

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



اکسیداسیون تولوئن در فاز مایع با کاربرد کاتالیزوری کمپلکسهای شیف باز تهیه
شده از یونهای فلزی مس (II) ، نیکل (II) و کبالت (II) بوسیله هیدروژن پراکسید

هاجر علی پورنیا

دانشکده علوم

گروه شیمی

۱۳۸۸

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

۱۴۸۹ / ۴ / ۸

استاد راهنما:

توسط اهداعات مدرک علمی
توسط مدرک

آقای دکتر حسین حق گویی

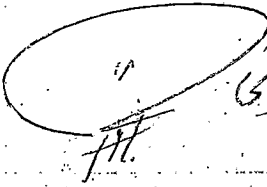
۱۳۸۶۰۶

حق چاپ برای دانشگاه ارومیه محفوظ است.

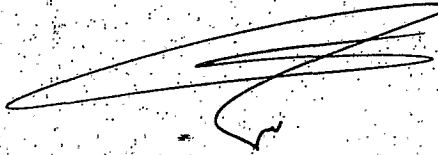
مورد پذیرش هیات محترم

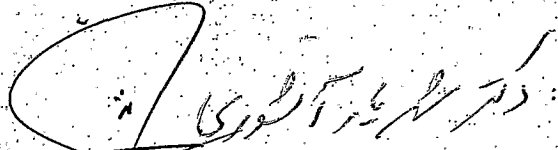
پاجان خامه، ماحر علیسرنا، به تاریخ: ۲۱، ۲۶، ۸۱ شماره:

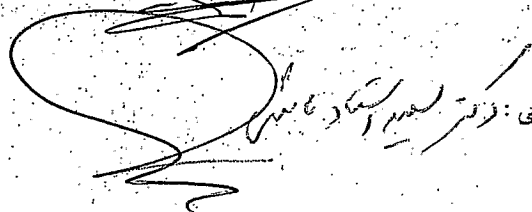
داوران بارتبه عالی و نمره ۸۸ اسجرتان گرفت.

۱- استاد راهنما و رئیس هیئت داوران: حسین حق لوی 

۲- استاد مشاور: —

۳- داور خارجی: دکتر وی گلعلی 

۴- داور داخلی: دکتر سید آرزوی 

۵- نماینده تحصیلات تکمیلی: دکتر سید سعید 

تقدیم به:

کوه استوار زندگی سهند

همسر مهربان و گرانقدرم

و

پدر و مادر عزیز و دلسوزم

تشکر و قدردانی:

وظیفه خویش می دانم که از کوشش و راهنماییهای بسیار ارزنده استاد بزرگواریم جناب آقای دکتر حسین حق گوئی که با صبری توصیف ناپذیر بنده را در کلیه مراحل پژوهش و تدوین این پایان نامه یاری و رهین منت خود قرار داده اند ؛ کمال تشکر و قدردانی را نمایم و از خداوند متعال خواستارم که توفیق جبران این زحمات را برایم فراهم آورد.

