

١٧, ١, ١٠٦٥٣٤  
١٧, ١٢, ٢٠

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١١٥٦٩٨

۱۷/۱/۱۳۸۷  
۱۷/۱۲/۲۰



تهیه برخی کمپلکسهای شیف باز کبالت (II)، مس (II) و نیکل (II) و بررسی اثر  
کانالیزوری آنها بر واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن توسط هیدروژن پروکسید

زهرا علیانی نژاد

دانشکده علوم

گروه شیمی

۱۳۸۷

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

استاد راهنما:

آقای دکتر حسین حق گوئی

مستند در آن  
اطلاعات در آن مستند

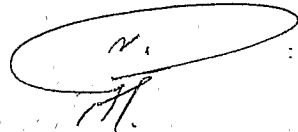
۱۳۸۷ / ۱۲ / ۲۰

۱۱۰۶۹۸


مورد پذیرش هیات محترمہ


پاجان خاصہ: خورشید علی بیگ نگر، جہ قاریخ ۱۷، ۹، ۲۵ شماره:


داوران جارتہ عالی و ڈھره ۱۹، قرار گرفت.

۱- استاد راهنما و رئیس هیئت داوران: 

۲- استاد مشاور: —

۳- داور خارجی:  دکتوری ڈھلو

۴- داور داخلی:  دکتوری ڈھلو

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی:  دکتوری ڈھلو

پاجان خاصہ: خورشید علی بیگ نگر، جہ قاریخ ۱۷، ۹، ۲۵ شماره:  
داوران جارتہ عالی و ڈھره ۱۹، قرار گرفت.

لقدیم به:

همسر عزیز و مهربانم

که همواره پشتیبان قوی در راه رسیدن به هدفم بوده و خواهد بود.

پدر و مادر دلسوز و مهربانم

که چشمان پر فروغشان چراغ راهم و کلامشان شادی بخش لحظه لحظه زندگی من است.

خانواده خوب، مسرم

که در اجرای این هدفم یاریگر من بوده اند.

فرزندان دلبندم

که وجود آنها امید بخش زندگی من است.

استاد ارجمندم

جناب آقای دکتر حق گوئی که راهنمائیهای ایشان همواره راهگشای مشکلاتم بوده است.

# فهرست مطالب

۱	چکیده
۲	۱ مقدمه
۲	۱-۱ لیگاندهای شیف باز
۲	۱-۱-۱ کشف و تاریخچه
۳	۱-۱-۲ انواع لیگاندهای شیف باز
۴	۱-۲ روشهای کلی برای سنتز کمپلکسهای شیف باز
۴	۱-۳ معرفی چند کمپلکس شیف باز و فعالیت کاتالیتیکی آنها
۶	۱-۴ برخی کاربردهای کمپلکسهای شیف باز فلزات واسطه در سیستمهای بیولوژیکی و سنتز ترکیبات آلی
۱۱	۱-۵ بررسی برخی واکنشهای اکسیداسیون در حضور کاتالیزورهای مختلف
۱۲	۱-۵-۱ بررسی واکنشهای اپوکسیداسیون در حضور کمپلکسهای شیف باز
۱۷	۱-۵-۲ بررسی اثرات الکترونی کمپلکسهای آهن (III) بر اکسیداسیون سیکلوهگزن
۱۹	۱-۵-۳ بررسی فعالیت کاتالیتیکی اکسیدهای مخلوط شده $TiO_2-SiO_2$ در اپوکسیداسیون سیکلوهگزن
۲۱	۱-۵-۴ اکسایش سیکلوهگزن در حضور کاتالیزورهای ساپورت شده
۲۷	۱-۶ مطالعه مکانیسمی اکسیداسیون سیکلوهگزن
۳۲	۲ بخش تجربی
۳۲	۲-۱ معرفی مواد و دستگاههای بکار رفته
۳۲	۲-۲ تهیه لیگاندهای شیف باز و کمپلکسها
۳۲	۲-۲-۱ تهیه لیگاند شیف باز ۲- (۴-نیتروفنیل ایمینو) متیل فنول (HNMP)
	۲-۲-۲ تهیه کمپلکس های شیف باز آکوا بیس ۲- (۴-نیتروفنیل ایمینو) متیل فنول [مس (II) ، کبالت (II)]
۳۳	و نیکل (II)

