دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی کاربردی

موضوع:

کمپلکس‌های باز شیف اکسو وانادیم (IV) مشتق از مزواستیلبن دی‌آمین: مطالعه‌ی ویژگی‌های بلورنگاری، کاتالیزوری و الکتروشیمیایی

توسط:

ابوالفضل غفاری نظیفی

استاد راهنما:

دکتر مهدی بهزاد

استاد مشاور:

دکتر مهدی صالحی

مهر 1390

دانشگاه سمنان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی کاربردی

تحت عنوان:

کمپلکس‌های باز شیف اکسو وانادیم (IV) مشتق از مزواستیلبن دی‌آمین:

مطالعه‌ی ویژگی‌های بلورنگاری، کاتالیزوری و الکتروشیمیایی

ارائه شده توسط:

ابوالفضل غفاری نظیفی

در تاریخ 18 مهرماه 1390 توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

1- استاد راهنما	دکتر مهدی بهزاد
2- استاد مشاور	دکتر مهدی صالحی
3- استاد داور داخلی	دکتر سید حسن زوار موسوی
4- استاد داور خارجی	دکتر فیروزه نعمتی

بسم الله الرحمن الرحيم

تقدیم به :

پدرم که به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی ایستادگی را تجربه نمایم

و به مادرم که وجودم برایش همه رنج بود و وجودش برایم همه مهر

و به خواهر و برادرم که همواره پشتیبان و حامی من بوده‌اند.

تقدیر و تشکر:

سپاس بی‌کران پروردگار یکتا را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه‌چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

بی‌شک، انجام این پروژه و تدوین این پایان‌نامه بدون پیگیری‌ها، حمایت‌ها و راهنمایی‌های ارزشمند استاد گرانقدرم جناب آقای دکتر مهدی بهزاد میسر نمی‌شد. امیدوارم فرصتی حاصل شود تا بتوانم قدری از محبت‌هایشان را جبران کنم. همچنین راهنمایی‌ها و کمک‌های بی‌دریغ استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر صالحی در تمام مدت انجام این پژوهش بویژه بخش بلورنگاری، روشنگر راهمان بود که بدین وسیله لازم می‌دانم کمال تشکر و قدردانی خود را از ایشان به عمل بیاورم.

از اساتید گرامی جناب آقای دکتر سید حسن زوار موسوی و سرکار خانم دکتر فیروزه نعمتی که زحمت مطالعه و حضور در جلسه دفاع از پایان نامه اینجانب را برعهده داشتند، سپاس فراوان دارم.

در پایان شایسته است از دوستان عزیزم آقایان محمود ناصر اسلامی، هادی حیدری، حسین کیانی و مهدی قدس‌بین به خاطر کمک‌های بی‌دریغ‌شان تشکر نمایم.

کمپلکس‌های باز شیف اکسو وانادیم (IV) مشتق از مزواستیلبن دی‌آمین:

مطالعه‌ی ویژگی‌های بلورنگاری، کاتالیزوری و الکتروشیمیایی

چکیده

در کار حاضر، کمپلکس‌های جدید اکسو وانادیم (IV) با لیگاندهای باز شیف چهاردندانه‌ی حاصل از تراکم مزو-1،2- دی‌فنیل-1،2- اتیلن دی‌آمین با مشتقات مختلف سالیسیل‌آلدهید سنتز و با روش‌های طیف‌سنجی ^{1}H-NMR، FT-IR و انتقال الکترونی UV-Vis شناسایی و خواص الکتروشیمیایی آنها به روش ولتامتری چرخه‌ای بررسی گردید. همچنین از تعدادی از این لیگاندها و کمپلکس‌ها تک کریستال تهیه و ساختار آنها توسط پراش اشعه X مطالعه شد. نقش کاتالیزوری این کمپلکس‌ها در اکسایش سیکلواکتن توسط اکسنده TBHP بررسی و حلال، مقدار کاتالیزور، نسبت سوبسترا به اکسنده و زمان بهینه گردید. نتایج حاصل نشان داد که هر چه خاصیت الکترون کشندگی گروه‌های جانشین شده در لیگاند افزایش پیدا کند پتانسیل احیا برای V^5/V^4 افزایش می‌یابد که باعث بهبودی خواص کاتالیزوری می‌شود. همچنین در اکسایش سیکلواکتن بدون حلال درصد تبدیل و TON افزایش یافت و زمان انجام واکنش کوتاه‌تر گردید.

