



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (معدنی)

تهیه لیگاند باز شیف دو دندانۀ مشتق شده از ۲-هیدروکسی نفتالدهید با فورفوریل آمین و سنتز و شناسایی کمپلکس های وانادیل (IV)، مس (II)، نیکل (II) و روی (II) آن و بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس وانادیل سنتز شده در اپوکسایش آلکن ها

استاد راهنما

دکتر غلامحسین گریوانی

استاد مشاور

دکتر علی اکبر دهنو خلجی

توسط

حمیده برفهئی

شهریور ۱۳۹۳

تقدیم به مادر

تندیس مهر و پاکی و استوارترین حامی، او که از نگاهش محبت و از کلامش صبوری آموختم. نزدیکترین دوست لفظات تنهایی‌ام و مشوق روزهای خوب آینده که دعای خیرش همواره بدرقه راهم است.

تقدیم به پدر

صادق‌ترین آموزگار هستی‌ام، غمخوار روزگار سفت زندگی‌ام، سرلوحه صبر و استقامت که چگونه زیستنم آموخت و راستی قامتت در شکستگی قامتت تپلی یافت.

تقدیم به برادرم:

که همواره در طول تفصیل متعلم زحماتم بودند و تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات، و وجودشان مایه دلگرمی من می‌باشد.

پاسکزاری

خداونداتو را سپاس می‌گویم که همواره مرا یاری نمودی تا بهترین انتخاب‌ها را بنمایم.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر غلامحسین کریوانی که به عنوان استاد راهنما، سرپرستی این پروژه را به بهترین شکل ممکن بر عهده داشته و بارها راهنمایی‌های ارزشمندشان را علشای اینجانب بوده‌اند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌کنم و برای ایشان و خانواده محترمشان آرزوی توفیقات روزافزون همراه با سلامتی و سعادت می‌نمایم.

از اساتید محترم مدعو آقای دکتر سید جواد معانی و خانم دکتر میتاشنا عتیان به دلیل زحمت قرانت پایان نامه و حضور در جلسه دفاعیه کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از جناب آقای دکتر دای باصری ناینده محترم تحصیلات تکمیلی که با حضور خود به این جلسه رسمیت بخشیدند نیز کمال تشکر را دارم.

به نام خدا

تهیه لیگاند باز شیف دو دندانہ مشتق شدہ از ۲- ہیدروکسی نفتالدهید با فورفوریل
آمین و سنتز و شناسایی کمپلکس‌های وانادیل (IV)، مس (II)، نیکل (II) و روی (II) آن
و بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس وانادیل سنتز شدہ در اپوکسایش آلکن‌ها

توسط:

حمیدہ برفہنی

پایان نامہ

ارائہ شدہ بہ تحصیلات تکمیلی دانشگاه بہ عنوان بخشی
از فعالیت‌های لازم برای اخذ درجہ کارشناسی ارشد شیمی

در رشتہی:

شیمی (گرایش معدنی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تایید شدہ توسط کمیٹہ داوران با درجہ: عالی

دکتر غلامحسین گریوانی، دانشیار شیمی معدنی، دانشکدہ شیمی، دانشگاه دامغان (استاد راهنما)

دکتر میتا شفاعت‌نیا، استادیار شیمی معدنی، دانشکدہ شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور)

دکتر سید جواد معافی، استادیار شیمی معدنی، دانشکدہ شیمی، دانشگاه دامغان (استاد داور)

دکتر ہادی یاصری، استادیار شیمی کاربردی، دانشکدہ شیمی، دانشگاه دامغان (نمایندہ تحصیلات تکمیلی)

شہریور ۱۳۹۲

چکیده

عنوان پایان نامه

تهیه لیگاند باز شیف دو دندانه مشتق شده از ۲- هیدروکسی نفتالدهید با فورفوریل آمین و سنتز و شناسایی کمپلکس‌های وانادیل (IV)، مس (II)، نیکل (II) و روی (II) آن و بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس وانادیل سنتز شده در اپوکسایش آلکن‌ها

توسط

حمیده برفه‌ئی

واژگان کلیدی: باز شیف، کمپلکس، وانادیم (IV)، نیکل (II)، مس (II)، روی (II)، کاتالیزور، اپوکسایش

