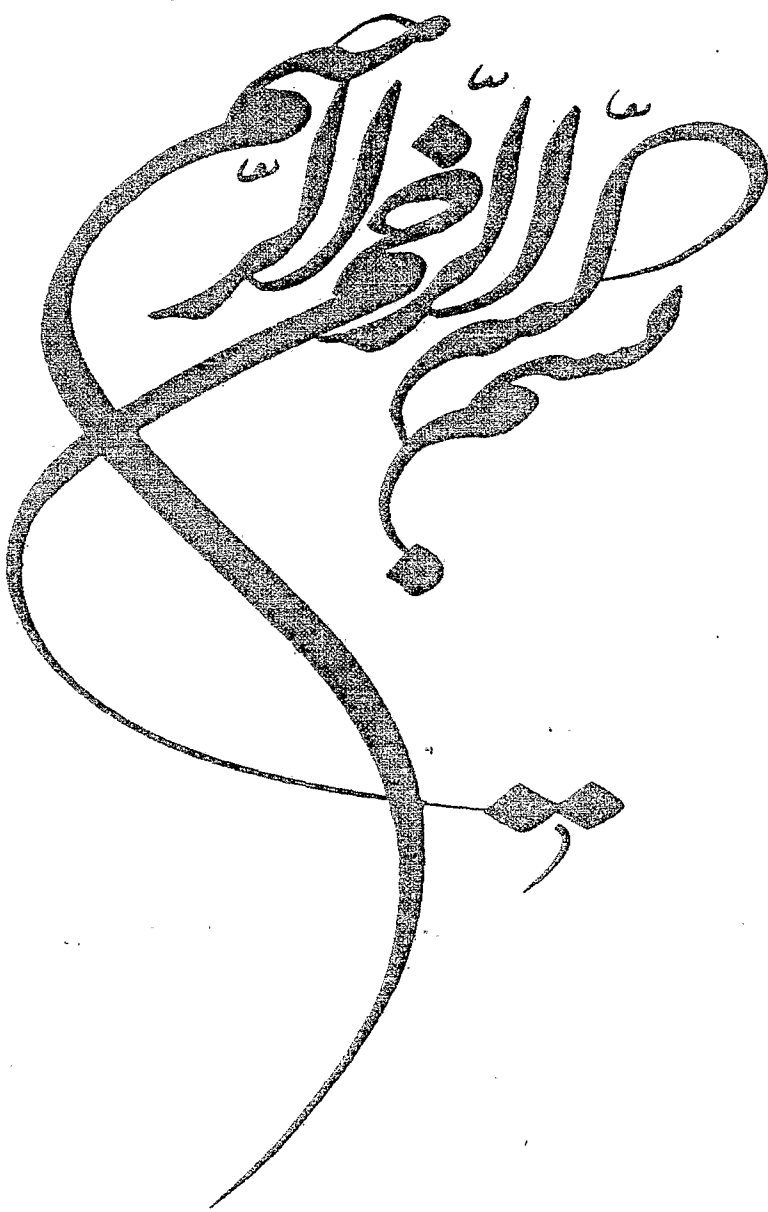


۸۷, ۱, ۱۰۶۷۱۱
۸۷, ۱۲, ۲۶



۸۷

۱۱۰۷۲۰

۱۱۰۹۷۱۱
۱۲-۲۶



اکسایش فنل با کاربرد کاتالیزوری کمپلکسهای شیف باز تهیه شده

از یونهای فلزی مس (II)، کبالت (II) و نیکل (II)

راحله بدلی

دانشکده علوم

گروه شیمی

۱۳۸۷

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

استاد راهنما:

دکتر حسین حقگویی



۱۳۸۷ / ۱۲ / ۲۶

۱۱۰۷۳۰

حورود پذیرش هیات محترم

پاکان نامہ: خانم راحلہ بدلی جہ تاریخ: ۱۷/۰۹/۲۰۱۸ شماره:
داوران جارتبه حامی و نعره ۱۹،۳ قرار گرفت.

۱- استاد راهنما و رئیس هیئت داوران: حسین حسن لوی

۲- استاد مشاور:

۳- داور خارجی: دکتر عرفینہ ادریس

۴- داور داخلی: دکتر مجید اسمعین

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر سعیدہ ستار بوسنی

مجلس داوران
مجلس داوران

تقدیر و تشکر

خدایا چنان کن سرانجام کار

تو خوشنوداشی و ما رستگار

آنچه که در این پایاننامه مشاهده می فرمائید حاصل کمک های فکری و معنوی خانواده عزیزم (پدر و مادرم، همسرو فرزندانم و...) و همیاری و همکاری اساتید گرامی و دوستان عزیزم می باشد. که در اینجا لازم می دانم با ذکر نامشان قدردان زحماتشان باشم. اساتید محترم، جناب آقای دکتر حقگوئی، جناب آقای دکتر زینی زاده، جناب آقای دکتر سبزی و سایر اساتید شیمی که به هر نحوی از مساعدت آنها استفاده کرده ام کمال تشکر را دارم.