کلمات کلیدی: اکسووانادیم، لیگاند باز شیف چهاردندانه، مطالعات کاتالیزوری، ساختار بلوری

فهرست مطالب

مقدمه 1

1-1 معرفی لیگاند باز شیف 1

2-1 اهمیت و کاربرد بازهای شیف 2

3-1 وانادیم 2

4-1 نقش بیولوژیکی وانادیم 4

5-1 رفتار مکانوشیمیایی در کمپلکس‌های باز شیف وانادیل 6

6-1 حلال‌رنگی در کمپلکس‌های وانادیم 7

7-1 مکانیزم واکنش‌های اپوکسیداسیون توسط کمپلکس‌های وانادیم 9

8-1 تهیه کاتالیزورهای هتروژن 10

مروری بر منابع 13

1-2 مطالعه‌ی فعالیت‌های کاتالیزوری 13

1-1-2 اکسیداسیون سولفیدها 13

2-1-2 اپوکسیداسیون اولفین‌ها 15

بخش تجربی 17

1-3 تجهیزات و دستگاه‌های آزمایشگاهی 17

2-3 مواد آزمایشگاهی 18

3-3 سنتز مزو-1،2- دی‌فنیل-2،1- اتیلن دی‌آمین 18

4-3 سنتز لیگاندهای باز شیف چهار دندانه از نوع N_2O_2 18

1-4-3 روش عمومی سنتز لیگاندها 18

3-4-2 سنتز لیگاند باز شیف H_2L^2 19
3-5 سنتز کمپلکس‌های باز شیف چهار دندانه N_2O_2 وانادیل VOL^X 22
3-5-1 روش عمومی سنتز کمپلکس‌ها 22
3-5-2 روش سنتز کمپلکس VOL^2 22
3-6 مطالعات الکتروشیمیایی 25
3-6-1 مطالعه خواص الکتروشیمیایی کمپلکس‌های وانادیم 25
3-7 مطالعات کاتالیزوری 27
3-7-1 شرایط دستگاه کروماتوگرافی 27
3-7-2 زمان‌های بازداری مواد اولیه و محصولات در واکنش اپوکسایش 28
3-7-3مطالعات کاتالیزوری کمپلکس‌های $VOL^X(X=1-9)$ در حضور حلال 28
3-7-3-1 بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس VOL^1 28
3-7-3-2 بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس VOL^2 29
3-7-3-3 بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس VOL^3 30
3-7-3-4 بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس VOL^4 30
3-7-3-5 بررسی خواص کاتالیزوری VOL^7 31
3-7-3-6 مقایسه خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های $VOL^X(X=1-9)$ 31
3-7-4 مطالعه خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های $VOL^X(X=1-9)$ بدون حلال 32
3-7-4-1 بررسی خواص کاتالیزوری VOL^4 32
3-7-4-2 مقایسه خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های $VOL^X(X=1-9)$ 32
تحلیل و بررسی نتایج 33
4-1 شناسایی مزو-1،2- دی‌فنیل-1،2- اتیلن دی‌آمین 33

2-4 شناسایی ترکیبات سنتز شده 34
1-2-4 شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^1 34
2-2-4 شناسایی کمپلکس VOL^1 36
3-2-4 شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^2 36
4-2-4 شناسایی کمپلکس VOL^2 38
5-2-4 شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^3 39
6-2-4 شناسایی کمپلکس VOL^3 41
7-2-4 شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^4 42
8-2-4 شناسایی کمپلکس VOL^4 43
9-2-4 شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^5 44
10-2-4 شناسایی کمپلکس VOL^5 46
11-2-4 شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^6 46
12-2-4 شناسایی کمپلکس VOL^6 48
13-2-4 شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^7 49
14-2-4 شناسایی کمپلکس VOL^7 51
15-2-4 شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^8 51
16-2-4 شناسایی کمپلکس VOL^8 53
17-2-4 شناسایی لیگاند باز شیف H_2L^9 54
18-2-4 شناسایی کمپلکس VOL^9 56
3-4 بررسی رفتار الکتروشیمیایی کمپلکس‌های وانادیم $VOL^X(X=1-9)$ 56
4-4 بررسی ماهیت کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف $VOL^X(X=1-9)$ در اکسایش سیکلواکتن 57

