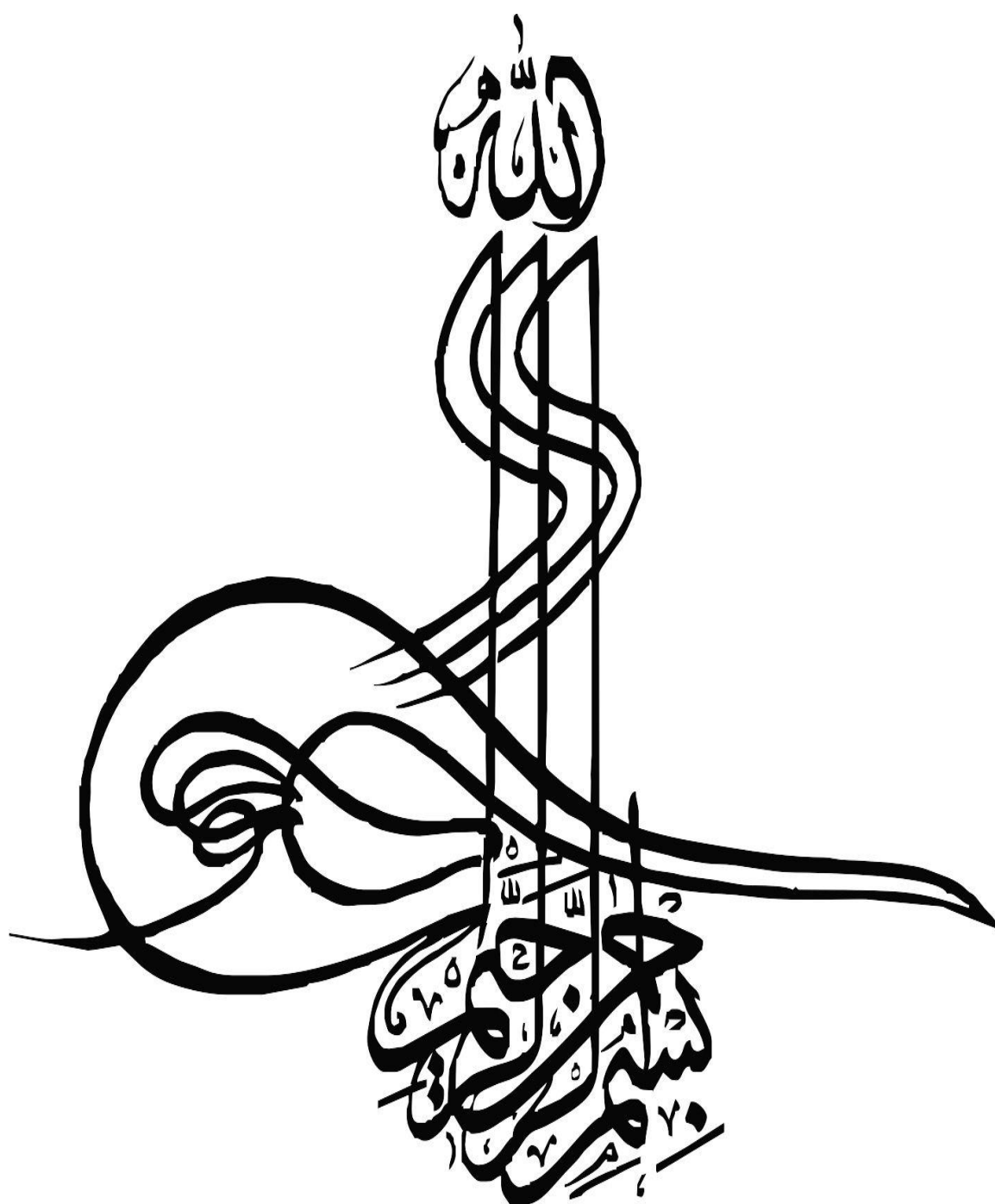






دانشکده: شیمی

تهیه و شناسایی کمپلکس وانادیم و مولیبدن حاوی کیلیت دهنده تیوسمی کاربازید و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن در اپوکسایش آلکن ها

دانشجو: رقیه عیسی پور گتابی

اساتید راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

دکتر بهرام بهرامیان

استاد مشاور:

دکتر اسماعیل سلیمانی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

الهی...

مرا مدد کن تا دانش اندک من

نه نردبانی باشد برای فزونی تکبر و غرور

نه حلقه ای برای اسارت

ونه دست مایه ای برای تجارت

بلکه گامی باشد برای تجلیل از تو و متعالی

ساختن خود و دیگران

آمین...

تقدیم با بوسه بردستان پدرم:

که با دستهای زحمتکش و گرمی نگاهش، حامی سرسخت چون کوه برایم هست و هر آنچه هستم از دعای خیر اوست.

تقدیم به مادر عزیزم:

الهی عشق و محبت که در لحظه لحظه زندگیم همراه و همرازم هست و هر آنچه دارم از اوست. مادرم، آنکه آفتاب مهرش در آستانه قلبم، همچنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد.



تقدیم به برادران عزیزم:

که همواره در طول تحصیل، متحمل زحماتم بودند و تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات و وجودشان مایه دلگرمی من می باشد و خاطرات خوب زندگی ام را تداعی می بخشند و همواره مرا لبریز عشق خود کردند.

تقدیم به برادرزاده های نازنینم:

آرین و امین که در کنارشان بهترین و زیباترین روزهای زندگی را تجربه می کنم و خالق شیرین ترین لحظه های زندگی ام هستند.

تقدیم به پیوندگان طریق معرفت:

آنانکه در طلب علم، جز رضای دوست نجویند و جز راه او نپویند.

سپاس و قدردانی

ستایشگر معلمی هستم که اندیشیدن را به من آموخت و نه اندیشه ها را. خدا را سپاس می گویم که به من فرصت داد تا در این مسیر مقدس گام بگذارم و در این راه، اساتید بزرگواری چون **جناب آقای دکتر مهدی میرزایی و جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان** را راهنمای مسیرم قرار داد که نعمتی بزرگ بودند و همراهی ایشان اگر نبود نمی توانستم قدم از قدم بردارم. نتیجه این لطف خداوند را با افتخار تقدیم به این دو عزیز می کنم که ناچیز است و گویای آن نیست که چقدر شاگردی ایشان را افتخار خود می دانم. همچنین از استاد مشاور بسیار بزرگوارم **جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی**

بخاطر تمام لطف‌ها، محبت‌ها و کمک‌های بی دریغ ایشان بسیار سپاسگزارم. بر خود لازم می‌دانم از تمامی اساتید بزرگوار که در طول تحصیل مرا در کسب علم و معرفت و فضائل اخلاقی یاری نموده‌اند، تقدیر و تشکر نمایم.

همچنین از جناب آقای دکتر کمال الدین که همیشه با روی گشاده پاسخگوی سوالات بنده بودند واز هیچ کمکی دریغ نکردند و از زحمات بی دریغ جناب آقای دکتر مصطفی زارعی که مرا در انجام این پایان نامه یاری نمودند نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

در پایان از تمامی دوستان خوب و عزیزم که در انجام این پایان نامه به بنده کمک کردند بسیار سپاسگزارم.

بماند سالها این نظم و ترتیب زما هر ذره خاک افتاده جایی
غرض نقشی است کز ما باز ماند که هستی را نمی بینم بقایی

چکیده

در این تحقیق، سیستم های کاتالیزگری بازشیف وانادیم دی هیدرو استیک اسید تیوسمی کاربازون $[VO(dhatsc)]_n$ و مولیبدن دی هیدرو استیک اسید تیوسمی کاربازون $[MoO_2(dhatsc)]_n$ تهیه و فعالیت کاتالیزگری آن ها بررسی شد. بر این اساس ابتدا ترکیبات بازشیف وانادیم و مولیبدن تهیه و به وسیله تکنیک های اسپکتروسکوپی شناسایی شدند. این سیستم ها در اپوکسایش آلکن ها در نقش کاتالیزگر به کار گرفته شدند. در این بررسی اثر حلال و نوع اکسنده و پارامتر های دیگر در اپوکسایش سیکلو اکتن ارزیابی شد و برای این کاتالیزگر، مناسب ترین حلال کلروفرم و مناسب ترین اکسنده

ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) بدست آمد. اپوکسایش سایر آلکن ها با این کاتالیزرها با اکسنده ی TBHP و حلال کلروفرم بررسی شد و داده ها نشان از کارایی بالای این کاتالیزرها در اپوکسایش آلکن ها دارد.

کلمات کلیدی: دی هیدرو استیک اسید تیوسمی کاربازون، کمپلکس اکسو وانادیم، کمپلکس اکسو-مولیبدن، اپوکسایش آلکن، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید.

مقالات مستخرج از این پایان نامه که در همایش ها ارائه شده است:

(۱) چهاردهمین کنفرانس شیمی معدنی ایران – دانشگاه شریف، شهریور ۱۳۹۱

Synthesis, Characterization and Catalytic Application of Schiff-base Tri-dentate (N, O, S) Vanadium Complex

۲) نوزدهمین سمینار شیمی آلی ایران – دانشگاه ولیعصر رفسنجان، شهریور ۱۳۹۱

Catalytic Epoxidation of Alkenes with Schiff Base tri-dentate (N, O, S) Molybdenum Complex

فهرست مطالب

عنوان

فصل اول: مقدمه

۱-۱- مقدمه ای بر بازشیف	۲
۱-۱-۱- خواص عملکردی کمپلکس های بازشیف	۲
۲-۱- تعریف کاتالیزگر	۳
۱-۲-۱- ویژگی های کاتالیزگر	۳
۲-۲-۱- شیوه کارکرد کاتالیزگرها	۴
۳-۲-۱- انواع کاتالیزگرها	۴
۱-۳-۲-۱- کاتالیزگر اسید و باز	۴

- ۵-۲-۳-۲-۱ کاتالیزگر آنزیمی
- ۶-۳-۳-۲-۱ کاتالیزگر همگن
- ۶-۴-۳-۲-۱ کاتالیزگر ناهمگن
- ۷-۳-۱ اپوکسایش
- ۷-۱-۳-۱ اپوکسیدها
- ۱۱-۲-۳-۱ مکانیزم انتقال اکسیژن در اپوکسایش کاتالیز شده ی فلزی با آلکیل هیدروپراکسیدها
- ۱۳-۴-۱ اپوکسیداسیون آلکن ها بوسیله کاتالیزگرهای حاوی وانادیم (IV)
- ۲۰-۵-۱ اپوکسیداسیون آلکن ها توسط کاتالیزگرهای حاوی مولیبدن
- ۲۲-۶-۱ کاربرد اپوکسیدها

فصل دوم: تجربی

- ۲۶-۲ بررسی اپوکسایش آلکن ها به وسیله سیستم کاتالیزوری همگن مولیبدن و وانادیوم
- ۲۶-۱-۲ مواد و معرف های مورد استفاده
- ۲۷-۲-۲ دستگاه های مورد استفاده
- ۲۷-۱-۲-۲ دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)
- ۲۷-۲-۲-۲ دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)
- ۲۷-۳-۲-۲ آنالیز عنصری
- ۲۸-۳-۲ تهیه مواد اولیه و کاتالیزگرهای $[VO(dhatsc)]_n$ و $[MoO_2(dhatsc)]_n$
- ۲۸-۱-۳-۲ واکنش تهیه لیگاند دی هیدرو استیک اسید تیوسمی کاربازون
- ۲۸-۲-۳-۲ تهیه کاتالیزگر همگن $[MoO_2(dhatsc)]_n$
- ۲۹-۳-۳-۲ تهیه کاتالیزگر همگن $[VO(dhatsc)]_n$
- ۲۹-۴-۳-۲ تهیه اوره هیدروژن پراکسید
- ۳۰-۴-۲ اپوکسایش آلکن ها با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) با کاتالیزگر همگن مولیبدن
- ۳۰-۱-۴-۲ بررسی و گزینش حلال مناسب
- ۳۰-۲-۴-۲ بررسی و گزینش اکسنده مناسب
- ۳۱-۳-۴-۲ بررسی مقدار بهینه کاتالیزگر
- ۳۱-۴-۴-۲ بررسی مقدار بهینه اکسنده
- ۳۱-۵-۴-۲ بررسی اثر زمان

۳۱.....	۶-۴-۲- بررسی اثر دما.....
۳۲.....	۷-۴-۲- بررسی اثر مقدار حلال.....
۳۲.....	۸-۴-۲- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزگر همگن مولیبدن.....
۳۳.....	۵-۲- اپوکسایش آلکن ها با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) با کاتالیزگر همگن وانادیم.....
۳۳.....	۱-۵-۲- بررسی و گزینش حلال مناسب.....
۳۳.....	۲-۵-۲- بررسی و گزینش اکسنده مناسب.....
۳۴.....	۳-۵-۲- بهینه کردن مقدار کاتالیزگر.....
۳۴.....	۴-۵-۲- بررسی مقدار بهینه اکسنده.....
۳۴.....	۵-۵-۲- بررسی اثر زمان.....
۳۴.....	۶-۵-۲- بررسی اثر دما.....
۳۵.....	۶-۵-۲- بررسی اثر مقدار حلال.....
۳۵.....	۷-۵-۲- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزگر همگن وانادیم.....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳۷.....	۳- بررسی نتایج.....
۳۷.....	۱-۳- تهیه کاتالیزگر همگن مولیبدن.....
۴۴.....	۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس همگن مولیبدن.....
۴۴.....	۱-۲-۳- بررسی اثر حلال.....
۴۶.....	۲-۲-۳- بررسی اثر اکسنده.....
۴۷.....	۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر.....
۴۹.....	۴-۲-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده.....
۵۰.....	۵-۲-۳- بررسی اثر زمان.....
۵۲.....	۶-۲-۳- بررسی اثر دما.....
۵۳.....	۷-۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال.....
۵۴.....	۸-۲-۳- شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۵۴.....	۹-۲-۳- اپوکسایش آلکن های مختلف بوسیله ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر همگن مولیبدن.....
۵۶.....	۱۰-۲-۳- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر مولیبدن.....
۵۷.....	۳-۳- تهیه کاتالیزگر همگن [VO (dhatc)]n.....