سایر کسانی که از همکاری آنها استفاده کرده ام؛ جناب آقایان خیری، ملکی، قویدل، ارکاک و خانمها؛ سرکار خانم محمدزاده و صالحیان که لازم است از آنها نیز تشکر کنم. و در آخر از همه دوستانم که مرا با همه کاستی هایم تحمل کرده و در حد توان راه را برای انجام این کار هموار کردند سپاسگزارم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱.....	چکیده
	مقدمه
	بخش اول
۲.....	۱-۱-فعالیت کاتالیزوری کمپلکسهای شیف باز در واکنشهای مختلف
۳.....	۱-۲-لیگاندهای شیف باز.....
۴.....	۱-۳-واکنشهای کاتالیزوری کمپلکسهای شیف باز.....
۴.....	۱-۳-۱-واکنش پلیمریزاسیون.....
۶.....	۱-۳-۲-واکنش حلقه گشایی پلیمری (ROMP).....
۸.....	۱-۳-۳-واکنش اکسایش.....
۱۰.....	۱-۳-۴-واکنش اپوکسیداسیون.....
۱۳.....	۱-۳-۵-واکنش کاهش کتونها.....
۱۵.....	۱-۳-۶-تجزیه هیدروژن پراکسید.....
۱۵.....	۱-۳-۷-واکنش افزایش مایکل.....
۱۶.....	۱-۳-۸-واکنش آنولیشن.....
۱۷.....	۱-۳-۹-آمید دار کردن و آ زیریدین دار کردن هیدروکربنها.....
۱۸.....	۱-۳-۱۰-واکنش سیکلو پروپان دار کردن.....
۲۰.....	۱-۳-۱۱-واکنش تراکم آلدولی.....
۲۲.....	۱-۴-نتیجه

بخش دوم

- ۲-۱- بررسی منابع در کاربرد کاتالیزوری کمپلکسهای شیف باز در اکسایش فنل..... ۲۳
- ۲-۱-۱- اکسایش فنل..... ۲۵
- ۲-۱-۲- اثر غلظت فنل بر اکسایش فنل..... ۲۷
- ۲-۱-۳- اثر غلظت هیدروژن پر اکسید در اکسایش فنل..... ۲۸
- ۲-۱-۴- اثر غلظت کاتالیزور در اکسایش فنل..... ۲۸

بخش تجربی

- کلیات..... ۳۰
- ۳-۱- تهیه شیف باز ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنل (NMP)..... ۳۰
- ۳-۱-۱- تهیه کمپلکس اکوابیس (۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنل) کبالت (II) (Co (NMP)₂.H₂O)..... ۳۰
- ۳-۱-۲- تهیه کمپلکس اکوابیس (۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنل) مس (II) (Cu (NMP)₂.H₂O)..... ۳۱
- ۳-۱-۳- تهیه کمپلکس اکوابیس (۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنل) نیکل (II) (Ni (NMP)₂.H₂O)..... ۳۱
- ۳-۲- تهیه شیف باز ۴- برومو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنل (BNMP)..... ۳۲
- ۳-۲-۱- تهیه کمپلکس اکوابیس (۴- برومو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنل) کبالت (II) (Co (BNMP)₂.H₂O)..... ۳۲
- ۳-۲-۲- تهیه کمپلکس اکوابیس (۴- برومو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنل) مس (II) (Cu (BNMP)₂.H₂O)..... ۳۲

۳-۲-۳- تهیه کمپلکس اکوا بیس (۴- برومو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو (متیل (فنل (نیکل (II)	۳۳.....
۳-۳- تهیه شیف باز ۴- کلرو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو (متیل (فنل (CNMP)	۳۴.....
۳-۳-۱- تهیه کمپلکس اکوا بیس (۴- کلرو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو (متیل (فنل (کبالت (II)	۳۴.....
۳-۳-۲- تهیه کمپلکس اکوا بیس (۴- کلرو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو (متیل (فنل (مس (II)	۳۴.....
۳-۳-۳- تهیه کمپلکس اکوا بیس (۴- کلرو ۲- ((۴- نیترو فنیل ایمینو (متیل (فنل (نیکل (II)	۳۵.....
۳-۴- اکسایش کاتالیزوی	
فنل	۳۶.....
بحث و نتیجه گیری	
۴-۱- تاثیر عوامل مختلف بر فرآیند اکسایش فنل	۳۸.....
۴-۱-۱- اثر نوع اکسیدان	۳۸.....
۴-۱-۲- اثر حلال	۳۹.....
۴-۱-۳- اثر دما	۳۹.....
۴-۲- بررسی مکانیزم واکنش اکسایش فنل	۴۱.....
۴-۳- بررسی نتایج کروماتوگرافی گازی- جرمی (GC - MS) نمونه های واکنش	۴۳.....
۴-۴- نتیجه گیری	۵۰.....
۴-۵- پیشنهادات	۵۰.....

داده های طیفی.....	۵۱
مراجع.....	۵۷

فهرست اشکال

عنوان.....	صفحه
شکل (۱-۱) معرفی تعدادی از لیگندهای شیف باز.....	۴
شکل (۱-۲) معرفی تعدادی از لیگندهای شیف باز بی نفتیل.....	۴
شکل (۱-۳) سنتز کمپلکس های ساپورت شده پیریدیل- بیس امید.....	۵
شکل (۱-۴) نمونه هایی از کاتالیزورهای فنوکسی ایمین.....	۶
شکل (۱-۵) شمای کلی واکنش حلقه گشایی پلیمری.....	۶
شکل (۱-۶) مراحل سنتز سه نوع کاتالیزور روتنیوم.....	۷
شکل (۱-۷) کاربرد کاتالیزورهای شیف باز در گسستن حلقه های اپوکسیدی.....	۷
شکل (۱-۸) سنتز تری متیل سیانو هیدرین در حضور کاتالیزور شیف باز.....	۸
شکل (۱-۹) کمپلکس کبالت سالن کاتالیزور اکسید کننده (دی t- بوتیل فنل (DTBP)).....	۹
شکل (۱-۱۰) اکسایش بایر- ویلیگرا با حضور کاتالیزوری کمپلکسهای binaphthyl.....	۱۰
شکل (۱-۱۱) هیدروکسیل دار کردن آنها با کمپلکس شیف باز دوهسته ای مس.....	۱۰
شکل (۱-۱۲) سنتز لیگند های شیف باز سالن و کمپلکسهای منگز آن.....	۱۱
شکل (۱-۱۳) اپوکسیداسیون ایندن با استفاده از کمپلکس منگز سالن.....	۱۱
شکل (۱-۱۴) اپوکسیداسیون آلکنها با لیگند شیف باز binaphthyl (R _۱ =R _۲ =Br) L ^۴	۱۲
شکل (۱-۱۵) اپوکسیداسیون آلکنها با استفاده از کمپلکسهای شیف باز بی نفتیل.....	۱۳

