

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس باز شیف سه دندانه‌ای (N, O, O) مولیبدن
و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن در اپوکسایش آلکن‌ها

دانشجو:

زهرا خیبریان

اساتید راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

دکتر مهدی میرزایی

استاد مشاور:

دکتر اسماعیل سلیمانی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۱

تقدیم می شود

با کمال احترام به:

پدر و مادر عزیزم

با سپاس از:

خداوند بزرگ، که الطاف خاص خود را در تمامی مراحل زندگی شامل حالم کرده است و مرا در مسیر شناخت قطره‌ای از دریای بی‌کران عظمت خویش قرار داده است.

از اساتید ارجمندم جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان و آقای دکتر مهدی میرزایی که در انجام این پایان نامه با مساعدت‌های بی‌دریغ و راهنمای‌های ارزشمند خود همواره مرا یاری کردند صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنم و بدینوسیله زحمات و الطافشان را ارج می‌نهم.

از جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی، استاد محترم مشاور، تشکر فراوان دارم.

همچنین از کلیه دوستان در آزمایشگاه تحقیقاتی صمیمانه سپاسگزاری نموده و موفقیت روز افزونشان را آرزومندم.

تعهد نامه

اینجانب زهرا خیبریان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس باز شیف سه دندانهای (N, O, O) مولیبدن و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن در اپوکسایش آلکنها تحت راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان و مهدی میرزایی متعهد می شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل راز داری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد .

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد.

چکیده

در این تحقیق به تهیه و شناسایی کمپلکس باز شیف مولیبدن و بررسی فعالیت کاتالیزوری آن در اپوکسایش آلکن‌ها پرداخته شده است. در این بررسی اثر حلال، نوع اکسنده و پارامترهای دیگر در اپوکسایش سیکلواکتن مورد ارزیابی قرار گرفت و مشخص گردید بازده بالای ۹۰٪ در ۲ ml اتانول به عنوان حلال، ۰/۹۸ mmol آب اکسیژنه به عنوان اکسنده و ۰/۰۲۸ mmol کاتالیزگر همگن در ۸۰ °C به مدت ۳ ساعت قابل دست‌یابی است.

کلمات کلیدی: بازشیف، اپوکسایش آلکن، آب اکسیژنه، مولیبدن

مقالات برگرفته از پایان نامه

Synthesis and Characterization of a Schiff base Tri-dantate (N, O, O) Molybdenum Complex.

(چهاردهمین سمینار شیمی معدنی ایران، دانشگاه صنعتی شریف، ۷ و ۸ شهریور ۱۳۹۱)

Catalytic Epoxidation of Alkenes with a New Mo Schiff base Complex.

(چهاردهمین سمینار شیمی معدنی ایران، دانشگاه صنعتی شریف، ۷ و ۸ شهریور ۱۳۹۱)

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول : مقدمه و تئوری

۲	۱-۱-مقدمه‌ای بر کمپلکس‌ها.....
۲	۲-۱- باز شیف.....
۴	۱-۲-۱-تهیه‌ی کمپلکس‌های باز شیف.....
۴	۱-۲-۱-۱-تهیه‌ی کمپلکس به روش تهیه‌ی لیگاند آزاد.....
۴	۱-۲-۱-۲-تهیه‌ی کمپلکس به روش الگوسازی.....
۶	۲-۲-۱-گونه‌های کمپلکس‌های باز شیف.....
۶	۱-۲-۲-۱- باز شیف‌های تک‌دندانه‌ای.....
۷	۲-۲-۲-۱- باز شیف‌های دودندانه‌ای.....
۸	۲-۲-۲-۱- باز شیف‌های سه‌دندانه‌ای.....
۸	۲-۲-۲-۱- باز شیف‌های چهاردندانه‌ای.....
۹	۲-۲-۲-۱- باز شیف‌های پنج‌دندانه‌ای.....
۹	۲-۲-۲-۱- باز شیف‌های شش‌دندانه‌ای.....
۱۰	۲-۲-۲-۱- باز شیف‌های هفت‌دندانه‌ای.....
۱۰	۳-۲-۱- اهمیت و کاربردهای کمپلکس‌های بازشیف.....
۱۱	۱-۳-۲-۱- کمپلکس‌های باز شیف به عنوان کاتالیزگرهای حامل اکسیژن و اکسیداسیون.....
۱۳	۲-۳-۲-۱- کمپلکس‌های باز شیف به عنوان کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن‌ها.....
۱۴	۳-۳-۲-۱- کمپلکس‌های باز شیف به عنوان کاتالیزگر در هیدروژن‌دار کردن الفین‌ها.....
۱۵	۴-۳-۲-۱- کمپلکس‌های باز شیف به عنوان ترکیب مدل برای کوآنزیم ویتامین B ₁₂
۱۶	۳-۱- مولیبدن.....
۱۷	۱-۳-۱- گونه‌های اکسومولیبدن.....
۲۴	۴-۱- تهیه اپوکسیدها (اکسیران).....
۲۴	۱-۴-۱- روند تاریخی.....
۲۵	۲-۴-۱- اپوکسایش کاتالیز شده با فلزات با آلکیل هیدروپراکسیدها: سینتیک و مکانیسم.....
۲۶	۳-۴-۱- مکانیسم انتقال اکسیژن.....
۳۱	۴-۴-۱- واکنش‌های اپوکسایش کاتالیزگرهای مولیبدن.....

فصل دوم : بخش تجربی

۳۴	۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها با سیستم کاتالیزوری همگن باز شیف مولیبدن.....
۳۴	۱-۲- مواد و واکنش‌گرهای به کار گرفته شده.....
۳۵	۲-۲- دستگاه‌های به کار گرفته شده.....
۳۵	۱-۲-۲- دستگاه کروماتوگراف گازی.....

۳۶ طیف‌سنج فرورسرخ..... ۲-۲-۲
۳۶ طیف‌سنج فرابنفش مرئی..... ۳-۲-۲
۳۶ دستگاه طیف‌سنج رزونانس مغناطیس هسته (NMR)..... ۴-۲-۲
۳۷ تهیه واکنش گر‌ها: لیگاند بازشیف و کاتالیزگر همگن مولیبدن..... ۳-۲
۳۷ تهیه لیگاند ۴- سالیسیلیدن آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم..... ۱-۳-۲
۳۸ تهیه کاتالیزگر همگن مولیبدن MoO_2L_2 ۲-۳-۲
۳۹ بررسی سیستم کاتالیزوری همگن مولیبدن MoO_2L_2 در اپوکسایش سیکلواکتن..... ۴-۲
۳۹ بررسی اثر و گزینش حلال مناسب با اکسندهی آب اکسیژنه..... ۱-۴-۲
۳۹ بررسی اثر و گزینش اکسندهی مناسب..... ۲-۴-۲
۴۰ بررسی مقدار کاتالیزگر با اکسندهی آب اکسیژنه..... ۳-۴-۲
۴۰ بررسی مقدار اکسنده..... ۴-۴-۲
۴۱ بررسی اثر زمان..... ۵-۴-۲
۴۱ بررسی اثر دما..... ۶-۴-۲
۴۱ بررسی اپوکسایش سایر آلکن‌ها با کاتالیزگر همگن مولیبدن..... ۷-۴-۲
۴۲ بررسی کارایی کاتالیزگر همگن $MoO_2(acac)_2$ در اپوکسایش سیکلواکتن..... ۸-۴-۲

فصل سوم : بحث و نتیجه‌گیری

۴۴ تهیه کاتالیزگر همگن مولیبدن MoO_2L_2 ۱-۳
۵۳ بررسی کارایی کاتالیزگر همگن مولیبدن MoO_2L_2 ۲-۳
۵۳ بررسی اثر و گزینش حلال مناسب با اکسندهی آب اکسیژنه..... ۱-۲-۳
۵۵ بررسی اثر و گزینش اکسندهی مناسب..... ۲-۲-۳
۵۶ بررسی مقدار کاتالیزگر با اکسندهی آب اکسیژنه..... ۳-۲-۳
۵۸ بررسی مقدار اکسنده..... ۴-۲-۳
۶۰ بررسی اثر زمان..... ۵-۲-۳
۶۱ بررسی اثر دما..... ۶-۲-۳
۶۳ بررسی اپوکسایش سایر آلکن‌ها با کاتالیزگر همگن مولیبدن..... ۷-۲-۳
۶۴ مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن..... ۸-۲-۳
۶۶ نتیجه‌گیری..... ۹-۲-۳
۶۸ آینده‌نگری..... ۳-۳

فهرست جداول

عنوان	صفحه
فصل اول	
جدول ۱-۱- گونه‌های اکسومولیدن V و VI.....	۱۸
جدول ۱-۲- مشخصات IR و UV-VIS ترکیبات مختلف.....	۲۳
فصل دوم	
جدول ۲-۱- ویژگی‌های دستگاه کروماتوگراف گازی.....	۳۵
فصل سوم	
جدول ۳-۱- داده‌های بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن.....	۵۴
جدول ۳-۲- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن.....	۵۵
جدول ۳-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن.....	۵۷
جدول ۳-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده H ₂ O ₂ در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن.....	۵۸
جدول ۳-۵- بررسی اثر زمان در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن.....	۶۰
جدول ۳-۶- بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن.....	۶۲
جدول ۳-۷- داده‌های اپوکسایش آلکن‌ها با H ₂ O ₂ و کاتالیزگر همگن مولیبدن.....	۶۴
جدول ۳-۸- شرایط بهینه اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن.....	۶۶
جدول ۳-۹- مقایسه سیستم کاتالیزوری Mo با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه.....	۶۷

فهرست اشکال

صفحه

عنوان

فصل اول

- شکل ۱-۱- تهیه کمپلکس M(sal-en-acac) با استفاده از حد واسط $M(sal)_2$ ۵
- شکل ۲-۱- تهیه کمپلکس M(sal-en-acac) با استفاده از حد واسط $M(sal-en)_2$ ۶
- شکل ۳-۱- ساختار یک کمپلکس باز شیف تک دندانهای، $PdCl_2(PhCH=NMe)$ ۶
- شکل ۴-۱- لیگاند باز شیف دو دندانهای دارای اتمهای دهندهی NN..... ۷
- شکل ۵-۱- گونه‌های توتومری در باز شیف‌ها..... ۷
- شکل ۶-۱- باز شیف دو دندانهای با استخلاف‌ها و دهنده‌های گوناگون..... ۸
- شکل ۷-۱- باز شیف چهار دندانهای (الف) بدست آمده از سالیسیل آلدئید (Salen H)، (ب) بدست آمده از استیل استون ($acacen H_2$)..... ۹
- شکل ۸-۱- ساختار یک لیگاند باز شیف پنج دندانهای..... ۹
- شکل ۹-۱- ساختار یک باز شیف شش دندانهای..... ۱۰
- شکل ۱۰-۱- ساختار یک باز شیف هفت دندانهای..... ۱۰
- شکل ۱۱-۱- کمپلکس باز شیف منگنز (II)..... ۱۱
- شکل ۱۲-۱- اکسیداسیون بی‌تقارن کاتالیزوری سولفید با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز(III)..... ۱۲
- شکل ۱۳-۱- مونواکسیژن‌دار شدن انانتیوگزین دی‌ان‌ها و ان‌این‌های مزدوج با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز (III)..... ۱۳
- شکل ۱۴-۱- (۱): Ni(II)-salen، (۲): Ni(II)-cycla، و (۳): Ni(II)-dioxocyclam..... ۱۴
- شکل ۱۵-۱- کمپلکس N', N - اتیلن بیس(سالیسیلیدن ایمیناتو) پالادیوم (II)..... ۱۵
- شکل ۱۶-۱- کمپلکس $[Co(Salen)(L)R]$ ۱۶
- شکل ۱۷-۱- کمپلکس کبالت سالن آلکیه شده درون مولکولی..... ۱۶

- شکل ۱-۱۸ - ساختار $MoO_3(die)$ (۱)، $[Mo_2O_5(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (۲) ، $[MoO_3(C_2O_4)]^{2-}$ (۳) ۱۹
- شکل ۱-۱۹ - ساختار $MoOCl_5^{2-}$ ۲۰
- شکل ۱-۲۰ - تشکیل حد واسط فعال پراکسومتال و اکسومتال ۲۷
- شکل ۱-۲۱ - مکانیسم‌های انتقال اکسیژن در حضور کاتالیست‌های مولیبدن ۲۸
- شکل ۱-۲۲ - کمپلکس پراکسومولیبدن حاوی زنجیر جانبی آلکن ۲۹
- شکل ۱-۲۳ - کاتالیست‌های مولیبدن براساس لیگاندهای سه دندانه آنیونی بی اثر ۳۰
- شکل ۱-۲۴ - مکانیسم پذیرفته شده شارپلس برای اپوکسایش الفین‌ها با مولیبدن و اکسنده هیدروژن پراکسید ۳۰

فصل سوم

- شکل ۳-۱ - شیوه‌ی تهیه لیگاند ۴۴
- شکل ۳-۲ - شیوه‌ی تهیه کمپلکس MoO_2L_2 ۴۴
- شکل ۳-۳ - طیف 1HNMR لیگاند ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم در حلال DMSO دوتره ۴۷
- شکل ۳-۴ - طیف IR لیگاند ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم ۴۸
- شکل ۳-۵ - طیف IR کمپلکس بدست آمده از واکنش ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم با $MoO_2(acac)_2$ ۴۹
- شکل ۳-۶ - طیف 1HNMR کمپلکس بدست آمده از واکنش ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم با $MoO_2(acac)_2$ در حلال DMSO دوتره ۵۰
- شکل ۳-۷ - طیف UV- VIS لیگاند ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم در حلال آب ۵۱
- شکل ۳-۸ - طیف UV- VIS کمپلکس بدست آمده از واکنش ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم با $MoO_2(acac)_2$ در حلال آب ۵۲
- شکل ۳-۹ - اپوکسایش آلکن در حضور کاتالیزگر مولیبدن ۵۳
- شکل ۳-۱۰ - داده‌های بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن ۵۴
- شکل ۳-۱۱ - داده‌های بررسی نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن ۵۶

- شکل ۳- ۱۲- داده‌های بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن.....۵۷
- شکل ۳- ۱۳- داده‌های بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن.....۵۹
- شکل ۳- ۱۴- داده‌های بررسی اثر زمان در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن.....۶۱
- شکل ۳- ۱۵- داده‌های بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن.....۶۲
- شکل ۳- ۱۶- طرح مکانیسم احتمالی اپوکسایش آلکن با H_2O_2 با کاتالیزگر همگن.....۶۵

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه‌ای بر کمپلکس‌ها

ترکیبات کئوردیناسیون یا کمپلکس‌ها نقش بسیار مهمی در زندگی بشر دارند که می‌توان کاربرد این ترکیبات در شیمی تجزیه، تهیه ترکیبات آلی، فرآیندهای پلیمری و درک فرآیندهای زیست‌شناسی را ملاحظه نمود. همچنین مطالعه این ترکیبات درک ما از پیوند شیمیایی و شیمی معدنی را افزایش می‌دهد. تعداد ترکیبات کئوردیناسیون در شیمی معدنی بسیار زیاد می‌باشد و یک دسته از این ترکیبات که اهمیت زیادی در مطالعه مدل‌های سیستم‌های زنده دارد کمپلکس‌های بازهای شیف می‌باشند.

۱-۲- باز شیف

در سال ۱۸۶۴، تراکم آمین‌های نوع اول با ترکیبات کربونیل توسط شیف^۱ گزارش شد. پس از آن ترکیبات آلی دارای گروه C=N (آزومتین) با اسم باز شیف نام برده می‌شوند. گروه آزومتین^۲ (C=N)، از نظر ساختار و ویژگی‌ها ما بین دو گروه C=C و C=O قرار دارد. همه این گروه‌ها دو الکترون در اوربیتال π خود دارند و این الکترون‌ها مسئول برخی از ویژگی‌های ترکیبات دارای این گروه‌ها هستند [۱]. داشتن جفت الکترون روی اتم نیتروژن افزون بر الکترون دهنده‌گی پیوند دوگانه‌ی ترکیبات دارای گروه آزومتین، می‌تواند سبب‌ساز ویژگی بازی این ترکیبات باشد، این ویژگی با پذیرفتن پروتون از اسید لوری- برونشند و تشکیل کاتیون مزدوج و یا با گرایش برای ساختن پیوند هیدروژنی با ترکیب- های دارای هیدروژن به اتم نیتروژن یا اکسیژن متصل شده، نشان داده می‌شود. همچنین با دادن این

1- Schiff

2- Azomethine

جفت الکترون به اتم فلز در ساخت ترکیبات کئوردیناسیون می‌تواند همچون بازهای لوویس رفتار کند.

ویژگی مهم ترکیبات دارای پیوند $C=N$ که بازی بودن آن‌ها را نشان می‌دهد، تشکیل کمپلکس با فلزات است [۲]. این کمپلکس‌ها یک سری ویژه از ترکیبات کئوردیناسیون را می‌سازند. از این رو شمار زیادی از آن‌ها ساخته شده‌اند و ویژگی‌های آن‌ها آزمایش شده است. توان بازی $C=N$ به تنهایی برای ساخت کمپلکس پایدار با کئوردیناسیون ساده‌ی باز شیف به یون فلز کافی نیست. بنابراین، به جهت ساخت ترکیب پایدار، می‌بایست مولکول یک گروه مناسب برای جانشینی با اتم هیدروژن داشته باشد. بدین ترتیب یک گروه هیدروکسی نزدیک به گروه $C=N$ ، که بتواند با حلقه پنج یا شش عضوی به اتم فلز کیلیت شود، مناسب است [۱].

ترکیبات باز شیف جایگاه ویژه‌ای در گسترش شیمی کئوردیناسیون داشته‌اند، چرا که به سادگی توانایی ساخت کمپلکس‌های پایدار را با بیشتر فلزات واسطه دارند. کمپلکس‌های باز شیف، یکی از مهم‌ترین مدل‌های استرئوشیمی در شیمی کئوردیناسیون فلزات واسطه و اصلی به شمار می‌آیند که این به سبب گوناگونی ساختاری و سادگی تهیه‌ی این کمپلکس‌ها می‌باشد [۳].

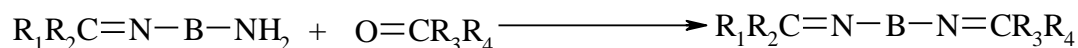
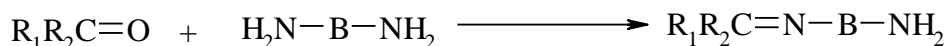
در قلمرو بیوشیمی معدنی، شیمی‌دانان بیشتر به تهیه‌ی کمپلکس‌های باز شیف علاقه‌مند هستند که بتوانند نقش کارآمدتری در فراهم آوردن مدل‌های سنتزی برای جایگاه‌های فلزی در پروتئین‌ها و آنزیم‌های فلزدار داشته باشند [۴].

۱-۲-۱- تهیهی کمپلکس‌های باز شیف

به طور کلی برای تهیهی کمپلکس‌های باز شیف دو روش به شرح زیر وجود دارد [۵،۶]:

۱-۲-۱-۱- تهیهی کمپلکس به روش تهیه لیگاند آزاد

در این شرایط ابتدا با استفاده از واکنش آلدئید یا کتون مناسب با یکی از پایانه‌های دی‌آمین، نیم‌واحد ساخته می‌شود. در مرحله بعد این نیم واحد با ترکیب کربونیل دیگر واکنش می‌دهد، تا باز شیف چهار دندانه نامتقارن تهیه شود. در واکنش‌های زیر این مراحل نشان داده شده است.



B=alkyl, aryl.

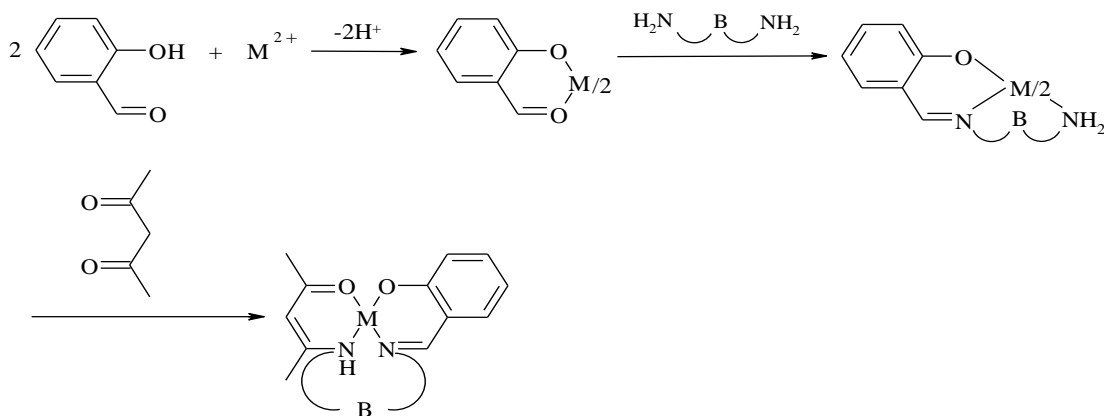
با توجه به نوع دی‌آمین و ترکیب‌های کربونیل مورد استفاده برای تهیه باز شیف، روش‌های گوناگونی در تهیه این ترکیب‌ها به کار گرفته می‌شود. افزایش ساده واکنشگرها به یکدیگر، استفاده از روش آزئوتروپ، سیستم بدون حلال، به‌کارگیری مواد آَبگیر و مواد فعال کننده گروه کربونیل نمونه‌هایی از این روش‌ها می‌باشد. سپس می‌توان کمپلکس مربوطه را از واکنش بین لیگاند آزاد و نمک فلز مورد نظر به آسانی تهیه کرد.