۶۱	۴-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس [VO (dhatc)]n
۶۱	۴-۳-۱- اثر حلال
۶۳	۴-۳-۲- اثر اکسنده
۶۴	۴-۳-۳- اثر مقدار کاتالیزگر
۶۶	۴-۳-۴- اثر مقدار اکسنده
۶۷	۴-۳-۵- اثر زمان
۶۹	۴-۳-۶- اثر دما
۷۰	۴-۳-۷- اثر مقدار حلال
۷۰	۴-۳-۸- شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلو اکتن
۷۰	۴-۳-۹- اپوکسایش آلکن های مختلف با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید بوسیله کاتالیزگر همگن وانادیم
۷۲	۴-۳-۱۰- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر وانادیم
۷۳	۳-۵- نتیجه گیری
۷۳	۳-۶- آینده نگری

فهرست شکل ها

فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱- مکانیسم تشکیل پیوند ایمین از واکنش هسته دوستی افزایشی بین آمین نوع اول و کربونیل
۳	۱-۲- تاثیر کاتالیزور بر روی انرژی فعال سازی واکنش
۵	۱-۳- مکانیسم عملکرد کاتالیزگر آنزیمی
۷	۱-۴- فرایند اپوکسیداسیون اولفین ها به وسیله آلکیل هیدروژن پراکسید
۹	۱-۵- مکانیسم واکنش
۱۰	۱-۶- آرایش سیس کمپلکس های دی اکسو مولیبدن
۱۰	۱-۷- ساختار کمپلکس فعال فلز مولیبدن-RO ₂ H
۱۱	۱-۸- مکانیسم شلدون در اپوکسایش آلکن ها

- ۹-۱- مکانیسم شارپلس با کاتالیزور حاوی مولیبدن در اپوکسایش اتیلن..... ۱۲
- ۱۰-۱- مکانیسم شارپلس با کاتالیزور حاوی مولیبدن در اپوکسایش اتیلن..... ۱۲
- ۱۱-۱- مکانیسم شارپلس با کاتالیزور حاوی وانادیم در اپوکسیداسیون اتیلن..... ۱۲
- ۱۲-۱- تشکیل کمپلکس دو هسته ایی وانادیم اکسو با لیگاند بازشیف چهار دندانه..... ۱۴
- ۱۳-۱- تشکیل کمپلکس چهار هسته ایی وانادیم اکسو با لیگاند بازشیف چهاردندانه..... ۱۴
- ۱۴-۱- تشکیل پلی مر کمپلکس وانادیم اکسو با لیگاند بازشیف چهار دندانه..... ۱۵
- ۱۵-۱- واکنش کمپلکس وانادیم اکسو با لیگاند های 1a-7a..... ۱۵
- ۱۶-۱- ساختار کمپلکس وانادیم اکسو با لیگاند چهار دندانه (N₂O₂)..... ۱۶
- ۱۷-۱- ساختار کمپلکس های وانادیم اکسو با لیگاند چهاردندانه (N₂O₂)..... ۱۶
- ۱۸-۱- بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزگر VO{salnptn(3-OMe)₂}..... ۱۸
- ۱۹-۱- بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزگر VO{hnaphnptn}..... ۱۸
- ۲۰-۱- بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزگر VO{salnptn(3-OMe)₂}..... ۱۸
- ۲۱-۱- بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزگر VO{hnaphnptn}..... ۱۹
- ۲۲-۱- واکنش کمپلکس وانادیم اکسو با لیگاند های بازشیف..... ۱۹
- ۲۳-۱- ساختار کمپلکس دی اکسو مولیبدن با لیگاند بازشیف [MoO₂(oep-saldpen)]..... ۲۱
- ۲۴-۱- ساختار کمپلکس دی اکسو مولیبدن با لیگاند بازشیف اکسازولینیل پیریدین..... ۲۱
- ۲۵-۱- ساختار کمپلکس دی اکسو مولیبدن با لیگاند های بازشیف سولفانات..... ۲۲

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳- واکنش تهیه لیگاند تیوسمی کاربازون (DHA-TSC)..... ۳۸
- ۲-۳- واکنش تهیه کاتالیزگر همگن مولیبدن [MoO₂ (dhatc)]_n..... ۳۹
- ۳-۳- طیف FT-IR لیگاند تیوسمی کاربازون DHA-TSC..... ۴۲
- ۴-۳- طیف FT-IR کاتالیزگر همگن مولیبدن [MoO₂ (dhatc)]_n..... ۴۲
- ۵-۳- طیف UV لیگاند تیوسمی کاربازون DHA-TSC..... ۴۳
- ۶-۳- طیف UV کاتالیزگر همگن مولیبدن [MoO₂ (dhatc)]_n..... ۴۳
- ۷-۳- بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزور [MoO₂ (dhatc)]_n..... ۴۵

- ۳-۸- بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزور $[MoO_2(dhatsc)]_n$ ۴۷
- ۳-۹- نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکواکتن با TBHP ۴۸
- ۳-۱۰- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر $[MoO_2(dhatsc)]_n$ ۵۰
- ۳-۱۱- بررسی اثر زمان در بازدهی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر $[MoO_2(dhatsc)]_n$ ۵۱
- ۳-۱۲- نتایج ارزیابی دما بر روی فعالیت کاتالیزگر همگن $[MoO_2(dhatsc)]_n$ ۵۲
- ۳-۱۳- : نتایج ارزیابی مقدار حلال بر روی فعالیت کاتالیزگر همگن $[MoO_2(dhatsc)]_n$ ۵۳
- ۳-۱۴- چرخه کاتالیزوری جابجا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسنده TBHP و کاتالیزگر مولیبدن ۵۷
- ۳-۱۵: طیف FT-IR کاتالیزگر همگن وانادیم $[VO(dhatsc)]_n$ ۵۹
- ۳-۱۶- طیف UV کاتالیزگر همگن وانادیم $[VO(dhatsc)]_n$ ۶۰
- ۳-۱۷- واکنش تهیه کاتالیزگر همگن $[VO(dhatsc)]_n$ ۶۰
- ۳-۱۸- بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر $[VO(dhatsc)]_n$ ۶۲
- ۳-۱۹- بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر $[VO(dhatsc)]_n$ ۶۴
- ۳-۲۰- نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش سیکواکتن با TBHP ۶۵
- ۳-۲۱- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر $[VO(dhatsc)]_n$ ۶۶
- ۳-۲۲- بررسی اثر زمان در بازدهی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر $[VO(dhatsc)]_n$ ۶۷
- ۳-۲۳- نتایج ارزیابی دما بر روی فعالیت کاتالیزگر همگن ۶۸
- ۳-۲۴- نتایج ارزیابی مقدار حلال بر روی فعالیت کاتالیزگر همگن $[VO(dhatsc)]_n$ ۶۹
- ۳-۲۵- مکانیسم احتمالی اپوکسایش سیکلو اکتن با کمپلکس وانادیم ۷۲

فهرست جدول ها

فصل اول: مقدمه

۱-۱- کاربرد های دارویی اپوکسید ها ۲۴

فصل دوم: تجربی

۱-۲- مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی ۲۷

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۱-۳- نتایج حاصل از بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله $[\text{MoO}_2(\text{dhatsc})]_n$ ۴۵

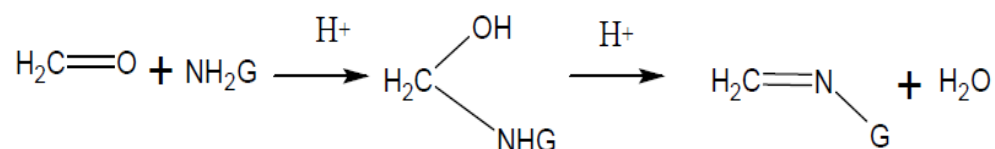
- ۴۶.....[MoO₂ (dhatsc)]_n با اپوکسایش سیکلواکتن با ۲-۳ اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با
- 3-3- ارزیابی اثر مقدار کاتالیزگر در فعالیت کاتالیتیکی کاتالیزگر [MoO₂ (dhatsc)]_n..... ۴۸**
- ۴۹.....[MoO₂ (dhatsc)]_n کاتالیزگر بوسیله سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر ۴-۳ نتایج تغییر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر
- ۵۰.....[MoO₂ (dhatsc)]_n با کاتالیزگر ۵-۳ بررسی زمان واکنش در بازدهی سیکلواکتن اپوکسید با کاتالیزگر
- ۵۱.....[MoO₂ (dhatsc)]_n^a با کاتالیزگر ۶-۳ نتایج حاصل از بررسی دما در اپوکسایش با کاتالیزگر
- ۵۲.....[MoO₂ (dhatsc)]_n^a با کاتالیزگر ۷-۳ نتایج حاصل از بررسی مقدار حلال در اپوکسایش با کاتالیزگر
- ۵۳.....[MoO₂ (dhatsc)]_n کاتالیزگر بوسیله سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر ۸-۳ شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر
- ۵۴.....[MoO₂ (dhatsc)]_n^a و کاتالیزگر همگن ۹-۳ نتایج حاصل از اپوکسایش آلکنها با TBHP و کاتالیزگر همگن
- ۵۵.....[VO (dhatsc)]_n با اپوکسایش سیکلواکتن با ۱۰-۳ نتایج حاصل از بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن با
- ۶۲.....[VO (dhatsc)]_n با اپوکسایش سیکلواکتن با ۱۱-۳ اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با
- ۶۳.....[VO (dhatsc)]_n با اپوکسایش سیکلواکتن با ۱۲-۳ ارزیابی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلواکتن با
- ۶۵.....[VO (dhatsc)]_n کاتالیزگر بوسیله سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر ۱۳-۳ نتایج تغییر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر
- ۶۶.....[VO (dhatsc)]_n با کاتالیزگر ۱۴-۳ بررسی زمان واکنش با کاتالیزگر
- ۶۷.....[VO (dhatsc)]_n با کاتالیزگر ۱۵-۳ نتایج حاصل از بررسی دما در اپوکسایش با کاتالیزگر
- ۶۸.....[VO (dhatsc)]_n کاتالیزگر بوسیله سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر ۱۶-۳ نتایج حاصل از بررسی مقدار حلال در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر
- ۶۹.....[VO (dhatsc)]_n کاتالیزگر بوسیله سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر ۱۷-۳ شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر
- ۷۰.....[VO (dhatsc)]_n و کاتالیزگر همگن ۱۸-۳ نتایج حاصل از اپوکسایش آلکنها با کاتالیزگر همگن

فصل اول

مقدمه

۱-۱ مقدمه‌ای بر بازشیف^۱

بازشیف‌ها ترکیباتی هستند که دارای گروه C= می‌باشند. بازشیف‌ها برای اولین بار به وسیله هوگو شیف^۲ در سال ۱۸۶۴ معرفی شد | آمونیاک و مشتقات مختلف آن و نیز آمین‌های نوع اول، تحت تاثیر کاتالیزگر اسیدی، با ترک بونیل دار (آلدئیدها و کتون‌ها) متراکم شده و آب حذف می‌گردد. در اثر این عمل ایمن تشکیل می‌شود (شکل ۱-۱) [۳].



1-Schiff base

2-Hugo schiff

شکل ۱-۱: مکانیسم تشکیل پیوند ایمین از واکنش هسته دوستی افزایشی بین آمین نوع اول و فرمالدهید [۳]

ایمین ها ترکیباتی بسیار فعالند و در بسیاری از واکنش ها شرکت می کنند [۳]. یکی از این واکنش ها که می تواند در حضور یون های فلزی اتفاق بیافتد، اتصال ایمین (از طریق نیتروژن) به یون فلزی و تشکیل کمپلکس می باشد.

۱-۱-۱- خواص عملکردی کمپلکس های بازشیف

الف- توانایی برای برگرداندن اکسیژن پیوندی

ب- توانایی تغییر یون

ج- خواص فوتو کرومیک و ترمو کرومیک

د- خاصیت کاتالیزوری

مهمترین خاصیت کمپلکس های بازشیف، خاصیت کاتالیزوری آن است. آن ها به دو صورت

کاتالیزگرهای همگن و نا همگن فعالیت می کنند [۴].

۱-۲- تعریف کاتالیزگر

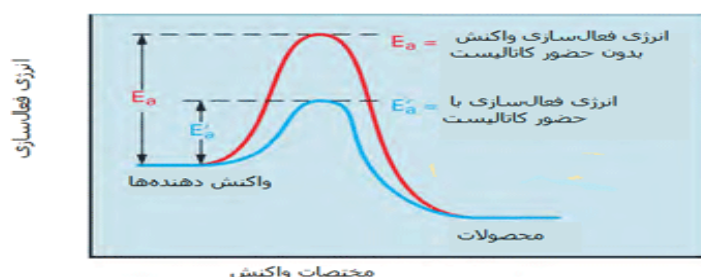
کاتالیزگر ماده ای است که سرعت یک فرایند شیمیایی را تغییر می دهد، بدون اینکه خود در واکنش شیمیایی مصرف شود. کاتالیزگر را می توان بدون تغییر، در پایان واکنش بازیابی کرد. کاتالیزگرها را برای اولین بار برزیلیوس در دهه ی ۱۸۵۰ معرفی نمود [۵]. با به کارگیری کاتالیزگر، واکنش با مکانیسم متفاوت از واکنش کاتالیز نشده صورت گیرد. کاتالیزگر در یک مرحله از واکنش مصرف شده، در مرحله بعدی واکنش تولید می شود. در نتیجه، برای انجام یک واکنش، فقط مقدار اندکی از کاتالیزور مورد نیاز است. بنابراین، نقش کاتالیزور، ایجاد مسیر جدیدی برای انجام واکنش است.

۱-۲-۱- ویژگی های کاتالیزگر

۱- ساختار شیمیایی کاتالیزورها، در واکنش شیمیایی تغییر نمی کند.

۲- مقدار کمی از کاتالیزگر توانایی تبدیل مقدار زیادی از مواد واکنش دهنده به فراورده را دارد.

۳- کاتالیزورها تعادل های شیمیایی را جابه جا نمی کنند، بلکه تنها سرعت واکنش های شیمیایی تغییر را می دهند (شکل ۲-۱) [۶].



شکل ۲-۱: تاثیر کاتالیزگر بر روی انرژی فعال سازی واکنش [۶]

۱-۲-۲- شیوه ی کارکرد کاتالیزورها

شیوه ی کارکرد کاتالیزورها در تسریع واکنش های شیمیایی به دو صورت می باشد :

الف- کاتالیزگر در واکنش شرکت نموده و حد واسط ناپایداری به وجود می آورد که در پایان واکنش، شکسته شده و کاتالیزگر آزاد و دوباره وارد واکنش می گردد. به عنوان نمونه، شیوه ی کارکرد کاتالیزگرهای مناسب برای اکسایش برپایه ی تشکیل یک پراکسید ناپایدار به عنوان حدواسط می باشد. پراکسید ناپایدار، اکسیژن اتمی از دست داده و پس از آنکه ماده مورد نظر به کمک این اکسیژن آزاد شده اکسید شد، کاتالیزگر آزاد و دوباره وارد واکنش می گردد.

ب- کاتالیزگر در واکنش شیمیایی شرکت نکرده، بلکه حالت فیزیکی و به ویژه سطوح خارجی آن است که با ایجاد پدیده ای به نام ((به خود گیری^۳)) واکنش شیمیایی را تسریع می نماید[۶].