چکیده..... ۱

فصل اول

۱- مقدمه ۲

۱-۱- لیگاندهای شیف باز..... ۲

۱-۱-۱- کشف و تاریخچه : ۲

۱-۱-۲- ساختار ، ویژگی ها و کاربردهای شیف باز : ۳

۱-۱-۳- روش های کلی برای سنتز لیگاندهای شیف بازها : ۶

۱-۲- کمپلکس های شیف باز : ۷

۱-۲-۱- روشهای کلی برای سنتز کمپلکسهای شیف باز: ۷

۱-۲-۲- واکنشهای اکسیداسیون با کاربرد کاتالیزوری کمپلکسهای شیف باز: ۹

۱-۲-۳- واکنش اپوکسیداسیون با کاربرد کاتالیزوری کمپلکسهای شیف باز: ۱۹

۱-۲-۴- واکنش دیلز - آلدلر با کاربرد کاتالیزوری کمپلکسهای شیف باز : ۲۴

۱-۳- بررسی واکنش اکسیداسیون تولوئن در حضور کاتالیزورهای مختلف : ۲۶

فصل دوم

۲- بخش تجربی..... ۲۹

۱-۲- معرفی مواد و دستگاههای بکار رفته : ۲۹

۲-۲ تهیه لیگاندهای شیف باز و کمپلکسهای آنها.....	۲۹
۱-۲-۲ تهیه لیگاند شیف باز ۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (NMP).....	۲۹
۲-۲-۲ تهیه کمپلکس های شیف باز آکوا بیس ۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول [مس (II)، کبالت (II) و نیکل (II).....	۳۰
۳-۲-۲ تهیه لیگاند شیف باز ۴- برومو ۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (BNMP).....	۳۱
۴-۲-۲ تهیه کمپلکس های شیف باز آکوا بیس [۴- برومو ۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] مس (II) ، کبالت (II) و نیکل (II).....	۳۲
۵-۲-۲ تهیه لیگاند شیف باز ۴- کلرو ۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (CNMP).....	۳۳
۶-۲-۲ تهیه کمپلکس های شیف باز آکوا بیس ۴- کلرو ۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) مس (II)، کبالت (II) و نیکل (II).....	۳۳
۳-۲ واکنشهای اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن.....	۳۵
۴-۲ اکسایش زنجیر جانبی آلکیل آروماتیک ها با پرمنگنات قلیایی (روش آزمایشگاهی).....	۳۶
۵-۲ شیوه جداسازی محصولات در آزمایشگاه.....	۳۶
۱-۵-۲ مرحله جداسازی بنزوئیک اسید.....	۳۶
۲-۵-۲ روش خالص سازی و نوبلور کردن بنزوئیک اسید.....	۳۷
۳-۵-۲ روش جداسازی محصولات دیگر حاصل از اکسایش تولوئن.....	۳۷

۴-۵-۲ روش های آماده کردن صفحه کروماتوگرافی سطح نازک برای جداسازی محصولات حاصل از واکنش اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن.....	۳۸
۵-۵-۲ آماده کردن ستون کروماتوگرافی برای جداسازی محصولات حاصل از واکنش اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن.....	۳۸

فصل سوم

۳ بحث و نتیجه گیری.....	۴۰
-------------------------	----

۳-۱ اهمیت و لزوم اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن با کمپلکسهای شیف باز سنتز شده در این

مطالعه.....	۴۰
-------------	----

۳-۲ معرفی کمپلکسهای شیف باز سنتز شده در این مطالعه و ویژگیهای فیزیکی آنها.....	۴۱
--	----

۳-۳ اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن در حضور کمپلکس های شیف باز کبالت (II) ، مس (II) و نیکل (II) توسط

اکسیدان هیدروژن پراکسید.....	۴۲
------------------------------	----

۳-۴ بررسی عوامل مختلف در پیشرفت واکنش اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن.....	۴۵
---	----

۳-۴-۱ اثر دما بر میزان پیشرفت واکنش اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن.....	۴۵
---	----

۳-۴-۲ اثر مقدار کاتالیست بر میزان پیشرفت واکنش اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن.....	۴۶
--	----

۳-۴-۳ بررسی مزیت و اثر مقدار هیدروژن پراکسید بعنوان اکسیدان در اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن.....	۴۶
--	----

۳-۴-۴ اثر نوع حلال بر میزان پیشرفت واکنش اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن.....	۴۷
--	----

۳-۴-۵ اثر استفاده از کمک کاتالیزور بر میزان پیشرفت واکنش اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن.....	۴۸
--	----

