

۱۳۸۶ / ۱۲ / ۱۷

۱۰۲۴۷۲



دانشگاه سبزگان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد
گرایش شیمی معدنی

اکسایش کاتالیزوری هیدروکربن‌ها با هیدروژن پرکسید
در حضور کمپلکس‌های باز شیف نامتقارن منگنز و کبالت

نگارش:

سعیده نهاوندی

استاد راهنما:

دکتر حسن حسینی منفرد

مجلس اساتید دانشکده شیمی
سبزگان

۱۷ / ۱۲ / ۱۳۸۶

مهر ۸۶

۱۵۲۴۶۲

تقدیر و تشکر

سپاس و ستایش پروردگار یکتا را که توفیق اجرای این تحقیق را به من عطا نمود.

صمیمانه‌ترین تشکر و قدردانی‌ام را به استاد ارجمندم جناب آقای دکتر حسن حسینی منفرد که راهنمایی این پروژه را متقبل نمودند و در طول تحصیل و تحقیق همواره با رویی گشاده وقت خویش را در اختیار اینجانب قرار داده و با نظرات ارزنده‌ی خود مرا در انجام این تحقیق یاری نمودند تقدیم می‌دارم.

از زحمات جناب آقای دکتر نعمت ... ارشدی و جناب آقای دکتر سعید رعیتی که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند کمال تشکر و سپاس را دارم.

از کارکنان بخش‌های مختلف گروه شیمی، دانشکده علوم و دانشگاه، به ویژه خانم پری‌نژاد، صباحی، محمدی، عباسی، احمدی و مصطفوی و آقایان ذوالقدر، محمدی و ناصر که در طول این دوره مرا یاری نمودند سپاسگزارم.

از دوستان عزیزم که در طول مدت تحصیل همواره همراه و پشتیبان من بودند صمیمانه قدردانی می‌نمایم و موفقیت‌شان را از خداوند منان آرزومندم.

تقدیم بہ

ارزشمندترین نعمت ہامی الہی

پدر عزیز و بزرگوارم

و

مادر مہربان و خداکارم

جدول اختصارات

عنوان کامل	علامت اختصاری
بنزوئیک اسید (۲- هیدروکسی-۳- متوکسی - بنزیلیدن) - هیدرازید	HL ¹
بنزوئیک اسید (۲- هیدروکسی - بنزیلیدن) - هیدرازید	HL ²
بنزوئیک اسید (۵- برومو-۲- هیدروکسی - بنزیلیدن) - هیدرازید	HL ³
متا - کلرو پربنزوئیک اسید	<i>m</i> -CPBA
دی متیل فرماید	DMF

اکسایش کاتالیزوری هیدروکربن ها با هیدروژن پرکسید در حضور کمپلکس های باز

شیف نامتقارن منگنز و کبالت

سعیده نپاوندی

چکیده

شش کمپلکس کبالت (II) و منگنز (II) با لیگاندهای باز شیف سه دندانه هیدرازون HL^1 ($HL^1 =$ بنزوئیک اسید (۲- هیدروکسی-۳- متوکسی- بنزیلیدن)- هیدرازید)، HL^2 ($HL^2 =$ بنزوئیک اسید (۲- هیدروکسی- بنزیلیدن)- هیدرازید) و HL^3 ($HL^3 =$ بنزوئیک اسید (۵- برم-۲- هیدروکسی- بنزیلیدن)- هیدرازید) در جا تشکیل شده سنتز شدند. با افزایش محلول الکلی بنزهیدرازید به محلول الکلی سالیسیل آلدهید و $MnCl_2 \cdot 4H_2O / CoCl_2 \cdot 6H_2O$ کمپلکس های $[Mn^{II}Cl(L^1)(H_2O)_2]$ ، $[Mn^{II}Cl(L^2)]$ ، $[Mn^{II}Cl(L^3)]$ ، $[Co^{II}(L^1)_2]H_2O$ ، $[Co^{II}L^2(Cl)]$ و $[Co^{II}(L^3)_2(H_2O)_2]$ تهیه شدند. این کمپلکس ها توسط FT-IR و آنالیز عنصری شناسایی شدند. فعالیت کاتالیزوری کمپلکس های $M-L^{1-3}$ ($M=Mn^{II}, Co^{II}$) در اکسایش سیکلو هگزن و سیکلواکتن با محلول هیدروژن پرکسید ۳۵٪ مورد بررسی قرار گرفت. اثر دما، اکسنده، کمک کاتالیزور و حلال ها در اکسایش کاتالیزوری اولفین ها مورد مطالعه قرار گرفت. مشخص شد که کاتالیزورهای کبالت نسبت به کمپلکس های منگنز فعال تر هستند و بیشترین درصد تبدیل سیکلواکتن با سیستم $Co-L^1$ /ایمیدازول/ H_2O_2 استونیتریل در دمای $60^\circ C$ به دست آمد. تنها محصول اکسایش سیکلواکتن توسط این سیستم سیکلواکتن اپوکسید بود.