۱-۲-۱-۲- تهیهی کمپلکس به روش الگوسازی^۱

این روش تهیه بیشتر هنگامی مورد استفاده قرار می‌گیرد، که روش قبل برای تهیه لیگاند آزاد و سپس کمپلکس آن موثر نباشد و این روش تهیه بیشتر به دو شیوه انجام می‌شود:

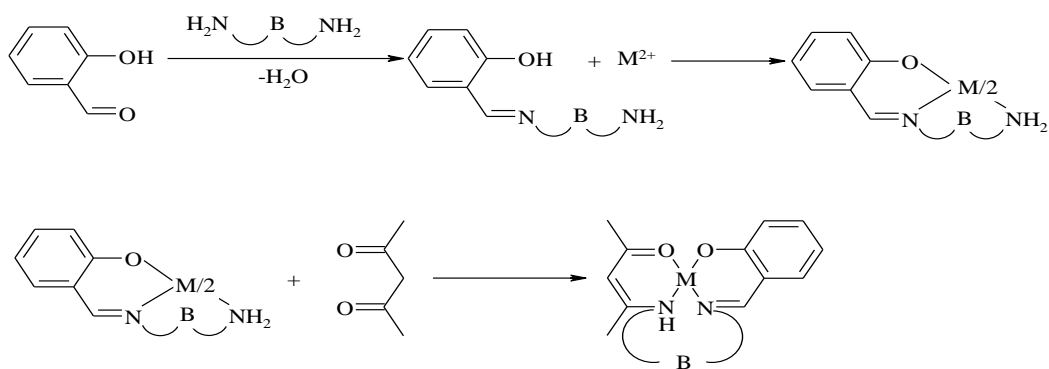
1- Template

الف) ابتدا کمپلکس فلز با دی کتون یا هیدروکسی آلدئید مورد نظر تهیه می‌شود. این کمپلکس می‌تواند بیس یا تریس دو دندان‌های باشد. در مرحله بعد با افزایش دی‌آمین به محلول کمپلکس دو دندان‌های فوق، کمپلکس بیس سه دندان‌های تهیه می‌شود. این کمپلکس با کتون یا آلدئید دیگر عمل کرده و کمپلکس باز شیف چهار دندان‌های مورد نظر تهیه می‌شود. مراحل واکنش در (شکل ۱-۱) نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: تهیه کمپلکس $M(\text{sal-en-acac})$ با استفاده از حد واسط $M(\text{sal})_2$.

ب) در روش دیگر ابتدا لیگاند سه دندان‌های حاصل از واکنش تراکمی هیدروکسی آلدئید و یا دی کتون با دی‌آمین تهیه می‌شود و سپس با افزایش نمک فلز مورد نظر کمپلکس بیس سه دندان‌های مربوطه تهیه می‌شود. در نهایت فرآورده واکنش با کتون یا آلدئید دیگر، کمپلکس باز شیف چهار دندان‌های مورد نظر را نتیجه خواهد داد. مراحل این دو واکنش در (شکل ۱-۲) نشان داده شده است.



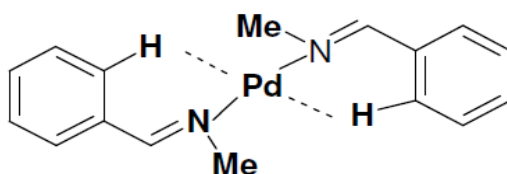
شکل ۱-۲: تهیه کمپلکس $M(\text{sal-en-acac})$ با استفاده از حد واسط $M(\text{sal-en})_2$.

۱-۲-۲- گونه‌های کمپلکس‌های باز شیف

یکی از شیوه‌های دسته‌بندی کمپلکس‌های باز شیف برپایه‌ی تعداد دندان‌های آن‌ها استوار گردیده است.

۱-۲-۲-۱- باز شیف‌های تک دندان‌های

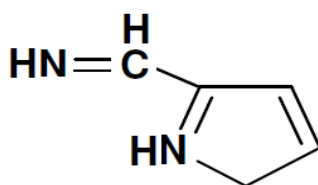
گزارش شده که باز شیف تک دندان‌های PhCH=NMe توانایی ساخت کمپلکس با Pd را داراست (شکل ۱-۳). در دیگر گونه‌ها توان بازی گروه C=N برای ساخت کمپلکس‌های پایدار با کئوردیناسیون تنها یک اتم نیتروژن ایمینی به یون فلزی مناسب نیست و دست‌کم یک اتم دهنده دیگر که در کنار نیتروژن ایمینی، بتواند لیگاند را دو دندان‌های به فلز پیوند دهد، لازم است.



شکل ۱-۳: ساختار یک کمپلکس باز شیف تک دندان‌های، $\text{PdCl}_2(\text{PhCH=NMe})$.

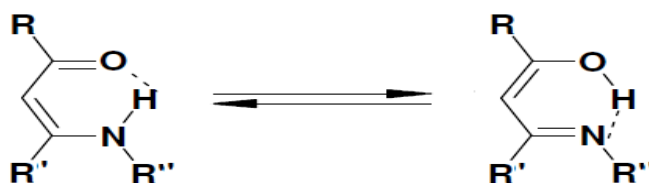
۱-۲-۲-۲- باز شیف دو دندانه‌ای

یکی از فراوان‌ترین لیگاندها در تهیة کمپلکس‌های فلزی، باز شیف‌های دو دندانه‌ای هستند. آن‌ها بر پایه‌ی اتم‌های دهنده به دو گروه NN و NO دسته‌بندی می‌شوند. باز شیف‌های NN، از ترکیب دی‌آلدئیدها یا دی‌کتون‌ها با دو مولکول از یک آمین یا از واکنش دی‌آمین‌ها با آلدئیدها یا کتون‌ها به دست می‌آیند. در هر حال شکل‌گیری حلقه‌ی کی‌لیت سبب پایداری پیوند فلز به لیگاند می‌شود. ترکیب (شکل ۴-۱) نمونه‌ای از این لیگاندها می‌باشد.



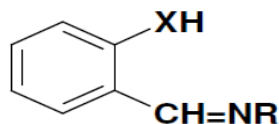
شکل ۴-۱: لیگاند باز شیف دو دندانه‌ای دارای اتم‌های دهنده NN.

باز شیف‌های دو دندانه‌ای NO نیز گروه گسترده‌ای در تهیة کمپلکس‌های فلزی دارند. شیوه‌ی تهیة آن‌ها همانند باز شیف‌های NN است اما گروه عاملی OH نیز روی آلدئید یا کتون وجود دارد. در بسیاری از این باز شیف‌ها OH به N نزدیک است و گونه‌های توتومری در فاز محلول به وجود می‌آید (شکل ۵-۱). در هر یک از این گونه‌های توتومری، اتم H به یکی از دو اتم N یا O نزدیک‌تر است. افزون بر الکترون‌گاتیوی دو عنصر N و O، نسبت این دو گونه‌ی توتومری به استخلاف‌های گوناگونی که در این مولکول ممکن است وجود داشته باشد، وابسته است.



شکل ۵-۱: گونه‌های توتومری در باز شیف‌ها.

در (شکل ۱-۶)، یک نمونه باز شیف دو دندانه‌ای با استخلاف‌ها و دهنده‌های گوناگون آورده شده است.



X= O, S

R: CH₂CO₂H, (CH₂)₂C₆H₄OH, 2- C₆H₄N, (CH₂)₃NH₂, C₆H₄OH, CH₂CH₂NH₂, (CH₂)₃OH

شکل ۱-۶: باز شیف دو دندانه‌ای با استخلاف‌ها و دهنده‌های گوناگون.

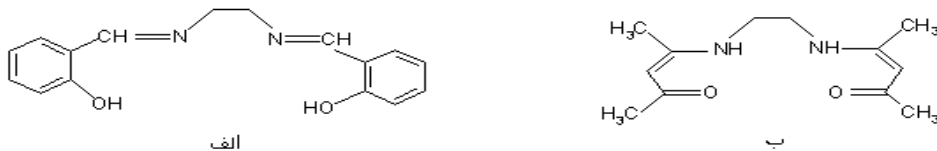
۱-۲-۳- باز شیف‌های سه دندانه‌ای

باز شیف‌های سه دندانه‌ای به عنوان لیگاندهای آنیونی دارای گروه‌های دهنده N₂O, N₂S, NO₂ و NSO معرفی شده‌اند. بیشتر آن‌ها از لیگاندهای دو دندانه‌ای با افزودن گروه دهنده‌ی دیگری به دست می‌آیند. این لیگاندها گاهی به شکل پل درآمده و سبب ساخت کمپلکس‌های چند هسته‌ای می‌شوند.

۱-۲-۴- باز شیف‌های چهار دندانه‌ای

این باز شیف‌ها دارای دهنده‌های N₂O₂ هستند. بررسی‌های بسیاری روی کمپلکس‌های آن‌ها با یون-های فلزی گوناگون انجام شده است. در این باز شیف‌ها، طیف‌سنجی ¹HNMR برای بررسی تعادل کتو-انول و طبیعت پیوند هیدروژنی به کار گرفته می‌شود و طیف‌سنجی CD نیز برای باز شیف‌هایی که جایگاه‌های فعال نوری دارند برای بررسی ساختاری، به کار می‌آید. در (شکل ۱-۷) دو نمونه از باز

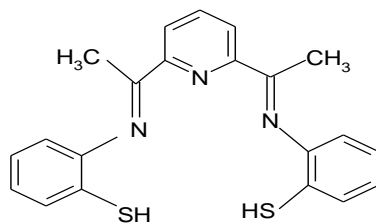
شیف‌های چهار دندانه‌ای بدست آمده از واکنش سالیسیل آلدهید و استیل استون نشان داده شده است.



شکل ۱-۷: باز شیف‌های چهار دندانه‌ای (الف) بدست آمده از سالیسیل آلدهید (SalenH)، (ب) بدست آمده از استیل استون (acacenH_2).

۱-۲-۲-۵- باز شیف‌های پنج دندانه‌ای

این باز شیف‌ها پنج اتم دهنده برای کئوردینه شدن دارند. ساختار یک لیگاند باز شیف پنج دندانه‌ای در (شکل ۱-۸) آورده شده است.

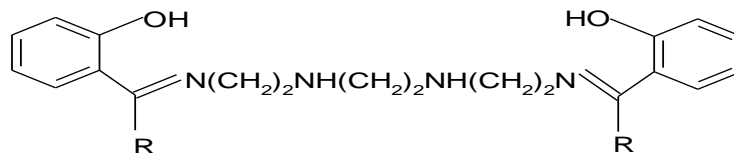


شکل ۱-۸: ساختار یک لیگاند باز شیف پنج دندانه‌ای.

۱-۲-۲-۶- باز شیف‌های شش دندانه‌ای

این کمپلکس‌ها به سبب اینکه دارای جایگاه‌های کئوردیناسیون فراوان هستند، هم می‌توانند شش موقعیت کئوردیناسیون یک یون فلزی را به تنهایی کامل کنند و هم می‌توانند به شکل پل قرار گرفته

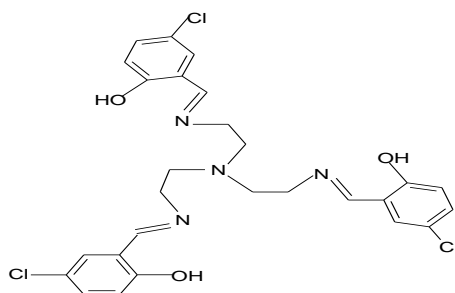
و کمپلکس‌های چند هسته‌ای تشکیل دهند. (شکل ۹-۱) ساختار یک باز شیف شش دندانه‌ای را نشان می‌دهد.



شکل ۹-۱: ساختار یک باز شیف شش دندانه‌ای.

۱-۲-۲-۷- باز شیف‌های هفت دندانه‌ای

یک گونه مهم از باز شیف‌های هفت دندانه‌ای را می‌توان از واکنش تریس (۲- آمینو اتیل) آمین با سالیسیل آلدهید بدست آورد، که ساختار آن در (شکل ۱۰-۱) آورده شده است. باز شیف‌های هفت دندانه‌ای با جایگاه‌های کئوردیناسیون گوناگونی که در اختیار دارند به سادگی می‌توانند پل بسازند.



شکل ۱۰-۱: ساختار یک باز شیف هفت دندانه‌ای.

۱-۲-۳- اهمیت و کاربردهای کمپلکس‌های باز شیف

کمپلکس‌های بازهای شیف فلزات واسطه به خاطر دارا بودن ویژگی‌های ویژه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۷-۹] و واکنش پذیری آن‌ها مخصوصا در مورد اتصال به مولکول‌های کوچک مورد مطالعه

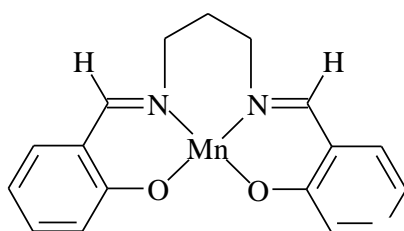
قرار گرفته است [۱۰، ۱۱]. این کمپلکس‌ها عموماً به عنوان کاتالیزگر در فرآیندهای مختلفی مانند؛ انتقال اکسیژن و اتم [۱۲]، اپوکسایش انانتیوگزین^۱ [۱۳] و آزیریدیناسیون^۲ [۱۴]، به عنوان حدواسط در واکنش‌های اکسایش-کاهش آلی [۱۵] و فرآیندهای اکسایشی دیگر [۱۶] به کار می‌روند.

۱-۳-۲-۱- کمپلکس‌های باز شیف به عنوان کاتالیزگرهای حامل اکسیژن و

اکسیداسیون

کی‌لیت‌های تهیه شده که قابلیت حمل برگشت‌پذیر اکسیژن را دارند، به عنوان ترکیبات مدل در مطالعه مکانیسم اکسیژناسیون برگشت‌پذیر ترکیبات طبیعی مانند هموگلوبین و هموسیانین به کار می‌روند [۱۷]. از میان حامل‌های تهیه شده‌ی اکسیژن، کمپلکس‌های باز شیف کبالت (II) به عنوان اولین نمونه از کی‌لیت‌های حامل اکسیژن، بسیار برجسته و بارز هستند [۱۸].

تیلور^۳ و همکارانش تعدادی از کمپلکس‌های باز شیف (II) Mn که می‌توانند به عنوان حامل اکسیژن عمل کنند، گزارش کردند [۱۹]. کمپلکس باز شیف منگنز (II) (شکل ۱-۱۱) می‌تواند با اکسیژن مولکولی، نیتروژن و مونوکسیدکربن محصول افزایشی تشکیل دهد [۲۰].



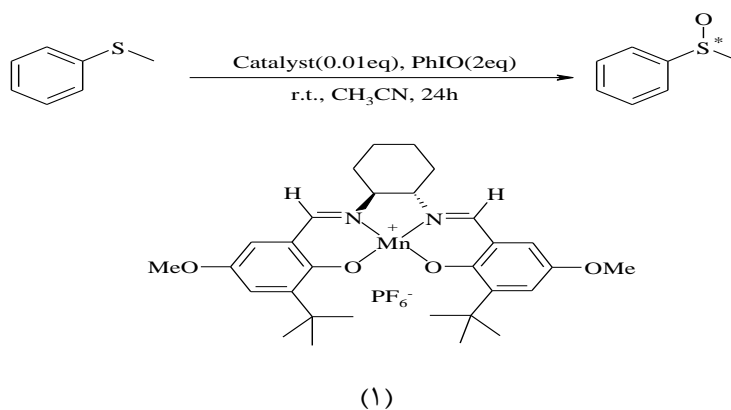
شکل ۱-۱۱: کمپلکس باز شیف منگنز (II).

1- Enantioselective epoxidation
2- Aziridination
3- Taylor

اخيراً ایچورن^۱ و همکارانش، مطالعات ولتامتری چرخه‌ای^۲ Co(Salen) را در چندین حلال و مخلوط آن‌ها مورد بررسی قرار داده‌اند. این کمپلکس به عنوان حامل اکسیژن برای اکسیژن‌دار کردن ترکیبات آلی به کار گرفته شده و به عنوان یک ترکیب مدل برای آنزیم‌هایی با فعالیت مونو اکسیژناز^۳، دی اکسیژناز^۴، یا پراکسیداز^۵ مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۱].

همچنین Co(Salen) به عنوان ترکیب مدل برای متالوپورفیرین‌های طبیعی، به عنوان کاتالیزوری بسیار موثر برای اکسیداسیون نیکوتین آدنین دی نوکلئوتید^۶ توسط اکسیژن اتمسفر در متانول مورد آزمایش قرار گرفته است [۲۲].

از آن جایی که سولفیدهای فعال نوری با کاربرد سنتزی به صورت پیش ماده‌های کایرال مورد استفاده قرار می‌گیرند، اکسیداسیون بی‌تقارن^۷ سولفیدها نیز یکی از واکنش‌های بسیار مهم در شیمی آلی است [۲۳]. اخیراً کاتسوک^۸ و همکارانش اکسیداسیون بی‌تقارن کاتالیزوری سولفیدها را با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز (III) (۱) به عنوان یک کاتالیزگر جدید با توانایی بالا در ایجاد مرکز بی‌تقارن (۹۰٪ ee) مورد استفاده قرار داده‌اند (شکل ۱-۱۲) [۲۴].



شکل ۱-۱۲: اکسیداسیون بی‌تقارن کاتالیزوری سولفید با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز (III).

-
- 1- Eichhorn
 - 2- Cyclic Voltammetry (C.V)
 - 3- Monooxygenase
 - 4- Dioxygenase
 - 5- Peroxidase
 - 6- Nicotine Adenine Dinucleotide (NADH)
 - 7- Asymmetric
 - 8- Katsuki

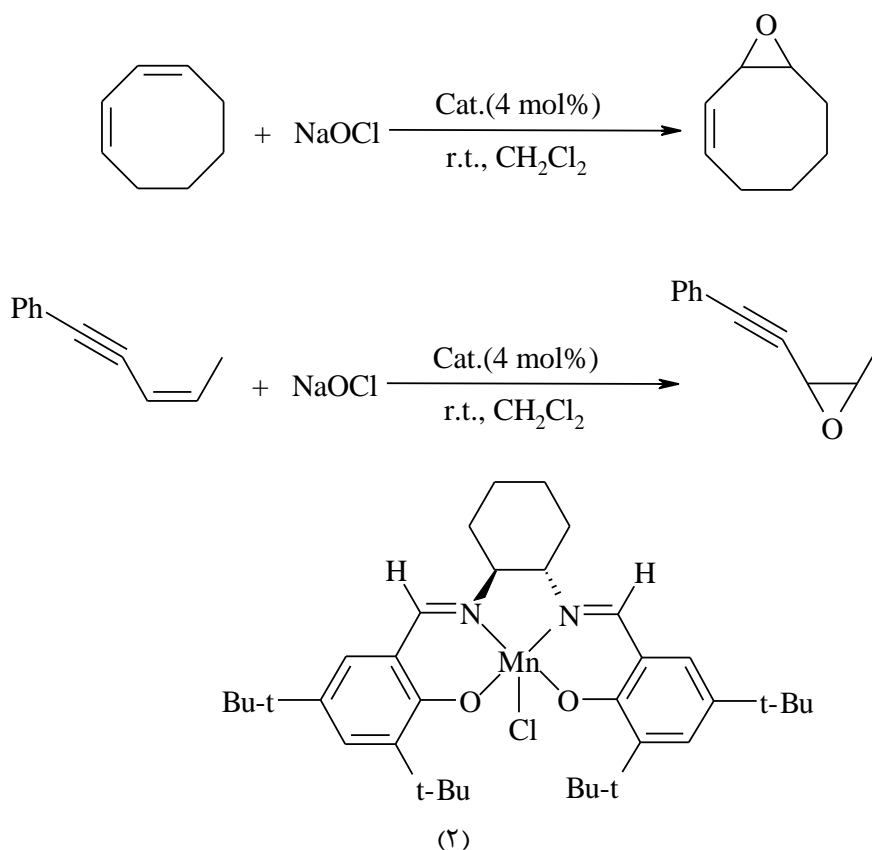
۱-۲-۳-۲- کمپلکس‌های باز شیف به عنوان کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن‌ها

مطالعات اولیه واکنش‌های اپوکسایش الفین‌های کاتالیز شده توسط کروم، نشان داده است که گونه‌های

کروم (III) سالن نقش مهمی را در چرخه کاتالیزوری ایفا می‌کنند [۲۵،۲۶].