4-4-1 مطالعات کاتالیزوری کمپلکس‌های $VOL^X(X=1-9)$ در حضور حلال 58
4-4-1-1 بررسی ماهیت کاتالیزوری کمپلکس VOL^1 58
4-4-1-2 بررسی ماهیت کاتالیزوری کمپلکس VOL^2 60
4-4-1-3 بررسی ماهیت کاتالیزوری کمپلکس VOL^3 62
4-4-1-4 بررسی ماهیت کاتالیزوری کمپلکس VOL^4 64
4-4-1-5 بررسی ماهیت کاتالیزوری کمپلکس VOL^7 66
4-4-1-6 مقایسه خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های $VOL^X(X=1-9)$ 68
4-4-2 مطالعات کاتالیزوری کمپلکس‌های $VOL^X(X=1-9)$ بدون حلال 69
4-4-2-1 بررسی ماهیت کاتالیزوری کمپلکس VOL^4 69
4-4-2-2 مقایسه خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های $VOL^X(X=1-9)$ 71
4-5 بررسی ساختارهای بلوری 73
4-5-1 بررسی ساختار بلوری لیگاند H_2L^4 73
4-5-2 ساختار بلوری لیگاند H_2L^6 74
4-5-3 بررسی ساختار بلوری کمپلکس VOL^3 75
4-5-4 بررسی ساختار بلوری کمپلکس VOL^4 77
4-5-5 بررسی ساختار بلوری کمپلکس VOL^6 78
4-6 پیشنهادهایی برای آینده 79
ضمایم 80
مراجع: 166

فهرست شکل‌ها

شکل 1-1 واکنش تراکمی باز شیف 1

شکل 1-2 لیگاندهای باز شیف از نوع N_2O_2 2

شکل 1-3 نمودار pourbaix برای وانادیم در آب در دمای 25 °C 3

شکل 1-4 انواع واکنش‌های اکسایش که بوسیله کمپلکس‌های وانادیم پراکسید انجام می‌گیرد 4

شکل 1-5 مکانیزم اکسیداسیون یون برمید توسط آنزیم برمو پراکسیداز بر پایه وانادیم 5

شکل 1-6 فرمول عمومی کمپلکس‌های بیس (الکیل مالتولاتو) اکسو وانادیم IV 6

شکل 1-7 ساختار بلوری کمپلکس BMOV به عنوان داروی ضد دیابت 6

شکل 1-8 کمپلکس‌های باز شیف وانادیم 7

شکل 1-9 کمپلکس وانادیل استیل استونات 8

شکل 1-10 کمپلکس VO(5Br-3-NO_2Sal-meso-stein) 9

شکل 1-11 مکانیزم‌های پیشنهاد شده برای واکنش اپوکسایش الکن‌ها توسط کمپلکس‌های اکسو وانادیم 10

شکل 1-12 انواع روش‌های هتروژن کردن کاتالیزورها 10

شکل 1-13 استفاده از زئولیت Y برای هتروژن کردن کمپلکس‌های وانادیم 11

شکل 1-14 انواع روش‌های مهار کردن توسط پیوندهای کووالانت 11

شکل 1-15 استفاده از نانولوله‌های کربنی برای هتروژن کردن کاتالیزورها 12

شکل 2-1 اکسیداسیون آلیل سولفیدها بوسیله کمپلکس‌های کایرال وانادیم 14

شکل 2-2 کاتالیزورهای کایرال دی اکسو وانادیم برای اکسیداسیون سولفیدها 14

شکل 3-2 کمپلکس‌های اکسو وانادیم (IV) برای کاتالیز اپوکسیداسیون سیکلوهگزن 15

شکل 4-2 کاتالیزورهای اکسو وانادیم برای اپوکسیداسیون سیکلواکتن در حضور اکسنده‌های مختلف 16

