

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه الزهرا (س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی گرایش معدنی

عنوان

سنتز و شناسایی کمپلکس های باز شیف حاوی  $N_2O_2$  و بررسی خواص کاتالیزوری آن ها

استاد راهنما :

سرکار خانم دکتر مریم لشنی زادگان

استاد مشاور :

جناب آقای دکتر دهقان پور

نام دانشجو :

حدیثه اثنی عشری

اسفند ۹۲

کلیه دستاوردهای ناشی از تحقیق فوق متعلق به  
دانشگاه الزهرا (س) است.



بسمه تعالی

شماره: .....

تاریخ: .....

صورت جلسه‌ی دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد\*

نسخه پرونده دانشجو  نسخه تحصیلات تکمیلی  نسخه مالی (به تعداد مورد نیاز)

نام و نام خانوادگی دانشجو: مریم لیسری شماره دانشجویی: ۹۰۰۱۳۴۸۰۰۱

رشته / گرایش: شیمی معدنی کد درس پایان نامه: ۹۰۰۱۱۹۱۳ تعداد واحد: ۳ تاریخ دفاع: ۹۲/۱۲/۱۳

موضوع پیشنهادی: سنتز و شناسایی کاتالیزورهای بازسازنده برای حذف جیوه از آب و بررسی خواص کاتالیزوری آن

عنوان نهایی پایان نامه: سنتز و شناسایی کاتالیزورهای بازسازنده حاوی فلزهای واسطه برای حذف جیوه از آب و بررسی خواص کاتالیزوری آن

نتیجه نهایی دفاع:

قبول

مردود

نمره به عدد:

۱۹/۷۵

به حروف:

نوزده و هفتاد و پنج درصد

درجه:

عالی

بسیار خوب

خوب

قابل قبول

غیر قابل قبول

تایید هیات داوران:

تاریخ	امضاء	نام و نام خانوادگی	هیات داوران
۹۲/۱۲/۱۳		رکنتر مریم لیسری بزرگان	استاد راهنمای اول
		رکنتر سعید زاهدی نور	استاد راهنمای دوم
		رکنتر سعید زاهدی نور	استاد مشاور اول
		رکنتر سعید زاهدی نور	استاد مشاور دوم
۹۲/۱۲/۱۳		رکنتر سعید زاهدی نور	داور داخلی و ناظر
۹۲/۱۲/۱۳		رکنتر سعید زاهدی نور	داور خارجی

امضاء: سعید زاهدی نور تاریخ: ۹۲/۱۲/۱۳

نام و نام خانوادگی مدیر گروه: مریم لیسری بزرگان

نام و نام خانوادگی رئیس یا مدیر تحصیلات تکمیلی دانشکده: سعید زاهدی نور امضاء: سعید زاهدی نور تاریخ: ۹۲/۱۲/۱۳

\* این صورت جلسه باید در حضور هیات داوران توسط ناظر تنظیم و سپس امضا شود.

تقدیم به

زیباترین سروده های خداوند در دیوان زندگیم

پدر مهربان و مادر خداکارم

و همسر عزیزم، مهدی، که با عشق و گذشت، سخات تحصیل مرا خاطره انگیز کرد

## چکیده:

در این پژوهش از تراکم ۴- بنزو آزو سالیسیل آلدهید با ۳،۱- دی آمینوبوتان لیگاند باز شیف چهار دندانه N و N'- بیس ( ۴- بنزو آزو سالیسیلیدین ) بوتان دی آمین (H<sub>2</sub>L) به دست می آید. کمپلکس های باز شیف از واکنش این لیگاند با مس (II) استات، کبالت (II) استات و نیکل (II) استات حاصل شدند. لیگاند باز شیف و کمپلکس های آن با طیف بینی IR و UV-Vis شناسایی شدند.