۳۴	۲-۲-۳ تهیه لیگاند شیف باز ۴- برومو ۲- (( ۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (HBNMP)
	۲-۲-۴ تهیه کمپلکس های شیف باز آکوا بیس [۴- برومو ۲- (( ۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] مس (II) ، کبالت (II)
۳۵	و نیکل (II)
۳۶	۲-۲-۵ تهیه لیگاند شیف باز ۴- کلرو ۲- (( ۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (HCNMP)
	۲-۲-۶ تهیه کمپلکس های شیف باز آکوا بیس [۴- کلرو ۲- (( ۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول]
۳۶	مس (II) ، کبالت (II) و نیکل (II)
۳۷	۲-۳ واکنشهای اکسیداسیون کاتالیتیکی سیکلوهگزن
	۲-۴ آماده کردن صفحه کروماتوگرافی سطح نازک برای جداسازی محصولات حاصل از واکنش اکسیداسیون کاتالیتیکی
۳۸	سیکلوهگزن
	۲-۵ آماده کردن ستون کروماتوگرافی برای جداسازی محصولات حاصل از واکنش اکسیداسیون کاتالیتیکی سیکلوهگزن
۴۰	۳ بحث و نتیجه گیری
	۳-۱ اکسیداسیون کاتالیتیکی سیکلوهگزن در حضور کمپلکس های شیف باز کبالت (II) ، مس (II) و نیکل (II) توسط
۴۱	هیدروژن پروکسید
۴۷	۳-۱-۱ مقایسه فعالیت کاتالیتیکی کمپلکسهای شیف باز
۵۳	۳-۲ بررسی سینتیکی اکسایش سیکلوهگزن
۵۳	۳-۲-۱ اثر دما بر میزان پیشرفت واکنش
۵۸	۳-۲-۵ کروماتوگرام های بدست آمده از واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن
۶۹	۴ نتیجه گیری
۷۰	ضمیمه ۱
۷۹	ضمیمه ۲
۸۸	مراجع

## فهرست جدولها

- ۱- جدول ۱ نتایج تبدیل کاتالیتیکی سیکلوهگزن به کمک متالو پورفیرینهای آهن، کبالت و منگنز متصل شده به MCM-41  
۱۹
- ۲- جدول ۱-۲ جرم ۰/۲ میلی مول از نمکهای استات فلز  
۳۷
- ۳- جدول ۲-۲ جرم ۰/۰۱ میلی مول از کمپلکسهای شیف باز مس (II)، کبالت (II) و نیکل (II)  
۳۸
- ۴- جدول ۱-۳ خواص فیزیکی کمپلکسهای شیف باز مس (II)، کبالت (II) و نیکل (II)  
۴۱
- ۵- جدول ۲-۳ گزینش پذیری محصولات حاصل از اکسیداسیون کاتالیتیکی سیکلوهگزن با هیدروژن پروکسید در حضور کمپلکسهای شیف باز مس (II)، کبالت (II) و نیکل (II)  
۴۷
- ۶- جدول ۳-۳ ترتیب گزینش پذیری کمپلکسهای شیف باز (۴- نیترو فنیل) سالیسیل ایمن یونهای فلزی نسبت به محصولات  
۴۸
- ۷- جدول ۴-۳ ترتیب گزینش پذیری کمپلکسهای شیف باز (۴- نیترو فنیل) - ۵ - برومو سالیسیل ایمن یونهای فلزی نسبت به محصولات  
۴۸
- ۸- جدول ۵-۳ ترتیب گزینش پذیری کمپلکسهای شیف باز (۴- نیترو فنیل) - ۵ - کلرو سالیسیل ایمن یونهای فلزی نسبت به محصولات  
۴۹
- ۹- جدول ۶-۳ ترتیب گزینش پذیری محصولات حاصل از اکسایش سیکلوهگزن در حضور کمپلکسهای شیف باز کبالت (II)  
۴۹
- ۱۰- جدول ۷-۳ ترتیب گزینش پذیری محصولات حاصل از اکسایش سیکلوهگزن در حضور کمپلکسهای شیف باز مس (II)  
۴۹
- ۱۱- جدول ۸-۳ ترتیب گزینش پذیری محصولات حاصل از اکسایش سیکلوهگزن در حضور کمپلکسهای شیف باز نیکل (II)  
۵۰

## فهرست اشکال و طیفها

- ۳ -۱ شکل ۱ تا ۷ لیگاند های شیف باز
- ۶ -۲ شکل ۱۳ و ۱۴ کمپلکسهای شیف باز
- ۱۳ -۳ شکل ۱۷ کمپلکسهای فلزی لیگاند سالن
- ۱۷ -۴ شکل ۳۱ ساختار کمپلکسهای پورفیرین آهن(III)
- ۳۳ -۵ شکل ۱-۲ ساختار لیگاند ۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول
- ۳۴ -۶ شکل ۲-۲ ساختار کمپلکس بیس ۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول [مس(II) ، کبالت(II) و نیکل(II)]
- ۳۵ -۷ شکل ۲-۳ ساختار لیگاند ۴- برومو ۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول
- ۸ -۸ شکل ۲-۴ ساختار کمپلکس بیس ۴- برومو ۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول [مس(II) ، کبالت(II) و نیکل(II)]
- ۳۵ -۹ شکل ۲-۵ ساختار لیگاند ۴- کلرو ۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول
- ۳۶ -۱۰ شکل ۲-۶ کمپلکس بیس ۴- کلرو ۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول [مس(II) ، کبالت(II) و نیکل(II)]
- ۳۷ -۱۱ شکل ۳-۱ طیف  $^1\text{HNMR}$  محصول جدا شده توسط کروماتوگرافی سطح نازک ، در واکنش اکسیداسیون سیکلو هگزن در حضور (۴- نیترو فنیل) - ۵ - کلرو سالیسیل ایمین کبالت (II) (لایه اول)
- ۴۳ -۱۲ شکل ۳-۲ طیف  $^1\text{HNMR}$  محصول جدا شده توسط کروماتوگرافی سطح نازک ، در واکنش اکسیداسیون سیکلو هگزن در حضور (۴- نیترو فنیل) - ۵ - کلرو سالیسیل ایمین کبالت (II) (لایه دوم)
- ۴۴ -۱۳ شکل ۳-۳ طیف  $^1\text{HNMR}$  محصول جدا شده توسط کروماتوگرافی سطح نازک ، در واکنش اکسیداسیون سیکلو هگزن در حضور (۴- نیترو فنیل) - ۵ - کلرو سالیسیل ایمین کبالت (II) (لایه سوم)
- ۴۵ -۱۴ شکل ۳-۴ مقایسه گزینش پذیری و توزیع محصولات حاصل از واکنش اکسایش کاتالیتیکی سیکلو هگزن در حضور کاتالیزورهای مختلف.
- ۵۰



