

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (معدنی)

سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف $\text{MeO-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{C}=\text{NCH}_2\text{-Furyl}$ و کمپلکس های مس (II), نیکل (II) و وانادیل آنها و نیز سنتز و شناسایی کمپلکس باز شیف $[\text{VO}(\text{Br-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{C}=\text{NCH}_2\text{-Furyl})_2]$ و بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس های وانادیل سنتز شده، در اپوکسایش سیکلو اکتن و بررسی تجزیه دمایی کمپلکس های وانادیل سنتز شده

استاد راهنما

دکتر غلامحسین گریوانی

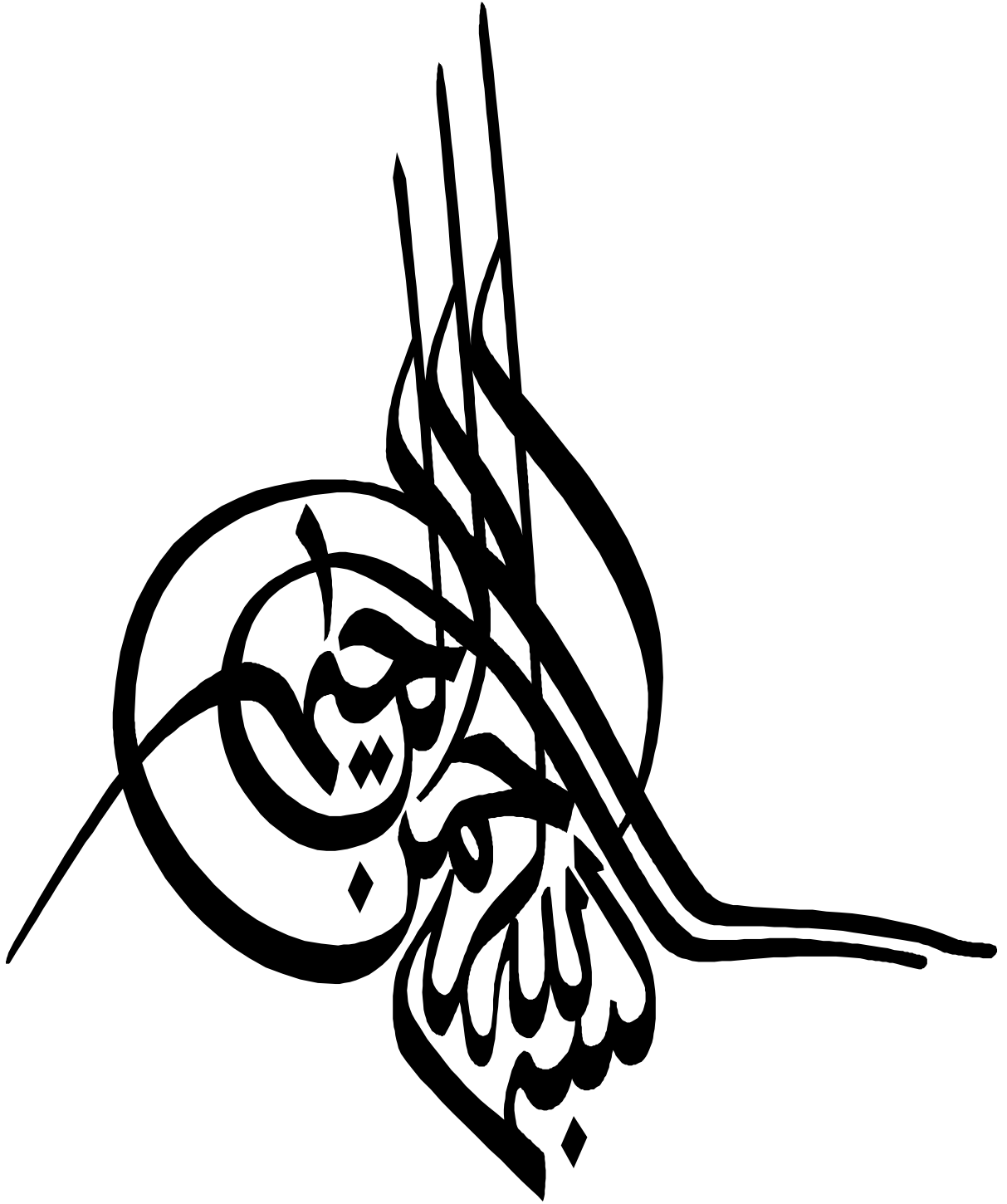
استاد مشاور

دکتر علی اکبر دهنو خلجی

توسط

شادی دلخوش دیوشلی

شهریور ۱۳۹۱



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (معدنی)

سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف $\text{MeO-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{C}=\text{NCH}_2\text{-Furyl}$ و کمپلکس های مس (II)، نیکل (II) و وانادیل آنها و نیز سنتز و شناسایی کمپلکس باز شیف $[\text{VO}(\text{Br-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{C}=\text{NCH}_2\text{-Furyl})_2]$ و بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس های وانادیل سنتز شده، در اپوکسایش سیکلو اکتن و تجزیه دمایی کمپلکس های وانادیل سنتز شده