فعالیت کاتالیزوری کمپلکس های CuL، CoL و NiL در واکنش اکسیداسیون بررسی شده است. جهت به دست آوردن شرایط بهینه واکنش اثر حلال، زمان واکنش، مقدار کاتالیزور، مقدار و نوع اکسیدکننده، مقدار و نوع سوپسترا در واکنش اکسایش سیکلواکتن، سیکلوهگزن، استایرن،  $\alpha$ -متیل استایرن و نوربورنن مطالعه شد. در شرایط بهینه کاتالیزور CuL واکنش اکسایش سیکلواکتن را در حضور اکسیدکننده ترشیوبوتیل هیدروپراکساید با راندمان ۹۴٪ و انتخاب پذیری سیکلواکتانون (۵۳٪) به عنوان محصول اصلی کاتالیست می کند. کاتالیزور CoL در شرایط بهینه واکنش اکسایش  $\alpha$ -متیل استایرن را با راندمان ۹۰٪ و انتخاب پذیری متیل بنزو استالدهید (۸۸٪) به عنوان محصول اصلی کاتالیست می کند. کاتالیزور NiL واکنش اکسایش  $\alpha$ -متیل استایرن را با راندمان ۸۰٪ و انتخاب پذیری متیل بنزو استالدهید (۷۲٪) به عنوان محصول اصلی کاتالیست می کند.

کلید واژه: باز شیف، کاتالیزور همگن، سیکلواکتن، سیکلوهگزن، استایرن،  $\alpha$ -متیل استایرن، نوربورنن

## فصل اول

۱-۱	مقدمه ای بر کمپلکس ها	۱
۲-۱	تعریف باز شیف	۱
۳-۱	تاریخچه بازشیف ها	۲
۴-۱	سنتز باز شیف ها	۳
۵-۱	اهمیت و کاربردهای باز شیف ها	۴
۶-۱	متالوباز شیف ها به عنوان کاتالیزورهای اکسایشی مواد آلی	۷
۷-۱	واکنش های اپوکسایش کاتالیتیکی	۱۰
۱-۷-۱	اپوکسیدها	۱۲
۲-۷-۱	اپوکسایش الفین ها	۱۲
۸-۱	بررسی خواص کاتالیزوری برخی از کمپلکس های باز شیف	۱۴
۹-۱	ترکیبات آزو	۱۹
۱۰-۱	سنتز ترکیبات آزو	۱۹
۱۱-۱	کاربرد ترکیبات آزو	۲۰
۱-۱۱-۱	کاربرد در صنعت رنگ: رنگ های آزو	۲۰
۲-۱۱-۱	کاربرد رنگ های آزو در صنایع غذایی	۲۱
۳-۱۱-۱	کاربرد ترکیبات آزو در ثبت داده های نوری	۲۲
۴-۱۱-۱	کاربرد های زیستی ترکیبات آزو	۲۳

۲۵	..... ۱۲-۱ آزو باز شیف ها
۲۵	..... ۱۳-۱ سترآزو باز شیف ها
۲۸	..... ۱۴-۱ بررسی چند واکنش کاتالیزوری همگن

## فصل دوم

۳۲	..... ۱-۲ دستگاه ها
۳۲	..... ۲-۲ مواد شیمیایی
۳۳	..... ۳-۲ تهیه ۴- بنزو آزو سالیسیل آلدهید
۳۴	..... ۴-۲ تهیه لیگاند $H_2L$
۳۵	..... ۱-۴-۲ تهیه کمپلکس $CuL$
۳۶	..... ۲-۴-۲ تهیه کمپلکس $CoL$
۳۷	..... ۳-۴-۲ تهیه کمپلکس $NiL$
۳۸	..... ۵-۲ آزمایش های کاتالیزوری $CuL$ در شرایط همگن
۳۸	..... ۱-۵-۲ بررسی اثر حلال
۳۹	..... ۲-۵-۲ بررسی اثر زمان
۴۰	..... ۳-۵-۲ بررسی اثر مقادیر متفاوت کاتالیزور
۴۱	..... ۴-۵-۲ بررسی اثر نوع اکسید کننده و مقادیر متفاوت آن
۴۱	..... ۱-۴-۵-۲ بررسی مقادیر متفاوت اکسید کننده ترشیوبوتیل هیدروپراکساید (TBHP)
۴۲	..... ۲-۴-۵-۲ بررسی مقادیر متفاوت اکسید کننده هیدروژن پراکساید ( $H_2O_2$ )