- شکل (۱-۱۶) کاهش کتونها با استفاده از کمپلکسهای رودیوم..... ۱۴
- شکل (۱-۱۷) مکانیزم تجزیه هیدروژن پراکسید..... ۱۵
- شکل (۱-۱۸) واکنش افزایش مایکل آکرولین..... ۱۶
- شکل (۱-۱۹) واکنش آنولیشن با حضور کاتالیزوری کمپلکس وانادیوم(V)..... ۱۷
- شکل (۱-۲۰) واکنش آنولیشن بیس (همو الیلک) الکل با کاتالیزور شیف باز وانادیوم (V)..... ۱۷
- شکل (۱-۲۱) ساختار کمپلکس شیف باز $[(Ru)(salen)(PPh_2)_2]$ ۱۸
- شکل (۱-۲۲) آزیریدین دار کردن ۱-سیکلو هگزیل اکسی تری متیل سیلان با کمپلکس روتنیوم(II)..... ۱۸
- شکل (۱-۲۳) واکنش سیکلو پروپان دار کردن استایرن با متیل دی آزو استات در حضور کمپلکس مس(I)..... ۱۹
- شکل (۱-۲۴) ساختار لیگند شیف باز chitosan..... ۱۹
- شکل (۱-۲۵) سیکلو پروپان دار کردن الفینها به وسیله کمپلکس مس(I) از لیگند chitosan..... ۱۹
- شکل (۱-۲۶) واکنشهای سیکلو پروپان دار کردن با کاتالیزور شیف باز بی نفتیل..... ۲۰
- شکل (۱-۲۷) واکنش تراکم آلدولی با آلدئید های مختلف در حضور کاتالیزور شیف باز بی نفتیل..... ۲۱
- شکل (۱-۲۸) مراحل سنتز کمپلکس ساپورت شده از لیگند شیف باز(HPED)..... ۲۴
- شکل (۱-۲۹) ساختار فضایی کمپلکس های فلزی از لیگند (HPED)..... ۲۴
- شکل (۱-۳۰) مکانیزم واکنش اکسایش فنل..... ۲۵
- شکل (۱-۳۱) سنتز لیگند شیف باز HPHZ و کمپلکس های فلزی آن..... ۲۶
- دیباگرام (۲-۱) اثر زمان واکنش در اکسایش فنل با حضور کاتالیزور های ساپورت شده در نسبت مولی ۱:۱:۱ از کاتالیزور، H_2O_2 و فنل..... ۲۷
- دیباگرام (۲-۲) اثر تغییر غلظت فنل بر اکسایش در نسبت ۱:۱ از کاتالیزور و هیدروژن پراکسید در (m ۰/۰۵)..... ۲۷
- دیباگرام (۲-۳) اثر تغییر غلظت هیدروژن پراکسید..... ۲۸

دیاگرام (۲-۴) اثر تغییر غلظت کاتالیزور ساپورت شده در اکسایش فنل.....	۲۹
دیاگرام (۴-۱) اثر نوع اکسیدان در اکسایش فنل.....	۳۸
دیاگرام (۴-۲) اثر نوع حلال در واکنش اکسایش فنل.....	۳۹
شکل (۴-۱) مکانیزم پیشنهادی اکسایش کاتالیزوری سلکتیو فنل با کاتالیزورهای شیف باز تهیه شده	۴۳
شکل (۴-۲) فرمهای رزونانسی دو قطبی فنل که الکترونهای اکسیژن فقط در موقعیت اورتو و پارا به اشتراک گذاشته شده اند.....	۴۳
شکل (۴-۳) واکنش اکسایش هیدروکینون به پارا بنزوکینون.....	۴۶

فهرست جداول

صفحه

عنوان

-
- جدول (۲-۱) میزان پیشرفت واکنش اکسایش فنل و گزینش پذیری محصولات..... ۲۹
- جدول (۴-۱) اثر دمای واکنش بر اکسایش فنل..... ۴۰
- جدول (۴-۲) مقدار گرم بکار برده شده از کمپلکسهای شیف باز سنتز شده در اکسایش فنل..... ۴۰
- جدول (۴-۳) نتایج حاصل از کروماتوگرافی جرمی - گازی (GC-MS)..... ۴۵
- جدول (۴-۴) نتایج حاصل از اکسایش با استفاده از کاتالیزور نیکل (II)..... ۴۷
- جدول (۴-۵) مقایسه اثر تغییر غلظت هیدروژن پر اکسید..... ۴۹
- جدول (۴-۶) مقایسه درصد پیشرفت واکنش اکسایش فنل با کاتالیزورهای مختلف..... ۴۹

