند سالنی در کارایی کاتالیزوری منگنزالنها در اکسایش بنزیل الکل بوسیله TBAO..... ۸۰
- ۹-۵-۲ روش کار عمومی برای اکسایش الکلها به آلدئیدها یا کتونهای مربوطه بوسیله TBAO، در حضور Mn(salophen)Cl..... ۸۰
- ۱۰-۵-۲ روش کار تعیین (TOF) و (TON) کاتالیزور در واکنش اکسایش الکلها بوسیله TBAO..... ۸۱
- ۱۱-۵-۲ روش کار بررسی اثرات الکترونی و فضایی در بنزیل الکلها و منگنزالنها بر واکنش اکسایش بوسیله TBAO..... ۸۱
- ۱۲-۵-۲ روش کار بررسی پایداری منگنزالنها در واکنش اکسایش ۲-اکتانول بوسیله TBAO به روش اسپکترو فتومتری..... ۸۱
- ۶-۲ روش کار بهینه سازی اکسایش فنیل متیل سولفید بوسیله TBAO..... ۸۲
- ۱-۶-۲ روش کار اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO در غیاب کاتالیزور..... ۸۲
- ۲-۶-۲ روش کار بررسی تاثیر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO در حضور Mn(salophen)Cl..... ۸۲
- ۳-۶-۲ روش کار بررسی اثر مقادیر مختلف Mn(salophen)Cl در اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO..... ۸۳
- ۴-۶-۲ روش کار بررسی اثر مقدار اکسید کننده TBAO در اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله Mn(salophen)Cl..... ۸۳
- ۵-۶-۲ روش کار بررسی تاثیر لیگاند محوری بر اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO در حضور کاتالیزور Mn(salophen)Cl..... ۸۳
- ۶-۶-۲ روش کار بررسی تأثیر زمان بر واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO در حضور کاتالیزور Mn(salophen)Cl..... ۸۴
- ۷-۶-۲ روش کار بررسی اثر ساختار لیگاند سالنی در کارایی کاتالیزوری منگنزالنها در اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO..... ۸۴
- ۸-۶-۲ روش کار عمومی برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدهای مربوطه بوسیله TBAO در حضور Mn(salophen)Cl..... ۸۴
- ۹-۶-۲ روش کار بررسی پایداری منگنزالنها در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله TBAO به روش فتومتری..... ۸۵
- ۷-۲ روش کار بهینه سازی اکسایش آلکنها بوسیله TBAO..... ۸۵

- ۲-۷-۱ روش کار اکسایش نوربورن بوسیله TBAO در غیاب کاتالیزور..... ۸۵
- ۲-۷-۲ روش کار بررسی فعالیت کاتالیزوری انواع متالوسالنها بر واکنش اکسایش نوربورن بوسیله TBAO..... ۸۵
- ۲-۷-۳ روش کار بررسی اثر مقادیر مختلف کاتالیزور در اکسایش نوربورن بوسیله TBAO..... ۸۶
- ۲-۷-۴ روش کار بررسی تاثیر ماهیت حلال بر اکسایش نوربورن بوسیله TBAO در حضور Ru(salophen)Cl..... ۸۶
- ۲-۷-۵ روش کار بررسی تأثیر زمان بر واکنش اکسایش نوربورن بوسیله TBAO در حضور کاتالیزور Ru(salophen)Cl..... ۸۶
- ۲-۷-۶ روش کار بررسی تاثیر مقدار اکسید کننده TBAO در اکسایش سیکلو هگزن بوسیله Ru(salophen)Cl..... ۸۷
- ۲-۷-۷ روش کار بررسی تاثیر لیگاند محوری بر اکسایش نوربورن بوسیله TBAO در حضور Ru(salophen)Cl..... ۸۷
- ۲-۷-۸ روش کار عمومی برای اکسایش آلکنها به اپوکسید های مربوطه بوسیله TBAO در حضور Ru(salophen)Cl..... ۸۷