لیگاند ۱- [(۲- فورانیل متیل) ایمینو] متیل -۲- نفتول از واکنش ۲- هیدروکسی نفتالدهید و فورفوریل آمین در حلال متانول تهیه شد. سپس از واکنش محلول متانول این لیگاند با اکسید وانادیم (IV) استیل استونات، استات مس (II) یک آبه، استات روی (II) دو آبه و نیترات نیکل (II) شش آبه، به ترتیب با نسبت ۱:۲ در واکنش‌های جداگانه کمپلکس‌های [VOL₂], [CuL₂], [ZnL₂(H₂O)₂] و [NiL₂] سنتز شدند. کمپلکس‌های سنتز شده، توسط روش‌های آنالیز عنصری (CHN)، طیف‌سنجی FT-IR، UV-Vis و فلورسانس مورد شناسایی قرار گرفتند. به علاوه فعالیت کاتالیزوری کمپلکس وانادیل در اپوکسیداسیون آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مختلف واکنش نظیر حلال، مقدار کاتالیست، نسبت آلکن به اکسیدانت و اکسیدانت مورد بررسی قرار گرفتند و بهینه شدند. کمپلکس‌های باز شیف وانادیم، مس، روی و نیکل به وسیله حرارت در حدود ۶۶۰ °C تجزیه شدند و آنالیز XRD نشان داد که نانو ذرات NiO و CuO, ZnO, V₂O₅ تشکیل شده است.

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه.....
فصل اول مقدمه	۱.....
۱-۱- بازهای شیف	۲.....
۱-۱-۱- معرفی بازهای شیف	۲.....
۱-۲- تاریخچه بازهای شیف	۳.....
۱-۳- نامگذاری بازهای شیف	۴.....
۱-۴- طبقه بندی بازهای شیف	۵.....
۱-۴-۱- بازهای شیف دو دندانه	۶.....
۱-۴-۱-۱- بازهای شیف سه دندانه	۶.....
۱-۴-۱-۲- بازهای شیف چهار دندانه	۷.....
۱-۴-۱-۳- بازهای شیف پنج دندانه	۷.....
۱-۴-۱-۴- بازهای شیف شش دندانه	۸.....
۱-۴-۱-۵- بازهای شیف هفت دندانه	۸.....
۱-۴-۱-۶- بازهای شیف ماکروسیکلیک	۹.....
۱-۵- بازهای شیف پلیمری	۱۰.....
۲-۱- کمپلکس‌ها	۱۰.....
۱-۲-۱- کمپلکس‌های باز شیف	۱۱.....
۲-۲-۱- تعدادی از کاربردهای کمپلکس‌های باز شیف	۱۱.....
۳-۲-۱- روش‌های معمول در سنتز کمپلکس‌های باز شیف	۱۲.....
۱-۳-۲-۱- روش مک کارتی	۱۲.....
۲-۳-۲-۱- روش تمپلت	۱۲.....
۳-۱- روش‌های معمول در شناسایی بازهای شیف	۱۴.....
۴-۱- کمپلکس‌های نیکل، مس و روی	۱۴.....
۱-۴-۱- کاربردهای کمپلکس‌های باز شیف مس، نیکل و روی	۱۵.....
۲-۴-۱- مروری بر تحقیقات اخیر ترکیبات باز شیف کمپلکس‌های مس، نیکل و روی	۱۵.....
۵-۱- وانادیم	۱۸.....
۱-۵-۱- کمپلکس‌های باز شیف وانادیم	۱۸.....

۱۹	۲-۵-۱- مروری بر تحقیقات انجام شده‌ی اخیر پیرامون کمپلکس‌های وانادیم
۲۲	۶-۱- کاتالیزور
۲۳	۱-۶-۱- انواع کاتالیزورها
۲۳	۷-۱- نقش کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف
۲۳	۸-۱- اپوکسایش
۲۴	۱-۸-۱- روش تهیه
۲۵	۲-۸-۱- ترکیبات باز شیف وانادیم در فرآیندهای اکسایشی
۲۶	۹-۱- اکسید وانادیم
۲۶	۱۰-۱- اکسیدهای نیکل، روی و مس
۲۸	فصل دوم بخش تجربی
۲۹	۱-۲- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده
۲۹	۱-۱-۲- مواد مورد استفاده
۲۹	۲-۱-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
۳۰	۲-۲- لیگاند باز شیف (L)
۳۰	۱-۲-۲- تهیه لیگاند باز شیف ۱- [(۲- فورانیل متیل) ایمینو] متیل -۲- نفتول (L)
۳۰	۳-۲- کمپلکس‌های باز شیف وانادیل، مس (II)، روی (II) و نیکل (II)
۳۰	۱-۳-۲- سنتز کمپلکس باز شیف وانادیل [VOL ₂]
۳۰	۲-۳-۲- سنتز کمپلکس باز شیف مس [CuL ₂]
۳۱	۳-۳-۲- سنتز کمپلکس باز شیف روی [ZnL ₂ (H ₂ O) ₂]
۳۱	۴-۳-۲- سنتز کمپلکس باز شیف نیکل [NiL ₂]
۳۱	۴-۲- واکنش‌های کاتالیزوری اپوکسیداسیون سیکلواکتن با استفاده از کمپلکس [VOL ₂]
۳۲	۱-۴-۲- بررسی اثر حلال
۳۲	۲-۴-۲- بررسی اثر نسبت آلکن به اکسیدکننده
۳۲	۳-۴-۲- بررسی اثر اکسیدکننده
۳۳	۴-۴-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزور
۳۳	۵-۳-۲- بررسی اپوکسیداسیون سایر آلکن‌ها
۳۴	فصل سوم بحث و نتیجه‌گیری
۳۵	۱-۳- مقدمه
۳۵	۲-۳- لیگاند باز شیف ۱- [(۲- فورانیل متیل) ایمینو] متیل -۲- نفتول (L)
۳۵	۱-۲-۳- تهیه لیگاند باز شیف (L)

