

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



رساله دکتری شیمی معدنی

ترکیب‌های کوئوردیناسیونی منگنز، مس، تیتانیوم و وانادیم با
مشتقات هیدرازون: سنتز، شناسایی، ساختار و بررسی فعالیت
کاتالیزی

نسیم اصغری لالمی

استاد راهنما:

دکتر حسن حسینی منفرد

اسفند ۱۳۹۰

Abbreviations:

Dione	1,10-phenanthroline-5,6-dione
Bzh	Benzhydrazide
H ₃ BTC	Benzene-1,3,5-tricarboxylic acid
Inh	Isonicotinohydrazide

چکیده

در این تحقیق، نه لیگاند هیدرازونی جدید شامل N' -(۶-اکسو-۱،۱۰-فنانترویلین-۵-یلیدن)بنزوئیدرازید (HL^1)، $[HBzh^+][BTC^3-]$ (HL^2)، $[H_2Inh^2+][HBTC^2-]$ (H_2L^3)، ۲-۱- (پیریدین-۲-ایل) اتیلیدن) هیدرازین کربوتیوآمید (HL^4)، بیس (۲-هیدروکسی نفتالن-۱-ایل-متیلن) آدیپوهیدرازید (H_4L^5)، بیس (۵-برمو-۲-هیدروکسی-بنزیلیدن) آدیپوهیدرازید (H_4L^6)، بیس- (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی-بنزیلیدن) آدیپوهیدرازید (H_4L^7)، N'^1, N'^4 -بیس (۲-هیدروکسی-بنزیلیدن) ترفتالوئیدرازید (H_4L^8)، N'^1, N'^2 -بیس (۲-هیدروکسی-بنزیلیدن) اکسالوئیدرازید (H_4L^9) و کمپلکس‌های آن‌ها با وانادیم، منگنز، مس و تیتانیوم: HL^1 $[Cu(OCH_2)_2]_2$ (۱)، $[VO_2(L^3)] \cdot H_2O$ (۴)، $[VO(\mu_2-OCH_2)(L^2)]_2$ (۳)، $[VO_2(L^4)]$ (۵)، $[VO(CH_2OH)(OCH_2)]_2 L^5$ (۶)، $[VO(CH_2OH)(OCH_2)]_2 L^6$ (۷)، $[VO_2(L^7)]$ (۸)، $[VO(CH_2OH)(OCH_2)]_2 L^8$ (۹)، $[Cu(CH_2OH)]_2 L^9$ (۱۰)، $[Mn(CH_2OH)]_2 L^8$ (۱۱)، $[TiO(H_2L^8)]_2$ (۱۲)، $[VO(OCH_2)(CH_2OH)]_2 H_2L^9$ (۱۳)، $[Cu(CH_2OH)]_2 L^9$ (۱۴)، $[Mn(CH_2OH)]_2 L^9$ (۱۵) و $[TiO(OCH_2)]_2 H_2L^9$ (۱۶) سنتز شدند. لیگاندها و کمپلکس‌های سنتز شده با روش‌های CHN، هدایت مولی، FT-IR، NMR، UV-Vis و جذب اتمی شناسایی شدند. ساختار بلوری کمپلکس‌های ۳، ۴، ۵، ۶، ۸، ۹ و ۱۳ با پراش پرتو X تعیین شد. نتایج به‌دست آمده نشان می‌دهد که HL^2 ، H_2L^3 ، H_4L^5 ، H_4L^6 ، H_4L^7 ، H_4L^8 و H_4L^9 به‌صورت لیگاند دوآنیونی، سه‌دندانه و از طریق اتم‌های دهنده ONO کوئوردینه می‌شوند. HL^4 نیز یک لیگاند تک‌آنیونی با دهنده‌های SNN است. کمپلکس ۳ ساختار دایمر دارد. طیف 1H NMR کمپلکس ۳ در حلال $CDCl_3$ نشان می‌دهد که این کمپلکس دایمر در محلول به ساختارهای مونومر خود تبدیل

می‌شود. نشان داده شد که کمپلکس ۱۳ ساختار پلیمری یک‌بعدی دارد که در آن اتم‌های اکسیژن بین مراکز وانادیم پل می‌زنند.

پتانسیل کاتالیستی کمپلکس‌های ۱ تا ۱۶ در اکسایش هیدروکربن‌های مختلف در استونیتریل و با استفاده از هیدروژن‌پرکسید به‌عنوان اکسنده انتهایی بررسی شد. کمپلکس‌های ۱۱، ۱۴ و ۱۵ هیدروژن‌پرکسید را تجزیه کردند. سایر کمپلکس‌ها در اکسایش سیکلواکتن فعال بودند و تنها محصول اپوکسید با راندمان بالا (٪ ۶۰-۹۷) را ایجاد نمودند. در اکسایش سیکلوهگزن نیز راندمان خوبی (٪ ۷۰-۱۰۰) به‌دست آمد. در حضور کمپلکس‌های ۱ و ۲ تنها محصول اکسایش سیکلوهگزن، سیکلوهگزان‌اپوکسید بود در حالی که در سایر کمپلکس‌ها، علاوه بر اپوکسید، ۲-سیکلوهگزن-۱-ال و ۲-سیکلوهگزن-۱-اون نیز تشکیل شد. هیدروکربن‌های مختلف توسط کمپلکس‌های ۳-۱۶ به اپوکسید، الکل یا کتون اکسید شدند. کمپلکس‌های ۳، ۴، ۵، ۷، ۸، ۹، ۱۰، ۱۲، ۱۳ و ۱۶ در اکسایش الکل‌ها (راندمان ٪ ۶۰-۱۶) و زنجیر جانبی ترکیبات آروماتیک (راندمان ٪ ۷۱-۱۰) فعال بودند.