شکل 1-3 نمودارهای ولتاگرام کمپلکس‌های (VOL^X(X=1-9) 26

شکل 1-4 روش سنتز مزو-1،2- دی‌فنیل-1،2- اتیلن دی‌آمین 33

شکل 2-4 سنتز باز شیف H_2L^1 34

شکل 3-4 نمایش انواع پروتون‌های لیگاند H_2L^1 35

شکل 4-4 روش سنتز کمپلکس VOL^1 36

شکل 4-5 سنتز باز شیف H_2L^2 37
شکل 4-6 نمایش انواع پروتون‌های لیگاند H_2L^2 37
شکل 4-7 روش سنتز کمپلکس VOL^2 38
شکل 4-8 سنتز باز شیف H_2L^3 39
شکل 4-9 نمایش انواع پروتون‌های لیگاند H_2L^3 40
شکل 4-10 روش سنتز کمپلکس VOL^3 41
شکل 4-11 سنتز باز شیف H_2L^4 42
شکل 4-12 نمایش انواع پروتون‌های لیگاند H_2L^4 43
شکل 4-13 روش سنتز کمپلکس VOL^4 43
شکل 4-14 سنتز باز شیف H_2L^5 44
شکل 4-15 نمایش انواع پروتون‌های لیگاند H_2L^5 45
شکل 4-16 روش سنتز کمپلکس VOL^5 46
شکل 4-17 سنتز باز شیف H_2L^6 47
شکل 4-18 نمایش انواع پروتون‌های لیگاند H_2L^6 47
شکل 4-19 روش سنتز کمپلکس VOL^6 48
شکل 4-20 سنتز باز شیف H_2L^7 49
شکل 4-21 نمایش انواع پروتون‌های لیگاند H_2L^7 50
شکل 4-22 روش سنتز کمپلکس VOL^7 51
شکل 4-23 سنتز باز شیف H_2L^8 52
شکل 4-24 نمایش انواع پروتون‌های لیگاند H_2L^8 52
شکل 4-25 روش سنتز کمپلکس VOL^8 53
شکل 4-26 سنتز باز شیف H_2L^9 54
شکل 4-27 نمایش انواع پروتون‌های لیگاند H_2L^9 55
شکل 4-28 روش سنتز کمپلکس VOL^9 56
شکل 4-29 واکنش اپوکسایش سیکلواکتن 57

شکل 4-30 نمودار بهینه‌سازی نوع حلال برای کمپلکس VOL^1 58
شکل 4-31 روند تغییرات درصد تبدیل نسبت به زمان برای کمپلکس VOL^1 59
شکل 4-32 روند تغییرات درصد تبدیل در بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور VOL^1 59
شکل 4-33 روند تغییرات درصد تبدیل در بهینه‌سازی نسبت اکسنده به سوبسترا برای کاتالیزور VOL^1 60
شکل 4-34 روند تغییرات درصد تبدیل در بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور VOL^2 61
شکل 4-35 روند تغییرات درصد تبدیل در بهینه‌سازی نسبت اکسنده به سوبسترا 61
شکل 4-36 بهینه‌سازی مقدار حلال برای کمپلکس VOL^2 62
شکل 4-37 روند تغییرات درصد تبدیل در بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور VOL^3 63
شکل 4-38 روند تغییرات درصد تبدیل در بهینه‌سازی نسبت اکسنده به سوبسترا برای کاتالیزور VOL^3 63
شکل 4-39 نمودار بهینه‌سازی نوع حلال برای کمپلکس VOL^4 64
شکل 4-40 روند تغییرات درصد تبدیل نسبت به زمان برای کمپلکس VOL^4 65
شکل 4-41 روند تغییرات درصد تبدیل در بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور VOL^4 65
شکل 4-42 روند تغییرات درصد تبدیل در بهینه‌سازی نسبت اکسنده به سوبسترا برای کاتالیزور VOL^4 66
شکل 4-43 روند تغییرات درصد تبدیل در بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور VOL^7 67
شکل 4-44 روند تغییرات درصد تبدیل در بهینه‌سازی نسبت اکسنده به سوبسترا برای کاتالیزور VOL^7 67
شکل 4-45 مقایسه خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های VOL^X (X=1-9) 68
شکل 4-46 روند تغییرات درصد تبدیل نسبت به زمان برای کمپلکس VOL^4 (بدون حلال) 69
شکل 4-47 روند تغییرات درصد تبدیل در بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور VOL^4 (بدون حلال) 70
شکل 4-48 بهینه‌سازی نسبت اکسنده به سوبسترا برای کمپلکس VOL^4 (بدون حلال) 71
شکل 4-49 مقایسه خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های VOL^X(X=1-9) (بدون حلال) 72
شکل 4-50 ساختار بلوری لیگاند H_2L^4 73
شکل 4-51 انباشتگی بلوری لیگاند H_2L^4 73
شکل 4-52 ساختار بلوری لیگاند H_2L^6 74
شکل 4-53 انباشتگی بلوری لیگاند H_2L^6 75
شکل 4-54 ساختار بلوری کمپلکس VOL^3 76

