دانشکده علوم

بخش شیمی

رساله برای دریافت درجه دکتری رشته شیمی گرایش معدنی

تهیه و شناسایی تعدادی لیگاند بازشیف چنددندانه و کمپلکس‌های آنها با یونهای مولیبدن (VI) و آهن (III)

و

بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس آهن (III) سالوفن قرارگرفته برروی نگه‌دارنده SBA-15 عامل‌دار شده در اپوکسایش آلکن‌ها

مؤلف :

مهدیه قاضی‌زاده احسایی

اساتید راهنما :

دکتر ایران شیخ شعاعی

دکتر علیرضا بدیعی

شهریور ۱۳۹۲

دانشگاه شهید باهنر کرمان

این پایان نامه به عنوان یکي از شرایط احراز درجه دکتری به

گروه شیمی
دانشکده علوم
دانشگاه شهیدباهنرکرمان

تسلیم شده است وهیچ گونه مدرکي به عنوان فراغت از تحصیل دوره مزبور شناخته نمي شود.

دانشجو: خانم مهدیه قاضی زاده

استاد راهنما: خانم دکتر ایران شیخ شعاعی

استاد راهنما: آقای دکتر علیرضا بدیعی

داور1: آقای دکتر علیرضا عباسی

داور2 : آقای دکتر اصغر امیری

داور 3: خانم دکتر زهره رشیدی رنجبر

نماینده تحصیلات تکمیلی: آقای دکترمجید رحیم پور

معاون آموزشی وپژوهشی دانشکده: آقای دکتر عباس مرادیان

حق چاپ محفوظ و متعلق به دانشگاه شهید باهنر کرمان است

چکیده

در این کار پژوهشی، تعدادی لیگاند باز شیف شامل یک لیگاند شبه دندریمر با اتم‌های دهنده N_2O_2 [H_2L^1] و دو لیگاند باز شیف سه دندانه با اتم‌های دهنده ONO [(E)-N-(1-(2- هیدروکسی فنیل اتیلن)) بنزوهیدرازید: HL^2 و (E)-N-((2-هیدروکسی نفتالن-3- ایل)متیلن) بنزوهیدرازید: HL^3] تهیه و شناسایی شدند و کمپلکس‌های آن‌ها با یون‌های مولیبدن (VI) و آهن (III) تهیه و با طیف‌سنجی‌های ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, UV-Vis شناسایی شدند. علاوه بر این لیگاند باز شیف HL^2 با روش پراش اشعه X شناسایی شد. همچنین سه ترکیب انتقال پروتون [PTC1, PTC2 & PTC3] با فرمول کلی $(OHRNH_3)_2^{2+}(MoO_4)^{2-}$ با استفاده از سه آمین الکل شامل 2- آمینو -2- متیل -1- پروپانول، 2- آمینو-1- اتانول و 3- آمینو-1- پروپانول با بیس (استیل استوناتو) دی اکسو مولیبدن(VI) تهیه و با طیف‌سنجی‌های ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, UV-Vis شناسایی شدند و ترکیب انتقال پروتون PTC1 با روش پراش اشعه X نیز شناسایی شد. در بخش دیگری از این کار پژوهشی، کمپلکس آهن (III) سالوفن تهیه شده برروی نگه‌دارنده SBA-15 عامل‌دار شده با طیف‌سنجی‌های FT- IR و UV-Vis و همچنین تصاویر SEM، نمودارهای جذب- واجذب نیتروژن XRD, و TGA شناسایی و به‌عنوان کاتالیزور ناهمگن در اپوکسایش آلکن‌ها استفاده شد.

کلمات کلیدی: بازشیف، لیگاند شبه دندریمر، کمپلکس مولیبدن (VI)، کمپلکس آهن (III)، ترکیب انتقال پروتون، کمپلکس آهن (III) سالوفن، SBA-15 عامل‌دار شده، کاتالیزور ناهمگن، اپوکسایش آلکن‌ها

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه و تئوری

1-1- مقدمه 2
1-2- لیگاندهای باز شیف 2
1-3- کمپلکس های باز شیف 5
1-3-1- کمپلکس‌های باز شیف فلزات عناصر اصلی 6
1-3-2- کمپلکس‌های باز شیف فلزات عناصر واسطه 7
1-4- اهمیت و کاربرد کمپلکس‌های باز شیف 11
1-5- فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف 11
1-6- واکنش اپوکسیداسیون 12
1-7- کاتالیزورهای همگن 16
1-8- کاتالیزورهای ناهمگن 16
1-9- مواد متخلخل 17
1-9-1- خواص و ویژگی‌های مواد متخلخل 17
1-9-2- مواد مزومتخلخل 18
1-10- روش‌های سنتز نانومواد 18
1-11- روش‌های اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطوح مؤثر 18
1-11-1- روش‌های تصویری 18
1-11-1-1- میکروسکوپ الکترونی روبشی 18
1-11-1-2- میکروسکوپ الکترونی عبوری 19
1-11-2- روش‌های پراش 19
1-11-3- روش طیف بینی جذب پرتو ایکس 19
1-11-4- روش طیف بینی تشدید مغناطیسی هسته 19
1-11-5- تخلخل سنج جیوه‌ای 19
1-11-6- روش جذب گاز 20
1-11-7- تئوری جذب لانگمیر 20
1-11-8- تئوری جذب BET 21

