

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه ارومیه

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد در گرایش شیمی معدنی

عنوان:

سنتز و شناسایی لیگاند شیف باز جدید، مشتق آن و بررسی و مطالعه

کمپلکس‌های آنها با برخی هالیدهای جیوه

نگارش:

حامد مرادی

اساتید راهنما:

دکتر علیرضا دادرس      دکتر ولی گلصنملو

بهمن ۱۳۹۰

حق چاپ و تکثیر مطالب این پایان نامه برای دانشگاه ارومیه محفوظ است

## تقدیر و شکر

پاس خدای را که سخوران، در ستودن او بماند و شمارندگان، شمردن نعمت های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند و سلام و درود بر محمد و خاندان پاک او، طاهران مصوم، هم آنان که وجودمان و مدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر دشمنان ایشان تا روز سنجیدگی...

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، برتر از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبی او، بازبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بخاریم.  
اما از آنجایی که تجلیل از معلم، پاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تائین می کند و سلامت امانت دلی را که به دستش سپرده اند، تضمین؛ بر حسب وظیفه و از باب "من لم یسکر المنعم من الخلقین لم یسکر الله عزوجل"

از پدر و مادر عزیزم این دو معلم بزرگوار که همواره بر کوتاهی و درستی من، قلم عنو کشیده و گریانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و در تمام عرصه های زندگی یار و یاور بی چشم داشت برای من بوده اند؛

...

از استاد صبور و بافتوا، جناب آقای دکتر گھضلو، که زحمت راهبانی این رساله را متقبل شدند؛ و از استاد باکمال و شایسته؛ جناب آقای دکتر دادرس که در کمال سه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از

بچ گلگی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهبانی این رساله را بر عهده گرفتند؛

از اساتید فرزانه و دلسوز؛ دکتر حدیری و جناب آقای دکتر اسم حسینی، که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند؛

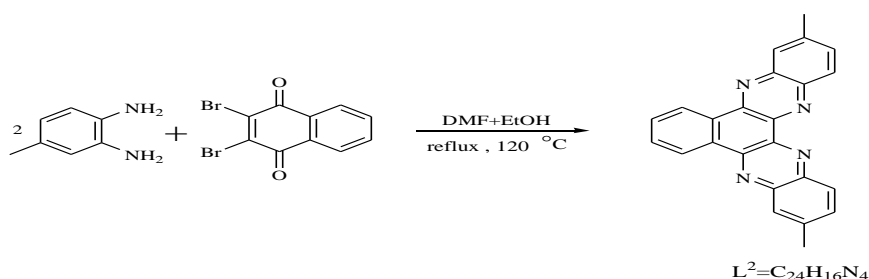
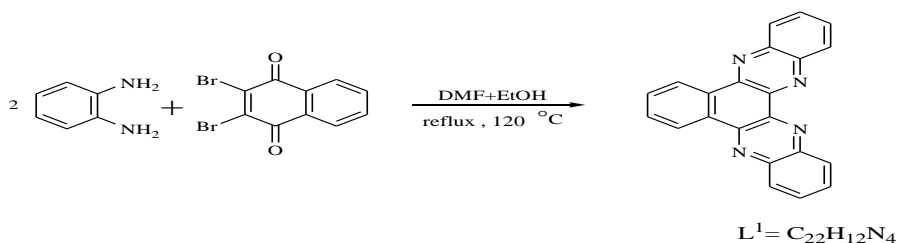
و دوستانم که مراد به سرانجام رساندن این رساله یاری نمودند، به خصوص آقایان راه چینی، واحدی، سروری و مهندس پارسا کمال شکر و قدردانی را دارم.

این رساله را به پدر و مادر عزیزم، اساتید محترم، همسر صبورم، خواهر و برادر مهربانم و بزرگانگی که راهبانی من در زندگی بوده اند، تقدیم میکنم.

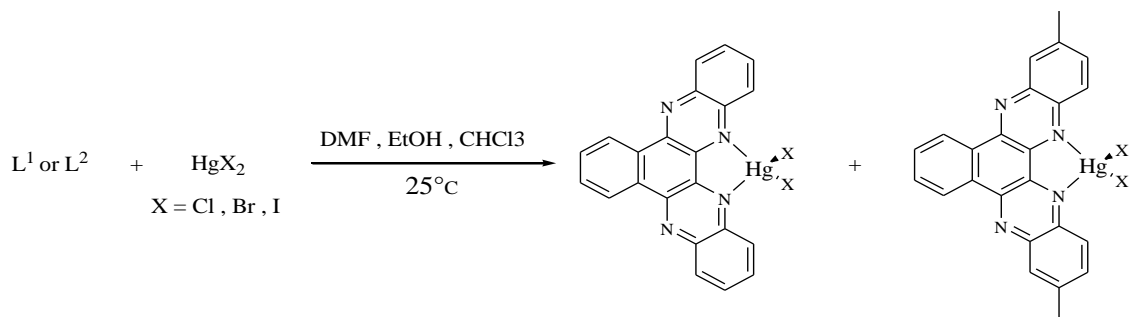
باشد که این کوچک ترین، بخشی از محبت های آنان را پاس گوید.

## چکیده

تحقیقات جدید انجام شده در این پایان نامه شامل دو بخش است. در بخش اول سنتز لیگاند بنزو [a] کینوکسالینو [2,3-C] فنازین و مشتق آن گزارش می شود.



در بخش دوم واکنش لیگاندهای شیف باز جدید و مشتق آن با برخی هالیدهای جیوه را بررسی می کند.



ساختار همه ترکیبها توسط روشهای مادون قرمز، رزونانس مغناطیس هسته‌های پروتون و کربن، مورد شناسایی قرار گرفت. همچنین ساختار یکی از کمپلکسها نیز توسط روش پراش اشعه ایکس مورد اثبات قرار گرفت.