استاد راهنما

دکتر غلامحسین گریوانی

استاد مشاور

دکتر علی اکبر دهنو خلجی

توسط

شادی دلخوش دیوشلی

شهریور ۱۳۹۱

به نام خدا

سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف $\text{MeO-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{C}=\text{NCH}_2\text{-Furyl}$ و کمپلکس‌های
مس (II)، نیکل (II) و وانادیل آنها و نیز سنتز و شناسایی کمپلکس باز شیف
 $[\text{VO}(\text{Br-C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{C}=\text{NCH}_2\text{-Furyl})_2]$ و بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های
وانادیل سنتز شده، در اپوکسایش سیکلو اکتن و تجزیه دمایی کمپلکس‌های وانادیل
سنتز شده

توسط:

شادی دلخوش دیوشلی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش شیمی معدنی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تایید شده توسط کمیته داوران با درجه: $\frac{14}{20}$

دکتر غلامحسین گریوانی استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی، دانشگاه دامغان (استاد راهنما).....

دکتر علی اکبر دهنو خلجی استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه گلستان (استاد مشاور).....

دکتر بیتا شفاعتیان استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور).....

دکتر عظیم ملک زاده سیاهکلرودی استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور).....

دکتر حمزه کیانی استادیار شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی).....

شهریور ماه ۱۳۹۱

تقدیم به

پدر و مادر مهربانم

و

شقایق عزیزم

به خاطر تمامی زحماتی که متحمل شدند.

پاسکزاری

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر غلامحسین کرویانی که به عنوان استاد راهنما، سرپرستی این پروژه را به بهترین شکل ممکن بر عهده داشته
مشکرو قدردانی می‌کنم.

از اساتید محترم مدعو آقای دکتر عظیم ملک زاده و خانم دکتریتاشا عتیان به دلیل زحمت قرائت پایان نامه و حضور در جلسه دفاعیه
مشکرمی‌نمایم.

از جناب آقای دکتر حمزه کیانی نماینده محترم تحصیلات تکلیفی که در جلسه دفاع بنده حضور داشتند نیز مشکرم.

چکیده

عنوان پایان نامه

سنتز و شناسایی لیگاند باز شیف $\text{MeO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{C}=\text{NCH}_2\text{-Furyl}$ و کمپلکس های مس (II)، نیکل (II) و وانادیل آنها و نیز سنتز و شناسایی کمپلکس باز شیف $[\text{VO}(\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{C}=\text{NCH}_2\text{-Furyl})_2]$ و بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس های وانادیل سنتز شده، در اپوکسایش سیکلو اکتن و تجزیه دمایی کمپلکس های وانادیل سنتز شده

توسط

شادی دلخوش دیوشلی

واژگان کلیدی: باز شیف، کمپلکس های وانادیم (VI)، نیکل (II)، مس (II)، کاتالیزور، اپوکسایش

لیگاند (۲-هیدروکسی ۳-متوکسی بنزیل-۲-فوریل متیل) ایمین از واکنش ۲-هیدروکسی ۳-متوکسی بنزالدهید و فورفوریل آمین در حلال متانول تهیه شد. سپس این لیگاند با اکسید وانادیم (IV) استیل استونات، استات مس، نیترات نیکل، به ترتیب با نسبت ۱:۲ تشکیل کمپلکس $(\text{VO}(\text{MeosalFu})_2)$ ، $(\text{Cu}(\text{MeosalFu})_2)$ ، $(\text{Ni}(\text{MeosalFu})_2)$ را داد. همچنین لیگاند (۵-برمو-۲-هیدروکسی بنزیل-۲-فوریل متیل) ایمین از واکنش ۵-برومو ۲-هیدروکسی بنزالدهید و فورفوریل آمین در حلال متانول تهیه شد. سپس این لیگاند با اکسید وانادیم (IV) استیل استونات با نسبت ۱:۲ تشکیل کمپلکس $(\text{VO}(\text{BrsalFu})_2)$ را داد. کمپلکس های تهیه شده، توسط روش های آنالیز عنصری (CHN) و طیف سنج مادون قرمز فوریه (FT-IR) و تک بلور X-ray شناسایی شدند. تعیین ساختار تک بلور کمپلکس های باز شیف مورد اشاره نشان داد که لیگاند باز شیف به عنوان لیگاند دو دندانه کیلیت از طریق نیتروژن ایمین و اکسیژن فنولات عمل می کند. دو کمپلکس باز شیف وانادیل در حالت جامد ساختار متفاوتی را نشان دادند بطوری که $(\text{VO}(\text{MeosalFu})_2)$ مونومر بوده اما $(\text{VO}(\text{BrsalFu})_2)$ پلیمری با واحدهای ساختاری $\text{V}=\text{O}\dots\text{V}=\text{O}$ می باشد. آنالیز X-ray از تک کریستال های کمپلکس های باز شیف $(\text{Cu}(\text{MeosalFu})_2)$ ، $(\text{Ni}(\text{MeosalFu})_2)$ ، شکل مسطح مربعی انحراف یافته ای از لیگاند، اطراف فلز مرکزی را نشان می دهد. فعالیت کاتالیزوری دو کمپلکس وانادیل در اپوکسیداسیون سیکلو اکتن مورد بررسی قرار گرفت. پارامترهای مختلف واکنش مورد بررسی قرار گرفتند و بهینه شدند. دو کمپلکس باز شیف وانادیل بوسیله حرارت در حدود 660°C تجزیه شدند و آنالیز XRD نشان داد که نانو ذرات V_2O_5 تشکیل شده است.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول - مقدمه.....
۲	۱-۱- بازهای شیف.....
۲	۱-۱-۱- معرفی بازهای شیف.....
۴	۱-۱-۲- نام‌گذاری ترکیبات بازهای شیف.....
۵	۱-۱-۳- انواع بازهای شیف.....
۵	۱-۱-۳-۱- بازهای شیف یک دندانۀ.....
۶	۱-۱-۳-۲- بازهای شیف دو دندانۀ.....
۷	۱-۱-۳-۳- بازهای شیف سه دندانۀ.....
۷	۱-۱-۳-۴- بازهای شیف چهار دندانۀ.....
۸	۱-۱-۳-۵- بازهای شیف پنج دندانۀ.....
۸	۱-۱-۳-۶- بازهای شیف شش دندانۀ.....
۹	۱-۱-۳-۷- بازهای شیف هفت دندانۀ.....
۱۰	۱-۱-۴- بازهای شیف درشت حلقه.....
۱۱	۱-۱-۵- تاریخچه کمپلکس‌های بازهای شیف.....
۱۲	۱-۲- سنتز کمپلکس‌های بازشیف.....
۱۲	۱-۲-۱- روش اول: مک کارتی.....
۱۳	۱-۲-۲- روش دوم: تمپلت یا مورگان و اسمیت.....
۱۴	۱-۳- روش‌های شناسایی لیگاند و کمپلکس‌های باز شیف.....
۱۴	۱-۴- کمپلکس‌های نیکل و مس.....
۱۴	۱-۴-۱- کاربردهای کمپلکس‌های باز شیف مس و نیکل.....
۱۵	۱-۵- وانادیم.....
۱۵	۱-۵-۱- گونه‌های وانادیم.....
۱۶	۱-۵-۲- کمپلکس‌های باز شیف وانادیم.....