- ۴۳ ..... ۵-۵-۲ بررسی اثر مقادیر متفاوت سوپسترا
- ۴۴ ..... ۶-۵-۲ بررسی اثر انواع سوپسترا
- ۴۵ ..... ۶-۲ آزمایش های کاتالیزوری CoL در شرایط همگن
- ۴۵ ..... ۱-۶-۲ بررسی اثر حلال
- ۴۶ ..... ۲-۶-۲ بررسی اثر زمان
- ۴۷ ..... ۳-۶-۲ بررسی اثر مقادیر متفاوت کاتالیزور
- ۴۸ ..... ۴-۶-۲ بررسی اثر نوع اکسید کننده و مقادیر متفاوت آن
- ۴۸ ..... ۱-۴-۶-۲ بررسی مقادیر متفاوت اکسید کننده ترشیوبوتیل هیدروپراکساید (TBHP)
- ۴۸ ..... ۲-۴-۶-۲ بررسی مقادیر متفاوت اکسید کننده هیدروژن پراکساید ( $H_2O_2$ )
- ۴۹ ..... ۵-۶-۲ بررسی اثر مقادیر متفاوت سوپسترا
- ۵۰ ..... ۶-۶-۲ بررسی اثر انواع سوپسترا
- ۵۱ ..... ۷-۲ آزمایش های کاتالیزوری NiL در شرایط همگن
- ۵۲ ..... ۸-۲ آزمایش های بدون حضور کاتالیزور

## فصل سوم

- ۵۴ ..... ۱-۳ تهیه لیگاند باز شیف چهار دندانه
- ۵۵ ..... ۲-۳ مسیر سنتز لیگاند و کمپلکس
- ۵۶ ..... ۳-۳ شناسایی و تایید ساختار لیگاند سنتز شده
- ۵۷ ..... ۴-۳ تهیه کمپلکس بازشیف چهار دندانه

- ۵۷ ..... ۵-۳ شناسایی و تایید ساختارهای کمپلکس های بازشیف سنتز شده
- ۶۰ ..... ۶-۳ بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس ها
- ۶۱ ..... ۱-۶-۳ بررسی ویژگی کاتالیزوری CuL به عنوان کاتالیزور همگن
- ۶۱ ..... ۱-۱-۶-۳ بررسی اثر حلال
- ۶۳ ..... ۲-۱-۶-۳ بررسی اثر زمان بر فعالیت کاتالیزوری CuL
- ۶۵ ..... ۳-۱-۶-۳ بررسی اثر مقادیر متفاوت کاتالیزور
- ۶۶ ..... ۴-۱-۶-۳ بررسی اثر مقادیر متفاوت اکسیدکننده TBHP
- ۶۸ ..... ۵-۱-۶-۳ بررسی اثر مقادیر متفاوت اکسیدکننده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- ۶۹ ..... ۶-۱-۶-۳ بررسی اثر مقادیر سوبسترا
- ۷۱ ..... ۷-۱-۶-۳ بررسی اثر انواع سوبسترا
- ۷۳ ..... ۲-۶-۳ بررسی ویژگی کاتالیزوری CoL به عنوان کاتالیزور همگن
- ۷۳ ..... ۱-۲-۶-۳ بررسی اثر حلال
- ۷۵ ..... ۲-۲-۶-۳ بررسی اثر زمان بر فعالیت کاتالیزوری CoL
- ۷۷ ..... ۳-۲-۶-۳ بررسی اثر مقادیر متفاوت کاتالیزور
- ۷۹ ..... ۴-۲-۶-۳ بررسی اثر مقادیر متفاوت اکسیدکننده TBHP
- ۸۰ ..... ۵-۲-۶-۳ بررسی اثر مقادیر متفاوت اکسیدکننده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- ۸۱ ..... ۶-۲-۶-۳ بررسی اثر مقادیر سوبسترا
- ۸۳ ..... ۷-۲-۶-۳ بررسی اثر انواع سوبسترا
- ۸۵ ..... ۳-۶-۳ بررسی ویژگی کاتالیزوری NiL به عنوان کاتالیزور همگن

