گزارش پایانی طرح پژوهشی

عنوان طرح: اکسایش الکلها توسط کمپلکس باز شیف محلول درآب روتنیم (III)

مجری طرح :

بهرام بهرامیان

دانشکده شیمی

دانشگاه صنعتی شاهرود

زمستان ۱۳۸۷

این طرح با استفاده از اعتبارات پژوهشي دانشگاه صنعتي شاهرود انجام شده است.

چکیده:

بازهاي شيف نقش كليدي در توسعه شيمي كئوردیناسیون دارند. تركيبات باز شيف در علم شيمي كاربردهاي متفاوت و متنوعي دارند. يكي از مهمترين و بيشترين كاربردهاي اين تركيبات مانند پورفيرين‌ها كه فرايند انتقال اكسيژن را با الگو برداري از آنزيم سيتوكروم P-450 انجام می‌دهند، به راحتي اين كار را انجام داده و می‌توانند هيدروكربن هاي ساده را عامل‌دار كرده و واكنش‌هاي مختلف آن‌ها را هدايت كنند. اخيرا تحقيقات وسيعي پيرامون نقش كاتاليزوري كمپلكس هاي باز شيف به منظور تقليد نمودن از نقش آنزيمي آنها و همچنين درك بيشتر واكنش هاي شبه حياتي آنزيم هاي سيتوكروم P-450 صورت گرفته است. اكثر اين تحقيقات مربوط به اپوكسايش اولفين ها و هيدروكسيل دار آلكان ها مي باشد.

درادامه طرح، سيستم كاتاليزوري باز شيف روتنيم تهيه و فعاليت كاتاليزوری آن بررسی شد. اين سيستم كاتاليزوري دراكسايش الكلهاي نوع اول ودوم به كار گرفته شد. در اين بررسي اثرات حلال و نوع اكسنده در اكسايش بنزيل الكل مورد ارزيابی قرارگرفت كه در حضور اين كاتاليزور مناسبترين حلال، استونيتريل و مناسبترين اكسنده N-متيل مورفولين N-اكسيد بدست‌آمد. اكسايش ساير الكلها با اين كاتاليزور در حضور اكسنده NMO و حلال استونيتريل مورد بررسی قرارگرفت. نتايج حاکی از فعاليت بالای اين كاتاليزور در اكسايش الكل هاست. همچنين اكسايش ۲و۴-۶ تری كلرو فنل (به عنوان يك آلاينده) توسط كاتاليزور [Ru(salen)]Cl، مورد بررسي قرار گرفت و نتايج تخريب كامل آن را نشان داد.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه و تئوری طرح پژوهشی

مقدمه

در طبیعت آنزیم های زیادي وجود دارندکه قادرند واکنش های اکسایش راتسریع کنند[۱]. تعدادي ازاين واکنش ها توسط آنزيم های حاوي منگنز يا آهن انجام مي گيرند. اين آنزيم ها به طور وسيعي به وسيله مدل قرار دادن کمپلکس ها به منظور کسب اطلاعات بر روي ماهيت و فعاليت مراکز فعال آنها و مکانيسم واکنش آنها مورد مطالعه قرار گرفته اند. براين

اساس آنزیم های حاوي منگنز یا آهن ومدل هاي کمپلکسي آنها در انواع واکنش هاي اکسایش مورد ارزیابي قرارگرفته اند. در زمینه اکسایش هایي که توسط کمپلکس هاي فلزات واسطه

فصل اول: مقدمه و تئوری طرح پژوهشی ------------------------------------ ۱

۱-۱- اکسیداسیون ترکیبات آلي با استفاده از کمپلکس هاي باز شیف ------------------------------ ۲

۱-۲- واکنش هاي کاتالیزوري بازهاي شیف -- ۸

۱-۳-اکسایش شبه حیاتي توسط سیستمهاي P-450 مصنوعي ------------------------------------ ۱۳

1-۴- اکسایش هیدروکربنها و الکلها -- ۱۷

۱-۵- اکسایش الکلها توسط کاتالیزورهاي همگن -- ۱۹

فصل دوم : بخش تجربی -- ۲۱

۲ -۱- مواد و معرفهاي مورد استفاده -- ۲۱

۲-۲-دستگاه هاي مورد استفاده -- ۲۱

۲-۲-۱-دستگاه طیف سنج روزنانس مغناطیسی هسته NMR ------------------------------------ ۲۱

۲-۲-۲-دستگاه کروماتوگراف گازي(GC) -- ۲۲

۲-۲-۳-طیف سنجي مادون قرمز(IR) -- ۲۲

۲-۲-۴-طیف سنج فرابنفش-مرئي(UV-Vis) -- ۲۲

۲-۳-تهیه مواد اولیه: لیگاند شیف باز و کاتالیست -- ۲۲

۲-۳-۱-سنتز و خالص سازي ۵-(کلرومتیل)-۲-هیدروکسي بنزآلدئید ------------------------------ ۲۲

۲-۳-۲-سنتز ۲-هیدروکسي ۵- (تري فنیل فسفونیوم) بنزآلدئیدکلراید ------------------------------ ۲۲

کاتالیز مي شوند، کمپلکس هاي شیف باز[1] به عنوان کاتالیست جایگاه ویژه اي را دارا مي باشند. تهیه کاتالیزورهاي

---

[1].Schiff base

۲-۳-۳-سنتز لیگاند N و N´ - بیس { ۵-[(تري فنیل فسفونیم متیل)] سالیسیلیدین} -۱و۲ اتیلن دي آمین کلراید -- ۲۳
۲-۳-۴-سنتزوخالص سازي کمپلکسN و N´ -بیس { ۵-[(تري فنیل فسفونیم متیل)] سالیسیلیدین} -۱و۲ اتیلن دي آمین کلراید روتنیم (III) استات [Ru(salen)Cl]-- ۲۳
۲-۴-سیستم کاتالیستی بازشیف محلول در آب [Ru(salen)Cl] در اکسایش الکلها ---------------------- ۲۵
۲-۴-۱- بررسي اثر وانتخاب حلال مناسب در اکسایش بنزیل الکل توسطNMO در حضور کاتالیست Ru(salen)Cl محلول در آب-- ۲۵
۲-۴-۲- بررسي مقدار کاتالیست در اکسایش بنزیل الکل توسط NMO در حضورکاتالیست [Ru(salen)]Cl - ۲۵
۲-۴-۳- روش کار عمومي براي اکسایش الکلها توسطNMO در حضور [Ru(salen)]Cl محلول در آب ---- ۲۶
۲-۴-۳ -روش کار براي اکسایش ۲و۴و۶تری کلرو فنل (TCP) توسط H_2O_2 در حضور کاتالیست [Ru(salen)]Cl محلول در آب -- ۲۶
۲-۵- بررسي تشکیل حد واسط متالوکسن به روش UV-Vis--- ۲۷
فصل سوم : بحث و نتیجه گیری-- ۳۱
۳-۱- بررسي فعالیت کاتالیزوري کاتالیزورRu(salen) Cl محلول درآب.------------------------------------ ۳۳
۳-۱-۱-اثر حلال--- ۳۴
۳-۱-۳- اثر اکسیژن دهنده های مختلف-- ۳۵
۳-۱-۴- اکسایش الکل ها توسط NMO درحضورکاتالیزور [Ru(salen)]Cl------------------------------ ۳۶
۳-۱-۵- اکسایش ۲و۴و۶ تری کلرو فنل (TCP) توسط H_2O_2 در حضور کاتالیست [Ru(salen)]Cl محلول در آب-- ۳۹
نتیجه گیری :--- ۴۰

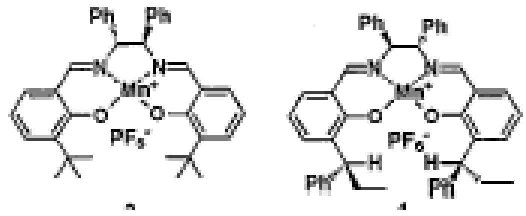
موثر براي اكسايش انتخابي مولكولهاي آلي تحت شرايط ملايم، هنوز از زمينه هاي مهم تحقيقاتي است. همچنين اپواكسايش كاتاليزوري الكن ها به وسيله فلزات واسطه زمينه اي است كه در دو دهه گذشته توسعه زيادي داشته است.

۱-۱- اكسيداسيون تركيبات آلي با استفاده از كمپلكس هاي باز شيف

كمپلكس هاي باز شيف (M(Salophen و M(Salen) و اكنش هاي اكسيداسيون هيدروكربن ها را با دهنده هاي تك اكسيژني كاتاليز مي كنند [۷-۱]. كوچي و همكارانش اكسيداسيون هيدروكربن ها با PhIO (يدوسيل بنزن) كاتاليز شده توسط كمپلكس هاي باز شيف را توسعه دادند. كمپلكس هاي سالن با كبالت و نيكل در اكسيداسيون به كار رفتند كه كمپلكس هاي نيكل در اكسيداسيون با NaOCl كاملا غير فعالند [۶].

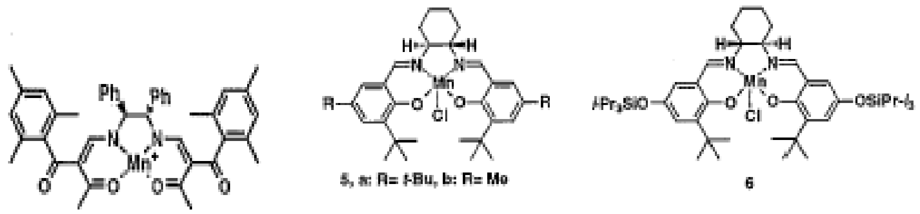
اپوكسيداسيون آلكن ها با اكسيژن مولكولي توسط كمپلكس هاي باز شيف نيكل كاتاليز مي شوند [۸]. كمپلكس هاي منگنز باز شيف اپوكسيداسيون آلكن ها را در حضور ايميدازول يا پيريدين با آلكيل هيدروپراكسيدها كاتاليز مي كنند [۹]. در سال ***1990*** جاكوبسن[۲] و همكارانش كمپلكس هاي Mn(Salen) فعال نوري را سنتز كردند [۱۰] كه روي "C_1 و "C_2 گروه هاي حجيم و يا روي C_3 و 'C_3 استخلاف هاي فعال نوري قرار دارد (شكل ۱-۱) و از اين كمپلكس ها در اپوكسيداسيون فعال نوري با انتخابگري بالا استفاده شد.

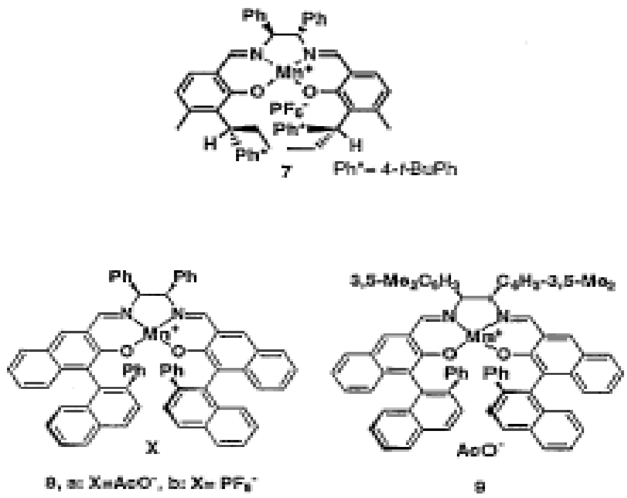
[2] . Jacobsen



شكل ۱- ۱- كمپلكس هاي اوليه سنتز شده به وسيله گروه جاكوبسن

با اصلاح كاتاليزورهاي Mn(Salen) انتخابگري بيشتري به دست آمده است (شكل۱-۲). كاتاليزورهاي مورد نظر در كنار يك اكسيد كننده نهايي مثل يدوسيل بنزن، سديم هيپو كلريت آبي، هيدروژن پراكسيد، بيس تري متيل سيليل پراكسيد و مولكول اكسيژن پراكسيد ميتوانند بازده هاي بالايي را منجر شوند. اگرچه بعضي اكسيدكننده ها به يك افزودني مناسب احتياج دارند. در مورد هيدروژن پراكسيد يا بيس تري متيل سيليل پراكسيد، وجود N- آلكيل ايميد ازول ضروري است [۱۵-۱۱].