۶-۴-۳ اثر غلظت تولوئن موجود در مخلوط واکنش ، بر پیشرفت واکنش اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن.....	۴۹
۷-۴-۳ اثر زمان واکنش بر پیشرفت واکنش اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن.....	۵۰
۵-۳ مقایسه فعالیت کاتالیتیکی کمپلکسهای شیف باز در واکنش اکسیداسیون تولوئن.....	۵۱
۶-۳ مطالعه مکانیسم واکنش اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن.....	۵۵
۷-۳ مقایسه فعالیت کاتالیتیکی کمپلکسهای شیف باز سنتز شده در این تحقیق با سایر کاتالیزورها.....	۵۷
۸-۳ نتیجه گیری.....	۵۸
۹-۳ پیشنهادات.....	۵۹
ضمائم.....	۶۰
مراجع.....	۸۹

فهرست اشکال

عنوان

صفحه

فصل اول

شکل (۱-۱) نمایش کانفورماسیون غیر مسطح شیف باز N - آریل..... ۳

شکل (۲-۱) مثالهایی از لیگاندهای شیف باز که بعنوان باز دارنده خوردگی Cu ، Al و فولاد زنگ نزن

عمل می کنند..... ۵

شکل (۳-۱) نمونه هایی از لیگاندهای شیف باز مورد استفاده در الکترودهای یون انتخابگر..... ۵

شکل (۴-۱) معرفی برخی از لیگاندهای شیف باز..... ۶

شکل (۵-۱) نمونه هایی از لیگاندهای شیف باز کایرال بی نفتیل..... ۷

شکل (۶-۱) روشهای گوناگون سنتز کمپلکسهای شیف باز..... ۹

شکل (۷-۱) کمپلکس شیف باز کروم (III) ساپورت شده در سیلیکاژل..... ۱۰

شکل (۸-۱) کمپلکسهای شیف باز منگنز (III) مشتق شده از دی آمینو متان ، دی آمینو بنزن..... ۱۲

شکل (۹-۱) ساختار لیگاندها و کمپلکسهای شیف باز منگنز (III)..... ۱۲

شکل (۱۰-۱) کمپلکسهای شیف باز دو هسته ای هموی پالادیم و هتروی کبالت..... ۱۵

شکل (۱۱-۱) کاتالیزورهای شیف باز کبالت (II) مورد استفاده در اکسیداسیون الکل..... ۱۵

- شکل (۱۲-۱) ساختار کاتالیزور شیف باز اکسو وانادیم با لیگاندهای چهار دندانه ای.....۱۶
- شکل (۱۳-۱) ساختار کمپلکسهای شیف باز وانادیم ساپورت شده در پلیمر.....۱۷
- شکل (۱۴-۱) کمپلکس های شیف باز منگنز (III).....۱۷
- شکل (۱۵-۱) ساختار کمپلکس منگنز (III) سالوفن.....۱۸
- شکل (۱۶-۱) ساختار کمپلکس شیف باز ساپورت شده وانادیم.....۱۹
- شکل (۱۷-۱) کمپلکس شیف باز منگنز (III) معروف به کاتالیست جاکوبسن.....۲۰
- شکل (۱۸-۱) مکانیسم اپوکسیداسیون سیکلو هگزن با کمپلکسهای فلزی شیف باز هیدرازین.....۲۱
- شکل (۱۹-۱) ساختار کمپلکسهای شیف باز آهن (III).....۲۲
- شکل (۲۰-۱) طرز تهیه کمپکس کربونیل شیف باز مولیبدن بصورت ساپورت شده در پلیمر.....۲۲
- شکل (۲۱-۱) مکانیسم محتمل برای کاتالیزورهای ساپورت شده بر پلیمر.....۲۳
- شکل (۲۲-۱) کمپلکس شیف باز بی نفتیل کروم (II) ساپورت شده بر MCM-41.....۲۴
- شکل (۲۳-۱) ساختار کمپلکس شیف باز کروم (III) مشتق شده از BINAM.....۲۵
- شکل (۲۴-۱) ساختار کمپلکس منگنز (III) پورفیرین.....۲۸

فصل دوم

- شکل (۱-۲) ساختار لیگاند ۲-((۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول (NMP).....۳۰