## واژه‌های کلیدی :

لیگند، کینوکسالین، شیف باز، هالید جیوه و کمپلکس

## فهرست مطالب

فصل اول	۱
مقدمه	۱
۱-۱ : شیف بازها	۲
۳-۱ : کاربرد شیف بازها	۴
۱-۳-۱ : کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور	۴
۱-۱-۳-۱ : کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور در واکنش های پلیمریزاسیون	۵
۲-۱-۳-۱ : کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور در اکسایش	۸
۳-۱-۳-۱ : کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور در احیای کتون ها	۹
۴-۱-۳-۱ : کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور در واکنش کربونیل‌سیون	۱۰
۵-۱-۳-۱ : کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور در واکنش هک (Heck)	۱۱
۶-۱-۳-۱ : کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور در واکنش سیکلوپروپان دار کردن	۱۱
۲-۳-۱ : کاربرد شیف بازها به عنوان بازدارنده های خوردگی	۱۲
۳-۳-۱ : کاربرد شیف بازها به عنوان حمل کننده های یون در سنسورهای پتانسیومتری	۱۵
۴-۱ : اهمیت بیولوژیکی شیف بازها	۱۶
۵-۱ : سنتز شیف بازها	۱۷
۱-۵-۱ : سنتز شیف بازها از طریق تراکم آلدهیدها و آمین های نوع اول	۱۷
۲-۵-۱ : سنتز شیف بازها از طریق پیرولیز و فوتولیز ترشری آلکیل آزیدها و تشکیل ایمین	۱۸
۳-۵-۱ : سنتز شیف بازها با استفاده از هیدرازوئیک اسید	۱۸
۴-۵-۱ : سنتز شیف بازها با استفاده از فسفرانها	۱۹
۵-۵-۱ : سنتز شیف بازها با استفاده از هیدرو آمیناسیون آلکین	۱۹
۶-۱ : واکنش های شیف بازها	۲۰
۱-۶-۱ : واکنش حلقه افزایی	۲۰
۲-۶-۱ : آزیردیناسیون	۲۳
۳-۶-۱ : توتومری ایمین - انامین	۲۵
۴-۶-۱ : واکنش با ایلیدهای فسفر	۲۶

۲۷.....	۷-۱: کینوکسالیین ها
۲۷.....	۱-۷-۱: سنتز کینوکسالیین ها
۲۸.....	۲-۷-۱: کاربردهای بیولوژیکی کینوکسالیین ها
۲۸.....	۳-۷-۱: کمپلکس های فلزی کینوکسالیین ها
۳۰.....	فصل دوم
۳۱.....	۲: نتایج تجربی
۳۱.....	۱-۲: مواد شیمیایی و دستگاه ها
۳۲.....	۲-۲: روش سنتز لیگاند
۳۲.....	۱-۲-۲: سنتز لیگاند بنزو [a] کینوکسالیینو [2,3-c] فنازین
۳۲.....	۲-۲-۲: سنتز لیگاند 2,13-دی متیل بنزو [a] کینوکسالیینو [2,3-c] فنازین
۳۳.....	۳-۲: روش سنتز کمپلکس
۳۳.....	۱-۳-۲: سنتز کمپلکس $C_{22}H_{12}N_4HgCl_2$
۳۴.....	۲-۳-۲: سنتز کمپلکس $C_{22}H_{12}N_4HgBr_2$
۳۴.....	۳-۳-۲: سنتز کمپلکس $C_{22}H_{12}N_4HgI_2$
۳۴.....	۴-۳-۲: سنتز کمپلکس $C_{24}H_{16}N_4HgCl_2$
۳۵.....	فصل سوم
۳۶.....	۳: بحث و نتیجه گیری
۳۶.....	۱-۳: سنتز لیگاند بنزو [a] کینوکسالیینو [2,3-c] فنازین
۳۷.....	۲-۳: بررسی طیف های شناسایی لیگاند بنزو [a] کینوکسالیینو [2,3-c] فنازین
۳۷.....	۱-۲-۳: تفسیر داده های مربوط به طیف IR لیگاند بنزو [a] کینوکسالیینو [2,3-c] فنازین
۳۸.....	۲-۲-۳: تفسیر داده های مربوط به طیف $^{13}C$ -NMR لیگاند بنزو [a] کینوکسالیینو [2,3-c] فنازین
۳۹.....	۳-۲-۳: تفسیر داده های طیف $^1H$ -NMR لیگاند بنزو [a] کینوکسالیینو [2,3-c] فنازین
۴۰.....	۳-۳: سنتز لیگاند 2,13-دی متیل بنزو [a] کینوکسالیینو [2,3-c] فنازین
۴۰.....	۴-۳: بررسی طیف های شناسایی لیگاند 2,13-دی متیل بنزو [a] کینوکسالیینو [2,3-c] فنازین
۴۱.....	۱-۴-۳: تفسیر داده های مربوط به طیف IR لیگاند 2,13-دی متیل بنزو [a] کینوکسالیینو [2,3-c] فنازین

۲-۴-۳	: تفسیر داده های مربوط به طیف $^{13}\text{C-NMR}$ لیگاند 2,13-دی متیل بنزو [a] کینوکسالیانو [2,3-c] فنازین:	۴۱.....
۳-۴-۳	: تفسیر داده های مربوط به طیف $^1\text{H-NMR}$ لیگاند 2,13-دی متیل بنزو [a] کینوکسالیانو [2,3-c] فنازین:	۴۱.....
۵-۳	: بررسی طیف های شناسایی کمپلکس ها	۴۲.....
۱-۵-۳	: تفسیر داده های مربوط به طیف IR کمپلکس $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HgCl}_2$ :	۴۲.....
۲-۵-۳	: تفسیر داده های مربوط به طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HgCl}_2$ :	۴۳.....
۳-۵-۳	: تفسیر داده های کریستالوگرافی کمپلکس $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HgCl}_2$ :	۴۴.....
۴-۵-۳	: تفسیر داده های مربوط به طیف IR کمپلکس $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{HgCl}_2$ :	۴۵.....
۵-۵-۳	: تفسیر داده های مربوط به طیف IR کمپلکس $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HgBr}_2$ :	۴۶.....
۶-۵-۳	: تفسیر داده های مربوط به طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HgBr}_2$ :	۴۶.....
۷-۵-۳	: تفسیر داده های مربوط به طیف IR کمپلکس $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HgI}_2$ :	۴۷.....
۸-۵-۳	: تفسیر داده های مربوط به طیف $^1\text{H-NMR}$ کمپلکس $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{HgI}_2$ :	۴۸.....
۶-۳	: نتیجه گیری	۴۹.....
۷-۳	: پیشنهاد	۴۹.....
	: فصل چهارم	۵۰.....
۴	: ضامم و پیوست ها	۵۱.....
	: منابع و مآخذ	۶۹.....
	: Abstract	۷۷.....