واژه‌های کلیدی: کمپلکس‌های هیدرازون؛ ساختار بلوری؛ فعالیت کاتالیستی؛ پلیمر کوئوردیناسیونی؛

اکسایش؛ وانادیم؛ منگنز؛ مس؛ تیتانیم

فهرست

فصل اول مقدمه

۱	۱-۱ بازهای شیف
۳	۲-۱ هیدرازون
۴	۱-۲-۱ توتومری در هیدرازون‌ها
۷	۲-۲-۱ ویژگی‌های ساختاری هیدرازون‌ها
۹	۳-۲-۱ انواع هیدرازون‌ها
۱۲	۴-۲-۱ خواص طیفی هیدرازون‌ها
۱۵	۵-۲-۱ کمپلکس هیدرازون‌ها
۱۸	۱-۵-۲-۱ خواص طیفی کمپلکس‌های هیدرازونی
۲۲	۲-۵-۲-۱ الکتروشیمی کمپلکس‌های هیدرازونی
۲۴	۶-۲-۱ ساختار هیدرازون‌ها و کمپلکس‌های هیدرازونی
۳۱	۷-۲-۱ کاربرد هیدرازون‌ها
۳۱	۱-۷-۲-۱ کاربردهای زیستی
۳۲	۲-۷-۲-۱ خواص دارویی
۳۴	۳-۷-۲-۱ فعالیت ضدباکتریایی
۳۶	۴-۷-۲-۱ کاربردهای شیمیایی
۳۷	۵-۷-۲-۱ سایر کاربردها
۳۷	۳-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیونی

۴۱	۱-۳-۱ پلیمرهای هیدرازونی
۴۴	۲-۳-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیونی به عنوان کاتالیست
۴۵	۳-۳-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیونی متخلخل و رفتار ژئولیتی
۴۸	۴-۳-۱ ذخیره سازی گازها
۴۹	۵-۳-۱ خصلت غشایی (غربال های مولکولی)
۵۰	۶-۳-۱ ذخیره سازی گرما
۵۲	۴-۱ کاتالیست های همگن و ناهمگن

فصل دوم بخش تجربی

۵۵	۱-۲ مواد و دستگاه های مورد استفاده
۵۶	۲-۲ سنتز N' -(۶-اکسو-۱،۱۰-فنانترویلین-۵-یلیدن)بنزوئیدرازید (HL^1)
۵۸	۳-۲ سنتز کمپلکس $[Cu(OCH_3)_2 \cdot HL^1]$ (۱)
۵۹	۴-۲ سنتز کمپلکس $[VO_2(OCH_3)(CH_3OH)L^1]$ (۲)
۵۹	۵-۲ سنتز $[HBzh^+][BTC^{3-}]$ (HL^2)
۶۰	۶-۲ سنتز کمپلکس $[V^VO(\mu_2-OCH_3)(L^2)]_2$ (۳)
۶۱	۷-۲ سنتز $[H_2Inh^{2+}][HBTC^{2-}]$ (H_2L^3)
۶۲	۸-۲ سنتز کمپلکس $[V^VO_2(L^3)] \cdot H_2O$ (۴)
۶۳	۹-۲ سنتز ۲-(۱-پیریدین-۲-یل)اتیلیدن)هیدرازین کربوتیوآمید (HL^4)
۶۳	۱۰-۲ سنتز کمپلکس $[VO_2(L^4)]$ (۵)
۶۴	۱۱-۲ سنتز بیس (۲-هیدروکسی نفتالن-۱-یل-متیلن)آدیپوهیدرازید (H_2L^5)
۶۵	۱۲-۲ سنتز کمپلکس $[VO(CH_3OH)(OCH_3)]_2L^5$ (۶)