شکل 4-55 انباشتگی بلوری کمپلکس VOL^3 76
شکل 4-56 ساختار بلوری کمپلکس VOL^4 77
شکل 4-57 انباشتگی بلوری کمپلکس VOL^4 77
شکل 4-58 ساختار بلوری کمپلکس VOL^6 78
شکل 4-59 انباشتگی بلوری کمپلکس VOL^6 79
شکل 5-1 طیف FT-IR مزو-2،1- دی‌فنیل-2،1- اتیلن دی‌آمین 81
شکل 5-2 طیف FT-IR لیگاند H_2L^1 81
شکل 5-3 طیف FT-IR کمپلکس VOL^1 81
شکل 5-4 طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^1 در $CDCl_3$ 82
شکل 5-5 طیف گسترده‌ی ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^1 82
شکل 5-6 طیف UV-Vis لیگاند H_2L^1 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO 83
شکل 5-7 جذب مربوط به انتقال d-d کمپلکس VOL^1 با غلظت 10^{-3}mol/L در حلال DMSO 83
شکل 5-8 طیف UV-Vis کمپلکس VOL^1 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO 83
شکل 5-9 طیف FT-IR لیگاند H_2L^2 84
شکل 5-10 طیف FT-IR کمپلکس VOL^2 84
شکل 5-11 طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^2 در $CDCl_3$ 85
شکل 5-12 طیف گسترده‌ی ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^2 85
شکل ۵-۱۳ طیف UV-Vis لیگاند H_2L^2 با غلظت 10^{-4}mol/L در حلال DMSO 86
شکل 5-14 جذب مربوط به انتقال d-d کمپلکس VOL^2 با غلظت 10^{-3}mol/L در حلال DMSO 86
شکل 5-15 طیف UV-Vis کمپلکس VOL^2 با غلظت 10^{-4}mol/L در حلال DMSO 86
شکل 5-16 طیف FT-IR لیگاند H_2L^3 87
شکل 5-17 طیف FT-IR کمپلکس VOL^3 87
شکل 5-18 طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^3 در $CDCl_3$ 88
شکل 5-19 طیف گسترده‌ی ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^3 (ناحیه آروماتیک) 88
شکل 5-20 طیف گسترده‌ی ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^3 88