واژه های کلیدی: کاتالیزور، کبالت، منگنز، هیدروژن پرکسید، اکسایش

فهرست

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- اپوکسایش ۱
- ۲-۱- اهمیت بازهای شیف نامتقارن ۵
- ۳-۱- تعریف باز شیف ۶
- ۴-۱- هیدرازون‌ها و اهمیت آن‌ها ۸
- ۵-۱- مطالعات انجام شده روی سنتز و فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف منگنز و کبالت ۹

فصل دوم: بخش تجربی

- ۱-۱- لوازم و دستگاه‌ها ۲۶
- ۲-۲- مواد شیمیایی ۲۶
- ۳-۲- تهیه‌ی کمپلکس کبالت- بنزوئیک اسید (۲- هیدروکسی-۳- متوکسی بنزیلیدن)- هیدرازید ۲۷
- ۴-۲- تهیه‌ی کمپلکس کبالت- بنزوئیک اسید (۲- هیدروکسی بنزیلیدن)- هیدرازید ۲۷
- ۵-۲- تهیه‌ی کمپلکس کبالت- بنزوئیک اسید (۵- برم-۲- هیدروکسی بنزیلیدن)- هیدرازید ۲۸
- ۶-۲- تهیه‌ی کمپلکس‌های $Mn-L^1$, $Mn-L^2$, $Mn-L^3$ ۲۹
- ۷-۲- تهیه‌ی کمپلکس منگنز- بنزوئیک اسید (۲- هیدروکسی بنزیلیدن)- هیدرازید تثبیت شده بر روی آلومینیم اکسید ۲۹
- ۸-۲- اندازه گیری مقدار کبالت در کمپلکس‌ها ۲۹
- ۹-۲- اندازه گیری هدایت مولی کمپلکس‌ها ۳۰
- ۱۰-۲- شرایط دستگاه کروماتوگرافی ۳۰
- ۱۱-۲- تعیین درصد هیدروژن پرکسید ۳۱
- ۱۲-۲- روش کلی برای اپوکسایش اولفین‌ها ۳۱
- ۱۳-۲- اندازه گیری کمی با GC با روش استاندارد داخلی ۳۲

۳۳.....	۱۴-۲- بررسی اثر حلال
۳۳.....	۱۵-۲- بررسی اثر غلظت لیگاند محوری
۳۴.....	۱۶-۲- بررسی انجام واکنش در صورت عدم حضور هیدروژن پرکسید
۳۴.....	۱۷-۲- بررسی اثر عدم حضور کاتالیزور
۳۴.....	۱۸-۲- بررسی اثر دما

فصل سوم: بحث نتایج و نتیجه گیری

۳۵.....	۱-۳- تهیه و شناسایی کمپلکس‌های $Co-L^1, Co-L^2, Co-L^3$
۳۶.....	۲-۳- اندازه گیری مقدار کبالت در کمپلکس‌های $Co-L^1, Co-L^2, Co-L^3$
۳۷.....	۳-۳- تهیهی کمپلکس کبالت- بنزوئیک اسید (۲- هیدروکسی-۳- متوکسی بنزیلیدن)- هیدرازید
۳۸.....	۴-۳- تهیهی کمپلکس کبالت- بنزوئیک اسید (۲- هیدروکسی بنزیلیدن)- هیدرازید
۳۹.....	۵-۳- تهیهی کمپلکس کبالت- بنزوئیک اسید (۵- برم-۲- هیدروکسی بنزیلیدن)- هیدرازید
۴۱.....	۶-۳- بررسی خاصیت کاتالیزوری کمپلکس‌های $Mn-L^1, Mn-L^2, Mn-L^3$
۴۳.....	۷-۳- بررسی خاصیت کاتالیزوری $Mn-L^2$ در اکسایش سیکلو هگزن
۴۴.....	۸-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های منگنز، نیکل، مس و کبالت با شرایط جدید دمایی
۴۶.....	۹-۳- تأثیر حلال در اکسایش کاتالیزوری سیکلواکتن با هیدروژن پرکسید
۴۸.....	۱۰-۳- تأثیر لیگاند کمی در اکسایش کاتالیزوری سیکلواکتن با هیدروژن پرکسید
۵۰.....	۱۱-۳- نتیجه گیری کلی
۵۱.....	منابع و مراجع
۵۶.....	پیوست