۳۶(L) شناسایی لیگاند باز شیف (L) ۲-۲-۳
۳۶ (L) بررسی طیف FT-IR لیگاند باز شیف (L) ۱-۲-۲-۳
۳۶(L) لیگاند باز شیف (CHN) آنالیز عنصری ۳-۲-۲-۳
۳۷ (L) لیگاند باز شیف ¹ HNMR طیف ۲-۲-۲-۳
۴۰ (L) لیگاند باز شیف UV-Vis طیف ۴-۲-۲-۳
۴۰(L) طیف فلورسانس لیگاند باز شیف (L) ۵-۲-۲-۳
۴۱ آنالیز توزین حرارتی ۳-۲-۳
۴۲ (L) لیگاند باز شیف (TGA) آنالیز حرارتی ۱-۳-۲-۳
۴۳ [VOL ₂] کمپلکس وانادیل ۳-۳
۴۳ [VOL ₂] سنتز کمپلکس وانادیل ۱-۳-۳
۴۴[VOL ₂] شناسایی کمپلکس وانادیل ۲-۳-۳
۴۴ [VOL ₂] FT-IR طیف کمپلکس وانادیل ۱-۲-۳-۳
۴۴ [VOL ₂] آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس وانادیل ۲-۲-۳-۳
۴۶ [VOL ₂] UV-Vis طیف کمپلکس وانادیل ۳-۲-۳-۳
۴۶[VOL ₂] طیف فلورسانس کمپلکس وانادیل ۴-۲-۳-۳
۴۷[VOL ₂] آنالیز حرارتی کمپلکس وانادیل ۳-۳-۳
۴۸(V ₂ O ₅) تهیه نانو ذرات اکسید وانادیم ۴-۳-۳
۵۰ بررسی واکنش‌های کاتالیزوری اپوکسیداسیون آلکن‌ها با استفاده از کمپلکس وانادیل به عنوان کاتالیزور همگن ۵-۳-۳
۵۰ ۱-۵-۳-۳ بررسی اثر حلال ۱-۵-۳-۳
۵۲ بررسی اثر اکسیدکننده ۲-۵-۳-۳
۵۲ بررسی اثر نسبت آلکن به اکسیدکننده ۳-۵-۳-۳
۵۴ بررسی اثر مقدار کاتالیزور ۴-۵-۳-۳
۵۷[VOL ₂] بررسی اپوکسیداسیون سایر آلکن‌ها توسط کاتالیزور [VOL ₂] ۵-۵-۳-۳
۵۸ [VOL ₂] بررسی تأثیرپذیری مغناطیسی کمپلکس وانادیل [VOL ₂] ۶-۳-۳
۶۰[CuL ₂] کمپلکس مس ۴-۳
۶۰ [CuL ₂] سنتز کمپلکس مس ۱-۴-۳
۶۱[CuL ₂] شناسایی کمپلکس مس [CuL ₂] ۲-۴-۳

- ۶۱-۴-۲-۱- بررسی طیف FT-IR کمپلکس مس $[CuL_2]$ ۶۱
- ۶۱-۴-۲-۲- آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس مس $[CuL_2]$ ۶۱
- ۶۲-۴-۲-۴- بررسی طیف فلورسانس کمپلکس مس $[CuL_2]$ ۶۲
- ۶۲-۴-۳- بررسی آنالیز حرارتی کمپلکس مس $[CuL_2]$ ۶۲
- ۶۵-۴-۵- تهیه نانو ذرات اکسید مس (CuO)..... ۶۵
- ۶۶-۴-۵- بررسی تأثیرپذیری مغناطیسی کمپلکس مس $[CuL_2]$ ۶۶
- ۶۶-۵-۵- کمپلکس روی $[ZnL_2(H_2O)_2]$ ۶۶
- ۶۶-۵-۱- سنتز کمپلکس روی $[ZnL_2(H_2O)_2]$ ۶۶
- ۶۷-۵-۲- شناسایی کمپلکس روی $[ZnL_2(H_2O)_2]$ ۶۷
- ۶۷-۵-۲-۱- بررسی طیف FT-IR کمپلکس روی $[ZnL_2(H_2O)_2]$ ۶۷
- ۶۷-۵-۲-۲- آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس روی $[ZnL_2(H_2O)_2]$ ۶۷
- ۶۸-۵-۲-۳- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس روی $[ZnL_2(H_2O)_2]$ ۶۸
- ۶۸-۵-۲-۴- بررسی طیف فلورسانس کمپلکس روی $[ZnL_2(H_2O)_2]$ ۶۸
- ۶۸-۵-۳- تهیه نانو ذرات اکسید روی (ZnO)..... ۶۸
- ۷۰-۶-۱- سنتز کمپلکس نیکل $[NiL_2]$ ۷۰
- ۷۲-۶-۲- شناسایی کمپلکس نیکل $[NiL_2]$ ۷۲
- ۷۳-۶-۲-۲- آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس نیکل $[NiL_2]$ ۷۳
- ۷۳-۶-۲-۳- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس نیکل $[NiL_2]$ ۷۳
- ۷۴-۶-۲-۴- بررسی طیف فلورسانس کمپلکس نیکل $[NiL_2]$ ۷۴
- ۷۴-۶-۳- بررسی آنالیز حرارتی کمپلکس نیکل $[NiL_2]$ ۷۴
- ۷۴-۶-۴- تهیه نانو ذرات اکسید نیکل (NiO)..... ۷۴