شکل 5-21 طیف UV-Vis لیگاند H_2L^3 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO 89
شکل 5-22جذب مربوط به انتقال d-d کمپلکس VOL^3 با غلظت 10^{-3}mol/L در حلال DMSO..... 89
شکل 5-23 طیف UV-Vis کمپلکس VOL^3 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO..... 89
شکل 5-24 طیف FT-IR لیگاند H_2L^4 90
شکل 5-25 طیف FT-IR کمپلکس VOL^4 90
شکل 5-26 طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^4 در $CDCl_3$ 91
شکل 5-27 طیف گسترده‌ی ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^4 (ناحیه آروماتیک) 91
شکل 5-28 طیف گسترده‌ی ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^4 91
شکل 5-29 طیف UV-Vis لیگاند H_2L^4 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO 92
شکل 5-30 جذب مربوط به انتقال d-d کمپلکس VOL^4 با غلظت 10^{-3}mol/L در حلال DMSO 92
شکل 5-31 طیف UV-Vis کمپلکس VOL^4 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO..... 92
شکل 5-32 طیف FT-IR لیگاند H_2L^5 93
شکل 5-33 طیف FT-IR کمپلکس VOL^5 93
شکل 5-34 طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^5 در $CDCl_3$ 94
شکل 5-35 طیف گسترده‌ی ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^5 (ناحیه آروماتیک) 94
شکل 5-36 طیف گسترده‌ی ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^5 94
شکل 5-37 طیف UV-Vis لیگاند H_2L^5 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO 95
شکل 5-38 جذب مربوط به انتقال d-d کمپلکس VOL^5 با غلظت 10^{-3}mol/L در حلال DMSO 95
شکل 5-39 طیف UV-Vis کمپلکس VOL^5 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO..... 95
شکل 5-40 طیف FT-IR لیگاند H_2L^6 96
شکل 5-41 طیف FT-IR کمپلکس VOL^6 96
شکل 5-42 طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^6 در $CDCl_3$ 97
شکل 5-43 طیف گسترده‌ی ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^6 97
شکل 5-44 طیف UV-Vis لیگاند H_2L^6 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO 98
شکل 5-45 جذب مربوط به انتقال d-d کمپلکس VOL^6 با غلظت 10^{-3}mol/L در حلال DMSO..... 98

شکل 5-46 طیف UV-Vis کمپلکس VOL^6 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO..... 98
شکل 5-47 طیف FT-IR لیگاند H_2L^7..... 99
شکل 5-48 طیف FT-IR کمپلکس VOL^7..... 99
شکل 5-49 طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^7 در $CDCl_3$..... 100
شکل 5-50 طیف گسترده‌ی ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^7..... 100
شکل 5-51 طیف UV-Vis لیگاند H_2L^7 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO..... 101
شکل 5-52 جذب مربوط به انتقال d-d کمپلکس VOL^7 با غلظت 10^{-3}mol/L در حلال DMSO..... 101
شکل 5-53 طیف UV-Vis کمپلکس VOL^7 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO..... 101
شکل 5-54 طیف FT-IR لیگاند H_2L^8..... 102
شکل 5-55 طیف FT-IR کمپلکس VOL^8..... 102
شکل 5-56 طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^8 در $CDCl_3$ و DMSO..... 103
شکل 5-57 طیف گسترده‌ی ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^8..... 103
شکل 5-58 طیف UV-Vis لیگاند H_2L^8 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO..... 104
شکل 5-59 جذب مربوط به انتقال d-d کمپلکس VOL^8 با غلظت 10^{-3}mol/L در حلال DMSO..... 104
شکل 5-60 طیف UV-Vis کمپلکس VOL^8 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO..... 104
شکل 5-61 طیف FT-IR لیگاند H_2L^9..... 105
شکل 5-62 طیف FT-IR کمپلکس VOL^9..... 105
شکل 5-63 طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^9 در $CDCl_3$..... 106
شکل 5-64 طیف گسترده‌ی ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^9..... 106
شکل 5-65 طیف UV-Vis لیگاند H_2L^9 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO..... 107
شکل 5-66 مربوط به انتقال d-d کمپلکس VOL^9 با غلظت 10^{-3}mol/L در حلال DMSO..... 107
شکل 5-67 طیف UV-Vis کمپلکس VOL^9 با غلظت 10^{-5}mol/L در حلال DMSO..... 107