۸۶	..... ۷-۳ بررسی واکنش ها بدون حضور کاتالیزور
۸۸	..... ۸-۳ مکانیسم پیشنهادی
۹۸	..... ۹-۳ نتیجه گیری
۱۰۰	..... مراجع
۱۰۹	..... پیوست

# فصل اول

## مقدمه

## ۱-۱ مقدمه ای بر کمپلکس ها

کمپلکس ها نقش بسیار مهمی در زندگی بشر دارند، که می توان کاربرد این ترکیبات را در شیمی تجزیه، سنتز ترکیبات آلی، فرآیندهای پلیمری و درک فرآیندهای زیست شناسی ملاحظه نمود. یک دسته از این ترکیبات که اهمیت زیادی در مطالعه مدل های سیستمهای زنده دارند کمپلکس های بازهای شیف می باشند. باز شیف ها<sup>۱</sup> دسته مهمی از ترکیبات آلی هستند که کاربردهای وسیعی در بیولوژی دارند [۱،۲] و در کمپلکسهای فلزی نقش لیگاند را دارند و همچنین نقش مهمی در توسعه شیمی کوئوردیناسیون دارند. کمپلکس شدن بازهای شیف با فلزاتی مانند آهن، مس و ... فعالیت ضد سرطانی آن ها را تحت تأثیر قرار میدهد [۳]. این کمپلکس ها همچنین کاربردهای کاتالیزوری فراوانی دارند. اخیراً تعداد زیادی از کمپلکسهای یونهای فلزات واسطه به عنوان کاتالیزورهای هموزن در واکنشهای مختلف شناسایی شده اند که یکنواختی، تکرارپذیری، گرینش پذیری و فعالیت بالا برای کاتالیز کردن واکنشها تحت شرایط ملایم را دارا می باشند [۴،۵]. کمپلکسهای باز شیف یونهای فلزات واسطه، هم در واکنشهای همگن و هم ناهمگن، کاتالیزورهای فعالی محسوب می شوند [۶،۷].

## ۱-۲ تعریف باز شیف

باز شیف ها گروهی از ترکیبات آلی هستند که به ایمین<sup>۲</sup> یا آزومتین<sup>۳</sup> نیز شناخته شده اند. این ترکیبات را با فرمول  $R_1R_2C = NR_3$  نشان میدهند که گروه  $R_3$  یا آلکیل است یا الیل که سبب پایداری باز شیف به عنوان یک ایمین می شود. یک باز شیف مشتق شده از یک آنیلین که در آن  $R_3$  یک گروه فنیل یا فنیل جانشینی باشد انرا انیل گویند. این ترکیبات حاوی لیگاندهای چند دندانه با اتم های دهنده  $N$ ،  $O$  یا  $S$  هستند. به عبارت دیگر بازشیف ها مشابه نیتروژنی آلدئیدها و کتون ها هستند که در آنها گروه ایمین یا آزومتین ( $-C=N-$ ) جایگزین گروه کربونیل شده است.

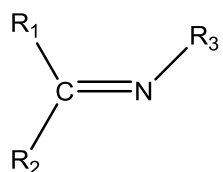
<sup>1</sup> Schiff bases

<sup>2</sup> Imine

<sup>3</sup> Azomethin

باز شیف ها به واسطه دارا بودن این لیگاندها توانایی تشکیل کمپلکس با عناصر واسطه را دارند و با تشکیل کیلیت<sup>۱</sup> به پایداری بیشتری می رسند. لیگاندهای باز شیف تقریبا با تمام انواع فلزات کمپلکس های پایداری تشکیل می دهند که کاربرد و ویژگی های متنوعی دارند. این ترکیبات کمپلکس های پایداری با فلزات واسطه، عناصر اصلی و فلزات واسطه داخلی تشکیل می دهند.