- ۱۵- شکل ۳-۵ طیف  $^1\text{HNMR}$  محصول واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن در حضور کمپلکس  
 ۵۲ (۴- نیترو فنیل) - ۵- برومو سالیسیل ایمین نیکل (II)
- ۱۶- شکل ۳-۶ طیف IR محصول واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن در حضور کمپلکس  
 ۵۳ (۴- نیترو فنیل) - ۵- برومو سالیسیل ایمین نیکل (II)
- ۱۷- شکل ۳-۷ کروماتوگرام بدست آمده از واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن در حضور کمپلکس شیف باز  
 ۵۹ (۴- نیترو فنیل) سالیسیل ایمین مس (II)
- ۱۸- شکل ۳-۸ کروماتوگرام بدست آمده از واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن در حضور کمپلکس شیف باز  
 ۶۰ (۴- نیترو فنیل) سالیسیل ایمین کبالت (II)
- ۱۹- شکل ۳-۹ کروماتوگرام بدست آمده از واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن در حضور کمپلکس شیف باز  
 ۶۱ (۴- نیترو فنیل) سالیسیل ایمین نیکل (II)
- ۲۰- شکل ۳-۱۰ کروماتوگرام حاصل از واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن در حضور کمپلکس شیف باز  
 ۶۲ (۴- نیترو فنیل) - ۵- برومو سالیسیل ایمین کبالت (II)
- ۲۱- شکل ۳-۱۱ کروماتوگرام حاصل از واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن در حضور کمپلکس شیف باز  
 ۶۳ (۴- نیترو فنیل) - ۵- برومو سالیسیل ایمین نیکل (II)
- ۲۲- شکل ۳-۱۲ کروماتوگرام حاصل از واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن در حضور کمپلکس شیف باز  
 ۶۴ (۴- نیترو فنیل) - ۵- کلرو سالیسیل ایمین مس (II)
- ۲۳- شکل ۳-۱۳ کروماتوگرام حاصل از واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن در حضور کمپلکس شیف باز  
 ۶۵ (۴- نیترو فنیل) - ۵- کلرو سالیسیل ایمین کبالت (II)
- ۲۴- شکل ۳-۱۴ کروماتوگرام حاصل از واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن در حضور کمپلکس شیف باز  
 ۶۶ (۴- نیترو فنیل) - ۵- کلرو سالیسیل ایمین نیکل (II)
- ۲۵- شکل ۳-۱۵ کروماتوگرام حاصل از واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن بدون حضور کاتالیست.  
 ۶۷

۲۶- ضمیمه ۱

- ۷۰ - طیف شماره ۱، طیف FT-IR لیگاند NMP
- ۷۱ - طیف شماره ۲، طیف FT-IR لیگاند BNMP
- ۷۲ - طیف شماره ۳، طیف FT-IR لیگاند CNMP
- ۷۳ - طیف شماره ۴، طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند NMP
- ۷۴ - طیف شماره ۵، طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند BNMP
- ۷۵ - طیف شماره ۶، طیف  $^1\text{H NMR}$  لیگاند CNMP
- ۷۶ - طیف شماره ۷، طیف  $^{13}\text{C NMR}$  لیگاند NMP
- ۷۷ - طیف شماره ۸، طیف FT-IR آکوا بیس [(۴- برومو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمنو) متیل) فنول] کبالت (II)
- ۷۸ - طیف شماره ۹، طیف FT-IR آکوا بیس [(۴- کلرو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمنو) متیل) فنول] مس (II)

۲۷- ضمیمه ۲

- ۷۹ - شکل ۳-۱ استونیتریل در  $\text{RT}=۰/۲۹$
- ۸۰ - شکل ۳-۲ سیکلوهگزن در  $\text{RT}=۰/۴۴$
- ۸۱ - شکل ۳-۳ سیکلوهگزن اکسید در  $\text{RT}=۰/۶۷$
- ۸۲ - شکل ۳-۴، ۲- سیکلوهگزن -۱- ال در  $\text{RT}=۰/۷۰$
- ۸۳ - شکل ۳-۵، ۲- سیکلوهگزن -۱- ان در  $\text{RT}=۰/۸۴$
- ۸۴ - شکل ۳-۶، ۲- سیکلوهگزن -۱- ال در  $\text{RT}=۱/۳۵$
- ۸۵ - شکل ۳-۷، ۲- سیکلوهگزن -۱- ال در  $\text{RT}=۰/۳۲$  در حضور کمپلکس (۲)
- ۸۶ - شکل ۳-۸، ۷- اکسا بی سیکلو [۴و۱و۰] هپتان -۲- ان در  $\text{RT}=۱/۲۱$  در واکنش اکسایش بدون حضور کاتالیزور
- ۸۷ - شکل ۳-۹، ۷- اکسا بی سیکلو [۴و۱و۰] هپتان -۲- ان در  $\text{RT}=۱/۳۱$  در واکنش اکسایش بدون حضور کاتالیزور

