



دانشگاه پیام نور

دانشکده علوم پایه

مرکز اردبیل

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی آلی

گروه شیمی

عنوان پایان نامه:

**اپواکسیداسیون سیکلواکتن توسط کمپلکسهای شیف باز
ماکروسیکل مس (II) و نیکل (II) تثبیت شده روی
مونتموریلونیت به عنوان کاتالیزور هتروژن**

بهنام رضازاده

اساتید راهنما:

دکتر علیرضا بنایی

دکتر ابوالفضل بضاعت پور

استاد مشاور:

دکتر ماندانا امیری

آذرماه ۱۳۸۹

اینجانب بهنام رضازاده دانشجوی ورودی سال ۱۳۸۷ مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی گواهی می‌نمایم چنانچه در پایان‌نامه خود از فکر، ایده و نوشته دیگری بهره گرفته‌ام با نقل قول مستقیم یا غیر مستقیم منبع و مأخذ آن را نیز در جای مناسب ذکر کرده‌ام. بدیهی است مسئولیت تمامی مطالبی که نقل قول دیگران نباشد بر عهده خویش می‌دانم و جوابگوی آن خواهم بود. دانشجو تأیید می‌نماید که مطالب مندرج در این پایان‌نامه (رساله) نتیجه تحقیقات خودش می‌باشد و در صورت استفاده از نتایج دیگران مرجع آن را ذکر نموده است.

نام و نام خانوادگی دانشجو بهنام رضازاده

تاریخ و امضاء ۱۳۸۹/۹/۱۱

اینجانب بهنام رضازاده دانشجوی ورودی سال ۱۳۸۷ مقطع کارشناسی ارشد رشته شیمی آلی گواهی می‌نمایم چنانچه براساس مطالب پایان‌نامه خود اقدام به انتشار مقاله، کتاب و ... نمایم ضمن مطلع نمودن استاد راهنما، با نظر ایشان نسبت به نشر مقاله، کتاب و ... و به صورت مشترک و با ذکر نام استاد راهنما مبادرت نمایم.

نام و نام خانوادگی دانشجو بهنام رضازاده

تاریخ و امضاء ۱۳۸۹/۹/۱۱

کلیه حقوق مادی مترتب از نتایج مطالعات، آزمایشات و نوآوری ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه متعلق به دانشگاه پیام نور می‌باشد.

آذرماه ۱۳۸۹

چه شبی بود و عجب رسم بدی

و چه روزی پس از آن

ولی زیبا

چشم تاباز کنیم عمرمان می گذرد

عشق می ماند و بس

ماه همه همراهیم

تقدیم به دختر عزیزم رها و تقدیم به کسانی که دوستان دارم.

تقدیر و تشکر

از خانواده عزیزم به خصوص پدر، مادر و همسر که همواره مشوق من در امر تحصیل بودند، بی نهایت سپاسگزارم.

از زحمات و راهنمایی های اساتید گرامی جناب آقای دکتر علیرضا بنایی، جناب آقای دکتر ابوالفضل بضاعت پور و سرکار خانم دکتر ماندانا امیری در طول انجام پروژه سپاسگزارم.

از استاد گرامی جناب آقای دکتر محمد حسین نصیر تبریزی که زحمت مطالعه و حضور در جلسه دفاع از پایان نامه را کشیدند تشکر فراوان دارم.

از دوست عزیزم آقای رضا اصغری که در طول تحصیل دوره های کارشناسی و کارشناسی ارشد همفکر من بودند بی نهایت ممنونم.

اپواکسیداسیون سیکلواکتن توسط کمپلکسهای شیف باز ماکروسیکل مس (II) و نیکل (II) تثبیت شده روی مونتموریلونیت به عنوان کاتالیزور هتروژن

چکیده:

در کار حاضر کمپلکسهای مس (II) و نیکل (II) با لیگاندهای شیف باز دی‌آزادی‌اکسا ماکروسیکل ۱۴، ۱۵ و ۱۶ عضوی پس از سنتز، در روی بستر سدیم مونتموریلونیت تثبیت شدند. کاتالیزورهای هتروژن تهیه شده توسط تکنیکهای IR, DRS و اسپکتروسکوپی جذب اتمی (AAS) شناسایی شدند.

بررسی انتقالات $d \leftrightarrow d$ کاتالیزورها نشان دادند که کمپلکسهای شیف باز مس (II) و نیکل (II) به طور فیزیکی درون لایه‌های بستر مونتموریلونیت تثبیت شده‌اند. رفتار کاتالیستی همه کاتالیزورهای هتروژن تهیه شده در واکنش اپواکسایش سیکلواکتن توسط TBHP (ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید) بعنوان اکسیدانت بررسی شد که منجر به تشکیل انتخابی محصول اپواکسید به مقدار ۸۱/۷٪ در شرایط ملایم گردید. نتایج سه بار استفاده مکرر از هر کاتالیزور نشان داد کاتالیزورهای هتروژن کاملاً پایدار بوده و با یک عمل ساده صاف کردن بازیابی شده و بدون آنکه کاهشی در فعالیت کاتالیستی آنها ایجاد شود مجدداً مورد استفاده قرار گرفتند.