- ۱۸-۶- کاربرد کمپلکس‌های باز شیف..... ۱۸
- ۱۸-۷- نقش کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف..... ۱۸
- ۱۹-۸- اپوکسایش..... ۱۹
- ۱۹-۱-۸-۱- روش تهیه..... ۱۹
- ۲۰-۸-۲- ترکیبات باز شیف و انادیم در فرایندهای اکسایشی..... ۲۰
- ۲۱-۸-۳- مروری کوتاه بر ترکیبات باز شیف و انادیم..... ۲۱
- ۲۳-۹- اکسیدهای و انادیم..... ۲۳
- ۲۴- فصل دوم- تجربی..... ۲۴
- ۲۵-۱- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده..... ۲۵
- ۲۵-۱-۱-۲- مواد مورد استفاده..... ۲۵
- ۲۵-۲-۱-۲- دستگاه‌های مورد استفاده..... ۲۵
- ۲۶-۲- تهیه لیگاندهای باز شیف..... ۲۶
- ۲۶-۱-۲-۲- تهیه لیگاند(۳-متوکسی-۲-هیدروکسی بنزیل-۲-فوریل متیل) ایمین (MeosalFu)..... ۲۶
- ۲۶-۲-۲-۲- تهیه لیگاند(۵-برمو-۲-هیدروکسی بنزیل-۲-فوریل متیل) ایمین (BrsalFu)..... ۲۶
- ۲۶-۲-۲-۳- تهیه کمپلکس بیس((۳-متوکسی-۲-هیدروکسی بنزیل-۲-فوریل متیل) ایمین) و انادیل
 $(VO(MeosalFu)_2)$ ۲۶
- ۲۶-۲-۲-۴- تهیه کمپلکس بیس((۳-متوکسی-۲-هیدروکسی بنزیل-۲-فوریل متیل) ایمین) نیکل
 $Ni(MeosalFu)_2$ ۲۷
- ۲۶-۲-۲-۵- تهیه کمپلکس بیس ((۳-متوکسی-۲-هیدروکسی بنزیل-۲-فوریل متیل) ایمین) مس
 $(Cu(MeosalFu)_2)$ ۲۷
- ۲۶-۲-۲-۶- تهیه کمپلکس بیس((۵-برمو-۲-هیدروکسی بنزیل-۲-فوریل متیل) ایمین) و انادیل
 $(VO(BrsalFu)_2)$ ۲۸
- ۲۸-۳- واکنش‌های کاتالیزوری اپوکسیداسیون سیکلواکتن با استفاده از کمپلکس $(VO(MeosalFu)_2)$ ۲۸
- ۲۸-۱-۳-۲- بررسی اثر حلال..... ۲۸
- ۲۹-۲-۳-۲- بررسی اثر نسبت آلکن به اکسیدکننده..... ۲۹
- ۲۹-۳-۳-۲- بررسی اثر اکسیدکننده..... ۲۹