## فهرست واکنشها و طرحها

- ۱- واکنش ۱-۱ تشکیل لیگاند شیف باز  
۲
- ۲- واکنش ۱-۲ مشتقات شیف باز اترهای تاجی  
۴
- ۳- واکنش ۱-۳ بنزیل دار کردن نامتقارنی یک انولات آلانین (۱۱) برای تشکیل  $\alpha$  - متیل فنیل آلانین (۱۲)  
در حضور کمپلکس سالن نیکل (II) (۱۰)  
۵
- ۴- واکنش ۱-۴ سیکلوپروپان دار کردن با استفاده از کمپلکسهای  $\beta$  - کتو ایمیناتو کبالت (II)  
۸
- ۵- واکنش ۱-۵ سنتز کمپلکسهای کبالت (II) و آهن (III)  
۹
- ۶- واکنش ۱-۶ هیدرکسیلاسیون آرن با کمپلکس دو هسته ای مس (II)  
۱۰
- ۷- واکنش ۱-۷ تهیه کمپلکس پلیمری سالن- اتر تاجی دو هسته ای (Co-Na)  
۱۱
- ۸- واکنش ۱-۱۰ اپوکسیداسیون اولفینهای کونژوگه بوسیله کمپلکسهای منگنز (III)  
۱۴
- ۹- طرح ۱-۱ کمپلکس Salpr منگنز (III) متصل شده به MTS  
۱۵
- ۱۰- معادله ۱-۲ واکنش اپوکسیداسیون سیکلوهگزن  
۱۸
- ۱۱- طرح ۱-۲ مکانیسم اپوکسیداسیون سیکلوهگزن با استفاده از هیدروژن پروکسید بعنوان اکسیدان  
۲۰
- ۱۲- طرح ۱-۴ اکسیداسیون سیکلوهگزن توسط هیدروژن پروکسید در حضور کاتالیزور شیف باز ساپورت شده  
۲۳
- ۱۳- طرح ۱-۵ تشکیل کمپلکس [M(habenzil)] و ساپورت آن بر روی  
آلومین [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>M(habenzil)]  
۲۴
- ۱۴- طرح ۱-۷ ساپورت شدن سیکلام، کبالت (III) به سطح SBA-15  
۲۷
- ۱۵- طرح ۱-۸ تهیه CuHq و ساپورت آن بر روی سیلیکا  
۲۸
- ۱۶- معادله ۱-۲ واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن در حضور CuHq  
۲۸

۱۷- مکانیسم اکسیداسیون سیکلوهگزن در حضور  $\text{CuHq}$

- ۲۹ - طرح ۱-۹
- ۳۰ - طرح ۱-۱۰
- ۳۱ - طرح ۱-۱۱
- ۳۱ - طرح ۱-۱۲
- ۴۶ ۱۸- معادله محصولات حاصل از اکسیداسیون سیکلوهگزن توسط هیدروژن پروکسید
- ۵۵ ۱۹- طرح ۳-۱ مکانیسم اکسیداسیون آلیلی سیکلوهگزن
- ۵۷ ۲۰- طرح ۳-۲ مکانیسم اپوکسیداسیون سیکلوهگزن

## چکیده

در این پایان نامه، کمپلکسهای شیف باز [ (۴-نیترو فنیل) سالیسیل ایمین، (۴-نیترو فنیل) - ۵ - برموسالیسیل ایمین و (۴-نیترو فنیل) - ۵ - کلروسالیسیل ایمین ] یونهای مس (II)، کبالت (II) و نیکل (II) تهیه شدند و اثر کاتالیتیکی آنها بر واکنش اکسیداسیون سیکلوهگزن مورد بررسی قرار گرفت. همچنین در این واکنش، فعالیت کاتالیتیکی این کاتالیزورها با یکدیگر مقایسه شده است.

اکسیداسیون سیکلوهگزن توسط هیدروژن پروکسید (۳۳٪ وزنی) بعنوان اکسیدان، در حضور کمپلکسهای شیف باز فلز واسطه در دمای اتاق در حلال استونیتریل اجرا شد.

محصولات حاصل از اکسایش، توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی با اسپکتروفتومتر جرمی (GC-MS) جداسازی و شناسائی شده اند.

تحت شرایط واکنش در این بررسی، محصولات واکنش ۲-سیکلوهگزن - ۱-آل، ۲-سیکلوهگزن - ۱-آن و سیکلوهگزن اکسید می باشند که محصول عمده، ۲-سیکلوهگزن - ۱-آل است.