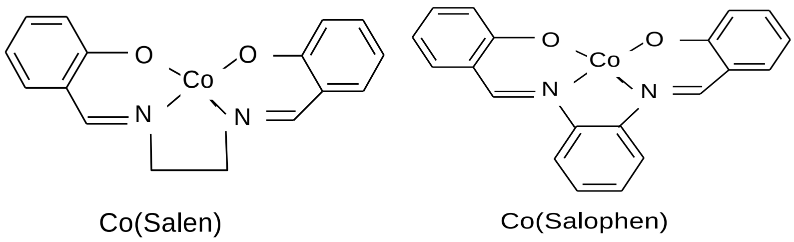
شكل ۱-۲- تعدادي كاتاليزورهاي باز شيف اصلاح شده

تسوماكي[3] و همكارانش موفق به سنتز بازهاي شيف كبالت شدند [۱۶]. در بين اين كمپلكس ها بهترين آنها N،N]- بيس(ساليسيل آلدهيد)- اتيلن دي ايمينو كبالت(II)] بود كه Co(Salen) ناميده مي شود. اين كمپلكس كم اسپين و مربع مسطح مي باشد. دركمپلكس L[Co(Salen)] ، L يك مولكول حلال مثل پيريدين يا دي متيل سولفوكسيد و مشتقات آنها مي باشد. آرايش كمپلكس Co(Salen) در حلال هاي مختلف بدين صورت است:

$(dxz)^2\ (dyz)^2\ (dxy)^2\ (dz^2)^1\ (dx^2-y^2)^0$

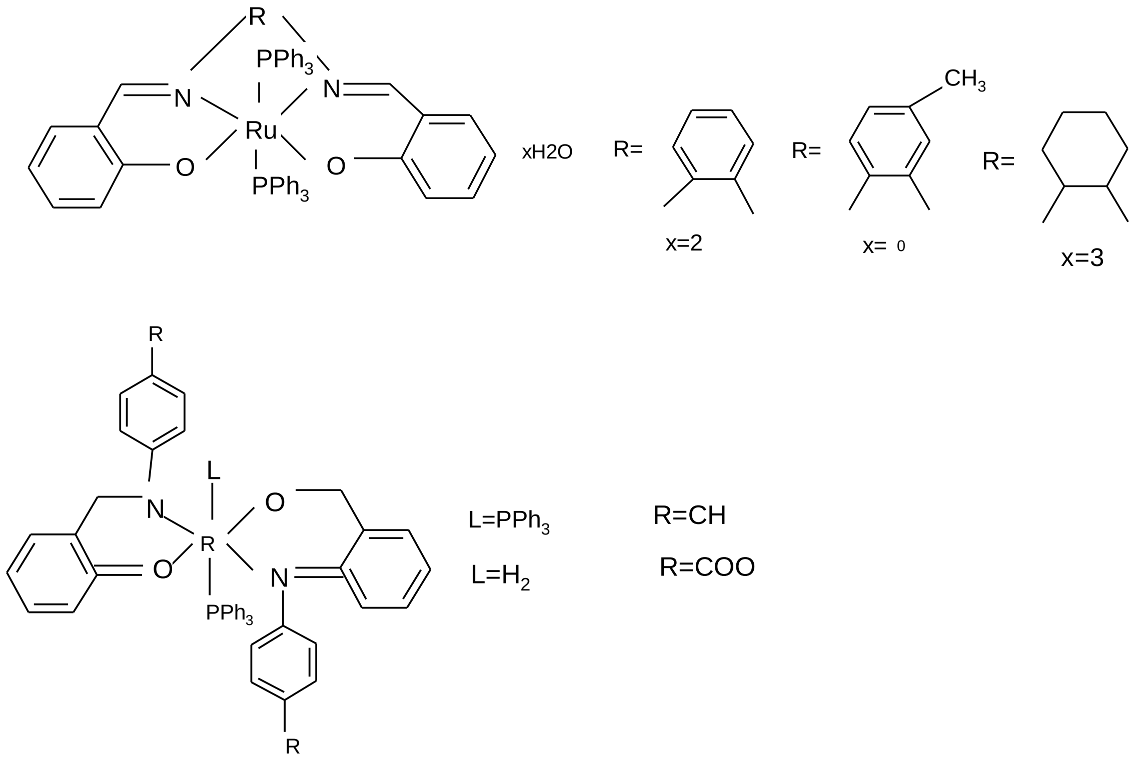
وقتي از حلال هاي دهنده قوي مثل پيريدين و DMSO استفاده مي شود آنها به عنوان ليگاند محوري عمل مي كنند. در شكل (۱-۳) دو نمونه از كمپلكس كبالت با ليگاندهاي سالن وسالوفن را مشاهده مي كنيد.

[3]. Tesomaky



شـــــكـــل ۱-۳- كمپلكس هــا ي Co(Salophen) ، Co(Salen)

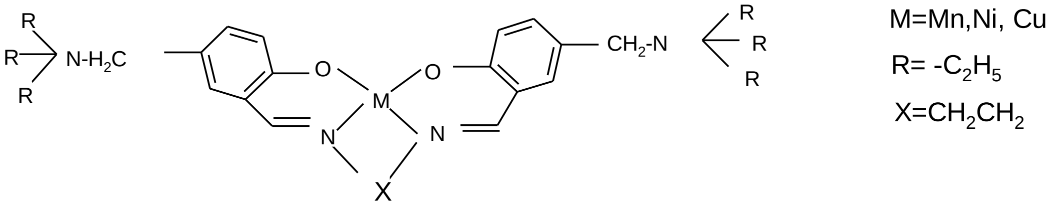
كمپلكس ها ي Ru(II) كا تا ليزور ها ي مؤثري برا ي اكسيد اسيون الكل ها ي نوع اول و نوع دوم به آلدهيد ها و كتون ها مي باشند ، اما براي اكسيد اسيون آلكن ها در حضور N – متيل مورفولين N – اكسيد به عنوان اكسيدكننده عمل نمي كنند . همچنين اين كمپلكس ها آلكن ها را به اپوكسيد ها تبديل مي كنند (شكل ۱-۴) [۱۷].



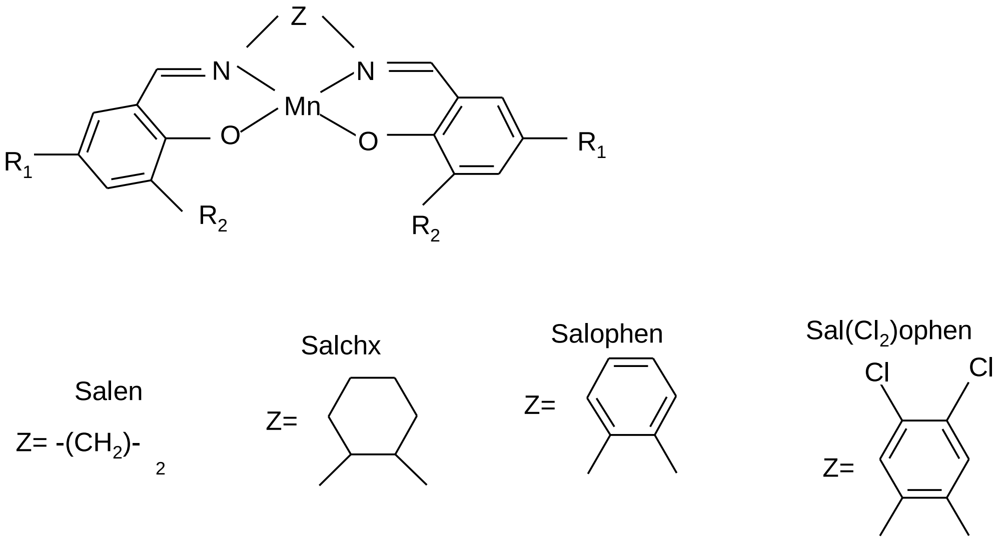
شكل ۱-۴-

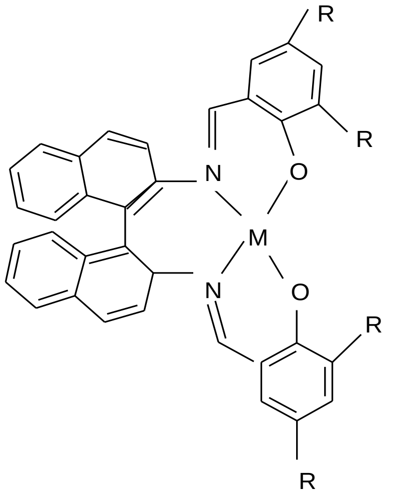
كمپلكسهاي Ru(II) باز شيف

در زير شمايي از تعدادي كمپلكس هاي باز شيف را كه تا به حال ساخته شده و مورد استفاده قرار گرفته اند مشاهده مي كنيد (شكل ۱-۵).



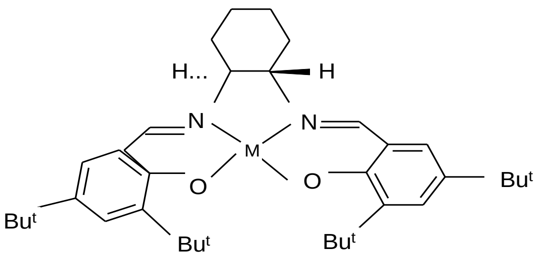
شكل ۱-۵- الف) دياگرام ساختماني كمپلكسهاي باز شيف





M=Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn

R=H,Cl,Br,Bu^t



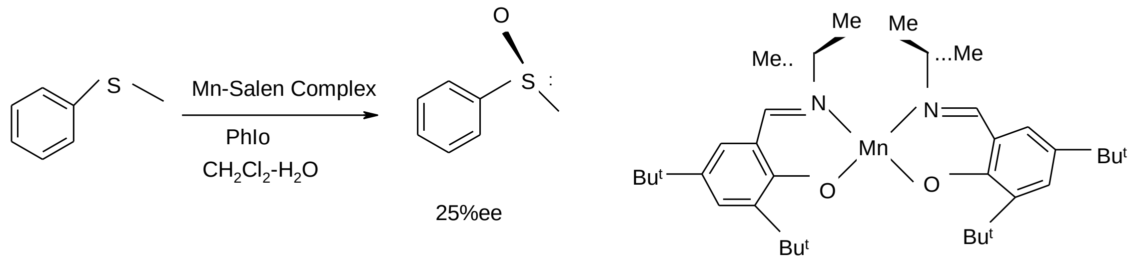
شكل ۱-۵- ب) تعدادي باز شيف سنتز شده

واكنش پراكسيد با كمپلكس Mn(III)-Salen يك جزء پراكسي $[R\text{-}O\text{-}O\text{-}M^{III}]$ (R=H or Me_3Si) مي دهد كه نمي تواند اكسيژن را منتقل كند. شكسته شدن هتروليتيك پيوند O-O يك جزء اكسو منگنز مي دهد كه اين جزء اكسو مي تواند نقش انتقال اكسيژن را بازي كند. حضور باز محوري (مثل ايميدازول) باعث پايداري كمپلكس مي گردد. موكياما و همكارانش[1] از اكسيژن مولكولي و پيوالالدهيد در اكسيداسيون تركيبات آلي با باز شيف ها استفاده كردند. دراين سيستم پيشنهاد شده كه اكسيژن مولكولي وكمپلكس Mn-Salen در حضور يك آلدهيد ، جزء پراكسي باز شيف $[RCO_2\text{-}O\text{-}Mn^{III}]$ با فعاليت بالا را توليد مي كنند، كه مي تواند مستقيما اولفين ها را

اپوكسيده كند. به هر حال واكنش در حضور يك ليگاند محوري مانند ايميدازول از طريق تشكيل جزء اكسو پيش مي رود [۱۹و۱۸]. كمپلكس هاي- دي كيتوايميناتومنگنز (III) با ساختماني شبيه Mn(III)-Salen دراكسيداسيون الفين ها با اكسيژن مولكولي و يك آلدهيد به كار برده شده اند [۲۰]. اخيرا يك كاتاليزور باز شيف را روي پليمرهاي مختلف قرار داده اند و در واكنش هاي مختلف از آن استفاده كرده اند كه فعاليت كاتاليزوري در اين سيستم ها نسبت به Mn-Salen كاهش يافته است كه احتمالا تحت تاثير قرار گرفتن ساختمان ليگاند در اثر پيوند با پليمر باعث اين كاهش فعاليت شده است [۲۱].

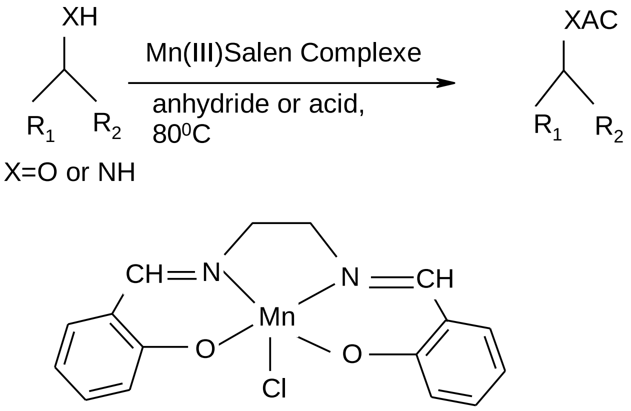
۱-۲- واكنش هاي كاتاليزوري بازهاي شيف

كاتسوكي[4] و همكارانش دريافتند كه Mn-Salen ها سيستم مناسبي براي اكسيداسيون نامتقارن سولفيد ها مي باشند [۲۲].