چکیده

کار شرح داده شده در این رساله شامل کاربرد کمپلکس های شیف باز مختلف به عنوان کاتالیزور کار آمد در اکسایش فنل توسط هیدروژن پراکسید می باشد. در مقدمه کاربردهای مهم کمپلکسهای شیف باز به عنوان کاتالیزور در واکنش های مختلف باز بینی شده است. در بخش دوم روشهای تجربی برای تهیه لیگندهای شیف باز مختلف که از تراکم ۴- نیتروآنیلین و سالیسیل آلدهید و مشتقات آن (۵-برمو سالیسیل آلدهید، ۵- کلرو سالیسیل آلدهید) بدست می آید شرح داده شده، در این بخش همچنین تهیه کمپلکسهای شیف باز سنتز شده با فلزات مس (II)، کبالت (II) و نیکل (II) نیز شرح داده شده. بحث و نتیجه گیری روی کاربرد کمپلکسهای شیف باز تهیه شده به عنوان کاتالیزور کارآمد در اکسایش فنل توسط هیدروژن پراکسید متمرکز شد. محصولات حاصل از واکنش اکسایش فنل عبارت بودند از کتکول، هیدروکینون و پارا- بنزوکینون که توسط روشهای GC و (MS-CG) شناسایی شده اند. کمپلکس اکوا بیس (۴-کلرو ۲- (۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنل (مس (II) نشان داد که در اکسایش فنل توسط هیدروژن پر اکسید به عنوان کاتالیزور انتخابی عمل می نماید و بیشترین محصول اکسایش کتکول می باشد.

مقدمه

بخش اول

۱-۱- فعالیت کاتالیزوری کمپلکسهای شیف باز در واکنشهای مختلف

لیگندهای شیف باز به سادگی سنتز می شوند و تقریباً^۱ با اکثر یونهای فلزی کمپلکس تشکیل می دهند. بیشتر کمپلکسهای شیف باز در واکنشهای گوناگون و در دماهای بالای 100°C و در حضور رطوبت فعالیت نشان می دهند. در سالهای گذشته گزارشهای زیادی راجع به کاربردهای آنها به عنوان کاتالیزورهای همگن و ناهمگن داده شده است. از این رو مرور نکات برجسته و جالب مقالات و آگاهی از فعالیت کاتالیزوری آنها یک امر لازم و ضروری می باشد.

اخیراً^۲ به دلیل استفاده از کاتالیزورهای شیف باز در پلیمریزاسیون الفینها بازده محصولات افزوده شده که از لحاظ کاربردهای تجاری و تهیه پلی اتیلن خطی مفید می باشد^{۳-۱}. فرایند باز شدن حلقه های پلیمری سیکلو الکن با انتقال فلزاتی نظیر تنگستن، مولیبدن، روتنیوم، و با حضور عوامل الکیل دار کننده مثل R_4Sn یا AlCl_3 در دماهای بالا و بدون کنترل وزن مولکولی پلیمرها صورت می گیرد؛ اما با حضور کاتالیزوری کمپلکسهای شیف باز این واکنش در دمای پایین و با کنترل وزن مولکولی پلیمرها^{۳-۲} و بدون هیچ واکنش جانبی صورت می گیرد.

اکسایش هیدروکربنها با استفاده از کمپلکسهای شیف باز برای بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکسهای فلزی مختلف به عنوان یک شاخه مهم صنعتی و آزمایشگاهی استفاده می گردد.^۴

کمپلکسهای شیف باز کاربردهای قابل توجهی در کاهش کتونها به الکلها^۵ و الکیلاسیون سابستریتهای آلیلی نشان می دهند.^۶ کمپلکسهای شیف باز فسفین دار انا تیومر گزینی رادر واکنشهای هیدروسیلاسیون بهبود می بخشند.^۷

کمپلکسهای شیف باز کایرال از لیگندهای saen^8 و binaphthyl^9 کاتالیزورهای مؤثری در واکنش افزایش مایکل هستند.

کمپلکسهای شیف باز تک هسته ای^{۱۱} و دو هسته ای^{۱۱} در کربنیلایون الکلها والکنها در فشار پایین فعالیت کاتالیزوری نشان می دهند که برای تهیه α -آریل پروپیونیک اسید و استرهای آنها که به عنوان داروهای غیر استروئیدی هستند؛ استفاده می شود.

سنتر انانتیومری آزیریدینها و آمیدها به وسیله متالو پرفیرینهای کایرال به آهستگی صورت می گیرد^{۱۲}، اما با حضور کاتالیزوری کمپلکسهای شیف باز مس(II) و منگنز (III) تسریع می گردد^{۱۳}. ایزومریزاسیون نور بورنا دی ان به حلقه های چهار ضلعی فرایند کاتالیزوری مهمی است که در آن از کمپلکسهای دی ایمین رودیوم استفاده می شود^{۱۴}. این تبدیلات درونی برای ذخیره انرژی خورشیدی مفید هستند.

افزایش هیدروژن سیانید به N-آلیل بنز آلدئید با حضور کاتالیزوری کمپلکس آلومینیوم سالن انانتیومرگزینی را به طور قابل توجهی افزایش می دهد^{۱۵}. واکنشهای سیکلو پروپان دار کردن انانتیومرگزینی پایینی دارند؛ اما با استفاده از کاتالیزورهای شیف باز انانتیومرگزینی افزایش می یابد.

از واکنش تری متیل سیلیل سیانید با آلدهیدها در حضور کمپلکسهای شیف باز سیانو هیدرینها با موفقیت سنتز می شوند و در تهیه داروها و آفت کش ها مورد استفاده قرار می گیرند.^{۱۶}

کمپلکسهای شیف باز کایرال همگن لانتانیم (III) در واکنش دیلز-الدر نامتقارن فعالیت کاتالیزوری نشان می دهند^{۱۷}. و بازده محصولات و انانتیومرگزینی متأثر از طبیعت کاتالیزور می باشد.