جاکوبسن^۱ و همکارانش مونواکسیژن دار شدن انانتیوگزین^۲ دی‌ان‌ها^۳ و ان‌این‌های مزدوج^۴ را با

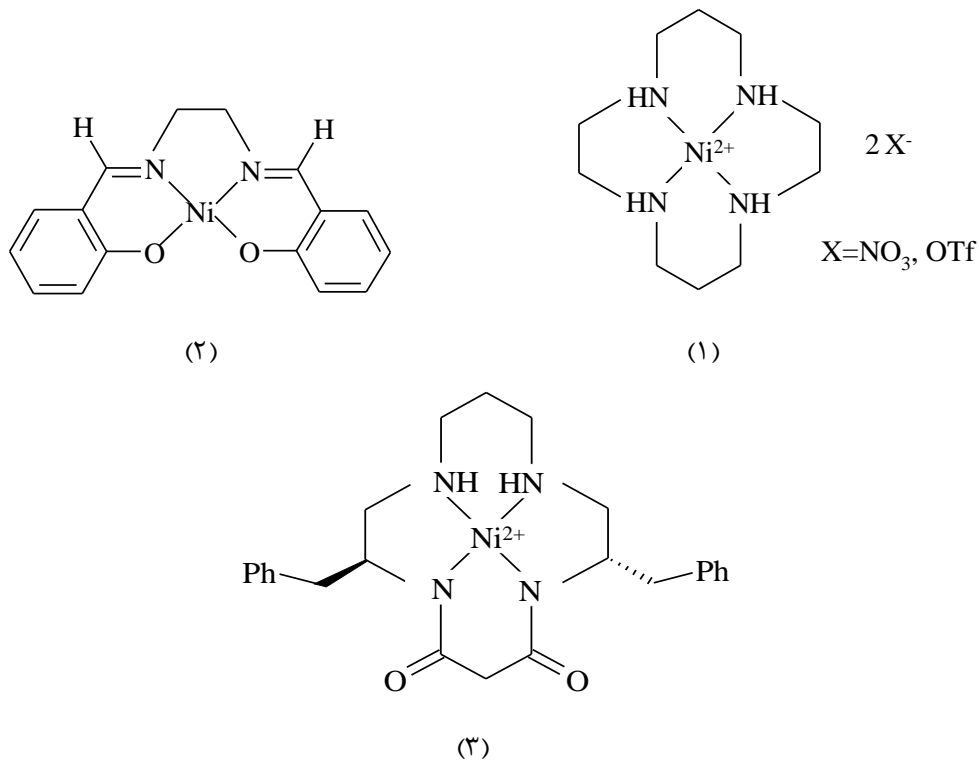
استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز (III) (۲) مورد مطالعه قرار داده‌اند (شکل ۱-۱۳) [۲۷].



شکل ۱-۱۳: مونواکسیژن دار شدن انانتیوگزین دی‌ان‌ها و ان‌این‌های مزدوج با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز (III).

-
- 1- Jacobsen
 - 2- Enantioselective
 - 3- Conjugated dienes
 - 4- Conjugated enynes

باروز^۱ و همکارانش نیز با استفاده از NaOCl تحت شرایط انتقال فاز و PhIO در حضور Ni(II)-salen (شکل ۱-۱۴-۱)، Ni(II)-cycla (شکل ۲-۱۴-۱) و Ni(II)-dioxocyclam (شکل ۳-۱۴-۱) اپوکسایش^۲ الفین‌ها را مورد بررسی قرار دادند [۲۸].



شکل ۱-۱۴: (۱) Ni(II)-salen، (۲) Ni(II)-cycla و (۳) Ni(II)-dioxocyclam.

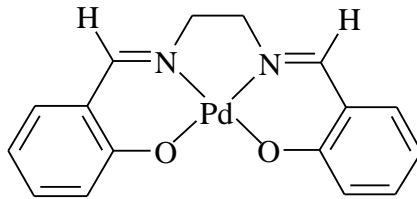
۱-۲-۳-۳-۳- کمپلکس‌های باز شیف به عنوان کاتالیزگر در هیدروژن‌دار کردن

الفین‌ها

بسیاری از میکروارگانیزم‌ها هیدروژن مولکولی را فعال می‌کنند که به آنزیم‌های مربوط از این دسته هیدروژناز^۳ می‌گویند. الیو^۴ و همکارانش کاتالیزگر سنتزی *N,N'*-اتیلن بیس(سالیسیلیدین ایمیناتو) پالادیوم (II)، pd-Salen (شکل ۱-۱۵) را گزارش کردند که به عنوان یک مدل مناسب مشابه یک

1- Burrows
2- Epoxidation
3- Hydrogenase
4- Olive

هیدروژناز، عمل هیدروژناسیون را انجام می‌دهد [۲۹] و مشخص شده است که کمپلکس‌های باز شیف پالادیوم (II) و پلاتین (II) به عنوان کاتالیزگرهای هیدروژناسیون خواص جالبی را از خود نشان می‌دهند.



شکل ۱-۱۵: کمپلکس N', N -اتیلن بیس(سالیسیلیدن ایمیناتو) پالادیوم (II).

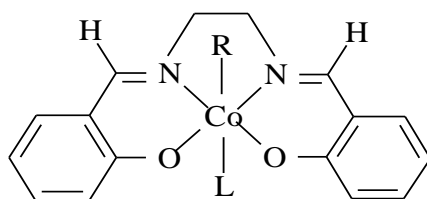
اوگو^۱ و همکارانش هیدروژناسیون بی‌تقارن الفین‌های کایرال را با کاتالیزگرهای پالادیوم (II) - سالن گزارش کرده‌اند [۳۰].

۱-۲-۳-۴- کمپلکس‌های باز شیف به عنوان ترکیب مدل برای کوآنزیم ویتامین

B₁₂

به علت وجود پیوند پایدار کبالت-کربن در ساختار کوآنزیم ویتامین B₁₂، این پیوندها دارای اهمیت بیوشیمیایی زیادی هستند. سیستم‌های ساده، مخصوصاً کبال اکسیم‌ها به عنوان مدل‌های شیمیایی سیستم‌های پیچیده طبیعی در نظر گرفته می‌شوند [۳۱].

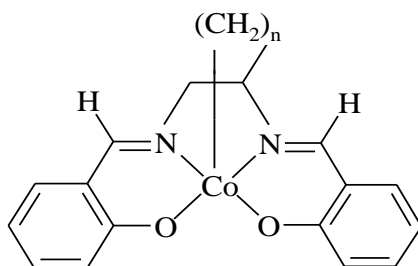
کمپلکس [Co(Salen)(L)R] (شکل ۱-۱۶) به عنوان مدل برای کوآنزیم B₁₂ مورد استفاده قرار گرفته است.



R=alkyl
L=neutral ligand

شکل ۱-۱۶: کمپلکس [Co(Salen)(L)R].

اخيراً آرکل^۱ و همکارانش کمپلکس‌های سالن آلکيه شده درون مولکولی (شکل ۱-۱۷) را به عنوان مدل جديد برای کوآنزيم ویتامین B₁₂ دارای پل کربنی بين لیگاند و کبالت گزارش کرده‌اند [۳۲].



شکل ۱-۱۷: کمپلکس کبالت سالن آلکيه شده درون مولکولی.

امير نصر و همکارانش، تعدادی از کمپلکس‌های کبالت همراه با لیگاندهای باز شيف تهیه و توسط تکنیک‌های مختلف شناسایی و مورد بررسی قرار داده‌اند [۳۳، ۳۴].

۳-۱- مولیبدن

این عنصر از عناصر دومین سری واسطه است. مولیبدن و تنگستن از نظر شیمیایی مشابه‌اند، اگرچه تفاوت‌هایی بين آنها در انواع ترکیباتی گوناگونی که تشکیل می‌دهند وجود دارد. حالت دو ظرفیتی

که در مورد کروم به خوبی مشخص شده است در مورد مولیبدن و تنگستن جز ترکیباتی که در آن‌ها پیوندهای قوی فلز- فلز وجود دارد، به خوبی شناخته نشده‌اند.

مولیبدن و تنگستن علاوه بر داشتن حالات اکسایش متعدد، در ترکیبات خود دارای استرئوشیمی گوناگون می‌باشند و شیمی این دو عنصر در بین عناصر واسطه از پیچیده‌ترین آن‌ها است. مولیبدن یکی از عناصر واسطه است که از نظر بیولوژیکی فعال است. تصور می‌رود که یک عنصر لازم در تغذیه حیوانات می‌باشد، ولی از نظر کمی مقدار جزئی از آن لازم است. همچنین این موضوع به طور کامل روشن است که باکتری‌های تثبیت کننده‌ی ازت، آنزیم‌هایی را که شامل Mo و Fe است به کار می‌برند.

مولیبدن به طور عمده به صورت مولیبدنیت (MoS_2)، یافت می‌شود. مقدار کم MoS_2 در کانی‌ها به روش غوطه‌ور ساختن در کف (فلوتاسیون)، تغلیظ می‌گردد، سپس کانی تغلیظ شده را به MoO_3 تبدیل می‌کنند که پس از خالص کردن آن را به وسیله‌ی هیدروژن به فلز می‌کاهند. از کاهش مولیبدن اکسید به مولیبدن به وسیله‌ی کربن باید اجتناب گردد، زیرا در طی این عمل به جای فلز، کربور تشکیل می‌گردد.

فلز مولیبدن ابتدا به صورت پودر تهیه می‌گردد و رنگ خاکستری تیره دارد، ولی هنگامی که به وسیله‌ی ذوب کردن به صورت توده‌ای از فلز در می‌آید دارای جلای سفید نقره‌ای با ظاهر و خواص فلزی است. هدایت الکتریکی آن ۳۰٪ نقره می‌باشد و این فلز بسیار دیر گداز است.

۱-۳-۱- گونه‌های اکسومولیبدن

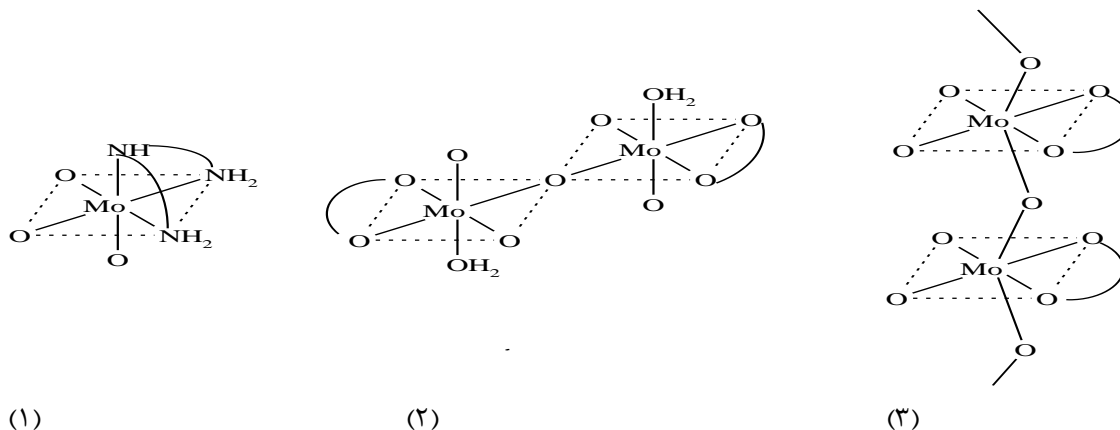
بسیاری از ترکیبات مولیبدن V و VI از گونه‌های اکسو با فرمول عمومی $\text{Mo}_n\text{O}_y^{n+}$ مشتق می‌شوند. در این گونه‌ها اتم‌های اکسیژن می‌توانند به عنوان لیگاند انتهایی به یک اتم مولیبدن یا به عنوان لیگاند پل‌ساز به دو اتم مولیبدن متصل باشند [۳۵]. ویژگی اصلی این گونه‌ها وجود پیوند چندگانه بین اکسیژن و مولیبدن می‌باشد و به همین دلیل گونه‌های اکسو در بسیاری از ترکیبات وجود دارند و

طی واکنش‌های شیمیایی نیز باقی می‌مانند. ترکیبات اکسومولیبیدن در حالت‌های اکسایش V و VI شامل مواردی است که در جدول ۱-۱ خلاصه شده است.

جدول ۱-۱: گونه‌های اکسومولیبیدن V و VI

Species				Oxidation state
$\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$	MoO_3	MoO_2^{2+}	MoO^{4+}	Mo(VI)
$\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$		$\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$	MoO^{3+}	Mo(V)

در گونه‌های اکسومولیبیدن (V) یک اکسیژن انتهایی وجود دارد و در مورد گونه‌های $\text{Mo}_2\text{O}_3^{4+}$ و $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$ به ترتیب یک و دو اکسیژن پل‌ساز وجود دارد. همچنین در گونه اکسومولیبیدن (VI) $\text{Mo}_2\text{O}_5^{2+}$ نیز یک اکسیژن به عنوان پل عمل می‌کند [۳۶]. ساختارهای تعدادی از گونه‌های اکسومولیبیدن به وسیله کریستالوگرافی اشعه X تعیین شده است که می‌توان به مواردی از قبیل MoO_3 (dien) (=دی‌اتیلن تری‌آمین) (شکل ۱-۱۸-۱) [۳۷]، $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (شکل ۱-۱۸-۲) [۳۸] و $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$ (شکل ۱-۱۸-۳) [۳۹] اشاره نمود. ساختار این نمونه‌ها دلیل بر وجود کئوردیناسیون هشت وجهی انحراف یافته مولیبیدن و قرار گرفتن اکسیژن‌ها به صورت سیس می‌باشند.

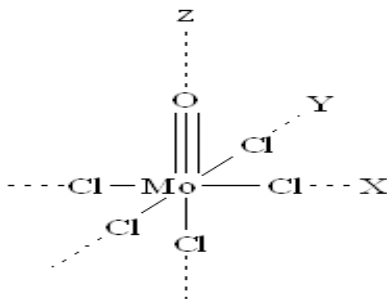


شکل ۱-۱۸: ساختار (۱): $\text{MoO}_3(\text{dien})$; (۲): $[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$; (۳): $[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)]^{2-}$.

ساختارهای احتمالی سایر ترکیبات مولیبدن را می‌توان براساس اندازه‌گیری‌های فیزیکی و استوکیومتری حدس زد به طوری که در آن‌ها عدد کئوردیناسیون مولیبدن شش باشد. MoOCl_3 و MoO_2Cl_2 دو استثنا می‌باشند که در حالت گازی چهار وجهی هستند و در حالت جامد به صورت پلیمر در می‌آیند [۴۰].

برهمکنش‌های پیوندی بین مولیبدن و اکسیژن در ساختار MoOCl_5^{2-} (شکل ۱-۱۹)، به عنوان نمونه مورد بحث قرار خواهد گرفت. اوربیتال هیبریدی ds مولیبدن شامل $4d_z^2$ و $5s$ با اوربیتال sp اکسیژن برای تشکیل پیوند سیگما به کار می‌روند. پیوند π از اتم اکسیژن به مولیبدن منجر به ایجاد پیوندهای دوگانه و سه‌گانه می‌شود. در ترکیباتی که بیش از یک اتم اکسیژن به مولیبدن متصل شده باشد، اوربیتال‌های فلزی بین اکسیژن‌ها به صورت مشترک عمل کرده و بنابراین میزان پیوند π بین مولیبدن و اکسیژن کاهش می‌یابد و در نتیجه پیوند بین Mo-O ضعیف‌تر شده و فرکانس کششی با افزایش تعداد اکسیژن‌ها به ازای هر مولیبدن کاهش می‌یابد [۳۹]. برای گونه‌های دی‌اکسو و تری‌اکسو آرایش سپس ارجح می‌باشد، زیرا امکان تشکیل پیوند π در این حالت بیشتر است. مطالعات زیرقرمز پیوند Mo-O برای گونه‌های مختلف این ترکیبات مطالعه شده است (جدول ۱-۲). پیوندهای چندگانه

مولیبیدن با اکسیژن در گستره $1000-850 \text{ cm}^{-1}$ قرار می‌گیرند و مقدار واقعی به طبیعت گونه‌های اکسو، حالت اکسایش مولیبیدن و لیگاندها بستگی دارد.

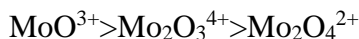


شکل ۱-۱۹: ساختار MoOCl_5^{2-} .

در مورد گونه‌های اکسومولیبیدن (VI) فرکانس‌ها به صورت زیر کاهش می‌یابند:



در مورد گونه‌های مولیبیدن (V) روند کاهشی زیر مشاهده می‌شود:



برای گونه‌های دی‌اکسو، شیوه‌های کششی فعال در زیرقرمز به نوع قرار گرفتن اکسیژن‌ها بستگی دارد به طوری که در حالت سیس دو شیوه کششی و در حالت ترانس یک شیوه کششی در زیرقرمز مشاهده می‌شود [۴۰]. کمپلکس‌های $\text{MoO}_2\text{Cl}(\text{C}_5\text{H}_5)$ و $\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ دو نوار در نزدیکی فرکانس 900 cm^{-1} برای پیوند $\text{Mo}=\text{O}$ به دلیل حضور گونه cis-MoO_2 نشان می‌دهند. در صورتی که برای کمپلکس $\text{MoOCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)$ فقط یک نوار مشاهده می‌شود.

در کمپلکس‌های دو هسته‌ای نوارهای اضافی در ناحیه $700-900 \text{ cm}^{-1}$ دلیل بر وجود پیوند Mo-O-Mo می‌باشد [۳۹-۴۱]. بر طبق اطلاعات جدول ۱-۲، فرکانس‌های کششی پیوند Mo-O در مورد گونه‌های اکسومولیبیدن، حالت‌های اکسایش +۵ و +۶ اختلاف خیلی کمی دارند که می‌توان آن را برای

ترکیبات (1020 cm^{-1}) MoOCl_3 ، (1000 cm^{-1}) $[\text{MoOCl}_4]^-$ و (997 cm^{-1}) $[\text{MoOCl}_4]$ مشاهده نمود. فرکانس کششی Mo-O به نوع لیگاندهای متصل شده به مولیبدن نیز حساس می‌باشد. در مورد کمپلکس‌های سیانیدی و سیکلوپنتادی‌انیل فرکانس‌های کششی پایین می‌باشند (جدول ۱-۲) و در اکسوکلروکمپلکس‌ها با افزایش بار منفی، فرکانس کاهش می‌یابد:

$[\text{MoOCl}_5]^{2-} > [\text{MoOCl}_4]^- > \text{MoOCl}_3$ ، که این به دلیل کاهش π پذیرندگی فلز ناشی از افزایش بار منفی می‌باشد [۴۲].

در ترکیبات مولیبدن (VI) تنها انتقالات بار انجام می‌شود، زیرا دو اکسیژن به مولیبدن (VI) متصل شده و قدرت پذیرش الکترون آن بسیار کم شده است و از این رو ترکیبات مولیبدن (VI) معمولا رنگ‌های ملایمی دارند.

گونه‌های اکسومولیبدن به عنوان پذیرنده‌های سخت عمل نموده و با لیگاندهای حاوی اکسیژن و نیتروژن کمپلکس تشکیل می‌دهند. همچنین این گونه‌ها تمایل نسبی برای تشکیل ترکیب کئوردیناسیونی با لیگاندهای گوگردی نشان می‌دهند.

کمپلکس $\text{MoO}_3(\text{dien})$ از ترکیب مولیبدن تری‌اکسید با دی‌اتیلن تری‌آمین حاصل می‌شود. کمپلکس‌های اکسومولیبدن با لیگاندهای حاوی اکسیژن نیز تهیه شده است. کمپلکس‌های سفید رنگ مولیبدن (VI) با یون اگزالات شامل ترکیبات $\text{NaNH}_4[\text{MoO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)].2\text{H}_2\text{O}$ و $\text{K}_2[\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ نیز تهیه و گزارش شده‌اند. بلورهای زرد- نارنجی رنگ مولیبدنیل استیل‌استونات^۱ ، نمونه دیگری از کمپلکس شدن مولیبدن با لیگاندهای حاوی اکسیژن می‌باشد. افزایش اسید نیتریک به آمونیوم پارامولیبدات و استیل‌استون یا رفلاکس مولیبدن تری‌اکسید با استیل‌استون برای تهیه $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ گزارش شده است. ترکیب مولیبدنیل استیل‌استونات در آب

1- Molybdenyl Acetylacetonate

نامحلول و در حلال‌های کلروفرم و بنزن محلول می‌باشد. سه ترکیب با لیگاند استیل‌استون برای مولیبدن شناخته شده‌اند:

۱- گونه $\text{MoO}_2(\text{acac})$ که از اکسیداسیون $\text{MoO}(\text{acac})_{2.5}\text{H}_2\text{O}$ حاصل می‌شود [۴۳].

۲- $\text{MoO}(\text{OH})(\text{acac})_{2.4}\text{H}_2\text{O}$ که از حرارت دادن $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ با استیل‌استون به دست می‌آید [۴۴].

۳- ترکیب $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4$ که از واکنش محلول آبی $(\text{NH}_4)_2[\text{MoOCl}_5]$ با استیل‌استون یا اکسایش $\text{Mo}(\text{acac})_3$ تهیه می‌شود [۴۵].

گونه $\text{MoO}_2(\text{acac})$ سبز رنگ بوده و در آب و حلال‌های آلی محلول است ولی دو گونه $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{acac})_4$ و $\text{MoO}(\text{OH})(\text{acac})_{2.4}\text{H}_2\text{O}$ در آب نامحلول و در حلال‌های دی‌کلرومتان، کلروفرم و بنزن قابل حل می‌باشند.