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): واکنش تشکیل بازهای شیف	۲
شکل (۱-۲): مکانیسم تشکیل بازهای شیف در حضور کاتالیزور اسیدی	۲
شکل (۱-۳): مکانیسم واکنش بین یک گروه کربونیل با آمین نوع اول و تشکیل باز شیف	۳
شکل (۱-۴): ساختار لیگاند ۵-برومو-۲-هیدروکسی‌بنزیل-۲-فورفوریل‌ایمین	۵
شکل (۱-۵): ساختار N و N' - بیس (۳-متوکسی‌سالیسیلیدین) اتیلن‌دی‌آمین	۵
شکل (۱-۶): ساختار لیگاند N,N' - بیس (سالیسیلیدین) اتیلن‌دی‌ایمین (سالن)	۵
شکل (۱-۷): N,N' - بیس (۵-X - سالیسیلیدین) اتیلن‌دی‌ایمین (۵-X - سالن)	۶
شکل (۱-۸): نمونه‌ای از لیگاند باز شیف دو دندانه	۶
شکل (۱-۹): دو نمونه از لیگاندهای باز شیف سه دندانه	۷
شکل (۱-۱۰): دو نمونه از لیگاندهای باز شیف چهار دندانه	۷
شکل (۱-۱۱): نمونه‌ای از لیگاند باز شیف پنج دندانه	۸
شکل (۱-۱۲): نمونه‌ای از لیگاندهای باز شیف شش دندانه	۸
شکل (۱-۱۳): نمونه‌ای از لیگاند باز شیف هفت دندانه غیرحلقوی	۹
شکل (۱-۱۴): دو نمونه از لیگاندهای باز شیف ماکروسیکلیک	۹
شکل (۱-۱۵): سنتز لیگاند باز شیف از دی‌کتون و دی‌آمین با نسبت استوکیومتری (۲:۲)	۱۰
شکل (۱-۱۶): کمپلکس آهن مشتق شده از لیگاند باز شیف پلیمری	۱۱
شکل (۱-۱۷): مثالی از سنتز به روش مک‌کارتی	۱۳
شکل (۱-۱۸): مثالی از سنتز کمپلکس‌های باز شیف به روش تمپلت	۱۳
شکل (۱-۱۹): روش سنتز کمپلکس شش دندانه‌ای N ₄ O ₂ یون‌های (M= Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II))	۱۶
شکل (۱-۲۰): روش سنتز کمپلکس شش دندانه (M= Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Mn(II))	۱۷
شکل (۱-۲۱): روش سنتز کمپلکس سه دندانه Cu	۱۷
شکل (۱-۲۲): ساختار تعدادی از کمپلکس‌های وانادیم	۱۹
شکل (۱-۲۳): سنتز لیگاندهای سه دندانه و کمپلکس‌های وانادیل	۲۰
شکل (۱-۲۴): سنتز لیگاند باز شیف دو دندانه جدید L و کمپلکس وانادیل	۲۱