# فصل اول

مقدمه

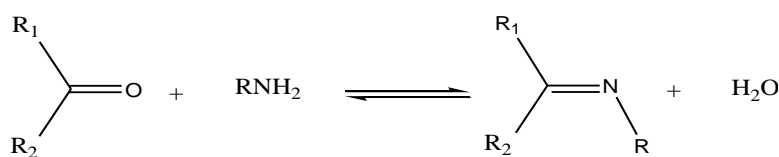


**۱ : مقدمه****۱-۱ : شیف بازها**

ترکیباتی با ساختار  $AC=NB$  را شیف باز می گویند. معمولاً شیف بازها از تراکم آمین های نوع اول با گروههای فعال کربنی ساخته می شوند. شیف بازها به عنوان دسته مهمی از ترکیبات آلی محسوب می شوند که کاربرد وسیعی در بیولوژی، صنعت و کشاورزی دارند. وجود این کاربرد وسیع شیف بازها، سنتز کمپلکسهای آن را بر اهمیت ساخته است. کمپلکسهای فلزات واسطه شیف بازها یکی از موضوعاتی است که مطالعات زیادی به خود اختصاص داده است. چرا که این کمپلکسها در زمینه های تجزیه ای، پزشکی و صنعتی کاربرد فراوانی دارند.

**۱-۲ : تاریخچه و کشف**

از واکنش تراکمی آلدهید یا کتون با آمین نوع اول، ایمین ها ساخته می شوند؛ این واکنش با آزاد شدن یک مولکول آب همراه است (واکنش ۱-۱). اگر آمین به کار رفته برای این واکنش آمونیاک باشد ( $R=H$ ), در اینصورت ایمین به دست آمده ناپایدار خواهد بود. در حالی که اگر ایمین به کار رفته در این واکنش یک آمین آروماتیک باشد، ایمین بدست آمده بسیار پایدار و قابل جداسازی است. ترکیبات کربونیلی نیز نسبت به آمین ها واکنش پذیری متفاوتی از خود نشان می دهند. بعضی از آنها به سرعت وارد واکنش شده و تولید ترکیبات پایدار می کنند و تعادل را به سمت رفت جابجا می کنند و برخی دیگر واکنش کندی را انجام داده و برای پیشرفت واکنش بایستی آب را از محیط حذف کرد تا تعادل به سمت رفت جابجا گردد.<sup>۱</sup>



$R, R_1, R_2 = H, \text{ Alkyl or Alkyle}$

واکنش ۱-۱

واکنش تراکمی گروه کربونیل با آمین نوع اول

این نوع ترکیبات که دارای گروه آزومتین ( $-RC=N$ ) در ساختار خود هستند، شیف باز نامیده میشوند. اتم نیتروژن در ساختار شیف بازها دارای یک جفت الکترون غیرپیوندی است و میتواند به عنوان باز لوئیس عمل کند و با فلزات واسطه تشکیل کمپلکس دهد. ترکیب شیف باز اولین بار در سال ۱۸۴۰ از واکنش استات مس (II) با سالیسیل آمین و آلدهید توسط Etling سنتز شد. محصول این واکنش ترکیب جامد سبز تیره ای بود که بیس (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) نام گرفت. در سال ۱۸۶۹ Schiff مشتقات آریل و فنیل این ترکیب را سنتز کرد و ثابت کرد در این ترکیبات نسبت استوکیومتری فلز به لیگاند ۱:۲ است. در این کار Schiff روش سنتزی مهم تهیه کمپلکس های فلزی سالیسیل آلدهید با آمین های نوع اول را کشف کرد و به همین ترتیب کمپلکس های دیگری از ترکیب اوره با سالیسیل آلدهید بدست آورد. در سال ۱۸۹۹، Delepine کمپلکس های دیگری از همین نوع را با (بنزیل و متیل  $=R$ ) سنتز کرد و استوکیومتری ۱:۲ را در آنها نتیجه گرفت. بعد از یک دوره به نسبت غیر فعال، تهیه کمپلکس های شیف باز توسط Pfeiffer و همکارانش در سال ۱۹۳۱ مجدداً آغاز شد. در همین سال Dubsy و Sokol کمپلکس های  $N$  و  $N'$  بیس (سالیسیلیدن) اتیلن دی آمینو] مس (II) و نیکل (II) را تهیه، جداسازی و شناسایی نمودند. از سال ۱۹۳۱ تا ۱۹۴۲، Pfeiffer و همکارانش طی یک دوره مطالعات کلاسیک، انواع مختلفی از کمپلکس های شیف باز سالیسیل آلدهید و مشتقات آن را تهیه و شناسایی کردند.<sup>۲</sup> در سه دهه اخیر انواع مختلفی از کمپلکس های شیف باز جدید مشتق شده از سالیسیل آلدهید، سنتز و مورد مطالعه قرار گرفتند.<sup>۳-۱۱</sup> تأثیر انواع استخلاف های الکترون کشنده و الکترون دهنده و فعالیت شیمیایی سالیسیل آلدهید هنگام تشکیل شیف باز و همچنین تأثیر آن بر رفتار الکترونی فلز مرکزی کمپلکس از جمله مواردی است که در مطالعات بر آنها تأکید شده است.<sup>۱۲</sup> با آن که از کشف و سنتز شیف بازها بی از یک قرن میگذرد ولی بررسی منابع بیانگر این واقعیت است که تحقیقات در زمینه سنتز شیف بازهای جدید از نوع متقارن و نامتقارن و بررسی خواص آنها از اوایل دهه هفتاد تا کنون از شدت بیشتری برخوردار بوده است. شیف بازها به طور وسیعی در شیمی کئوردیناسیون به کار گرفته می شوند؛ چرا که سنتز آنها بسیار سریع و راحت انجام میشود و خصوصیات فضایی و الکترونی آنها به راحتی قابل کنترل است و از طرفی دیگر این لیگاندها در حلال های متداول آلی انحلال پذیرند.<sup>۱۳</sup> یکی دیگر از دلایل استفاده از این ترکیبات در شیمی کئوردیناسون این است که لیگاندهای شیف باز در حالت جامد، خصوصیات فوتوکرومیسم و ترموکرومیسم از خود نشان میدهند.<sup>۱۴</sup> از طرف دیگر، کمپلکس های شیف باز کاربردهای بیولوژیکی گسترده ای دارند، که از میان آنها میتوان به کاربرد آنها در درمان سرطان به عنوان آنتی باکتری، آنتی قارچ و آنتی ویروس اشاره کرد.<sup>۱۵</sup>