فصل اول

مقدمه

۱-۱- اپوکسایش

هیدروکربن‌هایی نظیر اتیلن، پروپیلن و غیره بخش عمده‌ی مواد حاصل از کراکینگ نفت را تشکیل می‌دهند [۱] و در حال حاضر این هیدروکربن‌ها به عنوان مواد اولیه برای دیگر ترکیبات اکسیژن‌دار مثل الکل‌ها، کتون‌ها، اپوکسیدها و کربوکسیلیک اسیدها هستند، لذا اکسایش هیدروکربن‌ها و در این میان اپوکسایش کاتالیزوری اولفین‌ها از موضوعات جالب و مهم تحقیقاتی و صنعتی است. همچنین اپوکسیدها به عنوان کلیدی جهت گسترش محصولات هستند و تاکنون کوشش زیادی جهت گسترش کاتالیزورهایی که در اپوکسایش به صورت گزینشی عمل کرده و منجر به حذف محصولات جانبی می‌شوند صورت گرفته است [۲،۳]. این ترکیبات حد واسطه‌هایی هستند که واکنش‌های هسته دوستی و باز شدن حلقه را انجام می‌دهند [۴]. اپوکسیدهای فعال نوری که دارای دو مرکز فضا ویژه متصل به هم هستند حد واسطه‌های مفیدی برای تهیه ترکیبات فعال بیولوژیکی و دارویی می‌باشند [۵]. اولین تلاش برای تهیه اپوکسیدهای فعال نوری در سال ۱۹۶۵ گزارش شد که به توجه قابل ملاحظه‌ای به اپوکسایش بی‌تقارن اولفین‌ها منجر شد [۶]. استفاده از کمپلکس‌های فلزات واسطه به عنوان کاتالیزور برای واکنش‌های اپوکسایش در طول دو دهه ی گذشته بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است که دلایل زیادی برای این افزایش توجه وجود دارد. که به چند مورد آن اشاره می‌گردد:

- استفاده از آلکن‌های با تعداد کربن کم که به عنوان محصولات فرعی در تولید بنزین از کراکینگ نفت حاصل می‌شوند.
- به عنوان مدلی برای تفهیم واکنش‌های زیستی که حائز اهمیت است (سیتوکروم‌ها و پورفیرین‌ها).
- جهت اکسایش انتخابی بخش‌هایی از مولکول‌ها و تهیه ترکیباتی با ساختمان فضایی مخصوص مورد نیاز است [۷].

یک کاتالیزور سرعت فرایند را با ایجاد مسیرهایی با انرژی آزاد گیبس فعال‌سازی (ΔG^\ddagger) پایین، زیاد می‌کند. از دیگر خواص کاتالیزورها می‌توان به گزینش‌پذیری آن‌ها اشاره کرد، یک کاتالیزور

گزینش‌پذیر درصد بیشتری از محصول مطلوب را می‌دهد و تشکیل محصولات جانبی را به حداقل می‌رساند [۸]. لذا اپوکسایش کاتالیزوری پیوند دو گانه کربن-کربن در شیمی آلی اهمیت زیادی دارد و کاربرد وسیعی در مکان‌گزینی حلقه‌های باز و واکنش‌های دیگر اپوکسید که منجر به محصولات متنوعی می‌شود دارد [۹]. در این میان کاتالیزورهای بی‌تقارن باز شیف منگنز توسط جکوبسن^۱ و همکارانش به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفت و فعالیت و انانتیومرگزینی کاتالیزورهای اپوکسایش در همان زمان شناخته شد [۱۰]. کمپلکس‌های پورفیرین و یا باز شیف منگنز زیادی که به عنوان کاتالیزور با اکسندهای متفاوت برای اکسید کردن مولکول‌های آلی سیر نشده بکار می‌روند مورد شناسایی قرار گرفت [۱۱]. تبدیل اولفین‌های بدون گروه عاملی به اپوکسید یکی از مهمترین موضوعات در شیمی کاتالیزورهاست که تعداد زیادی از فلزهای واسطه می‌توانند این واکنش‌ها را کاتالیز کنند [۱۲]. انحلال‌پذیری پایین اکسیژن در حلال‌های آلی ممکن است فعالیت کاتالیزوری را برای تعدادی از کمپلکس‌های باز شیف فلزی کاهش دهد. اما قابلیت ممزوج شدن کامل O_2 در دی‌اکسید کربن فوق بحرانی سبب افزایش فعالیت کاتالیزوری برای این گروه کمپلکس‌های باز شیف فلزی از جمله کمپلکس‌های باز شیف کبالت می‌شود [۱۳]. کمپلکس‌های باز شیف کبالت (II) پنج کوئوردینانسی در حلال‌های بدون پروتون و در واکنش‌های از نوع اکسیژناز فنول‌ها، ایندول‌ها، فلاونول‌ها و نیترو آلکن‌ها فعالیت کاتالیزوری دارند. این کمپلکس‌ها در محلول‌های الکلی و در واکنش‌های مونو اکسیژن‌دار کردن فنول‌ها، هیدرازون‌ها، نیتروآلکن‌ها، آلکن‌ها و آلکین‌ها با مولکول اکسیژن نیز به عنوان کاتالیزور عمل می‌کنند [۱۴].