در شکل (۱-۱) ساختار عمومی بازشیف ها را مشاهده می کنید.



$R_1, R_2$  and /or  $R_3 = \text{alkyl or aryl}$

شکل (۱-۱): ساختار عمومی باز شیف ها

### ۳-۱ تاریخچه بازشیف ها

در سال ۱۸۴۶ یورگنسن<sup>۲</sup>، ورنر<sup>۳</sup>، اتلینگ<sup>۴</sup> اولین کمپلکس باز شیف را از واکنش مس استات، سالیسیل آلدهید و آمونیاک تهیه نمودند و مشتقات دیگری از این کمپلکس های باز شیف توسط هانتر شیف<sup>۵</sup> در سال ۱۸۵۰ سنتز شد [۸-۱۰]. اگر چه کشف کمپلکس های مربوط به این دهه است ولی روند توسعه این شاخه از دهه ۱۹۵۰ شروع شد [۱۱]. این شاخه نقش اساسی در توسعه شیمی کوئوردیناسیون داشته است و اطلاعات زیادی از خواص ساختاری و طیفی این کمپلکس ها

<sup>1</sup> Chelate

<sup>2</sup> Jorgensen

<sup>3</sup> Werner

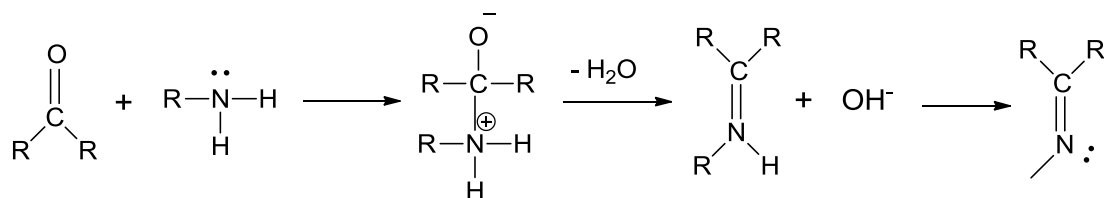
<sup>4</sup> Ettlign

<sup>5</sup> Hugo Schiff

در طول این دهه ها جمع آوری شده است [۱۲]. علاوه بر آن کاربردهای زیادی مانند استفاده های کاتالیتیکی و مدل سیستم های بیوشیمیایی و غیره برای این نوع کمپلکس ها شناخته شده [۱۳، ۱۴].

### ۱-۴ سنتز باز شیف ها

متداول ترین روش سنتز باز شیف ها ، تراکم یک ترکیب کربونیل دار با یک آمین نوع اول است که با اسید کاتالیز می شود. همان طور که در شکل (۱-۲) مشاهده می کنید اولین مرحله این واکنش، حمله نوکلئوفیلی نیتروژن آمین به کربن کربونیل است که منجر به تشکیل حد واسطه همی آمینال می شود. اگر گروه هیدروکسیل موجود در حد واسطه پروتون دار شود، با حذف یک مولکول آب ، ایمین تشکیل می شود [۱۵].



شکل (۱-۲): واکنش تراکم باز شیف

pH محیط از جمله عواملی است که تاثیر زیادی بر واکنش تراکم باز شیف می گذارد. عوامل فضایی و الکترونی هم نقش بسزایی دارند، در نتیجه همین دو عامل آلدهیدها سریع تر از کتونها این واکنش را انجام می دهند [۱۶].