۱-۲-۳- انواع کاتالیزگرها

۱- کاتالیزگر اسید و باز ۲-کاتالیزگر آنزیمی ۳-کاتالیزگر همگن ۴-کاتالیزگر ناهمگن

۱-۲-۳-۱- کاتالیزگر اسید و باز

توان کاتالیزگری اسیدها ملاکی برای سنجش توان اسیدی آن ها است. بر پایه ی تعریف اسید و باز برونستد و لاری^۴، می توان نقش کاتالیزگری اسید و باز را به صورت جامع تری مطرح نمود. بر پایه ی این تعریف، هر ملکول پروتون دهنده، اسید و هر ملکول پروتون گیرنده، باز می باشد. نقش اساسی یک کاتالیزگر اسیدی آن است که به سوبسترا^۵ پروتون می دهد (سوبسترا ماده ای است که در واکنش کاتالیز می شود). نقش کاتالیزگر بازی آن است که از سوبسترا پروتون می گیرد. بنابراین براساس تعریف برونستد و لاری، سوبسترا در یک واکنش کاتالیزگر اسیدی به صورت یک باز و در یک واکنش کاتالیزگر بازی به صورت یک اسید عمل می کند.

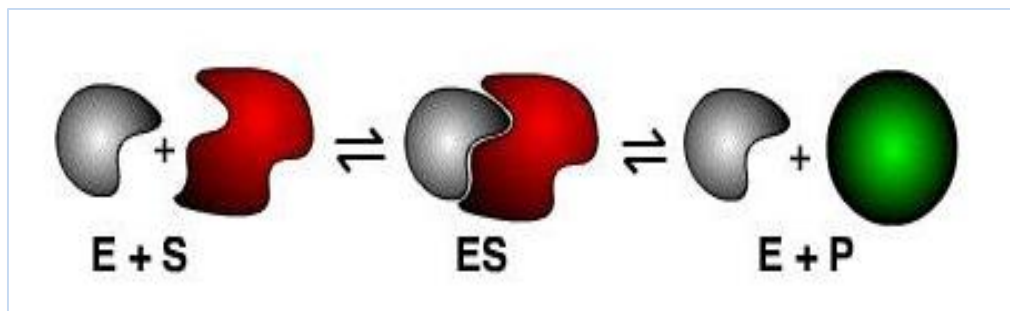
۱-۲-۳-۲- کاتالیزگر آنزیمی

آنزیم ها کاتالیزگرهای خاصی هستند که به وسیله سلول های زنده تولید می شوند. کاتالیزگر پروتئینی (آنزیم ها) موجب انجام دگرگونی در بدن در دماهای به نسبت پایین می شوند و سلول ها را زنده نگه می دارند. کارکرد کاتالیزگری آنزیم ها بسیار انتخابی^۶ است. مثلاً اوره از که با غلظت کم در

3- Adsorption
4-Bronsted and lawry
5-Substrate
6- Selective

محلول (۰/۱ ppm) در جایگاه کاتالیزگر برای آبکافت اوره عمل می‌کند، این در حالی است که بر روی آبکافت مشتقات اوره اثر قابل توجهی ندارد. این کاتالیزگرها چون در محیط آبی حل می‌شوند، همچون کاتالیزگرهای همگن می‌باشد ولی ریشه ی بیولوژیکی دارند [۷].

مکانیسم سنیتیکی آنزیم ها از این قرار است که در مرحله اول آنزیم، E، با سوبسترا، S، تشکیل یک کمپلکس می دهد. آن گاه محصول در مرحله بعدی تولید می گردد و همراه با آن ملکول آنزیم بازیابی می شود. ساده ترین مکانیسم برای این نوع واکنش ها به قرار زیر است :



شکل ۱-۳ : مکانیسم عملکرد کاتالیزگر آنزیمی [۷]

واکنش برگشت بین E و P برای تشکیل E و S آنقدر کند است که غالبا از آن چشم پوشی می شود و همیشه در مراحل اولیه که غلظت P کم است آن را نادیده می گیرند (شکل ۱-۳) [۷].

واکنش هایی که کاتالیزگر آنزیمی دارند معمولا بسیار سریع انجام می شوند و غلظت آنزیم همواره از غلظت سوبسترا بسیار کم تر است. در نتیجه سرعت تولید محصول همیشه به طور تقریب با سرعت مصرف سوبسترا برابر می باشد :

$$\frac{d[p]}{dt} = - \frac{d[s]}{dt}$$

۱-۲-۳- کاتالیزگر همگن

کاتالیزگرهای همگن به سبب نداشتن انتقال جرم و حرارت، دارای بازدهی و گزینش پذیری بالایی هستند. واکنش هایی که به وسیله کاتالیزگرهای همگن کاتالیز می شوند اهمیت اقتصادی بسیاری دارند، از این رو تلاش های گسترده ای برای یافتن کاتالیزگر مناسب صورت گرفته است [۸]. بازشیف ها و پورفیرین ها مثالی برای کاتالیزگرهای همگن در اپوکسایش ترکیبات آلی می باشد [۹ و ۱۰]. یکی از کاستی های کاتالیزگرهای همگن ناپایداری در دمای بالا می باشد.

۱-۲-۳-۴ کاتالیزگر نا همگن

فاز مواد واکنش دهنده با فاز کاتالیزگر متفاوت است و واکنش در مرز بین دو فاز انجام می شود. کاتالیزگر نا همگن را می توان سطوحی در نظر گرفت که واکنش گر ها در زمان کوتاهی بر روی آن جذب سطحی می شوند. این کاتالیزگرهای نا همگن به سبب به کارگیری آسان حتی در دماهای بالا و سهولت جداسازی از واکنش گر ها و فرآورده های واکنش یعنی توانایی بازیابی و به کارگیری دوباره اهمیت بسیاری دارند.

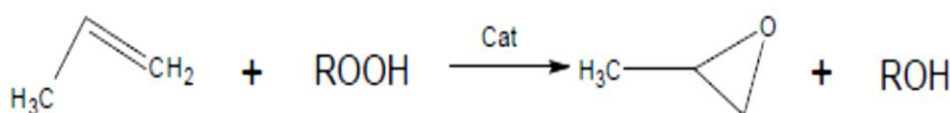
۱-۳- اپوکسایش

این اکسایش های کاتالیزوری از دیدگاه شیمی سبز و سازگاری با محیط زیست و کاهش فرآورده های ناخواسته مهم می باشند. در اکسایش های کاتالیزوری، بهترین اکسندها، اکسیژن مولکولی، هیدروژن پراکسید، آلکیل هیدرو پراکسید، پرسولفات، پرکربنات و پربورات می باشند که هیچ یون فلزی را در فرایندها بر جا نمی گذارند. در واقع جستجوی کاتالیزگر مناسب که بتواند واکنش های اکسایشی

گزینشی را با اکسندهای ارزان قیمت و بدون تولید فرآورده های سمی انجام دهد، بسیار اهمیت دارد. اکسایش کاتالیزوری با فلزات واسطه، به دلیل انتخابگری بدست آمده از کمپلکس های فلزی در سال های گذشته مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۱۱].

۱-۳-۱- اپوکسیدها

اپوکسید که اکسیران نامیده می شود، اترهای حلقوی سه عضوی است که از یک اتم اکسیژن و دو اتم کربن تشکیل شده است. این مولکول به دلیل فشار زاویه ای شدید، واکنش پذیری بسیار بیشتری نسبت به اترهای دیگر دارد. اپوکسیدها همواره از واکنش آلکن ها با پراسیدها تهیه می شوند. یکی از پرکاربردترین معرف های اپوکسید دار کردن به سبب شرایط ملایم و بهره ی بالا، متا-کلروپروکسی بنزوئیک اسید m-CPBA است، اما فرآورده های کلردار تولید شده بسیار انفجاری هستند (شکل ۱-۴).



شکل ۱-۴: فرایند اپوکسایش اولفین ها به وسیله ی آلکیل هیدروژن پراکسید [۱۲]

اپوکسیدها به سبب گوناگونی، ترکیبات میانی ارزشمندی در سنتز مواد آلی و تکنولوژی های شیمیایی هستند، چون آن ها از اکسایش آلکن ها بوسیله منابع اکسیژن با کاتالیزگرهای گوناگون به دست می آیند. اپوکسایش کاتالیز شده ی فلزی با آلکیل هیدروپراکسیدها، ویژگی های زیر را دارد [۱۳ و ۱۴]:

۱- کاتالیزگرهای فعال دارای فلزات در بالاترین حالت اکسایش خود هستند مانند V(V)، Ti(IV)، Mo(VI) و W(VI) [۱۳].

۲- حلال هایی با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه الکل ها و آب از پیشرفت واکنش با رقابت برای کوئوردیناسیون به فلز مرکزی کاتالیزگر جلوگیری می کنند. به همین شیوه، خود بازدارندگی بوسیله

الکل تولید شده نیز دیده می‌شود و ترتیب $V > Ti > Mo > W$ برای آن به دست آمده است. مناسب-ترین حلال‌ها، حلال‌های هیدروکربنی هستند و هیدروکربن‌های کلردار سرعت‌های بالایی را نشان می‌دهند [۱۳].

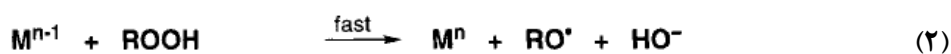
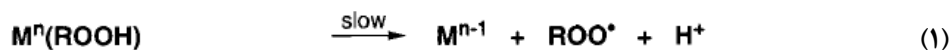
۳- فلزات با پتانسیل اکسایش پایین و اسیدیته لوئیس بالا در حالت‌های اکسایش بالای خود بهترین کاتالیزورها هستند و ترتیب کارآرایی آن‌ها به صورت $Mo > W > V > Ti$ است. فلزاتی همچون کبالت، منگنز، آهن و مس که به راحتی تجزیه همولتیک آلکیل هیدروپراکسیدها را از طریق مسیر تک الکترونی پیش می‌برند نیز کارآمد هستند. برخی عناصر اصلی همچون بور و قلع نیز فعال هستند هر چند که به طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به مولیبدن فعالیت پایین‌تری دارند [۱۴].

۴- اپوکسایش فضا ویژه است. برای مثال آلکن‌های ترانس تنها اپوکسید ترانس را می‌دهند [۱۴].

۵- فرآورده‌ی جانبی از واکنش رقابتی کاتالیز شده‌ی فلزی به وجود آمده از تجزیه همولیتیک حاصل می‌شود [۱۳].

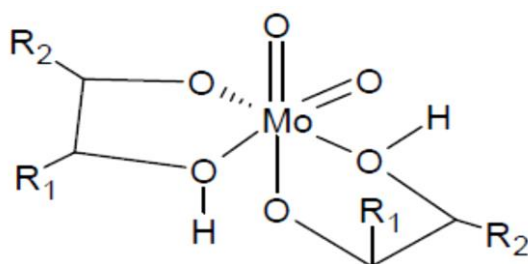
۶- سرعت واکنش‌ها با استخلاف پیوند دوگانه با گروه‌های آلکیل الکترون دهنده افزایش می‌یابد چرا که با عامل اپوکسید کننده الکتروفیلی سازگاری دارند. ساختار آلکیل هیدرو پراکسیدها تنها اثر اندکی بر روی سرعت و انتخابگری دارد.

همانطور که در شکل ۱-۵ مشاهده می‌شود مرحله (۱) که سرعت کمتری دارد مرحله تعیین کننده سرعت است، بنابراین مسیر اپوکسیدی بر سرعت‌های نسبی معادله (۲) غلبه می‌کنند. در عمل همواره از نسبت بالای آلکن برای توقف تجزیه غیر محصولی هیدروپراکسید استفاده می‌کنند. همچنین حذف مقادیر ناچیز آب اثرات مثبتی را جهت انتخاب مسیر اپوکسیدی دارد [۱۳]



شکل ۱-۵: مکانیسم واکنش [۱۳]

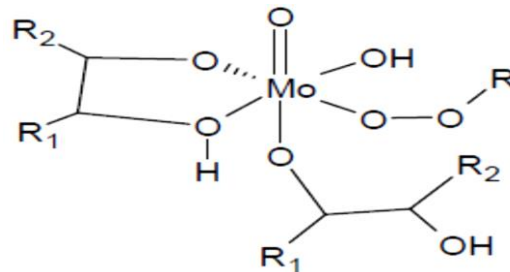
۷- در بسیاری از موارد اثر لیگاند مشاهده نشده است. سرعت‌های اپوکسایش کاتالیز شده با مولیبدن مستقل از ساختار ترکیبات مولیبدن استفاده شده است. به طور کلی می‌توان گفت که اجزاء کاتالیزوری یکسانی در تمام موارد حاصل می‌شود. این با بازیابی کاتالیزور و شناسائی آن به صورت یک کمپلکس دی‌اکسو مولیبدن (VI) ترانس-۲،۱- دی‌ال حاصل از محصول اپوکسید تأیید شده است. مشابه با سایر کمپلکس‌های دی‌اکسو مولیبدن، کمپلکس احتمالاً حاوی گروه‌های اکسو با آرایش سیس است (شکل ۱-۶) [۱۳].



شکل ۱-۶: آرایش سیس کمپلکس‌های دی‌اکسو مولیبدن [۱۳]

با وجود این، کمپلکس‌های ۲،۱- دی‌ال نسبت به واکنش‌های جانشینی تغییرپذیر هستند و ممکن است با لیگاندهای مقاوم در برابر اکسایش با قدرت کوئوردیناسیونی بالا جانشین شود. به علاوه لیگاندهای کمپلکس شونده‌ی قوی کاملاً از اپوکسایش جلوگیری می‌کنند. در کمپلکس فعال فلز-

RO₂H یکی از محلهای کوئوردیناسیون در شکل ۶-۱ برای کوئوردینه شدن قابل دسترس است همانند شکل ۷-۱.

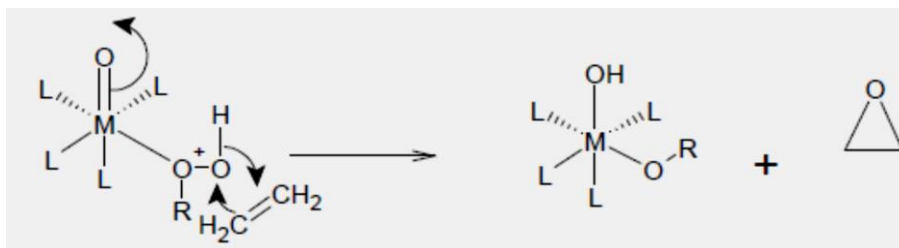


شکل ۷-۱: ساختار کمپلکس فعال فلز- RO₂H مولیبدن [۱۳]

۱-۳-۲- مکانیسم انتقال اکسیژن در اپوکسایش کاتالیز شده فلزی با

آکیل هیدروپراکسیدها

انتخابگری بالای مشاهده شده از بسیاری از آلکنها و فضاگزینی اپوکسایش تنها با مکانیسم هترولتیک سازگاری دارد. پذیرفته شده است که این شامل انتقال اکسیژن (در مرحله ی تعیین کننده ی سرعت) از کمپلکس آکیل پراکسومتال الکترون دوست به پیوند دوگانه آلکن است. با وجود این علی‌رغم مطالعات وسیع، مکانیسم مرحله انتقال اکسیژن هنوز مورد بررسی است. مکانیسم شکل ۸-۱ بوسیله شلدون در سال ۱۹۷۳ ارائه شده است [۱۵].