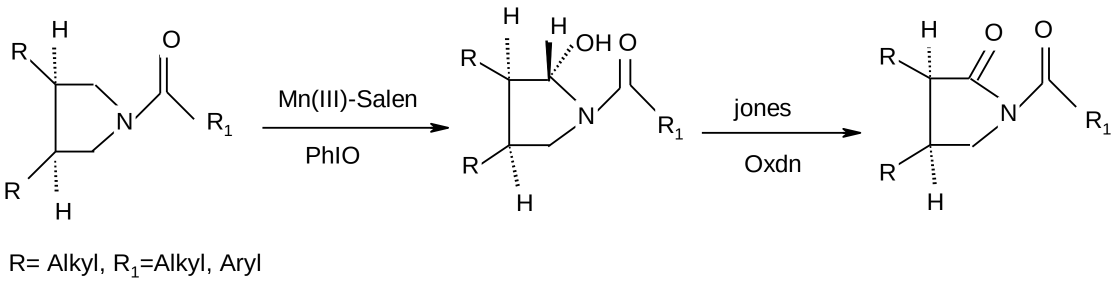


4 . Katsuki

همچنین برای آسیلاسیون الکل ها چوداری[5] و همکارانش گزارش کردند که Mn-Salen کمپلکس کارآ و مناسبی برای آسیلاسیون الکلها (نوع اول، نوع دوم، نوع سوم، بنزیلیک.و آلیلیک)، فنلها و آمینها با استفاده از استیک اسیدیا استیک انیدرید می باشد[۲۳].

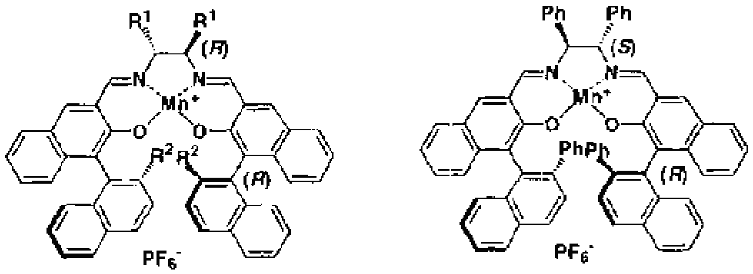


کاتسوکی[6] و همکارانش اکسیداسیون انانتیوگزین پیوند -C- H نسبت به اتم نیتروژن را با استفاده از Mn-Salen انجام دادند[۲۴] .



[5] . Choudary

[6] . Katsuki



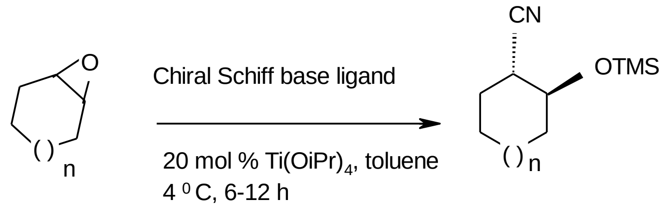
a: R^1= -$(CH_2)_4$-, R^2= Ph

b: R^1= R^2=Ph

c. R^1= 3,5-$(Me)_2C_6H_3$-, R^2= Ph

d: R^1= Ph, R^2= 4-(TBDPS)C_6H_4-

ولپ[7] باز شدن انانتیو گزیني حلقه اپوکسید هاي مزوکایرال را بررسي کرد [۲۵]. همچنین جاکوبسن و همکارانش کمپلکس هاي Cr(Salen) را به عنوان کاتالیزور در حلقه گشایي انانتیو گزیني با استفاده از Me_3SiN_3 به کار بردند [۲۶].



اخیرا کاتسوکي هیدروکسیلاسیون متقارن آلکیل بنزن ها و اترهاي سیکلیك را براي اکسیداسیون آلکنها به الکلها با استفاده از کمپلکسهاي Mn-Salen گزارش کرده است.

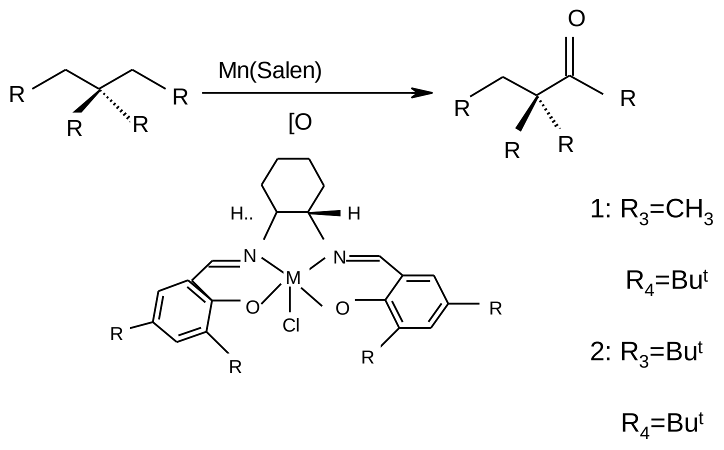
در سال ۱۹۹۸موراهاشي[8] و همکارانش گزارش کردند که کمپلکس منگنز سالن کایرال اکسیداسیون نامتقارن

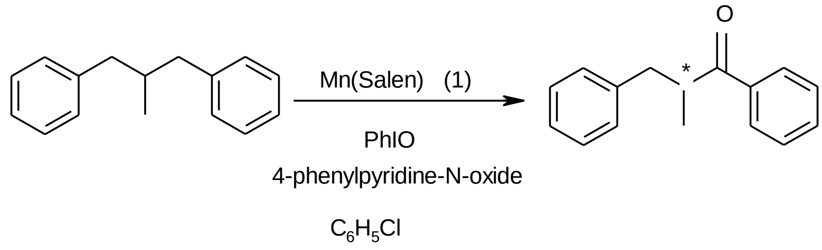
---

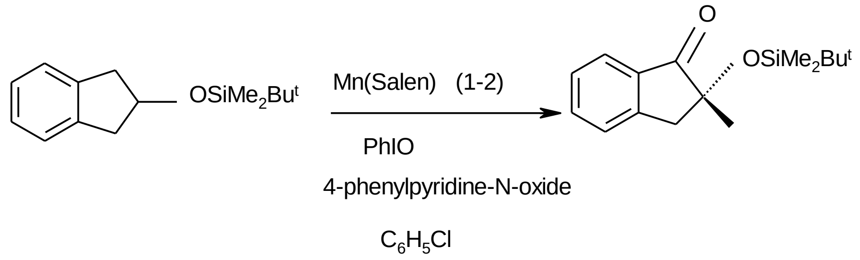
7 . A.F.Volp Jr

8 . Murahashi

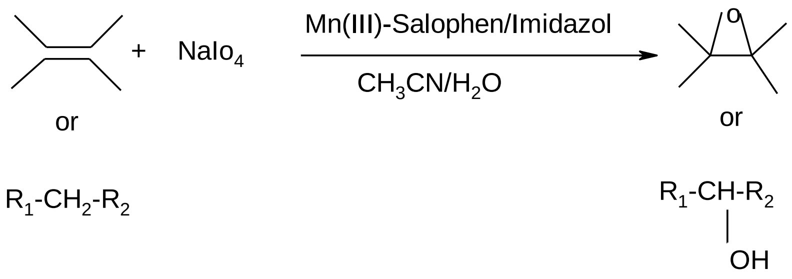
آلکان ها با یدوسیل بنزن که کتون فعال نوري مي دهد را کاتالیز مي کنند (بیش از ۱۰٪ee) [۲۷]



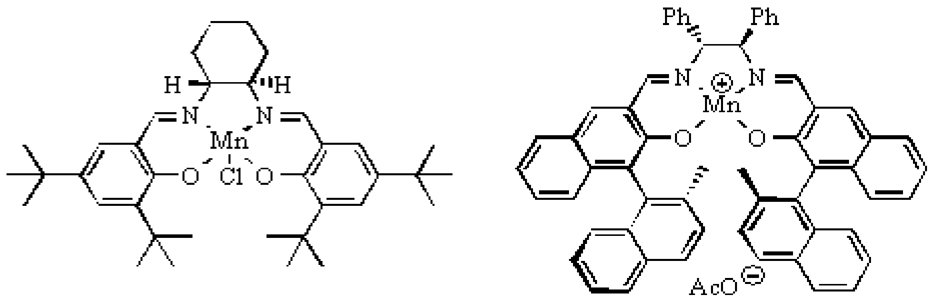




تنگستاني نژاد و همکارانش در حضور کاتالیزور Mn^{III} –Salophen آلکنها را اپوکسیده و آلکان ها را هیدروکسیله کردند [۲۸].



همچنين جاكوبسن وكاتسوكي[9] اپوكسيد اسيون متقارن الفينها را با استفاده از Mn-Salen گزارش كردند (بازده ۸۰% و ۹۰ee%).



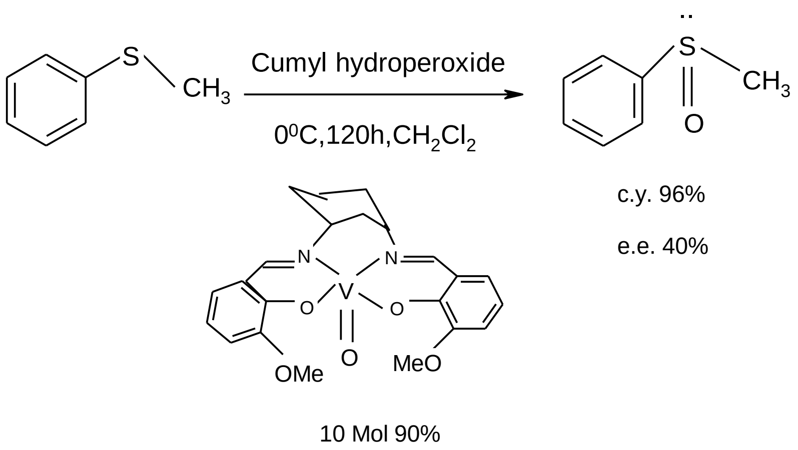
Jacobsen's Catalyst **Katsuki's Catalyst**

Figure 2

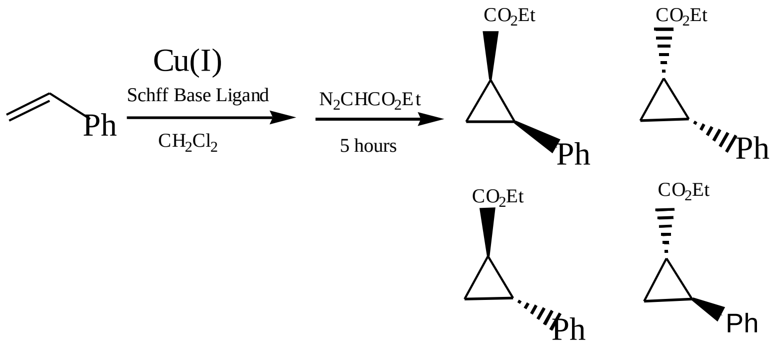
كمپلكس هاي وانادیم توانايي دارند به صورت انتخابي سولفيدها را به سولفوكسيد مربوطه اكسيد كنند [۲۹]. فوجيتا[10] كمپلكس باز شيف اكسو وانادیم (V) چهاردندانه را براي سولفيدكردن نامتقارن پيدا كرد. وقتي متيل فنيل سولفيد به عنوان ماده اوليه باشد با شرايط زير بازده ۹۶% و ۴۰ee% مي باشد.

9 . Katsuki

10 . Fujita



سیکلوپروپاناسیون نامتقارن آلکنها با استفاده از کمپلکس هاي باز شیف فلزات واسطه توسط براون انجام شد . [۳۰]



۱-۳- اکسایش شبه حیاتي توسط سیستم هاي P-450 مصنوعي

اولین بار ایده سیستم هايP-450مصنوعي به وسیله اولریخ[11] و همکارانش ارائه شدکه ازیدوسیل بنزن(PhIO) به عنوان معرف انتقال دهنده اکسیژن به سیتوکروم P-450 استفاده نمودند [۳۱]. مزیت عمده استفاده ازاین سیستم آن است که یدوبنزن که خود ازیدوسیل بنزن حاصل مي گردد، موجب اکسید شدن وتخریب حدواسط متالوکسن نمي شود. یدوسیل بنزن فعال است و این به دلیل کوچك بودن انرژي تفکیك پیوند O=O (118Kcal mol^{-1}) مي باشد. آنزیم سیتوکروم P-450 طبیعي وقتي که با

11. Ullrich

يك معرف اكسيژن دهنده مانند آب اكسيژنه، پريدات، پراسيدهاي آلي، يدوسيل بنزن ومتاكلروپربنزوئيك اسيد (m-CPBA) درحضور مقادير اضافي ومناسب از يك ماده اكسيدشونده قرار داده شود، مي تواند محصول اكسيژنه يا اكسيدشده را توليد نمايد.