1-12- کاربردها 21
1-13- نگه‌دارنده‌ها 22
1-13-1- نگه‌دارنده‌های آلی 22
1-13-2- نگه‌دارنده‌های معدنی 23
1-13-2-1- سیلیس 23
1-13-2-1-1- نانو ذرات سیلیکای مزومتخلخل SBA-15 24
1-13-2-1-2- سنتز SBA-15 با سورفکتانت غیر یونی 25
1-13-2-1-2-1- مکانیسم سنتز SBA-15 با سورفکتانت غیر یونی 25
1-13-3- نگه‌دارنده‌های هیبریدی آلی- معدنی 26
1-14- روش‌های تثبیت کاتالیزورهای همگن بر روی نگه‌دارنده‌ها 27
1-14-1- پیوندزنی کؤوالانسی 27
1-14-2- برهم‌کنش‌های یونی 29
1-14-3- به دام‌اندازی در نگه‌دارنده‌های متخلخل 31
1-15- کمپلکس‌های فلزی باز شیف قرارگرفته بر روی نگه‌دارنده‌ها به عنوان کاتالیزور 31

فصل دوم: بخش تجربی

2-1- مواد و معرف‌های مورد استفاده 37
2-2- دستگاههای مورد استفاده 37
2-2-1- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC) 37
2-2-2- دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته(NMR) 37
2-2-3- دستگاه طیف سنج فرابنفش- مرئی (UV-Vis) 37
2-2-4- دستگاه طیف‌سنج فرابنفش-مرئی انعکاسی نفوذی 38
2-2-5- دستگاه طیف سنج مادون قرمز (FT-IR) 38
2-2-6- دستگاه بلور نگاری پرتو X 38
2-2-7- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) 38
2-2-8- دستگاه BET 38
2-2-9- دستگاه پراش اشعه X 38

2-3- تهیه لیگاندهای باز شیف، کمپلکس‌های آهن(III) و مولیبدن (VI) 39
2-3-1- تهیه و خالص سازی لیگاند باز شیف شبه دندریمر: H_2L^1..... 39
2-3-2- تهیه و خالص سازی کمپلکس آهن(III): $[Fe\ L^1Cl(CH_3OH)]$ 39
2-3-3- تهیه و خالص سازی کمپلکس مولیبدن (VI): $[MoO_2L^1]$ 40
2-3-4- تهیه و خالص سازی لیگاند(E)-N-(1-(2- هیدروکسی فنیل اتیلن)) بنزوهیدرازید: HL^2..... 40
2-3-5- تهیه و خالص سازی کمپلکس بیس [(E)-N-(1-(2-هیدروکسی فنیل اتیلن)) بنزوهیدرازیدو] آهن (III) کلرید: $[Fe(L^2)_2]Cl$..... 40
2-3-6- تهیه و خالص سازی کمپلکس [(E)-N-(1-(2-هیدروکسی فنیل اتیلن)) بنزوهیدرازیدو] دی اکسومولیبدن(VI): $[MoO_2L^2(CH_3OH)]$..... 41
2-3-7- تهیه و خالص سازی لیگاند (E)-N-((2-هیدروکسی نفتالن-3- ایل)متیلن) بنزوهیدرازید): HL^3..... 41
2-3-8- تهیه و خالص سازی کمپلکس بیس [(E)-N-((2-هیدروکسی نفتالن -3- ایل) متیلن) بنزوهیدرازیدو] آهن(III) کلرید: $[Fe(L^3)_2]Cl$..... 41
2-3-9- تهیه کمپلکس [(E)-N-((2-هیدروکسی نفتالن -3- ایل) متیلن) بنزوهیدرازیدو] دی اکسومولیبدن(VI): $[MoO_2L^3(CH_3OH)]$..... 42
2-3-10- تهیه ترکیب انتقال پروتون شامل 2- آمینو -2- متیل -1- پروپانول و بیس (استیل استوناتو) دی اکسومولیبدن(VI): PTC1..... 42
2-3-11- تهیه ترکیب انتقال پروتون شامل 2- آمینو-1- اتانول و بیس (استیل استوناتو) دی اکسو مولیبدن(VI): PTC2..... 42
2-3-12- تهیه ترکیب انتقال پروتون شامل 3- آمینو-1- پروپانول و بیس (استیل استوناتو) دی اکسو مولیبدن(VI): PTC3..... 43
2-4- تهیه لیگاند باز شیف، کمپلکس باز شیف آهن(III) و کاتالیزور ناهمگن..... 43
2-4-1- تهیه و خالص سازی لیگاند باز شیف بیس [سالیسیل آلدهیدو(ارتو- فنیلن دی ایمین)]: (Salophen)..... 43
2-4-2- تهیه و خالص سازی کمپلکس کلرو بیس (سالیسیل آلدهیدو) ارتو- فنیلن دی ایمینو آهن(III): [Fe(Salophen)Cl]..... 44
2-4-3- سنتز نگه دارنده نانومتخلخل سیلیسی (SBA-15)..... 44