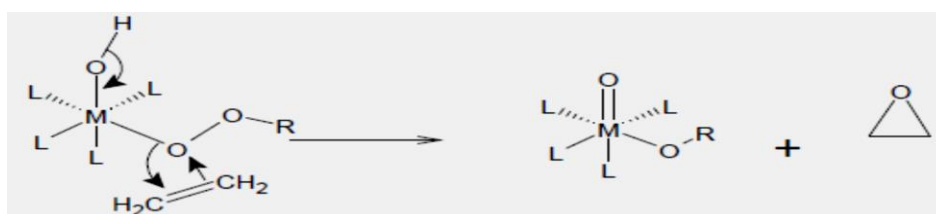


شکل ۸-۱: مکانیسم شلدون در اپوکسایش آلکن‌ها [۱۵]

بعدها شارپلس بر اساس دلائل فضایی مکانیسمی بر طبق شکل ۱۰-۱ ارائه داد که در آن کوئوردیناسیون آلکیل پراکسو از طریق اکسیژن نزدیک^۷ نسبت به اکسیژن دورتر^۸ محتمل‌تر است [۱۵]. مکانیسم نمایش داده شده با شکل ۱۰-۱ با اندکی تغییر در شکل ۹-۱ مشابه مکانیسم ارائه شده برای اپوکسایش با H_2O_2 است. فعالیت بالا و انتخابگری‌های سین مشاهده شده در اپوکسایش آلیل‌الکل‌ها به راحتی با مکانیسم‌های شکل‌های ۹-۱ و ۱۰-۱ قابل توصیف است که شامل انتقال اکسیژن از یک گروه آلکیل پراکسومتال به پیوند دوگانه‌ی یک لیگاند آلیل‌الکل است، در این مکانیسم آلیل‌الکل از طریق عامل الکلی به فلز کوئوردینه شده است. فعالیت استثنایی کاتالیزگرهای وانادیوم در اپوکسایش آلیل‌الکل‌ها در حضور آلکیل هیدروپراکسیدها با تمایل بالای وانادیوم برای لیگاندهای الکلی سازگاری دارد (مکانیسم ارائه شده در شکل (۱۱-۱)).



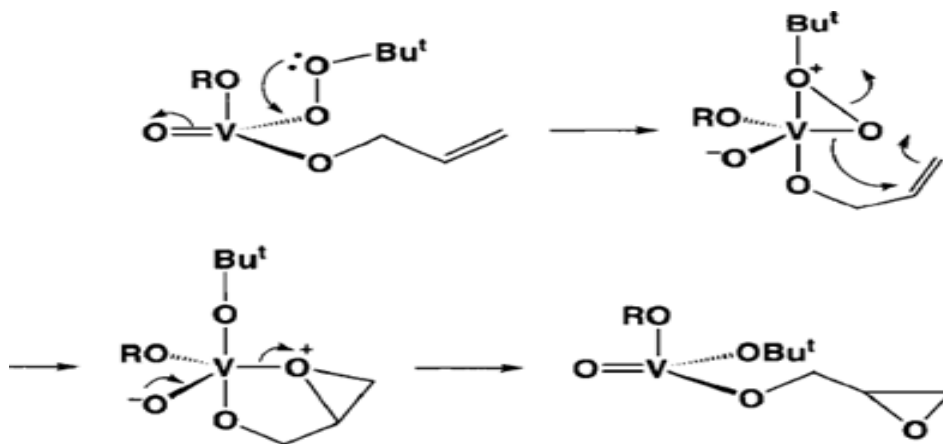
شکل ۹-۱: مکانیسم شارپلس با کاتالیزور حاوی مولیبدن در اپوکسایش اتیلن [۱۵]



شکل ۱۰-۱: مکانیسم شارپلس با کاتالیزور حاوی مولیبدن در اپوکسیداسیون اتیلن [۱۵]

7-Distal oxygen

8- Proximal oxygen



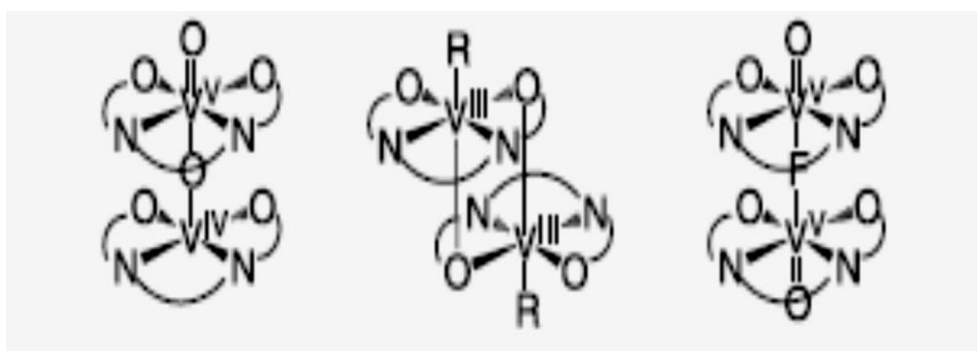
شکل ۱-۱۱: مکانیسم شارپلس با کاتالیزور حاوی وانادیوم در اپوکسایش اتیلن [۱۵]

۳-۱- اپوکسایش آلکن ها بوسیله کاتالیزگرهای حاوی وانادیم (IV)

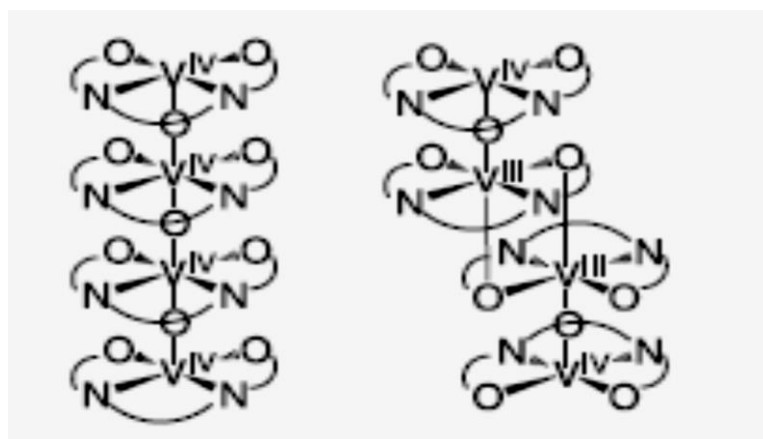
کمپلکس های اکسو وانادیم (IV) به عنوان کاتالیزگر در اپوکسایش اولفین ها و در اکسایش سولفید ها با پروکسید ها مورد استفاده قرار گرفته اند [۱۶]. در میان ویژگی های سودمند کمپلکس های اکسو وانادیم قابلیت آن ها برای استفاده به عنوان کاتالیزگر در پلیمریزاسیون اکسایشی دی فنیل دی سولفید با استفاده از O_2 به عنوان یک اکسیدانت و الکترو کاهش O_2 به H_2O تحت شرایط اسیدی وجود دارد. چون الکتروکاهش O_2 با چهار الکترون به کاتالیزگرهایی مانند کمپلکس های متالوپورفیرین دی مری [۱۷] و چند هسته ایی [۱۸] نیاز دارد که به سختی تهیه می شوند. کمپلکس های باز شیف وانادیم با روش تهیه ی آسان به عنوان کاتالیزگر های جایگزین مورد توجه هستند.

شیمی وانادیم (IV) تحت تاثیر کاتیون پایدار اکسو وانادیم (VO^{2+}) است که در طی بسیاری از واکنش ها عمل نکرده باقی می ماند. اکسیژن زدایی از کمپلکس های اکسو وانادیم (IV) جهت تشکیل کمپلکس های شش کوئوردینه ی وانادیم (IV) موجب افزایش واکنش پذیری آن ها می شود. از آنجا که وانادیم (V) یک اکسنده ی قوی است و وانادیم (III) می تواند توسط O_2 اکسید شود،

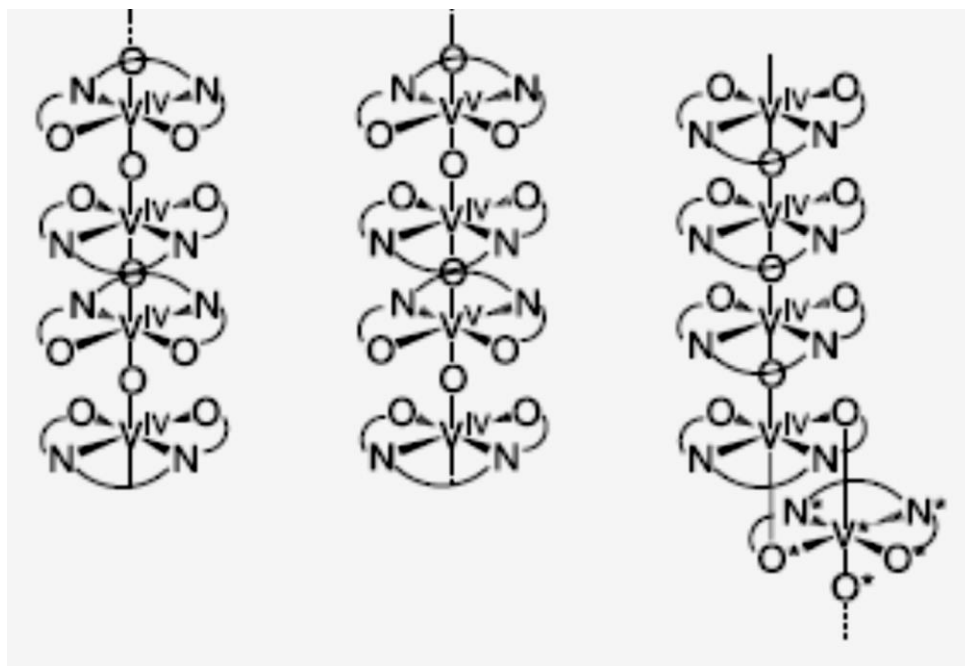
واکنش های ردکس حاوی جفت های $V(V) / V(IV)$ و $V(IV) / V(III)$ همراه با خود اکسایش ملکول های آلی مورد توجه هستند. شیمی کمپلکس های تک هسته ایی اکسو وانادیم ($III-V$) و تجمع خطی آن ها برای شش کوئوردینه شدن با لیگاند های بازشیف چهار دندانه مانند $salen^{2-}$ و $salptn$ بررسی شده است. مطابق شکل های ۱۲-۱ تا ۱۴-۱ تشکیل کمپلکس دو هسته ایی، چهار هسته ایی و پلی مر از کمپلکس وانادیم اکسو نشان داده شده است [۱۹].



شکل ۱۲-۱: تشکیل کمپلکس دو هسته ایی وانادیم اکسو با لیگاند بازشیف چهار دندانه [۱۹]



شکل ۱۳-۱: تشکیل کمپلکس چهار هسته ایی وانادیم اکسو با لیگاند بازشیف چهار دندانه [۱۹]

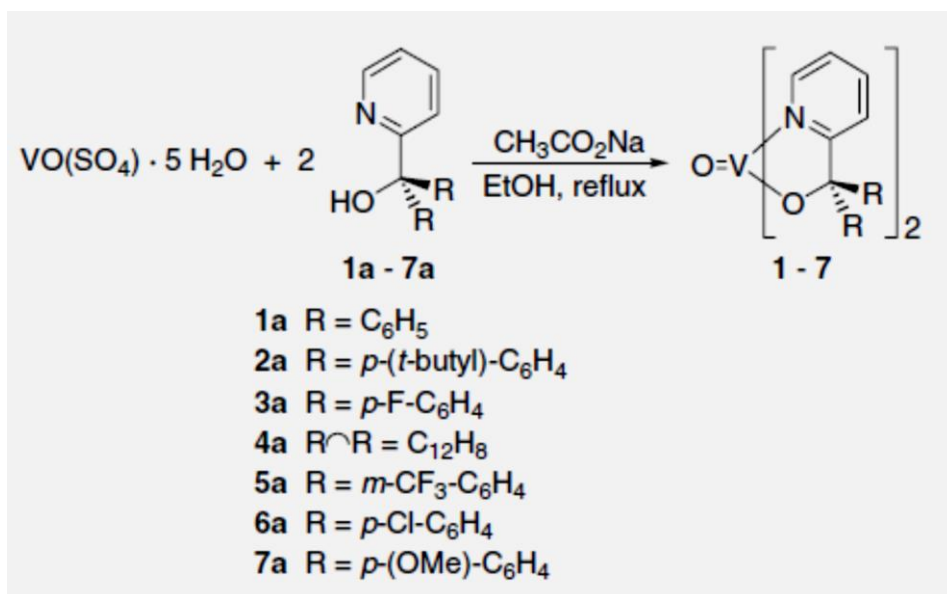


شکل ۱-۱۴: تشکیل پلی مر کمپلکس وانادیم اکسو با لیگاند بازشیف چهار دندانه [۱۹]

شارپلس و همکارانش در سال ۱۹۸۰ برای اولین بار از ترکیبات اکسو وانادیم (IV) به عنوان کاتالیزگرهای اکسیداسیون الفین ها استفاده کردند. همچنین این کمپلکس های اکسو وانادیم (IV) با حضور ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده بررسی شدند و فعالیت کاتالیزوری بالایی از خودشان نشان دادند [۲۰].

در سال ۲۰۰۵ هرمن^۹ و همکارانش ترکیبات جدیدی از واکنش $\text{VO}(\text{SO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ با لیگاندهای

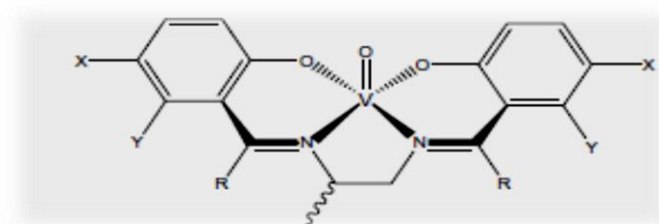
1a-7a تهیه کردند (شکل ۱-۱۵) [۲۱].