جدول ٢-١: مشخصات IR و UV-Vis ترکیبات مختلف

Compound or complex ion	Infrared spectrum $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ (cm. ⁻¹)	Electronic spectrum $\nu_{\text{max}}(\text{kK})$ (ϵ_{max}) or colour
MoOCl ₄	997	green
MoO ₂ Cl ₂		44.2(7000) 41(5000)
[MoO ₂ Cl ₃ (H ₂ O)] ⁻		44.2(7000) 34.5(5000)
[MoO ₂ Cl ₄] ²⁻		44.2(7000) 32.3(5000)
MoO ₂ Cl ₂ (PhCOCH ₃) ₂	914	White
MoO ₂ Cl ₂ (Ph ₃ PO) ₂		Orange-yellow
[MoO ₂ (oxalate) ₂] ²⁻	903	
MoO ₂ (acac) ₂	935 or 905	Yellow
[MoO ₂ (catechol) ₂] ²⁻	895	25.0(5560)
MoO ₂ (oxine) ₂	926 899	27.0 40.0
MoO ₂ Cl(C ₅ H ₅)	920 887	Yellow
[Mo ₂ O ₅ (oxalate) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁻	960 920	Pale tan
Mo ₂ O ₅ (C ₅ H ₅) ₂	930 920 898 850	Yellow
[MoO ₃ (oxalate)(H ₂ O)] _n ²ⁿ⁻	880 837	White
MoO ₃ (dien)	839	White
[Mo ₂ O ₆ (EDTA)] ⁴⁻	900 840	White
[MoOF ₅] ²⁻		12.3 13.1 21.2 22.0
MoOCl ₃	1020	13.7(20) 22.2(20)
[MoOCl ₄] ⁻	1000 or 975	14.7 22.7
[MoOCl ₅] ²⁻	967	14.1(11) 22.5(10) 28.2(570) 32.2(5300) 41.7(3600)
MoO(OH)Br ₂ ·4H ₂ O		14.9 21.7 27.0
[MoOBr ₄] ⁻	985	14.3 20.8 24.2 26.3
[MoOBr ₅] ²⁻		14.3(7) 21.3(560) 24.1(3200) 26.5(2500)
MoOCl ₃ (Ph ₃ PO) ₂	967	13.5(19) 22.3(11)
MoOCl ₃ (MeCN) ₂	980	13.7 19.0 26.0
[MoOCl ₄ (MeCN)] ⁻	990	13.4(18) 22.5(17)
MoOCl ₃ (bipy)	979	13.6 18.8 23.0
MoOCl ₃ (oxine)	935	
MoOCl(oxine) ₂		16.9(1870) 26.1(3640)
MoOCl ₃ (PPh ₃) ₂	950	Green
MoOCl ₂ (C ₅ H ₅)	949	Brown
MoO(OH)(acac) ₂ ·4H ₂ O		20.4(5000)
MoO(OH)(oxine) ₂		18.6(2280) 25.7(5000)
[MoO(NCS) ₅] ²⁻	945	12.8 19.2
[MoO(CN) ₄] ⁻	929	
Mo ₂ O ₃ Cl ₄ (bipy) ₂	966	14.2 19.5 24.2
[Mo ₂ O ₃ (NCS) ₈] ⁴⁻	950	12.3 18.9

Compound or complex ion	Infrared spectrum $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ (cm. ⁻¹)	Electronic spectrum $\nu_{\text{max}}(\text{kK})$ (ϵ_{max}) or colour
Mo ₂ O ₃ (acac) ₄	961	13.3 20.6(6236) 25.0(2068) 30.6(9672)
Mo ₂ O ₃ (xanthate) ₄	1236 or 1046 or 946	Violet
Mo ₂ O ₃ (oxine) ₄	940	18.5(5000) 25.0(10,000)
Mo ₂ O ₄ (C ₅ H ₅) ₂	925 901	Yellow-brown
[Mo ₂ O ₄ (NCS) ₆] ⁴⁻	952	13.4(75) 21.6(13,500) 31.0(19,000)
Mo ₂ O ₄ Cl ₂ (bipy) ₂	952	13.9 20.2 24.4
[Mo ₂ O ₄ (ox) ₂ (H ₂ O) ₂] ²⁻	980	20.4(41) 26.0(170) 32.8(3520) 38.9(3520)
[Mo ₂ O ₄ (EDTA)] ²⁻	940	26.0(380) 33.6(9600)
[Mo ₂ O ₄ Cl ₄] ²⁻		

۱-۴- تهیه اپوکسیدها (اکسیران‌ها)

۱-۴-۱- روند تاریخی

اپوکسیدها و به ویژه اتیلن اکسید از جمله مواد کلیدی در تهیه‌ی مواد شیمیایی گوناگونی از قبیل گلیکول‌ها، گلیکول‌اترها، آمینوالکل‌ها و... و پلیمرهایی نظیر پلی‌استرها، پلی‌اورتان‌ها و... می‌باشند. ساده‌ترین اپوکسید، اتیلن اکسید است که از اکسایش فاز بخار اتیلن با هوا یا اکسیژن بر روی کاتالیست نقره که به طور ناهمگن بر روی نگهدارنده قرار گرفته تهیه می‌شود [۴۶]. متأسفانه بازده این روش به دلیل واکنش رقابتی اکسایش کربن آلیلیک پروپیلن اکسید، پایین می‌باشد. تولیدکنندگان اولیه مسیر کلروهیدرین را برای تولید پروپیلن اکسید به کار می‌بردند. این مسیر امروزه به دلایل زیست محیطی تحت فشار فزآینده‌ای است. روشی که به طور گسترده در مقیاس آزمایشگاهی جهت تهیه اپوکسیدها مورد استفاده قرار می‌گیرد واکنش یک پراسید آلی با آلکن می‌باشد اما گران بودن و مشکل نگهداری پراسیدها در مقیاس زیاد مانع از استفاده‌ی آن‌ها برای تهیه تجاری پروپیلن اکسید شده است.

دی‌هیدروکسیل‌دار شدن با استفاده از کاتالیست‌های فلزی^۱ آلکن‌ها به گلیکول‌های مربوطه، اولین بار توسط میلان^۲ در سال ۱۹۳۰ گزارش شد [۴۷]. واکنشگر میلان شامل هیدروژن پراکسید در تشری- بوتانول در ترکیب با برخی اکسیدهای فلزی نظیر OsO_4 ، MoO_3 ، V_2O_5 و WO_3 می‌باشد. مطالعات بعدی در بسیاری از موارد حد واسط‌های اپوکسید را نشان می‌داد که حتی در برخی موارد تحت شرایط بازی یا خنثی می‌توانند به عنوان محصول اصلی باشند. اولین گزارش در مورد اپوکسایش با کاتالیست‌های فلزی و آلکیل‌هیدروپراکسیدها توسط هاوکینز^۳ گزارش شد [۴۸] که در آن با به کار بردن کومن هیدروپراکسید همراه با V_2O_5 در اپوکسایش سیکلوهگزن، بازده ۳۰ درصد از سیکلوهگزن

1- Metal-Catalyzed Dihydroxylation

2- Milas

3- Hawkins

اپوکسید به دست آمد. بریل^۱ استفاده از ترشری- بوتیل هیدروپراکسید در حضور کاتالیست‌های استیل استونات مولیبدن، وانادیم و کروم را ارائه نمود [۴۹]. تقریباً در همان زمان هالکون^۲ و ریچفیلد^۳ مستقلاً فرآیندی را برای تولید اپوکسیدها با استفاده از آلکیل هیدروپراکسید در حضور کاتالیست‌های همگن از مولیبدن، وانادیم، تنگستن، تیتانیم، زیرکونیم و فلزات دیگر توسعه دادند [۵۰، ۵۱]. کاتالیست مولیبدن بالاترین سرعت و انتخاب‌گری را نشان می‌دهد و از این رو هالکون و آرکو^۴ با استفاده از این فناوری تولید تجاری پروپیلن اکسید را طراحی نمودند.

۱-۴-۲- اپوکسایش کاتالیز شده با فلزات با آلکیل هیدروپراکسیدها:

سینتیک و مکانیسم

اپوکسایش کاتالیتیکی در حضور فلزات با اکسیدان‌های آلکیل هیدروپراکسید دارای ویژگی‌های زیر می‌باشد [۵۲]:

۱- فلزات با پتانسیل اکسایش پایین و اسیدیته‌ی لویس بالا در حالت‌های اکسایش بالای خود بهترین کاتالیست‌ها هستند و ترتیب فعالیت به صورت $Mo > W > V > Ti$ را نشان می‌دهند. فلزاتی نظیر کبالت، منگنز، آهن و مس که به راحتی تجزیه همولیتیک آلکیل هیدروپراکسیدها را از طریق مسیر تک الکترونی پیش می‌برند نیز فعال هستند. برخی از عناصر نظیر بور و قلع نیز فعال هستند هر چند که به طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به مولیبدن فعالیت پایین‌تری دارند.

1-Brill
2-Halcon
3- Richfield
4- Arco

۲- در کاتالیست‌های فعال، فلزات در بالاترین حالت اکسایش خود قرار دارند نظیر $V(V)$, $W(VI)$, $Mo(VI)$, $Ti(IV)$. اما استثناهایی نظیر پیش ساز $Mo(CO)_6$ نیز وجود دارد که به بالاترین حالت اکسایش اکسید می‌شود.

۳- حلال‌هایی با قدرت کئوردیناسیون بالا به ویژه الکل‌ها و آب شدیداً از پیشرفت واکنش از طریق رقابت برای کئوردینه شدن به فلز مرکزی کاتالیست جلوگیری می‌کنند. در نتیجه خود بازدارندگی توسط الکل تولید شده نیز مشاهده می‌شود و ترتیب $V > Ti > Mo > W$ برای آن مشاهده شده است. حلال‌های هیدروکربنی بسیار مناسب هستند هر چند که هیدروکربن‌های کلره سرعت‌های بالایی را نشان می‌دهند.

۴- سرعت واکنش‌ها در اثر استخلاف پیوند دوگانه با گروه‌های آلکیل الکترون‌دهنده افزایش می‌یابد که با یک عامل اپوکسید کننده الکتروفیلی سازگاری دارند. ساختار RO_2H تنها اثر اندکی بر روی سرعت و انتخاب‌گری دارد.

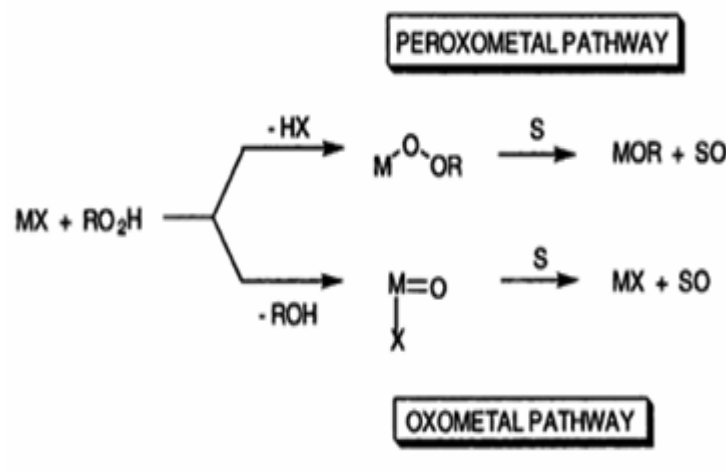
۵- اپوکسایش فضا ویژه است. برای مثال آلکن‌های ترانس تنها اپوکسید ترانس را می‌دهند.

۶- محصول جانبی از واکنش رقابتی کاتالیز شده توسط فلز، حاصل می‌شود.

۱-۴-۳- مکانیسم انتقال اکسیژن

واکنش‌های انتقال اکسیژن با هیدروژن پراکسید یا آلکیل هیدروپراکسیدها و در حضور کاتالیست‌های فلزی امکان پذیر می‌باشند. این واکنش‌ها بر اساس تشکیل حد واسط فعال پراکسومتال یا اکسومتال انجام می‌شوند (شکل ۱-۲۰). مسیر پراکسومتال در مورد فلزات واسطه، ابتدای هر دوره با آرایش d^0 شامل $Ti(IV)$, $V(V)$, $W(VI)$ و $Mo(VI)$ اتفاق می‌افتد. مسیر اکسومتال برای فلزات واسطه دوره

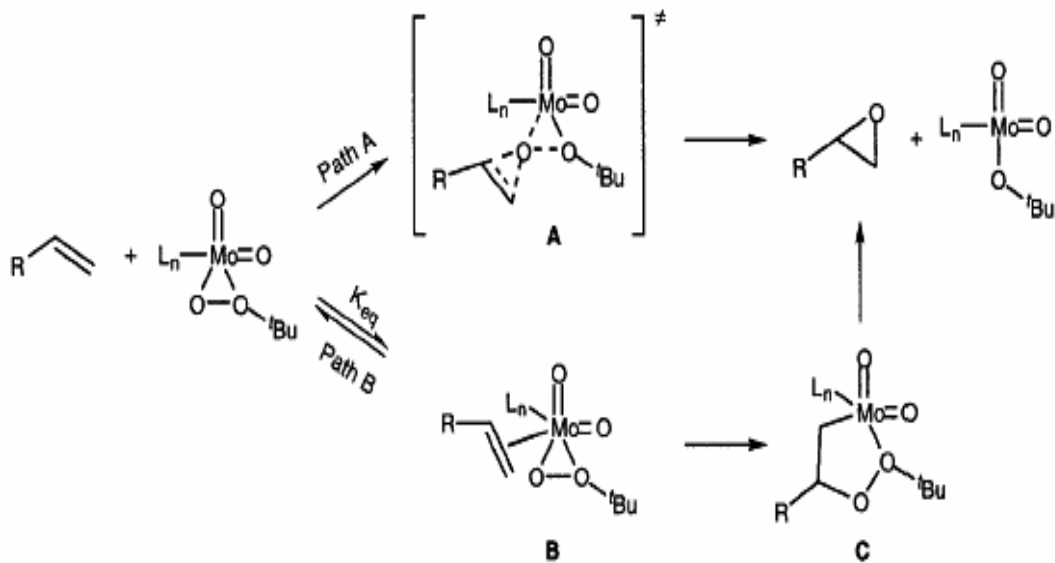
اول و انتهای هر دوره شامل Os(VIII)، Ru(VI)، Mn(V) و Cr(VI) پیشنهاد شده است. بعضی از فلزات مانند وانادیم با توجه به نوع سوبسترا از مسیر اکسومتال یا پراکسومتال پیروی می‌کنند. در مسیر پراکسومتال هیچ تغییری در حالت اکسایش فلز رخ نمی‌دهد و فلز به عنوان اسید لوئیس عمل می‌نماید در صورتی که مسیر اکسومتال، واکنش‌های اکسایش-کاهش به صورت دو الکترونی صورت می‌پذیرد.



شکل ۱-۲۰: تشکیل حد واسط فعال پراکسومتال و اکسومتال.

با وجود اطلاعات زیاد در مورد اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیست‌های مولیبدن، مکانیسم انتقال اکسیژن آن‌ها هنوز مبهم می‌باشد. دو مکانیسم متفاوت و برجسته در (شکل ۱-۲۱) آمده است. مکانیسم اول توسط شارپلس^۱ ارائه شده است و طی آن آلکن مستقیماً به مرکز پراکسو حمله نموده، اپوکسید مربوطه را به وجود می‌آورد (مسیر A شکل ۱-۲۱) [۵۳].

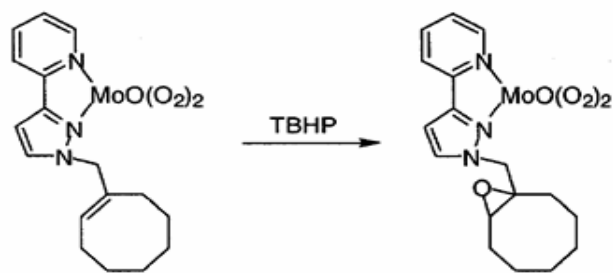
1- Sharpless



شکل ۱-۲۱: مکانیسم‌های انتقال اکسیژن در حضور کاتالیست‌های مولیبدن.

مکانیسم دوم توسط میمون^۱ ارائه شده است و مطابق آن آلکن به مرکز مولیبدن(VI) کئوردینه شده و سپس واکنش جای‌گیری^۲ درون پیوند Mo-O برای تشکیل حلقه پراکسی‌متال^۳ صورت می‌گیرد (مسیر B شکل ۱-۲۱) [۵۴]. سرانجام شکسته شدن حد واسط حلقه پراکسی‌متال، اپوکسید مربوطه را تولید می‌نماید. واقعیت مهم در این واکنش‌ها انتقال اتم اکسیژن به آلکن می‌باشد. اپوکسایش استوکیومتری با کمپلکس‌های پراکسومولیبدن منجر به ایجاد لیگاند η^2 -پراکسو می‌شود. به هر حال مطالعات با استفاده از اکسیژن نشان‌دار توسط شارپلس مشخص نموده که آلکیل پراکسید منبع اکسیژن در واکنش‌های مربوطه می‌باشد [۵۵]. دلیل دیگر برای این ادعا با بررسی کمپلکس پراکسومولیبدن حاوی زنجیر جانبی آلکنی توسط تیل ارائه شده است (شکل ۱-۲۲) [۵۶]. این کمپلکس‌ها متحمل اپوکسایش خودبخود نمی‌شوند و انتقال اکسیژن از لیگاند η^2 -پراکسو انجام نمی‌شود بلکه از گونه آلکیل پراکسید صورت می‌پذیرد.

1- Mimoun
2- Insertion
3- Peroxymetallacycle

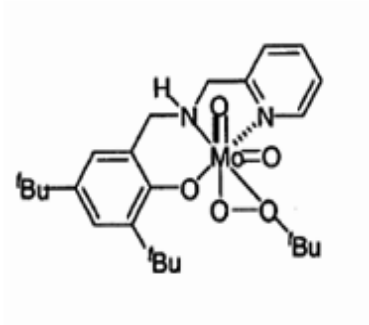


شکل ۱-۲۲: کمپلکس پراکسومولیبیدن حاوی زنجیر جانبی آلکن.

فرنکینگ^۱ و همکارانش با استفاده از محاسبات B₃LYP مکانیسم شارپلس را مورد تایید قرار دادند [۵۷]. بهینه نمودن حالت‌های گذرا و حد واسط‌های ارائه شده توسط میمون و شارپلس با استفاده از MoO(O₂)₂(OPPh₃) و MoO(O₂)₂(OPMe₃) به عنوان کاتالیست‌های مدل، مشخص نمود که کمپلکس‌های مولیبیدن- آلکن به عنوان حد واسط، به اپوکسید منجر نمی‌شوند. این محاسبات هم چنین پیش‌بینی می‌کنند که در صورت تشکیل حلقه پراکسی‌متال، ترکیب دارای گروه کربونیل به جای اپوکسید تشکیل می‌شود.

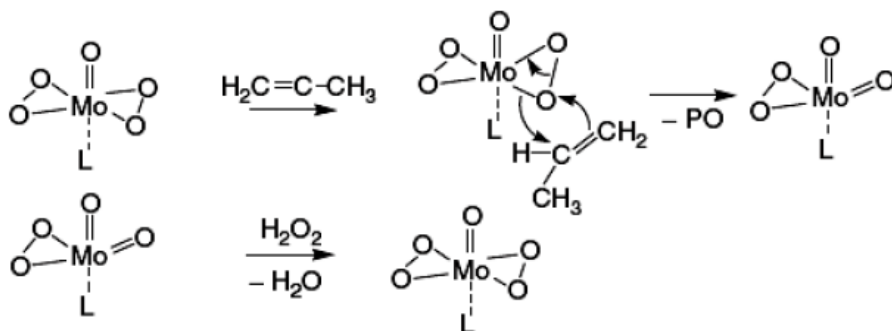
اخیراً میچل^۲ و همکارانش دسته جدیدی از کاتالیست‌های مولیبیدن (VI) را بر اساس لیگاندهای سه دندانه آنیونی بی‌اثر^۳ گزارش نموده‌اند (شکل ۱-۲۳). در این کاتالیست‌ها امکان اتصال همزمان آلکن و آلکیل پراکسید وجود ندارد و از این رو انتقال مستقیم اتم اکسیژن به آلکن توسط کاتالیست‌های جدید این گروه نیز مورد تایید قرار می‌گیرد [۵۸].

1- Frenking
2- Mitchel
3- Non-labile



شکل ۱-۲۳: کاتالیست‌های مولیبدن بر اساس لیگاندهای سه دندانه آنیونی بی‌اثر.

در ارتباط با مکانسیم‌های پیشنهادی در مورد اکسند هیدروژن پراکسید در حضور کمپلکسی از مولیبدن مکانسیم شارپلس جابه‌جایی مستقیم اکسیژن را پیشنهاد کرد (شکل ۱-۲۴)



شکل ۱-۲۴: مکانسیم پذیرفته شده شارپلس برای اپوکسایش الفین‌ها با مولیبدن و اکسند هیدروژن پراکسید.

داده‌های تجربی گروه پژوهشی شی^۱ و همچنین بررسی‌های گسترده‌ی وسیع تئوری، مکانسیم پیشنهادی شارپلس با جابه‌جایی مستقیم اکسیژن را تایید می‌کند [۵۹،۶۰].

1- Shi

۱-۴-۴- واکنش‌های اپوکسایش کاتالیزگرهای مولیبدن

در سال ۱۹۷۰ سریواستاوا^۱ و همکارانش برای نخستین بار تهیه‌ی کمپلکس‌های مولیبدن پورفیرین را گزارش کردند [۶۱] و پس از آن کمپلکس‌های بی‌شماری با لیگاندهای پورفیرین تهیه شدند. با این حال همه این ترکیبات دارای لیگاندهای غیرکایرال بودند و بنابراین کاربرد برای اپوکسایش‌های نامتقارن را نداشتند. در سال ۲۰۰۱ لیو^۲ و همکارانش بررسی روی پورفیرین‌های مولیبدن کایرال را شروع کردند [۶۲]. به خوبی نشان داده شده است که در اپوکسایش‌های کاتالیز شده با مولیبدن با اکسندهای آلکیل هیدروپراکسید، گونه‌های $[Mo(\eta^2-O_2)]$ یا $[Mo-OOR]$ گونه‌های میانی کارآمد می‌باشند. این یافته‌ها توانایی به‌کارگیری کمپلکس‌های پراکسو یا آلکیل پراکسو مولیبدن-پورفیرین را برای اپوکسایش نامتقارن آلکن‌ها برجسته‌تر کردند.

اگر چه نخستین کمپلکس‌های دی‌اکسو مولیبدن (VI) با لیگاندهای سالن سال‌ها پیش ۱۹۷۴ تهیه و شناسایی شده‌اند [۶۳]، اما بررسی کارآیی کاتالیزوری آن‌ها در واکنش‌های اپوکسایش به چند سال گذشته برمی‌گردد. بررسی کارآیی کاتالیزوری کمپلکس‌های دی‌اکسو مولیبدن (VI) با باز شیف‌های چهاردندانه در اپوکسایش الفین‌ها را نخستین بار آمبروزیاک^۳ و همکارانش گزارش کردند. این دسته از کمپلکس‌های دارای لیگاندهای باز شیف از ترانس ۱-۲- دی‌آمینو سیکلوهگزان بدست آمده و گزینش‌پذیری خوبی در اپوکسایش سیکلوهگزن و ۱-اکتن با TBHP در جایگاه اکسنده نشان دادند [۶۴].