کمپلکس‌های باز شیف منگنز که به عنوان کاتالیزورهای همگن شناسایی شده اند در اپوکسایش اولفین‌ها به همراه اکسندهای مختلفی چون پرکسیدها، یدوسیل بنزن، سدیم هیپوکلریت، آب اکسیژنه و پریودات به کار می‌روند [۱۵، ۱۶]. اولفین‌های سیس نسبت به اولفین‌های ترانس واکنش‌پذیرتر هستند. همچنین اولفین‌های سیس دارای انانتیومرگزینی بالاتری در اپوکسایش می‌باشند. اولفین‌های سیس دو استخلافی نسبت به اولفین‌های ۱و۱- دی استخلافی دارای راندمان بیشتری در اپوکسایش می‌باشند [۱۷، ۱۸].

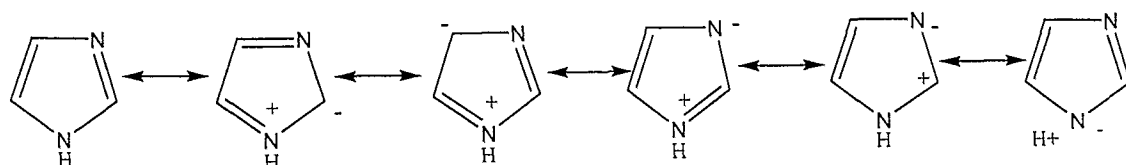
1. Jacobsen

جنبه‌های مهم دیگری که در نتیجه واکنش موثر هستند، شامل انتخاب اکسید کننده استوکیومتری و ماهیت لیگاند محوری است. در عمل، گستره وسیعی از اکسید کننده‌های استوکیومتری را می‌توان برای واکنش‌های اکسایش کاتالیزوری به کار برد (جدول ۱-۱). فاکتورهای موثر در انتخاب اکسید کننده شامل میزان اکسیژن فعال، قیمت، در دسترس بودن، گزینش پذیری، ماهیت محصولات تولید شده از اکسید کننده و بازیابی آسان هستند [۱۹]. در سالهای اخیر مطالعات زیادی در زمینه اکسند هایی چون اکسیژن مولکولی و آب اکسیژنه صورت گرفته است. بررسی‌ها نشان می‌دهد این اکسند هها دارای قدرت حمله کنندگی بالا بوده و ارزان قیمت می‌باشند و محصولات جانبی آن‌ها در مقایسه با سایر اکسند ههایی مثل (MCPBA) متاکلو پربنزوئیک اسید، یدوسیل بنزن و سدیم هیپوکلریت غیر سمی بوده و شامل آب است. علاوه بر موارد فوق، آب اکسیژنه براحتی در دسترس می‌باشد [۲۰، ۲۱، ۲۲]. اما یدوسیل بنزن دارای معایبی نظیر میزان اکسیژن کم، قیمت بالا، پایداری کم و حلالیت خیلی پایین است [۲۳]. همچنین بیشتر واکنش‌های اکسایشی که در صنعت از اکسیژن مولکولی استفاده می‌کنند شرایط سختی را لازم دارند و اغلب از طریق فرایندهای رادیکالی پیش می‌روند [۲۴]. البته اکسیژن مولکولی و آب اکسیژنه به ندرت در اپوکسایش انانتیومرگزینی بکار می‌روند [۲۵].

جدول ۱-۱ اکسند ههای متداول در واکنش‌های اکسایش [۲۶، ۲۷]

اکسند ه	اکسیژن فعال (wt%)	محصول فرعی
O ₂ (+ reductant)	۵۰/۰	H ₂ O
H ₂ O ₂ (100%)	۴۷	H ₂ O
NaOCl	۲۱/۶	NaCl
CH ₃ CO ₃ H	۲۱/۱	CH ₃ CO ₂ H
<i>t</i> -BuOOH	۱۷/۸	<i>t</i> -BuOH
KHSO ₅	۱۰/۳	KHSO ₄
MCPBA	۹/۳	<i>m</i> -Cl-C ₆ H ₄ CO ₂ H
NaIO ₄	۷/۵	NaIO ₃
PhIO	۷/۳	PhI