# فصل اول

## ۱ مقدمه

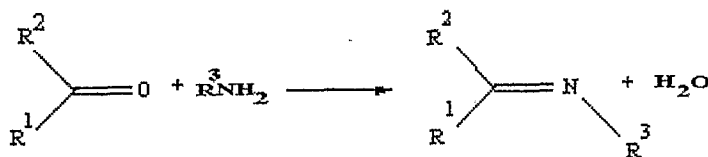
### ۱-۱ لیگاندهای شیف باز

#### ۱-۱-۱ کشف و تاریخچه:

لیگاندهای شیف باز، از واکنش تراکمی یک آلدهید یا کتون با آمین نوع اول، که در نتیجه آن یک اتصال ایمینی ( $R^1HC=NR^2$ ) یا ( $R^1R^2C=N-R^3$ ) بوجود می آید، تشکیل می شوند (واکنش ۱-۱).

لیگاندهای شیف باز توسط کتونها با سرعت کمتری نسبت به آلدهیدها تشکیل می شوند و نیاز به دماهای بالاتر و زمانهای طولانی تری دارند.

اتم نیتروژن در لیگاند شیف باز یک جفت الکترون آزاد دارد و می تواند بعنوان یک باز لوئیس عمل کند و با یونهای فلز واسطه تشکیل کمپلکس دهد. در ابتدا چنین کمپلکسهایی در سال ۱۸۴۰ توسط اتلینگ<sup>۱</sup>، گزارش شده بود، که یک کمپلکس مس با محصول تشکیل شده از واکنش بین سالیسیل آلدهید و آمونیاک سنتز کرد. اما، این شیف<sup>۲</sup> بود که در سال ۱۸۶۹، با نسبت استوکیومتری ۱ به ۲ از فلز به لیگاند، این کمپلکسها را پایه گذاری کرد و نامش را روی این دسته از ترکیبات شیمیایی که دارای بخش آزومتین هستند، قرار داد.



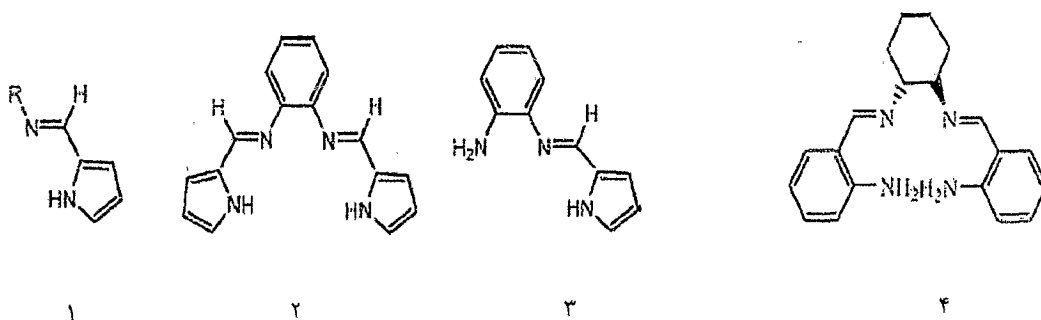
واکنش ۱-۱ تشکیل لیگاند شیف باز

1.Ettling.

2.Schiff

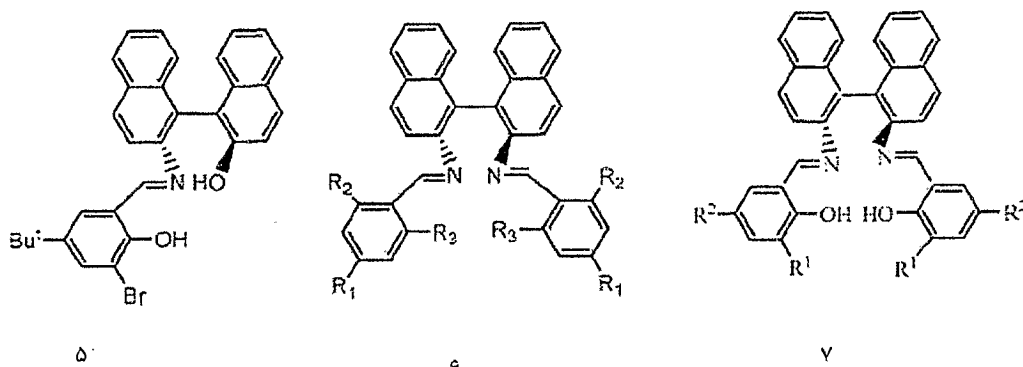
## ۱-۱-۲ انواع لیگاندهای شیف باز:

لیگاندهای شیف باز می توانند بصورت یک، دو، سه و چند دندانه مطابق با محیط پیوندی یونهای فلزی تهیه شوند.