- شکل (۱- ۲۵): ساختار کریستالی کمپلکس وانادیل $V^{IV}VOL_2$ ۲۱
- شکل (۱- ۲۶): سنتز لیگاند باز شیف جدید L و کمپلکس وانادیل مربوطه VOL_2 ۲۲
- شکل (۱- ۲۷): ساختار کریستالی کمپلکس وانادیل ۲۲
- شکل (۱- ۲۸): تهیه اپواکسیدها ۲۴
- شکل (۱- ۲۹): مکانیسم واکنش پراسید با آلکن ها ۲۴
- شکل (۱- ۳۰): نمونه‌هایی از واکنش‌های کاتالیز شده به وسیله کمپلکس‌های اکسو وانادیم ۲۵
- شکل (۱- ۳۱): اپوکسایش الکل به وسیله $VO(acac)_2$ با TBHP یا m-CPBA ۲۶
- شکل (۱- ۳۲): الگوی (XRD) کمپلکس (a) $[VOL_1].H_2O$ و (b) $[VOL_2].H_2O$ ۲۷
- شکل (۳- ۱): واکنش سنتز لیگاند باز شیف ۱- $[(2- فورانیل متیل) ایمینو] متیل$ - ۲- نفتول ۳۶
- شکل (۳- ۲): طیف FT-IR لیگاند باز شیف (L) ۳۷
- شکل (۳- ۳): انواع پروتون‌های موجود در ترکیب لیگاند باز شیف (L) ۳۸
- شکل (۳- ۴): طیف 1H NMR لیگاند باز شیف (L) ۳۹
- شکل (۳- ۵): طیف UV-Vis لیگاند باز شیف (L) ۴۰
- شکل (۳- ۶): طیف نشری لیگاند باز شیف (L) ۴۱
- شکل (۳- ۷): شمایی از یک نمودار TGA ۴۲
- شکل (۳- ۸): نمودار TGA لیگاند باز شیف (L) ۴۳
- شکل (۳- ۹): واکنش سنتز کمپلکس وانادیل $[VOL_2]$ ۴۳
- شکل (۳- ۱۰): طیف FT-IR کمپلکس وانادیل $[VOL_2]$ ۴۵
- شکل (۳- ۱۱): طیف UV-Vis کمپلکس وانادیل $[VOL_2]$ ۴۶
- شکل (۳- ۱۲): طیف نشری کمپلکس وانادیل $[VOL_2]$ ۴۷
- شکل (۳- ۱۳): نمودار TGA کمپلکس وانادیل $[VOL_2]$ ۴۸
- شکل (۳- ۱۴): طیف XRD مربوط به نانو ذرات (V_2O_5) ۴۹
- شکل (۳- ۱۵): تصویر SEM کمپلکس وانادیل $[VOL_2]$ ۴۹
- شکل (۳- ۱۶): مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن به وسیله کمپلکس وانادیم $[VOL_2]$ در حضور TBHP ۵۰

- شکل (۳-۱۷): نمودار بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسیداسیون سیکلواکتن در حضور اکسیدکننده TBHP و کاتالیزور VOL₂ در حلال‌های مختلف..... ۵۱
- شکل (۳-۱۸): تغییرات درصد تبدیل (به اپوکسید) نسبت به زمان در واکنش کاتالیزوری اپوکسیداسیون سیکلواکتن در حلال کلروفرم در مجاورت اکسیدکننده TBHP و کاتالیزور (VOL₂)..... ۵۴
- شکل (۳-۱۹): تغییرات درصد تبدیل (به اپوکسید) نسبت به زمان در نسبت‌های ۰/۰۱ گرم، ۰/۰۰۷۹ گرم، ۰/۰۰۵۶ گرم از کاتالیزور (VOL₂) در اپوکسیداسیون سیکلواکتن در مجاورت اکسیدکننده TBHP و کاتالیزور (VOL₂) در حلال کلروفرم ۵۶
- شکل (۳-۲۰): واکنش سنتز کمپلکس مس [CuL₂] ۶۱
- شکل (۳-۲۱): طیف FT-IR کمپلکس مس [CuL₂] ۶۳
- شکل (۳-۲۲): طیف UV-Vis کمپلکس مس [CuL₂] ۶۴
- شکل (۳-۲۳): طیف نشری کمپلکس مس [CuL₂] ۶۴
- شکل (۳-۲۴): نمودار TGA کمپلکس مس [CuL₂] ۶۵
- شکل (۳-۲۵): طیف XRD مربوط به نانو ذرات (CuO) ۶۶
- شکل (۳-۲۶): واکنش سنتز کمپلکس روی [ZnL₂(H₂O)₂] ۶۷
- شکل (۳-۲۷): طیف FT-IR کمپلکس روی [ZnL₂(H₂O)₂] ۶۹
- شکل (۳-۲۸): طیف UV-Vis کمپلکس روی [ZnL₂(H₂O)₂] ۷۰
- شکل (۳-۲۹): طیف نشری کمپلکس روی [ZnL₂(H₂O)₂] ۷۰
- شکل (۳-۳۰): طیف XRD مربوط به نانو ذرات (ZnO) ۷۱
- شکل (۳-۳۱): تصویر SEM کمپلکس روی [ZnL₂(H₂O)₂] ۷۲
- شکل (۳-۳۲): واکنش سنتز کمپلکس نیکل [NiL₂] ۷۲
- شکل (۳-۳۳): طیف FT-IR کمپلکس نیکل [NiL₂] ۷۵
- شکل (۳-۳۴): طیف UV-Vis کمپلکس نیکل [NiL₂] ۷۶
- شکل (۳-۳۵): طیف نشری کمپلکس نیکل [NiL₂] ۷۶
- شکل (۳-۳۶): نمودار TGA کمپلکس نیکل [NiL₂] ۷۷
- شکل (۳-۳۷): مراحل تجزیه حرارتی کمپلکس [NiL₂] ۷۷
- شکل (۳-۳۸): طیف XRD مربوط به نانو ذرات (NiO) ۷۷
- شکل (۳-۳۹): تصویر SEM کمپلکس نیکل [NiL₂] ۷۸