شکل ۱-۱۵: واکنش کمپلکس وانادیم اکسو با لیگاندهای 1a-7a [۲۱]

این کمپلکس ها را در حضور ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید و دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در زمان های مختلف برای اپوکسایش ۱-اکتن مورد استفاده قرار دادند. فعالیت کاتالیزوری و انتخابگری بالای این کاتالیزورهای همگن قابل ملاحظه است [۲۱].

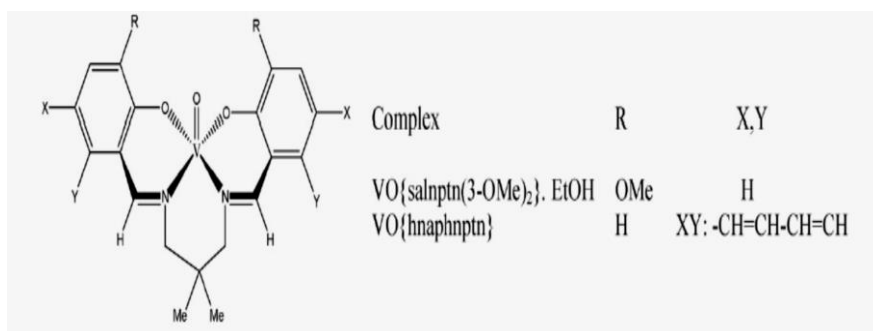
در سال ۲۰۰۷ دکتر رعیتی و دکتر قائمی و همکارانشان لیگاند چهاردندانه (N₂O₂) از واکنش ۱و۲- پروپیلن دی آمین با ۵-برومو-۲-هیدروکسی بنز آلدهید تهیه کردند. سپس این لیگاند را با VO(acac)₂ در حلال اتانول برای تهیه ی کمپلکس وانادیل واکنش دادند. این سیستم کاتالیزوری فعالیت بالایی در مدت زمان کم در اپوکسایش سیکلو اکتن با اکسنده ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید نشان می دهد (شکل ۱-۱۶) [۲۲].



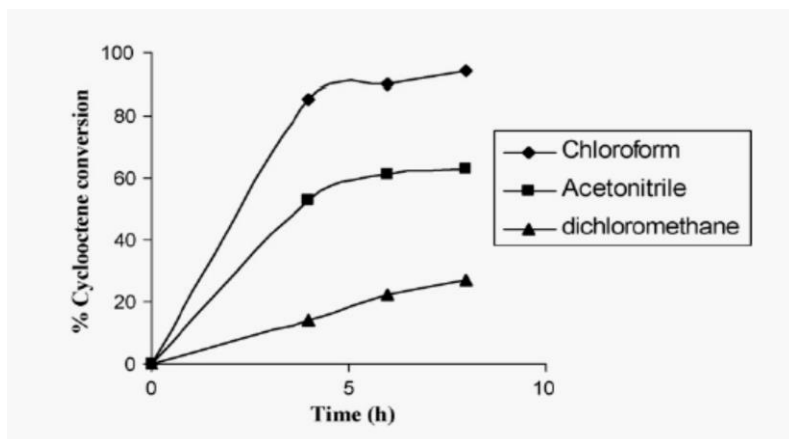
Y: H, X: Br, R: H

شکل ۱-۱۶: ساختار کمپلکس وانادیم اکسو با لیگاند چهاردندانه (N_2O_2) [۲۲]

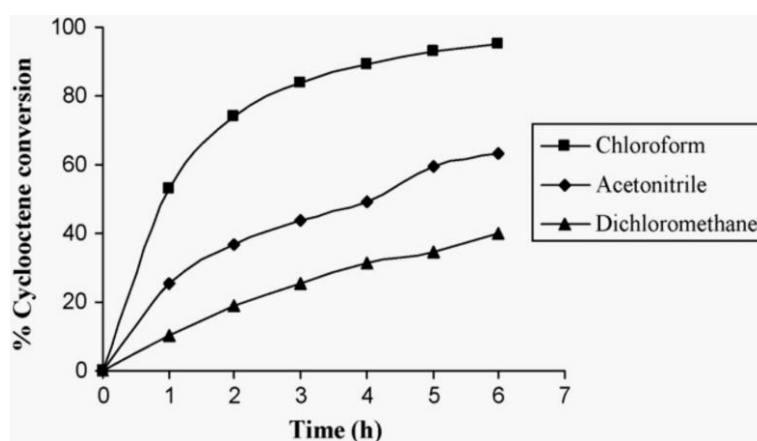
در سال ۲۰۰۸ دکتر رعیتی و همکارانش لیگاند چهار دندانه باز شیف از آلدهیدهای آروماتیک و دی آمین (۲،۲-دی اتیل پروپان دی آمین) تهیه کردند. همچنین از واکنش این لیگاند ها با وانادیم اکسو، کمپلکس های وانادیل تهیه و شناسایی شد (شکل ۱-۱۷) [۲۳]. این کمپلکس ها در اپوکسایش سیکلو اکتن با اکسند ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید در حضور حلال، دما و زمان های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفتند. با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل های ۱-۱۷، ۱-۱۸، ۱-۱۹، ۱-۲۰ و ۱-۲۱ حلال کلروفرم در دمای $60^{\circ}C$ و مدت زمان ۶ ساعت با اکسند ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید مقدار بهینه برای دو کمپلکس مشخص شده است [۲۳].



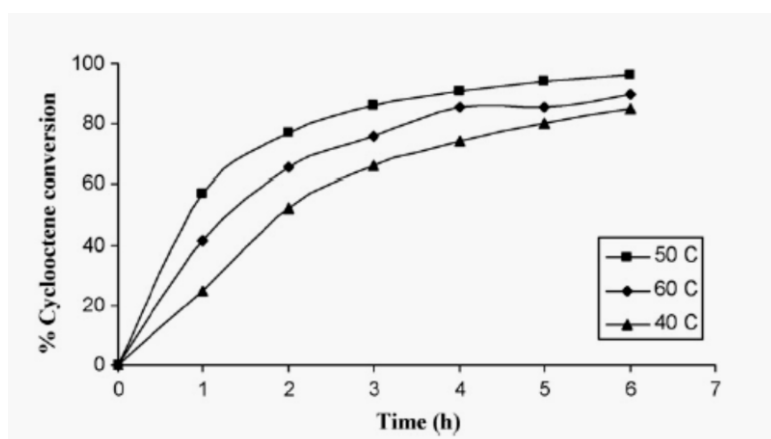
شکل ۱-۱۷: ساختار کمپلکس های وانادیم اکسو با لیگاند چهاردندانه (N_2O_2) [۲۳]



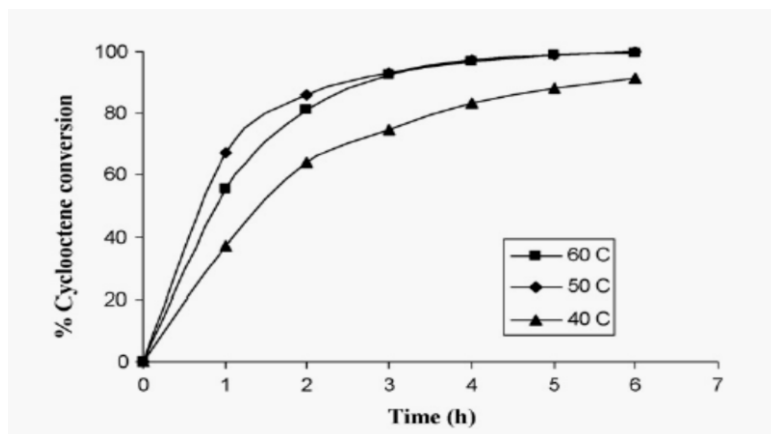
شکل ۱-۱۸: بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزگر $\text{VO}\{\text{salnptn}(3\text{-OMe})_2\}$ [۲۳]



شکل ۱-۱۹: بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزگر $\text{VO}\{\text{hnaphnptn}\}$ [۲۳]

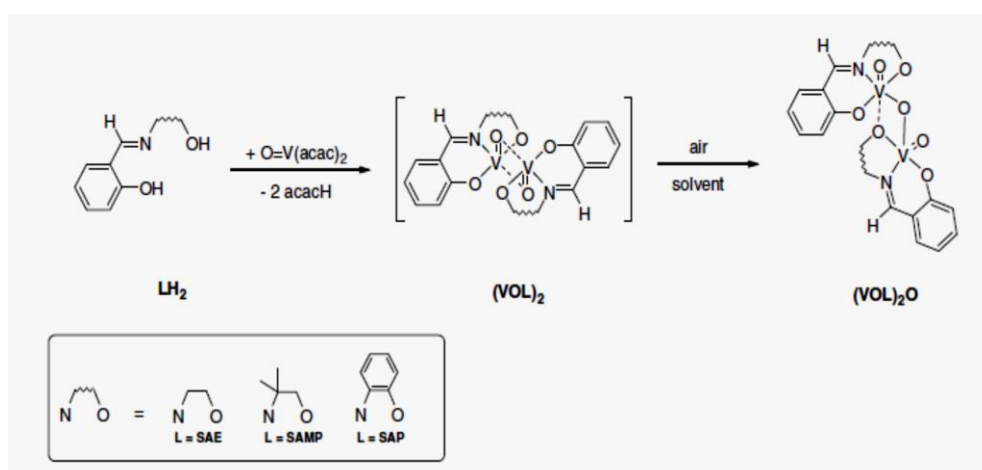


شکل ۱-۲۰: بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزگر $\text{VO}\{\text{salnptn}(3\text{-OMe})_2\}$ [۲۳]



شکل ۱-۲۱: بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر $\text{VO}\{\text{hnaphnptn}\}$ [۲۳]

در سال ۲۰۱۰ کردل^{۱۰} و همکارانش کمپلکس های جدیدی از اکسو وانادیم دو هسته ایی با لیگاند های سه دندانه باز شیف سالیسیل دی آمینو اتانول (SAEH_2)، سالیسیل دی آمینو متیل پروپانول (SAMPH_2) و سالیسیل دی آمینو فنول (SAPH_2) تهیه و شناسایی کردند (شکل ۱-۲۲). فعالیت کاتالیزوری کمپلکس $[\text{VO}(\text{SAP})]_2\text{O}$ با اکسنده ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید در اپوکسایش سیکلواکتن بدون حضور حلال بررسی شد و راندمان بالای ۹۴ درصد در مدت زمان ۵ ساعت مشاهده شد [۲۴].

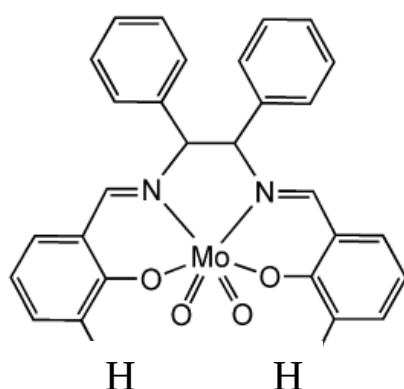


شکل ۱-۲۲: واکنش کمپلکس وانادیم اکسو با لیگاند های بازشیف [۲۴]

۱-۴- اپوکسایش آلکن ها توسط کاتالیزگرهای حاوی مولیبدن

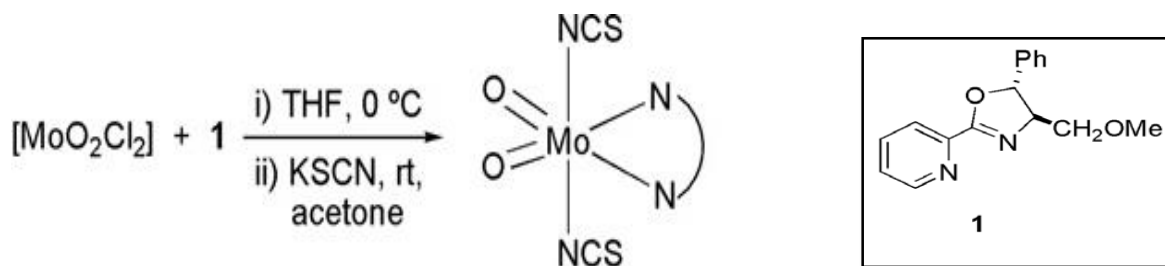
از دهه ۱۹۷۰، کمپلکس‌های Mo(VI) با انواع مختلف لیگاندهای کایرال از جمله دی‌ایزوپروپیل تارتارات‌ها، لاکتامیدها و چندین هیدروکسی اسیدآمید دیگر در زمینه اپوکسیداسیون کایرال به کار گرفته شدند، در این میان کمپلکس‌هایی از مولیبدن از نوع MoO_2L_2 به عنوان کاتالیزورهای مفید برای اپوکسیداسیون مطرح بودند. همچنین کمپلکس‌های پراکسو و پراکسی فلزات واسطه امروزه نقش مهمی در اپوکسیداسیون آلکن برای رسیدن به محصولات اپوکسیدی متناظر با آن‌ها را بازی می‌کنند. از این لحاظ کمپلکس‌های Mo(VI) دسته مهمی از اکسید کننده‌ها برای این نوع از واکنش‌ها هستند و مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است [۲۵].

در سال ۲۰۰۷ پیلینگر^{۱۱} و همکارانش کاتالیزگر جدیدی از دی اکسو استیل استوناتو مولیبدن (VI) $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ با لیگاند چهار دندانه ۱و۲- دی فنیل اتیلن بیس (۳-اکسی اتیل پیرول) سالیل دی آمین (oep- $\text{H}_2\text{saldpen}$) در حلال دی کلرو متان تهیه کردند (شکل ۱-۲۳). فعالیت کاتالیزوری این کمپلکس‌ها در اپوکسایش آلکن‌های متفاوت بررسی شد. این کاتالیزگرها با اکسندۀ ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید در اپوکسایش سیکلواکتن بدون حضور حلال در دمای ۵۵ درجه سانتی گراد در مدت زمان ۲۴ ساعت راندمان بالای ۷۵٪ را نشان می‌دهد [۲۶].



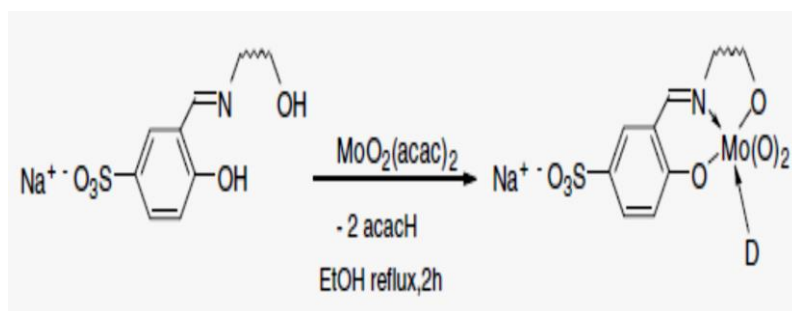
شکل ۱-۲۳: ساختار کمپلکس دی اکسو مولیبدن با لیگاند بازشیف [MoO₂(oep-saldpen)] [۲۶].