- ۶۶ ۱۳-۲ سنتز بیس (۵-برمو-۲-هیدروکسی-بنزیلیدن)آدیپوهیدرازید (H_4L^f)
- ۶۶ ۱۴-۲ سنتز کمپلکس [$\{VO(CH_2OH)(OCH_2)\}_2L^f$] (۷)
- ۶۷ ۱۵-۲ سنتز بیس (۲-هیدروکسی-۳-متوکسی-بنزیلیدن)آدیپوهیدرازید (H_4L^y)
- ۶۸ ۱۶-۲ سنتز کمپلکس [$\{VO(CH_2OH)(OCH_2)\}_2L^y$] (۸)
- ۶۸ ۱۷-۲ سنتز $N^{1'}$ ، $N^{4'}$ -بیس (۲-هیدروکسی-بنزیلیدن)ترفتالوئیدرازید (H_4L^a)
- ۶۸ ۱-۱۷-۲ سنتز دی اتیل ترفتالات
- ۶۹ ۲-۱۷-۲ سنتز ترفتالوئیدرازید
- ۶۹ H_4L^a سنتز ۳-۱۷-۲
- ۷۰ ۱۸-۲ سنتز کمپلکس [$\{VO_2\}_2L^a$] (۹)
- ۷۱ ۱۹-۲ سنتز کمپلکس [$\{Cu(CH_2OH)\}_2L^a$] (۱۰)
- ۷۲ ۲۰-۲ سنتز کمپلکس [$\{Mn(CH_2OH)\}_2L^a$] (۱۱)
- ۷۳ ۲۱-۲ سنتز کمپلکس [$TiO(H_2L^a)_2$] (۱۲)
- ۷۳ ۲۲-۲ $N^{1'}$ ، $N^{2'}$ -بیس (۲-هیدروکسی-بنزیلیدن)اکسالوئیدرازید (H_4L^g)
- ۷۳ ۱-۲۲-۲ سنتز دی متیل اکسالات
- ۷۴ ۲-۲۲-۲ سنتز اکسالوئیدرازید
- ۷۴ H_4L^g سنتز ۳-۲۲-۲
- ۷۵ ۲۳-۲ سنتز کمپلکس [$\{VO(OCH_2)(CH_2OH)\}_2H_2L^g$] (۱۳)
- ۷۶ ۲۴-۲ سنتز کمپلکس [$\{Cu(CH_2OH)\}_2L^g$] (۱۴)
- ۷۷ ۲۵-۲ سنتز کمپلکس [$\{Mn(CH_2OH)\}_2L^g$] (۱۵)
- ۷۷ ۲۶-۲ سنتز کمپلکس [$\{TiO(OCH_2)\}_2H_2L^g$] (۱۶)
- ۷۸ ۲۷-۲ بررسی هدایت مولی کمپلکس ها

۷۹	۲۸-۲ فعالیت کاتالیستی
۷۹	۱-۲۸-۲ واکنش‌های کنترل
۸۰	۲-۲۸-۲ بررسی اثر حلال
۸۰	۳-۲۸-۲ بهینه کردن نسبت سوبسترا به اکسنده
۸۰	۴-۲۸-۲ بررسی اثر دما
۸۱	۵-۲۸-۲ بررسی اثر کمک کاتالیست و بهینه کردن نسبت سوبسترا به کمک کاتالیست

فصل سوم بحث و نتیجه‌گیری

۸۲	۱-۳ لیگاند N' -(۶-اکسو-۱،۱۰-فنانترولین-۵-ایلیدن)بنزوهیدرازید (HL^1)
۸۲	۱-۱-۳ سنتز ۱،۱۰-فنانترولین-۵،۶-دی‌اون
۸۶	۲-۱-۳ سنتز N' -(۶-اکسو-۱،۱۰-فنانترولین-۵-ایلیدن)بنزوهیدرازید (HL^1)
۹۰	۲-۳ کمپلکس $[Cu(OCH_3)_2 \cdot HL^1]$ (۱)
۹۲	۳-۳ کمپلکس $[(VO_2)_2(OCH_3)(CH_2OH)L^1]$ (۲)
۹۶	۴-۳ لیگاند انتقال پروتون $[HBzh^+]_3[BTC^{3-}]$ (HL^2)
۹۹	۵-۳ کمپلکس $[V^VO(\mu_2-OCH_3)(L^2)]_2$ (۳)
۹۹	۱-۵-۳ سنتز و شناسایی کمپلکس ۳
۱۰۲	۲-۵-۳ ساختار بلوری کمپلکس ۳
۱۰۶	۶-۳ لیگاند $[H_7Inh^{2+}][HBTC^{2-}]$ (H_7L^3)
۱۰۹	۷-۳ کمپلکس $[V^VO_2(L^3)] \cdot H_2O$ (۴)
۱۰۹	۱-۷-۳ سنتز کمپلکس ۴
۱۱۲	۲-۷-۳ ساختار بلوری کمپلکس $[V^VO_2(L^3)] \cdot H_2O$