شکل (۲-۲) ساختار کمپلکس بیس [۲-(۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل] فنول [مس (II)، کبالت (II) و نیکل (II)]..... ۳۱

شکل (۳-۲) ساختار لیگاند ۴- برومو ۲- (۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل فنول (BNMP)..... ۳۲

شکل (۴-۲) ساختار کمپلکس بیس [۴- برومو ۲- (۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل] فنول [مس (II)، کبالت (II) و نیکل

(II)]..... ۳۲

شکل (۵-۲) ساختار لیگاند ۴- کلرو ۲- (۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل فنول (CNMP)..... ۳۳

شکل (۶-۲) ساختار کمپلکس بیس [۴- کلرو ۲- (۴- نیترو فنیل ایمینو) متیل] فنول [مس (II)، کبالت (II) و نیکل

(II)]..... ۳۴

فهرست جداول و نمودارها

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱) مقایسه فعالیت کاتالیتیکی کمپلکسهای شیف باز منگنز (III) در اکسیداسیون ایتیل بنزن.....	۱۱
جدول (۲-۱) اکسیداسیون تولوئن با کمپلکسهای منگنز (III) پورفیرین.....	۲۸
جدول (۱-۲) جرم ۰/۲ میلی مول از هر یک از نمکهای فلز استات.....	۳۴
جدول (۲-۲) جرم ۰/۰۱ میلی مول از کمپلکسهای شیف باز مس (II) ، کبالت (II) و نیکل (II).....	۳۵
جدول (۱-۳) برخی خصوصیات فیزیکی مربوط به کمپلکسهای شیف باز سنتز شده.....	۴۱
جدول (۲-۳) گزینش پذیری محصولات حاصل از اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن با هیدروژن پراکسید ، در حضور کمپلکسهای شیف باز مس (II) ، کبالت (II) و نیکل (II).....	۴۴
جدول (۳-۳) اثر دمای واکنش ، بر پیشرفت واکنش اکسیداسیون تولوئن در حضور کمپلکس شیف باز [Cu (CNMP) ₂ .H ₂ O].....	۴۵
جدول (۴-۳) اثر مقدار کاتالیست بر میزان پیشرفت واکنش ، کاتالیزور مصرفی : (۴- نیترو فنیل) -۵- کلرو سالسیل ایمین مس (II).....	۴۶
جدول (۵-۳) ترتیب گزینش پذیری کمپلکسهای مختلف شیف باز یونهای فلزی نسبت به محصولات حاصل از اکسایش تولوئن.....	۵۱
جدول (۶-۳) ترتیب گزینش پذیرش محصولات حاصل از اکسایش تولوئن ، در حضور کمپلکسهای شیف باز کبالت (II).....	۵۲

جدول (۷-۳) ترتیب گزینش پذیرش محصولات حاصل از اکسایش تولوئن ، در حضور کمپلکسهای شیف باز	
مس (II).....	۵۲
جدول (۸-۳) ترتیب گزینش پذیرش محصولات حاصل از اکسایش تولوئن ، در حضور کمپلکسهای شیف باز	
نیکل (II).....	۵۲
جدول (۹-۳) مقایسه فعالیت کاتالیتیکی کمپلکس شیف باز $[Ni(NMP)_2]$ سنتز شده در این تحقیق با سایر کاتالیزورها.....	۵۸
نمودار (۱-۱) مقایسه کاتالیزور ساپورت شده بر پلیمر (Mn(II)-A) با کاتالیزور ساپورت نشده (Mn(II)-B).....	۲۳
نمودار (۱-۳) اثر غلظت تولوئن موجود در مخلوط واکنش ، بر سلکتیویته محصولات و تبدیل تولوئن.....	۴۹
نمودار (۲-۳) اثر زمان واکنش بر درصد تبدیل تولوئن و سلکتیویته محصولات.....	۵۰
نمودار (۳-۳) توزیع محصولات اکسیداسیون تولوئن در حضور کاتالیزورهای شیف باز.....	۵۳