2-4-4- عامل‌دار کردن SBA-15..... 45
2-4-5- قرار دادن کمپلکس آهن(III) سالوفن بر نگه‌دارنده نانومتخلخل سیلیسی..... 45
2-5- بررسی سیستم کاتالیزوری [Fe(Salophen)Cl] قرار گرفته بر روی نگه‌دارنده نانومتخلخل سیلیسی (SBA-15) آمین‌دار شده در اپوکسیداسیون آلکن‌ها در شرایط به‌هم زدن مغناطیسی و دمای محیط..... 45
2-5-1- روش کار عمومی برای اپوکسیداسیون آلکن‌ها توسط هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور..... 46
2-5- 2- تعیین زمان بهینه برای اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط آب اکسیژنه..... 46
2-5-3- تعیین مقدار بهینه کاتالیزور سنتز شده در اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط آب اکسیژنه..... 46
2-5-4- بررسی اثر حلال در اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط آب اکسیژنه در حضور کاتالیزور سنتز شده و انتخاب حلال مناسب..... 47
2-5-5- بررسی بازیابی کاتالیزور سنتز شده در اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط آب اکسیژنه و در حضور کاتالیزور سنتز شده..... 47

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

3-1- تهیه و مطالعات طیف سنجی لیگاند باز شیف شبه دندریمر: H_2L^1 49
3-1-1-تهیه لیگاند باز شیف H_2L^1..... 49
3-1-2- بررسی طیف فرابنفش- مرئی لیگاند باز شیف H_2L^1..... 50
3-1-3- بررسی طیف مادون قرمز لیگاند باز شیف H_2L^1..... 50
3-1-4- بررسی طیف های رزونانس مغناطیسی هسته لیگاند باز شیف H_2L^1..... 51
3-2- تهیه و مطالعات طیف سنجی کمپلکس $[FeL^1Cl(CH_3OH)]$..... 57
3-2-1- تهیه کمپلکس $[FeL^1Cl(CH_3OH)]$..... 57
3-2-2- بررسی طیف فرابنفش- مرئی کمپلکس $[FeL^1Cl(CH_3OH)]$..... 57
3-2-3- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس $[FeL^1Cl(CH_3OH)]$..... 58
3-3- تهیه و مطالعات طیف سنجی کمپلکس $[MoL^1O_2]$..... 58
3-3-1- سنتز کمپلکس $[MoO_2L^1]$..... 58

3-3-2- بررسی طیف فرابنفش- مرئی کمپلکس $[MoO_2L^1]$..... 59
3-3-3- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس $[MoO_2L^1]$..... 59
3-4- تهیه و مطالعات طیف سنجی لیگاند(E)-N-(1-(2- هیدروکسی فنیل اتیلن)) بنزوهیدرازید: HL^2..... 60
3-4-1- تهیه لیگاند باز شیف HL^2..... 60
3-4-2- بررسی طیف فرابنفش- مرئی لیگاند باز شیف HL^2..... 61
3-4-3- بررسی طیف مادون قرمز لیگاند باز شیف HL^2..... 61
3-4-4- بررسی طیف های رزونانس مغناطیسی هسته لیگاند باز شیف HL^2..... 61
3-4-5- بررسی ساختار لیگاند باز شیف HL^2 توسط بلورنگاری اشعه X..... 67
3-5- تهیه و مطالعات طیف سنجی کمپلکس بیس [(E)-N-(1-(2-هیدروکسی فنیل اتیلن)) بنزوهیدرازیدو] آهن (III) کلرید: $[Fe(L^2)_2]Cl$..... 70
3-5-1- تهیه کمپلکس $[Fe(L^2)_2]Cl$..... 70
3-5-2- بررسی طیف فرابنفش- مرئی کمپلکس $[Fe(L^2)_2]Cl$..... 70
3-5-3- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس $[Fe(L^2)_2]Cl$..... 71
3-6- تهیه و مطالعات طیف سنجی کمپلکس [(E)-N-(1-(2-هیدروکسی فنیل اتیلن)) بنزوهیدرازیدو] دی اکسیدو مولیبدن(VI) : $[MoO_2L^2(CH_3OH)]$ 71
3-6-1- تهیه کمپلکس $[MoO_2L^2(CH_3OH)]$..... 72
3-6-2- بررسی طیف فرابنفش- مرئی کمپلکس $[MoO_2L^2(CH_3OH)]$..... 73
3-6-3- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس $[MoO_2L^2(CH_3OH)]$..... 73
3-6-4- بررسی طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته کمپلکس $[MoO_2L^2(CH_3OH)]$.... 73
3-7- تهیه و مطالعات طیف سنجی لیگاند (E)-N-((2-هیدروکسی نفتالن-3- ایل)متیلن) بنزوهیدرازید) : HL^3..... 77
3-7-1- تهیه لیگاند باز شیف HL^3..... 77
3-7-2- بررسی طیف فرابنفش- مرئی لیگاند باز شیف HL^3..... 77
3-7-3- بررسی طیف مادون قرمز لیگاند باز شیف HL^3..... 77
3-7-4- بررسی طیف های رزونانس مغناطیسی هسته لیگاند باز شیف HL^3..... 78
3-8- تهیه و مطالعات طیف سنجی کمپلکس بیس [(E)-N-((2-هیدروکسی نفتالن -3- ایل) متیلن) بنزوهیدرازیدو] آهن(III) کلرید: $[Fe(L^3)_2]Cl$ 84