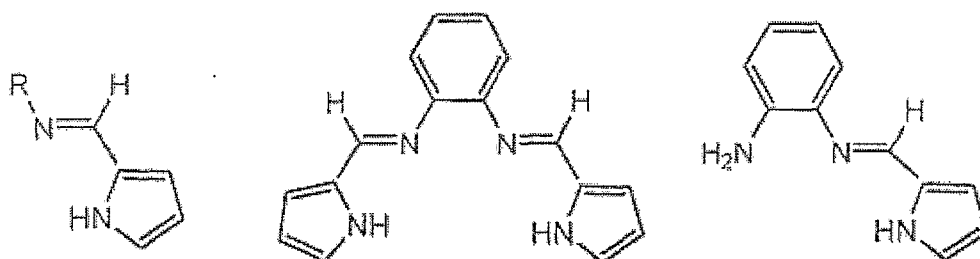
این مطالعات بیانگر این هستند که کمپلکسهای شیف باز کاتالیزورهای فعالی، برای متأثر نمودن بازده و سلکتیویته در واکنشهای شیمیایی مختلف هستند.

۲-۱ - لیگاندهای شیف باز

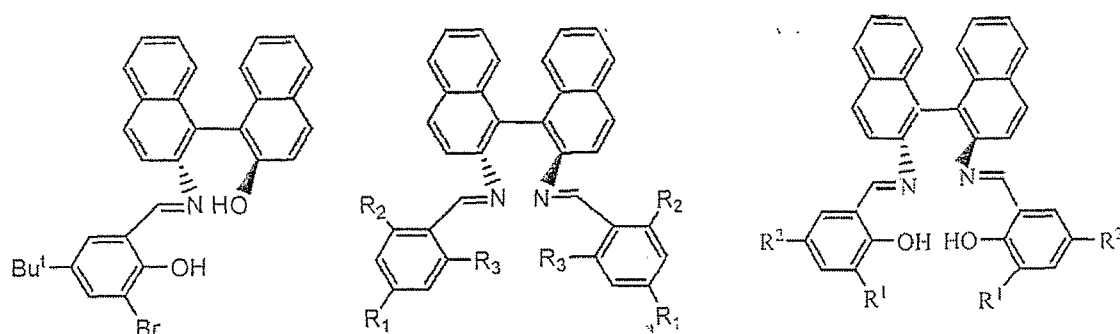
لیگاندهای شیف باز ترکیباتی هستند که از تراکم اولیه آلدهیدها و آمینها تشکیل می گردند. که در نهایت ایمین $(R_1R_2N=HC R)$ از طریق جفت الکترونیهای آزاد نیتروژن به یونهای فلزی متصل می گردد. مشابه آلدهیدها، کتونها نیز میتوانند لیگاندهای شیف باز تشکیل دهند $(R_1R_2N=CR)$. هر چند که لیگاندهای شیف باز حاصل از کتونها کمتر از آلدهیدها مورد مطالعه قرار گرفته است. لیگاندهای شیف باز شلاته یک، دو، سه و چند دندانه ای به وسیله اتصال به محیط اطراف یونهای فلزی طراحی می شوند. (شکل ۱-۱)

کمپلکسهای فلزی از لیگندهای شیف باز کایرال در واکنشهای آلی فضا گزین عمل می کنند ، از اینرو سنتز کمپلکسهای شیف باز کایرال یک بخش مهم در شیمی کئوردیناسیون می باشد.

در شکل (۱-۲) تعدادی از لیگندهای شیف باز binaphthyl کایرال نشان داده شده است که کمپلکسهای آنها با فلزات واسطه مختلف پتانسیل بالایی در واکنشهای کاتالیزوری از خود نشان می دهند.^{۱۸}



شکل (۱-۱) معرفی تعدادی از لیگندهای شیف باز



شکل (۱-۲) معرفی تعدادی از لیگندهای شیف باز بی نفتیل

۱-۳- واکنشهای کاتالیزوری کمپلکسهای شیف باز

کمپلکسهای شیف باز کاتالیزورهای کارآمد و پر بازدهی در انواع واکنشهای هموزن و هتروژن هستند و فعالیت آنها براساس نوع لیگند ها، مکان کئوردیناسیون و نوع یون فلزی متفاوت است. در زیر به تعدادی از این واکنشها اشاره می شود.

۱-۳-۱- واکنش پلیمریزاسیون

شرایط لازم برای استفاده کارآمد از کاتالیزورها در واکنش پلیمریزاسیون به قرار زیر است:

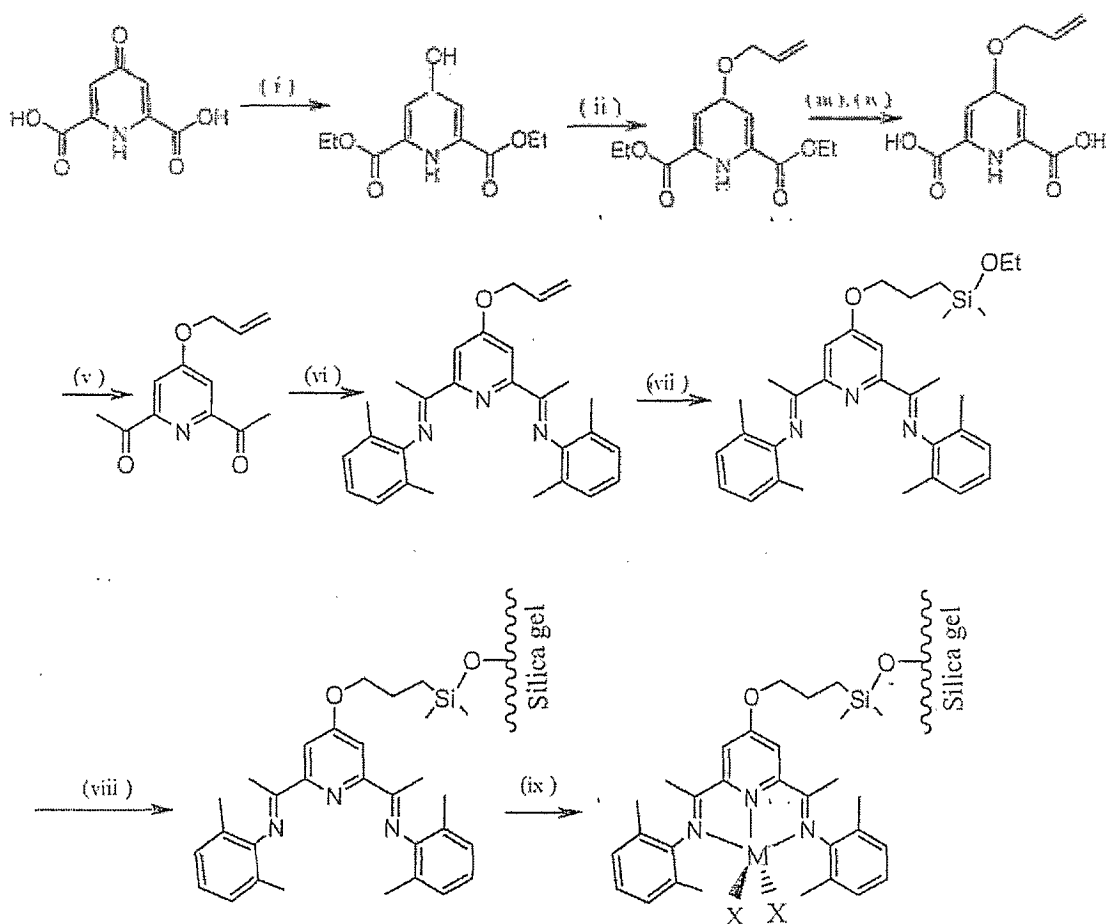
*کاتالیست باید توانایی بالایی برای الحاق به الفینها را داشته باشد.

*کاتالیست باید دو موقعیت Cis قابل دسترس جهت پلیمریزاسیون داشته باشد.

*کاتالیست باید پایداری کافی در شرایط معمول پلیمریزاسیون را داشته باشد.

کمپلکسهای پیریدیل - بیس (ایمید) که بر اساس شکل (۱-۳) از یونهای کبالت(II) و آهن(II) تهیه می شوند؛ فعالیت بالایی در پلیمریزاسیون اتیلن نشان می دهند و ساختار پلی اتیلن حاصل تحت تاثیر استخلافهای اورتو در

بالا و پایین مرکز فلزی قرار می گیرد. ^{۲۰-۱۹}



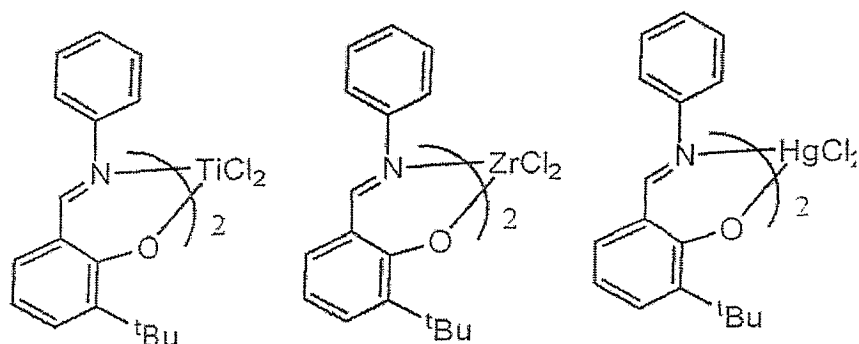
شکل (۱-۳) سنتز کمپلکس های ساپورت شده پیریدیل - بیس ایمید*

*Synthesis of supported 2,6-bis(imino)pyridyl iron(II) and cobalt(II) complexes. (i) EtOH, concentrated H₂SO₄, 90 °C; (ii) K₂CO₃, allyl bromide, acetone, reflux; (iii) 5N NaOH, THF, 50 °C (iv) SOCl₂, DMF, 90 °C; (v) Cu(I), MeLi, Et₃O, THF, 78 °C; (vi) 2,6-dimethylaniline EtOH, AcOH, reflux; (vii) (CH₃)₂SiHCl, H₂PtCl₆·6H₂O (catalyst); CH₂Cl₂ (EtOH:Et₃N) 1:1; reflux; (viii) 5ml silica gel, toluene, 120 °C; (ix) FeCl₂ or CoCl₂, THF.

پلیمریزاسیون اتیلن با کمپلکسهای نیکل (II) و پالادیوم (II) پلی اتیلن خطی با دانسیته بالا تولید می کند. در مقیاس پلیمریزاسیون تجاری اتیلن، این کاتالیستها بر روی یک ترکیب معدنی ساپورت شده و مورد استفاده قرار می گیرند.^{۲۱}

نوع دیگری از کمپلکسهای فلزی، فنوکسی ایمین ها هستند که بازده کاتالیزوری بالایی در پلیمریزاسیون اتیلن در فشار اتمسفری دارند. این کمپلکسها در حضور MAO^* به عنوان کمک کاتالیزور فعالیت بالایی نشان می دهند.