لیگندهای محوری هتروسیکل نیتروژن دار به طور بارزی در نتیجه اپوکسایش های بی تقارن تاثیر دارند. لیگندهایی نظیر پیریدین N- اکسیدها، پیریدین ها یا ایمیدازول ها روی سرعت، بهره، فضاگزینی و انانتیومرگزینی واکنش های اپوکسایش منگنز(III) - سالن تاثیر زیادی دارند [۳۰،۲۹،۲۸]. این لیگاندها بایستی از لحاظ استوکیومتری بیشتر از مقدار کاتالیزور به کار روند زیرا در طی واکنش ممکن است اکسید شوند. کوچی^۲ و همکارانش در مطالعات ساختاری و سنتیکی واکنش های اپوکسایش کاتالیز شده توسط کمپلکس فلز- سالن متوجه شدند که افزایش یک لیگاند دهنده نظیر پیریدین N- اکسید باعث پایدار شدن حدواسط فلز- اکسو از طریق کوئوردینانس شدن لیگاند محوری می شود که در نهایت باعث افزایش سرعت واکنش و بهره اپوکسایش می شد. آن ها موفق شدند گونه کروم(V) - اکسو با پیریدین N- اکسید را به عنوان لیگاند محوری شناسایی و جدا سازی کنند [۳۲،۳۱]. افزودن پیریدین N- اکسیدها باعث تغییراتی در پیکر بندی ساختار سالن و اتم کروم می شود. اتم کروم که بالاتر از صفحه سالن در کمپلکس کروم(V) - اکسو قرار گرفته به طور بارزی به وسیله کوئوردینانس شدن با لیگندهای محوری به پائین کشیده می شود. مواردی از استفاده مشتقات N- اکسید به عنوان لیگندهای محوری در کاتالیزور منگنز(III) - سالن تهیه شده که به وسیله پراش پرتو X شناسایی شده است [۳۴،۳۳]. ایمیدازول یک ترکیب هتروسیکلی (ناجور حلقه ی) آروماتیک و یک لیگاند محوری است که ساختار ساده حلقه با گروه های مختلف جانشین شده متفاوت است. ایمیدازول می تواند به عنوان یک باز و به عنوان یک اسید ضعیف عمل کند. این ترکیب یک حلقه پنج عضوی است که در حلال های قطبی و آب محلول است و با حرکت اتم هیدروژن بین دو اتم نیتروژن دو شکل توتومری را ایجاد می کند. تعدادی از ساختارهای رزونانسی ایمیدازول در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱ ساختارهای رزونانسی ایمیدازول

2. Kochi

ایمیدازول یک باز و هسته دوست بسیار خوب است. در حمله‌ی ترکیبات آلکیلی و آسیلی واکنش در نیتروژن NH انجام می‌گیرد و در بیشتر واکنش‌ها حالت آروماتیستی خود را حفظ می‌کند. ایمیدازول به میزان زیاد به عنوان مانع شونده در تخریب تدریجی فلزات واسطه‌ای مثل مس نیز بکار می‌رود [۳۵].

۱-۲- اهمیت بازهای شیف نامتقارن

در دو دهه‌ی اخیر طراحی، سنتز و استفاده از لیگاندهای باز شیف نامتقارن به عنوان کاتالیزور برای انجام واکنش‌ها، بیش از پیش مورد توجه قرار گرفته است. در کمپلکس‌های باز شیف نامتقارن، فلز محیط شیمیایی مشابه با متالوپروتئین را تجربه می‌کند. از طرفی فعالیت‌های شیمیایی این ترکیبات به علت تعدیل بار فلز مرکزی تحت تاثیر قرار می‌گیرد. فلز مرکزی در بازهای شیف نامتقارن، همانند فلزات واسطه موجود در متالوآنزیم‌ها به سیستم‌های ماکروسیکل مانند حلقه‌ی هیم با اتم‌های دهنده‌ی زنجیر پپتید اتصال دارند و مشابه هموارترین یا هموسیانین در یک محیط واپیچیده قرار می‌گیرند [۳۶، ۳۷، ۳۸]. بنابراین می‌توان گفت، شیمی بازهای شیف، بخصوص بازهای شیف نامتقارن با شیمی پورفیرین‌ها شباهت‌های زیادی دارد و در مطالعات الگویی برای پورفیرین‌ها، می‌توان از بازهای شیف نامتقارن استفاده کرد. از طرف دیگر برای نمونه، کمپلکس‌های کبالت (II) برخی از لیگاندهای باز شیف نامتقارن در نقش کاتالیزور، اکسایش برخی از ترکیبات فنولی را با استفاده از اکسیژن مولکولی تسهیل می‌کنند [۳۹]. مطالعه کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف به طور وسیعی در شناخت شیمی سیستم‌های کی‌لیت مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در این راستا لیگاندهای چهار دندانه ایمینو مانند بیس (استیل استون) اتیلن‌دی‌ایمین و بیس (سالسیل آلدهید) اتیلن‌دی‌ایمین و کمپلکس‌های کبالت آن‌ها سنتز و از ابعاد مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در طی این بررسی تاثیر لیگاند روی فعالیت شیمیایی فلز مرکزی کمپلکس‌ها در فرایندهای مهم، مانند واکنش‌های انتقال متیل و جذب برگشت

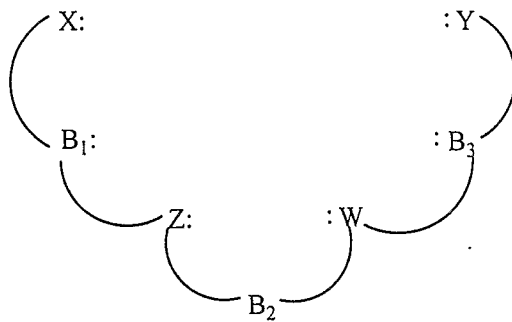
پذیر اکسیژن مولکولی به اثبات رسیده است. در این سری کمپلکس‌ها که حاوی لیگاندهای ماکروسیکل با سیستم π مزدوج هستند، فعالیت شیمیایی پتانسیل اکسایش و کاهش به ماهیت حلقه بسیار حساس است [۴۰].