فهرست جداول

عنوان.....	صفحه.....
(۳-۱): نتایج آنالیز عنصری (CHN) لیگاند باز شیف (L).....	۳۷.....
(۳-۲): نتایج آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس وانادیل [VOL ₂].....	۴۴.....
(۳-۳): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور (VOL ₂) در حضور اکسیدکننده TBHP و در حلال‌های مختلف *.....	۵۱.....
(۳-۴): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور (VOL ₂) در حضور اکسیدکننده‌های مختلف در شرایط مختلف *.....	۵۲.....
(۳-۵): اپوکسیداسیون کاتالیزوری سیکلواکتن توسط کاتالیزور (VOL ₂) در نسبت ۱:۴ سیکلواکتن به اکسید کننده *.....	۵۳.....
(۳-۶): اپوکسیداسیون کاتالیزوری سیکلواکتن توسط کاتالیزور (VOL ₂) در نسبت ۱:۳ سیکلواکتن به اکسید کننده *.....	۵۳.....
(۳-۷): اپوکسیداسیون کاتالیزوری سیکلواکتن توسط کاتالیزور (VOL ₂) در نسبت ۱:۲ سیکلواکتن به اکسید کننده *.....	۵۴.....
(۳-۸): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور (VOL ₂) در حضور ۰/۰۰۵۶ گرم از کاتالیزور *.....	۵۵.....
(۳-۹): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور (VOL ₂) در حضور ۰/۰۰۷۹ گرم از کاتالیزور *.....	۵۵.....
(۳-۱۰): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور (VOL ₂) در حضور ۰/۰۱ گرم از کاتالیزور *.....	۵۶.....
(۳-۱۱): اپوکسیداسیون آلکن‌ها توسط کاتالیزور همگن (VOL ₂) و در حضور اکسید کننده TBHP و حلال کلروفرم *.....	۵۷.....
(۳-۱۲): ممان‌های مغناطیسی اندازه‌گیری شده، آرایش اوربیتال‌های d و تعداد الکترون‌های جفت نشده برای برخی یون‌های فلزات واسطه با آرایش هشت‌وجهی.....	۶۰.....
(۳-۱۳): نتایج آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس مس [CuL ₂].....	۶۲.....
(۳-۱۴): نتایج آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس روی [ZnL ₂ (H ₂ O) ₂].....	۶۸.....
(۳-۱۵): نتایج آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس نیکل [NiL ₂].....	۷۳.....

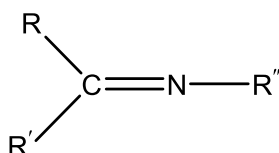
فصل اول

مقدمه

۱-۱- بازهای شیف

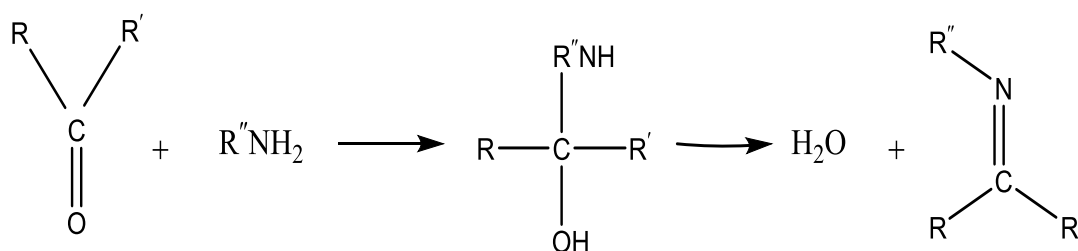
۱-۱-۱- معرفی بازهای شیف

بازهای شیف نوعی از ترکیبات شیمیایی هستند که یک پیوند دوگانه کربن - نیتروژن دارند، اتم نیتروژن در این ترکیبات به گروه آریل یا گروه الکیل متصل شده است [۱]. در سال ۱۸۶۴، تراکم آمین‌های نوع اول با ترکیبات کربونیل توسط هوگو شیف^۱ گزارش شد. از آن به بعد ترکیبات آلی دارای گروه C=N (آزومتین^۲) با اسم بازهای شیف نام‌برده می‌شوند [۲]. ساختار کلی این ترکیبات به شکل زیر است:



شکل ۱-۱: ساختار کلی بازهای شیف

گروه R'' الکیل یا آریل است که سبب پایداری باز شیف به‌عنوان یک ایمین می‌شود. بازهای شیف از واکنش تراکمی بین گروه کربونیل و آمین نوع اول تشکیل می‌شوند. این ترکیبات با داشتن جفت الکترون‌های ناپیوندی بر روی نیتروژن، خصلت بازی دارند و به‌عنوان لیگاند با اسیدهای لوئیس که اغلب یون‌های فلزی هستند واکنش می‌دهند.