## فصل سوم

### بحث و نتیجه گیری

- ۳-۱ اکسایش الکها با اکسید کننده تترابوتیل آمونیوم پراکسی مونوسولفات (TBAO) کاتالیز شده بوسیله منگنز سالنها..... ۸۹
- ۳-۱-۱ اکسایش بنزیل الکل با TBAO در غیاب و در حضور کاتالیزور..... ۸۹
- ۳-۱-۲ بررسی تاثیر لیگاند محوری به عنوان کمک کاتالیزور بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با TBAO کاتالیز شده بوسیله Mn(salophen)Cl..... ۹۰
- ۳-۱-۳ بررسی تاثیر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با TBAO کاتالیز شده بوسیله Mn(salophen)Cl..... ۹۱
- ۳-۱-۴ بررسی تاثیر مقدار اکسید کننده TBAO بر واکنش اکسایش بنزیل الکل کاتالیز شده بوسیله Mn(salophen)Cl..... ۹۲
- ۳-۱-۵ انتخاب مناسبترین کاتالیزور منگنز سالن برای اکسایش الکلها بوسیله TBAO..... ۹۳
- ۳-۱-۶ اکسایش انواع مختلف الکلها با TBAO کاتالیز شده بوسیله Mn(salophen)Cl..... ۹۶
- ۳-۱-۷ مطالعه تاثیر عوامل الکترونی و فضایی در مولکول الکل با TBAO کاتالیز شده بوسیله منگنز-سالنها..... ۹۹
- ۳-۱-۸ مطالعه تاثیر عوامل الکترونی و فضایی بر کارایی و پایداری کاتالیزور های منگنز-سالن..... ۱۰۰
- ۳-۲ اکسایش سولفیدها با TBAO کاتالیز شده بوسیله منگنز سالنها..... ۱۰۵
- ۳-۲-۱ اکسایش متیل فنیل سولفید با TBAO در غیاب و در حضور کاتالیزور..... ۱۰۵

- ۲-۲-۳ بررسی تاثیر مقدار اکسید کننده TBAO بر واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید کاتالیز شده بوسیله Mn(salophen)Cl..... ۱۰۶
- ۳-۲-۳ بررسی تاثیر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید با TBAO کاتالیز شده بوسیله Mn(salophen)Cl..... ۱۰۷
- ۴-۲-۳ بررسی تاثیر لیگاند محوری به عنوان کمک کاتالیزور بر واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید با TBAO کاتالیز شده بوسیله Mn(salophen)Cl..... ۱۰۹
- ۵-۲-۳ انتخاب مناسبترین کاتالیزور منگنز سالن برای اکسایش سولفیدها بوسیله TBAO..... ۱۰۹
- ۶-۲-۳ اکسایش انواع مختلف سولفیدها با TBAO کاتالیز شده بوسیله Mn-1..... ۱۱۱
- ۷-۲-۳ مطالعه تاثیر عوامل الکترونی و فضایی بر کارایی و پایداری کاتالیزور های منگنز- سالن..... ۱۱۳
- ۳-۳ اپوکسایش آلکنها با TBAO کاتالیز شده با متالوسالنها..... ۱۱۷
- ۱-۳-۳ اپوکسایش نوربورن با TBAO در غیاب و در حضور کاتالیزور..... ۱۱۷
- ۲-۳-۳ انتخاب کاتالیزور مناسب برای اکسایش آلکنها بوسیله TBAO..... ۱۱۷
- ۳-۳-۳ بررسی تاثیر لیگاند محوری به عنوان کمک کاتالیزور بر واکنش اکسایش نوربورن با TBAO کاتالیز شده بوسیله Ru(salophen)Cl..... ۱۱۹
- ۴-۳-۳ بررسی تاثیر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش نوربورن با TBAO کاتالیز شده بوسیله Ru(salophen)Cl..... ۱۱۹
- ۵-۳-۳ بررسی تاثیر مقدار اکسید کننده TBAO بر واکنش اکسایش سیکلو هگزن کاتالیز شده بوسیله Ru(salophen)Cl..... ۱۲۰
- ۶-۳-۳ اکسایش انواع مختلف آلکنها با TBAO کاتالیز شده بوسیله Ru(salophen)Cl..... ۱۲۲
- ۷-۳-۳ شواهد و بحث مکانیسمی..... ۱۲۴
- ۴-۳ نتیجه گیری..... ۱۲۹