- ۱۱۶ ۸-۳ لیگاند ۲-(۱-پیریدین-۲-یل) اتیلیدن) هیدرازین کربوتیو آمید (HL^4)
- ۱۱۹ ۹-۳ کمپلکس [$VO_2(L^4)$] (۵)
- ۱۱۹ ۱-۹-۳ سنتز کمپلکس [$VO_2(L^4)$]
- ۱۲۲ ۲-۹-۳ ساختار بلوری کمپلکس [$VO_2(L^4)$]
- ۱۲۴ ۱۰-۳ لیگاند بیس ((۲-هیدروکسی نفتالن-۱-یل-متیلن) آدیپوهیدرازید) (H_4L^5)
- ۱۲۷ ۱۱-۳ کمپلکس [$\{VO(CH_2OH)(OCH_2)\}_2L^5$] (۶)
- ۱۲۷ ۱-۱۱-۳ سنتز کمپلکس ۶
- ۱۲۹ ۲-۱۱-۳ ساختار بلوری کمپلکس [$\{VO(CH_2OH)(OCH_2)\}_2L^5$] (۶)
- ۱۳۴ ۱۲-۳ لیگاند بیس (۵-برمو-۲-هیدروکسی-بنزیلیدن) آدیپوهیدرازید (H_4L^6)
- ۱۳۷ ۱۳-۳ [$\{VO(CH_2OH)(OCH_2)\}_2L^6$] (۷)
- ۱۳۸ ۱۴-۳ لیگاند بیس ((۲-هیدروکسی-۳-متوکسی-بنزیلیدن) آدیپوهیدرازید) (H_4L^7)
- ۱۴۱ ۱۵-۳ کمپلکس [$\{VO(CH_2OH)(OCH_2)\}_2L^7$] (۸)
- ۱۴۱ ۱-۱۵-۳ سنتز و شناسایی کمپلکس ۸
- ۱۴۳ ۲-۱۵-۳ ساختار بلوری کمپلکس [$\{VO(CH_2OH)(OCH_2)\}_2L^7$] (۸)
- ۱۴۶ ۱۶-۳ لیگاند $N^{1'}$, $N^{4'}$ -بیس (۲-هیدروکسی بنزیلیدن) ترفتالوهیدرازید (H_4L^8)
- ۱۴۶ ۱-۱۶-۳ دی اتیل ترفتالات
- ۱۴۹ ۲-۱۶-۳ ترفتالوهیدرازید
- ۱۵۲ ۳-۱۶-۳ $N^{1'}$, $N^{4'}$ -بیس (۲-هیدروکسی بنزیلیدن) ترفتالوهیدرازید
- ۱۵۶ ۱۷-۳ کمپلکس [$\{VO_2\}_2L^8$] (۹)
- ۱۵۶ ۱-۱۷-۳ سنتز و شناسایی کمپلکس [$\{VO_2\}_2L^8$]
- ۱۵۹ ۲-۱۷-۳ داده‌های بلوری کمپلکس ۹

۱۶۳	۱۸-۳ کمپلکس $[\{\text{Cu}(\text{CH}_2\text{OH})\}_2\text{L}^{\wedge}]$ (۱۰)
۱۶۵	۱۹-۳ کمپلکس $[(\text{Mn}(\text{CH}_2\text{OH}))_2\text{L}^{\wedge}]$ (۱۱)
۱۶۷	۲۰-۳ کمپلکس $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{L}^{\wedge})_2]$ (۱۲)
۱۷۰	۲۱-۳ لیگاند N^1, N^2 -بیس (۲-هیدروکسی بنزیلیدن) اکسالوهیدرازید ($\text{H}_2\text{L}^{\wedge}$)
۱۷۱	۱-۲۱-۳ سنتز دی متیل اکسالات
۱۷۱	۲-۲۱-۳ سنتز اکسالوهیدرازید
۱۷۱	۳-۲۱-۳ سنتز N^1, N^2 -بیس (۲-هیدروکسی بنزیلیدن) اکسالوهیدرازید ($\text{H}_2\text{L}^{\wedge}$)
۱۷۹	۲۲-۳ کمپلکس $[\{\text{VO}(\text{OCH}_3)(\text{CH}_2\text{OH})\}_2\text{H}_2\text{L}^{\wedge}]$ (۱۳)
۱۷۹	۱-۲۲-۳ سنتز و شناسایی کمپلکس ۱۳
۱۸۲	۲-۲۲-۳ داده های بلورنگاری کمپلکس ۱۳
۱۸۵	۲۳-۳ کمپلکس $[(\text{Cu}(\text{CH}_2\text{OH}))_2\text{L}^{\wedge}]$ (۱۴)
۱۸۷	۲۴-۳ کمپلکس $[(\text{Mn}(\text{CH}_2\text{OH}))_2\text{L}^{\wedge}]$ (۱۵)
۱۸۸	۲۵-۳ کمپلکس $[\{\text{TiO}(\text{OCH}_3)\}_2\text{H}_2\text{L}^{\wedge}]$ (۱۶)
۱۹۲	۲۶-۳ بررسی هدایت مولی کمپلکس های ۹ تا ۱۶
۱۹۳	۲۷-۳ بررسی های کاتالیستی
۱۹۴	۱-۲۷-۳ بررسی خواص کاتالیستی کمپلکس های ۱ و ۲
۱۹۹	۲-۲۷-۳ بررسی خواص کاتالیستی کمپلکس های ۳ تا ۵
۲۰۹	۳-۲۷-۳ بررسی خواص کاتالیستی کمپلکس های ۶ تا ۸
۲۲۰	۴-۲۷-۳ بررسی خواص کاتالیستی کمپلکس های ۹ تا ۱۶
۲۳۵	نتیجه گیری
۲۳۶	مراجع