از بین این کاتالیزورها، کاتالیزورهای فنوکسی ایمین زیرکونیوم فعالتر هستند.^{۲۲} (شکل ۱-۴)

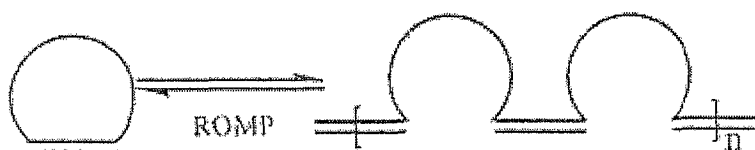


شکل (۱-۴) نمونه هایی از کاتالیزورهای فنوکسی ایمین

۲-۳-۱- واکنش حلقه گشایی پلیمری (ROMP)**

واکنش حلقه گشایی پلیمری یک روش مهم برای سنتز مواد شیمیایی و بررسی شیمی ماکرومولکولها می باشد.

شکل (۱-۵)

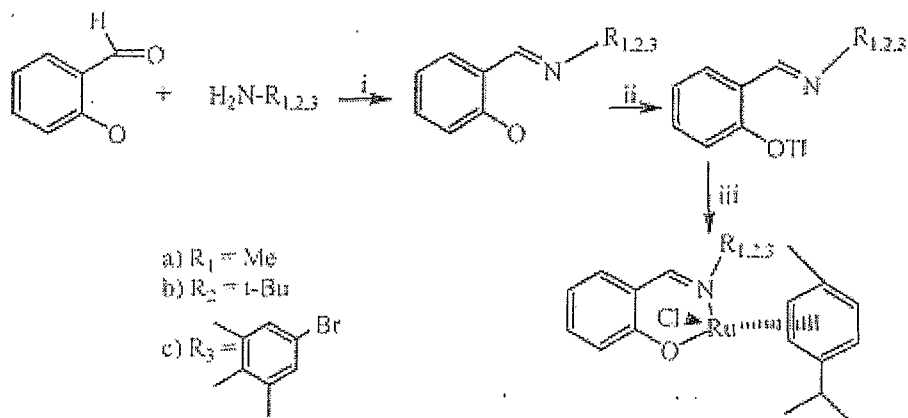


شکل (۱-۵) شمای کلی واکنش حلقه گشایی پلیمری

**Ring opening metathesis polymerization

*Methyl alumoxan-

یک سری از کمپلکس‌های شیف باز از روتنیوم که با توجه به شکل (۱-۶) سنتز شده اند؛ در واکنش حلقه گشایی پلیمری نور بورن و سیکلو اکتن از خود فعالیت کاتالیزوری نشان می دهند.^{۲۳}

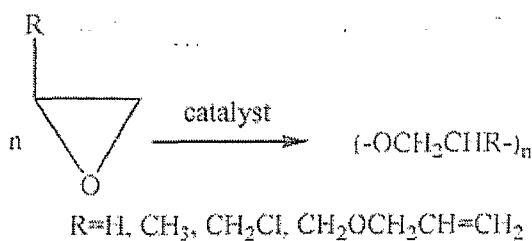


شکل (۱-۶) مراحل سنتز سه نوع کاتالیزور روتنیوم*

فعالیت کمپلکسها در واکنش حلقه گشایی پلیمری وابسته به ممانعت فضایی و میزان الکترون کشندگی لیگندهای شیف باز است. حضور گروههای استخلافی الکیل الکترون دهنده در یک یا دو موقعیت متا روی حلقه آریل آمین باز شدن حلقه را در دمای پایین به پیش می برد.^{۲۴}

کمپلکسهای سالن همچنین در گسستن حلقه الیگومری یا پلیمری اپوکسیدها فعالیت کاتالیزوری نشان می دهند.^{۲۵}

شکل (۱-۷)

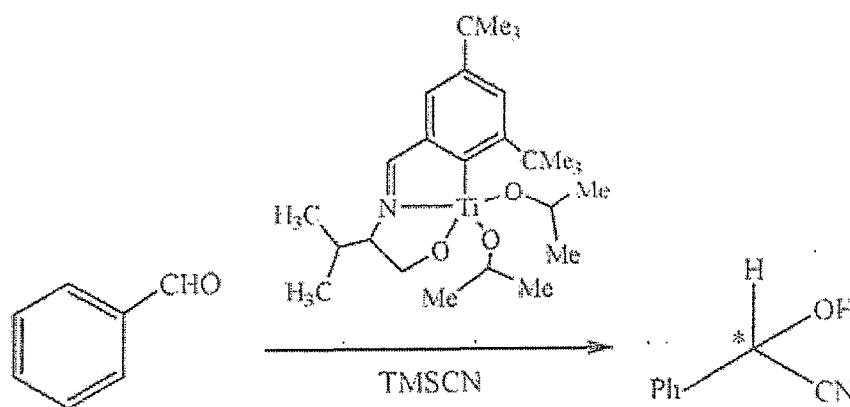


شکل (۱-۷) کاربرد کاتالیزورهای شیف بازها در گسستن حلقه های اپوکسیدی

*Reaction sequence for the synthesis of three different Schiff base substituted ruthenium catalysts. (i) THF, RT, 2 h for $\text{H}_2\text{NR}_{1,2}$ and EtOH, 80 °C, RT, 2 h for H_2NR_3 ; (ii) TIOEt, THF, RT, 2 h; (iii) $[\text{RuCl}_2(p\text{-cymene})_2]$, THF, RT, 6 h [۲۳].