ضمائم

صفحة	عنوان
٦٠.....	ضمیمه ١.....
٦٠.....	طیف شماره ١، طیف $^1\text{HNMR}$ بنزیل الکل.....
٦١.....	طیف شماره ٢، $^{13}\text{CNMR}$ بنزیل الکل.....
٦٢.....	طیف شماره ٣، طیف IR بنزیل الکل.....
٦٣.....	طیف شماره ٤، طیف $^1\text{HNMR}$ بنزوئیک اسید.....
٦٤.....	طیف شماره ٥، طیف $^{13}\text{CNMR}$ بنزوئیک اسید.....
٦٥.....	طیف شماره ٦، طیف IR بنزوئیک اسید.....
٦٦.....	طیف شماره ٧، طیف $^1\text{HNMR}$ بنزآلدهید.....
٦٧.....	طیف شماره ٨، طیف $^{13}\text{CNMR}$ بنزآلدهید.....
٦٨.....	طیف شماره ٩، طیف IR بنزآلدهید.....
٦٩.....	طیف شماره ١٠، طیف FT-IR لیگاند NMP.....
٧٠.....	طیف شماره ١١، طیف FT-IR لیگاند BNMP.....
٧١.....	طیف شماره ١٢، طیف FT-IR لیگاند BNMP.....
٧٢.....	طیف شماره ١٣، طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند NMP.....

طیف شماره ۱۴، طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند BNMP	۷۳
طیف شماره ۱۵، طیف $^1\text{HNMR}$ لیگاند CNMP	۷۴
طیف شماره ۱۶، طیف $^{13}\text{CNMR}$ لیگاند NMP	۷۵
طیف شماره ۱۷، طیف FT-IR آکوا بیس [(۴-برومو ۲-((۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] کبالت (II)	۷۶
طیف شماره ۱۸، طیف FT-IR آکوا بیس [(۴-کلرو ۲-((۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] مس (II)	۷۷
ضمیمه ۲	۷۸
کروماتوگرام ۱، بدست آمده از واکنش اکسیداسیون تولوئن در حضور کمپلکس آکوا بیس [(۴-برومو ۲-((۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] کبالت (II)	۷۸
کروماتوگرام ۲، بدست آمده از واکنش اکسیداسیون تولوئن در حضور کمپلکس آکوا بیس [(۴-برومو ۲-((۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] نیکل (II)	۷۹
کروماتوگرام ۳، بدست آمده از واکنش اکسیداسیون تولوئن در حضور کمپلکس آکوا بیس [(۴-کلرو ۲-((۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] مس (II)	۸۰
کروماتوگرام ۴، بدست آمده از واکنش اکسیداسیون تولوئن در حضور کمپلکس آکوا بیس [(۴-برومو ۲-((۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] مس (II)	۸۱
کروماتوگرام ۵، بدست آمده از واکنش اکسیداسیون تولوئن در حضور کمپلکس آکوا بیس [(۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل] فنول	۸۲
ضمیمه ۳	۸۳

- اکسایش تولوئن با حضور آکوا بیس [(۴-کلرو-۲-((۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] مس (II) (تولوئن در $RT=1/91$)..... ۸۳
- اکسایش تولوئن با حضور آکوا بیس [(۴-کلرو-۲-((۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] مس (II) (استو نیتریل در $RT=1/61$)..... ۸۴
- اکسایش تولوئن با حضور آکوا بیس [(۴-کلرو-۲-((۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] مس (II) (بنزآلدهید در $RT=3/40$)..... ۸۵
- اکسایش تولوئن با حضور آکوا بیس [(۴-کلرو-۲-((۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] مس (II) (بنزیل الکل در $RT=4/39$)..... ۸۶
- اکسایش تولوئن با حضور آکوا بیس [(۴-کلرو-۲-((۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] مس (II) (اورتو- کرزول در $RT=4/83$)..... ۸۷
- اکسایش تولوئن با حضور آکوا بیس [(۴-کلرو-۲-((۴-نیترو فنیل ایمینو) متیل) فنول] مس (II) (پارا- کرزول در $RT=4/61$)..... ۸۸