در سال ۲۰۰۸ مولر^{۱۲}، گومز^{۱۳} و همکارانشان ترکیب جدیدی از کمپلکس دی اکسو مولیبدن به نام دی اکسو بیس (تیو سیانات) (اکسا زولینیل - پیریدین) مولیبدن (VI) در حلال THF و KSCN تهیه کردند (شکل ۱-۲۴). این کاتالیزگر به عنوان کاتالیزگر مناسب برای اپوکسیداسیون آلکن های مختلف با اکسندۀ ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تولوئن برای مدت زمان ۲۲ ساعت بررسی شد و فعالیت کاتالیزگری خوبی از خود نشان داد [۲۷].



شکل ۱-۲۴: ساختار کمپلکس دی اکسو مولیبدن با لیگاند بازشیف اکسازولینیل پیریدین [۲۷].

در سال ۲۰۱۰ بیبال^{۱۴} و همکارانش چندین کمپلکس جدید از دی اکسو استیل استوناتو مولیبدنیوم (VI) با لیگاند های بازشیف سدیم سالیسیل آلدهید - ۵- سولفونات ۲- آمینو فنول (۱) و سدیم سالیسیل آلدهید - ۵- سولفونات آمینواتانول (۲) تهیه کردند (شکل ۱-۲۵). این کاتالیزورها در اپوکسایش سیکلو اکتن و سیکلو هگزان با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید فعالیت بسیار خوبی نشان می داد [۲۸].



شکل ۱-۲۵: ساختار کمپلکس دی اکسو مولیبدن با لیگاند های بازشیف سولفونات [۲۸].

در سال ۲۰۱۰ مارتینلی^{۱۵} و همکارانش فعالیت کاتالیستی کمپلکس همگن دی اکسو استیل استوناتو مولیبدنیوم (VI) $[MoO_2(acac)_2]$ برای اپوکسیداسیون روغن دانه ی سویا با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تولوئن بررسی کردند. این کاتالیزگر راندمان بالای ۷۰٪ در مدت زمان ۲ ساعت با دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد از خود نشان می دهد [۲۹].

۵-۱- کاربرد اپوکسید ها

اتیلن اکسید (EO) یک ماده شیمیایی مهم است که در فرایند اپوکسایش تولید می شود و به طور عمده برای تولید اتیلن گلیکول و عوامل فعال سطح مثل آلکیل فنل اتوکسیلات های غیر یونی و الکل اتوکسیلات های پاک کننده به کار می رود. اتیلن اکسید به طور گسترده در مواردی مانند شستن،

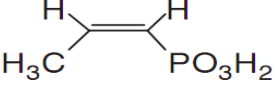
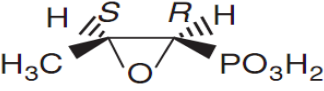
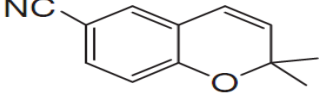
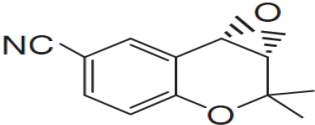
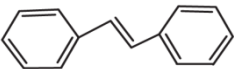
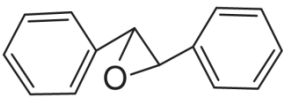
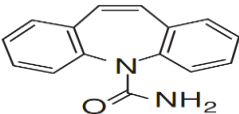
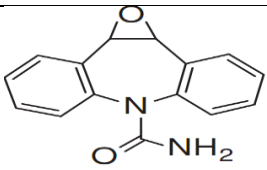
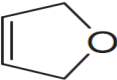
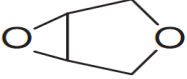
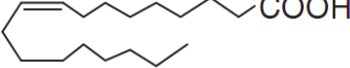
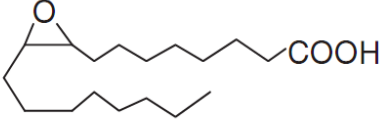
14- Bibal

15- Martinelli

خشک کردن، الکترونیک، داروسازی، حشره کش‌ها، پارچه‌ها، ساخت کاغذ، اتومبیل‌ها و بازیابی و تصفیه روغن کاربرد دارد [۳۰].

اپوکسیدها، کاربردهای دارویی فراوانی دارند [۳۱]. به عنوان مثال ترانس-استیلبن اکسید خواص شبه استروژن دارد و آنزیم‌های متابولیز کننده دارو را در کبد موش تحریک می‌کند. حد واسط، ۴۳- اپوکسی تتراهیدروفوران به عنوان یک جزء کلیدی برای تولید داروهای ضد ایدز به کار می‌رود [۳۲]. به طور خلاصه، اپوکسیدها هم به عنوان محصولات نهایی، و هم به عنوان حد واسط، کاربردهای فراوانی در پزشکی، داروسازی، مواد غذایی، ساخت لوازم آرایشی و بهداشتی و کشاورزی دارند (جدول ۱-۱).

جدول ۱-۱: کاربردهای دارویی اپوکسیدها

اولفین	محصول اپوکسید	کاربرد
 <chem>C=CC(=O)OP(=O)(O)O</chem> <i>cis</i> -1-Propenyl-phosphonic acid	 <chem>C[C@H]1OC[C@H]1C(=O)OP(=O)(O)O</chem>	Fosfomycin (آنتی بیوتیک)
 <chem>CN1C=CC2=C(C1)C(=C)C(C)=C2C#N</chem> 6-Cyano-2,2-dimethylbenzopyran	 <chem>CN1C=CC2=C(C1)C(=O)C(C)=C2C#N</chem>	عامل ضد فشارخون
 <chem>C=C(c1ccccc1)c2ccccc2</chem> <i>trans</i> -Stilbene	 <chem>c1ccccc1OC2(c3ccccc3)CO2</chem>	هورمون مصنوعی، محرك آنزیم
 <chem>NC(=O)N1C2=CC=CC=C2C3=CC=CC=C3C1</chem> Carbamazepine	 <chem>NC(=O)N1C2=CC=CC=C2C3=CC=CC=C3C1=O</chem>	ضد تشنج
 <chem>C1=CCOC1</chem> 2,5-dihydrofuran	 <chem>C12OC1CCC2O</chem>	عامل ضد ایدز
 <chem>CCCCCCCC=CCCCCCCC(=O)O</chem> <i>cis</i> -9-Octadecenoic acid (oleic acid)	 <chem>CCCCCCCC(=O)CCCCCCCC(=O)O</chem>	ترکیبات ضد قارچ، ترکیبات ضد کف
 <chem>C1=CC2CCC3C1CCC2C3</chem> α -Pinene	 <chem>C12CCC3C1CCC2C3O</chem>	عطرها، داروها، مشتقات غذایی

فصل دوم

بخش تجربی

۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله سیستم کاتالیزوری همگن مولیبدن و وانادیم

در اینجا ابتدا کاتالیزگرهای همگن مولیبدن و وانادیم از طریق فلزدار کردن لیگاند تهیه و سپس بوسیله روش‌های طیف بینی شناسایی شدند. در مرحله بعد از آن‌ها در اپوکسایش آلکن‌ها استفاده شد. همچنین در این راستا اثر حلال و اکسنده و مقادیر آن‌ها در واکنش اپوکسایش مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.

۲-۱- مواد و معرف‌های مورد استفاده

آلکن‌ها، استیل استاتو مولیبدن (VI)، وانادیوم (IV) اکسی سولفات مونوهیدرات، معرف‌ها و مواد دیگر با خلوص بالا یا خلوص تجزیه‌ای از شرکت فلوکا و مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. این مواد عبارتند از: سیکلو اکتن (C_8H_{14})، سیکلو هگزن (C_6H_{10})، ۱- اکتن (C_8H_{16})، آلفا- متیل استایرن (C_9H_{10})، استایرن (C_8H_7)، ۱- هگزن (C_6H_{11})، اوره (CON_2H_4)، سدیم پریدات ($NaIO_4$)، تترابوتیل آمونیوم برمید، آب اکسیژنه (H_2O_2)، ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، تیوسمی کاربازید (H_5N_3CS)، دی هیدرو استیک اسید (DHA)، آمونیاک (NH_3)، ۲،۴- پنتان دی‌اون (acac)، نیتریک اسید غلیظ (HNO_3). حلال‌های مورد استفاده نیز عبارتند از: متانول (CH_3OH)، دی- کلرومتان (CH_2Cl_2)، استونیتریل (CH_3CN)، کلروفرم ($CHCl_3$)، آب مقطر، اتانول (C_2H_5OH)، استون (C_2H_6O)، تتراکلریدکربن (CCl_4) و تولوئن (C_7H_8).

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

۲-۲-۱- دستگاه کروماتوگراف گازی

آزمایشات GC با دستگاه کروماتوگراف گازی مدل میکرو پارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون Silicon DC-200 انجام شدند. محصولات از طریق مقایسه زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی و بازده آن‌ها تعیین گردید. مشخصات دستگاه در جدول زیر آورده شده است.

جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی

N ₂	گاز حامل
2bar	فشار N ₂
150 ml/min	سرعت هوا
30 ml/min	سرعت H ₂
FID	نوع دتکتور
SE-30	نوع ستون
60-180 °C	دما بر حسب نوع آلکن

۲-۲-۲- دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوری (FT-IR)

تمامی طیف های IR بوسیله دستگاه Bomem MB-Series FT-IR و با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شد.

۲-۲-۳- آنالیز عنصری

آنالیز عنصری بوسیله دستگاه Hereans CHN-O-Rapid Analyzer انجام گرفت.

۳-۲- تهیه مواد اولیه و کاتالیزگرهای $[MoO_2(dhatsc)]_n$ و $[VO(dhatsc)]_n$

۳-۲-۱- واکنش تهیه لیگاند دی هیدرو استیک اسید تیوسمی کاربازون

۴ میلی مول از تیوسمی کاربازید با ۳۰ میلی لیتر حلال اتانول داغ مخلوط گردید و سپس به ۴ میلی مول دی هیدرو استیک اسید اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت در دمای $60^{\circ}C$ بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد. سپس مخلوط واکنش صاف شده و پس از چندین بار شستشو با اتانول در جریان هوا خشک گردید. نقطه ذوب رسوب حاصل $196^{\circ}C$ تعیین شد که با مرجع [۳۵] مطابقت دارد. طیف FT-IR و UV-VIS لیگاند تیوسمی کاربازون به ترتیب در شکل‌های ۳-۳ و ۳-۵ داده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}): $3000-3400$ (N-H و OH کششی); 1675 (C=O); 1640 (N-H خمشی); 1600 (خمشی N-H); 1580 (C=N کششی); 1500 (C-N کششی); 786 (C=S); 278 ($\pi \rightarrow \pi^*$); 322 ($n \rightarrow \pi^*$)

۳-۲-۲- تهیه ی کاتالیزگر همگن $[MoO_2(dhatsc)]_n$

مقدار ۱ میلی مول از لیگاند دی هیدرو استیک اسید تیوسمی کاربازون در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن ۳۰ میلی لیتر متانول اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد تا کاملاً در آن حل گردید. در مرحله ی بعد محتویات بشر به یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری منتقل گردید و به آن ۱ میلی مول از کمپلکس دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدنیوم (VI) اضافه گردید. این مخلوط به مدت ۵ ساعت در دمای $60^{\circ}C$ تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. مخلوط واکنش در جریان هوا خشک گردید. طیف FT-IR و UV-VIS کاتالیزگر همگن مولیبدن به ترتیب در شکل‌های ۳-۴ و ۳-۶ نشان داده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}): ۳۰۰۰-۳۴۰۰ (N-H و OH کششی); ۲۰۷۰ (S-H); ۱۶۷۵ (C=O); ۱۵۷۳ (C=N); ۱۰۰۰ (C-N کششی); ۸۹۵ (Mo=O); ۷۷۹ (C-S);

UV-VIS (DMSO, nm): ۲۵۶ ($\pi \rightarrow \pi^*$); ۳۱۵ (LMCT)

۲-۳-۳- تهیه ی کاتالیزگر همگن $[\text{VO}(\text{dhatc})]_n$

۱ میلی مول از لیگاند باز شیف دی هیدرواستیک اسید تیوسمی کاربازون را در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن ۳۰ میلی لیتر اتانول داغ اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد تا کاملاً لیگاند در آن حل گردد. سپس محتویات بشر به یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری منتقل گردید و به آن ۱ میلی-مول سولفات وانادیم اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای 60°C به مدت ۳ ساعت رفلکس گردید. رسوب حاصل در جریان هوا به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. طیف IR و UV کاتالیزگر همگن وانادیم به ترتیب در شکل های ۱۶-۳ و ۱۷-۳ نشان داده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}): ۳۰۰۰-۳۴۰۰ (N-H و OH کششی); ۱۷۲۰ (C=O); ۱۶۵۰ (N-H خمشی); ۱۵۷۰ (C=N); ۱۰۰۰ (C-N کششی); ۹۰۲ (V=O); ۷۷۹ (C=S); ۷۳۲ (V-O-V)

UV-VIS (DMSO, nm): ۲۵۶ ($\pi \rightarrow \pi^*$); ۳۰۶ (LMCT); ۳۹۰ ($d \rightarrow d$)

۲-۳-۴- تهیه اوره-هیدروژن پراکسید

مقدار ۴/۸ گرم (۰/۰۸ مول) اوره در ۱۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید (۲۹/۴۳ وزنی-حجمی) با گرم کردن روی حمام آب 40°C حل شد. محلول شفاف حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 10°C -۵ قرار داده شد. بلورهای سفید رنگ اوره-هیدروژن پراکسید به دست آمده صاف شده و به مدت یک شب در هوا خشک گردید [۳۴].

۲-۴- اپوکسایش آلکن‌ها با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)

با کاتالیزگر همگن $[MoO_2(dhatsc)]_n$

۲-۴-۱- بررسی و گزینش حلال مناسب

برای بررسی اثر حلال ۷ واکنش موازی و مشابه برای سیکلو اکتان انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته گرد ۱۰ میلی‌لیتری، ۴۰ میلی‌گرم کاتالیزور همگن مولیبدن، ۰/۶۸ میلی‌مول (۷۵ میلی‌گرم) سیکلواکتان، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۲۵ میلی‌مول) TBHP اضافه گردید و سپس ۲ میلی‌لیتر تولوئن، استون، استونیتریل، متانول، دی کلرومتان، کلروفرم یا تتراکلریدکربن به مخلوط واکنش اضافه گردید. سپس در حمام روغن به مدت ۴ ساعت رفلاکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۴ آورده شده است.