حذف آب از محیط واکنش به منظور پیشبرد واکنش تراکمی از مسائل مهم در این واکنش است [۱۷]. برخی از دانشمندان پیشنهاد کردند که از اسیدهای لوئیس یا لوری-برونشتد برای فعال کردن گروه کربونیل آلدهیدها و کاتالیز کردن حمله نوکلئوفیلی آمینها و نیز حذف آب در مرحله آخر استفاده شود. برخی از این اسیدها عبارتند از [۱۸-۳۰]:

$ZnCl_2$  ,  $TiCl_4$  ,  $MgSO_4 - PPTS$  ,  $Ti(OR)_4$  , alumina ,  $H_2SO_4$  ,  $NaHCO_3$  ,  $MgSO_4$  ,  $Mg(ClO_4)_2$  ,  $H_3CCOOH$  ,  $Er(OTf)_3$  ,  $P_2O_5 / Al_2O_3$  ,  $HCl$

در سال های گذشته روش های جدیدی برای سنتز باز شیف ها مطرح شده است، این روش ها عبارتند از [۱۹-۳۹]:

- روش سنتز حالت جامد
- روش K-10 / میکروویو
- روش محیط سوسپانسیون آب
- روش تابش IR / بدون حلال
- روش  $NaHSO_3 \cdot SiO_2$  / میکروویو / بدون حلال
- روش بدون حلال /  $CaO$  / میکروویو
- روش سیلیکا / تابش فراصوت

#### ۵-۱ اهمیت و کاربردهای باز شیف ها

بیش از یک قرن است که از انتشار اولین گزارش در مورد باز شیف ها می گذرد [۴۰]. در طول این مدت انواع ترکیب های نسبتا پایدار از باز شیف های فلزات واسطه و غیر واسطه سنتز و از دیدگاه های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته اند.



شاید بتوان گفت که توجه ویژه به این ترکیبات از زمانی آغاز شد که ویژگی های مهم متالوپروفریرین ها<sup>۱</sup> مانند جذب برگشت پذیر اکسیژن و خاصیت کاتالیزوری در باز شیف ها به اثبات رسید [۴۱ و ۴۲]. مطالعات گسترده تر این موضوع را آشکار ساخت که در متالو پروتئین ها ، یون های فلزی در مکان هایی از پروتئین، با تقارن پایین تر قرار دارند و خاصیت شیمیایی آنها به وسیله اتم های دهنده متفاوت بر روی زنجیره پروتئین اصلاح می شود [۴۳ و ۴۴]. به این ترتیب طراحی و سنتز باز شیف هایی آغاز شد که در آنها فلز مرکزی ، محیطی شبیه به متالوپروتئین ها را احساس کند .

کمپلکس های زیادی از مشتقات لیگاندها با فلزات سنتز و از جنبه های گوناگون مورد مطالعه قرار گرفته اند . در این بررسی ها بر واکنش پذیری فلز مرکزی کمپلکس در واکنش های انتقال متیل و جذب برگشت پذیر اکسیژن مولکولی تاکید شده است [۴۵ و ۴۱] .

به نظر می رسد اساس تشابه فعالیت شیمیایی باز شیف ها با متالوپروفریرین ها که منشا خواص قابل توجه در این ترکیبات است به ساختار شیمیایی لیگاندها و نحوه کوئوردینه شدن آنها به فلز مرکزی بر می گردد . وجود سیستم  $\pi$ - مزدوج در این لیگاندها سبب می شود ، فعالیت شیمیایی فلز مرکزی و پتانسیل اکسایش و کاهش آن به ماهیت لیگاندها بسیار حساس باشد [۴۶] . به این ترتیب با تغییر در ساختار لیگاند می توان کمپلکس هایی را مطابق با هدف های مورد نظر طراحی کرد و مورد استفاده قرار داد .

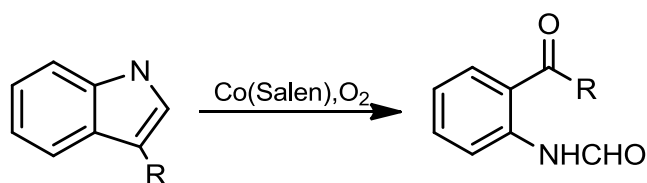
با کشف پدیده جذب برگشت پذیر اکسیژن در باز شیف های فلزاتی چون منگنز ، آهن و کبالت ، مطالعات وسیعی در دو جهت بر روی این ترکیبات انجام شد [۴۷] . برای یک دوره کوتاه در جنگ جهانی دوم ، اکسیژن حاصل از واکنش این ترکیبات با هوا ، برای برش و جوش دادن قطعات آسیب دیده ناوگان ها به کار گرفته شد [۴۸] . در سال ۱۹۷۶ نیز ادوسی<sup>۲</sup> کاربرد این ترکیبات را در تامین اکسیژن مورد نیاز خلبان یک بمب افکن B-1 در نیروی هوایی آمریکا گزارش کرده است [۴۹] .