3-8-1- تهیه کمپلکس $[Fe(L^3)_2]Cl$ 84
3-8-2- بررسی طیف فرابنفش- مرئی کمپلکس $[Fe(L^3)_2]Cl$..... 84
3-8-3- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس $[Fe(L^3)_2]Cl$..... 84
3-9- تهیه و مطالعات طیف سنجی کمپلکس [(E)-N-((2-هیدروکسی نفتالن-3-ایل)متیلن) بنزوهیدرازیدو] دی اکسیدو مولیبدن(VI) : $[MoO_2L^3(CH_3OH)]$ 85
3-9-1- تهیه کمپلکس $[MoO_2L^3(CH_3OH)]$..... 85
3-9-2- بررسی طیف فرابنفش- مرئی کمپلکس $[MoO_2L^3(CH_3OH)]$..... 86
3-9-3- بررسی طیف مادون قرمز کمپلکس $[MoO_2L^3(CH_3OH)]$ 86
3-9-4-بررسی طیف‌های رزونانس‌مغناطیسی هسته کمپلکس $[MoO_2L^3(CH_3OH)]$..... 87
3-10- تهیه و مطالعات طیف سنجی ترکیب انتقال پروتون شامل 2- آمینو -2- متیل -1-پروپانول و بیس (استیل استوناتو) دی اکسیدو مولیبدن(VI) : PTC1..... 94
3-10-1- تهیه ترکیب انتقال پروتون PTC1..... 94
3-10-2- بررسی طیف فرابنفش- مرئی PTC1 94
3-10-3- بررسی طیف مادون قرمز PTC1..... 95
3-10-4- بررسی طیف‌های رزونانس‌مغناطیسی هسته PTC1..... 95
3-10-5- بررسی ساختار ترکیب انتقال پروتون PTC1 توسط بلورنگاری اشعه X..... 98
3-11- تهیه و مطالعات طیف سنجی ترکیب انتقال پروتون شامل 2- آمینو-1- اتانول و بیس (استیل استوناتو) دی اکسیدو مولیبدن(VI) : PTC2..... 101
3-11-1-تهیه سنتز ترکیب انتقال پروتون PTC2..... 101
3-11-2- بررسی طیف فرابنفش- مرئی PTC2 101
3-11-3- بررسی طیف مادون قرمز PTC2..... 101
3-11-4- بررسی طیف‌های رزونانس‌مغناطیسی هسته PTC2..... 102
3-12- تهیه و مطالعات طیف سنجی ترکیب انتقال پروتون شامل 3- آمینو-1- پروپانول و بیس (استیل استوناتو) دی اکسیدو مولیبدن(VI) : PTC3..... 105
3-12-1-تهیه ترکیب انتقال پروتون PTC3..... 105
3-12-2- بررسی طیف فرابنفش- مرئی PT3..... 105
3-12-3- بررسی طیف مادون قرمز PTC3..... 105
3-12-4- بررسی طیف‌های رزونانس‌مغناطیسی هسته PTC3..... 106

3-13- تهیه کاتالیزورناهمگن با قراردادن کمپلکس آهن(III) سالوفن برروی نگه‌دارنده نانومتخلخل سیلیسی (SBA-15)..... 108
3-13-1- سنتز لیگاند سالوفن و کمپلکس آهن (III) سالوفن..... 108
3-13-2- مطالعات طیف سنجی لیگاند سالوفن و کمپلکس آهن(III) سالوفن..... 108
3-13-2-1- بررسی طیف‌های مرئی- ماوراء بنفش..... 108
3-13-2-2- بررسی طیف‌های مادون قرمز..... 109
3-13-3- سنتز نگه دارنده نانو متخلخل سیلیسی و آمین‌دار کردن آن 110
3-13-4- مطالعات طیف سنجی SBA-15 و SBA-15 آمین‌دار شده..... 111
3-13-4-1- بررسی تصاویر SEM..... 111
3-13-4-2- بررسی طیف های مادون قرمز..... 112
3-13-4-3- بررسی و مطالعه داده‌ها و نمودارهای جذب- واجذب N_2..... 113
3-13-5- نشاندن کمپلکس آهن(III) سالوفن بر نگه‌دارنده نانومتخلخل سیلیسی عامل‌دار. 114
3-13-6- مطالعات طیف سنجی کاتالیزور سنتز شده..... 115
3-13-6-1- بررسی الگوهای پراش زاویه کم اشعه ایکس..... 115
3-13-6-2- بررسی تصاویر SEM..... 116
3-13-6-3- بررسی داده‌ها و نمودارهای هم‌دمای جذب- واجذب N_2..... 117
3-13-6-4- تجزیه وزنی حرارتی..... 118
3-13-6-5- بررسی طیف های مادون قرمز..... 119
3-13-6-6- بررسی طیف های فرابنفش- مرئی انعکاسی- نفوذی..... 120
3-14- بررسی فعالیت کاتالیزوری..... 120
3-14-1- تعیین زمان بهینه برای اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط آب اکسیژنه 120
3-14-2- تعیین مقدار بهینه کاتالیزور سنتز شده در اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط آب اکسیژنه..... 121
3-14-3- بررسی اثر حلال در اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط آب اکسیژنه در حضور کاتالیزور سنتز شده و انتخاب حلال مناسب..... 121
3-14-4- بررسی بازیابی کاتالیزور سنتز شده در اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط آب اکسیژنه و در حضور کاتالیزور سنتز شده..... 122

3-14-5- اپوکسیداسیون آلکن‌ها توسط هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور در دمای محیط در شرایط هم‌زدن مغناطیسی..... 123
نتیجه گیری..... 124
پیشنهادات..... 125
فصل چهارم: منابع و مآخذ..... 127

فصل اول

مقدمه

1-1-مقدمه

کاتالیزورها نقش مهمی در زندگی ایفا می کنند. کاتالیزورهای بیولوژیکی نقش‌های بیوشیمیایی مهمی به عنوان حامل‌های الکترون، مراکز ذخیره فلز و مراکز اتصال و ذخیره اکسیژن را به عهده دارند [1] و از سوی دیگر کاتالیزورهای صنعتی برای تبدیل مواد اولیه به محصولات مناسب و مفید توسعه زیادی پیدا کرده اند [2].