## ۱-۳: کاربرد شیف بازها

### ۱-۳-۱: کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور

لیگاندهای شیف باز به آسانی سنتز میشوند و با بیشتر یون های فلزی تشکیل کمپلکس میدهند. بسیاری از کمپلکس های شیف باز، فعالیت کاتالیزوری بالایی در واکنش های مختلف در دماهای بالاتر از  $100^{\circ}\text{C}$  و در حضور رطوبت از خود نشان میدهند. در طی سالهای گذشته گزارش های بسیاری از کمپلکس های شیف باز به عنوان کاتالیزورهای هموزن و هتروژن داده شده است. ازینرو خالی از لطف نخواهد بود که تا حدودی از فعالیت کاتالیزوری کمپلکس های شیف باز مطلع شویم. کمپلکس های شیف باز فعالیت کاتالیزوری بالایی نسبت به پلیمریزاسیون اولوفینها در سنتز پلی اتیلن های شاخه دار<sup>۱۶-۱۷</sup> و خطی دارند.<sup>۱۸-۱۹</sup> پلیمریزاسیون حلقه گشایی سیکلوآلکانها با فلزات واسطه مثل تنگستن، مولیبدن و روتنیم در حضور معرف های آلکیله کننده از قبیل  $\text{R}_4\text{Sn}$  و  $\text{RAlCl}_2$  در دمای بالا بدون هیچ کنترلی بر روی وزن مولکولی پلیمرها، صورت میگیرد، اما کمپلکس های شیف باز حلقه گشایی سیکلو آلکانها در دمای پایین با کنترل وزن مولکولی پلیمرها، بدون هیچ واکنش جانبی کاتالیز میکنند.<sup>۲۰-۲۱</sup> اکسایش کمپلکس های شیف باز از لحاظ علمی و صنعتی مورد توجه قرار گرفته است.<sup>۲۲-۲۶</sup> باز شدن حلقه سیکلوآلکان های طویل به سختی انجام میگیرد. اما کمپلکس های شیف باز کبالت (II)<sup>۲۷</sup> و کروم (III)<sup>۲۸</sup> در این واکنش ها با انانتیو گزینی بالا موثر هستند. کمپلکس های شیف باز همچنین فعالیت کاتالیزوری بالایی در احیای کتون ها به الکل های مربوط<sup>۲۹</sup> و آلکیلاسیون مواد آلیلی<sup>۳۰-۳۲</sup> نشان میدهند. کمپلکس های شیف باز فسفین انانتیو گزینی بالایی در واکنش های هیدروزیل دار کردن از خود نشان میدهند.<sup>۳۳</sup> کمپلکس های شیف باز (Salen)<sup>۳۴</sup> و بی نفتیل به عنوان کاتالیزور مناسب در واکنش افزایش مایکل استفاده میشوند. واکنش های هترو آنالیشن با استفاده از کمپلکس های شیف باز فلزهای واسطه<sup>۳۵-۳۷</sup> نیز گزارش شده اند<sup>۳۸</sup> کمپلکس های شیف باز فعالیت کاتالیزوری در کربونیلایسیون الکلها و آلکنها در فشار پایین به  $\alpha$ -آریل پروپیونیک اسید و استرهای مربوطه شان دارند که به عنوان دارو کاربرد دارند.<sup>۳۹-۴۲</sup> کمپلکس های شیف باز تک هسته ای و دو هسته ای فعالیت کاتالیزوری در واکنش های کربونیلایسینی دارند<sup>۴۳</sup> واکنش هک، یک فرآیند صنعتی مفید در سنتز مواد شیمیایی ریز و مواد دارویی است که با استفاده از کمپلکس های شیف باز به طور موفقیت آمیزی کاتالیز شده اند.<sup>۴۴-۴۸</sup> کمپلکس های نیکل (II) و مس (II) انانتیو گزینی بالایی در آلکیل دار کردن انولاتها دارند.<sup>۴۹-۵۵</sup> ایزومریزاسیون نور بورنادی ان به کوادری سیکلان در حضور کمپلکس های دی ایمین رادیوم کاتالیز می شوند.<sup>۵۶-۵۷</sup> که این تبدیل های درونی برای ذخیره انرژی خورشید خیلی مفید هستند. کمپلکس های شیف باز سالن-آلومینیوم برای کاتالیز کردن افزایش هیدروژن سیانید N-آلیل بنزالدیمین استفاده میشوند که اضافی انانتیومری

مشخصی نشان می‌دهند.<sup>۵۸</sup> کمپلکس های شیف باز کایرال هموژن لانتانیم (III) فعالیت کاتالیزوری در واکنش دیلز آلدرد<sup>۵۹</sup> نامتقارن از خود نشان می‌دهند، انانتیوگزینی و راندمان محصول از ماهیت کاتالیزور متأثر می‌شود.<sup>۶۰</sup> به طور کلی پایداری بالای شیف بازها در مقابل دما و رطوبت باعث شده است که آنها کاربرد فراوانی به عنوان کاتالیزور در دمای بالا از خود نشان دهند، ازینرو برخی از کاربردهای کاتالیزوری کمپلکس های شیف باز را مورد بررسی قرار می‌دهیم.

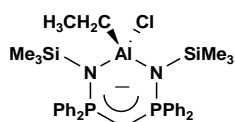
### ۱-۳-۱-۱: کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور در واکنش های پلیمریزاسیون

واکنش های پلیمریزاسیون با استفاده از کاتالیزورهای مختلفی و بر اساس شواهد تجربی کاتالیست میشوند. شرایط زیر بایستی در پلیمریزاسیون مونومرهای مختلف مورد توجه قرار گیرند:

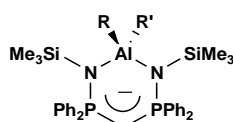
- ۱- کاتالیست بایستی تداخل اولفینی بالایی داشته باشد.
- ۲- کاتالیست بایستی دو موقعیت سیس برای پلیمریزاسیون داشته باشد.
- ۳- کاتالیست بایستی در شرایط واکنش به اندازه کافی پایدار باشد.