کلمات کلیدی: کمپلکسهای شیف باز ماکروسیکل مس (II) و نیکل (II)، اپواکسیداسیون

مونتموریلونیت، کاتالیزورهای هتروژن

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	مقدمه:
۲	فصل اول - مقدمه و بررسی منابع
۳	۱ - ۱ معرفی لیگاندهای شیف باز
۴	۱ - ۲ تاریخچه‌ی سنتز شیف بازها و کمپلکس آنها
۵	۱ - ۳ انواع شیف بازها
۷	۱ - ۴ روش‌های شناسایی لیگاند و کمپلکس‌های شیف باز
۷	۱ - ۵ اهمیت شیف بازها و کمپلکس آنها
۷	۱ - ۵ - ۱ کاربرد شیف بازها و کمپلکس آنها
۹	۱ - ۵ - ۲ کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه به عنوان کاتالیزور فرایندهای اکسایش
۱۰	۱ - ۵ - ۳ مقایسه کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه کاتالیزوری هموژن و هتروژن
۱۲	۱ - ۶ تبدیل کمپلکس‌های کاتالیزوری هموژن به کاتالیزورهای هتروژن
۱۲	۱ - ۶ - ۱ گرافت کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه کاتالیزوری روی سطح سیلیکاهای مزوپوری
۱۵	۱ - ۶ - ۲ تثبیت کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه کاتالیزوری روی پلیمرهای آلی بعنوان بستر جامد نامحلول
۱۷	۱ - ۶ - ۳ تثبیت فیزیکی کاتالیزورها در بسترهای جامد نامحلول غیر آلی شامل ژئولیت‌ها و سیلیکات‌های لایه‌ای
۲۳	۱ - ۷ کاربرد کاتالیزوری کمپلکس‌های شیف باز ماکروسیکل مس (II) و نیکل (II) در فرایند اپوکسایش آلکنها
۲۶	۱ - ۸ اهداف
۲۷	فصل دوم - کارهای آزمایشگاهی
۲۸	۱-۲ تجهیزات و دستگاه‌های آزمایشگاهی
۲۸	۲-۲ مواد آزمایشگاهی
۲۹	۲-۳ سنتز ۱ و ۴ - بیس (۲-فرمیل فنیل)-۱ و ۴ - دیو کسا بوتان
۲۹	۲-۴ سنتز ۱ و ۵ - بیس (۲-فرمیل فنیل)-۱ و ۵ - دیوکسا پنتان
۳۰	۲-۵ سنتز کمپلکس‌های ماکروسیکل شیف باز مس (II)
۳۰	۲-۵-۱ سنتز کمپلکس ماکروسیکل شیف باز $CuL_1(NO_3)_2$

۳۱	CuL ₂ (NO ₃) ₂ سنتز کمپلکس ماکروسیکل شیف باز
۳۲	CuL ₃ (NO ₃) ₂ سنتز کمپلکس ماکرو سیکل شیف باز
۳۲	۶-۲ سنتز کمپلکسهای ماکروسیل شیف باز نیکل (II)
۳۳	NiL ₁ (NO ₃) ₂ سنتز کمپلکس ماکروسیکل شیف باز
۳۴	NiL ₂ (NO ₃) ₂ سنتز کمپکس ماکروسیکل شیف باز
۳۴	NiL ₃ (NO ₃) ₂ سنتز کمپلکس ماکروسیکل شیف باز
۳۵	۷-۲ تهیه کاتالیزورهای هتروژن
۳۶	CuL ₁ @Mont ۱-۷-۲ تهیه کاتالیزور هتروژن
۳۶	CuL ₂ @Mont ۲-۷-۲ تهیه کاتالیزور هتروژن
۳۷	CuL ₃ @Mont ۳-۷-۲ تهیه کاتالیزور هتروژن
۳۷	NiL ₁ @Mont ۴-۷-۲ تهیه کاتالیزور هتروژن
۳۸	NiL ₂ @Mont ۵-۷-۲ تهیه کاتالیزور هتروژن
۳۹	NiL ₃ @Mont ۶-۷-۲ تهیه کاتالیزور هتروژن
۳۹	۸-۲ مطالعات الکترو شیمیایی
۳۹	۱-۸-۲ مطالعه خواص الکترو شیمیایی کمپلکسهای مس (II) و نیکل (II)
		۹-۲ بررسی رفتار کاتالیزوری، کاتالیزورهای هتروژن ML ₁ @Mont، ML ₂ @Mont و ML ₃ @Mont
۴۴	(M= Cu, Ni) در اکسایش سیکلواکتن
۴۴	۱-۹-۲ شرایط دستگاه کروماتوگرافی گازی
۴۵	۲-۹-۲ زمانهای بازداری مواد اولیه و محصولات در واکنش اپو اکسایش
۴۹	۳-۹-۲ روش محاسبه راندمان
		۲ - ۹ - ۴ روش عمومی مطالعه رفتارهای کاتالیزوری، کاتالیزورهای هتروژن ML ₁ @Mont،
۴۹	ML ₂ @Mont و ML ₃ @Mont (M= Cu, Ni)
۵۲	فصل سوم - بررسی و تحلیل نتایج
۵۳	مقدمه:
۵۳	۱-۳ شناسایی ترکیبات لیگاند دی آلدئیدی
۵۳	۱-۳-۱ شناسایی ترکیب ۱ و ۴ - بیس (۲ - فرمیل فنیل) - ۱ و ۴ - دیوکسابوتان
۵۴	۲-۳-۲ شناسایی ترکیب ۱ و ۵ - بیس (۲ - فرمیل فنیل) - ۱ و ۵ - دیوکسپتتان
۵۵	۳-۳ شناسایی کمپلکسهای ماکروسیکل مس (II)
۵۵	۱-۲-۳ شناسایی کمپلکس CuL ₁ (NO ₃) ₂
۵۷	۲-۲-۳ شناسایی کمپلکس CuL ₂ (NO ₃) ₂