---

<sup>1</sup> Metalloproteins

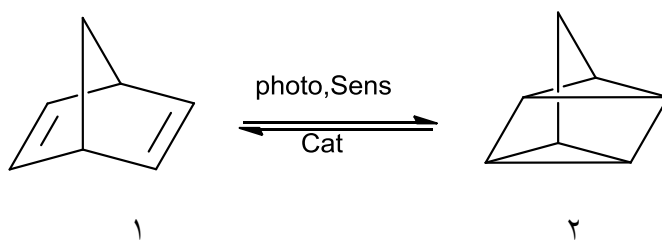
<sup>2</sup> Addusi

سنتز کاتالیزورهای مناسب برای اکسایش ترکیبات آلکن به منظور تهیه حد واسط های مهم سنتزی مانند اپوکسید ، همواره مورد توجه شیمیدان ها بوده است . بررسی های زیادی روی کمپلکس های باز شیف در این زمینه صورت گرفته است [۵۰]. در یکی از آن ها نشیناگا<sup>۱</sup> کمپلکس های کبالت - باز شیف را برای اکسایش ایندول ها مورد استفاده قرار داد که در شکل (۱-۳) نشان داده شده است [۵۱].



شکل (۱-۳): اکسایش ایندول به وسیله کمپلکس باز شیف کبالت (II)

سیستم چرخه نوربورنادین - کوادری سیکلان شکل (۱-۴) یکی از جالب ترین سیستم های ذخیره انرژی خورشیدی است . تبدیل ۱ به ۲ یک واکنش فوتوشیمیایی برگشت پذیر همراه با تولید انرژی است که در مجاورت کمپلکس های باز شیف به عنوان کاتالیزور انجام میشود [۵۳].



شکل (۱-۴) : سیستم چرخه نوربورنادین - کوادری سیکلان

<sup>1</sup> Neshinaga

در زمینه های بیولوژیکی به فرم های مختلف از باز شیف ها استفاده شده است. درک این واقعیت که گونه های فعال کمپلکس های باز شیف به عنوان کاتالیزور در بسیاری از واکنش ها ظاهر می شوند، موجب استفاده از آنها در فرایند همانند سازی DNA نیز شده است.

برای بازهای شیف به عنوان لیگاندهایی که قادر به تشکیل کمپلکس های پایدار با بسیاری از یون-های فلزی اند، کاربردهای فراوانی گزارش شده است [۵۴]. کمپلکس های باز شیف تاثیر به سزایی به عنوان کاتالیزور در واکنش هایی از قبیل اکسیداسیون استیرن [۵۵]، اپوکسایش الکن ها [۵۶ و ۵۷]، برم دار کردن اولفین های بنزیلی [۵۸]، اکسایش سولفیدها به سولفوکسید [۵۹] و... دارند. همچنین گزارش هایی در مورد استخراج و اندازه گیری یون های فلزات سنگین موجود در نمونه های حقیقی توسط لیگاندهای باز شیف ارائه شده است [۶۰].