كاتاليزورهاي مصنوعي پورفيريناتو آهن(III) ومنگنز(III) به طورمشابه محصولات اكسيژنه و اكسيدشده توليد مي كنند. با مدل قراردادن آنزيم هاي مونواكسيژناز از قبيل سيتوكروم P-450يك زمينه جديدي در قلمرو اكسايش كاتاليزوري در فاز آبي براي اپواكسايش اولفين ها و هيدروكسيله كردن آلكان ها به وسيله اكسومتالوپورفيرين هاي با ظرفيت بالا بنا نهاده شد. يدوسيل بنزن ، هيپوكلريت ها ، اكسيدها ، الكيل هيدروپراكسيدها و هيدروژن پراكسيدها به عنوان اكسيژن دهنده درآنزيم هاي مونواكسيژناز يا كمپلكس هاي آهن پورفيرين مورد استفاده قرارگرفته اندكه مدل خوب ومناسبي براي سيكل كوتاه سيتوكروم P-450مي باشند [32-35].

مدل مصنوعي سيستم هاي P-450با كارايي بالا بايد داراي سه ويژگي زير باشند:

۱-فعاليت كاتاليزوري خوب (Turnover بر دقيقه آن حدود ۱۰باشد)؛

۲ -پايداري مناسب كاتاليزور درمحيط اكسايش؛

۳-انتخابگري بالا براي واكنش هاي اكسايش(سيستم فضاگزين و فضاويژه باشد).

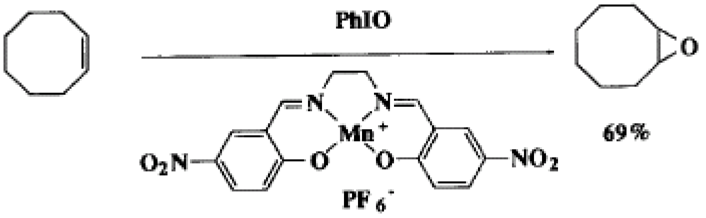
كاتاليزوري كه ويژگي هاي فوق را داشته باشد، يك كاتاليزور فوق حياتي است[۳۶].

همانطوركه دربالا گفتيم، سيتوكروم P-450 يك كمپلكس پورفيريني آهن داردكه موقعيت فعالش مي باشد ومولكول

اکسیژن در اینجا فعال شده و اکسیژن به اتم دیگري منتقل مي گردد .کمپلکس پورفیریني آهن (III) در واکنش با اکسید ان هایي مثل یدوسیل بنزن به گونه هاي مربوط اکسو تبدیل مي شوند . هر پورفیرین آهن(III) ساده اي بدون پروتئین هم مي تواند مدلي از سیتوکروم p-450 براي واکنش هاي اکسایش مختلف باشد .

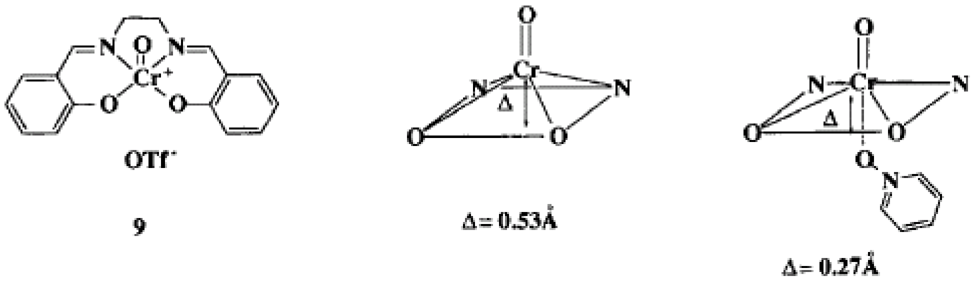
ازطرف دیگر، کمپلکس هاي فلزي N،N]–اتیلن بیس(سالیسیلیدین آمیناتو)] (لیگاندسالن) به عنوان یك مدل براي سایت فعال سیتوکروم P-450که نقش مشترکي با متالوپورفیرین دارند، ساخته شده و نقش مشترك آنها در ساختار الکتروني آنها و فعالیت کاتالیزوري آنها است.

کمپلکس هاي مختلفي ازقبیل Mn(Salen)،Cr(Salen)،Ni(Salen) سنتزشده و در اپواکسایش الفین هاي ساده استفاده شده اند [۳۷].



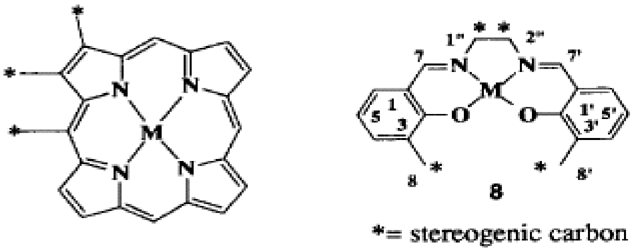
کوچي[12] و همکارانش اکسوسالن کرومیوم (V)را که به آن پیریدین N– اکسید به عنوان لیگاند محوري اضافه شده است، جداسازي کردند. کمپلکس کاتیوني اکسوکروم (V) ساختار هرم مربع القاعده داردکه اتم کروم تا مرکزسالنÅ ۰/۵۳ فاصله دارد. وقتي پیریدین N– اکسید اضافه مي شود، ساختار آن به صورت اکتاهدرال مي شود واتم کروم تا مرکز سالنÅ ۰/۲۶ فاصله پیدا می کند و هر دوگونه اکسوکروم (شکل۱-۶) باعث اپواکسایش اولفین ها مي شوند.

12. Kochi



شکل ۱-۶- حدواسط اکسومتال در بازهای شیف کروم

تفاوت کمپلکس های پورفیرین و سالن بدین صورت است که اگرچه همه کربن های اطراف لیگاند پورفیرین sp^2 می باشند، ولی در لیگاند سالن دوکربن $(C_2''$، $C_1'')$ sp^3 وجود داردکه می توانند با کربن های استروژنیک[۱۳] وگروه های حجیم، با ممانعت فضایی ویا استخلاف های فعال نوری جایگزین شوند. همچنین، این استخلاف ها می توانند روی C_3'، C_3 نیز جایگزین گردند. بنابراین، انواع کمپلکس های بازشیف فعال نوری سنتزمی گردند.



شکل ۱-۷- فرم کلی پورفیرین و بازهای شیف

[13]. Stereogenic

۱-۴- اکسایش هیدروکربنها و الکلها

اکسایش یکی از اساسی ترین واکنشها در سنتز ترکیبات آلی محسوب می شود. اغلب فرایند های مفیدی که در شیمی آلی صورت می گیرد شامل واکنش با اکسیژن وتشکیل CO یا CO_2 می باشد. اکسایش هیدروکربنها وسایر مولکولهای آلی چندان مشکل نیست. مثلا اگر یک اطاق پر از گاز متان داشته باشیم در حضور هوا و شعله اکسایش صورت می گیرد. این امر بدلیل گرمازا بودن شدید واکنش بالا در تولید متانول می باشد.

البته با توجه به جدول زیر هیدروکسیل دار کردن آلکانهای سنگین تر راحت تر است اما در مورد آلکنها فرایند اپوکسایش برعکس با سنگین تر شدن آلکن سخت تر صورت می گیرد.

جدول ۱-۱-گرمای هیدروکسیل دار کردن هیدروکربنها

R-H	R-H + O ⟶ ROH
CH_4	-89 /8 kcal/mol
CH_3CH_3	-۹۵
$CH_3CH_2CH_3$	-۹۹
$(CH_3)_3C$-H	-۱۰۲
C_6H_6	-۱۰۴

برای تبدیل متان به متانول اکسیدان باید قادر به دادن یک اکسیژن به متان باشد. گرمای محاسبه شده برای این واکنش در حدود 90Kcal/mol بوده و واکنش گرمازا می باشد. توانایی دهندگی اکسیژن برای اکسنده های معمول بین25 Kcal/mol برای اوزون تا 135 Kcal/mol برایPh_3PO تغییر می کند.

در بین اکسیدان ها هر چقدر پیوند X-O ضعیفتر باشد، توانایی دهندگی اکسیژن بیشتر خواهد بود واکسیدان از نظر ترمودینامیکی قادر به هیدروکسیل دار کردن آلکانها ونیز اکسایش الکلها می باشد. اما ترکیباتی که در آن پیوند X-O

قویتر است، X به عنوان پذیرنده اکسیژن عمل می کند و فعالیت اکسیدان کم خواهد بود.

در واقع می توان گفت که مناسب بودن شرایط ترمودینامیکی برای یک واکنش لازم است ولی به تنهایی برای واکنش پذیری کافی نیست. به عنوان مثال، اکسایش متان به متانول O_2، با وجود اینکه از نظر ترمودینامیکی مناسب است اما در شرایط معمولی صورت نمی گیرد. به همین دلیل بطور گسترده از فلزات یا اکسید فلزات روی سطح ناهمگن به عنوان کاتالیزور استفاده می شود. در یک مکانیسم معمولی،اکسیدان تشکیل فلز- اکسو می دهد وموجب اکسایش واکنشگر می گردد. در این واکنش باید قدرت پیوند M-O در حدود Kcal/mol ۲۰±۶۰ باشد.معمولا اکثر فلزات واسطه حتی این قدرت را دارند که اکسیژن را از الکلها گرفته و آنها رابه آلکان تبدیل کند و همینطور قادر است اپوکسید را به آلکن مبدل سازد.

اکسایش الکلها که در صنعت و تکنولوژی بسیار مهم است، موجب ایجاد گروههای عاملی نظیر -CHO، -COOH، یا حلقه اپوکسید در محصول می شود و اغلب این فرایندها چه در حضور کاتالیزور و چه بدون حضور کاتالیزور از طریق حدواسط رادیکالی پیش می روند. به این ترتیب که مولکول O_2 با یون فلزی و واکنشگر آلی پراکسید تولید مي كند. بنابراین یون فلزی به عنوان آغازگر این واکنش نقش داشته و به تولید رادیکال و شروع زنجیر واکنش کمک می کند و لذا منجر به تجزیه هیدروپراکسیدهای آلی می گردد.

توانایی یونهای فلزی مختلف در کاتالیز کردن انتخابی فرایندهای اکسایش متفاوت است و امروز تلاش بسیاری از محققان در یافتن کاتالیزورهای مناسب برای این قبیل واکنشها می باشد.

۱-۵- اکسایش الکلها توسط کاتالیزورهای همگن

اکسایش الکلها به آلدئیدها و کتونها از جمله واکنشهای حیاتی در شیمی سنتز مواد آلی محسوب می شود و آنچه در این واکنشها دارای اهمیت است، بدست آوردن انتخاب پذیری بالا تحت شرایط ملایم ، خارج ساختن آسان محصول از محیط واکنش و قیمت پایین سیستم کاتالیزوری می باشد . هدف اکثر محققین شیمی مشخص ساختن مکانیسم این واکنشها و همچنین فاکتور های موثر بر سرعت واکنش می باشد و برای این کار در صدد یافتن بهترین ومناسب ترین سیستمهای کاتالیزوری هستند . کاتالیزورهایی که اغلب مورد استفاده قرار می گیرند باید از نظر قیمت و نیز از نظر سازگاري با محیط زیست مناسب باشند .

در یك تحقیق که در آن الکلهای نوع اول و دوم را با استفاده از کمپلکسهای سیس- دی اکسو مولیبدن (۶+) در حضور سولفوکسیدها یا N- اکسیدها به عنوان کاتالیزور اکسید شده اند ، در این سیستم کاتالیزوريDMSO اکسیدکننده نسبتا ارزانی است اما در این واکنش DMS (دی متیل سولفید) نیز به عنوان یک محصول نا خواسته در مقیاس بالا تولید می شود ، بنابر این اکسید کننده مناسبی نیست. برای رفع این مشکل آنها از سیستم ناهمگن مولیبدن- مس استفاده کردند که اکسایش در حضور مولکول اکسیژن انجام می دهد . در اینجا اکسیژن به جای $R_2S=O$ جایگزین میشود و حلال به کار رفته تولوئن است[37].