فهرست جدول‌ها

جدول 3-1 تهیه‌ی لیگاندهای H_2L^X(X=1-9)..... 20
جدول 3-2 تهیه‌ی کمپلکس‌های VOL^X(X=1-9) 23
جدول3-3 مقادیر E^0، E^c و E^a برای کمپلکس‌های VOL^X(X=1-9)..... 25
جدول3-4 شرایط دستگاه GC در مطالعات کاتالیزوری 27
جدول3-5 برنامه ریزی دمایی ستون 28
جدول 3-6 زمان بازداری مواد اولیه ومحصولات واکنش اپوکسایش 28
جدول4-1 نتایج طیف FT-IR مربوط به مزو-2،1- دی‌فنیل-2،1- اتیلن دی‌آمین 34
جدول4-2 نتایج FT-IR لیگاند H_2L^1 35
جدول4-3 نتایج طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^1..... 35
جدول4-4 نتایج طیف FT-IR کمپلکس VOL^1 36
جدول4-5 نتایج FT-IR لیگاند H_2L^2 37
جدول4-6 نتایج طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^2..... 38
جدول4-7 نتایج طیف FT-IR کمپلکس VOL^2 39
جدول4-8 نتایج FT-IR لیگاند H_2L^3 40
جدول4-9 نتایج طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^3..... 40
جدول4-10 نتایج طیف FT-IR کمپلکس VOL^3 41
جدول4-11 نتایج FT-IR لیگاند H_2L^4..... 42
جدول4-12 نتایج طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^4..... 43
جدول4-13 نتایج طیف FT-IR کمپلکس VOL^4 44
جدول4-14 نتایج FT-IR لیگاند H_2L^5..... 45
جدول4-15 نتایج طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^5..... 45
جدول4-16 نتایج طیف FT-IR کمپلکس VOL^5 46
جدول4-17 نتایج FT-IR لیگاند H_2L^6..... 47
جدول4-18 نتایج طیف ^{1}H-NMR لیگاند H_2L^6..... 48

جدول4-19 نتایج طیف FT-IR کمپلکس VOL^{6} 49
جدول4-20 نتایج FT-IR لیگاند H_2L^{7} 50
جدول4-21 نتایج طیف ^1H-NMR لیگاند H_2L^{7} 50
جدول4-22 نتایج طیف FT-IR کمپلکس VOL^{7} 51
جدول4-23 نتایج FT-IR لیگاند H_2L^{8} 52
جدول4-24 نتایج طیف ^1H-NMR لیگاند H_2L^{8} 53
جدول4-25 نتایج طیف FT-IR کمپلکس VOL^{8} 54
جدول4-26 نتایج FT-IR لیگاند H_2L^{9} 55
جدول4-27 نتایج طیف ^1H-NMR لیگاند H_2L^{9} 55
جدول4-28 نتایج طیف FT-IR کمپلکس VOL^{9} 56
جدول4-29 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی نوع حلال برای کمپلکس VOL^{1} 58
جدول4-30 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور VOL^{1} 59
جدول4-31 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی نسبت اکسنده به سوبسترا برای کاتالیزور VOL^{1} 60
جدول 4-32 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور VOL^{2} 61
جدول 4-33 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی نسبت اکسنده به سوبسترا برای کاتالیزور VOL^{2} 62
جدول 4-34 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی حجم حلال برای VOL^{2} 62
جدول 4-35 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور VOL^{3} 63
جدول 4-36 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی نسبت اکسنده به سوبسترا برای کمپلکس VOL^{3} 64
جدول 4-37 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی نوع حلال برای کمپلکس VOL^{4} 64
جدول 4-38 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور VOL^{4} 66
جدول 4-39 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی نسبت اکسنده به سوبسترا برای کاتالیزور VOL^{4} 66
جدول 4-40 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور VOL^{7} 67
جدول 4-41 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی نسبت اکسنده به سوبسترا برای کاتالیزور VOL^{7} 68
جدول4-42 مقایسه خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های VOL^{X} (X=1-9) 69
جدول 4-43 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور VOL^{4} (بدون حلال) 70