۲۹ بررسی اثر مقدار کاتالیزور
۳۰ واکنش‌های کاتالیزوری اپوکسیداسیون سیکلواکتن با استفاده از کمپلکس $(VO(BrsalFu)_2)$
۳۰ بررسی اثر حلال
۳۰ بررسی اثر نسبت آلکن به اکسیدکننده
۳۰ بررسی اثر اکسیدکننده
۳۰ بررسی اثر مقدار کاتالیزور
۳۱ فصل سوم- بحث و نتیجه گیری
۳۲ ۱-۳- مقدمه
۳۳ ۲-۳- تهیه لیگاندهای بازشیف
۳۳ ۱-۲-۳- تهیه لیگاندهای بازشیف (۳-متوکسی-۲- هیدروکسی بنزیل-۲-فوریل متیل) ایمین $(MeosalFu)$ و (۵-برمو-۲- هیدروکسی بنزیل-۲-فوریل متیل) ایمین $(BrsalFu)$
۳۳ ۲-۲-۳- شناسایی لیگاندهای بازشیف $(MeosalFu)$ و $(BrsalFu)$
۳۳ ۱-۲-۲-۳- بررسی طیف FT-IR لیگاندهای $(MeosalFu)$ و $(BrsalFu)$
۳۶ ۲-۲-۲-۳- بررسی طیف 1H NMR لیگاندهای $(MeosalFu)$ و $(BrsalFu)$
۴۰ ۳-۲-۲-۳- آنالیز عنصری (CHN) مربوط به لیگاند $(MeosalFu)$
۴۰ ۴-۲-۲-۳- طیف UV لیگاندهای بازشیف $(MeosalFu)$ و $(BrsalFu)$
۴۲ ۳-۲-۳- تهیه کمپلکس‌های وانادیل $(VO(MeosalFu)_2)$ و $(VO(BrsalFu)_2)$
۴۴ ۴-۲-۳- شناسایی کمپلکس‌های وانادیل $(VO(MeosalFu)_2)$ و $(VO(BrsalFu)_2)$
۴۴ ۱-۴-۲-۳- طیف‌سنجی FT-IR برای کمپلکس‌های وانادیل $(VO(MeosalFu)_2)$ و $(VO(BrsalFu)_2)$
۴۴ $(VO(BrsalFu)_2)$
۴۷ ۲-۴-۲-۳- آنالیز عنصری (CHN) برای کمپلکس‌های وانادیل $(VO(MeosalFu)_2)$ و $(VO(BrsalFu)_2)$
۴۷ $(VO(BrsalFu)_2)$
۴۷ ۳-۴-۲-۳- طیف‌سنجی UV-vis برای کمپلکس‌های وانادیل $(VO(MeosalFu)_2)$ و $(VO(BrsalFu)_2)$
۴۷ $(VO(BrsalFu)_2)$
۴۹ ۵-۲-۳- تهیه کمپلکس‌های بازشیف $(Cu(MeosalFu)_2)$ و $(Ni(MeosalFu)_2)$
۴۹ ۱-۵-۲-۳- تهیه کمپلکس $(Cu(MeosalFu)_2)$
۴۹ ۲-۵-۲-۳- شناسایی کمپلکس $(Cu(MeosalFu)_2)$

۴۹	FT-IR طیف‌سنجی
۵۱	آنالیز عنصری (CHN)
۵۱	UV-vis طیف
۵۲	تهیه کمپلکس (Ni(MeosalFu) ₂)
۵۲	شناسایی کمپلکس (Ni(MeosalFu) ₂)
۵۲	FT-IR طیف‌سنجی
۵۴	آنالیز عنصری (CHN)
۴۵	UV-vis طیف‌سنجی
۵۵	آنالیز پراش پرتو- X
۵۵	آنالیز پراش پرتو- X کمپلکس (VO(MeosalFu) ₂)
۸۵	آنالیز پراش پرتو- X کمپلکس (VO(BrsalFu) ₂)
۲۶	آنالیز پراش پرتو- X کمپلکس (Cu(MeosalFu) ₂)
۵۶	آنالیز پراش پرتو- X کمپلکس (Ni(MeosalFu) ₂)
۳-۳	بررسی واکنش‌های کاتالیزوری اپوکسیداسیون سیکلواکتن با استفاده از کمپلکس وانادیل
۶۸	(VO(BrsalFu) ₂) و (VO(MeosalFu) ₂)
۶۸	بررسی اثر حلال
۷۰	بررسی اثر اکسیدکننده
۷۲	بررسی نسبت آلکن به اکسیدکننده
۷۹	بررسی اثر مقدار کاتالیزور
۴-۳	جنبه‌های مکانیسمی اپوکسیداسیون آلکن‌ها توسط کمپلکس‌های وانادیم (VO(MeosalFu) ₂) و
۸۶	(VO(BrsalFu) ₂)
۹۰	نانو ذرات وانادیم پنتوکساید
۹۳	منابع و مراجع