لیگاندهای باز شیف[1] به راحتی سنتز شده و تقریباً با تمامی یونهای فلزی تشکیل کمپلکس می‌دهند. بسیاری از کمپلکس‌های باز شیف در واکنش‌های مختلف در دماهای بالا (بیشتر از 100 °C) و در حضور رطوبت، فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی از خود نشان می‌دهند.

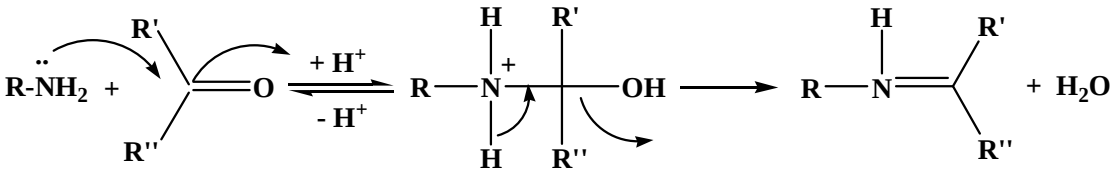
طی سال‌های اخیر ، گزارشات زیادی در مورد کاربرد این کمپلکس‌ها به عنوان کاتالیزورهای همگن و ناهمگن ارائه شده است. کمپلکس‌های باز شیف در کاهش کتون ها به آلدهیدها [3] و آلکیل‌دار کردن نمونه‌های آلیلی [4 و 5] نقش مهمی دارند. همچنین در پلیمریزاسیون بازگشایی حلقه سیکلوآلکن‌ها در دمای پایین و با کنترل وزن مولکولی پلیمر بدون هیچ واکنش جانبی [6 و 7] و نیز در کربونیل‌دار کردن الکل‌ها و آلکن‌ها در فشار پایین به منظور تولید α- آریل پروپیونیک اسید و استرهای مربوطه [8-11] نقش به سزایی دارند. کمپلکس‌های باز شیف، واکنش هک[2] که یک فرایند صنعتی مفید برای سنتز مواد شیمیایی و دارویی خالص می باشد را نیز کاتالیز می کنند [12 و 13]. این مطالعات نشان می‌دهد که کمپلکس‌های باز شیف، کاتالیزورهای مؤثری در واکنش‌های شیمیایی و بیوشیمیایی هستند و به دلیل داشتن خصوصیات منحصر بفرد از جمله سنتز آسان، گزینش‌پذیر بودن، فعالیت کاتالیزوری مطلوب، پایداری مناسب در محیط واکنش و انتخابگری بالا مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفته‌اند.

1-2- لیگاندهای باز شیف

لیگاندهای باز شیف برای اولین بار در سال 1864 توسط هوگو شیف[3] سنتز و شناسایی شدند [14].

لیگاندهای باز شیف همانطوری که در شکل (1-1) نشان داده شده است از تراکم آمین‌های نوع اول و آلدهیدها یا کتون‌ها به‌دست می‌آیند [2].

[1] Schiff base
[2] Heck
[3] Hugo Schiff

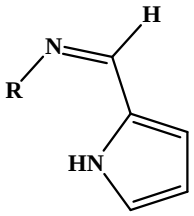


R, R' = Alkyl, Aryl, Cyclo alkl or Heterocyclic groups

شکل 1-1 : سنتز لیگاندهای باز شیف [15]

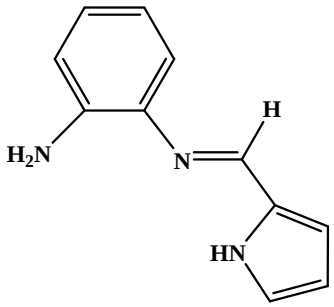
ایمین حاصل از طریق جفت الکترون غیرپیوندی نیتروژن در پیوند با فلزات شرکت می‌کند. لیگاندهای باز شیف زیادی سنتز و شناسایی شده‌اند. لیگاندهای باز شیف دودندانه با اتم های کوئوردینه دهنده از نوع NS, NO, NN، سه‌دندانه با اتم‌های کوئوردینه‌دهنده N_3, ONO, NON, NSO ، چهاردندانه با اتم‌های کوئوردینه‌دهنده N_2S_2 , N_2O_2 , N_3O, N_4 و همچنین لیگاندهای پنج‌دندانه و ماکروسیکل گزارش شده‌اند [2 و 16].

چند نمونه از لیگاندهای باز شیف در شکل (1-2) آورده شده است.