۵۸	CuL ₃ (NO ₃) ₂ کمپلکس	۳ - ۲ - ۳
۶۰	شناسایی کمپلکس‌های ماکروسیکل نیکل (II)	۳ - ۳ - ۳
۶۰	NiL ₁ (NO ₃) ₂ کمپلکس	۳ - ۱ - ۳
۶۱	NiL ₂ (NO ₃) ₂ کمپلکس	۳ - ۲ - ۳
۶۳	NiL ₃ (NO ₃) ₂ کمپلکس	۳ - ۳ - ۳
۶۴	شناسایی کاتالیزورهای هتروژن ترکیبات مس (II)	۳ - ۴ - ۳
۶۴	CuL ₁ @Mont هتروژن	۳ - ۴ - ۱
۶۵	CuL ₂ @Mont هتروژن	۳ - ۴ - ۲
۶۶	CuL ₃ @Mont هتروژن	۳ - ۴ - ۳
۶۷	شناسایی کاتالیزورهای هتروژن ترکیبات نیکل (II)	۳ - ۵ - ۳
۶۷	NiL ₁ @Mont هتروژن	۳ - ۵ - ۱
۶۸	NiL ₂ @Mont هتروژن	۳ - ۵ - ۲
۶۹	NiL ₃ @Mont هتروژن	۳ - ۵ - ۳
۶۹	مطالعه رفتارهای کاتالیزوری، هتروژن	۳ - ۶ - ۶
۷۱	CuL ₁ @Mont هتروژن	۳ - ۶ - ۱
۷۱	۱ - بررسی اثر زمان	۳ - ۶ - ۱ - ۱
۷۴	CuL ₂ @Mont هتروژن	۳ - ۶ - ۲
۷۶	CuL ₃ @Mont هتروژن	۳ - ۶ - ۳
۷۸	NiL ₁ @Mont هتروژن	۳ - ۶ - ۴
۸۱	NiL ₂ @Mont هتروژن	۳ - ۶ - ۵
۸۴	NiL ₃ @Mont هتروژن	۳ - ۶ - ۶
		۷ مکانیسم واکنش اکسایش سیکلواکتن توسط TBHP در حضور کاتالیزورهای	
۸۶	(M=Cu,Ni) ML ₁ @Mont و ML ₂ @Mont و ML ₃ @Mont هتروژن	
۸۸	فصل چهارم - نتیجه‌گیری و چشم‌انداز به آینده	
۸۹	۱ - نتیجه‌گیری و چشم‌انداز به آینده	۴ - ۱
۹۰	۲ - نتیجه‌گیری	۴ - ۲
۹۳	پیوست الف	
۱۲۰	منابع و مراجع	