1- Sirvastave
2- Liu
3- Ambriziak

در سال ۲۰۰۰ پارک^۱ و دیگران داده‌های بررسی‌های خود را روی اپوکسایش انانتیوگزین مشتقات استایرن با کمپلکس‌های فلزی همچون مولیبدن-پراکسو گزارش کردند [۶۵]. داده‌های این بررسی‌ها، اثر چشمگیر حلال را روی بازده‌های اپوکسایش نشان می‌داد. همچون این که افزایش حلال‌های دی کلرومتان و ایزواکتان اثر بازدارندگی روی اپوکسایش آلکن‌ها با TBHP دارند.

در سال ۲۰۰۳ ژائو^۲ و دیگران چندین کمپلکس مولیبدن (VI) سیس دی‌اکسو را با لیگاندهای باز شیف کایرال بدست آمده از گلوکز با فرمول کلی $\text{MoO}_2(\text{L})(\text{solv})$ (که $\text{N}=\text{L}$ سالیسیلیدن -D- گلوکز آمین، N-۵- کلرو سالیسیل آلدئید-۱، ۳، ۴، ۶- تترا استیل -D- α - گلوکز آمین، N-۱، ۳، ۴، ۶- تترا استیل - β - گلوکز آمین، N-۵- کلرو سالیسیل آلدئید-۱، ۳، ۴، ۶- تترا استیل -D- β - گلوکز آمین و N سالیسیلیدن-۱، ۳، ۴، ۶- اتیلیدن - β - دی گلوکوپیرانوزیل آمین و حلال = متانول و اتانول) تهیه و آن‌ها را در اپوکسایش نامتقارن الفین‌ها به کار بردند [۶۶].

1- Park
2- Jhao

بخش تجربی

۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها با سیستم کاتالیزوری همگن بازشیف

مولیبدن

در اینجا ابتدا لیگاند و سپس کمپلکس باز شیف مولیبدن تهیه شده و به وسیله روش‌های طیف‌بینی شناسایی شدند. سپس این کمپلکس به عنوان کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد. همچنین در این راستا اثر حلال، اکسنده و مقادیر آن‌ها در اپوکسایش مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.

۲-۱- مواد و واکنش‌گرهای به کار گرفته شده

آلکن‌ها، حلال‌ها و مواد دیگر از شرکت‌های مرک^۱ و فلوکا^۲ تهیه و به کار گرفته شدند. مواد به کار رفته عبارتند از: سیکلوهگزن (C_6H_{10}) ، آلفا-متیل‌استایرن (C_9H_{10}) ، آلفا-پینن ($C_{10}H_{16}$) ، ترشیو-بوتیل‌هیدروژن‌پراکسید ($C_4H_{10}O_2$) ، آب اکسیژنه (۳۰٪) (H_2O_2) ، ۱-اکتن (C_8H_{16}) ، ۱-هگزن (C_6H_{12}) ، سدیم‌پریدات ($NaIO_4$) و اوره-آب اکسیژنه. حلال‌ها نیز عبارتند از: استونیتریل (CH_3CN) ، اتانول (C_2H_5OH) ، متانول (CH_3OH) ، استون (C_3H_6O) ، تتراکلریدکربن (CCl_4) و کلروفرم ($CHCl_3$).

1- Merck
2- fluka

۲-۲- دستگاه‌های به کار گرفته شده

۱-۲-۲- دستگاه کروماتوگراف گازی^۱

فرآورده‌ها به وسیله مقایسه زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی و مقدار آن‌ها تعیین گردید. بررسی‌های GC با دستگاه کروماتوگراف گازی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله‌ای^۲ و ستون SE-30 انجام شدند. ویژگی‌های این دستگاه در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

جدول ۱-۲: ویژگی‌های دستگاه کروماتوگراف گازی

N ₂	گاز حمل کننده
2bar	فشار N ₂
150 ml/min	سرعت هوا
30 ml/min	سرعت H ₂
FID	دتکتور
SE-30	ستون
60-180°C	دما

1- Gas chromatography(GC)
2- FID

۲-۲-۲- طیف سنج فرو سرخ

تمامی طیف‌های IR به وسیله دستگاه فرو سرخ شرکت شیمادزو^۱ مدل ۴۷۰ با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شدند.

۲-۲-۳- طیف سنج فرا بنفش مرئی

برای ثبت طیف‌های جذبی در ناحیه مرئی و فرابنفش از دستگاه شیمادزو مدل UV-160 و سل کوارتز استفاده شد.

۲-۲-۴- دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیس هسته (HNMR)

طیف‌های HNMR^۱ بوسیله دستگاه ۳۰۰ مگا هرتز مدل آوانس^۲ از شرکت بروکر ثبت شدند. DMSO دوتره به عنوان حلال و تترا متیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی به کار گرفته شد.

1- Shimadzo

2- Bruker- ultrashield- Avance III

۲-۳- تهیه واکنش گرہا: لیگاند باز شیف و کاتالیزگر همگن مولیبدن

۲-۳-۱- تهیه لیگاند ۴- سالیسیلیدن آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن ۲ ،

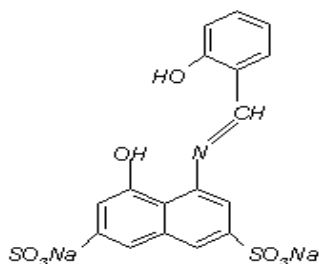
۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم

لیگاند بر پایه‌ی روش گفته شده در مرجع [۶۷] تهیه شد. در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۰/۲۱ میلی لیتر (۲ میلی مول) سالیسیل آلدهید در ۲۰ میلی لیتر اتانول حل شد. سپس ۰/۶۸ گرم (۲ میلی مول) نمک ۴- آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲،۷- دی سولفونیک اسید مونو سدیم در ۲۵ میلی لیتر آب حل شده و به آن افزوده شد. محلول زرد رنگ بدست آمده یکساعت و نیم در دمای 50°C حرارت داده شد. پس از سرد شدن محلول در حمام آب و یخ، رسوب زرد مایل به نارنجی بدست آمده روی کاغذ صافی ریخته شد و با ۳ تا ۴ میلی لیتر اتانول سرد شسته و در جریان هوا خشک گردید. اندازه‌گیری نقطه ذوب لیگاند نشان داد که در 300°C تجزیه می‌گردد. طیف HNMR آن در شکل ۳-۳، طیف IR ترکیب در شکل ۳-۴ و طیف UV-VIS آن در شکل ۳-۷ آورده شده است.

IR(KBr): ν (cm^{-1}): ۳۴۷۰ ، ۱۶۳۸ ، ۱۴۸۰-۱۶۰۰ ، ۱۲۴۰

UV(H_2O): λ_{max} (nm), ϵ , ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): ۲۴۲ (۱۲۵۰۰۰)، ۳۴۰ (۳۸۵۰۰)، ۳۶۰ (۲۶۵۰۰)

HNMR(DMSO): δ (ppm) ۱۱/۰۵ - ۱۱/۲۹ (1H, NH), ۸(1H, HC=N), ۶/۹۰ - ۷/۶۵ (8H, aromatic), ۶/۰۶ (1H, OH)



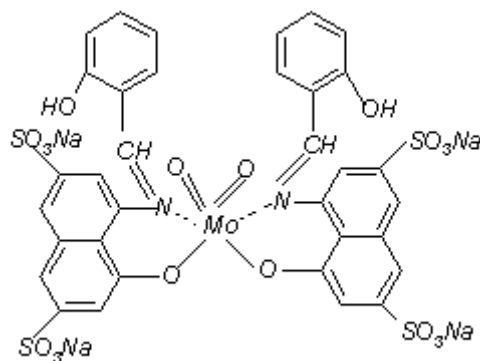
۲-۳-۲- تهیه کاتالیزگر همگن مولیبدن MoO_2L_2

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۰/۴۶ گرم (۱ میلی مول) از لیگاند تهیه شده به روش ۲-۳-۱ در ۲۰ میلی لیتر آب و ۵ میلی لیتر متانول حل شد. سپس ۰/۳۲ گرم (۱ میلی مول) بیس (استیل استوناتو) دی اکسو مولیبدن (VI)، $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ، در ۱۰ میلی لیتر متانول حل شده به همراه چند قطره اسید کلریک به آن افزوده شد. محلول خرمایی رنگ بدست آمده یکساعت و نیم در حلال متانول رفلکس شد. سپس حلال زیر هود تبخیر گشته رسوبی با رنگ آبی بدست آمد. رسوب با اتانول شستشو داده شد و در جریان هوا خشک گردید. بررسی نقطه ذوب کمپلکس نشان داد که بالای $^{\circ}\text{C}$ ۳۰۰ تجزیه می گردد. طیف IR کمپلکس بدست آمده در شکل ۳-۵، طیف HNMR در شکل ۳-۶ و طیف UV-VIS آن در شکل ۳-۸ آورده شده است.

IR(KBr): ۱۶۳۸، ۱۴۸۰-۱۶۰۰، ۱۲۲۰، ۹۱۰-۹۵۰

UV(H_2O): λ_{max} (nm), ϵ , ($\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$): ۲۴۰ (۲۸۷۲۳۴)، ۳۴۰ (۱۵۲۷۶۵)، ۳۶۰ (۹۶۴۸۹)،
۷۵۰ (۱۷۱۳۸)،

HNMR(DMSO): δ (ppm) ۱۱/۰۴-۱۱/۱۵(1H, NH), ۷/۹۴(1H, HC=N), ۶/۹۲-۷/۶۲(8H, aromatic)



۲-۴- بررسی سیستم کاتالیزوری همگن مولیبدن MoO_2L_2 در

اپوکسایش سیکلو اکتن

۲-۴-۱- بررسی اثر و گزینش حلال مناسب با اکسندهی آب اکسیژنه

برای بررسی اثر حلال ۶ واکنش موازی و همسان برای سیکلو اکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن، ۴۰ میلی گرم (۰/۰۳۷ میلی مول) کاتالیزگر همگن، ۲ میلی لیتر حلال (استونیتریل، متانول، اتانول، استون، تتراکلریدکربن، کلروفرم)، ۰/۲ میلی لیتر (۱/۹۷ میلی مول) آب اکسیژنه با هم مخلوط شدند. این مخلوطها بوسیله همزن مغناطیسی در نقطه جوش حلال به کار رفته و فشار اتمسفر ۱۸۰ دقیقه همزده شدند. پیشرفت واکنشها به وسیله GC دنبال شد. دادهها در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است. بر پایه-ی این دادهها، اتانول حلال برگزیده بود.

۲-۴-۲- بررسی اثر و گزینش اکسندهی مناسب

برای بررسی اثر اکسنده، ۴ واکنش موازی و همسان برای سیکلو اکتن انجام شد. در هر بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن، ۴۰ میلی گرم (۰/۰۳۷ میلی مول) کاتالیزگر همگن و ۲ میلی لیتر اتانول با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۱۹ میلی لیتر (۱/۹۷ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۴۲۰ میلی گرم (۱/۹۷ میلی مول) سدیم پیریدات، ۰/۲ میلی لیتر (۱/۹۷ میلی مول) آب اکسیژنه و ۱۸۶ میلی گرم (۱/۹۷ میلی مول) اوره- هیدروژن پراکسید به چهار بالن افزوده گردید. این مخلوطها به وسیله همزن مغناطیسی در دمای 80°C و فشار اتمسفر ۱۸۰ دقیقه

همزده شدند. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله GC دنبال شد. داده‌ها در جدول ۳-۲ و شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است. بر پایه‌ی این داده‌ها، آب اکسیژنه اکسنده برتر بود.

۲-۴-۳- بررسی مقدار کاتالیزگر با اکسنده‌ی آب اکسیژنه

در این بخش ۷ سیستم به کار گرفته شد. سیستم ۱ بدون کاتالیزگر انجام شد و در سیستم‌های دیگر ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن و ۲ میلی لیتر اتانول با ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم کاتالیزگر با هم مخلوط شدند. سپس ۱/۹۷ میلی مول آب اکسیژنه به هر کدام از واکنش‌ها اضافه گردید. این مخلوط‌ها به وسیله همزن مغناطیسی در دمای °C ۸۰ و فشار اتمسفر ۱۸۰ دقیقه همزده شدند. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله GC دنبال شد. داده‌ها در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است. بدین ترتیب مقدار مناسب کاتالیزگر ۳۰ میلی گرم بدست آمد.

۲-۴-۴- بررسی مقدار اکسنده

در ۸ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۰/۰۲۸ میلی مول کاتالیزگر همگن و ۲ میلی لیتر اتانول با هم مخلوط شدند. سپس ۰، ۰/۲۴، ۰/۴۹، ۰/۷۴، ۰/۹۸، ۱/۹۷، ۲/۹۶ و ۳/۹۵ میلی مول از آب اکسیژنه به هر کدام افزوده شد. مخلوط‌ها به وسیله همزن مغناطیسی در دمای °C ۸۰ و فشار اتمسفر ۱۸۰ دقیقه همزده شدند. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله GC دنبال شد. داده‌ها در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است. بنابر داده‌های بدست آمده مقدار مناسب اکسنده ۰/۹۸ میلی مول می‌باشد.

۲-۴-۵- بررسی اثر زمان

به ۹ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۰/۰۲۸ میلی مول کاتالیزگر همگن و ۲ میلی لیتر اتانول افزوده گردید. سپس ۰/۹۸ میلی مول آب اکسیژنه به هر کدام افزوده شد و مخلوطها به وسیله همزن مغناطیسی در دمای 80°C و فشار اتمسفر ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰ دقیقه همزده شدند. پیشرفت واکنشها به وسیله GC دنبال شد. دادهها در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۴ نشان داده شده است. بدین ترتیب بالاترین بازده پس از ۱۸۰ دقیقه بدست آمد.

۲-۴-۶- بررسی اثر دما

به ۳ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۰/۰۲۸ میلی مول کاتالیزگر همگن و ۲ میلی لیتر اتانول افزوده گردید. سپس ۰/۹۸ میلی مول نیز آب اکسیژنه به هر کدام افزوده شد و مخلوطها به وسیله همزن مغناطیسی در دمای محیط، 40°C و 80°C و فشار اتمسفر ۱۸۰ دقیقه همزده شدند. پیشرفت واکنشها به وسیله GC دنبال شد. دادهها در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است. بر پایه‌ی این دادهها دمای بهینه فرآیند 80°C می‌باشد.

۲-۴-۷- بررسی اپوکسایش سایر آلکنها با کاتالیزگر همگن مولیبدن

در ۵ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری ۴۲/۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلو هگزن، ۵۹ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) آلفا متیل استایرن، ۶۹ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) آلفا پینن، ۴۲/۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول)

میلی مول) ۱- هگزن و ۵۷ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) ۱- اکتن به همراه ۰/۰۲۸ میلی مول کاتالیزگر همگن و ۲ میلی لیتر اتانول افزوده گردید. سپس ۰/۹۸ میلی مول آب اکسیژنه نیز به هر کدام افزوده شد و مخلوط‌ها به وسیله همزن مغناطیسی در دمای 80°C و فشار اتمسفر ۱۸۰ دقیقه هم‌زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله GC دنبال شد. داده‌ها در جدول ۳-۷ نشان داده شده است.

۲-۴-۸- بررسی کارآیی کاتالیزگر همگن $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ در اپوکسایش

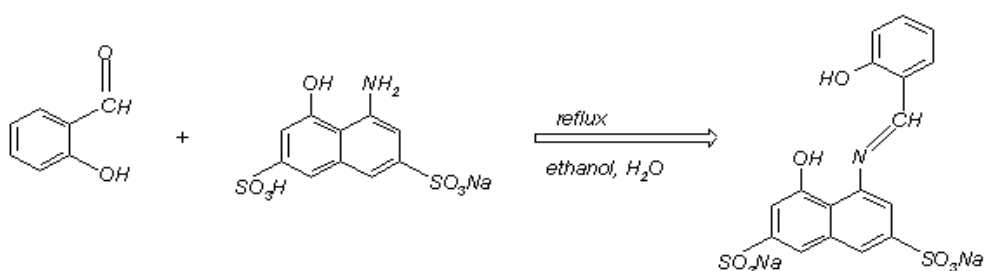
سیکلو اکتن

در این قسمت در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۰/۰۰۹ گرم (۰/۰۲۷ میلی مول) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ، ۲ میلی لیتر اتانول و ۰/۹۸ میلی مول آب اکسیژنه با هم مخلوط شدند. مخلوط بوسیله همزن مغناطیسی در دمای 80°C و فشار اتمسفر ۱۸۰ دقیقه هم‌زده شد. پیشرفت واکنش بوسیله GC دنبال شد. داده‌ی بدست آمده در بخش ۳ بررسی شده است.

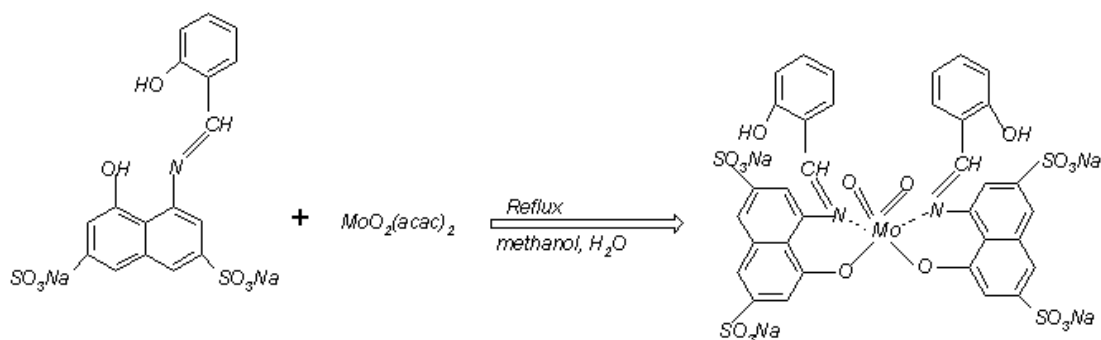
بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- تهیه کاتالیزگر همگن مولیبدن MoO_2L_2

شیوه‌ی تهیه این کمپلکس همگن از لیگاند ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم در بخش ۲-۳-۲ ارائه شد. همچنین چگونگی تهیه لیگاند و ساخت کمپلکس همگن MoO_2L_2 در شکل ۱-۳ و ۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۱-۳: روش تهیه لیگاند



شکل ۲-۳: روش تهیه کمپلکس MoO_2L_2

لیگاند ۴- سالیسیلیدن آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲ و ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم از واکنش سالیسیل آلدئید و نمک ۴- آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲ و ۷- دی سولفونیک اسید مونو سدیم در حلال‌های اتانول و آب تهیه شد و سپس ساختار آن بوسیله‌ی تکنیک‌های اسپکتروسکوپی IR, HNMR, UV/VIS بررسی گردید.

در طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند (شکل ۳-۳)، نوار پهن در ppm ۱۱/۲۹ - ۱۱/۰۵ با سطح زیر یک پروتون مربوط به پروتون NH است که به سبب توتومری انول-ایمین می‌باشد. نوار مربوط به پروتون OH روی حلقه‌ی سالیسیل آلدئید به سبب پیوند هیدروژنی درون مولکولی با اتم نیتروژن روی حلقه نفتالن در ppm ۱۰/۲ می‌بایست دیده شود که به دلیل احتمال بیشتر وجود حالت ایمینی در توتومری انول-ایمین دیده نمی‌شود. همچنین نوار در ppm ۸/۰ نیز با سطح زیر دو پروتون مربوط به پروتون گروه آزومتین و یکی از پروتون‌های حلقه آروماتیک است. نوار چندتایی در ppm ۷/۶۵ - ۶/۹۰ مربوط به پروتون‌های حلقه‌ی بنزن بوده و نوار در ppm ۶/۰۶ نیز مربوط به پروتون OH حلقه‌ی نفتالن است. این طیف $^1\text{HNMR}$ در مقایسه با مرجع [۶۷] همخوانی خوبی نشان می‌دهد.

در ادامه کمپلکس همگن مولیبدن از واکنش لیگاند بالا و بیس (استیل استوناتو) دی اکسو مولیبدن (VI) در حلال آب و متانول به دست آمد و سپس با اسپکتروسکوپی IR, HNMR, UV-VIS شناسایی شد.