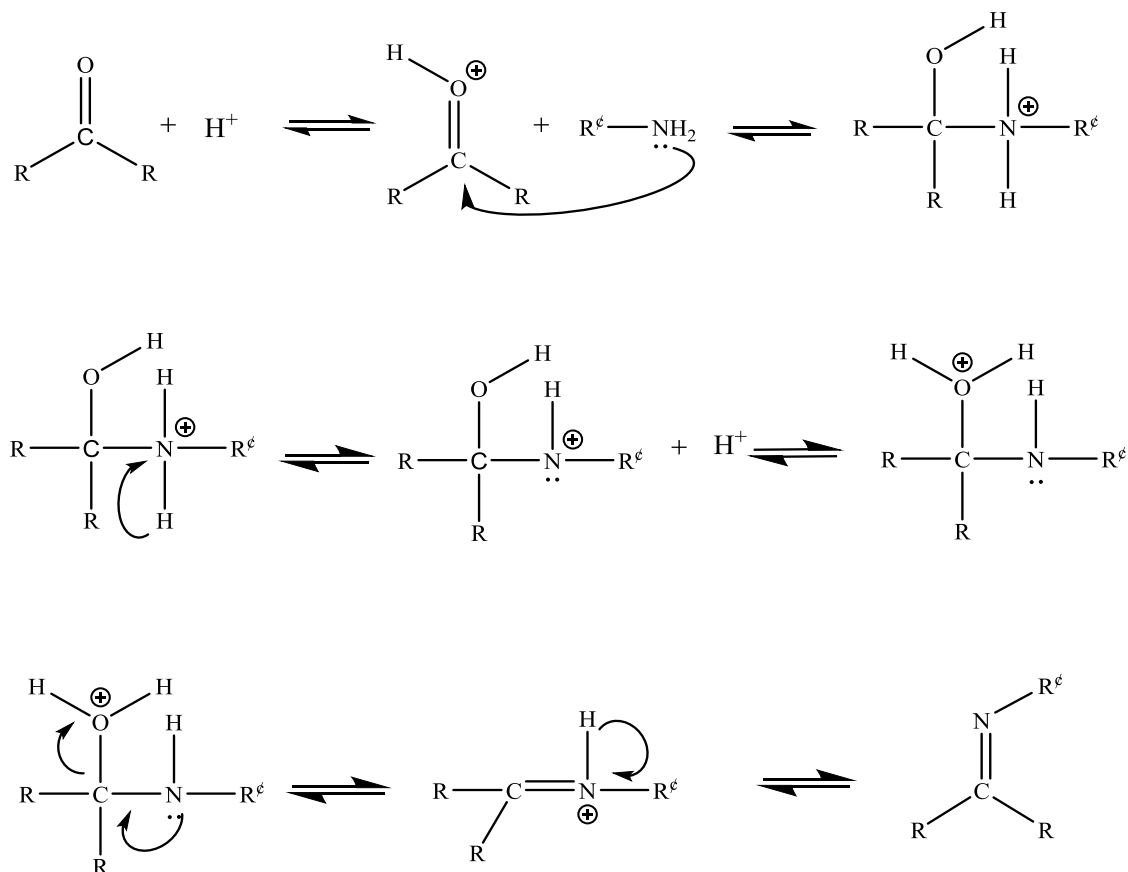
شکل ۱-۲: واکنش تشکیل بازهای شیف

۱-۱

بازهای شیف که شامل استخلاف آریل هستند اساساً پایدارترند و حلالیت آنها بیشتر است و آسانتر تهیه می‌شود، درحالی که ترکیبات شامل استخلافات الکیل نسبتاً ناپایدارند. بازهای شیف به دست آمده از آلدهیدهای آلیفاتیک ناپایدارند [۲]. اما بازهای شیف ناشی از آلدهیدهای آروماتیک به دلیل داشتن سیستم مزدوج مؤثر پایدارترند. به‌طور کلی آلدهیدها سریعتر از کتون‌ها در واکنش‌های تراکم شرکت می‌کنند، چون تشکیل بازهای شیف از آلدهیدها به‌عنوان مرکز واکنش، ممانعت

¹ Hugo Schiff² Azomethine

فضایی کمتری نسبت به کتون‌ها دارد. به علاوه کربن اضافی در کتون دانسیته الکترونی را به کربن آزموتین می‌دهد و بنابراین کتون خاصیت الکترون‌دوستی کمتری در مقایسه با آلدهید دارد [۳].