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ روش عمومی تهیه ایمین‌ها (شیف باز).....	۳
شکل ۱-۲ ساختار کمپلکس شیف باز بیس (سالسیل آلدیمیناتو) مس (II).....	۴
شکل ۱-۳ لیگاند شیف باز دو دندانه از نوع NO و N ₂ کئوردینه شونده.....	۵
شکل ۱-۴ لیگاند شیف باز سه دندانه از نوع ONO و NON کئوردینه شونده.....	۶
شکل ۱-۶ روش تهیه کاتالیزور هتروژن MoO ₂ (Salpr)/Si. MCM-41 (فرزانه و همکارانش).....	۱۴
شکل ۱-۷ تهیه کمپلکس‌های شیف باز فلزات Fe (III), Co (II), Ni (II) تثبیت شده روی بستر پلی استیرن کلرومتیله شده (گوپتا و همکارانش).....	۱۶
شکل ۱-۸ ساختار لیگاند شیف باز N و N' - بیست (سالسیلیدین) سیکلوهگزان - ۱ و ۲ دی آمین.....	۱۸
شکل ۱-۱۰ روند تهیه کاتالیزور هتروژن Fe (Salen)/Mont (داکشینامورتنی و همکارانش).....	۲۲
شکل ۱-۱۱ ساختار لیگاند (N و N' - بیس (سالسیلیدین) اورتو - فنیل دی آمین).....	۲۳
شکل ۱-۱۲ ساختار کلی کمپلکس‌های باز شیف ماکروسیکل مس (II) به عنوان کاتالیزور در فرایند اکسایش سیکلوهگزن (صلواتی و همکارانش).....	۲۵
شکل ۱-۲ نمودار ولتاموگرام ترکیب CuL ₁ (NO ₃) ₂ در حلال DMSO در دمای ۲۵°C در حضور الکترولیت حامل تترابوتیل آمونیوم بر مایند و سرعت پیمایش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه.....	۴۱
شکل ۲-۲ نمودار ولتاموگرام ترکیب CuL ₂ (NO ₃) ₂ در حلال DMSO در دمای ۲۵°C در حضور الکترولیت حامل تترابوتیل آمونیوم بر مایند و سرعت پیمایش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه.....	۴۱
شکل ۲-۳ نمودار ولتاموگرام ترکیب CuL ₃ (NO ₃) ₂ در حلال DMSO در دمای ۲۵°C در حضور الکترولیت حامل تترابوتیل آمونیوم بر مایند و سرعت پیمایش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه.....	۴۲
شکل ۲-۴ نمودار ولتاموگرام ترکیب NiL ₁ (NO ₃) ₂ در حلال DMSO در دمای ۲۵°C در حضور الکترولیت حامل تترابوتیل آمونیوم بر مایند و سرعت پیمایش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه.....	۴۲
شکل ۲-۵ نمودار ولتاموگرام ترکیب NiL ₂ (NO ₃) ₂ در حلال DMSO در دمای ۲۵°C در حضور الکترولیت حامل تترابوتیل آمونیوم بر مایند و سرعت پیمایش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه.....	۴۳
شکل ۲-۶ نمودار ولتاموگرام ترکیب NiL ₃ (NO ₃) ₂ در حلال DMSO در دمای ۲۵°C در حضور الکترولیت حامل تترابوتیل آمونیوم بر مایند و سرعت پیمایش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه.....	۴۳
شکل ۲-۷ طیف کروماتوگرافی محلول واکنش.....	۴۷
شکل ۲-۸ طیف جرمی ترکیب سیکلواکتان اپوکسید.....	۴۷