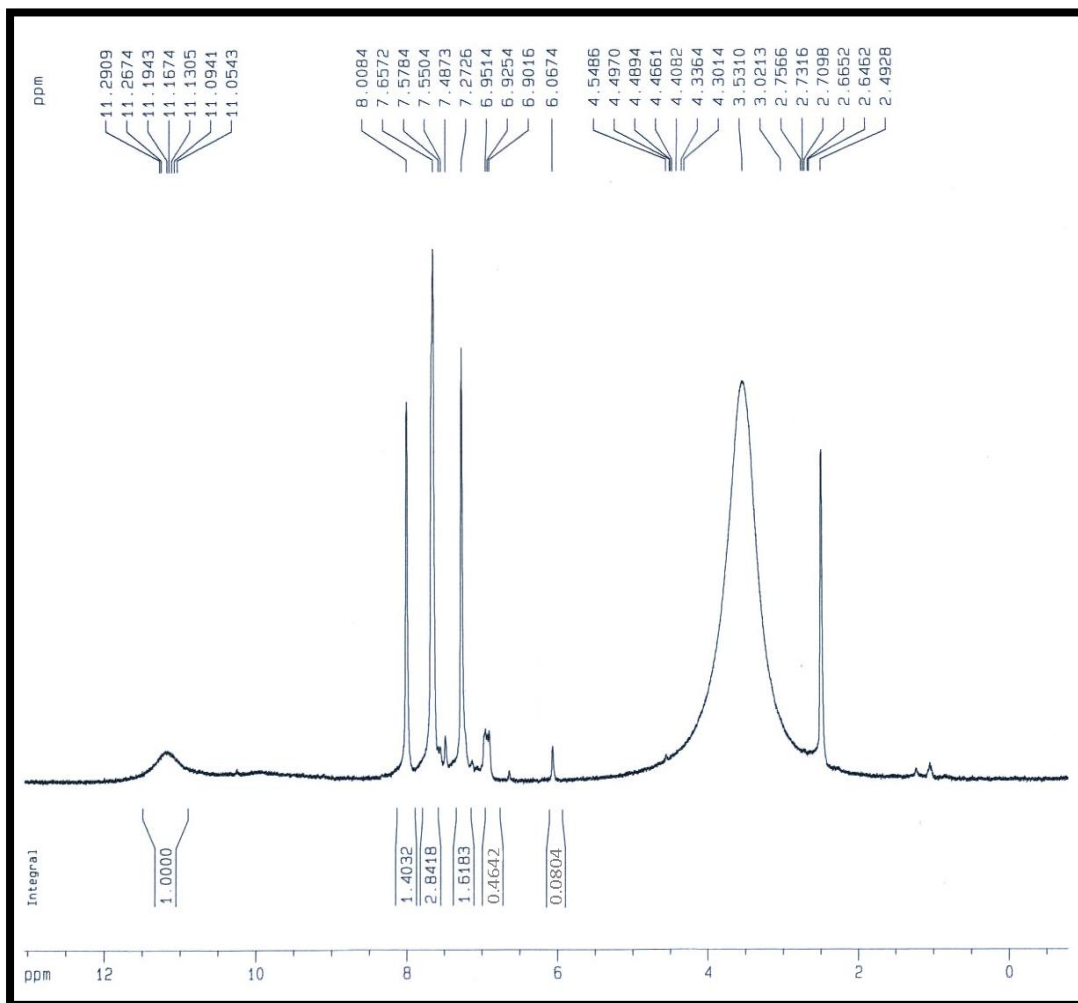
در طیف IR لیگاند (شکل ۳-۴)، ارتعاش کششی گروه OH به صورت یک نوار پهن و ضعیفی در ناحیه 3470 cm^{-1} دیده می‌شود. در طیف IR لیگاند و کمپلکس (شکل ۳-۵)، ارتعاش کششی پیوند C=N در 1638 cm^{-1} دیده می‌شود. نوارهای دیده شده در $1600-1480\text{ cm}^{-1}$ را نیز می‌توان به ارتعاش کششی پیوند دو گانه C=C حلقه نسبت داد. نوار مربوط به C-O فنلی لیگاند در 1240 cm^{-1} و کمپلکس در 1220 cm^{-1} دیده می‌شود. در طیف IR کمپلکس مهمترین نوارها مربوط به آرایش سیس دی‌اکسو مولیبدن در نواحی 910 cm^{-1} و 950 cm^{-1} می‌باشد [۶۸،۶۹]. نوار 910 cm^{-1} مربوط به

کشش نامتقارن پیوند مولیبدن- اکسو و نوار 950 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن پیوند مولیبدن- اکسو می‌باشد.

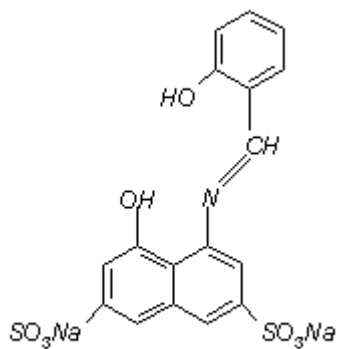
در طیف $^1\text{HNMR}$ کمپلکس (شکل ۳-۶)، نوار پهن در $11/15-11/04\text{ ppm}$ با سطح زیر یک پروتون مربوط به پروتون NH است که به سبب توتومری انول- ایمین می‌باشد. نوار مربوط به پروتون OH روی حلقه سالیسیل‌آلدئید به سبب پیوند هیدروژنی درون مولکولی با اتم نیتروژن روی حلقه نفتالن در $10/2\text{ ppm}$ می‌بایست دیده شود که به دلیل احتمال بیشتر وجود حالت ایمینی در توتومری انول- ایمین دیده نمی‌شود. همچنین نوار در $7/94\text{ ppm}$ با سطح زیر دو پروتون مربوط به پروتون گروه آزومتین و یکی از پروتون‌های حلقه آروماتیک می‌باشد. نوار چندتایی در $6/92-7/62\text{ ppm}$ مربوط به پروتون‌های حلقه‌ی بنزن است. نوار پروتون OH حلقه‌ی نفتالن نیز دیده نشده است که نشانگر کثوردینه شدن اتم اکسیژن به فلز مرکزی می‌باشد.

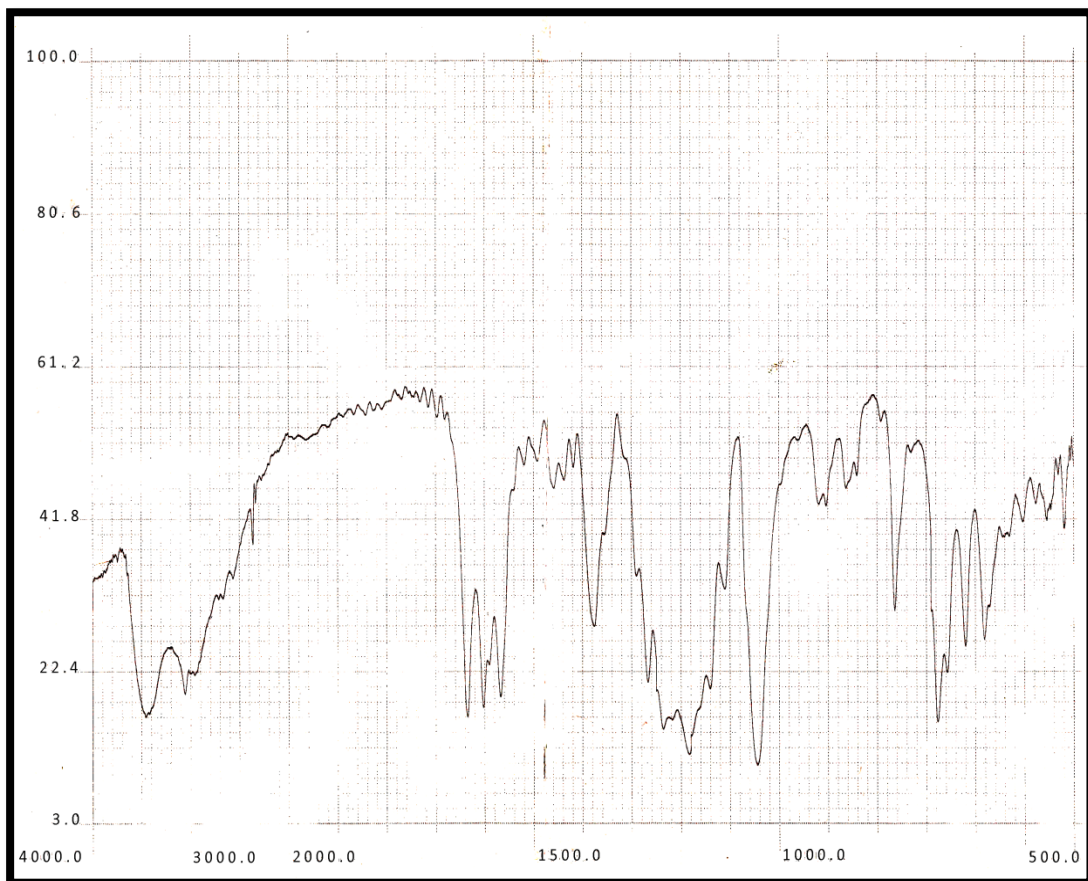
طیف‌های UV-VIS لیگاند (شکل ۳-۷) در $200-400\text{ nm}$ و کمپلکس (شکل ۳-۸) در $800-200\text{ nm}$ بررسی شد. در این طیف‌ها، نوار $242-240\text{ nm}$ مربوط به حلقه‌ی آروماتیک است که با توجه به شدت بالای آن به انتقال $\pi \rightarrow \pi^*$ مربوط است. در لیگاند و کمپلکس دو نوار در $340-360\text{ nm}$ دیده می‌شود که مربوط به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ می‌باشد. در کمپلکس همگن یک نوار در 750 nm دیده می‌شود که با توجه به ضریب خاموشی آن (17138) مربوط به انتقال بار از لیگاند به فلز می‌باشد. بر پایه‌ی داده‌های طیف‌های IR, HNMR و UV-VIS کمپلکس همگن مولیبدن تهیه شده است.

بر پایه‌ی داده‌های آنالیز عنصری، مقدار مولیبدن در کمپلکس همگن $9/3\text{ mmol/g}$ به دست آمد. این داده نشان می‌دهد که دو لیگاند استیل استونات از کمپلکس بیرون رفته و به جای آن دو لیگاند ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم جایگزین شده است.

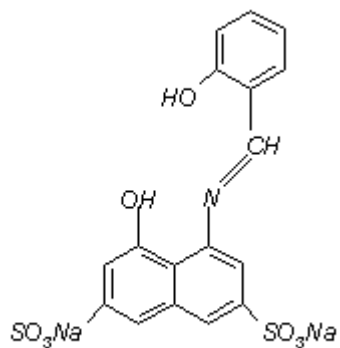


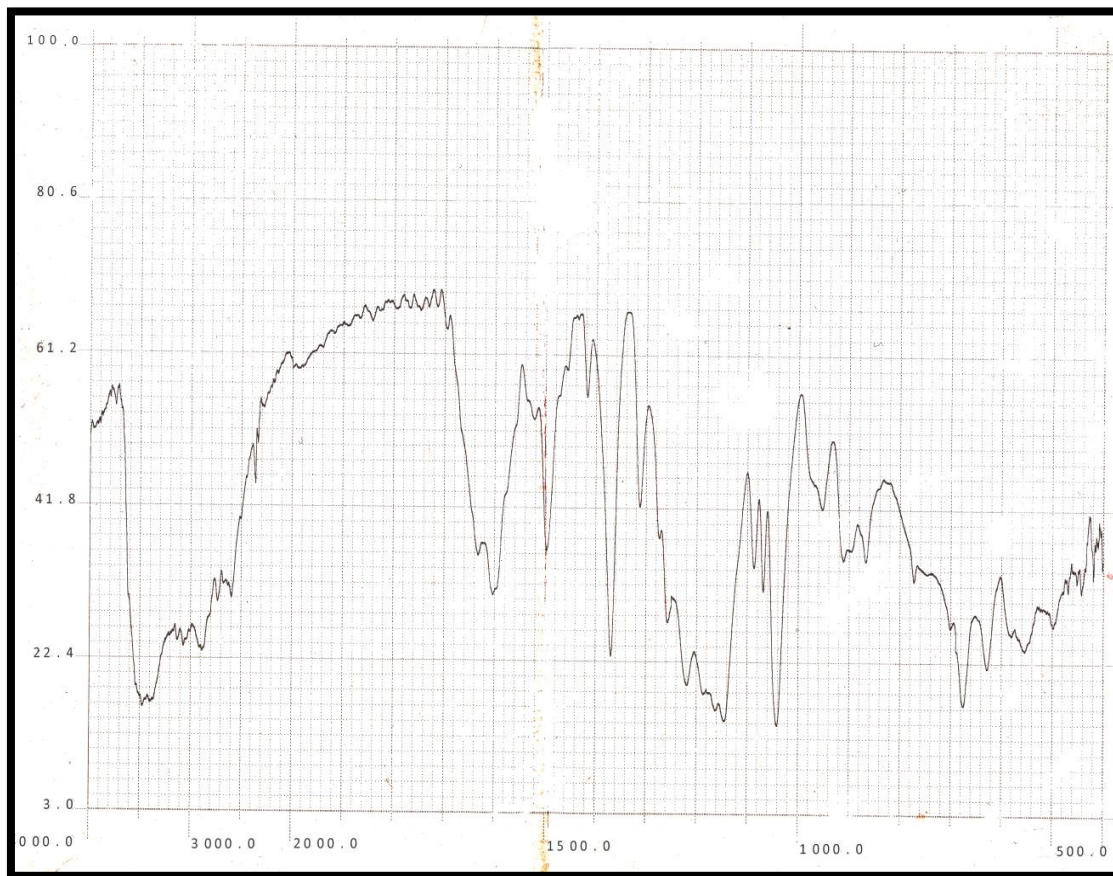
شکل ۳-۳: طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند ۴- سالیسیلیدن آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم در حلال DMSO دو تره.



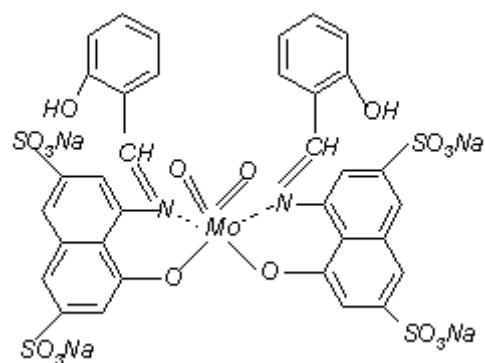


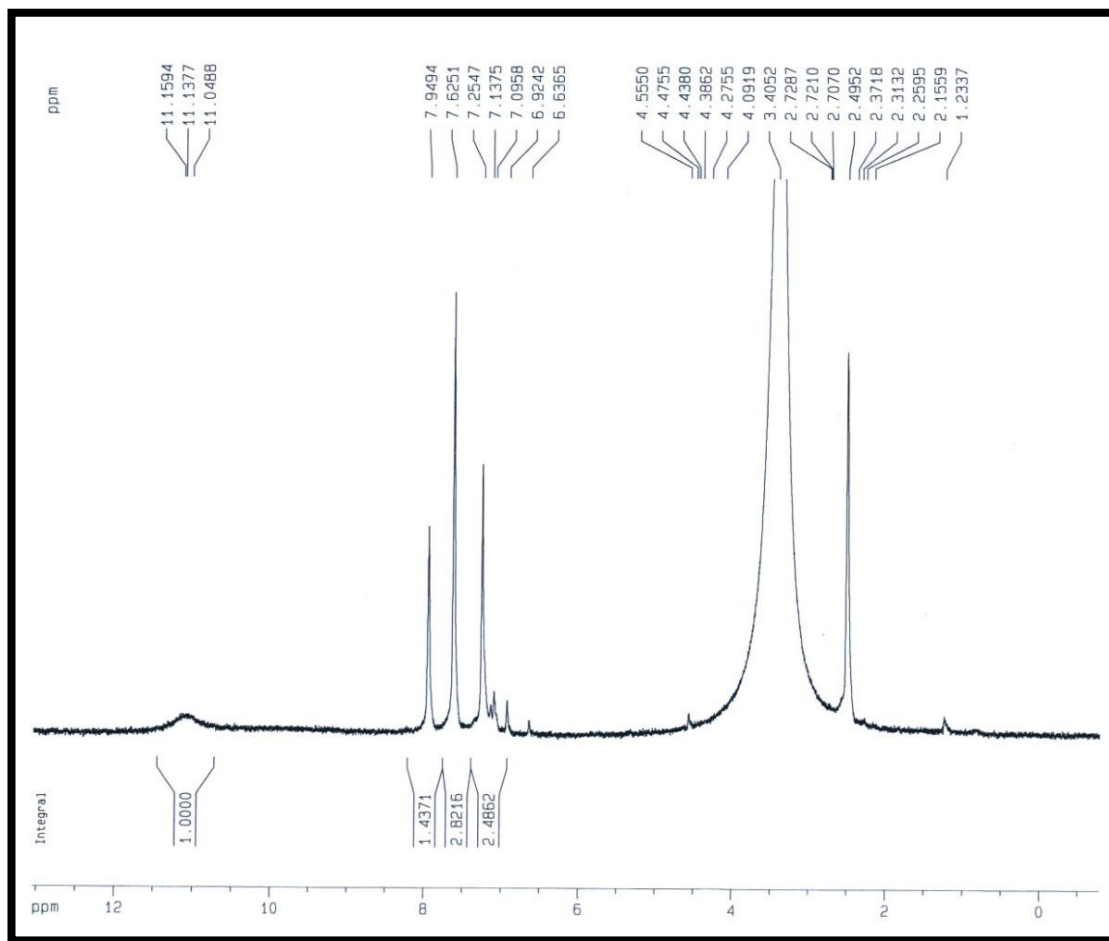
شکل ۳-۴: طیف IR لیگاند ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم.



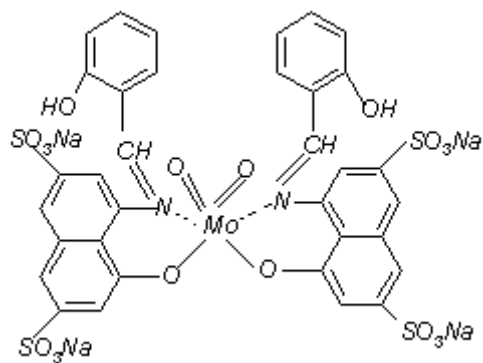


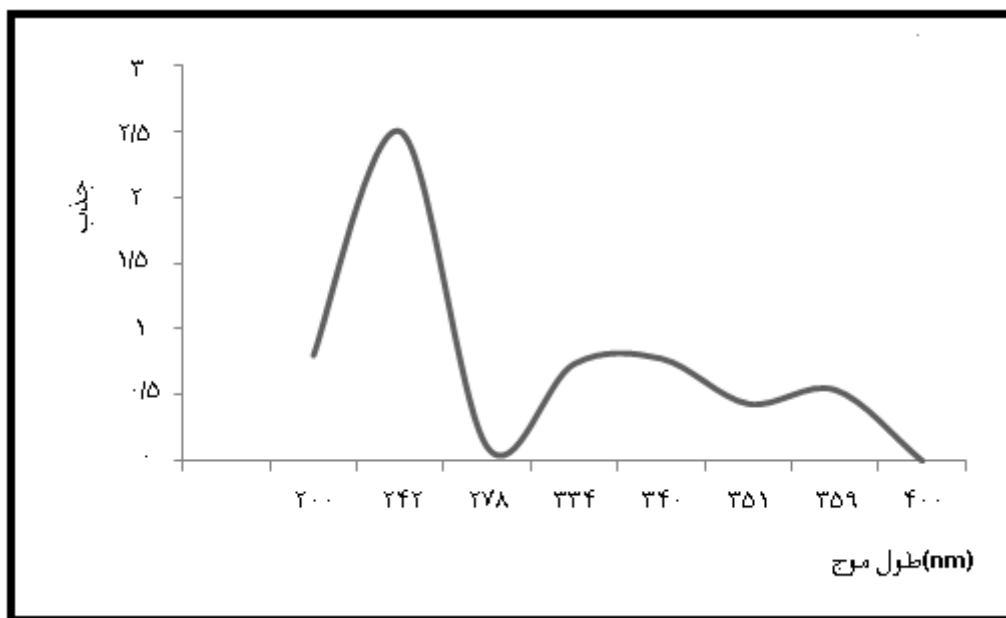
شکل ۳-۵: طیف IR کمپلکس بدست آمده از واکنش ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم با $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$.



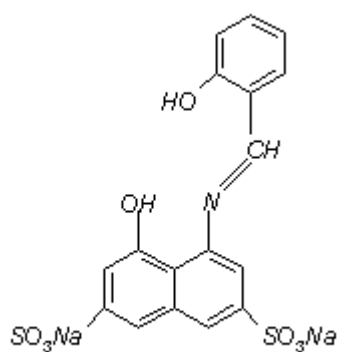


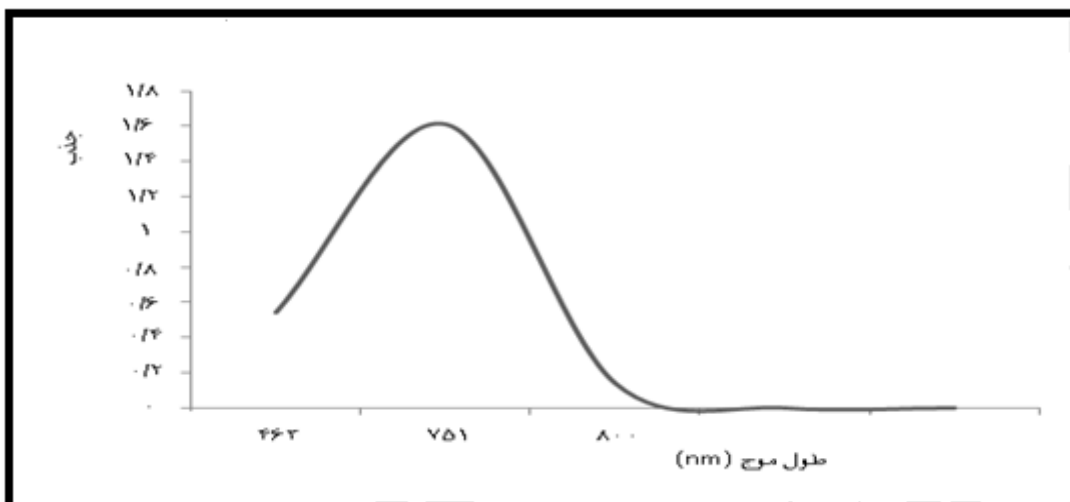
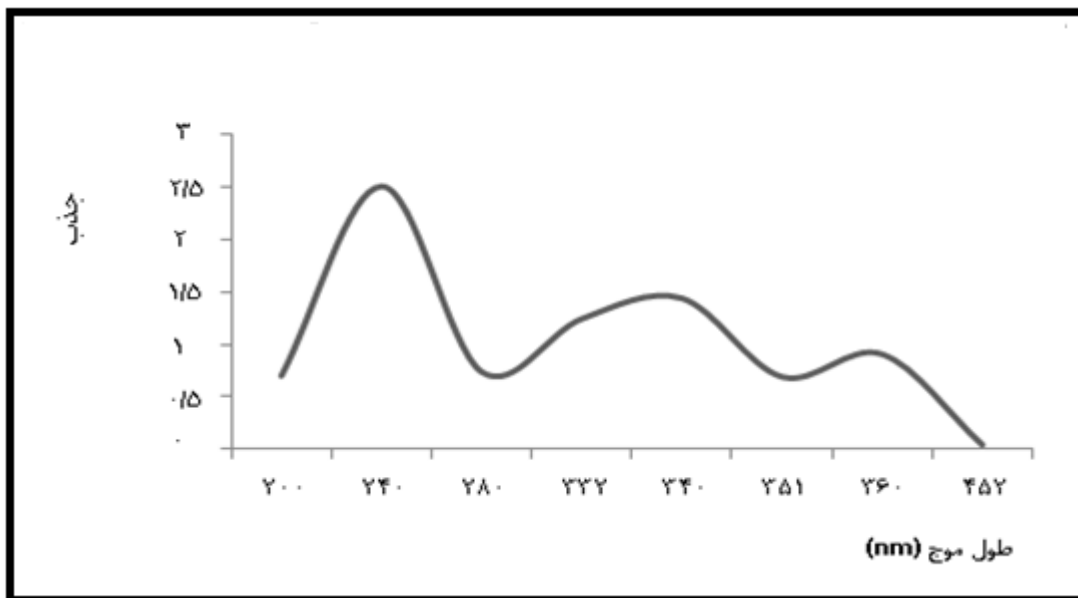
شکل ۳-۶: طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس بدست آمده از واکنش ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم با $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ در حلال DMSO دوتره.