شکل ۱-۳: مکانیسم واکنش بین یک گروه کربونیل با آمین نوع اول و تشکیل باز شیف

بازهای شیف به‌عنوان یک دسته مهم از ترکیبات معدنی در نظر گرفته می‌شوند، که کاربردهای زیادی در زمینه‌های زیستی، پروتئین، رنگدانه‌های تصویری و واکنش‌های دکربوکسیلاسیون دارند. علاوه بر این بسیاری از بازهای شیف و کمپلکس‌های فلزی آن‌ها نقش آنتی‌بیوتیک، ضد ویروسی و ضد توموری دارند، آن‌ها همچنین می‌توانند به‌عنوان کاتالیزور در ساخت پلیمر و صنعت رنگ مورد استفاده قرار گیرند [۱].

۱-۱-۲- تاریخچه بازهای شیف

تاریخ تهیه اولین ترکیب باز شیف به سال ۱۸۴۰ برمی‌گردد که اتلینگ^۱ از واکنش نمک استات مس (II) با سالیسیل آلدهید و آمین محصول جامد سبز تیره‌ای را جداسازی کرده و نام آن را بیس- (سالیسیل آلدیمینو) مس (II) گذاشت. سپس هوگوشیف مشتقات آریل و فنیل این ترکیبات را در سال

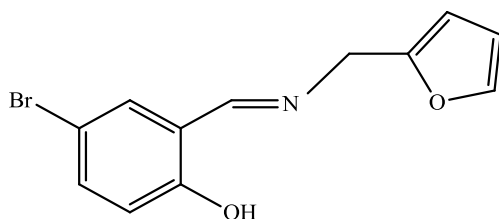
¹ Etling

۱۸۶۹ سنتز و جداسازی نمود. به این ترتیب شیف روش تهیه موثر کمپلکس‌های فلزی سالیسیل-آلدهید با آمین‌های نوع اول را کشف کرد و ترکیب‌های دیگری را از تراکم اوره با سالیسیل‌آلدهید به دست آورد. کمپلکس‌های دیگری از همین نوع با مشتقات بنزیل و متیل در حلال الکل توسط دلپین^۱ در سال ۱۸۹۹ سنتز شدند [۴]. در فاصله زمانی ۱۹۳۱ تا ۱۹۴۲ فیفر^۲ و همکارانش طی یک دوره مطالعات گسترده، انواع مختلفی از کمپلکس‌های باز شیف حاصل از سالیسیل‌آلدهید و مشتقات آن را سنتز و شناسایی نمودند [۵]. با آن‌که از زمان تهیه و شناسایی اولین بازهای شیف بیش از یک قرن می‌گذرد، ولی تحقیقات در زمینه سنتز انواع جدید بازهای شیف متقارن و نامتقارن و نیز بررسی خواص آن‌ها از اوایل دهه هفتاد تاکنون از شتاب بیشتری برخوردار بوده است [۳].

۱-۱-۳- نام‌گذاری بازهای شیف

برای نام‌گذاری این ترکیبات، از نام اختصاری استفاده می‌کنند و این نام از مواد اولیه کربونیل‌دار یا آمینی گرفته می‌شود که در ابتدا نام پیش ماده کربونیل‌دار و سپس نام آمین استفاده شده ذکر می‌شود. ترکیبات باز شیف معمولاً با نام مخفف خود نیز خوانده می‌شوند، که این مخفف کردن ترکیبی از پیش درآمد نام کتون یا آلدهید و آمین است. اگر استخلافی روی ترکیب باز شیف وجود داشته باشد نام آن در ابتدای نام‌گذاری آورده می‌شود [۶، ۷].

به‌عنوان مثال از واکنش بین ۵-برومو-۲-هیدروکسی بنزالدهید و ۲-فورفوریل‌آمین لیگاند باز شیفی به نام ۵-برومو-۲-هیدروکسی بنزیل-۲-فوریل(متیل)ایمین حاصل می‌شود [۸].



شکل ۱-۴: ساختار لیگاند ۵-برومو-۲-هیدروکسی بنزیل-۲-فوریل‌ایمین

با اتیلن‌دی‌آمین باز شیفی حاصل می‌شود که N و N' - بیس (۳- متوکسی سالیسیلیدین) نام دارد. درحالی که این ترکیب به اختصار ۳- متوکسی سالن^۳ نامیده می‌شود (شکل ۱-۵) [۹].

¹ Delepine

² Pfeiffer

³ 3-Methoxy salen