- شکل ۲-۹ طیف جرمی ترکیب ۲ - سیکلواکتنون ۴۸
- شکل ۲-۱۰ طیف جرمی ترکیب ۲ - سیکلواکتنول ۴۸
- شکل ۳ - ۱ روش سنتز ترکیب ۱ و ۴ - بیس (۲ - فرمیل فنیل) - ۱ و ۴ - دیوکسابوتان ۵۳
- شکل ۳ - ۲ روش سنتز ترکیب ۱ و ۵ - بیس (۲ - فرمیل فنیل) - ۱ و ۵ - دیوکسپنتان ۵۴
- شکل ۳ - ۳ روش سنتز کمپلکس $CuL_1(NO_3)_2$ ۵۵
- شکل ۳ - ۴ روش سنتز کمپلکس $CuL_2(NO_3)_2$ ۵۷
- شکل ۳ - ۵ روش سنتز کمپلکس $CuL_3(NO_3)_2$ ۵۸
- شکل ۳-۶ روش سنتز کمپلکس $NiL_1(NO_3)_2$ ۶۰
- شکل ۳-۷ روش سنتز کمپلکس $NiL_2(NO_3)_2$ ۶۱
- شکل ۳ - ۸ روش سنتز کمپلکس $NiL_3(NO_3)_2$ ۶۳
- شکل ۳ - ۹ محصولات اکسایش سیکلواکتن ۷۰
- شکل ۳ - ۱۰ مکانیسم اپوکسایش آلکن ها توسط TBHP در حضور کاتالیزورهای $ML_1@Mont$ ۷۰
- شکل ۳ - ۱۱ مکانیسم اپوکسایش آلکن ها توسط TBHP در حضور کاتالیزورهای $ML_2@Mont$ و $ML_3@Mont$ (M=Cu, Ni) ۸۷
- شکل الف - ۱ طیف IR مربوط به ترکیب ۱ و ۴ - بیس (۲ - فرمیل فنیل) - ۱ و ۴ - دیوکسابوتان ۹۴
- شکل الف - ۲ طیف IR مربوط به ترکیب ۱ و ۵ - بیس (۲ - فرمیل فنیل) - ۱ و ۵ - دیوکسپنتان ۹۵
- شکل الف - ۳ طیف IR مربوط به کمپلکس $CuL_1(NO_3)_2$ ۹۶
- شکل الف - ۴ طیف UV-Vis مربوط به کمپلکس $CuL_1(NO_3)_2$ ۹۷
- شکل الف - ۵ طیف IR مربوط به کمپلکس $CuL_2(NO_3)_2$ ۹۸
- شکل الف - ۶ طیف UV-Vis مربوط به کمپلکس $CuL_2(NO_3)_2$ ۹۹
- شکل الف - ۷ طیف IR مربوط به کمپلکس $CuL_3(NO_3)_2$ ۱۰۰
- شکل الف - ۸ طیف UV-Vis مربوط به کمپلکس $CuL_3(NO_3)_2$ ۱۰۱
- شکل الف - ۹ طیف IR مربوط به کمپلکس $NiL_1(NO_3)_2$ ۱۰۲
- شکل الف - ۱۰ طیف UV-Vis مربوط به کمپلکس $NiL_1(NO_3)_2$ ۱۰۳
- شکل الف - ۱۱ طیف IR مربوط به کمپلکس $NiL_2(NO_3)_2$ ۱۰۴
- شکل الف - ۱۲ طیف UV-Vis مربوط به کمپلکس $NiL_2(NO_3)_2$ ۱۰۵
- شکل الف - ۱۳ طیف IR مربوط به کمپلکس $NiL_3(NO_3)_2$ ۱۰۶
- شکل الف - ۱۴ طیف UV-Vis مربوط به کمپلکس $NiL_3(NO_3)_2$ ۱۰۷
- شکل الف - ۱۵ طیف IR مربوط به کاتالیزور هتروژن $CuL_1@Mont$ ۱۰۸
- شکل الف - ۱۶ طیف DRS مربوط به کاتالیزور هتروژن $CuL_1@Mont$ ۱۰۹
- شکل الف - ۱۷ طیف IR مربوط به کاتالیزور هتروژن $CuL_2@Mont$ ۱۱۰

- شکل الف - ۱۸ طیف DRS مربوط به کاتالیزور هتروژن $\text{CuL}_2@Mont$ ۱۱۱
- شکل الف - ۱۹ طیف IR مربوط به کاتالیزور هتروژن $\text{CuL}_3@Mont$ ۱۱۲
- شکل الف - ۲۰ طیف DRS مربوط به کاتالیزور هتروژن $\text{CuL}_3@Mont$ ۱۱۳
- شکل الف - ۲۱ طیف IR مربوط به کاتالیزور هتروژن $\text{NiL}_1@Mont$ ۱۱۴
- شکل الف - ۲۲ طیف DRS مربوط به کاتالیزور هتروژن $\text{NiL}_1@Mont$ ۱۱۵
- شکل الف - ۲۳ طیف IR مربوط به کاتالیزور هتروژن $\text{NiL}_2@Mont$ ۱۱۶
- شکل الف - ۲۴ طیف DRS مربوط به کاتالیزور هتروژن $\text{NiL}_2@Mont$ ۱۱۷
- شکل الف - ۲۵ طیف IR مربوط به کاتالیزور هتروژن $\text{NiL}_3@Mont$ ۱۱۸
- شکل الف - ۲۶ طیف DRS مربوط به کاتالیزور هتروژن $\text{NiL}_3@Mont$ ۱۱۹