از طرفی به کارگیری کمپلکس‌های فلزی بازهای شیف به عنوان حامل اکسیژن سبب می‌شود که از آن‌ها به عنوان الگو برای پی بردن به ماهیت شیمیایی حامل‌های اکسیژن در سیستم بیولوژی و زیستی استفاده کرد [۴۱].

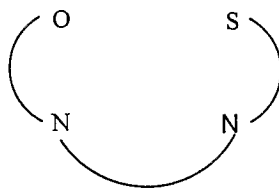
از دلایل دیگر توسعه سنتز بازهای شیف نامتقارن استفاده از آن‌ها به عنوان الگوهایی برای شناسایی محل‌های اتصال فلز در پروتئین‌های حاوی مس و روی است [۴۲].

۱-۳- تعریف باز شیف

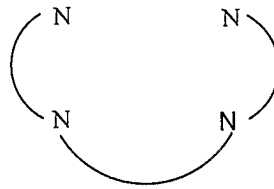
به ترکیباتی که دارای گروه آزومتین ($-RC = N-$) هستند و اغلب از تراکم یک آمین نوع اول با یک ترکیب کربونیل فعال تشکیل می‌شوند، باز شیف گفته می‌شود. بازهای شیف وقتی به عنوان لیگاندهای کی‌لیت دهنده موثر واقع می‌شوند که در آن‌ها یک گروه عاملی مناسب (مانند OH) در مجاورت محل تراکم وجود داشته باشد، و به این ترتیب کی‌لیت چند تایی تشکیل شده می‌تواند با یون فلزی وارد واکنش شود [۴۳]. این ترکیب‌ها دارای اتم‌های دهنده S، O و N می‌باشد که آن‌ها را می‌توان بر اساس تعداد اتم دهنده به بازهای شیف دو دندانه، سه دندانه، چهار دندانه، پنج دندانه و یا شش دندانه و حتی هفت دندانه تقسیم کرد. ساختار عمومی یک باز شیف چهار دندانه خطی در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. بازهای شیف چهار دندانه را می‌توان بر اساس نوع اتم‌های دهنده به گروه‌های N_2OS ، N_4 ، N_3O ، N_2O_2 و غیره طبقه بندی کرد (شکل ۱-۳). به عنوان مثال، منظور از سیستم N_2OS این است که باز شیف دارای دو اتم دهنده N و یک اتم دهنده O و یک اتم دهنده S می‌باشد.



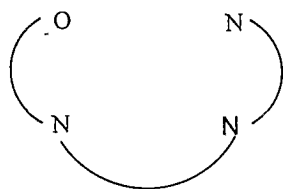
شکل ۲-۱ ساختار عمومی بازهای شیف چهاردندانه



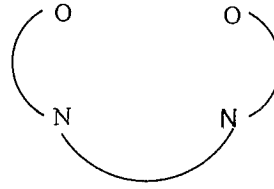
N_2OS



N_4



N_3O



N_2O_2

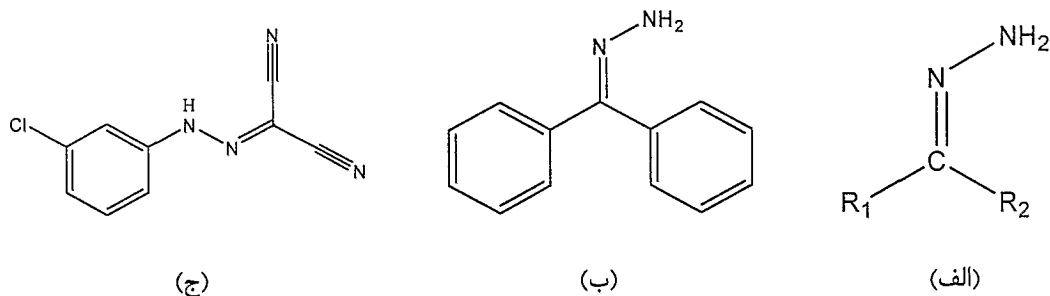
شکل ۳-۱ ساختار انواع بازهای شیف چهار دندانه

همچنین می‌توان بازهای شیف را از نظر تقارن به دو گروه متقارن و نامتقارن تقسیم کرد. نامتقارنی

ممکن است به علت متفاوت بودن B_1 ، B_3 و یا نامتقارن بودن B_2 در شکل ۲-۱ باشد [۴۴].

۴-۱ هیدرازون‌ها و اهمیت آن‌ها

هیدرازون‌ها از ترکیبات آلی هستند که دارای ساختار $R_2C = NNR_2$ هستند. این ترکیبات از نظر ساختاری، کتون‌ها و آلدئیدهایی هستند که به جای اکسیژن گروه عاملی NNR_2 قرار گرفته است (شکل ۴-۱). این ترکیبات از اثر هیدرازین بر کتون‌ها یا آلدئیدها تشکیل می‌شوند.