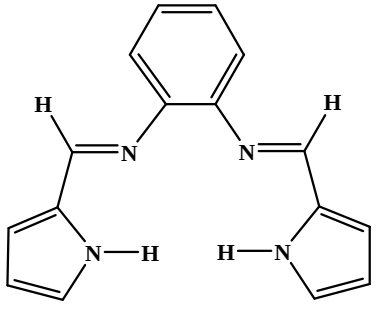


R: H, alkyl, aryl

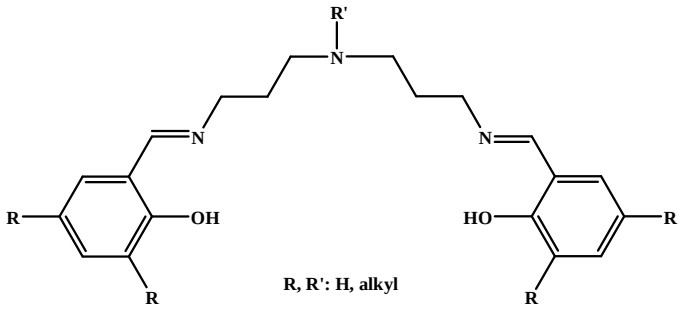
(a)



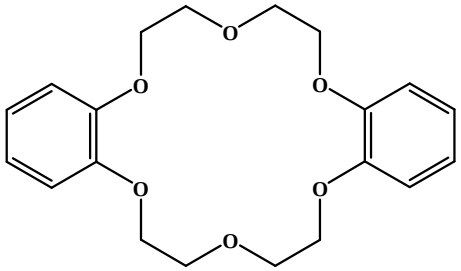
(b)



(c)



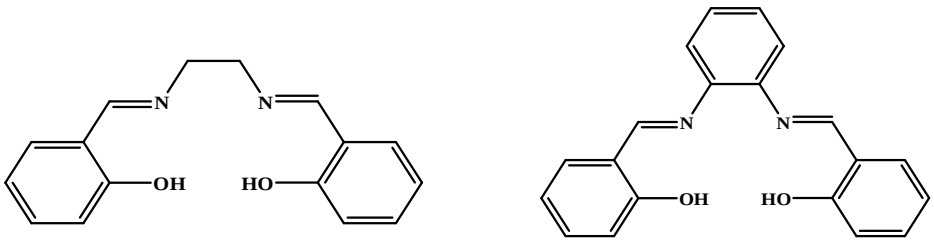
(d)



(e)

شکل 1-2 : لیگاندهای باز شیف a)دودندانه با گروه دهنده $[N_2]$ [2] b) سه‌دندانه با گروه دهنده $[N_3]$ [2]
c) چهاردندانه با گروه دهنده $[N_4]$ [2] d) پنج‌دندانه با گروه دهنده $[N_3O_2]$ [2] e) ماکروسیکل با گروه دهنده $[O_6]$ [16]

لیگاندهای باز شیف با اتم های دهنده N و O با فلزات واسطه تشکیل سیستم های غنی از الکترون می‌دهند. از بین لیگاندهای باز شیف، انواع چهاردندانه با اتم‌های کوئوردینه‌دهنده $[N_2O_2]$ اهمیت و گسترش بیشتری پیدا کرده‌اند و بین این بازهای شیف چهاردندانه می‌توان به بیس (سالیسیل آلدهیدو) اتیلن دی ایمین (Salen) و بیس (سالیسیل آلدهیدو) ارتو- فنیلن دی ایمین (Salophen) اشاره کرد که به دلیل کاربرد گسترده در سنتز کاتالیزورها مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند (شکل 1-3) [17].



(a) (b)

شکل 1-3: دو لیگاند باز شیف چهاردندانه با گروههای دهنده $[N_2O_2]$ a) سالن و b) سالوفن

1-3-کمپلکس های باز شیف

کمپلکس‌های باز شیف از اواسط قرن نوزدهم شناخته شده‌اند. این کمپلکس‌ها جایگاه ویژه‌ای در توسعه شیمی کوئوردیناسیون دارند. اولین مطالعات گسترده روی این کمپلکس‌ها توسط فیفر[1] و همکارانش انجام گرفت. آن‌ها یک سری از کمپلکس‌های باز شیف شامل سالیسیل آلدهید و مشتقاتش را گزارش دادند. این لیگاندها برای تشکیل کمپلکس با بسیاری از فلزات به ویژه فلزات واسطه سری اول به کار گرفته شده و تعداد زیادی از کمپلکس‌های باز شیف سنتز شدند. ویژگی بارز این گروه از بازهای شیف، توانایی کمپلکس‌دادن با بسیاری از فلزات است. در طی سال‌های متمادی تحقیقات وسیعی روی این سری از کمپلکس‌ها انجام گرفت و ساختار فضایی و همچنین خواص الکترونی آن‌ها مورد مطالعه قرار گرفت [15 و 17].

شیمی کمپلکس‌های باز شیف در طول 40 سال به سرعت گسترش یافت و شناسایی ساختار فضایی و الکترونی آن‌ها بسیاری از مسائل را توجیه کرد. ساختار فضایی و عوامل الکترونی، پایداری، توانایی واکنش‌پذیری و خواص اکسایش-کاهش (ردوکس) ترکیبات کیلیت را تحت تأثیر قرار داده و توجیه کرد. این خصوصیات برای بسیاری از پدیده‌ها و مراحل کاتالیزوری اهمیت فوق العاده‌ای دارد [18].

کمپلکس‌های فلزی لیگاندهای باز شیف کایرال، انتخابگری خوبی در واکنش‌های آلی از خود نشان می‌دهند، بنابراین اخیراً سنتز کمپلکس‌های کایرال یکی از زمینه‌های مهم تحقیقات را در شیمی کوئوردیناسیون به خود اختصاص داده است.