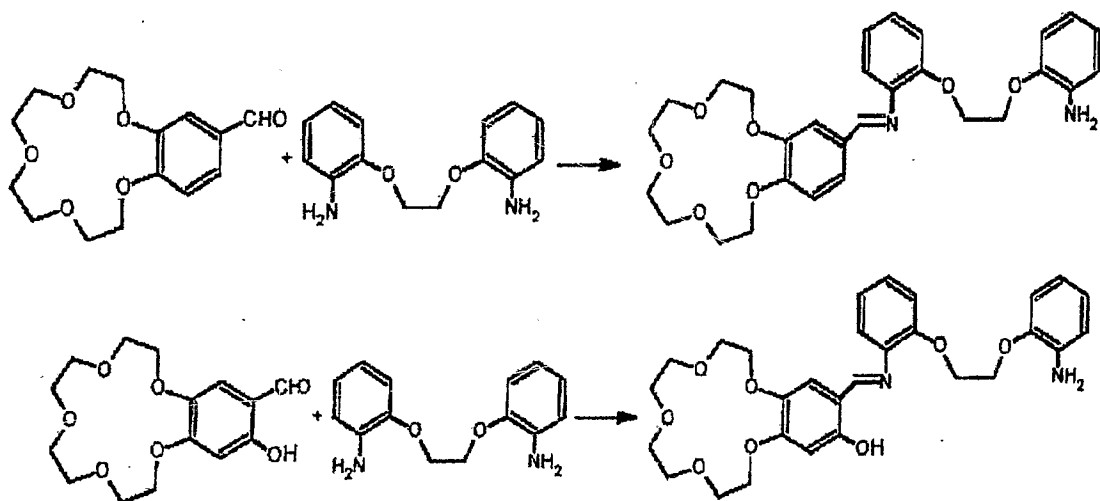
کمپلکسهای فلزی لیگاندهای شیف باز کایرال، در تبدیلات ترکیبات آلی از خود فضاگزینی نشان می دهند، از اینرو سنتز کمپلکسهای کایرال شیف باز قسمت مهمی از تحقیقات در شیمی کئوردینه را تشکیل می دهد.

لیگاندهای شیف باز بی نفتیل کایرال (۵-۷) همراه با فلزات مختلف بطور ذاتی در واکنشهای کاتالیتیکی و سنتزهای کایرال، ترکیبات با ارزشی می باشند [۱].



انواع دیگری از لیگاندهای شیف باز، مشتقات شیف باز اترهای تاجی می باشند. برخی از این ترکیبات نقش مهمی در فرایندهای جداسازی غشاء، حسگرهای شیمیایی فیبرنوری و کاتالیز کردن انتقال فاز بازی می کنند [۲].

مشتقات شیف باز جدید اثرهای تاجی با تراکم ۴- فرمیل بنزو- ۱۵- کراون- ۵ یا ۴- فرمیل- ۵- هیدروکسی بنزو- ۱۵- کراون- ۵ با ۲- بیس (۲- آمینو فنوکسی) اتان تهیه شدند (واکنش ۱-۲).



واکنش ۱-۲ مشتقات شیف باز اثرهای تاجی

### ۱-۲ روشهای کلی برای سنتز کمپلکسهای شیف باز :

دو روش کلی ممکن است برای تهیه کمپلکسهای شیف باز بکار برده شود.

در روش اول ، ابتدا سیستم لیگاند از قبل تشکیل و جداسازی می شود ، بعد لیگاند برای تشکیل کمپلکس با فلز واکنش می دهد.

روش دوم ، شامل جدا سازی اولیه لیگاند نیست ، بلکه لیگاند در حضور یون فلزی تهیه می شود و واکنشهای کمپلکس شدن

همزمان در طی یک فرایند تک سنتزی اجرا می شود.

### ۱-۳ معرفی چند کمپلکس شیف باز و فعالیت کاتالیتیکی آنها :

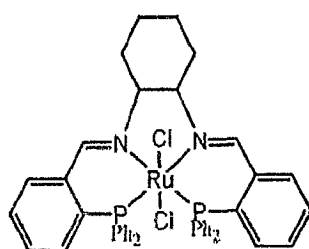
کمپلکسهای  $(N_2P_2-Ru(II))$  (۸) ، توسط تریفلات نقره فعال شده و برای کاتالیز نامتقارنی سیکلو پروپان دار کردن استیرن با اتیل

دی آزو استات استفاده می شوند اما انانتیوگزینی مشاهده شده پائین می باشد.

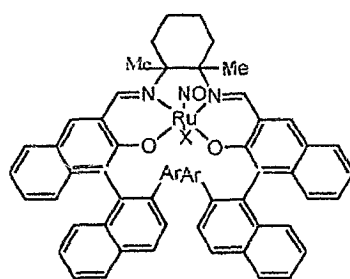


کمپلکسهای کایرال (نیتروسیل) (سالن<sup>۱</sup>) روتنیم (۹)، (X = Cl, OH; Ar = Ph, p - C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Ph)، بعنوان کاتالیست در

اکسیداسیون هوازی دیولهای مزو استفاده می شود [۳].



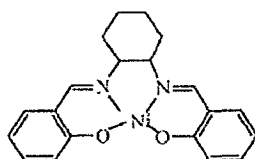
۸



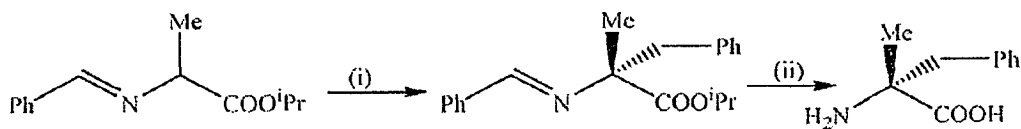
۹

کمپلکسهای سالن نیکل (II) (۱۰)، در واکنش بنزیل دارکردن نامتقارنی یک انولات آلانین (۱۱) برای تشکیل α - متیل فنیل

آلانین (۱۲)، فعالیت کاتالیتیکی نشان می دهند (واکنش ۱-۳) [۴-۶].