#### ۶-۱ متالوباز شیف ها به عنوان کاتالیزورهای اکسایشی مواد آلی

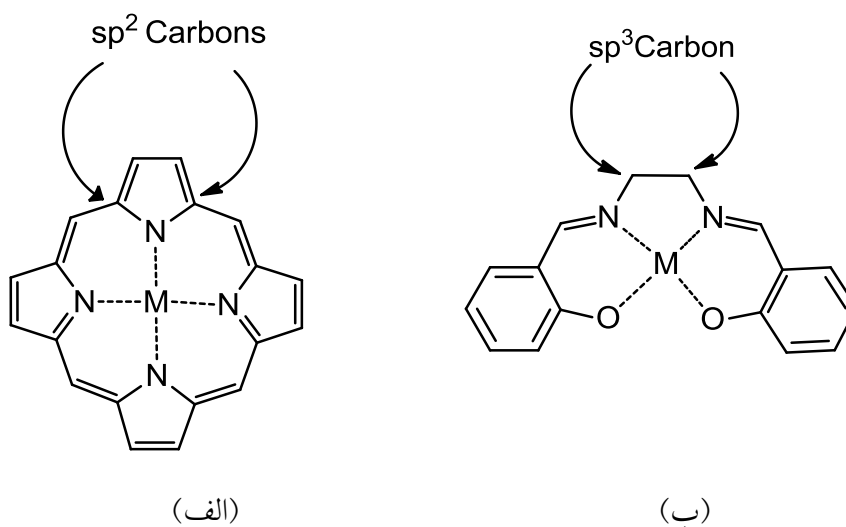
باز شیف ها به علت تشابه ساختاری که با پورفیرین های آنزیمی بدن دارند، به عنوان یک الگو و مدل جهت مطالعه سیستم های بیولوژیکی بدن در شیمی حیات نقش مهمی دارند. به علاوه ویژگی بارز باز شیف ها یعنی توانایی آنها در انتقال اتم هایی همچون اکسیژن و نیتروژن باعث شده است که از این ترکیبات در سنتز مواد ساختار پایه در شیمی و صنعت کاربردهای ویژه داشته باشند.

نخستین بار کوشی<sup>۱</sup> کمپلکس هایی از باز شیف های کروم (III) با لیگاندهایی از سالیسیل آلدهید و اتیلن دی آمین را به عنوان کاتالیزور در اپوکسایش الفین ها به کار برد [۶۱]. پس از وی تاکنون کارهای تحقیقاتی زیادی در زمینه سنتز کمپلکس هایی از این دست آن هم با ویژگی هایی از قبیل وجود استخلاف های کایرال و نامتقارن بودن جهت استفاده در واکنش های اپوکسایش نامتقارن انجام گرفته است [۶۲]. برای سنتز باز شیف ها چنانکه از تراکم یک گروه کربونیل و آمین نوع اول استفاده شود یک پیوند ایمینی به وجود می آید که نیتروژن آن دارای خصلت بازی کافی برای کوئوردینه شدن به فلزات است. در صورتی که در این سنتزها از یک آمین کایرال با یک گروه

<sup>1</sup> Kochi

کربونیل حاوی استخلاف های کایرال استفاده شود، می توان کمپلکس های کایرالی سنتز کرد که اکسایش در حضور این کاتالیزورها ، افزایش در گزینش پذیری به هنگام کار کاتالیستی را به دنبال خواهد داشت.

در میان انواع مختلف کمپلکس های باز شیف ، سالن ها تا کنون بیشترین توجه را به خود جلب کرده اند. سالن ها از تراکم یک دی آمین با گروه های کربونیل سالیسیلی به وجود می آیند. این قبیل کمپلکس ها ، به علت اثر کیلیت بالای لیگاند و افزایش آنتروپی از پایداری بسیار خوبی برخوردار هستند. همان طور که در شکل (۱-۵) مشاهده می کنید وجود کربن های هیبریدی  $sp^3$  در این لیگاندها باعث شده که با استفاده جایگزینی استخلاف های مناسب بر روی این کربن ها بتوان محیطی کایرال جهت انجام اکسیداسیون به وجود آورد.



شکل (۱-۵): طرحی از ساختار (الف) - متالوپورفیرین (ب) - متالوسالن

اما سوال اصلی که در اینجا مطرح می شود این است که چرا باز شیفها برخلاف دیگر حامل های اکسیژن که حتی قبل از آنها کشف شده بودند بیشتر مورد توجه شیمیدان ها واقع شده اند. این ترکیبات از سال ۱۹۸۰ که عمده کارهای کاتالیستی در حضور کاتالیزورهای باز شیف انجام می