فهرست جدول‌ها

- جدول ۳-۱ داده‌های آنالیز عنصری مربوط به لیگاند ¹HL، کمپلکس‌های ۱ و ۲ ۹۵
- جدول ۳-۲ هدایت مولی و هدایت ویژه کمپلکس‌های ۱ و ۲ در حلال متانول ۹۶
- جدول ۳-۳ داده‌های بلورنگاری کمپلکس ۳ ۱۰۳
- جدول ۳-۴ برخی از طول پیوندهای مهم در بلور کمپلکس ۳ (برحسب Å) ۱۰۴
- جدول ۳-۵ داده‌های بلورشناسی کمپلکس ۴ ۱۱۳
- جدول ۳-۶ برخی از طول پیوندها و زوایا (برحسب Å و درجه) در کمپلکس ۴ ۱۱۴
- جدول ۳-۷ داده‌های بلورشناسی کمپلکس ۵ ۱۲۳
- جدول ۳-۸ داده‌های بلورنگاری کمپلکس ۶ ۱۳۱
- جدول ۳-۹ برخی از طول پیوندها و زوایا (برحسب Å و درجه) در کمپلکس ۶ ۱۳۳
- جدول ۳-۱۰ داده‌های بلورشناسی کمپلکس ۸ ۱۴۴
- جدول ۳-۱۱ برخی از طول پیوندها و زوایا (برحسب Å و درجه) در کمپلکس ۸ ۱۴۵
- جدول ۳-۱۲ برهم‌کنش‌های پیوندهای هیدروژنی در کمپلکس‌های ۶ و ۸ ۱۴۶
- جدول ۳-۱۳ داده‌های بلورنگاری کمپلکس ۹ ۱۶۰
- جدول ۳-۱۴ برخی از طول پیوندها و زوایا (برحسب Å و درجه) در کمپلکس ۹ ۱۶۲
- جدول ۳-۱۵ داده‌های بلورنگاری کمپلکس ۱۳ ۱۸۳
- جدول ۳-۱۶ برخی از طول پیوندها و زوایا (برحسب Å و درجه) در کمپلکس ۱۳ ۱۸۴
- جدول ۳-۱۷ هدایت مولی و هدایت ویژه کمپلکس‌های ۹ تا ۱۶ در حلال متانول ۱۹۳
- جدول ۳-۱۸ واکنش‌های کنترل توسط کمپلکس ۱ در اکسایش سیکلواکتن ۱۹۴
- جدول ۳-۱۹ اثر دماهای مختلف بر اکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست ۱ ۱۹۶

- جدول ۳-۲۰ اثر نسبت‌های مختلف سوبسترا به اکسنده بر اکسایش سیکلواکتن
در حضور کاتالیست ۱
۱۹۶
- جدول ۳-۲۱ اثر غلظت‌های مختلف سدیم‌هیدروژن کربنات بر اکسایش سیکلواکتن
در حضور کاتالیست ۱
۹۷
- جدول ۳-۲۲ اکسایش سیکلواکتن و سیکلوهگزن در حضور کاتالیست‌های ۱ و ۲
جدول ۳-۲۳ مقایسه فعالیت کاتالیستی کمپلکس‌های ۱ و ۲ در اکسایش هیدروکربن‌ها
به کمک هیدروژن پرکسید
۱۹۸
- جدول ۳-۲۴ شرایط بهینه اکسایش سیکلواکتن در حضور کمپلکس‌های ۳، ۴ و ۵
جدول ۳-۲۵ اکسایش هیدروکربن‌های مختلف در حضور کمپلکس ۳ با استفاده
از هیدروژن پرکسید و استونیتریل
۲۰۴
- جدول ۳-۲۶ اکسایش هیدروکربن‌های مختلف در حضور کمپلکس ۴ با استفاده
از هیدروژن پرکسید و استونیتریل
۲۰۵
- جدول ۳-۲۷ اکسایش هیدروکربن‌های مختلف با کمپلکس ۵ با استفاده
از هیدروژن پرکسید و استونیتریل
۲۰۶
- جدول ۳-۲۸ مقایسه فعالیت کاتالیستی کمپلکس‌های ۳ تا ۵ در اکسایش
هیدروکربن‌های مختلف با هیدروژن پرکسید
۲۰۷
- جدول ۳-۲۹ شرایط بهینه به دست آمده برای کاتالیست‌های ۶ تا ۸
جدول ۳-۳۰ اکسایش هیدروکربن‌های مختلف در حضور کمپلکس ۶ با استفاده
از هیدروژن پرکسید و استونیتریل
۲۰۹
- جدول ۳-۳۱ اکسایش هیدروکربن‌های مختلف در حضور کمپلکس ۷ با استفاده
از هیدروژن پرکسید و استونیتریل
۲۱۵
- ۲۱۶
- ۲۱۷

- جدول ۳-۳۲ اکسایش هیدروکربن‌های مختلف در حضور کمپلکس ۸ با استفاده
 ۲۱۸ از هیدروژن پرکسید و استونیتریل
- جدول ۳-۳۳ مقایسه فعالیت کاتالیستی کمپلکس‌های ۶ تا ۸ در اکسایش هیدروکربن‌های
 ۲۱۹ مختلف به کمک هیدروژن پرکسید
- جدول ۳-۳۴ شرایط بهینه برای کمپلکس‌های ۹، ۱۰، ۱۲، ۱۳ و ۱۶ در اکسایش
 ۲۲۷ سیکلواکتن
- جدول ۳-۳۵ اکسایش هیدروکربن‌های مختلف در حضور کمپلکس ۹ با استفاده
 ۲۲۸ از هیدروژن پرکسید و استونیتریل
- جدول ۳-۳۶ اکسایش هیدروکربن‌های مختلف در حضور کمپلکس ۱۰ با استفاده
 ۲۲۹ از هیدروژن پرکسید و استونیتریل
- جدول ۳-۳۷ اکسایش هیدروکربن‌های مختلف با کمپلکس ۱۲ با استفاده از
 ۲۳۰ هیدروژن پرکسید و استونیتریل
- جدول ۳-۳۸ اکسایش هیدروکربن‌های مختلف در حضور کمپلکس ۱۳ با استفاده
 ۲۳۱ از هیدروژن پرکسید و استونیتریل
- جدول ۳-۳۹ اکسایش هیدروکربن‌های مختلف در حضور کمپلکس ۱۶ با استفاده
 ۲۳۲ از هیدروژن پرکسید و استونیتریل
- جدول ۳-۴۰ مقایسه فعالیت کاتالیستی کمپلکس‌های ۹، ۱۰، ۱۲، ۱۳ و ۱۶ در اکسایش
 ۲۳۳ هیدروکربن‌های مختلف با هیدروژن پرکسید