جدول 4-44 تغییرات Turn Over در بهینه‌سازی نسبت سوبسترا به اکسنده برای VOL^4 (بدون حلال) 71
جدول 4-45 مقایسه خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های $VOL^X(X=1-9)$ (بدون حلال).....72
جدول 5-1 داده‌های بلور و جزئیات تعیین ساختار لیگاند H_2L^4 108
جدول 5-2 مختصات نهایی و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی اکی‌والانی اتم‌های غیر هیدروژن H_2L^4..... 108
جدول 5-3 موقعیت اتم‌های هیدروژن و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی مربوط به لیگاند H_2L^4..... 109
جدول 5-4 پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به لیگاند H_2L^4 110
جدول 5-5 طول پیوندهای مربوط به لیگاند H_2L^4 (آنگسترم) 110
جدول 5-6 زاویه‌های پیچش مربوط به لیگاند H_2L^4 111
جدول 5-7 زاویه‌های پیچیدگی مربوط به لیگاند H_2L^4 112
جدول 5-8 فاصله‌های تماس مربوط به لیگاند H_2L^4..... 113
جدول 5-9 هندسه‌ی پیوند هیدروژن مربوط به لیگاند H_2L^4..... 114
جدول 5-10 داده‌های بلور و جزئیات تعیین ساختار لیگاند H_2L^6..... 114
جدول 5-11 مختصات نهایی و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی اکی‌والانی اتم‌های غیر هیدروژن H_2L^6.... 115
جدول 5-12 موقعیت اتم‌های هیدروژن و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی مربوط به لیگاند H_2L^6..... 116
جدول 5-13 پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به لیگاند H_2L^6 116
جدول 5-14 طول پیوندهای مربوط به لیگاند H_2L^6 (آنگسترم) 117
جدول 5-15 زاویه‌های پیچش مربوط به لیگاند H_2L^6..... 118
جدول 5-16 زاویه‌های پیچیدگی مربوط به لیگاند H_2L^6..... 118
جدول 5-17 فاصله‌های تماس مربوط به لیگاند H_2L^6..... 120
جدول 5-18 هندسه‌ی پیوند هیدروژن مربوط به لیگاند H_2L^6..... 120
جدول 5-19 داده‌های بلور و جزئیات تعیین ساختار کمپلکس VOL^3..... 121
جدول 5-20 مختصات نهایی و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی اکی‌والانی اتم‌های غیر هیدروژن VOL^3.. 121
جدول 5-21 موقعیت اتم‌های هیدروژن و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی مربوط به کمپلکس VOL^3 122
جدول 5-22 پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به کمپلکس VOL^3..... 123
جدول 5-23 طول پیوندهای مربوط به کمپلکس VOL^3 (آنگسترم) 123

جدول 5-24 زاویه‌های پیچش مربوط به کمپلکس VOL^3 124
جدول 5-25 زاویه‌های پیچیدگی مربوط به کمپلکس VOL^3 125
جدول 5-26 فاصله‌های تماس مربوط به کمپلکس VOL^3 126
جدول 5-27 هندسه‌های پیوند هیدروژن مربوط به ترکیب VOL^3 127
جدول 5-28 داده‌های بلور و جزئیات تعیین ساختار کمپلکس VOL^4 128
جدول 5-29 مختصات نهایی و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی اکی‌والانی اتم‌های غیر هیدروژن VOL^4 .. 128
جدول 5-30 موقعیت اتم‌های هیدروژن و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی مربوط به کمپلکس VOL^4 130
جدول 5-31 پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به کمپلکس VOL^4 131
جدول 5-32 طول پیوند مربوط به کمپلکس VOL^4 (آنگستروم) 133
جدول 5-33 زاویه‌های پیچش مربوط به کمپلکس VOL^4 134
جدول 5-34 زاویه‌های پیچیدگی مربوط به کمپلکس VOL^4 136
جدول 5-35 فاصله‌های تماس مربوط به کمپلکس VOL^4 140
جدول 5-36 هندسه‌ی پیوند هیدروژن مربوط به کمپلکس VOL^4 142
جدول 5-37 داده‌های بلور و جزئیات تعیین ساختار کمپلکس VOL^6 143
جدول 5-38 مختصات نهایی و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی اکی‌والانی اتم‌های غیر هیدروژن VOL^6 .. 143
جدول 5-39 موقعیت اتم‌های هیدروژن و پارامترهای جابجایی ایزوتوپی مربوط به کمپلکس VOL^6 146
جدول 5-40 پارامترهای جابجایی ایزوتوپی (آنیزوتروپی) مربوط به ترکیب VOL^6 147
جدول 5-41 طول پیوندهای مربوط به ترکیب VOL^6 (آنگستروم) 150
جدول 5-42 زاویه‌های پیچش مربوط به VOL^6 152
جدول 5-43 زاویه‌های پیچیدگی مربوط به VOL^6 155
جدول 5-44 فاصله‌های تماس مربوط به ترکیب H_2L^6 161
جدول 5-45 هندسه‌ی پیوند هیدروژن مربوط به ترکیب VOL^6 165