# فصل اول

## مقدمه



## ۱-۱- مقدمه

یکی از دلایل توسعه و پیشرفت سیستم های کاتالیزوری بدست آوردن کاتالیزورهایی با کارایی بالا و همچنین با قابلیت بازیابی مجدد می باشد. اثرات زیست محیطی و همچنین عوامل اقتصادی در طراحی و سنتز کاتالیزورها نقش بسزایی دارد. بر این اساس کمپلکس هایی از نوع سالن (باز شیف) یک طبقه ای اساسی از ترکیبات کوردیناسیون را تشکیل می دهند [۱]، که هسته اولیه آن در سال ۱۸۶۴ از تراکم میان یک آمین و یک آلدهید توسط هوگو شیف<sup>۱</sup> کشف شد. ترکیبات کئوردیناسیون یا کمپلکس ها نقش بسیار مهمی در زندگی بشر دارند، که می توان کاربرد این ترکیبات را در شیمی معدنی، سنتز ترکیبات آلی، فرآیندهای پلیمری و درک فرآیندهای زیست شناختی ملاحظه نمود. در این میان کمپلکس های بازهای شیف جایگاه خاصی را به خود اختصاص داده اند. این کمپلکس ها همچنین کاربردهای کاتالیزوری فراوانی در واکنش های آلی از خود نشان داده اند. مطالعه رفتار متالوپورفیرینها و متالوسالنها به عنوان کاتالیزورهای شبه حیاتی شرایط مناسبی را برای درک رفتار آنزیمهای مونواکسیژناز مانند سیتو کروم P-450 فراهم می نماید. در این راستا متالوسالنها به دلیل روشهای سنتزی بسیار ساده از اهمیت خاصی برخوردارند. با وجود این نسبت به متالوپورفیرینها پایداری و کارایی کمتری از خود نشان می دهند. توجه به کمپلکس های سالن با کشف اپوکسایش انتخابی آلکن های غیر استخلافی در حضور کمپلکس های سالن کایرال مانند کاتالیزور یاکوبسن<sup>۲</sup> [۲] و کاتسوکی<sup>۳</sup> [۳] وارد مرحله ای تازه ی شد. فعالیت کاتالیزوری این کمپلکس ها در دامنه ای وسیعی از واکنش ها در دو دهه ای اخیر مورد توجه قرار گرفته است.

---

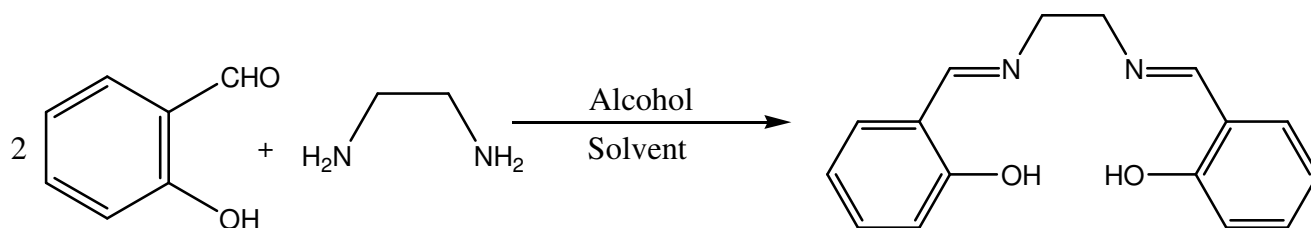
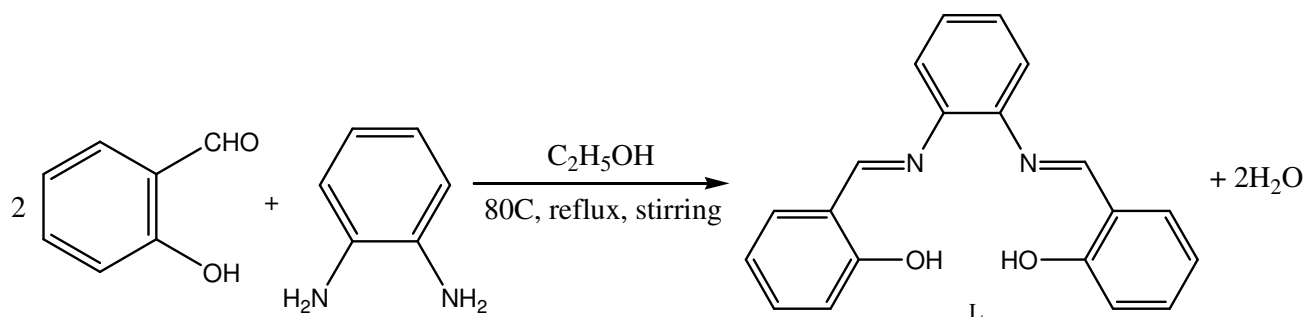
<sup>1</sup>Hougo schiff