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ تشکیل هیدرازون از آلدهید یا کتون ۴
- شکل ۲-۱ توتومری انول-کتو ۴
- شکل ۳-۱ توتومری هیدرازون-آزو در PNDS ۶
- شکل ۴-۱ مولکول بنزهیدرازید ۸
- شکل ۵-۱ فرمول کلی آسیل-آرویل هیدرازون‌ها ۱۰
- شکل ۶-۱ فرمول کلی دو نوع بیس-آسیل-آرویل هیدرازون ۱۲
- شکل ۷-۱ پیوند هیدروژنی درون مولکولی (I) و بین مولکولی (II) در مولکول هیدرازون ۱۳
- شکل ۸-۱ (a) بتاستیل فنیل هیدرازین، (b) دی فرمیل هیدرازین، (c) بی‌اوره،
(d) تترافرمل هیدرازین ۲۵
- شکل ۹-۱ (a) دی استیل هیدرازین، (b) آزوبیس-کاربامید ۲۶
- شکل ۱۰-۱ تعدادی از ساختارهای هیدرازونی شناسایی شده در دهه ۶۰ ۲۷
- شکل ۱۱-۱ نمونه‌هایی از کمپلکس‌های سنتز شده توسط ویجایان و ویسوامیترا
با فلزات مختلف ۲۸
- شکل ۱۲-۱ نمونه‌هایی از لیگاندهای هیدرازونی دارای ساختارهای خطی و شاخه‌ای ۲۹
- شکل ۱۳-۱ نمونه‌هایی از ساختارهای حلقوی و حجیم کمپلکس‌های هیدرازونی ۳۰
- شکل ۱۴-۱ پلیمرهای کوئوردیناسیونی ۳۸
- شکل ۱۵-۱ نانو مکعب‌های تولید شده به روش صنعتی توسط شرکت BASF ۳۹
- شکل ۱۶-۱ برخی از لیگاندهای هیدرازونی به کاررفته در سنتز پلیمرهای کوئوردیناسیونی ۴۱
- شکل ۱۷-۱ یک نمونه از پلیمر هیدرازونی ۴۲

- شکل ۱-۱۸ برهم کنش‌های π موجود در ساختار کمپلکس سه‌بعدی $[\text{Cu}_7(\mu\text{-CN})_2(\mu_4\text{-btre})]$ ۴۳
- شکل ۱-۱۹ رفتار زئولیتی MOF و تبادل برگشت‌پذیر مهمان ۴۶
- شکل ۱-۲۰ فرایندهای اصلی در یک خنک‌کننده جذبی ۵۱
- شکل ۳-۱ مسیر سنتز ۱،۱۰-فنانترولین-۵،۶-دی‌اون ۸۲
- شکل ۳-۲ طیف FT-IR ۱،۱۰-فنانترولین-۵،۶-دی‌اون به صورت قرص KBr ۸۳
- شکل ۳-۳ نام‌گذاری کربن‌های ۱،۱۰-فنانترولین-۵،۶-دی‌اون ۸۳
- شکل ۳-۴ طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند ۱،۱۰-فنانترولین-۵،۶-دی‌اون در حلال DMSO ۸۴
- شکل ۳-۵ طیف $^{13}\text{C NMR}$ لیگاند ۱،۱۰-فنانترولین-۵،۶-دی‌اون در حلال DMSO ۸۵
- شکل ۳-۶ طیف UV-Vis ۱،۱۰-فنانترولین-۵،۶-دی‌اون در حلال متانول ۸۶
- شکل ۳-۷ مسیر سنتز لیگاند HL^1 ۸۶
- شکل ۳-۸ طیف FT-IR لیگاند HL^1 به صورت قرص KBr ۸۷
- شکل ۳-۹ طیف $^1\text{H NMR}$ لیگاند HL^1 در حلال DMSO ۸۸
- شکل ۳-۱۰ طیف UV-Vis لیگاند HL^1 در حلال متانول ۸۹
- شکل ۳-۱۱ مسیر سنتز کمپلکس ۱ ۹۰
- شکل ۳-۱۲ طیف FT-IR کمپلکس ۱ به صورت قرص KBr ۹۰
- شکل ۳-۱۳ طیف UV-Vis کمپلکس ۱ در حلال متانول ۹۱
- شکل ۳-۱۴ مسیر سنتز کمپلکس ۲ ۹۲
- شکل ۳-۱۵ طیف FT-IR کمپلکس ۲ به صورت قرص KBr ۹۲
- شکل ۳-۱۶ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس ۲ در حلال DMSO ۹۴
- شکل ۳-۱۷ طیف UV-Vis کمپلکس ۲ در حلال متانول ۹۵
- شکل ۳-۱۸ مسیر سنتز لیگاند HL^2 ۹۶