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): واکنش تشکیل بازهای شیف	۲
شکل (۲-۱): مکانیسم واکنش بین یک گروه کربونیل با آمین نوع اول و تشکیل باز شیف	۲
شکل (۳-۱): ساختار چند نمونه از لیگاندهای بازشیف	۳
شکل (۴-۱): نامگذاری تعدادی از ترکیبات بازشیف چهار دندانه	۵
شکل (۵-۱): ساختار لیگاند و کمپلکس شیف باز تک دندانه	۶
شکل (۶-۱): لیگاند باز-شیف دو دندانه	۶
شکل (۷-۱): دو نمونه از لیگاندهای بازشیف سه‌دندانه	۷
شکل (۸-۱): باز شیف استیل استون اتیلن دی‌ایمین	۷
شکل (۹-۱): بازهای شیف چهار دندانه	۸
شکل (۱۰-۱): نمونه‌ای از لیگاند باز شیف پنج دندانه	۸
شکل (۱۱-۱): نمونه‌ای از لیگاند باز شیف پنج و شش دندانه	۹
شکل (۱۲-۱): ساختار یک شیف باز هفت دندانه‌ای	۹
شکل (۱۳-۱): بازهای شیف ماکروسیکلیک	۱۰
شکل (۱۴-۱): سنتز لیگاند باز شیف از دی‌کتون و دی‌آمین	۱۱
شکل (۱۵-۱): مثالی از تهیه کمپلکس باز شیف به‌روش مک‌کارتی	۳۱
شکل (۱۶-۱): مثالی از تهیه کمپلکس باز شیف به‌روش تمپلت	۱۳
شکل (۱۷-۱): ساختار تعدادی از کمپلکس‌های شیف باز وانادیم	۱۷
شکل (۱۸-۱): تهیه اپوکسیدها	۱۹
شکل (۱۹-۱): نمونه‌هایی از واکنش‌های کاتالیز شده به وسیله کمپلکس‌های اکسو وانادیم	۲۰
شکل (۲۰-۱): اپوکسایش الکل بوسیله $VO(acac)_2$ با TBHP یا m-CPBA	۲۱
شکل (۲۱-۱): کمپلکس پنج دندانه سنتز شده	۲۱
شکل (۲۲-۱): اکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزورهای سنتز شده	۲۲
شکل (۲۳-۱): ساختار کمپلکس $VO(\gamma\text{-pga})$	۲۲

- شکل (۱-۲۴): ساختار کمپلکس وانادیل ۳۳
- شکل (۳-۱): روش تهیه لیگاند (MeosalFu) ۳۳
- شکل (۳-۲): روش تهیه لیگاند (BrsalFu) ۳۳
- شکل (۳-۳): طیف FT-IR مربوط به لیگاند (MeosalFu) ۳۴
- شکل (۳-۴): طیف FT-IR مربوط به لیگاند (BrsalFu) ۳۵
- شکل (۳-۵): انواع هیدروژن‌های موجود در ترکیب لیگاند (MeosalFu) ۳۶
- شکل (۳-۶): انواع هیدروژن‌های موجود در ترکیب لیگاند (BrsalFu) ۳۶
- شکل (۳-۷): طیف NMR مربوط به لیگاند (MeosalFu) ۳۸
- شکل (۳-۸): طیف NMR مربوط به لیگاند (BrsalFu) ۳۹
- شکل (۳-۹): نمودار UV لیگاند (MeosalFu) ۴۱
- شکل (۳-۱۰): طیف UV مربوط به لیگاند (BrsalFu) ۴۱
- شکل (۳-۱۱): تهیه کمپلکس وانادیل $(VO(MeosalFu)_2)$ ۴۲
- شکل (۳-۱۲): کمپلکس وانادیل $(VO(BrsalFu)_2)$ ۴۳
- شکل (۳-۱۳): طیف FT-IR مربوط به کمپلکس وانادیل $(VO(MeosalFu)_2)$ ۴۵
- شکل (۳-۱۴): طیف FT-IR مربوط به کمپلکس وانادیل $(VO(BrsalFu)_2)$ ۴۶
- شکل (۳-۱۵): طیف UV مربوط به کمپلکس وانادیل $(VO(MeosalFu)_2)$ ۴۸
- شکل (۳-۱۶): طیف UV مربوط به کمپلکس وانادیل $(VO(BrsalFu)_2)$ ۴۸
- شکل (۳-۱۷): تهیه کمپلکس $(Cu(MeosalFu)_2)$ ۴۹
- شکل (۳-۱۸): طیف FT-IR مربوط به کمپلکس $(Cu(MeosalFu)_2)$ ۵۰
- شکل (۳-۱۹): طیف UV مربوط به کمپلکس $(Cu(MeosalFu)_2)$ ۵۱
- شکل (۳-۲۰): تهیه کمپلکس $(Ni(MeosalFu)_2)$ ۵۲
- شکل (۳-۲۱): طیف FT-IR مربوط به کمپلکس $(Ni(MeosalFu)_2)$ ۵۳
- شکل (۳-۲۲): طیف UV مربوط به کمپلکس $(Ni(MeosalFu)_2)$ ۵۴
- شکل (۳-۲۳): ساختار بلوری $(VO(MeosalF)_2)$ ۵۵
- شکل (۳-۲۴): ساختار بلوری $(VO(BrsalFu)_2)$ ۶۱
- شکل (۳-۲۵): ساختار بلوری انباشته مولکولی $(VO(BrsalFu)_2)$ ۶۲