۳-۳-۱- واکنش اکسایش

لیگندهای شیف باز کایرال به وسیله انتقال یونهای فلزی نظیر تیتانیوم (VI)، وانا دیوم (VI)، مس (II) یا روی (II) در واکنشهای شیمیایی گوناگون استفاده می شوند. افزایش تری متیل سیلیل سیانید به بنز آلدهید در حضور تیتانیوم (IV) نهایتاً تری متیل سیلیل سیانو هیدرید با انانتیومر گزینی % ۸۵-۴۰ تولید می کند.^{۲۶-۲۷} شکل (۸-۱)



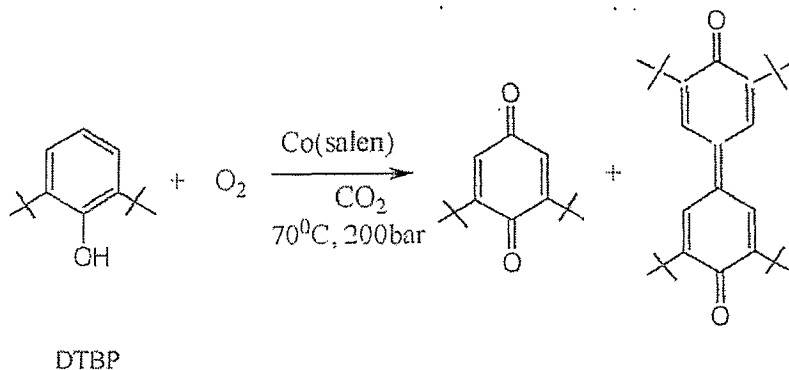
شکل (۸-۱) سنتز تری متیل سیانو هیدرین در حضور کاتالیزور شیف باز

کمپلکسهای منگنز (III) با لیگندهای شیف باز $N-N$ -اتیلن-بیس (سالیسیلیدین آلدیمیناتو) سالن و سایر مشتقات آن شامل؛ کلر، برم و نیترو به صورت کپسول شده در ژئولیت برای اکسایش هوازی استایرن به بنز آلدهید، اکسید استایرن و فنیل استالدهید استفاده شده اند.^{۲۸}

کمپلکسهای کبالت (II) در اکسایش سابستریتهای فعالی نظیر آلدهیدها و فنلها موثر هستند. رادیکالهای فنوکسی مسئول اکسایش فنل در حضور کمپلکس کبالت (II) هستند. این کمپلکسها فعالیت کاتالیزوری بالایی در اکسایش فنلها در شرایط حضور دی اکسید کربن فوق بحرانی (ScO_2)^{*} از خود نشان می دهند. فعالیت کاتالیزوری در این شرایط چنان بالا رفته که باعث اکسایش سابستریتهای پایدار نظیر هیدروکربنها و لئین ها نیز می گردد.^{۲۹}

*Super critical CO₂

کمپلکسهای کبالت (II) سالن همچنين به عنوان کاتالیست در اکسایش دی t- بوتیل فنل (DTBP) در دی اکسید کربن فوق بحرانی (S c C o r) استفاده شده اند^{۳۰}. شکل (۹-۱). میزان پیشرفت واکنش و سلکتیویته تابعی از دما، فشار و غلظت کاتالیزور و حتی نوع اکسیدان متفاوت است.



شکل (۹-۱) کمپلکس کبالت سالن کاتالیزور اکسید کننده (دی t- بوتیل فنل (DTBP))

سلکتیویته بیشتر به نفع انتقال اکسیژن و تولید دی t- بوتیل کینون (DTBQ) در مقایسه با کوپل شدن رادیکالهای فنوکسی با خود بوده است. کمپلکس دی اکسیژن اکسیدان موثری در تشکیل رادیکال آغازی و اکسیداسیون رادیکال فنوکسی بوده؛ اما واکنش غیر مستقیمی که بین رادیکالهای فنوکسی و دی اکسیژن صورت می گیرد؛ مکانیزم ساپورت را لازم می سازد.

فعالیت کاتالیزوری کمپلکس کبالت (II) سالن در دی اکسید کربن فوق بحرانی برای اکسایش فنل ها در حضور پراکسیدهای آلی به عنوان اکسیدان بررسی شده است^{۳۱}. اگر چه استفاده از دی اکسید کربن فوق بحرانی در غلظت بالای حلال و کاتالیزور همگن مفید بوده، اما این شرایط نیاز به فشار های بالا جهت اطمینان از حلالیت موثر کمپلکس سالن در دی اکسید کربن دارد^{۳۱}. برای این منظور افزایش فلوروکربن حلالیت کمپلکس فلزی را در دی اکسید کربن فوق بحرانی در فشار پایین افزایش می دهد؛ اما این یک ترکیب گران قیمتی بوده؛ اخیراً کوپلیمر های پلی _ اتر _ کربنات به عنوان سابستریت مناسب برای افزایش حلالیت کمپلکسها در دی اکسید کربن فوق بحرانی در فشار پایین مورد استفاده قرار می گیرد^{۳۲}.

کاتالیزورهای شیف باز همچنين در اکسایش باير - ویلیگر مشتقات سیکلو بوتانول برای تولید لاکتونها با بازده بالای ۷۵-۹۹٪ و انانتیومرگزینی ۷۸-۶۹٪ در حضور اکسیدان هیدروژن پراکسید استفاده شده اند^{۳۳}. شکل (۱۰-۱)