به طور کلی روش‌های متفاوتی برای تهیه کمپلکس‌های باز شیف شناخته شده که سه روش زیر متداول‌ترند[15 و 17]:

یک روش استفاده از آلکوکسیدهای فلزی است. واکنش بین لیگاند باز شیف و آلکوکسید فلزی یک واکنش تعادلی است . وارد کردن گروههای حجیم در بازهای شیف می تواند جهت تعادل را به سمت تشکیل کمپلکس سوق دهد. البته آلکوکسیدهای فلزی نسبت به واکنش هیدرولیز حساس بوده و حضور مقادیر جزیی آب منجر به تشکیل ترکیباتی با لیگاند پل اکسو می‌گردد.

روش دیگر که یک روش معمول برای تهیه بازهای شیف با مقادیر زیاد می باشد، شامل پروتون‌زدایی از باز شیف و سپس واکنش با هالیدهای فلزی است.

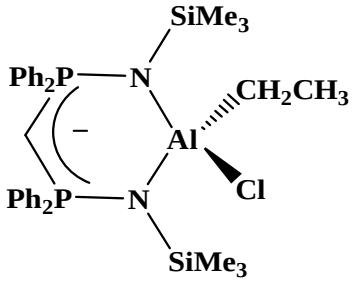
[1] Pfeiffer

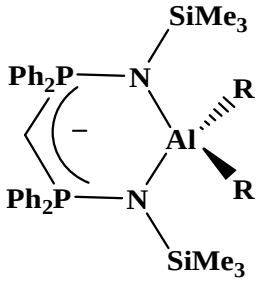
در روش سوم، کمپلکس باز شیف از طریق بر هم‌کنش باز شیف و نمک استات فلز مربوطه با حرارت دادن تحت شرایط رفلاکس تهیه می‌شود.

1-3-1-کمپلکس‌های باز شیف فلزات عناصر اصلی

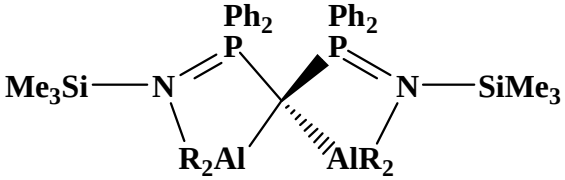
کمپلکس‌های باز شیف فلزات عناصر اصلی به آسانی از واکنش لیگاند باز شیف با آلکیل عناصر گروه 13 جدول تناوبی تولید می‌شوند. سنتز کمپلکس‌های فلز-سالن از آلومینیوم ، گالیم و ایندیم با این روش گزارش شده است [19]. تهیه این کمپلکس‌ها در حلال تولوئن با اضافه کردن مشتقات آلکیل فلز به لیگاند باز شیف انجام می‌شود. از بین کمپلکس‌های باز شیف فلزات اصلی، کمپلکس‌های آلومینیوم به دلیل کاربردهای وسیع به ویژه در سنتز کاتالیزورها از اهمیت زیادی برخوردارند.

کمپلکس‌های آلومینیوم بیس(ایمینو فسفورانو) متانید، کاتالیزورهای مؤثر برای پلیمریزاسیون اولفین‌ها هستند (شکل 1-4). این کمپلکس‌ها در دمای بالا با واکنش بیس(ایمینو فسفورانو) متان با تری متیل آلومینیوم سنتز می شوند [2].





R = Me, Bu

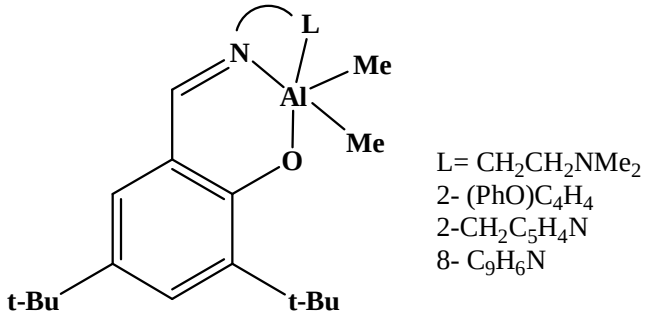


R = Me, Bu

شکل 1-4 : ساختار چند آلومینیوم متاندایید[1] به عنوان کاتالیزو پلیمریزاسیون اولفین ها [2]

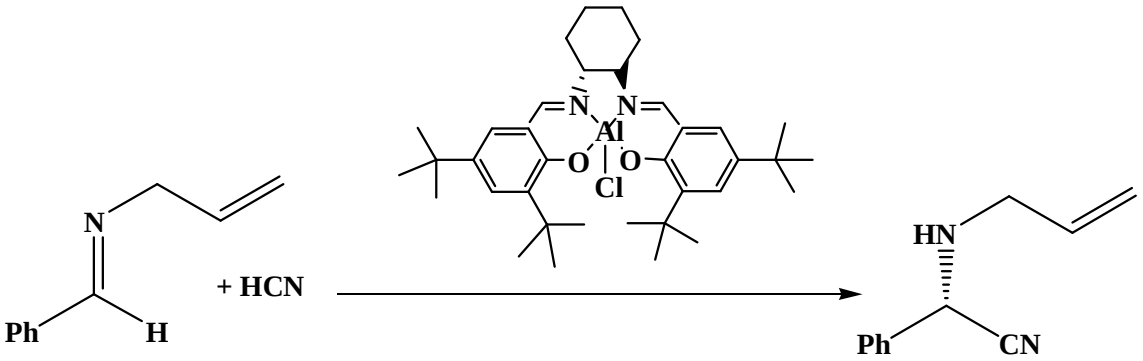
[1] Aluminum methandiide

تعدادی از کمپلکس‌های باز شیف آلومینیوم با بازده مناسب (بالاتر از 80 درصد) نیز سنتز شده‌اند که در پلیمریزاسیون اتیلن به‌کار گرفته شده‌اند (شکل 1-5). این کمپلکس‌ها از واکنش باز شیف سه‌دندانه با تری متیل آلومینیوم در تولوئن و در دمای اتاق تهیه شدند [20].