۱۰



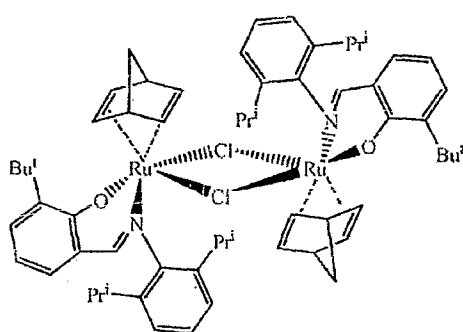
۱۱

۱۲

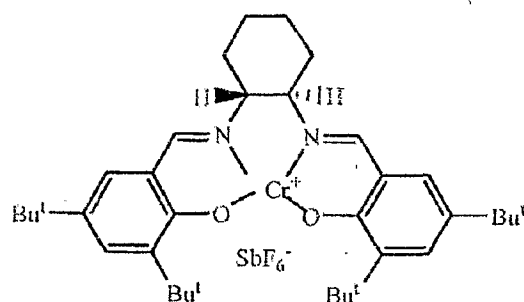
واکنش ۱-۳ بنزیل دارکردن نامتقارنی یک انولات آلانین (۱۱) برای تشکیل α - متیل فنیل آلانین (۱۲) در حضور کمپلکس سالن نیکل (II) (۱۰)

کمپلکسهای شیف باز دو هسته ای روتنیم (III) (۱۳)، در واکنشهای اکسیداسیون فعالیت کاتالیتیکی نشان می دهند. همچنین کمپلکسهای شیف باز دو هسته ای روتنیم (III) از پیریدین ۲- کربکسالدهید و دی آمین ها ، کاتالیستهای موثری در اپوکسیداسیون آلکنها می باشند [۷].

کمپلکسهای شیف باز کروم (III) (۱۴) ، بعنوان کاتالیست در واکنشهای دیلز- آلدِر بکار برده می شوند [۸].



۱۳



۱۴

#### ۴-۱ کاربردهای کمپلکسهای شیف باز فلزات واسطه در سیستمهای بیولوژیکی و سنتز ترکیبات آلی :

لیگاندهای شیف باز طبقه بخصوصی از لیگاندها با انواع مختلفی از اتم های دهنده هستند که سبک های کئوردیناسیونی جالبی با فلزات مختلف نشان می دهند. کمپلکسهای شیف باز فلزی ، بخاطر سنتز آسان ، کاربرد وسیع و پایداری آنها مشهور شده اند [۹]. کمپلکسهای شیف باز یون های فلز واسطه کاتالیستهای موثری هم در واکنش های همگن و هم در واکنش های ناهمگن هستند و فعالیت این کمپلکسها با توجه به نوع لیگاند ، سایت های کئوردیناسیون و یون های فلزی متنوع می باشند.

کمپلکسهای شیف باز فلز واسطه با لیگاندهای چهار دندانه  $\{N_2X_2\}$  ، نیتروژن ایمین و  $O^- = X$  (سالن) ،  $S^-$  (تیوسالن) ،  $OR$  ،  $SR$  ،  $PR_2$  و غیره { به طور وسیع مطالعه شده اند [۱۰].

برخی از این کمپلکسها کاربردهای جالبی دارند بعنوان مثال در واکنش های کاتالیتیکی اکسیداسیون و فرایندهای کاهش الکتروشیمیایی [۱۱] ، در کاتالیز نامتقارنی ، بعنوان مواد فعال کاتالیتیکی برای توسعه الکترودهای اصلاح شده سطح در برخی واکنشها [۱۲] ، فتوکرومیسم [۱۳] و کمپلکس کردن فلزات معین سمی [۱۴] بکار می روند.

اخیراً، با کشف این که کمپلکس های شیف بازکبالت (III) عوامل ضد ویروسی قوی هستند، جستجوگران را به بررسی برهمکنشهای کبالت (III) با پروتئینها و اسیدهای نوکلئوتیک واداشت [۱۵].