- شکل (۳-۲۶): ساختار بلوری $(\text{Cu}(\text{MeosalFu})_2)$ ۶۳
- شکل (۳-۲۷): ساختار بلوری $(\text{Ni}(\text{MeosalFu})_2)$ ۶۵
- شکل (۳-۲۸): نمودار بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسیداسیون سیکلواکتن در حضور اکسید کننده TBHP و کاتالیزور $(\text{VO}(\text{MeosalFu})_2)$ در حلال‌های مختلف ۶۹
- شکل (۳-۲۹): نمودار بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسیداسیون سیکلواکتن در حضور اکسید کننده TBHP و کاتالیزور $(\text{VO}(\text{BrsalFu})_2)$ در حلال‌های مختلف ۷۰
- شکل (۳-۳۰): تغییرات درصد تبدیل (به اپوکسید) نسبت به زمان در واکنش کاتالیزوری اپوکسیداسیون سیکلواکتن در حلال کلروفرم در مجاورت اکسیدکننده TBHP و کاتالیزور $(\text{VO}(\text{MeosalFu})_2)$ ۷۲
- شکل (۳-۳۱): تغییرات درصد تبدیل (به اپوکسید) نسبت به زمان در واکنش کاتالیزوری اپوکسیداسیون سیکلواکتن در حلال کلروفرم در مجاورت اکسیدکننده TBHP و کاتالیزور $(\text{VO}(\text{BrsalFu})_2)$ ۷۸
- شکل (۳-۳۲): تغییرات درصد تبدیل (به اپوکسید) نسبت به زمان در نسبت‌های ۰/۰۱ گرم، ۰/۰۰۷۹ گرم، ۰/۰۰۵۲ گرم از کاتالیزور $(\text{VO}(\text{MeosalFu})_2)$ در اپوکسیداسیون سیکلواکتن در مجاورت اکسیدکننده TBHP و حلال کلروفرم ۷۹
- شکل (۳-۳۳): تغییرات درصد تبدیل (به اپوکسید) نسبت به زمان در نسبت‌های ۰/۰۰۹۳ گرم، ۰/۰۱۲۴ گرم، ۰/۰۰۶۲ گرم از کاتالیزور $(\text{VO}(\text{BrsalFu})_2)$ در اپوکسیداسیون سیکلواکتن در مجاورت اکسیدکننده TBHP و حلال کلروفرم ۸۳
- شکل (۳-۳۴): روش‌های پیشنهادی برای اپوکسیداسیون ۸۶
- شکل (۳-۳۵): مکانیسم کلی اپوکسیداسیون الکن‌ها توسط کمپلکس‌های وانادیم ۸۷
- شکل (۳-۳۶): تیتراسیون کمپلکس وانادیل $(\text{VO}(\text{BrsalFu})_2)$ ۸۸
- شکل (۳-۳۷): تیتراسیون کمپلکس وانادیل $(\text{VO}(\text{MeosalFu})_2)$ ۸۸
- شکل (۳-۳۸): مقایسه کمپلکس $(\text{VO}(\text{BrsalFu})_2)$ با ایمیدازول و بدون آن ۸۹
- شکل (۳-۳۹): مقایسه کمپلکس $(\text{VO}(\text{MeosalFu})_2)$ با ایمیدازول و بدون آن ۸۹
- شکل (۳-۴۰): مقایسه طیف XRD کمپلکس $(\text{VO}(\text{MeosalFu})_2)$ و طیف XRD، V_2O_5 ۹۰
- شکل (۳-۴۱): مقایسه طیف XRD کاتالیزور $(\text{VO}(\text{BrsalFu})_2)$ و طیف XRD، V_2O_5 ۹۱
- شکل (۳-۴۲): معادله شرر ۹۱
- شکل (۳-۴۳): محاسبه میانگین اندازه ذرات برای کمپلکس $(\text{VO}(\text{BrsalFu})_2)$ ۹۲
- شکل (۳-۴۴): محاسبه میانگین اندازه ذرات برای کمپلکس $(\text{VO}(\text{MeosalFu})_2)$ ۹۲

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴۰	جدول (۱-۳): نتایج حاصل از آنالیز عنصری (CHN) برای لیگاند (MeosalFu).....
۴۷	جدول (۲-۳): نتایج حاصل از آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس وانادیل.....
۵۱	جدول (۳-۳): نتایج حاصل از آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس $(\text{Cu}(\text{MeosalFu})_2)$
۵۴	جدول (۴-۳): نتایج حاصل از آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس $(\text{Ni}(\text{MeosalFu})_2)$
۵۵	جدول (۵-۳): کمیت‌های بلورنگاری مربوط به $(\text{VO}(\text{MeosalFu})_2)$
۵۶	جدول (۶-۳): کمیت‌های بلورنگاری مربوط به طول پیوند.....
۵۷	جدول (۷-۳): کمیت‌های بلورنگاری مربوط به زوایای پیوندی.....
۵۸	جدول (۸-۳): کمیت‌های بلورنگاری مربوط به $(\text{VO}(\text{BrsalFu})_2)$
۵۹	جدول (۹-۳): کمیت‌های بلورنگاری مربوط به طول پیوند.....
۶۰	جدول (۱۰-۳): کمیت‌های بلورنگاری مربوط به زوایای پیوندی.....
۶۲	جدول (۱۱-۳): کمیت‌های بلورنگاری مربوط به $(\text{Cu}(\text{MeosalFu})_2)$
۶۳	جدول (۱۲-۳): کمیت‌های بلورنگاری مربوط به طول پیوند.....
۶۴	جدول (۱۳-۳): کمیت‌های بلورنگاری مربوط به زوایای پیوندی.....
۶۵	جدول (۱۴-۳): کمیت‌های بلورنگاری مربوط به $(\text{Ni}(\text{MeosalFu})_2)$
۶۶	جدول (۱۵-۳): کمیت‌های بلورنگاری مربوط به طول پیوند.....
۶۷	جدول (۱۶-۳): کمیت‌های بلورنگاری مربوط به زوایای پیوندی.....
۶۸	جدول (۱۷-۳): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(\text{VO}(\text{MeosalFu})_2)$ در حضور اکسیدکننده TBHP و در حلال‌های مختلف.....
۶۹	جدول (۱۸-۳): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(\text{VO}(\text{BrsalFu})_2)$ در حضور اکسیدکننده TBHP و در حلال‌های مختلف.....