۲-۴-۲- بررسی و گزینش اکسنده مناسب

بدین منظور در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی‌لیتری، ۲ میلی‌لیتر کلروفرم به ۰/۶۸ میلی‌مول (۷۵ میلی‌گرم) سیکلواکتان، ۴۰ میلی‌گرم کاتالیزگر همگن مولیبدن و یک میلی‌مول از هر یک از اکسنده‌های هیدروژن پراکسید، سدیم پیریدات (همراه با تتراپوتیل آمونیوم برمید به عنوان انتقال فاز)، اوره-هیدروژن پراکسید و TBHP اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت رفلاکس شد. همچنین اکسنده‌های هیدروژن پراکسید، سدیم پیریدات و اوره-هیدروژن پراکسید در حلال استونیتریل نیز مورد بررسی قرار گرفت و پیشرفت واکنش در تمام موارد بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲ و شکل ۳-۵ آورده شده است.

۲-۴-۳- بررسی مقدار بهینه کاتالیزگر

۶ سیستم طراحی شد، سیستم اول در غیاب کاتالیزگر انجام شد. در سیستم‌های بعدی ۷۵ میلی- گرم (۰/۶۸ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲ میلی‌لیتر کلروفرم و مقادیر (۴۰ - ۰ میلی‌گرم) از کاتالیزور مولیبدن با هم مخلوط شد. سپس ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۲۵ میلی‌مول) TBHP به هر کدام از واکنش‌ها اضافه و در دمای 60°C به مدت ۴ ساعت رفلکس گردید. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۶ آورده شده است.

۲-۴-۴- بررسی مقدار بهینه اکسنده

۳۰ میلی‌گرم کاتالیزور مولیبدن، ۷۵ میلی‌گرم (۰/۶۸ میلی‌مول) سیکلواکتن، و ۲ میلی‌لیتر کلروفرم با هم مخلوط شد. سپس مقادیر (۱/۲۵ - ۰ میلی‌مول) از TBHP اضافه گردید. مخلوط هر واکنش در دمای 60°C به مدت ۴ ساعت رفلکس گردید. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۷ آورده شده است.

۲-۴-۵- بررسی اثر زمان

بدین منظور به ۷ بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری مقادیر ۷۵ میلی‌گرم (۰/۶۸ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۳۰ میلی‌گرم کاتالیزور مولیبدن و ۲ میلی‌لیتر کلروفرم اضافه گردید. سپس ۰/۴ میلی‌لیتر (۱ میلی‌مول) TBHP به هر کدام از واکنش‌ها اضافه و مخلوط هر واکنش در دمای 60°C به مدت ۲۷۰ - ۳۰ دقیقه رفلکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۸ آورده شده است.

۲-۴-۶- بررسی اثر دما

به ۲ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۷۵ میلی گرم (۰/۶۸ میلی مول) سیکلواکتن، ۳۰ میلی گرم کاتالیزور مولیبدن و ۲ میلی لیتر کلروفرم اضافه گردید. سپس ۰/۴ میلی لیتر (۱ میلی مول) TBHP به هر کدام از واکنش ها اضافه و مخلوط هر واکنش در دماهای °C ۶۰ و دمای محیط به مدت ۴ ساعت همزده شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۹ آورده شده است.

۲-۴-۷- بررسی اثر مقدار حلال

بدین منظور به ۳ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۷۵ میلی گرم (۰/۶۷ میلی مول) سیکلواکتن، ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر همگن مولیبدن و مقادیر ۲-۰ میلی لیتر از حلال کلروفرم اضافه گردید. سپس ۰/۴ میلی لیتر (۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به هر کدام اضافه شد و مخلوط ها در دمای °C ۶۰ و بوسیله همزن مغناطیسی در شرایط رفلاکس به مدت ۴ ساعت همزده شد. نتایج در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است.

۲-۴-۸- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزگر $[MoO_2(dhatsc)]_n$

در ۶ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۳۰ میلی گرم کاتالیزور مولیبدن و ۲ میلی لیتر کلروفرم، ۰/۶۷ میلی مول از آلکن های مختلف (سیکلو هگزان، ۱-هگزن، آلفا متیل استایرن، استایرن، ۱-اکتن با هم مخلوط گردید. سپس ۰/۴ میلی لیتر (۱ میلی مول) TBHP به مخلوط واکنش اضافه و در دمای °C ۶۰ به مدت زمان لازم رفلاکس گردید. پیشرفت واکنش ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۹ آورده شده است.

۲-۵- اپوکسایش آلکن‌ها با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)

با کاتالیزگر همگن $[VO(dhatsc)]_n$

۲-۵-۱- بررسی و گزینش حلال مناسب

بدین منظور ۷ واکنش موازی و مشابه برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری ۳۰ میلی‌گرم کاتالیزور همگن وانادیم، ۷۵ میلی‌گرم (۰/۶۸ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۲۵ میلی‌مول) TBHP اضافه گردید و سپس ۲ میلی‌لیتر استونیتریل، استون، تولوئن، متانول، دی‌کلرومتان، کلروفرم یا تتراکلریدکربن به مخلوط واکنش‌ها اضافه گردید. سپس در حمام روغن به مدت ۷۵ دقیقه رفلاکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۴ آورده شده است.

۲-۵-۲- بررسی و گزینش اکسنده مناسب

برای بررسی این اثر ۴ واکنش موازی و مشابه برای سیکلواکتن انجام شد. در هر بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری، مقدار ۲ میلی‌لیتر از حلال کلروفرم به ۰/۶۸ میلی‌مول (۷۵ میلی‌گرم) سیکلواکتن، ۳۰ میلی‌گرم کاتالیزورهموژن وانادیم با هم مخلوط شدند و سپس ۱ میلی‌مول از هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات (همراه با تتراپوتیل آمونیوم برمید به عنوان انتقال فاز)، اوره-هیدروژن پراکسید و TBHP اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۷۵ دقیقه رفلاکس شد. همچنین اکسنده‌های هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات و اوره-پراکسید در حلال استونیتریل نیز مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت

واکنش در تمام موارد بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۱۵ آورده شده است.

۲-۵-۳- بهینه کردن مقدار کاتالیزگر

۶ سیستم طراحی شد، سیستم اول در غیاب کاتالیزگر انجام شد. در سیستم‌های بعدی ۷۵ میلی گرم (۰/۶۸ میلی مول) سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر کلروفرم و مقادیر (۰ - ۳۰ میلی گرم) از کاتالیزگر همگن وانادیم با هم مخلوط شد. سپس ۰/۵ میلی لیتر (۱/۲۵ میلی مول) TBHP به هر کدام از واکنش‌ها اضافه و در دمای °C ۶۰ به مدت ۷۵ دقیقه رفلکس گردید. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۱۶ آورده شده است.

۲-۵-۴- بررسی مقدار بهینه اکسنده

۷۵ میلی گرم (۰/۶۸ میلی مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر همگن وانادیم و ۲ میلی لیتر کلروفرم با هم مخلوط شد. سپس مقادیر (۰-۰/۵ میلی لیتر) از TBHP اضافه گردید. مخلوط هر واکنش در دمای °C ۶۰ به مدت ۷۵ دقیقه رفلکس گردید. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۳ و شکل ۳-۱۷ آورده شده است.

۲-۵-۵- بررسی اثر زمان

به ۴ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۷۵ میلی گرم (۰/۶۸ میلی مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر همگن وانادیم و ۲ میلی لیتر کلروفرم اضافه گردید. سپس ۰/۴ میلی لیتر (۱ میلی مول) TBHP به هر کدام از واکنش‌ها اضافه گردید و سپس مخلوط هر واکنش در دمای °C ۶۰ به مدت ۹۰-۱۰ دقیقه رفلکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۱۸ آورده شده است.

۲-۵-۶- بررسی اثر دما

به ۲ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۷۵ میلی گرم (۰/۶۸ میلی مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزور همگن وانادیم و ۲ میلی لیتر کلروفرم اضافه گردید. سپس ۰/۴ میلی لیتر (۱ میلی مول) TBHP به هر کدام از واکنش ها اضافه و مخلوط هر واکنش در دماهای 60°C و دمای محیط به مدت ۴۵ دقیقه رفلاکس شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۵ و شکل ۳-۱۹ آورده شده است.

۲-۵-۷- بررسی اثر مقدار حلال

بدین منظور به ۳ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۷۵ میلی گرم (۰/۶۷ میلی مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر همگن وانادیم و مقادیر ۲-۰ میلی لیتر از حلال کلروفرم اضافه گردید. سپس ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به هر کدام اضافه شد و مخلوط ها در دمای 60°C و فشار اتمسفر بوسیله همزن مغناطیسی در شرایط رفلاکس به مدت ۴۵ دقیقه همزده شد. نتایج در جدول ۳-۱۶ و شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است.

۲-۵-۸- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزگر [VO

](dhatc)]_n

در ۶ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۰/۶۷ میلی مول از آلکن های مختلف (سیکلو هگزان، ۱-هگزن، آلفا متیل استایرن، استایرن، ۱-اکتن، ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر وانادیم و ۲ میلی لیتر کلروفرم، اضافه شد. سپس ۰/۴ میلی لیتر (۱ میلی مول) TBHP به مخلوط واکنش اضافه و در دمای 60°C درجه سانتی گراد رفلاکس گردید. پیشرفت واکنش ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۷ آورده شده است.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

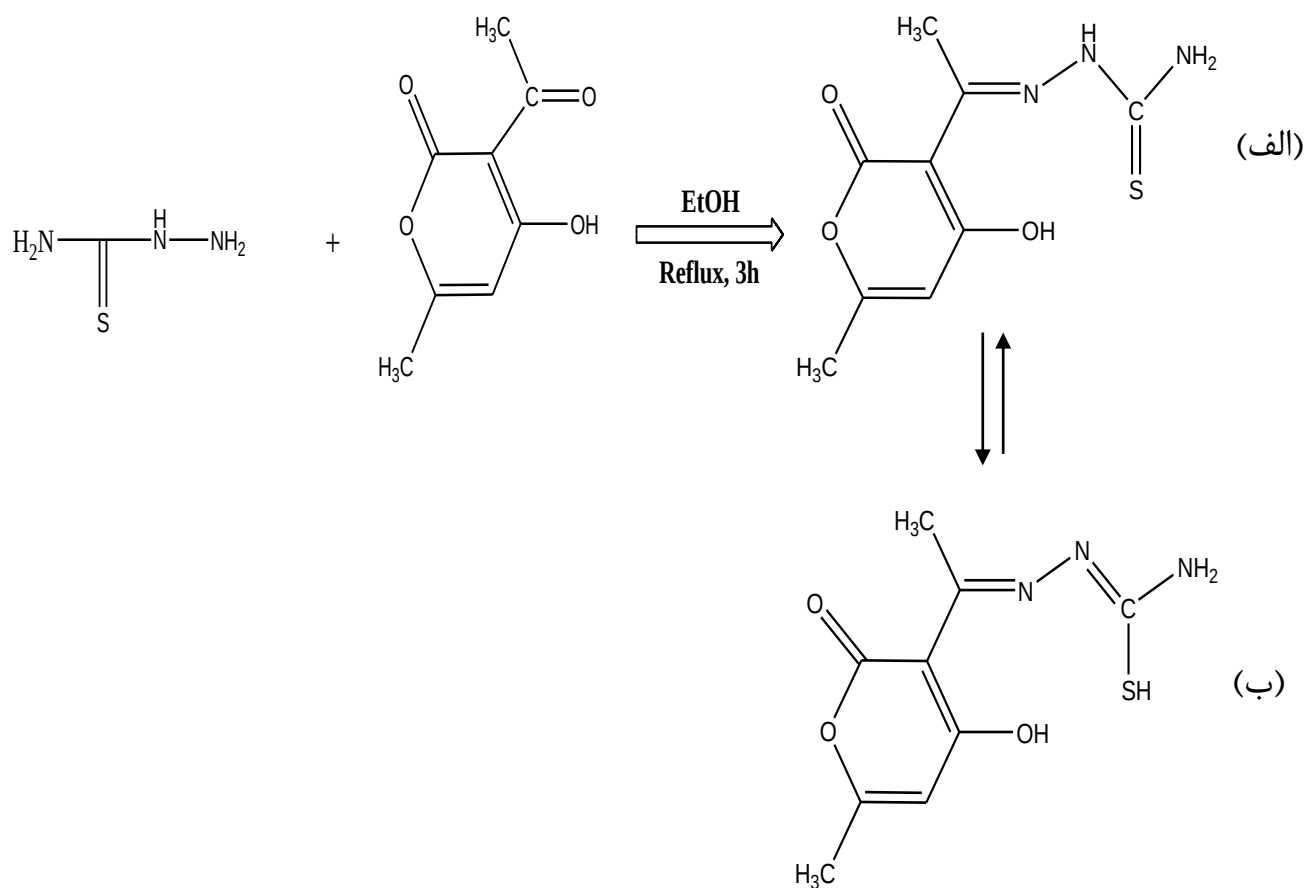
۳- بررسی نتایج

به طور معمول از کمپلکس های فلز واسطه نظیر Ti(IV) ، V(V) ، Mo(VI) ، W(VI) به عنوان کاتالیزور های همگن استفاده می شود. این کمپلکس های فلزی به طور موفقیت آمیزی در اپوکسایش آلکن ها مورد استفاده قرار گرفته است و توجه زیادی را به خود معطوف داشته اند.

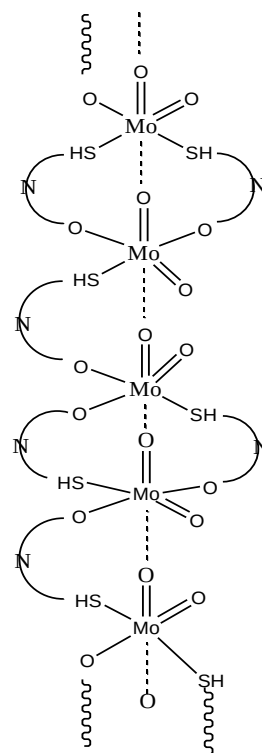
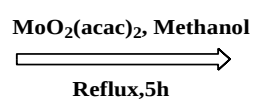
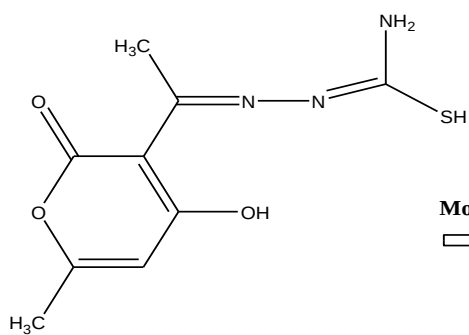
در سیستم کاتالیزوری این تحقیق، از طریق یک واکنش ساده ابتدا لیگاند تهیه شد و سپس با اضافه کردن کمپلکس های حاوی مولیبدن و وانادیم نظیر $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ و $\text{VO(SO}_4\text{).H}_2\text{O}$ به عنوان کاتالیزگر همگن در اپوکسایش آلکن ها مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۱- تهیه کاتالیزگر همگن $[\text{MoO}_2(\text{dhatc})]_n$

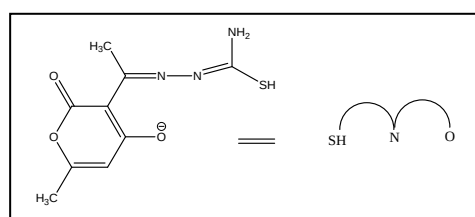
از واکنش دی هیدرو استیک اسید با تیو سمی کاربازید، لیگاند تیوسمی کاربازون بدست آمد. در این واکنش زوج الکترون ناپیوندی یکی از اتم های نیتروژن تیوسمی کاربازید به عنوان هسته دوست به گروه کربونیل متصل به دی هیدرو استیک اسید حمله کرده و با خارج کردن اتم اکسیژن، اتصال کووالانسی C=N را به وجود می آورد. در مرحله بعد لیگاند سه دندانه جایگزین لیگاندهای دودندانه استیل استونات کمپلکس مولیبدن شده و کاتالیزگر $[\text{MoO}_2(\text{dhatc})]_n$ به دست می آید. مراحل تهیه ی لیگاند و تشکیل کمپلکس همگن مولیبدن در شکل ۳-۱ و شکل ۳-۲ نشان داده شده است.