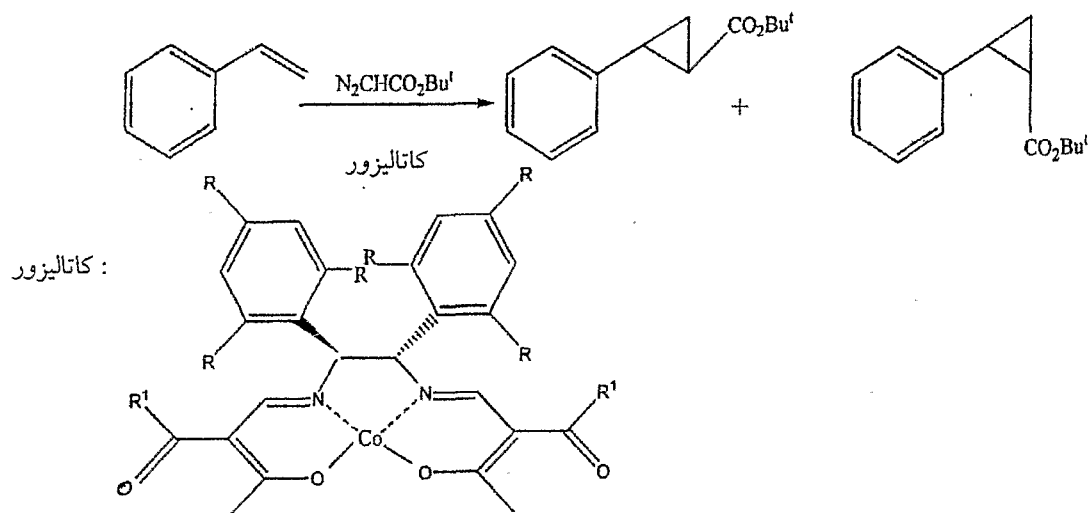
مشقات تیوسالن، لیگاندهای شیف بازی هستند که اتمهای سولفور جانشین اتمهای اکسیژن در لیگاندهای سالن شده است. جایگزینی دو اتم اکسیژن فنوکسید در سالن بوسیله تیولات سولفور باید در اصل منجر به تغییر در خواص اکسایش - کاهش کمپلکسها ی مربوطه شود، بطوریکه سولفور، یک باز نرم با قدرت متوسط است، در حالیکه اکسیژن یک باز سخت قوی است. غالباً انتظار می رود که در کتوردیناسیون با سولفور، فلزات در حالت اکسایش پائین پایدار باشند [۱۶].

برخی کمپلکسهای بیسی (آلکیل تیو) سالن از نقطه نظر عملکردشان بعنوان الگوهای برای واکنشهای دیلز-آلدر و شناسائی سطح پتانسیلی شان، مطالعه شدند و پیش بینی شد که گستره وسیعی از خواص فیزیکی، اکسایش-کاهش و استرئو-شیمیایی را دارا باشند [۱۷و۱۸].

کمپلکسهای زیادی از لیگاندهای شیف باز مشتق شده اند که این ترکیبات نقش اصلی را در توسعه علم شیمی کتوردیناسیون با فراهم کردن نمونه هایی از سیستم های لیگاند ماکرو سیکلیکی و اثرات برهمکنشهای فضایی در ساختار هندسی کتوردیناسیون بازی کرده اند. کمپلکسهای شیف باز همچنین در سیستمهای بیولوژیکی همانند گروه هم<sup>۱</sup> و کوآنزیم ویتامین B<sub>12</sub> که دارای فلزات واسطه هستند استفاده می شوند.

شیف بازها بطور وسیع به عنوان حد واسطهای آلی مهم برای تولید مواد شیمیایی مفید مانند مواد دارویی، رنگ و در صنایع پلاستیک بکار برده می شوند. همچنین برای تکنولوژی کریستال مایع و بررسی اجزای تشکیل دهنده داروها در داروشناسی، بیوشیمی و فیزیولوژی بکار برده می شوند [۱۹].

اخیراً استفاده از کمپلکسهای کایرال  $\beta$  - کتوایمیناتو کبالت (III) به وسیله ایکنو<sup>۲</sup> در واکنش سیکلوپروپان دارکردن، استیرنها با دیازواستاتها با تولید سیکلوپروپانهای با انانتیوگزینی بالا (۹۶٪-۶۱٪) گزارش شد (واکنش ۴-۱) [۲۰].



واکنش ۱-۴ سیکلو پروپان دار کردن با استفاده از کمپلکسهای  $\beta$  - کتو ایمیناتو کبالت (II)

$R =$  اتم هیدروژن و متیل و  $R^1 =$  ترسیو بوتانل ، سیکلوتتانل ، ۲ و ۴ و ۶- تری متیل فنیل و متیل

کمپلکسهای شیف باز کایرال گزینش پذیری بالائی در واکنشهای مختلف مانند اکسیداسیون ، هیدروکسیلاسیون ، تراکم آلدولی و اپوکسیداسیون دارند. برخی کمپلکسهای شیف باز فعالیت کاتالیتیکی عالی در واکنشهای مختلف در دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتی گراد در حضور رطوبت نشان می دهند [۲۱].

اکسیداسیون هیدروکربنها با بکار بردن کمپلکسهای شیف باز یک دید اقتصادی و صنعتی برای تجزیه و تحلیل فعالیت کاتالیتیکی کمپلکسهای فلزی مختلف می باشد.

باز شدن حلقه سیکلوآلکا نهی بزرگ یک فرایند مشکلی است اما کمپلکسهای شیف باز کبالت (II) و کروم (III) در این واکنشها با انانتیوگزینی بالا موثر هستند.

اخیراً ، توجه به پلیمریزاسیون اولفینها به خاطر مشاهده فعالیت کاتالیتیکی کمپلکسهای شیف باز در سترز تجا رتی پلی اتیلینهای خطی و شاخه دار افزایش یافته است. کمپلکس های بیس (ایمین) پیریدین کبالت (II) و آهن (III) ، فعالیت بالائی در پلیمریزاسیون اتیلن (واکنش ۵-۱) نشان می دهند. این کمپلکسها بطور موفقیت آمیزی برای کوپلیمریزاسیون اتیلن با ۱- هگزن بکار برده می شوند [۲۲]