کاتالیزور مولیبدن به کار رفته در اینجا $MoO_2(acac)$ می باشد . آنها لیگاندهای مختلفی نظیر الکوکسیدها ، کلریدها ، دی تیوکاربامات‌ها و غیره را با مولیبدن به کار بردند و بهترین نتایج را در حضورacac بدست آوردند و به این نتیجه رسیدند که ماهیت لیگاند اطراف مولیبدن نیز در راندمان واکنش پذیری موثر است.اما با بکار بردن نمکهای مختلف از

مس در نتیجه تغییری حاصل نگشت،اما روی هم رفته در بین فلزات واسطه مس بهترین جواب را داد.

فصل دوم : بخش تجربی

۲ -۱- مواد و معرفهاي مورد استفاده

الكلها ، از شركت هاي Fluka و Merck , تهيه ومورد استفاده قرارگرفت. معرف ها ومواد ديگر با خلوص بالا يا درجه خلوص تجزيه اي ازشركت هاي Fluka، Merck و Aldrich تهيه ومورد استفاده قرار گرفتند .

سيليكاژل از نوع ۶۰ با دانه بندي μ۷۰-۲۳۰ براي كروماتوگرافي ستوني و سيليكاژل HP254 از شركت Merck تهيه و جهت كروماتوگرافي لايه نازك (TLC) استفاده گرديد . محصولات حاصل توسط اين دو روش جداسازي وخالص سازي شدند .

۲-۲-دستگاه هاي مورد استفاده

۲-۲-۱-دستگاه طيف سنج روزنانس مغناطيسى هسته NMR

طيف هاي پروتون NMR توسط دستگاه ۳۰۰ مگا هرتز مدل Avance ازشركت بروكر ثبت شدند .كلروفرم دوتره($CDCl_3$) به عنوان حلال وتترامتيل سيلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلي مورد استفاده قرارگرفت.

۲-۲-۲-دستگاه كروماتوگراف گازي(GC)

محصولات به وسيله مقايسه زمان بازداري آنها با نمونه هاي خالص، شناسايي ومقدار آنها تعيين شد . آزمايشات GC، دستگاه كروماتوگراف گازي مدل 16-A ساخت شركت Shimadzu با دتكتور FID و ستون DC-200 Silicon انجام شدند . نتايج حاصل با استفاده ازيك كروماتوپك 4A ثبت و انتگرال گيري شدند .

۲-۲-۳-طيف سنجي مادون قرمز(IR)

کليه طيف هاي IRتوسط دستگاه طيف سنج مادون قرمز از شرکت شيمادزو مدل ۴۷۰ با استفاده از قرص پتاسيم بروميد (KBr) خشك گرفته شدند.

۲-۲-۴-طيف سنج فرابنفش-مرئي(UV-Vis)

کليه طيف هاي فرابنفش _ مرئي توسط دستگاه UV-Vis ، شيمادزو مدل ۱۶۰ ثبت شدند.

۲-۳-تهيه مواد اوليه: ليگاند شيف باز و کاتاليزور

۲-۳-۱-سنتز و خالص سازي ۵-(کلرومتيل)-۲-هيدروکسي بنزآلدئيد

مقدار ۹/۱۵ گرم (۰/۰۷۵ مول) از ساليسيل آلدهيد و ۵ گرم از پارافرمالدئيد در ۵۰ ميلي ليتر ازکلريدريك اسيد غليظ در يك بالن ۱۰۰ميلي ليتري به مدت ۴۸ ساعت در درجه حرارت اتاق به هم زده شد. پس از صاف كردن مخلوط واكنش، رسوب حاصله را با محلول ۵ درصد بي كربنات سديم و سپس با آب تا خنثي شدن شستشو داده مي شود وتحت خلأ خشك مي گردد. رسوب حاصله، با استفاده از بنزن و پتروليوم اتر خالص سازي شد [۳۸].

IR(KBr) : 2954, 2910, 1650, 1610, 1430, 1260, 1230, 1160, 771, 690 cm^{-1}

۲-۳-۲-سنتز ۲-هیدروکسي ۵- (تري فنیل فسفونیوم) بنزآلدئیدکلراید

مخلوطي از ۰/۰۷ مول از ۵-کلرومتیل ۲- هیدروکسي بنزآلدئید و ۱۸/۳۴گرم (۰/۰۷ مول) تري فنیل فسفین در۱۵۰ میلي لیتر بنزن در یك بالن ۲۵۰ میلي لیتري به مدت ۳ ساعت رفلاکس شد. پس از سرد شدن تا دماي اتاق، صاف و روي صافي با اتر شستشو داده شد و رسوب سفید رنگ حاصل تحت خلأ خشك گردید [۳۸].

IR(KBr) : 3050, 2989, 2860, 1640, 1430, 1321, 1110, 737, 689, 504 cm^{-1} m.p. 209-210 ºC

۲-۳-۳-سنتز لیگاند N و N´ - بیس {۵-[(تري فنیل فسفونیم متیل)] سالیسیلیدین} -۱و۲ اتیلن دي آمین کلراید

مقدار ۴ میلي مول از آلدئید سنتز شده در روش (۲-۳-۲) در۲۰ میلي لیتر اتانول در یك بالن ۵۰ میلي لیتري حل کرده و تا نقطه جوش حرارت داده وسپس مقدار ۲ میلي مول (۰/۱۲گرم) اتیلن دي آمین به آن اضافه کرده ومحصول زرد رنگ را به مدت زمان ۲ ساعت رفلاکس وپس از سرد شدن تا دماي محیط، حلال واکنش را تبخیر نموده و باقي مانده را در۸ میلي لیتر دي کلرومتان و ۶ میلي لیتر اتیل استات حل کرده و اجازه داده مي شود تا عمل تبخیر به آرامي و در درجه حرارت اتاق صورت گیرد. محصول جامد به دست آمده را صاف کرده و با اتیل استات و در اتیل اتر شستشو داده ورسوب زرد رنگ تحت خلأ خشك شد [۳۹].

IR(KBr) : 1628(C=N) cm^{-1} m.p.191-193 ºC UV-Vis ,λ $_{max}$(nm) :323, 260, 250

ligand m.p. (191-193); δ_H ($CDCl_3$) 3.78 (4H, s, CH_2N), 5.31 (4H, d, CH_2P), 6.59 (2H, d, Ar), 6.9 (2H, d, Ar), 7.13 (1H, s, Ar), 7.59-7.78 (30H, m, Ph), 8.09 (2H, s, CH=N).

۲ -۳-۴-سنتزوخالص سازي كمپلكسN وˊN -بيس { ۵-[(تري فنيل فسفونيم متيل)] ساليسيليدين} -۱و۲ اتيلن دي آمين كلرايد منگنز(III) استات [Ru(salen)Cl]

در يك بالن ۵۰ ميلي ليتري, مقدار يك ميلي مول از ليگاند سنتز شده در روش ۲-۳-۳ در۲۰ ميلي ليتر اتانول حل كرده ومحلول حاصل را تا نقطه جوش حرارت داده و سپس مقدار ۱ ميلي مول روتنيم (III) كلريد سه آبه به آن اضافه كرده ومحصول قهوه اي رنگ را به مدت زمان ۲ ساعت رفلاكس وپس از سرد شدن تا دماي محيط، حلال واكنش را تبخير نموده و باقي مانده را در ۱۰ ميلي ليتر دي كلرومتان و۵ ميلي ليتر اتيل استات حل كرده واجازه داده مي شود تا عمل تبخير بآرامي و دردرجه حرارت اتاق صورت گيرد. محصول جامد قهوه اي رنگ بدست آمده را صاف كرده وسپس با اتيل استات و دي اتيل اتر شستشو داده شد و در خلأ خشك گرديد. عمل خالص سازي توسط حلال هاي دي كلرومتان واتيل استات انجام شد. طيفIR كمپلكس درشكل (۲-۲) آمده است. اين كمپلكس براحتي در داخل آب حل مي شود.

IR, v/$cm^{-1}$$_{Ligand:}$ 3050 (m), 2900 (m),2785 (m), 1627 (vs), 1582 (s), 1560 (sh), 1540 (w) ,

1520(w), 1485 (s), 1433 (s), 1400 (w), 1360 (sh), 1340 (w), 1320 (w), 1285(m), 1260(sh), 1220 (w), 1160 (m), 1104 (s), 1040 (m), 1020 (sh), 990 (m), 895 (w), 860 (sh), 830 (m), 810(w), 744 (s), 715 (m), 689 (s), 590 (m), 530 (m), 500(s), 480 (m), 440 (w).

$\nu/cm^{-1}_{complex}$: 3396 (s), 3045 (m), 3053 (m), 2910 (m), 2855 (m), 1623 (vs), 1585 (s), 1560 (s), 1525 (s), 1466 (s), 1435 (s), 1385 (s), 1320 (m), 1295 (s), 1105 (s), 1040 (m), 890 (m), 830 (m), 815 (s), 745(s), 730 (s), 690 (s), 680(sh), 625 (w), 590 (w), 508 (s), 490 (m), 465 (m).

UV-Vis ,λ_{max}(nm) : 619, 311, 245.

۲-۴-سیستم کاتالیستی بازشیف محلول در آب [Ru(salen)Cl] در اکسایش الکلها

۲-۴-۱- بررسي اثر و انتخاب حلال مناسب در اکسایش بنزیل الکل توسطNMO در حضور کاتالیست Ru(salen)Cl محلول در آب

براي بررسي اثر حلال هفت واكنش موازي و مشابه براي بنزيل الكل انجام شد؛ بدين ترتيب كه در هر بالن ته گرد ۵۰ ميلي ليتري، ۰/۵ ميلي مول بنزيل الكل، ۶۰ ميلي گرم (۰/۰۵۳ ميلي مول)كاتاليست، ۵ ميلي ليتر حلال (استو نيتريل، استون، متانول، اتانول، دي كلرومتان، كلروفرم ، تترا كلريد كربن)، هم مخلوط شد. سپس, ۱ ميلي مول N- متيل مورفولين N- اكسيد (NMO) به هر كدام از واكنش ها اضافه گرديد مخلوط هاي فوق توسط همزن مغناطيسي در دماي اتاق وفشار اتمسفر در مدت زمان يكسان به هم زده شدند. پيشرفت واكنش ها توسطGCدنبال شد. نتايج درجدول۳-1 آورده شده است.

۲-۴-۲- بررسي مقدار كاتاليست در اكسايش بنزيل الكل توسط NMO در حضوركاتاليست [Ru(salen)]Cl

در اين بررسي, مقدار كاتاليست در واكنش اكسايش بنزيل الكل با استفاده از مقادير مختلف كاتاليزور بررسي شد. در اين قسمت، شش سيستم طراحي شد. سيستم اول در غياب كاتاليست انجام شد و در سيستم هاي بعدي، مقدار۵۵ ميلي گرم (۱ ميلي مول) بنزيل الكل، ۵ ميلي ليتر دي كلرومتان ومقادير مختلفي از كاتاليست با هم مخلوط شد. سپس، ۱ ميلي مول N - متيل مورفولين N- اكسيد به هر كدام از واكنش ها اضافه گرديد و مخلوطهاي فوق توسط همزن مغناطيسي در دماي اتاق وفشار اتمسفر در مدت زمان يكسان

به هم زده شدند. پیشرفت واکنش ها توسطGC دنبال شد.نتایج در جدول ۳-۲ آمده است.

۲-۴-۳- روش کار عمومي براي اکسايش الكلها توسطNMO در حضور [Ru(salen)]Cl محلول در آب

در يك بالن ته گرد ۲۵ ميلي ليتري، ۰/۵ ميلي مول از الكل، ۵ ميلي ليتر دي كلرو متان، ۶۰ ميلي گرم (۰/۰۵۳ ميلي مول) كاتاليست با هم مخلوط شد. سپس ۱ ميلي مول N -متيل مورفولين N-اكسيد به مخلوط فوق اضافه گرديد ومخلوط توسط همزن مغناطيسي در دماي اتاق و فشار اتمسفر به هم زده شد. پيشرفت واكنش توسطGC دنبال گرديد. نتايج در جدول۳-۳ آمده است.

پس از اتمام واكنش، مواد اوليه باقيمانده و محصول سه بار و هر بار توسط ۱۰ ميلي ليتر دي كلرومتان استخراج و حلال توسط تبخير كننده دوار تبخيرگرديد. محصولات توسط صفحات كروماتوگرافي PTLC (سيليكاژل) جداسازي و توسطGC شناسايي شدند.