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۴۰	جدول ۱-۲ مقادیر E° شکل ۱-۲ نمودار ولتاموگرام ترکیب $CuL_1(NO_3)_2$ در حلال DMSO در دمای $25^\circ C$ در حضور الکترولیت حامل تترابوتیل آمونیوم برماید و سرعت پیمایش ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه
۴۱	جدول ۲-۲ شرایط دستگاه GC در واکنشهای اپوکسایش
۴۶	جدول ۲-۳ زمانهای بازداری (t_R) جدول ۲ — ۴ نتایج آزمایش بررسی رفتار کاتالیزوری، کاتالیزورهای هتروژن $CuL_1@Mont$
۵۰	جدول ۲ — ۵ نتایج آزمایش بررسی رفتار کاتالیزوری، کاتالیزورهای هتروژن $NiL_1@Mont$ و $CuL_2@Mont$ و $CuL_3@Mont$ در حلال استونیتریل
۵۰	جدول ۲ — ۶ نتایج آزمایش بررسی رفتار کاتالیزوری، کاتالیزورهای هتروژن $NiL_2@Mont$ و $NiL_3@Mont$ در حلال استونیتریل
۵۱	جدول ۲ — ۷ نتایج آزمایش بررسی رفتار کاتالیزوری، کاتالیزورهای هتروژن $CuL_2@Mont$ و $CuL_3@Mont$ در حلال متانول
۵۱	جدول ۲ — ۸ نتایج آزمایش بررسی رفتار کاتالیزوری، کاتالیزورهای هتروژن $NiL_2@Mont$ و $NiL_3@Mont$ در حلال متانول
۵۶	جدول ۳ — ۱ داده‌های آنالیز شیمیایی کمپلکس $CuL_1(NO_3)_2$
۵۸	جدول ۳ — ۲ داده‌های آنالیز شیمیایی کمپلکس $CuL_2(NO_3)_2$
۵۹	جدول ۳ — ۳ داده‌های آنالیز شیمیایی کمپلکس $CuL_3(NO_3)_2$
۶۱	جدول ۳ — ۴ داده‌های آنالیز شیمیایی کمپلکس $NiL_1(NO_3)_2$
۶۲	جدول ۳ — ۵ داده‌های آنالیز شیمیایی کمپلکس $NiL_2(NO_3)_2$
۶۴	جدول ۳ — ۶ داده‌های آنالیز شیمیایی کمپلکس $NiL_3(NO_3)_2$
۷۲	جدول ۳ — ۷ نتایج مربوط به مطالعات اثر زمان و خاصیت بازیابی کاتالیزور هتروژن $CuL_1@Mont$ برای واکنش اکسایش سیکلواکتن در حلال استونیتریل
۷۳	جدول ۳ — ۸ نتایج و محاسبات انجام شده برای واکنش اکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزورهای هتروژن $CuL_1@Mont$ ، $CuL_2@Mont$ و $CuL_3@Mont$ در حلال متانول
۷۵	جدول ۳ — ۹ نتایج مربوط به مطالعات اثر زمان و خاصیت بازیابی کاتالیزور هتروژن $CuL_2@Mont$ برای واکنش اکسایش سیکلواکتن در حلال استونیتریل

- جدول ۳ - ۱۰ نتایج مربوط به مطالعات اثر زمان و خاصیت بازیابی کاتالیزور هتروژن CuL3@Mont در واکنش اکسایش سیکلواکتن در حلال استونیتریل ۷۷
- جدول ۳ - ۱۱ نتایج مربوط به مطالعات اثر زمان و خاصیت بازیابی کاتالیزور هتروژن NiL1@Mont در واکنش اکسایش سیکلواکتن در حلال استونیتریل ۸۰
- جدول ۳-۱۲ نتایج و محاسبات انجام شده برای واکنش اکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزورهای هتروژن NiL1@Mont ، NiL2@Mont و NiL3@Mont در حلال متانول ۸۱
- جدول ۳ - ۱۳ نتایج مربوط به مطالعات اثر زمان و خاصیت بازیابی کاتالیزور هتروژن NiL2@Mont در واکنش اکسایش سیکلواکتن در حلال استونیتریل ۸۳
- جدول ۳ - ۱۴ نتایج مربوط به مطالعات اثر زمان و خاصیت بازیابی کاتالیزور هتروژن NiL3@Mont در واکنش اکسایش سیکلواکتن ۸۵

مقدمه:

در این کار پژوهشی با سنتز کمپلکس‌های شیف باز ماکروسیکل مس (II) و نیکل (II) و تثبیت آنها در بستر جامد مونتموریلونیت یکسری کاتالیزور هتروژن تهیه و شناسایی شدند. تهیه کمپلکسها به روش قالب و تثبیت آنها در بستر مونتموریلونیت با روش تبادل یونی صورت گرفت. طیف IR تمامی کمپلکسها و کاتالیزورهای هتروژن در محدوده $11640 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ارتعاش کششی C=N را نشان می‌داد. طیف‌های جذب الکترونی کمپلکس‌های آزاد و کمپلکس‌های تثبیت شده نیز تقریباً مشابه هم بودند. این نتایج نشان دادند که تثبیت کمپلکس‌ها در بستر سدیم مونتموریلونیت بخوبی انجام شده است.

رفتارهای کاتالیزوری همه کاتالیزورهای هتروژن سنتز شده به عنوان کاتالیزور اپواکسایش اولفین‌ها توسط TBHP به عنوان اکسیدانت بر روی سیکلواکتن به عنوان اولفین انتخابی بررسی شد. واکنش اپواکسایش در دمای بهینه 80°C و زمان ۸-۱۰ ساعت انجام شد پیشرفت واکنش توسط تکنیک GC مورد بررسی قرار گرفت. از ایزواکتان به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد و محاسبات کمی بر پایه آن صورت گرفت. محصولات اکسایش سیکلواکتن که سیکلواکتان اپوکسید، ۲ - سیکلواکتون و ۲ - سیکلواکتنول بود توسط روش GC/Mass از نظر کیفی تعیین شدند.