- ۹۶ شکل ۱۹-۳ طیف FT-IR HL^2 به صورت قرص KBr
- ۹۷ شکل ۲۰-۳ طیف 1H NMR لیگاند HL^2 در حلال $CDCl_3$
- ۹۸ شکل ۲۱-۳ طیف UV-Vis لیگاند HL^2 در حلال متانول
- ۹۹ شکل ۲۲-۳ مسیر سنتز کمپلکس ۳
- ۱۰۰ شکل ۲۳-۳ طیف FT-IR کمپلکس ۳ به صورت قرص KBr
- ۱۰۱ شکل ۲۴-۳ طیف 1H NMR کمپلکس ۳ در حلال $CDCl_3$
- ۱۰۲ شکل ۲۵-۳ طیف UV-Vis کمپلکس ۳ در حلال متانول
- ۱۰۵ شکل ۲۶-۳ ساختار مولکولی کمپلکس ۳
- ۱۰۵ شکل ۲۷-۳ نمودار ارتپ کمپلکس ۳
- ۱۰۶ شکل ۲۸-۳ مسیر سنتز لیگاند H_2L^3
- ۱۰۶ شکل ۲۹-۳ طیف FT-IR لیگاند H_2L^3 به صورت قرص KBr
- ۱۰۷ شکل ۳۰-۳ طیف 1H NMR لیگاند H_2L^3 در حلال $CDCl_3$
- ۱۰۸ شکل ۳۱-۳ طیف UV-Vis لیگاند H_2L^3 در حلال متانول
- ۱۰۹ شکل ۳۲-۳ مسیر سنتز کمپلکس ۴
- ۱۱۰ شکل ۳۳-۳ طیف FT-IR کمپلکس ۴ به صورت قرص KBr
- ۱۱۱ شکل ۳۴-۳ طیف 1H NMR کمپلکس ۴ در حلال DMSO
- ۱۱۲ شکل ۳۵-۳ طیف UV-Vis کمپلکس ۴ در حلال متانول
- ۱۱۴ شکل ۳۶-۳ ساختار مولکولی کمپلکس ۴
- ۱۱۵ شکل ۳۷-۳ نمودار ارتپ کمپلکس ۴
- ۱۱۶ شکل ۳۸-۳ ساختار بلوری کمپلکس ۴ به همراه پیوندهای هیدروژنی بین مولکولی
- ۱۱۶ شکل ۳۹-۳ مسیر سنتز لیگاند HL^4

- ۱۱۷ شکل ۳-۴۰ طیف FT-IR لیگاند HL^4 به صورت قرص KBr
- ۱۱۸ شکل ۳-۴۱ طیف 1H NMR لیگاند HL^4 در حلال DMSO
- ۱۱۹ شکل ۳-۴۲ طیف UV-Vis لیگاند HL^4 در حلال متانول
- ۱۱۹ شکل ۳-۴۳ مسیر سنتز کمپلکس ۵
- ۱۲۰ شکل ۳-۴۴ طیف FT-IR کمپلکس ۵ به صورت قرص KBr
- ۱۲۱ شکل ۳-۴۵ طیف 1H NMR کمپلکس ۵ در حلال DMSO
- ۱۲۲ شکل ۳-۴۶ طیف UV-Vis کمپلکس ۵ در حلال متانول
- ۱۲۲ شکل ۳-۴۷ نمودار ارتپ کمپلکس ۵
- ۱۲۴ شکل ۳-۴۸ حالت انباشته در بلور کمپلکس ۵
- ۱۲۴ شکل ۳-۴۹ مسیر سنتز لیگاند H_4L^5
- ۱۲۵ شکل ۳-۵۰ طیف FT-IR لیگاند H_4L^5 به صورت قرص KBr
- ۱۲۶ شکل ۳-۵۱ طیف 1H NMR لیگاند H_4L^5 در حلال DMSO
- ۱۲۷ شکل ۳-۵۲ طیف UV-Vis لیگاند H_4L^5 در حلال متانول
- ۱۲۸ شکل ۳-۵۳ مسیر سنتز کمپلکس ۶
- ۱۲۸ شکل ۳-۵۴ طیف FT-IR کمپلکس ۶ به صورت قرص KBr
- ۱۳۰ شکل ۳-۵۵ طیف 1H NMR کمپلکس ۶ در حلال DMSO
- ۱۳۲ شکل ۳-۵۶ نمودار ارتپ کمپلکس ۶
- ۱۳۳ شکل ۳-۵۷ ساختار سوپرامولکولی کمپلکس ۶ با پیوندهای هیدروژنی از نوع N...H-O
- ۱۳۴ شکل ۳-۵۸ مسیر سنتز لیگاند H_4L^6
- ۱۳۴ شکل ۳-۵۹ طیف FT-IR لیگاند H_4L^6 به صورت قرص KBr
- ۱۳۵ شکل ۳-۶۰ طیف 1H NMR لیگاند H_4L^6 در حلال DMSO