شکل ۴-۱ (الف) ساختار گروه عاملی هیدرازون، (ب) کربونیل سیانید - متا - کلرو فنیل هیدرازون، (ج) بنزوفنون هیدرازون،

مشتقات آروماتیک هیدرازون‌ها برای اندازه‌گیری غلظت آلدئیدها و کتون‌ها با وزن مولکولی پایین در بخارات گازی به کار می‌رود. برای مثال، دی نیترو فنیل هیدرازین بر اساس جذب سطحی به صورت پوششی روی سطح سیلیکا قرار می‌گیرد. هیدرازون‌ها توسط HPLC و با استفاده از آشکار ساز UV آنالیز می‌شود.

ترکیب کربونیل سیانید - پارا - تری فلورو متوکسی فنیل هیدرازون در سنتز ATP و کاهش اکسیژن در اکسایش فسفوریل‌دار کردن در مولکول‌های بیولوژیکی استفاده می‌شود.

هیدرازون‌ها در واکنش یددار کردن هیدرازون، واکنش شاپیرو^۳ و واکنش مفورد^۴ - استیونس با ترکیبات وینیل واکنش می‌دهند [۴۵].

3. Shapiro reaction

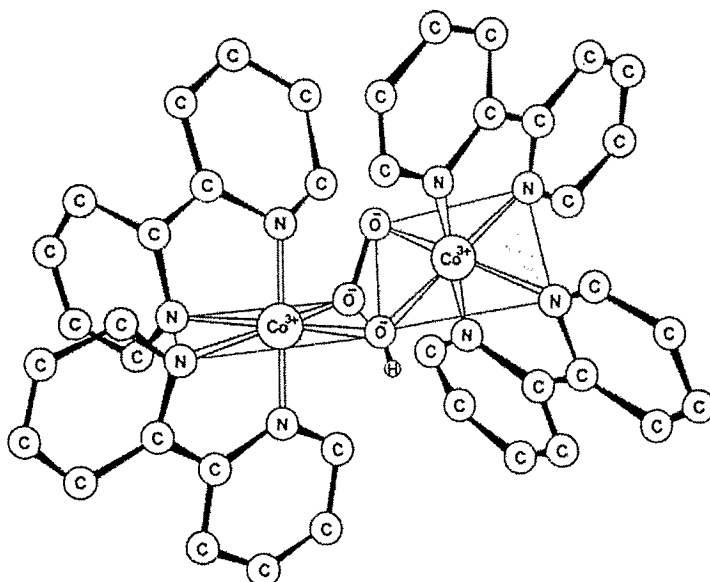
4. Bamford - Stevens reaction

هیدرازیدها از ترکیبات آلی هستند که دارای ساختار عمومی $R_1R_2-N-N-R_3R_4$ بوده و حداقل دارای یک گروه آسیل هستند. هیدرازیدها به ترکیباتی به نام هیدرازین مربوط می‌شوند که فاقد هر گونه گروه آسیل هستند. از اعضای مهم این گروه سولفونیل هیدرازیدها هستند مثل پارا-تولوئن سولفونیل هیدرازید که ترکیب مهمی در شیمی آلی است. برای مثال در واکنش شاپیرو، این ترکیب از واکنش توسیل کلرید با هیدرازین‌ها تهیه می‌شود [۴۶].

۱-۵- مطالعات انجام شده روی سنتز و فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف منگنز

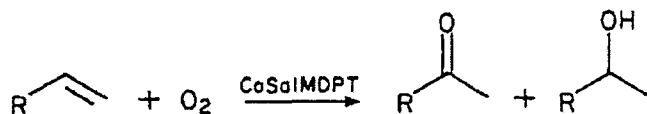
و کبالت

در سال ۱۹۸۲ بدل^۵ و همکارانش اکسایش کاتالیزوری ۲، ۵-دی-ترشیو-بوتیل فنول را توسط مولکول‌های اکسیژن و در حضور بیس - (بی‌پیریدیل)کبالت(II) که با تشکیل کمپلکس دی‌اکسیژن تتراکیس(بی‌پیریدیل)(μ -پرکسو)(μ -هیدروکسو)دی‌کبالت(III) همراه است مورد مطالعه و بررسی قرار دادند [۴۷].



شکل ۱-۵ تتراکیس(دی‌پیریدیل)- μ -پرکسو- μ -هیدروکسودی‌کبالت(III)

در همین سال زومبک^۶ و همکارانش اکسایش کاتالیزوری با گزینش پذیری اولفین‌های انتهایی را با مولکول‌های اکسیژن در حضور کمپلکس‌های CoSal MDPT (= بیس(سالسیلیدن-گاما-ایمینو پروپیل) متیل-آمین کبالت(II)) مورد بررسی قرار دادند. در اثر اکسایش محصولات ۲-کتون و ۲-الکل را تولید می‌کند(شکل ۱-۶).