کاتالیزورهای مختلفی برای پلیمریزاسیون اولفین ها استفاده شده اند که در اینجا به برخی از آنها اشاره میکنیم:

پلیمریزاسیون مناسب اولفین ها با استفاده از کمپلکس های آلومینیوم بیس (ایمینو فسفرانو) متان دی اید کاتالیز میشود.<sup>۶۱</sup> به طور مشابه پیش ماده آلومینیوم بوتیله شده تولید کمپلکس 9 را میکند که به عنوان کاتالیست کوپلیمریزاسیون اتیلن و مونومرهای ۱-اکتن تحت شرایط معمولی کاتالیستی استفاده میشود. بایستی اشاره کرد که خصلت کاتالیستی کمپلکس 9 وقتی R گروه بوتیل باشد کاهش می یابد. فعالیت کاتالیزوری کمپلکس ۱۱ نشان میدهد که کمپلکس فلزات اصلی نیز میتوانند در پلیمریزاسیون اولفین ها نیز استفاده شوند. (شکل ۱-۱)<sup>۶۲</sup>

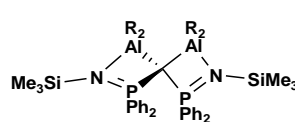


7



R=Me, R'=iBu

8

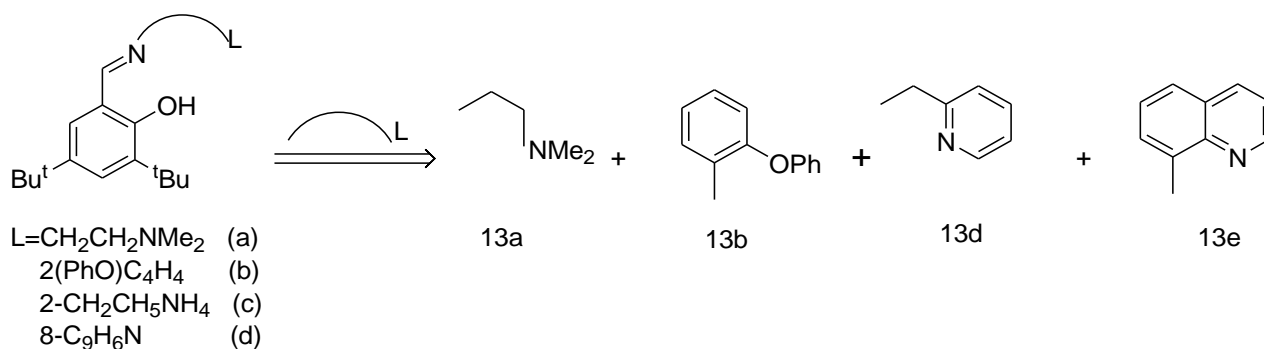


R=Me, R'=iBu

9

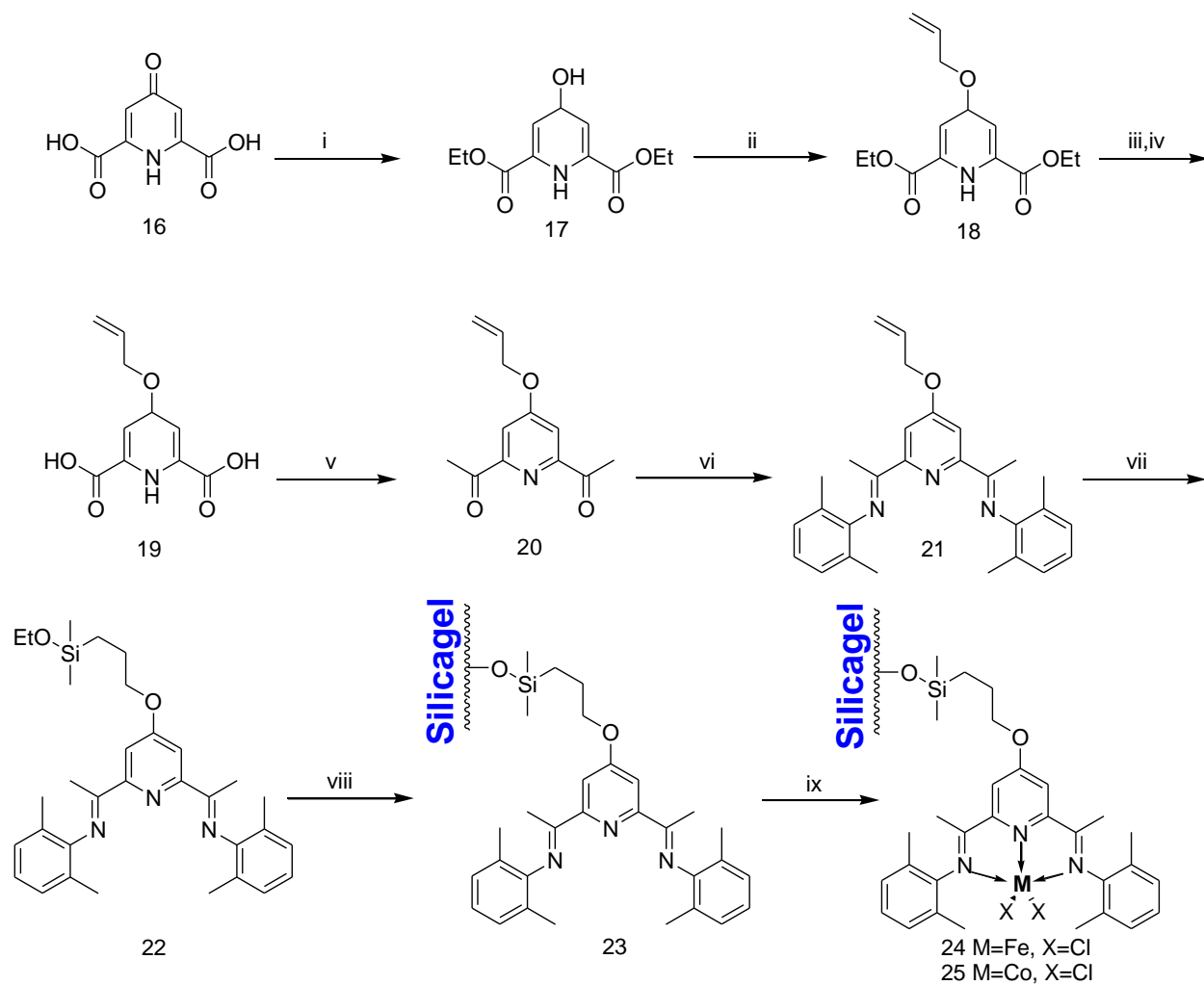
شکل ۱-۱

یک سری از لیگاندهای شیف باز ۱۳a-d با راندمان بیش از ۸۰٪ توسط فرایند تراکم ایمین تهیه شده اند<sup>۶۳</sup> که در پلیمریزاسیون اتیلن استفاده میشوند.