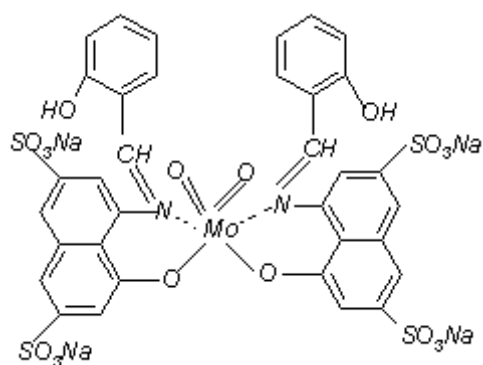


شکل ۳-۷: طیف UV- VIS لیگاند ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم در حلال آب.



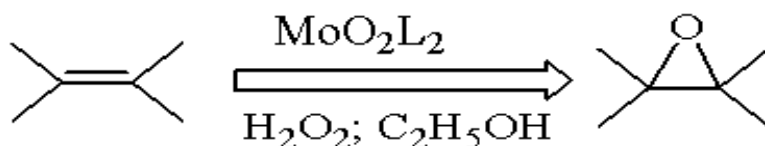


شکل ۳-۸: طیف UV- VIS کمپلکس بدست آمده از واکنش ۴- سالیسیلیدن آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم با $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ در حلال آب.



۲-۳- بررسی کارآیی کاتالیزگر همگن مولیبدن MoO_2L_2

در بررسی واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر همگن مولیبدن سیکلو اکتن به عنوان آلکن مبنا انتخاب شد (زیرا در اپوکسایش سیکلو اکتن محصولات جانبی مشاهده نمی‌گردد) که شمای آن در ذیل آورده شده است. عوامل مختلفی مانند حلال، اکسنده، مقدار کاتالیزگر، مقدار اکسنده و زمان مورد ارزیابی قرار گرفتند، که نتایج حاصل در زیر بررسی می‌شوند.



شکل ۳-۹: اپوکسایش آلکن در حضور کاتالیزگر مولیبدن

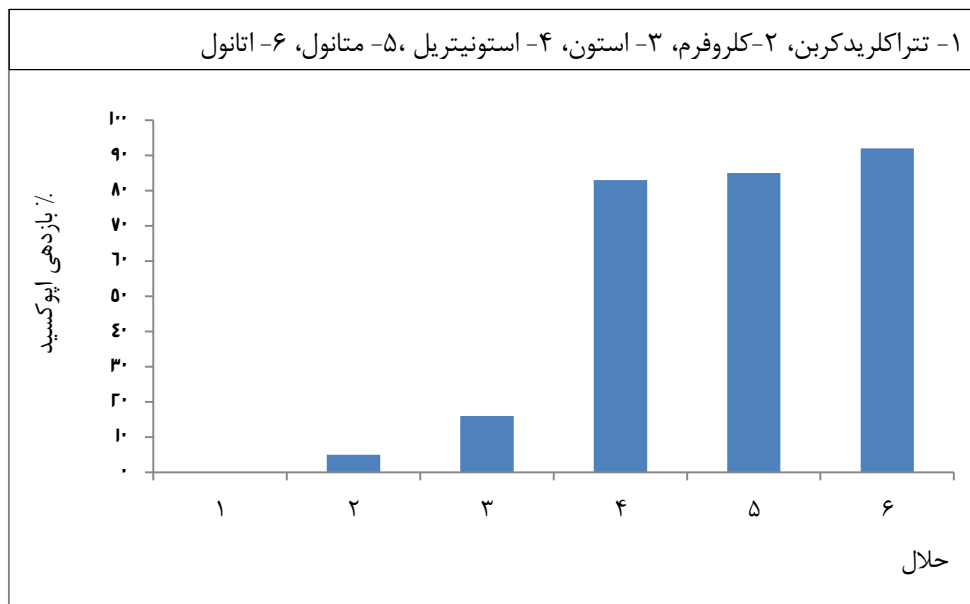
۲-۳-۱- بررسی اثر و گزینش حلال مناسب با اکسندهی آب اکسیژنه

واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن در حلال‌های گوناگون بر پایه‌ی شیوه‌ی گفته شده در بخش ۲-۴-۱ انجام شد. داده‌های جدول ۳-۱ و شکل ۳-۱۰ نشان دهنده این است که واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر همگن و اکسنده H_2O_2 در کلروفرم، دی‌کلرومتان و استون پیشرفتی ندارد. حال آنکه در استونیتریل، متانول و اتانول با بازده مناسبی پیش می‌رود، زیرا حلالیت اکسنده در حلال‌های قطبی بیشتر است و با کاتالیزگر و سیکلو اکتن تشکیل یک فاز را می‌دهند، از طرف دیگر به دلیل وجود گروه‌های عاملی قطبی بر روی کمپلکس میزان حلالیت آن در حلال‌های قطبی بیشتر است. بنابراین از بین حلال‌های قطبی، حلال اتانول به عنوان حلال بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۱: داده‌های بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن

ردیف	حلال	درصد اپوکسید بعد از ۳ ساعت ^a
۱	تتراکلرید کربن	۰
۲	کلروفرم	۵
۳	استون	۱۶
۴	استونیتریل	۸۳
۵	متانول	۸۵
۶	اتانول	۹۲

(a) بازده بوسیله‌ی GLC و برپایه‌ی سیکلواکتن است.



شکل ۳-۱۰: داده‌های بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزگر: ۰/۰۳۷ میلی مول، آب اکسیژنه: ۱/۹۷ میلی مول، حلال: ۲ میلی لیتر، زمان ۳ ساعت

۳-۲-۲- بررسی اثر و گزینش اکسنده مناسب

واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر همگن با اکسندهای گوناگون برپایه‌ی شیوه‌ی گفته شده در بخش ۲-۴-۲ انجام شد. داده‌ها در جدول ۲-۳ و شکل ۳-۱۱ آورده شده است. با اکسندهای گوناگون بازده بین ۰ تا ۹۲ درصد بدست آمد، و از آنجا که بالاترین بازده مربوط به H_2O_2 بود، این اکسنده برای انجام اپوکسایش آلکن‌ها برگزیده شد. بنابراین با توجه به کارهای انجام شده در زمینه اپوکسایش آلکن‌ها توسط کمپلکس‌های مولیبدن، انتخاب اکسنده آب اکسیژنه به دلایل ذیل می‌تواند حائز اهمیت باشد:

۱- اکسنده حاوی اکسیژن فعال بالایی است.

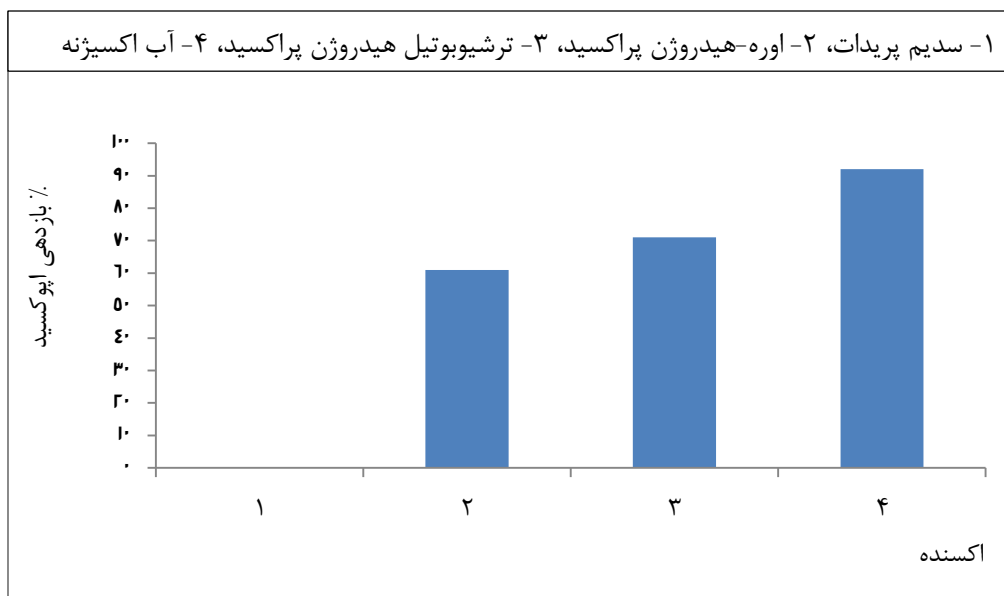
۲- ارزان و در دسترس بوده و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است.

۳- محصول فرعی آن H_2O است که از لحاظ زیست محیطی بی‌خطر است.

جدول ۲-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن

ردیف	اکسیدانت	درصد اپوکسید بعد از ۳ ساعت ^a
۱	$NaIO_4$	۰
۲	اوره- H_2O_2	۶۱
۳	TBHP	۷۱
۴	H_2O_2	۹۲

(a) بازده بوسیله‌ی GLC و برپایه‌ی سیکلواکتن است.



شکل ۳-۱۱: داده‌های بررسی نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن

شرایط: سیکلو اکتن: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزگر: ۰/۰۳۷ میلی مول، اکسنده: ۱/۹۷ میلی مول، اتانول: ۲ میلی لیتر، زمان: ۳ ساعت

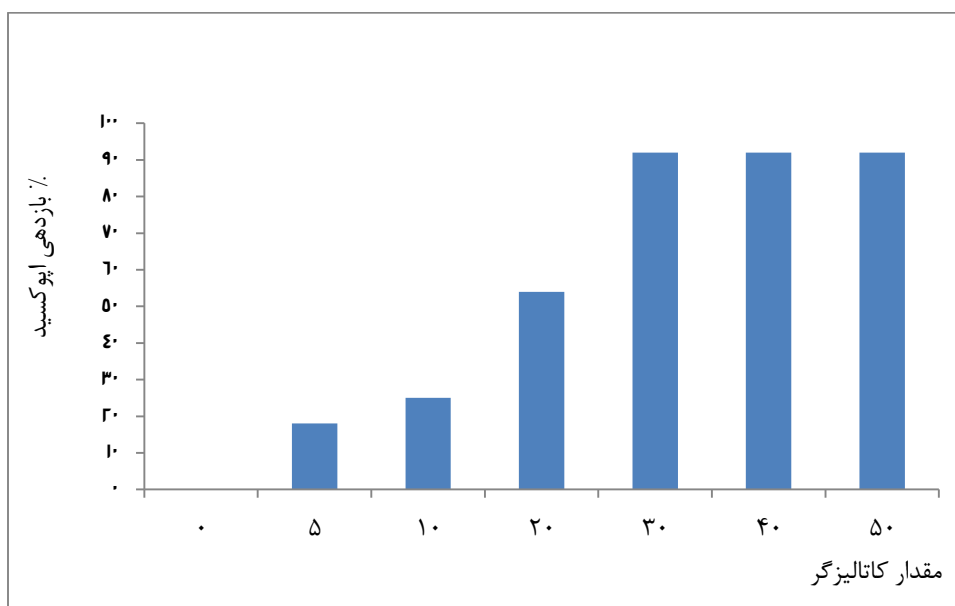
۳-۲-۳- بررسی مقدار کاتالیزگر با اکسنده‌ی آب اکسیژنه

واکنش برپایه‌ی شیوه‌ی گفته شده در بخش ۲-۴-۳ بدون کاتالیزگر و با مقادیر ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم از آن انجام شد. داده‌های بدست آمده در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۲ آورده شده است. داده‌ها نشان می‌دهد که بدون کاتالیزگر واکنش پیشرفتی ندارد و با افزایش مقدار کاتالیزگر بازده محصول اپوکسید افزایش می‌یابد. با توجه به داده‌های به دست آمده، مقدار ۳۰ میلی گرم (۰/۰۲۸ میلی مول) از کاتالیزگر همگن به عنوان مقدار بهینه برگزیده شد. در اینجا نقش یون فلزی در کاتالیزگر، فعال کردن اتم اکسیژن در آب اکسیژنه برای انتقال به آلکن است. اپوکسایش بدون حضور یون فلزی انجام نمی‌شود، زیرا اکسنده به تنهایی قدرت الکتروفیلی کافی برای حمله به پیوند دو گانه الفین را ندارد [۷۰].

جدول ۳-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن

ردیف	مقدار کاتالیزگر (mg)	درصد اپوکسید بعد از ۳ ساعت ^a
۱	۰	۰
۲	۵	۱۸
۳	۱۰	۲۵
۴	۲۰	۵۴
۵	۳۰	۹۲
۶	۴۰	۹۲
۷	۵۰	۹۲

(a) بازده بوسیله‌ی GLC و برپایه‌ی سیکلواکتن است.



شکل ۳-۱۲: داده‌های بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، آب اکسیژنه: ۱/۹۷ میلی مول، اتانول: ۲ میلی لیتر، زمان: ۳ ساعت

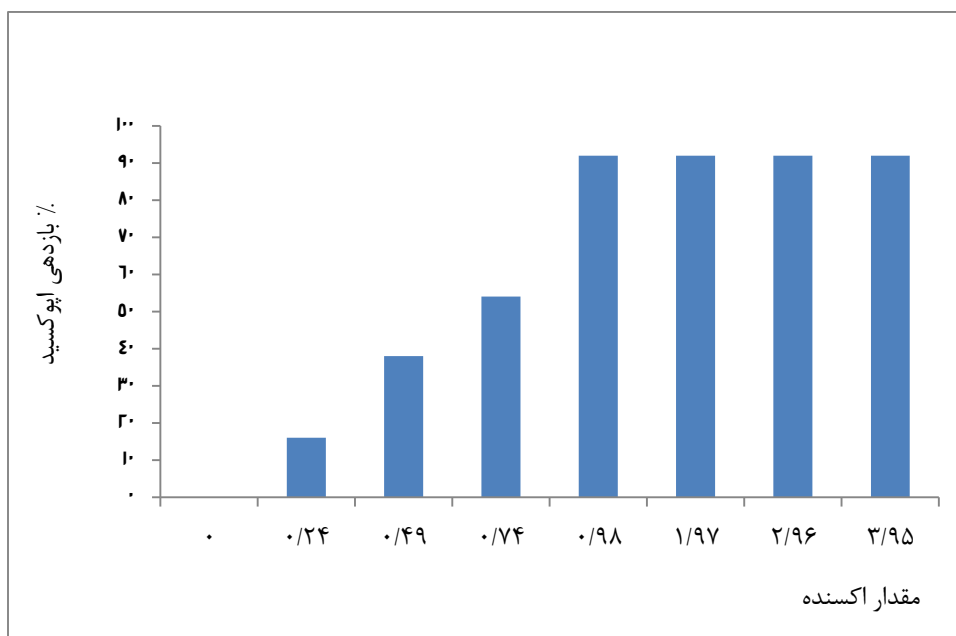
۳-۲-۴- بررسی مقدار اکسنده

پس از گزینش H_2O_2 به عنوان اکسنده برتر، مقدار آن بهینه شد. واکنش‌ها برپایه‌ی شیوه‌ی گفته شده در بخش ۲-۴-۴ انجام شد. بدون اکسنده بازده واکنش صفر بود و با افزایش اکسنده‌ی آب اکسیژنه کارآیی کاتالیزوری افزایش یافت و در ۰/۹۸ میلی مول از آب اکسیژنه، بالاترین بازده به دست آمد که داده‌ها در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۳ آورده شده است.

جدول ۳-۴: بررسی اثر مقدار اکسنده H_2O_2 در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن

ردیف	مقدار اکسنده (mmol)	درصد اپوکسید بعد از ۳ ساعت ^a
۱	۰	۰
۲	۰/۲۴	۱۶
۳	۰/۴۹	۳۸
۴	۰/۷۴	۵۴
۵	۰/۹۸	۹۲
۶	۱/۹۷	۹۲
۷	۲/۹۶	۹۲
۸	۳/۹۵	۹۲

(a) بازده بوسیله‌ی GLC و برپایه‌ی سیکلواکتن است.



شکل ۳-۱۳: داده‌های بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزگر: ۰/۰۲۸ میلی مول، اتانول: ۲ میلی لیتر، زمان: ۳ ساعت و فشار اتمسفر

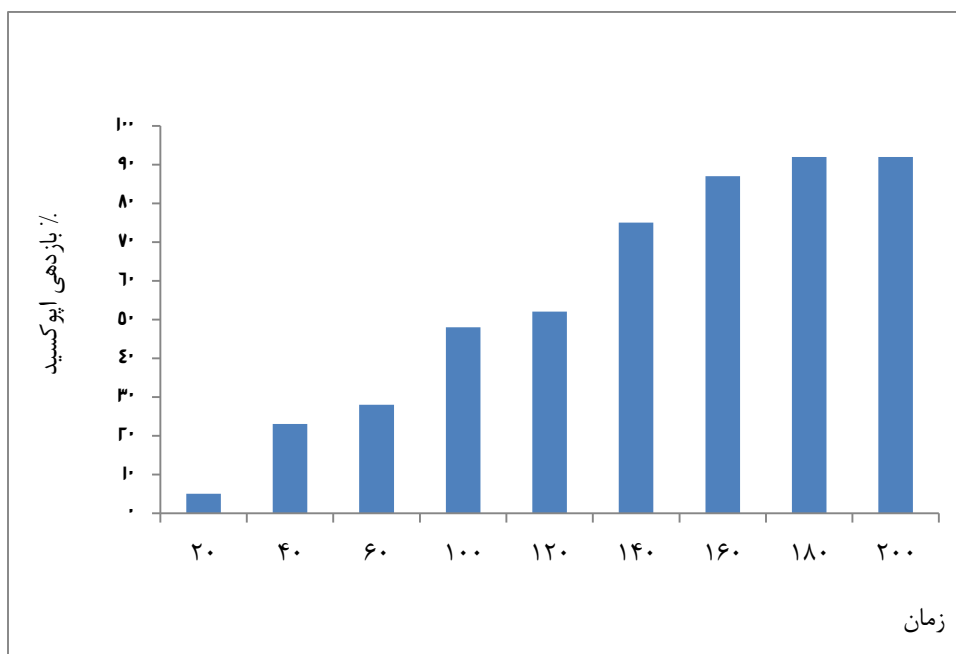
۳-۲-۵- بررسی اثر زمان

برپایه‌ی شیوه‌ی گفته شده در بخش ۲-۴-۵ اثر زمان بررسی شد. داده‌ها در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۴ آورده شده است. بهترین زمان انجام واکنش ۳ ساعت است.

جدول ۳-۵: بررسی اثر زمان در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن

ردیف	زمان (دقیقه)	بازده %
۱	۲۰	۵
۲	۴۰	۲۳
۳	۶۰	۲۸
۴	۱۰۰	۴۸
۵	۱۲۰	۵۲
۶	۱۴۰	۷۵
۷	۱۶۰	۸۷
۸	۱۸۰	۹۲
۹	۲۰۰	۹۲

(a) بازده بوسیله‌ی GLC و برپایه‌ی سیکلواکتن است.