جدول (۳-۱۹): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(MeosalFu)_2)$ در حضور اکسیدکننده TBHP و درحلال‌های مختلف.....	۷۱
جدول (۳-۲۰): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(BrsalFu)_2)$ در حضور اکسیدکننده TBHP و درحلال‌های مختلف.....	۷۱
جدول (۳-۲۱): اپوکسیداسیون کاتالیزوری سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(MeosalFu)_2)$ در نسبت ۱:۳ سیکلواکتن به اکسید کننده.....	۷۳
جدول (۳-۲۲): اپوکسیداسیون کاتالیزوری سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(MeosalFu)_2)$ در نسبت ۱:۴ سیکلواکتن به اکسید کننده.....	۷۴
جدول (۳-۲۳): اپوکسیداسیون کاتالیزوری سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(MeosalFu)_2)$ در نسبت ۱:۲ سیکلواکتن به اکسید کننده.....	۷۵
جدول (۳-۲۴): اپوکسیداسیون کاتالیزوری سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(BrsalFu)_2)$ در نسبت ۱:۴ سیکلواکتن به اکسید کننده.....	۷۶
جدول (۳-۲۵): اپوکسیداسیون کاتالیزوری سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(BrsalFu)_2)$ در نسبت ۱:۳ سیکلواکتن به اکسید کننده.....	۷۷
جدول (۳-۲۶): اپوکسیداسیون کاتالیزوری سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(BrsalFu)_2)$ در نسبت ۱:۲ سیکلواکتن به اکسید کننده.....	۷۸
جدول (۳-۲۷): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(MeosalFu)_2)$ در حضور ۰/۰۷۹ گرم از کاتالیزور.....	۸۰
جدول (۳-۲۸): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(MeosalFu)_2)$ در حضور ۰/۰۵۲ گرم از کاتالیزور.....	۸۱
جدول (۳-۲۹): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(MeosalFu)_2)$ در حضور ۰/۰۱ گرم از کاتالیزور.....	۸۲
جدول (۳-۳۰): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(BrsalFu)_2)$ در حضور ۰/۰۰۹۳ گرم از کاتالیزور.....	۸۳
جدول (۳-۳۱): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(BrsalFu)_2)$ در حضور ۰/۰۰۶۲ گرم از کاتالیزور.....	۸۴
جدول (۳-۳۲): اپوکسیداسیون سیکلواکتن توسط کاتالیزور $(VO(BrsalFu)_2)$ در حضور ۰/۰۱۲۴ گرم از کاتالیزور.....	۸۵

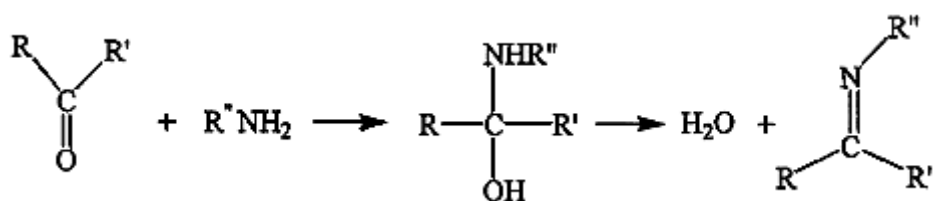
فصل اول

مقدمه

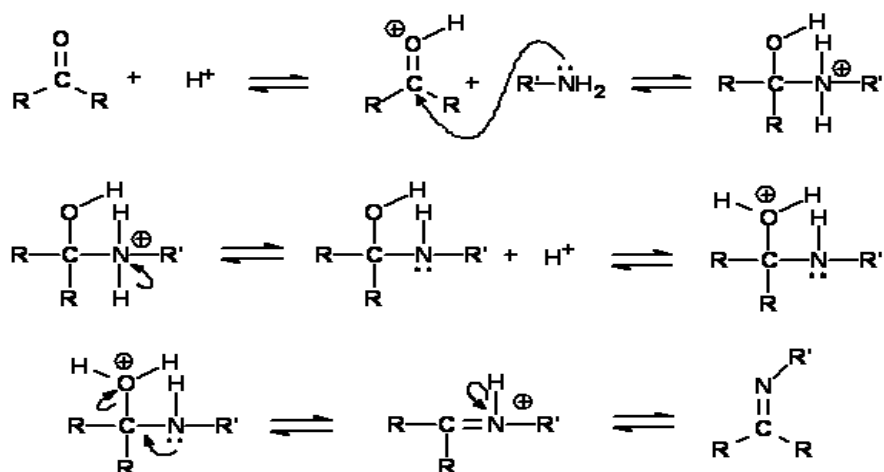
۱-۱- بازهای شیف

۱-۱-۱- معرفی بازهای شیف

در سال ۱۸۶۴، تراکم آمین های 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 نام برده می شوند [۱]. بازهای شیف ترکیباتی هستند که به وسیله واکنش تراکمی بین گروه کربونیل و آمین نوع اول تشکیل می شوند و فرمول عمومی باز شیفها به صورت $RR'C=N R''$ هستند که گروه R'' آلکیل یا آریل است که سبب پایداری باز شیف به عنوان یک ایمین می شود [۲].