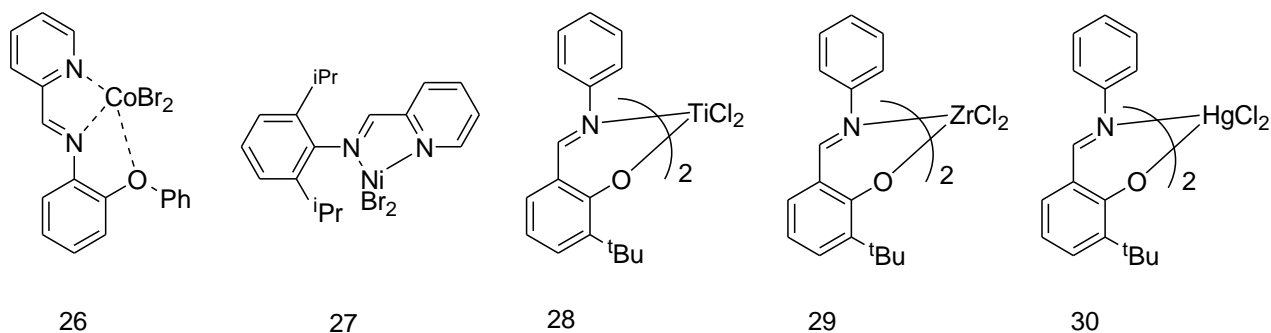
### شمای ۱-۱

کمپلکس های پیریدیل بیس (ایمید) ۱۶-۲۵ کبالت (II) و آهن (II) فعالیت کاتالیستی بالا در پلیمریزاسیون اتیلن دارند<sup>۶۴-۶۶</sup> و ساختار مولکولی پلی اتیلن های حاصل توسط استخلاف های اورتو در موقعیت بالا و پایین فلز متأثر میشود.<sup>۶۵-۶۷</sup> این کاتالیزورها با استقرار روی ساپورت های معدنی در مقیاس تجاری در پلیمریزاسیون اتیلن مورد استفاده قرار میگیرند (شمای ۱-۲).<sup>۶۸</sup>



## شمای ۲-۱

گروه دیگری از کمپلکس های فنوکسی ایمین ۲۶-۳۰ کاتالیزورهای مناسبی در پلیمریزاسیون اتیلن تحت فشار یک اتمسفر هستند. این کمپلکس ها فعالیت بالایی در حضور متیل آلومینیوم اکسان (MAO)، به عنوان کمک کاتالیزور از خود نشان میدهند (شکل ۴-۱).<sup>۶۹</sup>



شکل ۲-۱

از ساپورت های معدنی دیگر برای پلیمریزاسیون اتیلن میتوان به  $MgCl_2/RmAl(OR)$  اشاره کرد.<sup>۷۰</sup> یکی از معایب این کاتالیزورها به صورت ساپورت شده این است که مقدارشان کاهش می یابد ولی در عوض فعالیت کاتالیزوری آنها افزایش می یابد. کاتالیزورهای ساپورت شده، شیمی فضاگزینی بالایی دارند و این به این علت است که این کاتالیزورها قادرند فضاویژگی برهم کنش واکنش دهنده ها را در محل های فعال واکنش کنترل کنند؛ در حالی که کمپلکس های آزاد و ساپورت نشده این خاصیت را ندارند و در نتیجه خاصیت کاتالیزوری پایین تری خواهند داشت. علاوه بر این، مزیت دیگر کاتالیزورهای ساپورت شده این است که به راحتی بازیافت شده و حتی پس از بازیافت میتوانند خاصیت کاتالیزوری خود را حفظ کنند.

### ۱-۳-۱-۲: کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور در اکسایش

کمپلکس های شیف باز کایرال نوع  $O-N-O$  در واکنش های شیمیایی مختلفی از قبیل اکسیداسیون مورد استفاده قرار میگیرند.<sup>۷۱-۷۲</sup> طی یک کار تحقیقاتی کمپلکس های شیف باز کروم(III)، منگنز(II)، آهن(II)، کبالت(II)، نیکل(II) و مس(II) در زئولیت محبوس شدند و فعالیت کاتالیزوری آن ها در اکسایش سیکلو هگزان به سیکلو هگزانول مورد بررسی قرار گرفت.<sup>۷۳</sup> بررسی ها نشان میدهد که کمپلکس های شیف باز منگنز(II) نسبت به سایر کمپلکس های شیف باز بهتر این کار را انجام میدهند. راندمان تبدیل سیکلو هگزان به سیکلو هگزانول در حضور کاتالیست های محبوس (ساپورت) شده در زئولیت از ۲/۴٪ به ۶۰٪ افزایش یافت.<sup>۷۳</sup> کمپلکس کبالت(II) سالن نیز در اکسایش مواد فعال مانند آلدهیدها و فنول ها موثر هستند. به نظر میرسد رادیکال های فنوکسی مسئول اکسایش فنول ها در حضور کمپلکس کبالت(II) سالن باشند.<sup>۷۴</sup> این کمپلکس ها فعالیت کاتالیزوری بالایی در اکسایش فنول ها در  $ScCO_2$  (دی اکسید کربن فوق بحرانی) دارند و به این ترتیب می توان مواد مقاوم در برابر اکسایش مانند هیدروکربن ها و لیگنین ها را با این کاتالیزور در حضور  $ScCO_2$  اکسید کرد.<sup>۷۵-۷۶</sup>

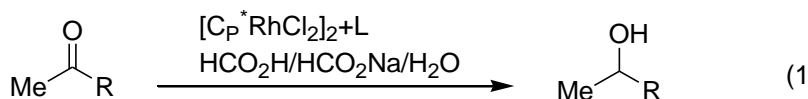
به طور کلی کمپلکس های شیف باز عناصر واسطه نقش مهمی در اکسیداسیون دارند، از جمله کاربرد آنها در اکسایش فنول ها میباشد. هرچند کمپلکس های فلزی در ساپورت های مختلف در اکسیداسیون انتخابی فنول ها کاربرد دارند، اما استفاده از کمپلکس های سالن در ساپورت های پلیمری مانند Chitosan موثرترین روش در اکسایش انتخابی فنول ها می باشند.<sup>۷۷</sup>

مطالعات نیز نشان داده که کمپلکس کبالت(II) سالن به تنهایی خاصیت کاتالیزوری در اکسایش فنول ها ندارند، اما در اتصال به پلیمر خاصیت کاتالیزوری بالایی دارند. لازم به ذکر است که فعالیت کاتالیزوری کمپلکس های ساپورت شده به پلیمرهای آلی بیشتر از کمپلکس های ساپورت شده به پلیمرهای معدنی است.