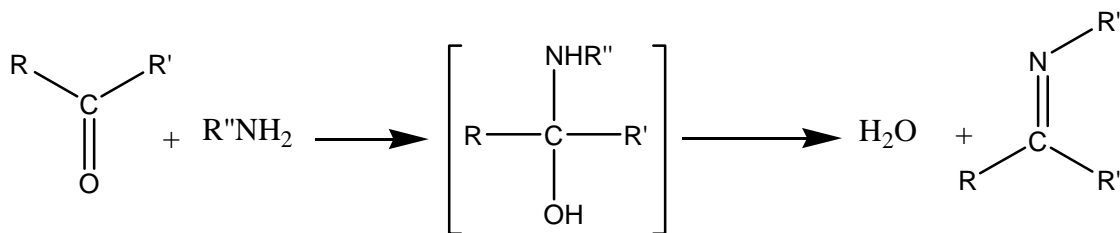
فصل اول

مقدمه و بررسی منابع

۱ - معرفی لیگاندهای شیف باز

از تراکم آمین‌های نوع اول با آلدهیدها و یا کتون‌ها محصول‌هایی با عنوان ایمین^۱ به دست می‌آیند. ایمین‌ها پیوند دوگانه بین کربن و نیتروژن (C=N) دارند (شکل ۱ - ۱) که این ترکیبات را به نام شیف^۲ که اولین بار آنها را گزارش کرد، شیف باز می‌نامند [۱]. اگر یک گروه آریل به اتم کربن یا نیتروژن متصل شود، شیف باز تهیه شده پایدارتر خواهد بود و در غیر این صورت این ترکیب‌ها به سرعت تجزیه و یا پلیمریزه می‌شوند [۲].

در صورتی که شیف بازهای دارای گروه‌های عاملی مناسبی مانند (OH- یا NH-) در نزدیکی گروه آزومتین (RC=N-) باشند به عنوان لیگاندهای کی‌لیت کننده مورد استفاده قرار می‌گیرند. این مولکول‌ها در ساختار خود می‌توانند دارای اتم‌های دهنده‌ی نیتروژن، اکسیژن و گوگرد نیز باشند [۳].



شکل ۱ - ۱ روش عمومی تهیه ایمین‌ها (شیف باز)

¹ - Imine

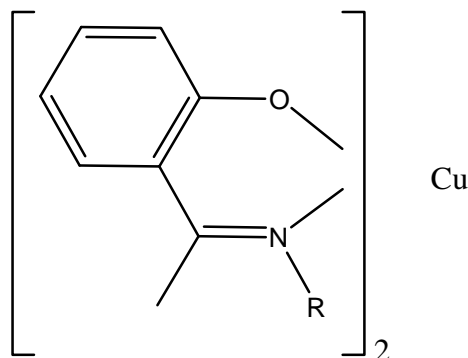
² - Schiff

۱ - ۲ تاریخچه سنتز شیف بازها و کمپلکس آنها

بیش از یک قرن است که از انتشار اولین گزارش در مورد شیف بازهای می گذرد [۴].

کمپلکس های فلزی شیف بازهای به طور مستقیم قابل تهیه هستند، شیف بازهای که به طور معمول به عنوان لیگاند استفاده می شوند، نیز به صورت کمپلکس نشده تهیه و شناسایی شده اند، به عنوان مثال، بیشتر کمپلکس های فلزی دارای لیگاند H_2Salen به طور مستقیم از واکنش بین یون های فلزی، سالیسیل آلدهید و اتیلندی آمین بدست می آیند [۵].

اولین کمپلکس با لیگاند شیف باز در سال ۱۸۴۰ توسط یورگنسن^۱، ورنر^۲ و اتلینگ^۳ ساخته شد. این ترکیب بیس (سالیسیل آلدیمیناتو) مس (II) (شکل ۱ - ۲) با رنگ سبز تیره بود که از واکنش استات مس با سالیسیل آلدهید و آمین تهیه شد [۳].



شکل ۱ - ۲ ساختار کمپلکس شیف باز بیس (سالیسیل آلدیمیناتو) مس (II)

مشتقات $R=Ar, ph$ در شکل ۱ - ۲، در سال ۱۸۶۹ توسط شیف جداسازی شدند. همچنین

استوکیومتری مس به لیگاند در این ترکیب ها یک به دو تعیین شد. در این کار، شیف روش سنتزی

¹ - Jorgensen

² - Werner

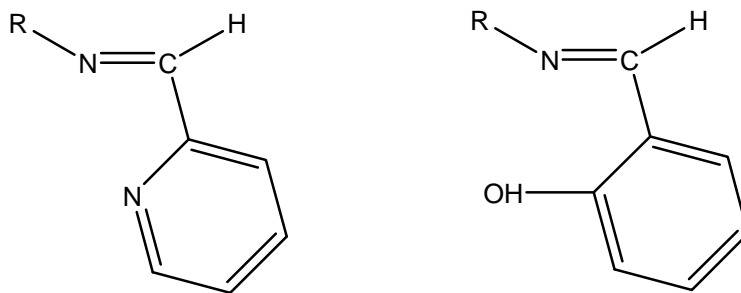
³ - Etling

مهم تهیه کمپلکس‌های سالیسیل آلدیمین از واکنش کمپلکس‌های فلزی سالیسیل آلدهید با آمین‌های نوع اول را ارائه داد [۶].