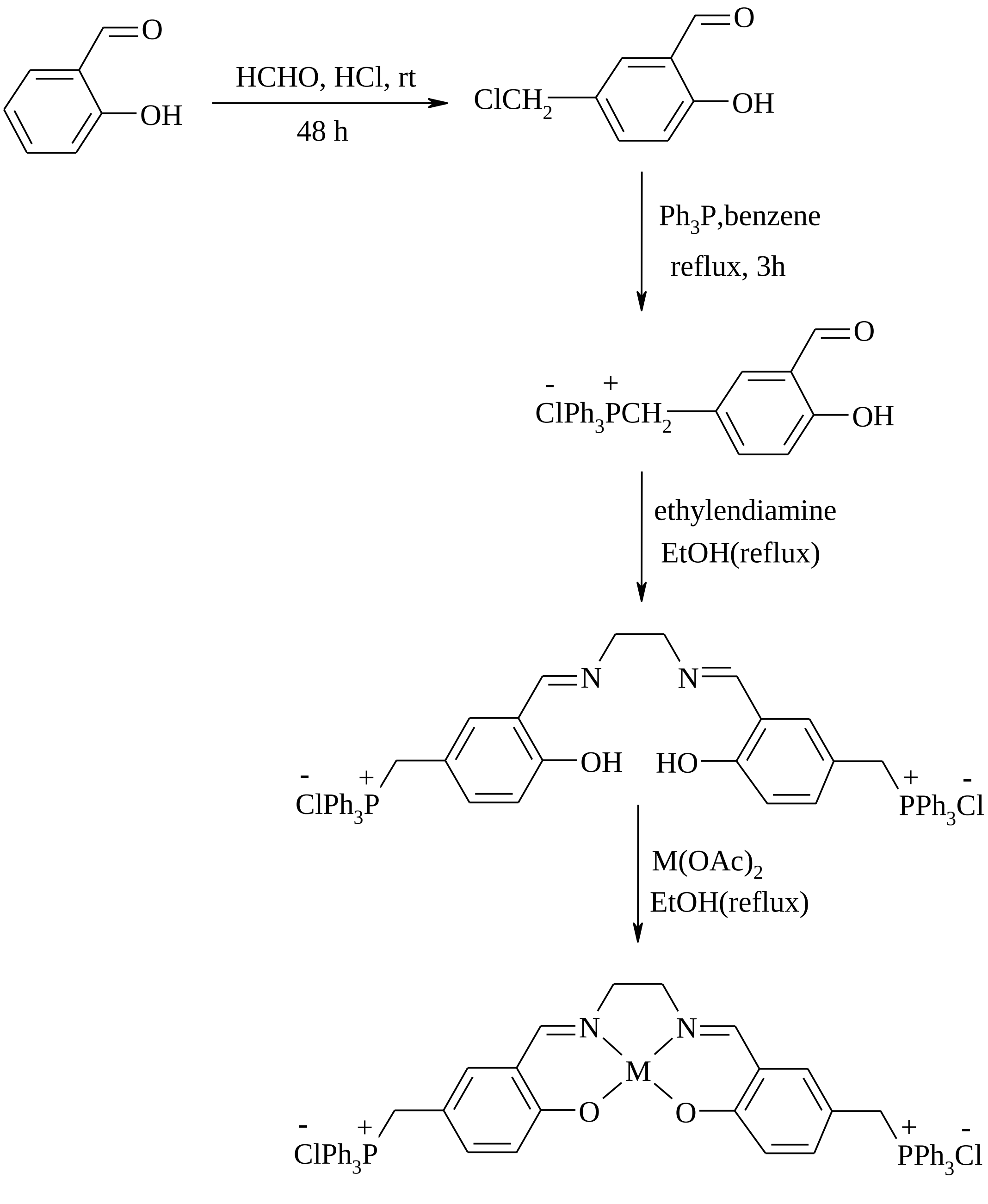
۲-۴-۴-روش کار براي اکسايش ۲و۴و۶تری کلرو فنل(TCP) توسطH_2O_2 در حضور کاتالیست [Ru(salen)]Cl محلول در آب

در یک بالون ۱۰ میلی لیتری به مخلوطی از ۷×۱۰^{-۳} مولار از ۲و۴و۶ تری کلرو فنل و ۸×۱۰^{-۴} مولار از کاتالیست مقدار ۷×۱۰^{-۲} آب اکسیژنه ۳۰ درصد در حضور بافر فسفاتی در حلال استو نیتریل (دو میلی لیتر) اضافه

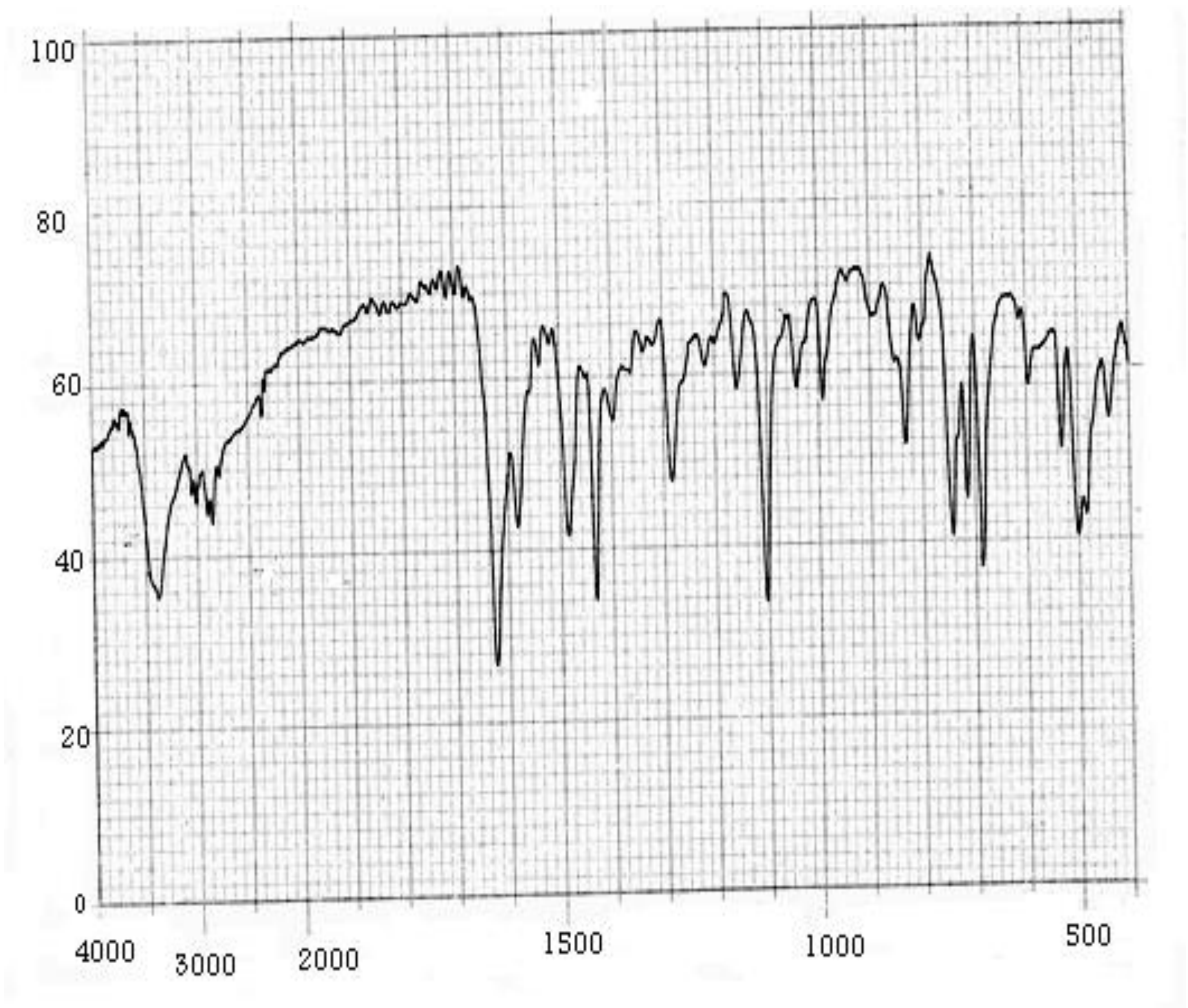
گرديد. مخلوط توسط همزن مغناطيسي در دماي اتاق و فشار اتمسفر به مدت يک ساعت به هم زده شد. پس از اتمام واکنش، مواد اوليه باقيمانده و محصول سه بار و هر بار توسط ۱۰ ميلي ليتر دي کلرومتان استخراج و حلال توسط تبخير کننده دوار تبخيرگرديد. محصولات توسط صفحات کروماتوگرافي PTLC (سيليکاژل) جداسازي و توسطGCشناسايي شدند.

۲-۵- بررسي تشکيل حد واسط متالوکسن به روش UV-Vis

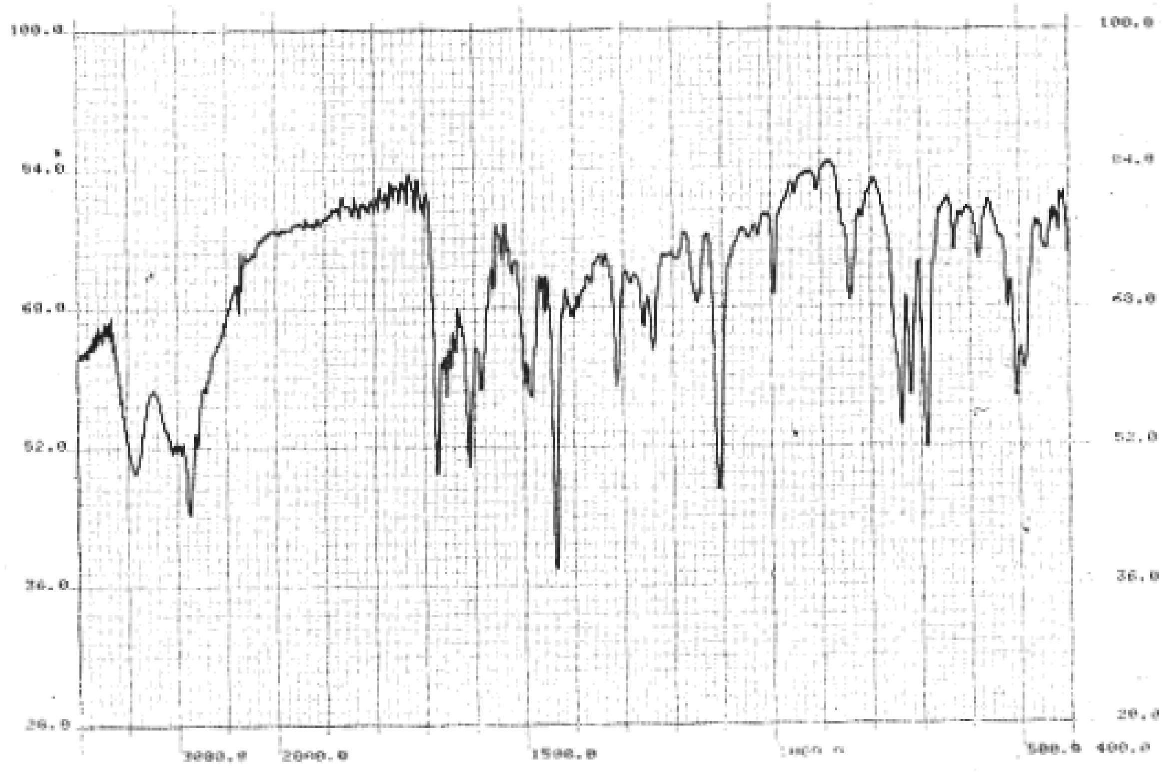
براي تشخيص حد واسط متالوکسن از طيف سنجي ماوراء بنفش- مرئي استفاده مي شود. بدين ترتيب که طيف UV-Vis کمپلکس[Ru(salen)]Cl از ۶۰۰ تا ۳۵۰ نانومتر گرفته شد. سپس, به نمونه N – متيل مورفولين (NMO) اضافه شد و مجددا طيف UV-Vis آن از ۶۰۰ تا ۳۵۰ نانومتر ثبت شد. در ناحيه حدودا ۳۹۰ نانومتر پيك پهني ظاهر مي شود که حد واسط متالوکسن (کاتاليست منتقل شده به اکسيژن) را تأئيد مي کند. طيف مربوط در شکل۲-۴ آمده است.