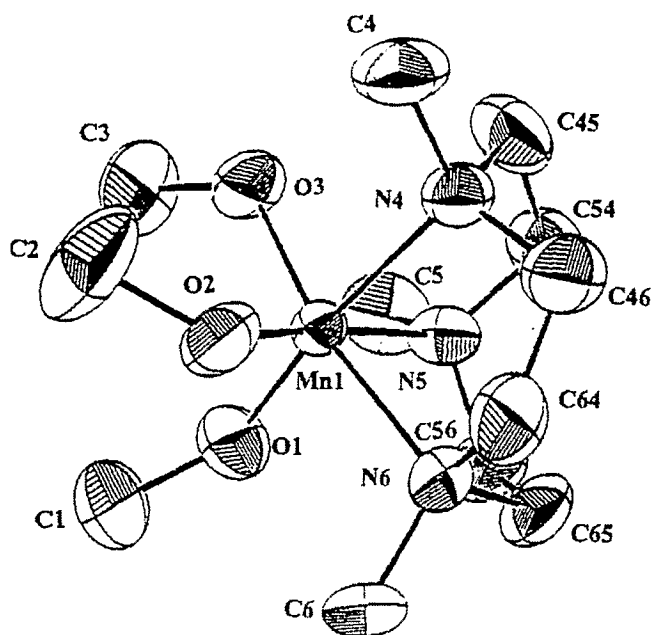


شکل ۱-۶ معادله اکسایش اولفین انتهایی با O₂

کاتالیزور مورد استفاده در این واکنش از نوع همگن فلزهای واسطه است. در این واکنش کاتالیزوری اولفین ۱-هگزن می‌باشد. میزان جذب O₂ با مقدار محصولات تولید شده در ارتباط است. موقعی که اتانول به عنوان حلال استفاده می‌شود استالدهید در مخلوط واکنش مشاهده می‌شود. مطالعه سرعت واکنش یک رابطه تقریبی مرتبه اول را نسبت به غلظت کبالت و ماده اولیه نشان می‌دهد. این واکنش به طور قابل ملاحظه‌ای به حلال وابسته است و هیچ واکنشی در بنزن، ترشیو-بوتیل‌الکل یا ایزوپروپیل‌الکل رخ نمی‌دهد[۴۸].

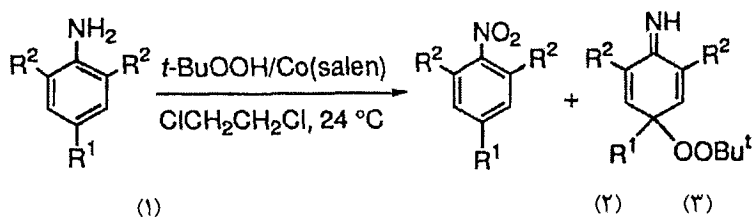
در سال ۱۹۹۵ کویی اسمیت^۷ و همکارانش مونومر منگنز(IV) (PF_۶)⁻ [Mn^{IV}(Me_۶TACN)(OMe)_۲]⁺ (شکل ۱-۷) را در اثر واکنش منگنز(II) کلرید با لیگاند N', N'', N-تری متیل-۱،۴،۷-تری‌آزا سیکلو نونان(Me_۶TACN) در حضور آب اکسیژنه در متانول تهیه کردند. این مونومر روی اپوکسایش اولفین‌های محلول در آب فعالیت کاتالیزوری دارد[۴۹].

6. Zombeck
7. Quee - Smith



شکل ۷-۱ ساختار مولکولی $[Mn(Me_3TACN)(OMe)_3](PF_6)$

در سال ۱۹۹۵ فرستر^۸ و همکارانش گروهی از کمپلکس‌های باز شیف کبالت را مورد بررسی و مطالعه قرار دادند که به عنوان کاتالیزور در اکسایش آنیلین (۱) با ترشیو بوتیل هیدروپروکسید که تولید مشتقات نیتروبنزن (۲) و ۴- (ترشیو- بوتیل پرکسی)-۵,۲- سیکلوهگزا دی ان-۱- ایمین می‌کرد عمل می‌کردند (شکل ۸-۱). بازده محصولات تولیدی بستگی به توزیع گروه‌های جانشین شده در حلقه دارد. ۴- الیکیل و ۴- آریل- ۶,۲- دی ترشیو بوتیل آنیلین مخلوط ترکیبات ۲ و ۳ را می‌دهد. با ۶, ۴, ۲- تری متیل آنیلین نسبت اکسایش نیتروژن و اتم C-۴ تقریباً یکسان بود. ۶, ۴, ۲- تری متیل آنیلین فقط ترکیب ۱ و ۲ می‌دهد.



شکل ۸-۱ اکسایش آنیلین‌ها با ترشیو- بوتیل هیدرو پروکسید