۱-۳ انواع شیف بازها

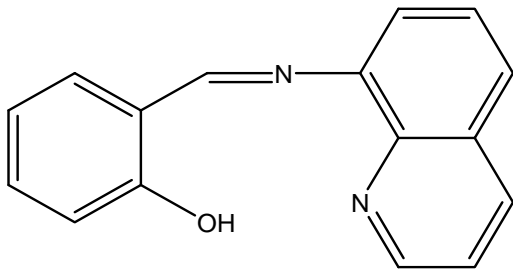
شیف بازها با دو اتم دهنده زوج الکترون مانند O,N یا S را به عنوان لیگاندهای شیف باز دو دندان می‌شناسیم. یکی از موقعیت‌های الکترون دهنده همواره اتم نیتروژن مربوط به گروه ایمین ($-C=N$) می‌باشد و موقعیت دیگر بسته به این که چه نوع آلدهید یا کتون در تهیه شیف باز به کار رفته باشد، متفاوت است.

شیف بازهای که در ساختار آنها اتم‌های کئوردینه شونده‌ی O و N وجود دارد معمولاً به صورت کی‌لیت تک آنیونی عمل می‌کنند [۷]. نمونه‌هایی از شیف باز دو دندان در شکل ۱-۳ نشان داده شده است:

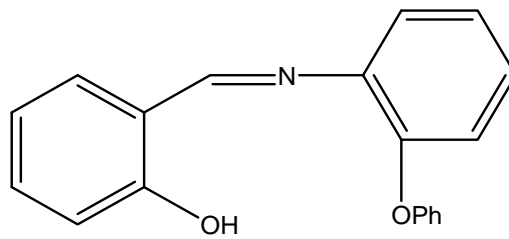


شکل ۱-۳ لیگاند شیف باز دو دندان از نوع NO و N_2 کئوردینه شونده

شیف بازهای سه دندان، دارای اتم‌های کئوردینه شونده نظیر ONO, NON یا NSO در ساختار خود می‌باشند. نمونه‌هایی از شیف بازهای سه دندان در شکل ۱-۴ نشان داده شده است [۸].



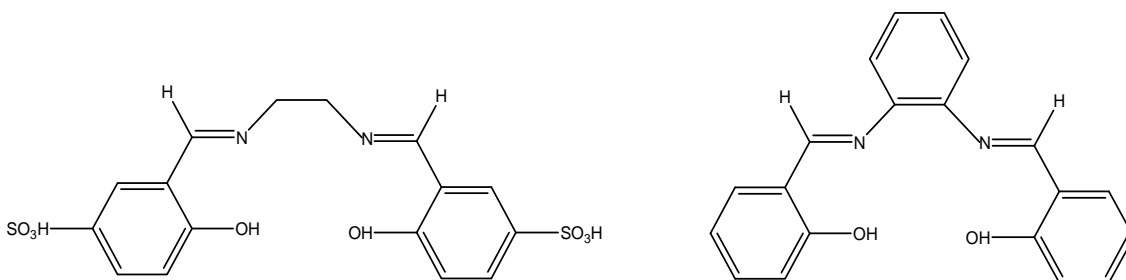
NNO



NOO

شکل ۴-۱ لیگاند شیف باز سه دندانه از نوع ONO و NON کئوردینه شونده

شیف بازهای چهاردندانه‌ای بسیار متنوعی از قبیل N_2SO ، N_2S_2 ، N_2O_2 و ... نیز گزارش شده‌اند که ترکیبات کمپلکس پایداری را تشکیل می‌دهند و نمونه‌هایی از آنها در شکل ۵-۱ نشان داده شده‌اند [۹ و ۱۰].



شکل ۵-۱ لیگاند شیف باز چهار دندانه از نوع N_3O_3 کئوردینه شونده

شیف بازهای پنج دندانه و شش دندانه کمتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۱۱].

لیگاندهای شیف باز هفت دندانه با ساختار N_4O_3 نیز از واکنش تراکمی تریس (۳-آمینو

پروپیل) آمین با سالیسیل آلدهیدهای دارای استخلاف‌های گوناگون گزارش شده‌اند [۱۲].