شکل 1-5 : ساختار کمپلکس های باز شیف آلومینیوم به عنوان کاتالیزور پلیمریزاسیون اتیلن [20]

همچنین کمپلکس کایرال Al(Salen)Cl به عنوان کاتالیزور در واکنش افزایش HCN به ایمین‌ها گزارش شده است (شکل 1-6) [21].



شکل 1-6: افزایش هیدروژن سیانید به ایمین‌ها در حضور کمپلکس کایرال آلومینیوم به عنوان کاتالیزور [21]

1-3-2-کمپلکس‌های باز شیف فلزات عناصر واسطه

کمپلکس‌های باز شیف فلزات عناصر واسطه کاربردهای وسیعی به ویژه در سنتز کاتالیزورها دارند که به چند نمونه از آن ها اشاره می‌شود.

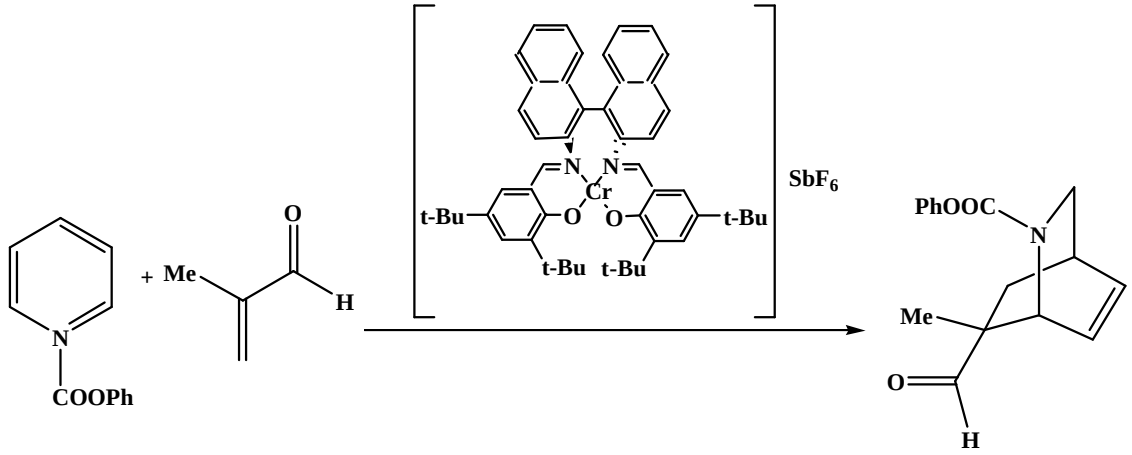
کمپلکس‌های کروم (III) سالن به طور گسترده به عنوان کاتالیزور برای ترکیبات آلی مختلف استفاده شده است. اکسایش ترکیبات گوگرد دار به سولفوکسید با کمپلکس کروم (III) سالن در حلال

استونیتریل و دمای 20 °C گزارش شده است (شکل 1-7). در این مورد از اکسیژن‌دهنده PhIO استفاده شده است [22].

$$[(Salen)Cr^{(V)}=O]^{+} + RSR' \xrightarrow{PhIO} (Salen)Cr^{(III)} + RSOR'$$

شکل 1-7: اکسایش ترکیبات گوگرددار به سولفوکسید با کمپلکس کروم (III) سالن

کمپلکس‌های کروم (III) سنتز شده با بازهای شیف کایرال بی نفتیل[1]، کاتالیزورهای مؤثر در واکنش دیلز-آلدر[2] هستند. واکنش 1-فنوکسی کربونیل-1و2- دی‌هیدروپیریدین با متاکرولین در حضور کاتالیزور کروم (III) سالن با بازده بالا (99-89 درصد) و انانتیوگزینی مناسب گزارش شده است (شکل 1-8) [23].



شکل 1-8: واکنش دیلز-آلدر با انانتیوگزینی بالا توسط کمپلکس کروم (III) سنتز شده با باز شیف کایرال بی نفتیل

مولیبدن در واکنش‌های اکسایش خصوصاً اکسایش آلکن‌ها، آلدهیدها و سولفیدها نقش کاتالیزوری مهمی دارد. اپوکسایش آلکن‌ها با کمپلکس باز شیف سیس- دی‌اکسو مولیبدن (VI) به عنوان کاتالیزور گزارش شده است [24]. کمپلکس باز شیف دی اکسو مولیبدن (VI) به عنوان کاتالیزور در اکسایش 1- هگزن، سیکلوهگزن و استایرن در حلال دی متیل فرمامید (DMF) با اکسیژن مولکولی (فشار یک اتمسفر) در دمای 60 °C گزارش شده است (شکل 1-9) [25].

[1] Binaphthyl chiral Schiff bases
[2] Diels-Alder reaction