چکیده

پروژه حاضر، شامل کاربرد کمپلکسهای شیف باز مختلف به عنوان کاتالیزور کارآمد، در اکسایش تولوئن در فاز مایع، توسط هیدروژن پراکسید می باشد. در مقدمه، کاربردهای مهم کمپلکسهای شیف باز به عنوان کاتالیزور در واکنش های مختلف بازیینی شده است. در بخش دوم روشهای تجربی برای تهیه لیگاندهای شیف باز مختلف که از تراکم ۴ - نیتروآنیلین و سالیسیل آلدهید و مشتقات آن (۵ - برومو سالیسیل آلدهید، ۵ - کلرو سالیسیل آلدهید) بدست می آیند، شرح داده شده است؛ همچنین در این بخش، روش تهیه کمپلکسهای فلزی مس (II)، کبالت (II) و نیکل (II) با لیگاندهای شیف باز، بیان شده است.

بخش بحث و نتیجه گیری شامل مطالعه نقش پارامترهای مختلفی مانند دما، زمان، غلظت تولوئن و هیدروژن پراکسید و مقدار کاتالیزور، در تبدیل نهایی تولوئن و مقدار محصولات می باشد. فعالیت کاتالیتیکی کاتالیزورهای شیف باز نیز در این بخش با یکدیگر مقایسه شده است. اکسیداسیون کاتالیتیکی تولوئن در فاز مایع توسط هیدروژن پراکسید (۳۳٪ وزنی) به عنوان اکسیدان، در حضور کمپلکسهای شیف باز و در حلال استونیتریل اجرا شد که محصولات واکنش، بنزآلدهید، بنزیل الکل و بنزوئیک اسید بودند که محصول عمده، بنزآلدهید بود. محصولات حاصل از اکسایش، توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی با اسپکتروفتومتر جرمی (GC-MS) جداسازی و شناسایی شدند.

فصل اول

۱-مقدمه

۱-۱ لیگاندهای شیف باز :

۱-۱-۱ کشف و تاریخچه :

شیف بازها بعد از هوگو شیف^۱ (۱۸۳۴-۱۹۱۵)، نامگذاری شدند و مطالعه کمپلکسهای فلزات واسطه آنها صدها سال است که مورد توجه می باشد، شیف بازها می توانند دارای ساختار شلاته باشند؛ این لیگاندها الکترون دهنده بوده و اثرات الکترونی و فضایی آنها قابل کنترل می باشد، به همین خاطر متنوع بوده و به راحتی سنتز می شوند؛ ترکیبات شیف باز برای اولین بار در سال ۱۸۴۰ از واکنش مس (II) استات با سالیسیل آلدهید و آمین، توسط ایتلینگ^۲ ساخته شدند. اما شیف در سال ۱۸۶۹ توانست مشتقات آریل و فنیل این ترکیبات را سنتز کند؛ بدین ترتیب شیف روش سنتزی مهم تهیه کمپلکس های فلزی سالیسیل آلدهید با آمین های نوع اول را کشف کرد و کمپلکس های دیگری از تراکم اوره با سالیسیل آلدهید بدست آورد در دو دهه اخیر، انواع زیادی از شیف بازهای مشتق شده از سالیسیل آلدهید، سنتز شده و مورد مطالعه قرار گرفته اند [۱-۲].

لیگاندهای شیف باز، ترکیباتی با فرم $(R^1HC=N-R^2)$ یا $(R^1R^2C=N-R^3)$ هستند که از واکنش تراکمی یک آلدهید یا کتون با آمین نوع اول، بدست می آیند، این واکنش با آزاد شدن یک مولکول آب همراه است. (واکنش ۱-۱)



واکنش (۱-۱) تشکیل لیگاند شیف باز

- 1- Hugo Schiff
- 2- Ettliling