### ۳-۱-۳-۱: کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور در احیای کتون ها

احیای نامتقارن کتون های دی آلکیل به الکل های مربوط <sup>۷۸-۷۹</sup> به سختی انجام می گیرد، اما شیف باز کمپلکس فلز های واسطه کاتالیزور مناسبی در احیای کتون ها می باشند. <sup>۸۰-۸۱</sup> احیای کتون ها با استفاده از کمپلکس های فلزات زیر کونیم و روتنیم انجام شده است. <sup>۸۲-۸۳</sup> سرعت احیا تحت تأثیر مراکز فلزی قرار می گیرد و به این ترتیب کاهش می یابد:  $Rh > Ir >> Ru$ . احیای کتون ها همچنین با استفاده از کمپلکس های کایرال بی پییریدین انجام می شود. <sup>۸۲-۸۳</sup> انواعی از کتون ها از ۹۶-۹۹ و ۱۰۴-۱۰۸ (واکنش ۱-۲) آزمایش شدند و معلوم شد که انانتیوگزینی از موقعیت و خواص الکترونی استخلاف حلقه در آریل کتون ها متأثر است. وجود استخلاف در موقعیت اورتو استوفنون ها خاصیت انانتیوگزینی آنها را نسبت به حالتی که استخلاف در موقعیت متا و پارا واقع شده اند، افزایش می دهند. <sup>۸۴-۸۵</sup>

احیای کتون ها همچنین با استفاده از کمپلکس های فلز واسطه ساپورت شده در بستر پلیمرها و زئولیت ها انجام میشود. <sup>۸۶</sup> کمپلکس کبالت (II) سالیسیدین دی آمینو سیکلوهگزان محبوس شده در زئولیت ها در هیدروژناسیون استوفنون به ۱-فنیل اتانول موثرتر از حالت آزاد عمل می کنند. این کاتالیزورها انتخابگری بالایی در حد کاتالیزورهای هموزن از خود نشان میدهند (۹۹٪). <sup>۸۴</sup> کمپلکس های سالن پلاتین (II) محبوس شده در زئولیت ها به عنوان کاتالیزور در هیدروژناسیون کتواسیدها به هیدروکسی اسیدها استفاده می شوند. <sup>۸۵</sup> کمپلکس های سالن کبالت، ایریدیوم و روتنیم تثبیت شده در بستر پلیمرها نیز فعالیت کاتالیزوری در هیدروژناسیون نامتقارن استوفنون ها نشان می دهند.

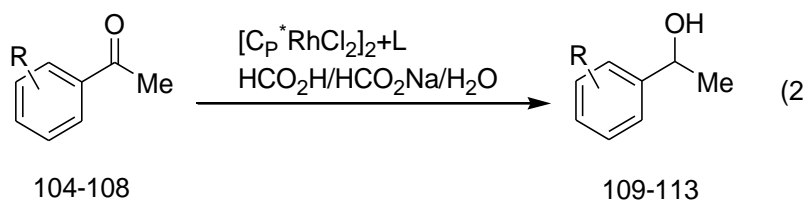


96-99

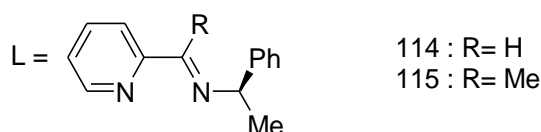
100-103

96 & 100 : R = (CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>97 & 101 : R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ph98 & 102 : R = CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH=CMe<sub>2</sub>99 & 103 : R = (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>





104 & 109 : R= H      105 & 110 : R=Cl      106 & 111 : R= Br  
 107 & 112 : R= OMe      108 & 113 : R=Me



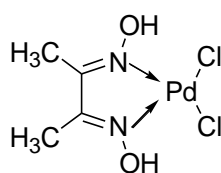
واکنش ۲-۱

### ۴-۱-۳-۱ : کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور در واکنش کربونیل‌اسیون

واکنش‌های کربونیل‌اسیون اهمیت بسزایی در سنتز مواد آلی دارند. از میان این واکنش‌ها، هیدروفرمیل‌دار کردن و هیدروآلکوکسی کربونیل‌اسیون بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند. تعدادی از لیگاندهای تک‌دندانه و دو‌دندانه به عنوان لیگاندهای کایرال و ناکایرال فلزات واسطه به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های هیدروفرمیل‌دار کردن و هیدروآلکوکسی کربونیل‌اسیون استفاده می‌شوند.<sup>۸۷</sup> کمپلکس‌های پالادیم (II) و پلاتین (II) با لیگاندهای آمینو فسفین مزوسیل پل شده اصلاح شده، هیدروفرمیل‌دار شدن استیرن را کاتالیز می‌کنند.<sup>۸۸</sup> ایزوسیانات‌های آروماتیک از لحاظ صنعتی ترکیبات واسطه مفیدی در زمینه پلیمرها هستند و پلی‌ایزوسیانات‌ها را تولید می‌کنند. خود ایزوسیانات‌های آروماتیک از طریق کربونیل‌اسیون کاتالیز شده ترکیبات نیترودار آروماتیک در حضور کمپلکس‌های شیف باز پالادیم و روتنیوم تولید میشوند.<sup>۸۹</sup>

### ۱-۳-۱: کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور در واکنش هک (Heck)

لیگاندهای شیف باز در مقایسه با لیگاندهای فسفین به آسانی سنتز میشوند. کمپلکس های فلزی شیف باز در مقایسه با کمپلکس های فلزی فسفین در مقابل رطوبت و دمای بالا پایدارتر می باشند.<sup>۹۰</sup> کمپلکس های لیگاندهای شیف باز نیتروژن پالادیم (II) فعالیت کاتالیزوری بیشتری در واکنش هک در مقایسه با لیگاندهای فسفین از خود نشان می دهند و از لحاظ تجاری نیز کاربرد دارند.<sup>۹۱-۹۲</sup> کمپلکس پالادیم (II) ۸-هیدروکسی کینون (۱۲۹) را از E-سینامات و E-استیلن تولید می کنند.<sup>۹۲-۹۳</sup>