- ۱۳۶ شکل ۳-۶۱ طیف UV-Vis لیگاند H_4L^6 در حلال متانول
- ۱۳۷ شکل ۳-۶۲ مسیر سنتز کمپلکس ۷
- ۱۳۷ شکل ۳-۶۳ طیف FT-IR کمپلکس ۷ به صورت قرص KBr
- ۱۳۸ شکل ۳-۶۴ مسیر سنتز لیگاند H_4L^7
- ۱۳۹ شکل ۳-۶۵ طیف FT-IR لیگاند H_4L^7 به صورت قرص KBr
- ۱۴۰ شکل ۳-۶۶ طیف 1H NMR لیگاند H_4L^7 در حلال DMSO
- ۱۴۱ شکل ۳-۶۷ طیف UV-Vis لیگاند H_4L^7 در حلال متانول
- ۱۴۲ شکل ۳-۶۸ مسیر سنتز کمپلکس ۸
- ۱۴۲ شکل ۳-۶۹ طیف FT-IR کمپلکس ۸ به صورت قرص KBr
- ۱۴۳ شکل ۳-۷۰ نمودار ارتپ کمپلکس ۸
- ۱۴۶ شکل ۳-۷۱ مسیر سنتز لیگاند H_4L^8
- ۱۴۷ شکل ۳-۷۲ طیف 1H NMR دی اتیل ترفتالات در حلال DMSO
- ۱۴۸ شکل ۳-۷۳ طیف گسترده 1H NMR دی اتیل ترفتالات در حلال DMSO
- ۱۴۹ شکل ۳-۷۴ نام گذاری کربن های ترفتالوئیدرازید
- ۱۵۰ شکل ۳-۷۴ طیف 1H NMR ترفتالوئیدرازید در حلال DMSO
- ۱۵۱ شکل ۳-۷۶ طیف ^{13}C NMR ترفتالوئیدرازید در حلال DMSO
- ۱۵۲ شکل ۳-۷۷ طیف FT-IR لیگاند H_4L^8 به صورت قرص KBr
- ۱۵۳ شکل ۳-۷۸ طیف 1H NMR لیگاند H_4L^8 در حلال DMSO
- ۱۵۴ شکل ۳-۷۹ طیف ^{13}C NMR لیگاند H_4L^8 در حلال DMSO
- ۱۵۵ شکل ۳-۸۰ نام گذاری کربن های H_4L^8
- ۱۵۵ شکل ۳-۸۱ طیف UV-Vis لیگاند H_4L^8 در حلال متانول

- ۱۵۶ شکل ۳-۸۲ مسیر سنتز کمپلکس ۹
- ۱۵۶ شکل ۳-۸۳ طیف FT-IR کمپلکس ۹ به صورت قرص KBr
- ۱۵۸ شکل ۳-۸۴ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس ۹ در حلال DMSO
- ۱۵۹ شکل ۳-۸۵ طیف UV-Vis کمپلکس ۹ در حلال متانول
- ۱۶۱ شکل ۳-۸۶ نمودار ارتپ کمپلکس ۹
- ۱۶۱ شکل ۳-۸۷ ساختار پلیمری کمپلکس ۹
- ۱۶۲ شکل ۳-۸۸ ساختار سوپرامولکولی کمپلکس ۹
- ۱۶۳ شکل ۳-۸۹ مسیر سنتز کمپلکس ۱۰
- ۱۶۳ شکل ۳-۹۰ طیف FT-IR مربوط به کمپلکس ۱۰ به صورت قرص KBr
- ۱۶۴ شکل ۳-۹۱ طیف UV-Vis کمپلکس ۱۰ در حلال متانول
- ۱۶۵ شکل ۳-۹۲ مسیر سنتز کمپلکس ۱۱
- ۱۶۶ شکل ۳-۹۳ طیف FT-IR کمپلکس ۱۱ به صورت قرص KBr
- ۱۶۶ شکل ۳-۹۴ طیف UV-Vis کمپلکس ۱۱ در حلال متانول
- ۱۶۷ شکل ۳-۹۵ مسیر سنتز کمپلکس ۱۲
- ۱۶۸ شکل ۳-۹۶ طیف FT-IR کمپلکس ۱۲ به صورت قرص KBr
- ۱۶۹ شکل ۳-۹۷ طیف $^1\text{H NMR}$ کمپلکس ۱۲ در حلال DMSO
- ۱۷۰ شکل ۳-۹۸ طیف UV-Vis کمپلکس ۱۲ در حلال متانول
- ۱۷۰ شکل ۳-۹۹ مسیر سنتز لیگاند (H_4L^9)
- ۱۷۲ شکل ۳-۱۰۰ طیف دی‌متیل‌اکسالات در حلال CDCl_3
- ۱۷۳ شکل ۳-۱۰۱ طیف $^1\text{H NMR}$ اکسالوهیدرازید در حلال DMSO
- ۱۷۴ شکل ۳-۱۰۲ طیف $^{13}\text{C NMR}$ اکسالوهیدرازید در حلال DMSO