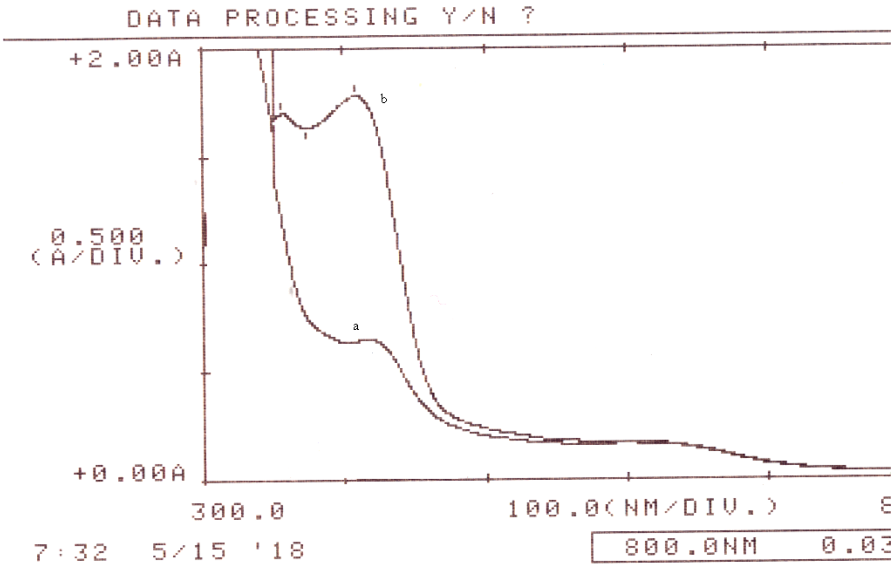
شکل ۲-۱- مراحل سنتز کمپلکس Ru(salen)Cl محلول در آب



شكل ۲-۲- طيف IR- ليگاند N و N´ - بيس { ۵-[(تري فنيل فسفونيم متيل)] ساليسيليدين} -۱و۲ اتيلن دي آمين كلرايد


100.0
84.0
68.0
52.0
36.0
20.0
3000.0
2000.0
1500.0
500.0
400.0

شکل ۲-۳- طیف IR- کمپلکس Ru(salen)Cl محلول در آب



شکل ۲-۴-طیف UV-Vis (a کمپلکس Ru(salen)Cl (b حدواسط متالوکسن کمپلکس Ru(salen)Cl با اضافه کردن (NMO)درحلال دي کلرو متان

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

بازهاي شيف در اكسيداسيون تركيبات مختلف شبيه به سيتوكروم P-450 عمل مي كنند. به همين دليل اين زمينه تحقيقاتي در سال هاي اخير توسعه فراواني داشته است. درده گذشته تعدادي سيستم هاي شبه حياتي با كارآيي بالا براي اپوكسيداسيون آلكن ها و هيدروكسيله كردن آلكان ها

طراحي شده است که از پورفيرين هاي منگنز و آهن به عنوان کاتاليزور و اکسيژن دهنده هاي مختلف مانند IO_4^-, ROOH, H_2O_2, ClO^- PhIO, استفاده مي کنند. کارآيي بسيار بالاي بعضي از اين سيستم ها باعث شده که در زمينه اکسيداسيون ترکيبات آلي کاربرد فراواني داشته باشند. اخيرا کمپلکس هاي فلزات واسطه تك هسته اي و دوهسته اي با ليگاندهاي غيرپورفيريني سنتز شده که به عنوان کاتاليزور به کار مي روند.

استفاده از کمپلکس هاي باز شيف مانند کمپلکس هايفلزي با ليگاندهاي مختلف به عنوان کاتاليزور در واکنشهاي اکسيداسيون هيدروکربن ها با اکسيژن دهنده هاي مختلف بيشتر مورد توجه قرار گرفته است. کوچي[1] و همکارانش اپوکسيداسيون آلکن ها با اکسيد کننده يدوسيل بنزن در حضور کاتاليزورهاي باز شيف موليبدن را توسعه داده اند. کمپلکس باز شيف کروم مي تواند آلکن ها را با يدوسيل بنزن اپوکسيده کند. اين کمپلکس ها اکسيداسيون آلکن ها و سولفيدها با PhIO را نيز کاتاليز مي کنند.کمپلکس هاي باز شيف نيکل و کبالت نيز براي کاتاليز کردن واکنش هاي اپوکسيداسيون آلکن ها به کار مي روند. اگرچه پورفيرين هاي نيکل در واکنش هاي اپوکسيداسيون آلکن ها با اکسيد کننده NaOCl کاملا غير فعال مي باشند ولي کمپلکس هاي باز شيف نيکل به عنوان کاتاليزور استفاده مي شوند. کمپلکس هاي باز شيف نيکل در واکنش کلرداركردن آلکان ها در محلول بازي با استفاده از سديم هيپوکلريت راندمان از ۱۰ تا ۳۳درصد دارند. کمپلکس هاي باز شيف نيکل واکنش اپوکسيداسيون آلکن ها با اکسيژن و آلدئيدها را کاتاليز مي کنند. اپوکسيداسيون آلکن ها با آلکيل هيدروپراکسيدها در حضور کمپلکس باز شيف موليبدن و ايميدازول يا پيريدين کاتاليز مي شود.

---

[1]. Kochi

کمپلکس هاي شيف باز با ليگاندهاي سالن و سالوفن به عنوان کاتاليزور و معرف در واکنش هاي زيادي از جمله اکسايش الکن ها، اکسايش آمين ها، دکربوکسيله کردن کربوکسيليك اسيدها، واکنش هاي ديلز آلدر، به عنوان پروب هاي DNA، و مدل هايي براي آنزيم سوپراکسيد ديسموتاز به کارگرفته شده اند. تهيه آسان و قيمت پايين مواد اوليه آنها و همچنين فعاليت بالاي آنها سبب شده است تا اين دسته ازکمپلکس ها بسيار مورد توجه قرار گيرند.

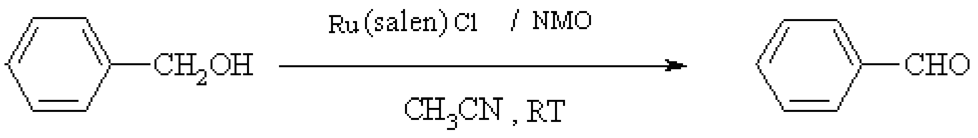
سيستم کاتاليزوري باز شيف [Mn(salophen)] با اکسيد کننده سديم پريدات توسط تنگستاني نژاد و همکارانش جهت اپوکسيداسيون ترکيبات آلکن و هيدروکسيله کردن آلکان ها طراحي شده است.

سيستم کاتاليزوري متالوپورفيرين ها با اکسيد کننده سديم پريدات نيز توسط همين گروه جهت اکسيداسيون آلکان ها، آلکن ها، آمين ها، الکل ها و هيدرازين ها طراحي شده است.

به هرحال سيستم هاي کاتاليستی باز شيف که محلول درآب باشند کمتر گزارش شده اند لذا با توجه به اهميت اين ترکيبات ازکمپلکس هموژن محلول درآب سالن روتنيم که در موقعيتهاي ۵ و ´۵ حاوي استخلاف متيل (تري متيل فسفونيوم کلرايد) است به عنوان کاتاليست در اکسايش الکلها استفاده شد و پارامترهاي مختلفي ازجمله بررسي انواع ليگاندهاي محوري، حلال و اثر اکسيژن دهنده هاي مختلف مورد بررسي قرارگرفت.

۳-۱- بررسي فعاليت کاتاليزوري کاتاليزور Ru(salen) Cl محلول درآب

کاتالیست محلول درآب ابتدا براساس شکل (۱-2) سنتز شد و در بررسي واکنش‌هاي اکسایش الکل‌ها توسط کاتالیزور [Ru(salen)]Cl، بنزیل الکل بعنوان الکل مبنا انتخاب شد و اثرات عواملي نظیر حلال، مقدار کاتالیزور و نوع اکسیدانت مورد بررسي قرار گرفت که نتایج حاصل در زیر بررسي مي‌شوند:



۳-۱-۱- اثر حلال

نتایج جدول ۳-۱ نشاندهنده‌ی این است که واکنش اکسایش بنزیل الکل در حضور [Ru(salen)]Cl و NMO (N-متیل مورفولین N-اکسید) در حلال‌هاي استونیتریل، استون، متانول، اتانول، دي کلرومتان پیشرفتي ندارد در صورتیکه در حلال‌هاي کلروفرم و تتراکلریدکربن با بازده مناسبي پیش مي‌رود. مناسبترین حلال در این واکنش‌ها حلال استونیتریل است که بالاترین راندمان اکسایش را نشان مي‌دهد.

جدول ۳-۱- بررسي اثر نوع حلال در اکسایش بنزیل الکل در حضور [Ru(salen)]Cl و اکسیدانت NMO

ردیف	حلال	راندمان بعد از ۳ ساعت

۱	استونیتریل	91
۲	استن	43
۳	متانول	71
۴	اتانول	73
۵	دي کلرومتان	54
۶	کلروفرم	42
۷	تتراکلریدکربن	26

a) بازده ها توسط GLC و بر اساس بنزیل الکل است.

۳-۱-۲- اثر مقدار کاتالیزور

نتایج جدول ۳-2 نشان می دهد که با افزایش میزان کاتالیزور، فعالیت کاتالیزوري افزایش میيابد که در بررسي اکسایش الکل ها مقدار ۰/۰۵۳ میلی مول از کاتالیزور [Ru(salen)]Cl تحت شرایط بهینه مورد استفاده قرار گرفت.

جدول۳-۲- بررسی اثر مقدارکاتالیزور در اکسایش بنزیل الکل توسط کاتالیزور [Ru(salen)]Cl [a]

راندمان %[a]	مقدار کاتالیزور (میلی مول)
۰	۰
۱۸	۰/۰۰۹
۳۱	۰/۰۱۳
۷۵	۰/۰۴۵۰

۰/۰ ۵۳	۹۱
۰/۰ ۶۵	۹۱

a : راندمان ها توسط GLC تعیین گردید.

۳-۱-۳- اثر اکسیژن دهنده های مختلف

واکنش اکسایش بنزیل الکل درحضورکاتالیزور [Ru(salen)]Cl بدون اکسیژن دهنده و در حضور اکسیژن دهنده هاي مختلف انجام شد. نتایج حاصل نشان مي دهدکه بدون حضور اکسیژن دهنده واکنش هیچ پیشرفتي ندارد. درحضوراکسیدان هاي مختلف (Oxone، $NaIO_4$ و H_2O_2) بازده هاي بین ۱۶ تا ۹۱ حاصل مي شود. بنابراین، با توجه به بازده بالا و فعال تر بودن NMO ، این اکسیژن دهنده براي انجام واکنش اکسایش الکل ها انتخاب شد.

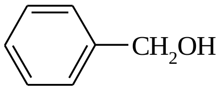
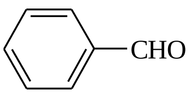
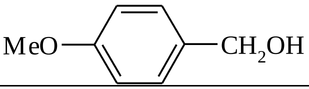
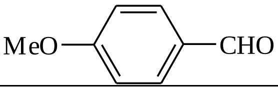
۳-۱-۴- اکسایش الکل ها توسط NMO درحضورکاتالیزور [Ru(salen)]Cl

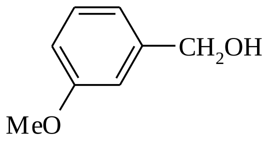
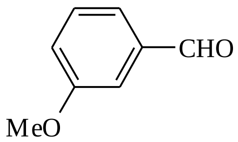
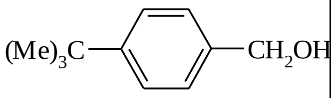
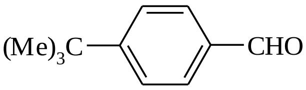
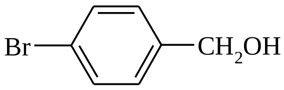
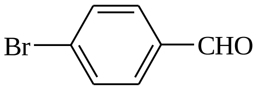
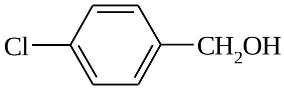
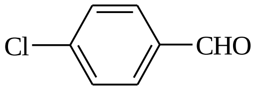
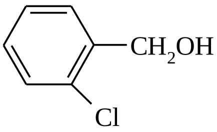
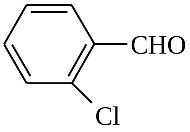
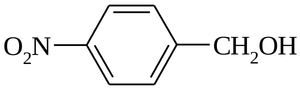
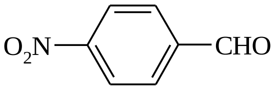
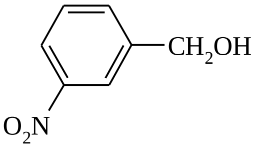
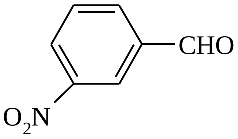
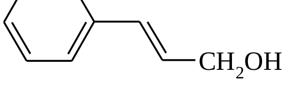
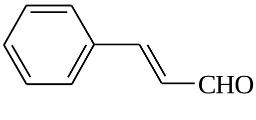
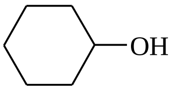
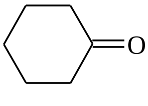
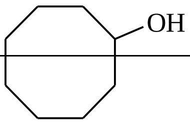
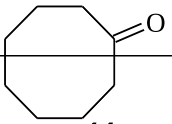
دراین سیستم، ازاکسیژن دهنده NMO وکاتالیزور [Ru(salen)]Cl محلول در آب طبق روش کارشرح داده شده در بخش۲-۴-۳ استفاده گردید و نتایج حاصل از آن درجدول۳-۳ آمده است.