Pd(DMG)Cl<sub>2</sub>

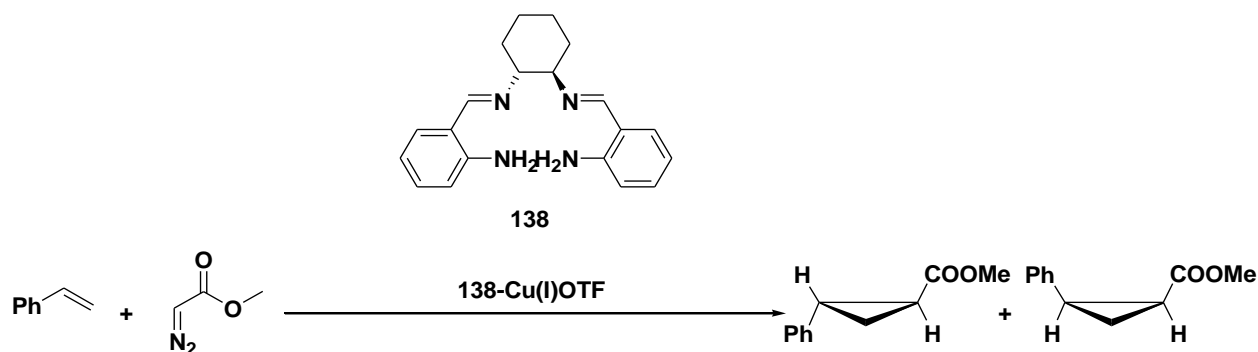
129

Structures of palladium(II) complexes of  
DMG

شکل ۱-۳

### ۱-۳-۱: کاربرد شیف بازها به عنوان کاتالیزور در واکنش سیکلوپروپان دار کردن

کمپلکس های مس (I) فعالیت کاتالیزوری در سیکلو پروپان دار کردن استیرن با معرف کمپلکس دی آزوی ۱۳۸ با CuOTF نشان دادند (واکنش ۱-۳).<sup>۹۴</sup>



واکنش ۱-۳

راندمان سیکلوپروپان دار کردن استیرین در حضور CuOTF به طور واضح با افزایش درصد کاتالیزور در مخلوط واکنش تغییر میکند (جدول ۱-۱). راندمان و انتخابگری محصول ترانس برای سیکلوپروپان دار کردن استیرین با کاهش درصد مول کاتالیزور کاهش می‌یابد.<sup>۹۴</sup>

**Table 1-1 Asymmetric cyclopropanation of styrene catalized by CuOTF**

Ligand	Mol (%)	Yield(%)	Cis:Trans
115	5.0	52	33:77
115	2.5	40	46:54

این کاتالیزورها به آسانی بازیافت میشوند و در واکنش سیکلو پروپان دار کردن باز مورد استفاده قرار می‌گیرند. سیکلو پروپان دار شدن نامتقارن اولفینها با افزایش دی آزو استات ها به محلول رفلاکس شده در کلروفرم حاوی کمپلکس شیف باز مس (I) انجام می‌شود.<sup>۹۵-۹۶</sup> استخلاف های موجود بر روی سالیسیل آلدهید، فعالیت کاتالیزوری کمپلکس شیف باز مس (I) را در سیکلو پروپان دار شدن نامتقارن استیرین تحت تأثیر قرار می‌دهد.<sup>۹۷</sup> استخلاف های الکترون کشنده، انتخابگری را افزایش می‌دهند و استخلاف های حجیم انتخابگری را کاهش می‌دهند. کمپلکس شیف باز مس Chitosan(I) نیز سیکلوپروپان دار کردن نامتقارن استیرین را در حضور اتیل دی آزو استات کاتالیز می‌کند.<sup>۹۸</sup>

### ۱-۳-۲: کاربرد شیف بازها به عنوان بازدارنده های خوردگی

یکی دیگر از کاربرد های کمپلکس های شیف بازها، استفاده از آنها به عنوان بازدارنده های خوردگی است که با توجه به پیشرفت صنعت، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. این بازدارنده ها ترکیبات شیمیایی هستند که با لایه فلزی یا با محیطی که با این لایه فلزی در ارتباط است وارد واکنش می‌شود و به این ترتیب باعث حفاظت از لایه فلزی می‌شود. به عنوان مثال ترکیبات نشان داده شده در شکل ۱-۶ در محلول های اسیدی یا بازی به منظور حفاظت از خوردگی Al و Cu مطالعه شده اند.<sup>۹۹-۱۱۶</sup> بسیاری از بازدارنده های تجاری آلدهیدها و کتون ها می‌باشند. اما احتمالاً پیوند C=N شیف بازها عامل موثر در بسیاری از حالت ها است.<sup>۱۰۱</sup> نیروی اصلی بین بازدارنده و سطح فلز، جذب شیمیایی است.<sup>۱۰۲</sup> مولکول بازدارنده باید

مراکز مستعد تشکیل پیوند و در نتیجه انتقال الکترون با سطح فلز داشته باشد. در بسیاری از حالت ها، بازدارنده به عنوان باز لوئیس و فلز به عنوان الکتروفیل عمل می کنند. مراکز نوکلئوفیلی مانند اکسیژن و نیتروژن ترکیب محافظ جفت الکترون های آزاد دارند که به آسانی به اشتراک گذاشته می شوند. اتم های حلقه بنزن با همدیگر، محل های جذبی مضاعف برای بازدارنده ها ایجاد می کنند و به این ترتیب تک لایه-ای پایدار را ممکن می سازند.<sup>۱۰۴-۱۰۵</sup> اخیراً شیف بازهای A-D شکل ۱-۴ به عنوان بازدارنده خورندگی Al در محلول اسیدی هیدرکلریدریک مطالعه شده اند. آن ها همگی بازدارنده های خوبی هستند اما مشخص شده است که فعالیت آن ها به مقدار زیادی به استخلافات در بخش N-آریل بستگی دارند، که در این میان A بهترین بازدارنده است.<sup>۱۰۲</sup>