<sup>2</sup>Jacobsen

<sup>3</sup>Katsuki

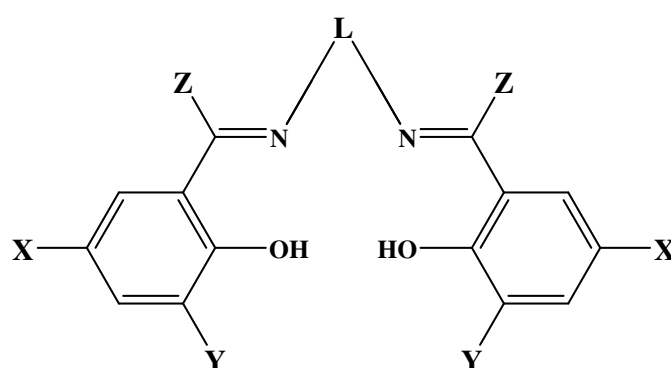
## ۲-۱- سنتز لیگاند های سالن

ساده ترین سالن غیر کایرال از واکنش ۲ اکی والان سالیسیل آلدهید و یک اکی والان اتیلن دی آمین در حلال های الکلی (معمولاً اتانول یا متانول) سنتز می شود [۵۴]. (شمای ۱-۱) 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 [۱].



شمای ۱-۱- سنتز سالنهای ساده

شکل ۱-۱ نمونه هایی از لیگاند های مشتق شده از انواع دی آمین ها و سالیسیل آلدهید ها و هیدروکسی استوفونهای مختلف دارای گروههای الکترون دهنده، کشنده و با ازدحام فضایی را نشان می دهد. واکنش بین آلدهید ها و دی آمین های مختلف در شرایط مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. حضور عواملی که باعث جذب آب تولیدی می شوند (مانند  $MgSO_4$  بدون آب) تشکیل سالن را تسریع می بخشد. هنگامی که سنتز در بنزن یا تولوئن صورت می گیرد آب تولید شده در محیط واکنش می تواند با تله دین استارک خارج شود. همچنین اتانول در دمای اتاق یا در شرایط رفلاکس یک حلال با ارزش برای آماده سازی باز شیف ها می باشد. عبور باز شیف ها بر روی ستون کروماتوگرافی شامل سیلیکاژل اغلب سبب تجزیه این مواد می شود. بنابراین برای خالص سازی بهتر است از تبلور یا روشهای دیگر خالص سازی مانند استخراج استفاده کرد.



**L =**  $(CH_2)_n$ ,  $C_6H_{10}$ ,  $C_6H_4$   
**X =** H,  $NO_2$ , OMe, *t*-Bu, F, Cl, Br, I, ...  
**Y =** H, *t*-Bu, ...  
**Z =** H, Me, Ph, naphthyl, ...

شکل ۱-۱- نمونه هایی از لیگاند های مشتق شده با انواع دی آمین ها و آلدهید های مختلف

### ۱-۳- تهیه کمپلکس های فلزی سالن ها

کمپلکس های فلزی سالن از واکنش میان باز شیف و ترکیبات فلزی معین به دست می آیند. در شمای ۱-۲ پنج روش سنتزی مختلف برای تهیه کمپلکس های فلزی سالن نشان داده شده است [۶]. اغلب کمپلکس های فلزی جامدات رنگی هستند. که رنگ این کمپلکس ها وابسته به مرکز یون فلزی آنها می باشد. کمپلکس های فلزات واسطه عموماً رنگ های روشن از قبیل سبز، قهوه ای تا تیره، قرمز و نارنجی- قهوه ای را دارا می باشد. کمپلکس های تیتانیم، زیرکونیوم و روی و اغلب کمپلکس های گرو های اصلی معمولاً دارای رنگ های روشن می باشند. واکنش فلزدار کردن لیگاند با نمک فلزات مختلف در حلال های الکلی صورت می گیرد، مگر اینکه فعالیت مواد اولیه یا محصولات مانع این کار شود. کمپلکس های سالن فلزات گرو های اصلی فوق العاده حساس به هوا بوده و باید به طرز مناسب نگهداری شوند. اتمسفر بی اثر (خلا) و حلال هایی از قبیل تتراهیدروفوران یا تولوئن برای نگهداری این کمپلکس ها مناسب می باشند [۷]. در فلزدار کردن این ترکیبات می توان از مقدار معادل از نمک فلزی و لیگاند مورد نظر و یا اینکه مقدار اضافی از نمک فلزی استفاده شود. وقتی کمپلکس مورد نظر در حلال های آلی قابل حل باشد مقدار اضافی از نمک فلزی مورد نظر اضافه می شود، تا نیروی محرکه ای برای کامل شدن واکنش باشد. باقیمانده ی نمک را نیز می توان با آب شست و یا اینکه از راه تکنیک های کروماتوگرافی جدا کرد. خالص سازی کمپلکس های فلزی نیز به وسیله ی تبلور مجدد و یا به وسیله ی کروماتوگرافی قابل انجام است [۸۶].