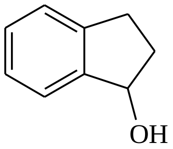
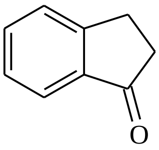
بررسي نتایج این جدول نشان مي دهدکه این کاتالیزور دراکسایش الکل ها ی نوع اول و دوم فعالیت مناسبي دارد. درمقایسه با سیستم هاي قبلی در زمینه ي اکسایش الکل ها این سیستم کاتالیزوری انجام واکنش ها را در شرایط ملایم دماي اتاق و فشار یك اتمسفر انجام میدهد. دراین سیستم، بنزیل الکل ۹۱ درصد به بنزآلدئید تبدیل مي شود. وجود

گروههای الکترون دهنده بر روی الکلها باعث افزایش در راندمان واکنش می گردد. این کاتالیزور همچنین باعث اکسایش سینامیل الکل با درصد تبدیل۹۲ به سینامالدئید می گردد. در نهایت کارآیي این سیستم کاتالیزوري در مقایسه با سیستمهاي دیگر بالا است.

جدول۳-۳- اکسایش انواع الکلها توسط کاتالیست محلول در آب [Ru(salen)]Cl

ردیف	الکل	محصول	راندمان(%)[a]	زمان(h)
1			91	3
2			۹۸	3

3			۹۵	3
4			۱۰۰	3
5			۹۷	3
6			۹۸	3
7			۹۲	3/5
8			۸۱	۴
9			۷۲	۴
10			۹۳	۴
11			۷۳	5
				

12			۶۶	5
13			۷۱	5/5

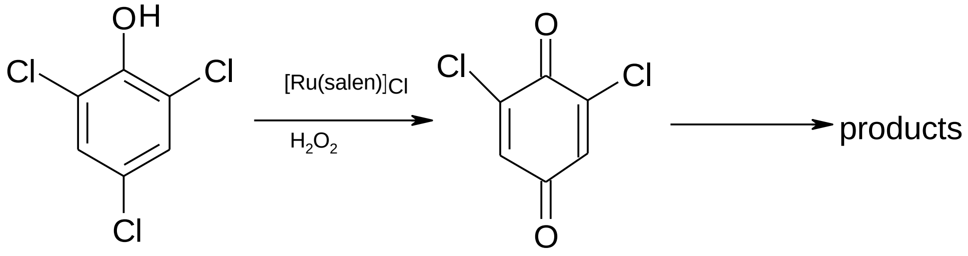
a)بازده ها توسط GLC

۳-۱-۵- اکسایش ۲و۴و۶ تری کلرو فنل (TCP) توسط H_2O_2 در حضور کاتالیست [Ru(salen)]Cl محلول در آب

کلرید فنل ها (کلرو فنل ها)در نتیجه فاضلاب های صنعتی ، سوزاندن زباله ها ، مصرف بی رویه آفت کش ها و گندزدایی آب با کلر در محیط زیست مطرح شدند .کلرو فنل ها نیز ممکن است در نتیجه اکسیداسیون جزئی ترکیبات آروماتیک که به طور طبیعی در آب توسط کلر رخ می دهد ، در محیط زیست تشکیل شوند . کلرو فنل ها سمی و زیست تخریب ناپذیر، در سطح اجزائ جانوری متراکم می شوند و در زنجیره کامل غذایی تاثیر می گذارند ، و لذا بکارگیری فرایند های اکسایش پیشرفته برای تخریب کلروفنل ها تقویت می شود .بازده فرایند های اکسایش پیشرفته برای هر گونه ثابت است و باید قبل از بکارگیری ،تعیین شود. برخی کلرو فنل ها توسط آژانس حفاظت از محیط زیست امریکا اولویت بندی شدند و یکی از آنها ۲و۴-۶ تری کلرو فنل است. ۲و۴-۶ تری کلرو فنل محصول هم خمیر کاغذ وهم کاغذ های صافی صنعتی بوده و در محیط زیست از طریق تخریب علف کش های مانند لیندان و هگزاکلرو بنزن تشکیل می گردد.

۲و۴و۶ تری کلرو فنل از فاضلاب های صنایعی مانند چوب و کاغذ، سم های کشاورزی و .... وارد محیط شده و با نشت به آبهای زیر زمینی و یا با شسته شدن خاک های آلوده، باعث آلودگی منابع آب میشوند.بنابر این تخریب آنها امروزه مورد توجه قرار گرفته است[40].

در بررسي واکنش اکسايش۲و۴-۶ تری کلرو فنل توسط کاتالیزور [Ru(salen)]Cl، اثرات عوامل‌ي نظير حلال، مقدار کاتالیزور و نوع اکسیدانت مورد بررسي قرار گرفت که نتایج حاصل نشان داد که اکسایش در حضور H_2O_2 به عنوان اکسیدانت و حلال استونیتریل در مدت زمان یکساعت به طور کامل صورت می گیرد و ۲و۶ – دی کلرو بنزو کینون به عنوان محصول در ابتدای واکنش و محصولات بی ضرر مانند فرمیک اسید و اکسالیک اسید در انتهای واکنش اکسایش بدست می آید. بنابراین فرایند اکسیداسیون با تولید رادیکال هیدروکسیل به عنوان اکسید کننده قوی برای تجزیه کامل کلرو فنلها بکار میرود. و این سیستم کاتالیزوری کارایی خوبی جهت حذف آلاینده های محیطی را دارد.



نتیجه گيري:

سیستم هاي معرفي شده براي اکسيداسيون ترکيبات آلي به عنوان مدل هاي شبه حياتي سيتوکروم P-450 مربوط به آنزيم مونو اکسيژناز مي باشد. نتایج حاصل از بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیست همگن را در اکسایش الکل ها را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- مناسب ترین حلال برای اکسایش الکل ها در حضور کاتالیست‌های همگن سالن روتنیم دار, حلال استونیتریل است.

۲- مناسب ترین اکسیژن دهنده برای اکسایش الکل ها در حضور کاتالیست همگن سالن و سالن روتنیم دار ، اکسیژن دهنده N- متیل مورفولین N-اکسید است.

۳-کارآیي این سیستم براي اکسیداسیون الکلها بالا مي باشد.

۴ - تهیه کاتالیزور Ru(salen)Cl محلول در آب و آسان است.

۵- انجام واکنش ها در شرایط ملایم دماي اتاق و فشار یك اتمسفر صورت مي گیرد.

۶ - استخلاف هاي حجیم قرار گرفته بر روي لیگاند سالن

در مقایسه با لیگاند سالن بدون استخلاف باعث پایداري کمپلکس و افزایش در فعالیت کاتالیستي مي گردد.

۷-کارآیي این سیستم براي اکسایش۲و۴-۶ تری کلرو فنل بالا مي باشد.

منابع و ماخذ:

1) Wolform, M. L.; Mcfadden, G. H.; Chaney, A. *J. Org. Chem*., **1960**, 25, 1079.

2) Schneck, G. H.; Santiago, M. *Anal. Chem*., **1967**, 39, 1795.

3) Mckillop, A.; Young, D. W.; Rudolf, P. H.; Edwards, M. *J. Org. Chem*., **1978**, 43,3773.

4) Olah, G. A.;Wang, Q.; Xing-Ya, L.; Surya Prakash, G. K. *Synthesis***, 1993**, 207.

5) Tamura, R.; Kamimura, A.; Ono, N. *Synthesis*, **1991**, 423.

6) Suda, K.; Umehara, T.; Hino, F. *Chem. Pharm. Bull*., **1990**, 38, 839.

7) Suda, K.; Sashima, M.; Izutsu, M.; Hino, F. *J. Chem. Soc. Chem. Commun*., **1994**, 949.

8) Martinez, L. E.; Leighton, J. L.; Carsten, D. H.; Jacobsen, E. N. *J.Am. Chem. Soc.,* **1995**, 117, 5897.

9) Takanami, T.; Hirabe, R.; Ueno, M.; Hino, F.; Suda, K. *Chem. Let*., **1996**, 1031.

10) Jacobsen, E. N.; Kakiuchi, F.; Konsler, R. G.; Larrow, J. F.; Tolunga, M. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 773.

11) Zhang, W.; Jacobsen, E. N. *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 2296.

12) Pietikainen, P. *Tetrahedron Lett.,* **1994**, 35,941.

13) Yamada, T.; Imagawa, K.; Nagata, T.; Mukiyama, T. *Chem. Lett.*, **1992**, 2231.

14) Palucki, M.; Pospisil, P. Y.; Zhang, W.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 9333.

15) Palucki, M.; McCormick, G. J.; Jacobsen, E. N. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36,5457.

16) Tsumaki, T. Bull. *Chem. Rev.* **1992**, 119, 89.

17) Bhowon, M. G.; Lee Kam Wah, H.; Narain, R. *Tetrahedron*, **1998**, 18, 341.

18) De, B. B.; Lohray, B. B.; Siraram, S.; Dhal, P. K. *Tetrahedron: Asymmetry*, **1995**, 6, 2105.

19) Imagawa, K.; Nagata, T.; Yamada, T.; Mukaiyama, T. *Chem Lett.*, **1994**, 527.

20) Mukaiyama, T.; Yamada, T.; Nagata, T.; Imagawa, K. *Chem. Lett.*,**1993**, 327.

21) a)Pietikainen, P. Tetrahedron Lett., 1994, 941;b) Irie, R.; Hosoya, N.; Katsuki, T. *Syn Lett*, **1994**, 955.

22) Hashihagata, T.; Ito, Y.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 53, 9541.

23) Choudary, B. M.; Kantam, M. L.; Bharathi, B.; Reddy, Ch.; Reddy, V. *Journal of Molecular Catalysis A*:, **2001**, 168, 69.

24) Punniyamurthy, T.; Miyafuji, A.; Katsuki, T. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 8295.

25) Hagemeyer, A.; Jandeleit, B.; Liu, Y.; Poojary, D. M.; Turner, H. W.; Volpe Jr, A. F.; Weinberg, W. H. *Applied Catalysis A*:, **2001**, 221, 23.

26) Martinez, L. E.; Leighton, J. L.; Carsten, D. H.; Jacobsen, E. N. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 5897.

27) Komiya, N.; Noji, S.; Murahashi, S. I. *Tetrahedron Lett.*, **1998**, 39, 7921.

28) Habibi, M. H.; Tangestaninejad, SH.; Mirkhani, V. *Asian Chemistry Letters*., **1998**, 2, 107.

29) Bedioui, F. *Coordination Chemistry Rev.*, **1995**, 144, 39.

30) Browne, J. A.; Cooper, G. M.; Hoke, W. A.; Hooper, H. B.; Jamie Im, G-Y.; Renton, P. J.; Vosseller, J. T.; Yemini, B.; Zimmer, J.P.; France, M. B. *Journal of Science, Winter* **1999**.

31) Bertini, Gray, Lippard, Valenthe, " *Bioinorganic chemistry*", **1994,** 284.

32) Lichtenberger, F. L.; Nastainczyk, W.; Ullrich, V. *Biophys. Res. Commun.,* **1976,***70,* 934.

33) Groves, J. T.; Nemo, T. E.; Myers, R. S. *J. Am. Chem. Soc.,* **1979,** *101,* 1032.

34) Montanari, F.; Penso, M.; Quici, S.; Vigano, P. *J. Org. Chem.,* **1985,** *50,* 4888.

35) Banfi, S.; Montanari, F. *J. Am. Chem. Soc.,* **1981,** *103,* 5480.

36) Shannon, P.; Bruice, T. C. *J. Am. Chem. Soc.,* **1981,** *103,* 4485.

37) Oritz, P. R. de montellano, "Cytochrome P-450", *Plenum, New York ,* **1985.**

38) Sonbati,A.Z.; El-Bindary, A. A.; Rashed, I. G. A. *Spectrochimica Acta Part A*,**2002**, 58, 1411.

39) Haikarainen, A.; Sipila, J.; pietikainen, P.; Pajunen,A. *J. Chem Soc.,Dalton Trans*. **2001**.991.

40) a) Ott. M, Samson R, Wager C, *Bioremedition J* **1999,** 3, 35. b) Esplugas M, Saum G, *WAt Sci Tech* **,1997**,34, 321