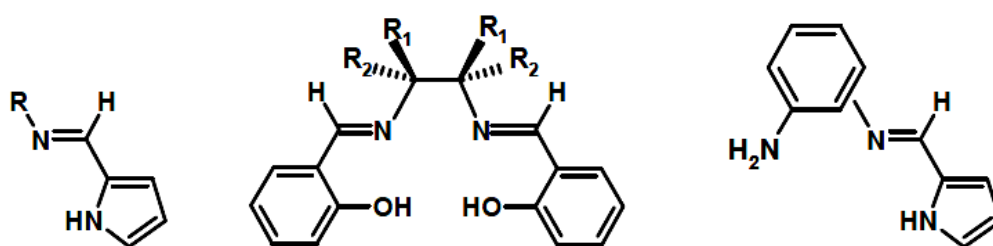
شکل ۱-۱: واکنش تشکیل بازهای شیف



شکل ۱-۲: مکانیسم واکنش بین یک گروه کربونیل با آمین نوع اول و تشکیل باز شیف [۲]

^۱ Hugo Schiff^۲ Azomethine

بازهای شیف که شامل استخلاف آریل هستند اساساً پایدارترند و حلالیت آنها بیشتر است و آسانتر تهیه می‌شود، درحالی که ترکیبات شامل استخلافات آلکیل نسبتاً ناپایدارند. بازهای شیف بدست آمده از آلدهیدهای آلیفاتیک ناپایدارند [۲]. بازهای شیف ناشی از آلدهیدهای آروماتیک به دلیل داشتن سیستم مزدوج مؤثر پایدارترند. به طور کلی آلدهیدها سریعتر از کتون‌ها در واکنش‌های تراکم شرکت می‌کنند، چون تشکیل بازهای شیف از آلدهیدها به عنوان مرکز واکنش، ممانعت فضایی کمتری نسبت به کتون‌ها دارد. به‌علاوه کربن اضافی در کتون دانسیته الکترونی را به کربن آزومتین می‌دهد و بنابراین کتون خاصیت الکترون دوستی کمتری در مقایسه با آلدهید دارد [۳]. چند نمونه از لیگاندهای بازشیف در شکل ۱-۳ آورده شده است.

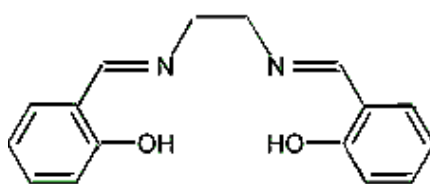


شکل ۱-۳: ساختار چند نمونه از لیگاندهای بازشیف

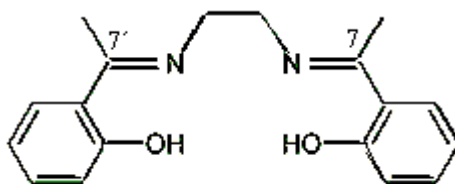
گروه آزومتین ($C=N$)، از نظر ساختار و خواص مابین دو گروه $C=O$ و $C=C$ قرار دارد. همه این گروه‌ها دو الکترون در اوربیتال π خود دارند و این الکترون‌ها مسئول برخی از خصوصیات ویژه‌ی ترکیبات دارای این گروه‌ها هستند. وجود جفت الکترون روی اتم نیتروژن و خصوصیات الکترون دهنده‌ی پیوند دوگانه ترکیبات شامل گروه آزومتین می‌تواند باعث خصوصیات بازی این ترکیبات شود، که این با پذیرفتن پروتون از اسید لوری_برونشند و تشکیل کاتیون مزدوج و یا با گرایش برای تشکیل ساختار پیوند هیدروژنی با یک ترکیب شامل هیدروژن که به صورت مستقیم به اتم نیتروژن یا اکسیژن متصل شده، نشان داده می‌شود، و همچنین با دادن این جفت الکترون به اتم فلز در تشکیل ترکیبات کوئوردینانس می‌تواند به عنوان باز لوویس عمل کند [۴،۵].

۱-۱-۲- نام‌گذاری ترکیبات بازهای شیف

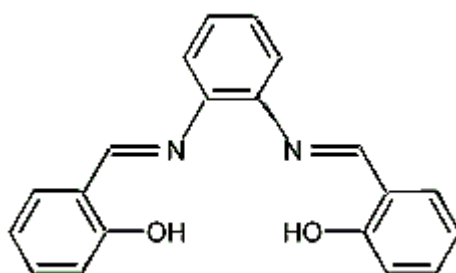
برای نام‌گذاری این ترکیبات، از نام اختصاری استفاده می‌کنند و این نام از مواد اولیه‌ی کربونیل‌دار یا آمینی گرفته می‌شود که در ابتدا نام پیش ماده‌ی کربونیل‌دار و سپس نام آمین استفاده شده ذکر می‌شود. ترکیبات بازشیف معمولاً با نام مخفف خود نیز خوانده می‌شوند، که این مخفف کردن ترکیبی از پیش درآمد نام کتون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



N, N'-bis(salicylidene) ethylenediimine, (Salen)



N, N'-bis(2-hydroxyacetophenone) ethylenediimine, (7,7'-Me₂Salen)



N,N'-bis(salicylidene) 1,2-phenylenediimine, (Salophen)