شکل ۳-۱۴: داده‌های بررسی اثر زمان در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزگر: ۰/۰۲۸ میلی مول، آب اکسیژنه: ۰/۹۸ میلی مول، اتانول: ۲ میلی لیتر، دمای رفلکس

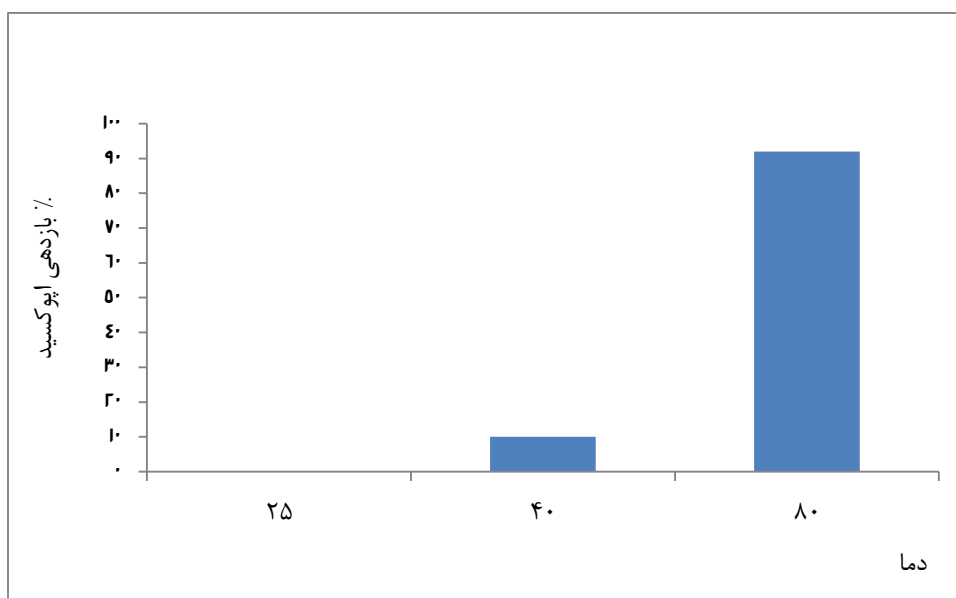
۳-۲-۶- بررسی اثر دما

واکنش برپایه‌ی شیوه‌ی گفته شده در بخش ۲-۴-۶ انجام شد. پس از بهینه کردن پارامترهای گفته شده، اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن در سه دما، دمای محیط، 40°C و 80°C بررسی شد. بر این اساس، هر چه دما بالاتر باشد، کمک به پیشرفت واکنش می‌کند و بازده فرآورده‌ی اپوکسید افزایش می‌یابد. احتمالاً با افزایش دما، انتقال اتم از اکسنده به مرکز فلزی و از فلز به الفین تسریع می‌گردد.

جدول ۳-۶: بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن

ردیف	دما (°C)	درصد اپوکسید بعد از ۳ ساعت ^a
۱	۲۵	ناچیز
۲	۴۰	۱۰
۳	۸۰	۹۲

(a) بازده بوسیله‌ی GLC و برپایه‌ی سیکلواکتن است.





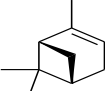
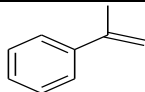
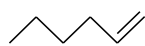

شکل ۳-۱۵: داده‌های بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزگر: ۰/۰۲۸ میلی مول، آب اکسیژنه: ۰/۹۸ میلی مول، اتانول: ۲ میلی لیتر، زمان: ۳ ساعت

۷-۲-۳- اپوکسایش آلکن‌ها با آب اکسیژنه و کاتالیزگر همگن مولیبدن

در این سیستم از اکسنده H_2O_2 و کاتالیزگر مولیبدن برپایه‌ی شیوه‌ی گفته شده در بخش ۷-۴-۲ بررسی شد که داده‌ها در جدول ۷-۳ آورده شده است. همه‌ی واکنش‌ها با نیم میلی مول آلکن، ۰/۹۸ میلی مول آب اکسیژنه و ۰/۰۲۸ میلی مول کاتالیزگر انجام شدند. در این سیستم، سیکلو هگزن ۹۲ درصد فرآورده‌ی اپوکسید، آلفا- متیل استایرن ۷۸ درصد محصول اپوکسید و آلفا پینن ۷۶ درصد محصول اپوکسید تولید می‌کنند. اما واکنش ۱- هگزن و ۱- اکتن پس از گذشت ۶ ساعت بازده خیلی کمی نشان می‌دهند. بنابراین در این سیستم کاتالیزوری، آلکن‌های حلقوی و غیرخطی فعالیت مناسب‌تری نسبت به آلکن‌های خطی از خود نشان می‌دهند.

جدول ۳-۷: داده‌های اپوکسایش آلکن‌ها با H₂O₂ و کاتالیزگر همگن مولیبدن

ردیف	آلکن	درصد تبدیل ^b	درصد اپوکسید ^b	زمان (ساعت)
۱		۹۲	۹۲	۳
۲		۹۲	۹۲	۳
۳		۸۱	۷۶ ^c	۳
۴		۷۸	۷۸	۳
۵		۱۲	۱۲	۶
۶		۱۰	۱۰	۶

(a) شرایط واکنش: کاتالیزگر: ۰/۰۲۸ میلی مول، آلکن: ۰/۵ میلی مول، آب اکسیژنه: ۰/۹۸ میلی مول، اتانول: ۲ میلی لیتر

(b) بازده‌ها بر پایه‌ی آلکن اولیه است.

(c) ۵ درصد فرآورده‌ی جانبی تولید شد.

۳-۲-۸- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر

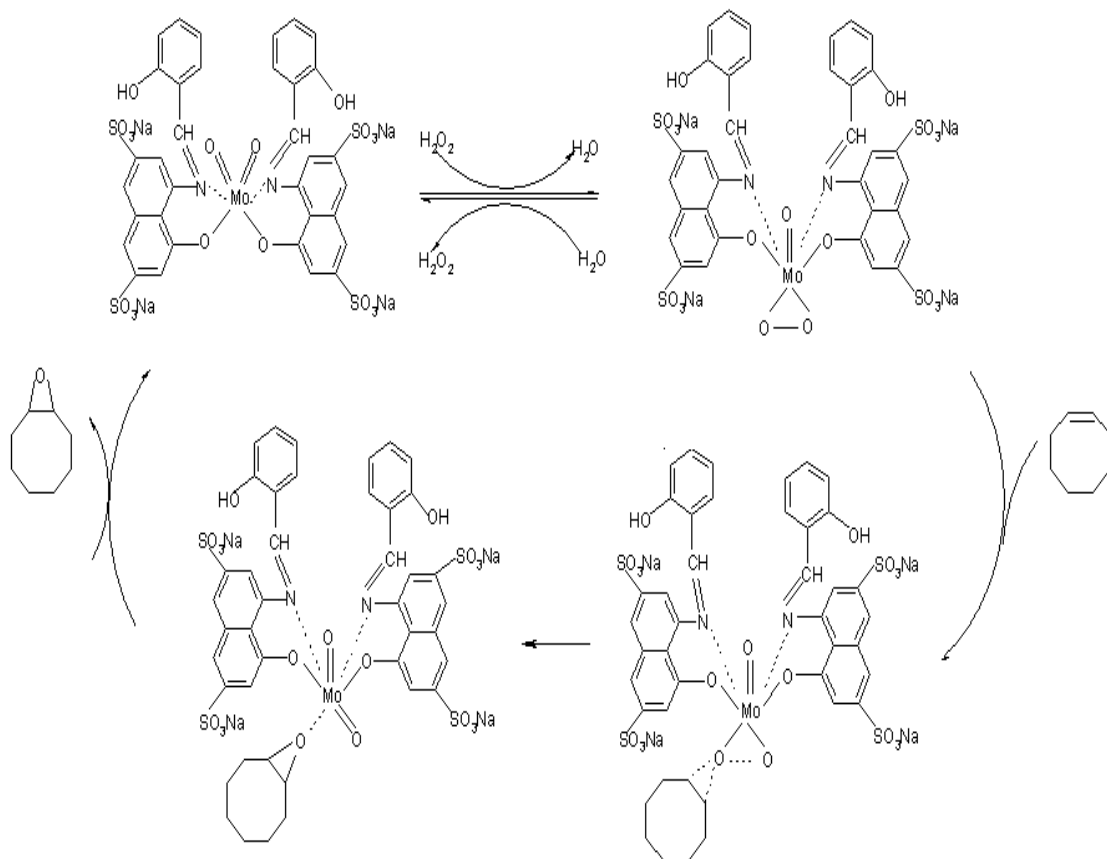
همگن مولیبدن

مکانیسم احتمالی مراحل اساسی اپوکسایش آلکن‌ها با H₂O₂ در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است

[۷۱]. تشکیل اکسنده فعال، پس از افزایش H₂O₂ به کاتالیزگر همگن، که در نتیجه آن کمپلکس

Mo(O)O₂L₂ تشکیل می‌شود. پس از آن با نزدیک شدن آلکن به کاتالیزگر، گونه میانی با انتقال

الکترون از اوربیتال π آلکن به اوربیتال σ^* پیوند O-O، باعث شکسته شدن پیوند و انتقال اتم اکسیژن به آلکن می‌شود. در مرحله بعدی، انتقال اتم اکسیژن از فلز به آلکن و تشکیل اپوکسید و نهایتاً جدا شدن محصول از سیکل کاتالیزوری است.



شکل ۳-۱۶: طرح مکانیسم احتمالی اپوکسایش آلکن با H_2O_2 با کاتالیزگر همگن.

بر پایه‌ی داده‌ی بدست آمده از کروماتوگرافی گازی در آزمایش ۲-۴-۸، بازده کاتالیزوری بیس (استیل استونات) دی اکسو مولیبدن ۵٪ بدست آمد، که نشان می‌دهد بازده کاتالیزوری این سیستم همگن بسیار کمتر از کمپلکس تهیه شده از واکنش لیگاند ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم با $MoO_2(acac)_2$ می‌باشد.

۳-۲-۹- نتیجه گیری

۱- تهیه لیگاند محلول در آب ۴- سالیسیلیدین آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم و کمپلکس آن آسان است.

۲- این کمپلکس محلول در آب است و خاصیت کاتالیزوری در اپوکسایش آلکنها را دارد.

۳- مناسبترین حلال برای اپوکسایش آلکن با کاتالیزگر باز شیف همگن مولیبدن، حلال اتانول است.

۴- مناسبترین اکسنده برای اپوکسایش آلکنها با کاتالیزگر همگن، اکسندهی آب اکسیژنه است.

۵- بهترین مقدار برای کاتالیزگر ۰/۰۲۸ میلی مول و برای اکسنده ۰/۹۸ میلی مول در زمان واکنش ۳ ساعت است.

۶- با مقایسه سیستم کاتالیزوری تهیه شده در این پژوهش با سیستمهای کاتالیزوری مشابه، که در سالهای گذشته مورد بررسی قرار گرفتهاند نتایج بدست آمده تایید کننده برتری سیستم تهیه شده از جمله مدت زمان واکنش و مقدار کاتالیزور است (جدول ۳-۹).

جدول ۳-۸: شرایط بهینه اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن

حلال	اتانول
اکسنده	H ₂ O ₂
مقدار کاتالیزگر	۰/۰۲۸mmol
مقدار اکسنده	۰/۹۸mmol
زمان	۱۸۰'

جدول ۳-۹: مقایسه سیستم کاتالیزوری Mo با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه

ردیف	لیگاند	فلز	شرایط بهینه و بازده واکنش	مرجع
۱	۴- متیل پیریدین - ۱- اکسید	MoO ₃	کاتالیزگر mmol ۰/۰۲۵، اکسنده/ماده اولیه ۱:۱/۵ %۰.۵	۷۲
۲	هیدروکسی متیل دی فنیل فسفین اکسید	PbMoO ₄	کاتالیزگر mmol ۰/۰۱۸۲، اکسنده/ماده اولیه ۱:۱/۴ %۰.۳۶	۷۳
۳	دی کلرو متیل فسفونیک اسید	MoO ₂ (acac) ₂	کاتالیزگر mmol ۰/۰۱۸۲، اکسنده/ماده اولیه ۱:۱/۴ %۰.۸۳	۷۴
۴	سالیسیلیدن بنزوئیل هیدرازین	MoO ₃	کاتالیزگر mmol ۰/۰۰۰۹۴، اکسنده/ماده اولیه ۱:۳/۹ %۰.۹۷	۷۵
۵	۴- سالیسیلیدن آمینو - ۵- هیدروکسی نفتالن - ۲و ۷- دی سولفونیک اسید دی سدیم	MoO ₂ (acac) ₂	کاتالیزگر mmol ۰/۰۲۸، اکسنده/ماده اولیه ۱:۱/۹ %۰.۹۲	*

(* تحقیق حاضر)

۳-۳- آینده نگری

اکسیداسیون سایر ترکیبات آلی را می توان با این سیستم کاتالیزوری بررسی کرد. همچنین می توان با تغییر فلز سیستم کاتالیزوری تهیه شده، ویژگی کاتالیزوری دیگر فلزات را مورد بررسی قرار داد، افزون بر این با توجه به عدم اتصال اکسیژن فنولی حلقه سالیسیل و مشکوک بودن اتصال نیتروژن آزومتین، می توان از ترکیب ۴- آمینو- ۵- هیدروکسی نفتالن- ۲، ۷- دی سولفونیک اسید مونو سدیم به تنهایی برای تشکیل کمپلکس استفاده نمود و فعالیت کاتالیزوری کمپلکس بدست آمده را با تحقیق حاضر مقایسه کرد.

منابع

- 1- D. J. Curran, S. Siggia. *The Chemistry Of The Carbon- Nitrogen Double Bond*, Ed. A. Interscience Publishers. The Aebrew University, 1970.
- 2- A. Alemi, B. Shaabani, *Acta. Chim. Slov.*, 2000, 47, 365.
- 3- H. Schiff, *Annalen*, 1869, 150, 193.
- 4- K. p. Wainwright, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, 166, 35.
- 5- N. K. Dalley, *In Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds*, R. M. Izatt, J. J. Cristensen, Eds, Academic Press NewYork, 1978.
- 6- K. P. Wainwright, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, 166, 350.
- 7- H. A. Tajmir-Riahi, *Polyhedron*, 1983, 3, 723.
- 8- M. Calligaris and L. R andaccio. *In Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R. D. Gillard, and J. A. McCleverty (eds.), Vol. 2, Chap. 20, Oxford, London, 1987.
- 9- D. A. atwood, *Coord. Chem. Rev.*, 1997, 165, 267.
- 10- F. Arena, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, and C. Guastini, *Inorg. Chem.*, 1986, 25, 4589.
- 11- A. E. Martel and D. T. Sawyer, *Oxygen Complexes and Oxygen Activation by Transition Metals*, Plenum Press, New York, 1988.
- 12- B. Rihter, S. Stittari, S. Hunter, and J. Masnuvi, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 3918.
- 13- W. Zhang J. L. Loehach, S. R. Wilson and E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, 112, 2801.
- 14- Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 5326.
- 15- A. J. Fry and P. F. Fry, *J. Org. Chem.*, 1993, 58, 3496.
- 16- M. Aurangzeb, C. E. Hulme, C. A. McAuliffe, R. G. Richard, A. Watkinson, A. Garcia-Deibe, M. R. Bermejo, and A. Sousa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992, 1524.
- 17- L. H. Vogt, J. R. H. M. Faigenbaum, and S. E. Wiberley, *Chem. Rev.*, 1963, 269.
- 18- D. J. Aymes and M. R. Paris, *J. Chem. Education*, 1989, 66, 854.
- 19- S. J. E. Titus, W. M. Barr, and L. T. Taylor, *Inorg. Chim. Acta*, 1979, 32, 103.
- 20- G. L. Johanson and W. D. Beveridge, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1967, 3, 323.

- 21- E. Eichhorn, A. Reiker, and B. Speiser, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1992, 31, 1215.
- 22- T. Matsuura, *Tetrahedron*, 1977, 33, 2869.
- 23- M. E. Volpin, A. V. Savitskii, G. N. Novodarova, and E. M. Kolosova, *Izu, Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 1976, 7, 1498.
- 24- F. A. Davis, R. T. Reddy, W. Han, P. J. Carroll, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 1428.
- 25- K. Noda, N. Hosoya, R. Irie, Y. Yamashita, and T. Katsuki, *Tetrahedron*, 1994, 50, 9609.
- 26- L. Siddall, N. Miyaura, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1983, 1185.
- 27- E. N. Jacobsen and N. H. Lee, *Tetrahedron Lett.*, 1991, 32, 6533.
- 28- H. Yoon and C. J. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, 110, 4087.
- 29- B. R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, Interscience, New York, 1973.
- 30- E. Cesarotti, A. Pasini, and R. Ugo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, 1981, 2147.
- 31- G. N. Schrauzer, *Acc. Chem. Res.*, 1968, 1, 97.
- 32- B. Arkel, J. L. Van der Baan, S. Balt, F. Bickelhaupt, M. W. G. de Bolster, I. E. Kingma, G. W. Klumpp, J. W. E. Moos, and A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Perkin Trans I*, 1993, 3023.
- 33- M. Amirnasr, K. J. Schenk, M. Salavati, S. Dehghanpour, A. Taeb, A. Tadjarodi, *J. Coord. Chem.*, 2003, 56, 231.
- 34- M. Amirnasr, K. J. Schenk, A. Gorji, R. Vafazadeh, *Polyhedron*, 2001, 20, 695.
- 35- F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, 1962, p. 76.
- 36- P. C. H. Q. Mitchell, *Rev. Chem. Soc.*, 1966, 1, 103.
- 37- F. A. Cotton, R. C. Elder, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 397.
- 38- F. A. Cotton, S. M. Moorehouse, and J. S. Wood, *Inorg. Chem.*, 1964, 3, 1603.
- 39- L. O. Atomovniyan, G. B. Bokii, *Zhur. Strukt. Khim.*, 1963, 4, 576.
- 40- A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, 1962, p. 387.

- 41- K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Co-ordination Compounds*, Wiley, 1963, p. 77.
- 42- N. V. Sidgwick, *Chemical Elements and Their Compounds*, Oxford University Press, 1950, 2, p. 1032.
- 43- G. T. Morgan, R. A. S. Castell, *J. Chem. Soc.*, 1928, 3252.
- 44- A. Rosenheim, C. Z. Nernst, *AnorgChem.*, 1933, 209, 216.
- 45- M. L. Larson, F. Moore, *Inorg. Chem.*, 1962, 1, 856.
- 46- P. A. Kilty, W. M. H. Sachtler, *Catal. Rev.*, 1974, 10, 1.
- 47- N. J. Milas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 2342.
- 48- E. G. E. J. Hawkins, *J. Chem. Soc.*, 1950, 2169.
- 49- W. F. J. Brill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 141.
- 50- (J. Kollar) Halcon. US 3 350 422, US 3 351 635, 1967.
- 51- (M. N. Sheng, J. G. Zajacek) ARCO. GB 1 136 923, 1968.
- 52- B. Cornils, W. A. Herman, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Vol. 1, 2nd Ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2002, p. 413.
- 53- K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 295.
- 54- H. Mimoun, I. Sere de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron*, 1970, 26, 37.
- 55- A. O. Chang, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, 1977, 42, 1587.
- 56- W. R. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chem, Int. Ed.*, 1995, 34, 1737.
- 57- A. B. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Timmers, *Organometallics*, 1996, 15, 1518.
- 58- J. M. Mitchell, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 862.
- 59- H. Shi, X. Wang, R. M. Hua, Epoxidation of alpha. *Tetrahedron*, 2005, 61, 1297.
- 60- D. V. Deubel, J. Sundermeyer, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 10101.
- 61- T. S. Srivastava, E. B. Fleischer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1970, 92, 5518.
- 62- W. S. Liu, R. Zhang, J. S. Hung, C. M. Che, S. M. Peng, *J. Organomet. Chem.*, 2001, 634, 34.
- 63- K. Yamanouchi, S. Yamada, *Inorg. Chem. Acta*, 1974, 9, 161.

- 64- K. Ambroziak, R. Pelech, E. Milchert, T. Dziembowska, Z. Rozwadowski, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2004, 211, 9.
- 65- S. W. Park, K. J. Kim, S. S. Yoon, *Bull. Korean. Chem. Soc.*, 2000, 21, 446.
- 66- J. Zhao, X. G. Zhou, A. M. Santos, E. Herdtweck, C. C. Romao, F. E. Kuhn, *Dalton Trans*, 2003, 3736.
- 67- M. Tuncel, S. Serin, *Inorg. Met-Org. Chem.*, 2003, 33, 985.
- 68- S. Tangestaninejad, M. Moghadam, *Catal. Commun.*, 2009, 70, 853.
- 69- M. Masteri-Farahani, *J. Mol. Catal A: Chem.*, 2010, 316, 45.
- 70- R. A. Sholdon, J. K. Kochi (1981), *Metal- catalyzed oxidations of organic compounds*: Academic press, NewYork.
- 71- S. Benjamin, L and K Burgess, *Chem. Rev.*, 2003, 103, 2461.
- 72- M. Herbert, F. Montilla, R. Moyano, A. Pastor, E. Alvarez, A. Galindo, *Polyhedron*, 2009, 28, 3929.
- 73- L. Feng, E. Urnezius, R. L. Luck, *J. Organomet. Chem.*, 2008, 693, 1564.
- 74- L. Feng, J. S. Maass, R. L. Luck, *Inorg. Chem. Acta*, 2011, 373, 85.
- 75- M. Bagherzadeh, M. Amini, H. Parastar, M. Jalali-Heravi, A. Ellern, L. K. Woo, *Inorg. Chem. Commun.*, 2012, 20, 86.

Abstract

The subject of this research is due to synthesis and characterization of molybdenum Schiff base complex. The catalytic activity of this complex for epoxidation of alkenes was also studied. Effect of reaction parameters such as solvent and oxidant were investigated. The optimum conditions with over %90 efficiency are 2 ml ethanol as solvent, 0.98 mmol hydrogen peroxide as oxidant and 0.028 mmol catalyst at 80 °C for 3 hr.

Keyword: Schiff base, Epoxidation of alkene, H₂O₂, Molybdenum.



Shahrood University of technology

Faculty of chemistry

**Preparation and characterization of Schiff base tri-dentate
(N, O, O) Molybdenum complexes and Investigation of Its
catalytic Epoxidation of Alkenes.**

Zahra KHeibarian

Supervisor:

Dr. Bahram Bahramian

Dr. Mahdi Mirzaee

Advisor:

Dr. E. Soleimani

January 2013