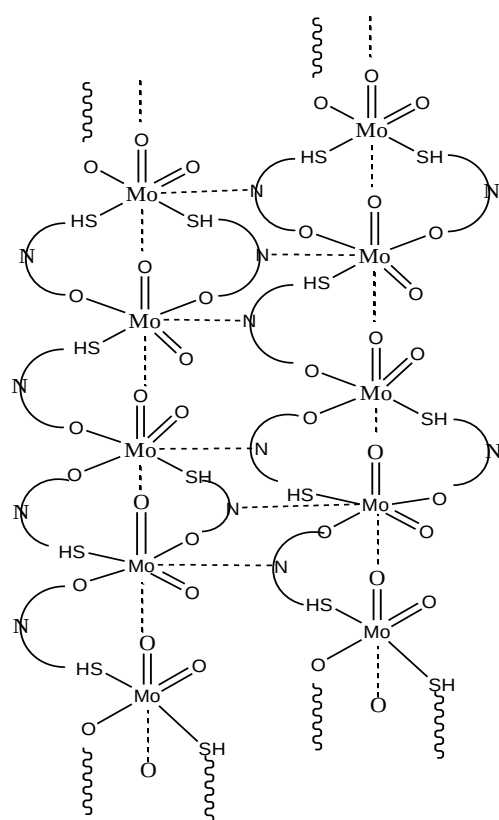
شکل ۳-۱ : واکنش تهیه لیگاند دی هیدرو استیک اسید تیوسمی کاربازون (DHA-TSC)



(الف)



OR



(ب)

شکل ۳-۲: واکنش تهیه کاتالیزگر همگن مولیبدن [MoO₂ (dhatsc)]_n

به منظور تأیید تشکیل لیگاند دی هیدرواستیک اسید تیوسمی کاربازون و کمپلکس همگن مولیبدن از تکنیک های طیف بینی FT-IR، UV-VIS و آنالیز عنصری استفاده شد. بر اساس آنالیز عنصری (CHN) لیگاند دی هیدرواستیک اسید تیوسمی کاربازون درصد نیتروژن ۱۷/۳۷٪، درصد کربن ۴۴/۷۱٪ و درصد هیدروژن ۴/۴۲٪ تعیین شد که با مقادیر تئوری ۱۷/۴۲٪ نیتروژن، ۴۴/۸۱٪ کربن و ۴/۵۶٪ هیدروژن همخوانی دارد. طیف FT-IR لیگاند تیوسمی کاربازون در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. نوارها در ناحیه 3000 cm^{-1} تا 3386 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی گروه (NH)، (NH₂) آمینی و ارتعاش کششی (OH) است [۳۷]. نوار دیگری در ناحیه 1675 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل (C=O) می باشد. نوار دیگری در ناحیه 1600 cm^{-1} مربوط به (C=N) ایمینی پس از اتصال دی هیدرو استیک اسید با تیوسمی کاربازون در طیف ایجاد شده است [۳۵]. نوار ضعیف مشاهده شده در 1000 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی (C-N) آمین است [۳۷]. همینطور نوار ارتعاشی مربوط به (C=S) در ناحیه 786 cm^{-1} مشاهده شده است [۳۵].

با اضافه کردن $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ به لیگاند در حلال متانول لیگاند فلزدار می شود. بر اساس آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس $[\text{MoO}_2(\text{dhatc})]_n$ ، درصد نیتروژن ۱۲/۷۰٪، درصد کربن ۳۳/۰۱٪ و درصد هیدروژن ۳/۱۲٪ تعیین شد که با مقادیر تئوری ۱۲/۸۷٪ نیتروژن، ۳۳/۰۹٪ کربن و ۳/۰۶٪ هیدروژن همخوانی دارد. با بررسی طیف FT-IR کمپلکس $[\text{MoO}_2(\text{dhatc})]_n$ ، در شکل ۳-۴ اتصال دی اکسو مولیبدن به آن تایید می گردد. از مهمترین ویژگی های اتصال دی اکسو مولیبدن به لیگاند مشاهده نوار هایی در نواحی 895 cm^{-1} و 941 cm^{-1} می باشد که نوار 895 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن پیوند مولیبدن-اکسو و نوار 941 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن پیوند مولیبدن-اکسو می باشد [۳۸].

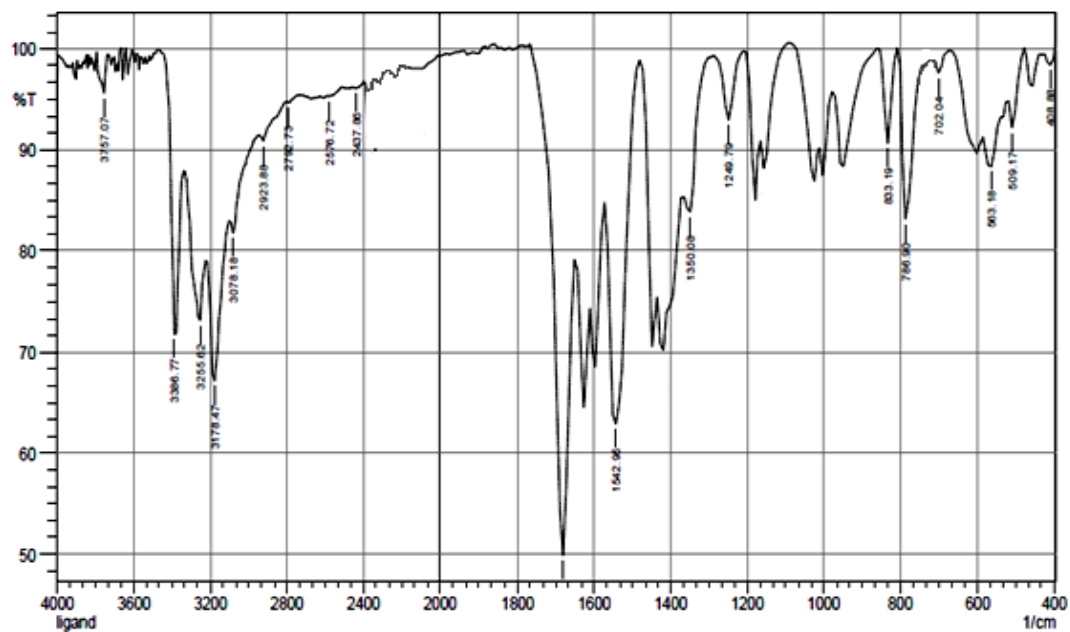
نوار مربوط به پیوند ایمینی (C=N) در حدود 27 cm^{-1} از 1600 cm^{-1} در لیگاند به 1573 cm^{-1} در کمپلکس به فرکانس پایین تر انتقال یافته است. این پدیده در کمپلکس نسبت به لیگاند آزاد به دلیل کوردینه شدن فلز به لیگاند ایمینی است؛ وقتی زوج الکترون اتم نیتروژن لیگاند ایمینی در پیوند فلز-

لیگاند درگیر می شود، چگالی الکترونی روی اتم نیتروژن به فلز منتقل شده و به دنبال آن با قطبش پذیری لیگاند چگالی الکترون در پیوند (C=N) کاهش یافته و نوار ارتعاشی به فرکانس های پایین تر جابجا می گردد. همچنین نوار جدید و تیزی در ناحیه 2080 cm^{-1} در طیف کمپلکس همگن مولیبدن مشاهده شده است که مربوط به فرکانس ارتعاشی (S-H) است [۴۲]. با توجه به این نوار، بر پایه ی ویژگی توتومری این لیگاند ساختار شکل ۳-۱ (ب) برای اتصال با فلز مولیبدن پیشنهاد شده است.

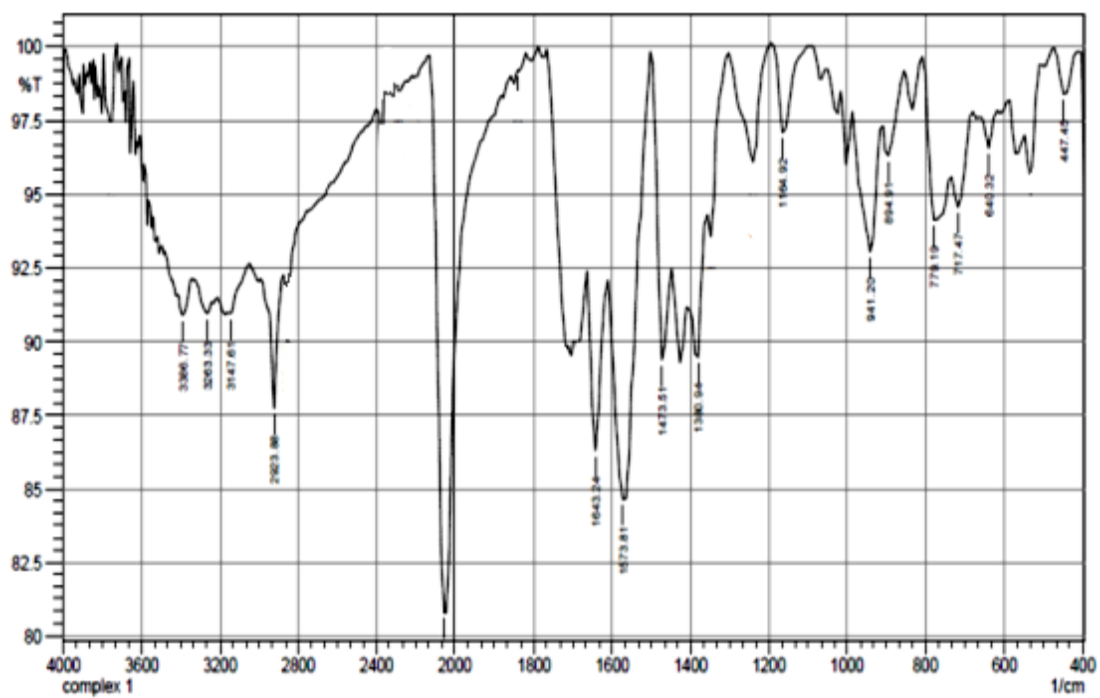
در کمپلکس همگن مولیبدن در ناحیه 779 cm^{-1} نوار مربوط به ارتعاش کششی (C-S) بسیار ضعیف شده است که نشان دهنده اتصال گوگرد به یون فلزی مولیبدن است. نوار های ناحیه 3000 cm^{-1} تا 3386 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی (N-H) و (OH)، بدلیل اتصال با فلز بسیار ضعیف شده است [۳۷]. نوارها در ناحیه 1675 cm^{-1} نیز مربوط به گروه کربونیل (C=O) و در ناحیه 1000 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی (C-N) آمین است [۳۷].

بر اساس طیف UV-VIS لیگاند دی هیدرواستیک اسید تیوسمی کاربازون که در شکل ۳-۵ نشان داده شده است نوارهایی در $322\text{ nm} - 278\text{ nm}$ دیده می شود که مربوط به انتقال π به π^* و n به π^* درون لیگاندی است. نوار مربوط به انتقال n به π^* بدلیل اینکه زوج الکترون های ناپیوندی لیگاند درگیر با فلز است، در طیف UV کاتالیزگر مولیبدن در شکل ۳-۲۵ دیده نمی شود. نوار در ناحیه 256 nm مربوط به انتقال π به π^* است و نوار در ناحیه 315 nm با جذب مولی بالاتر، انتقال بار از زوج الکترون های لیگاند به اوربیتال های خالی فلز را نشان می دهد [۳۶].

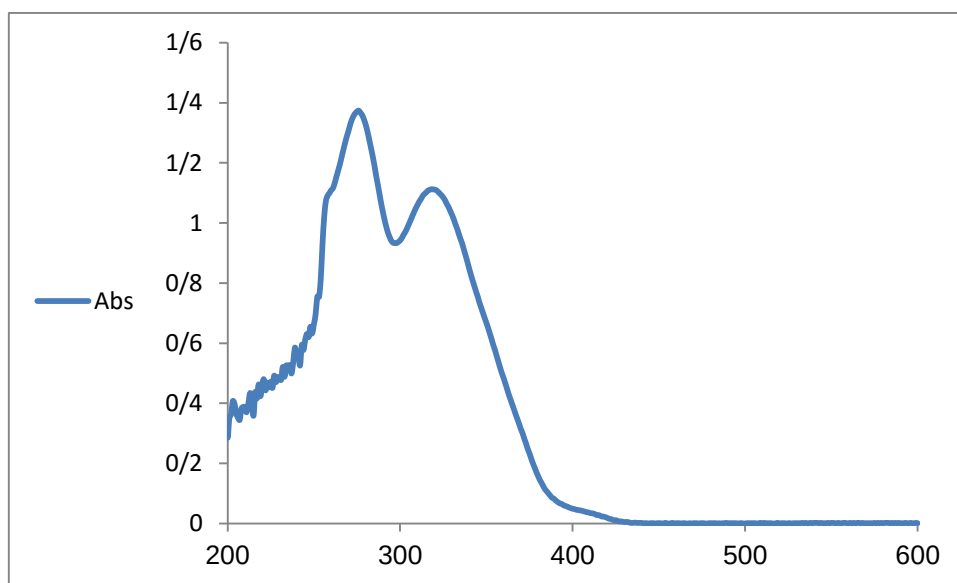
بر پایه مشاهدات بالا ساختار شکل ۳-۲ (ب) برای این کاتالیزگر همگن مولیبدن پیشنهاد می گردد. در این ساختار بر هم کنش رشته های پلی مری از طریق یکی از نیتروژن های ایمنی می تواند دلیل جابه جایی نوار مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمنی باشد.



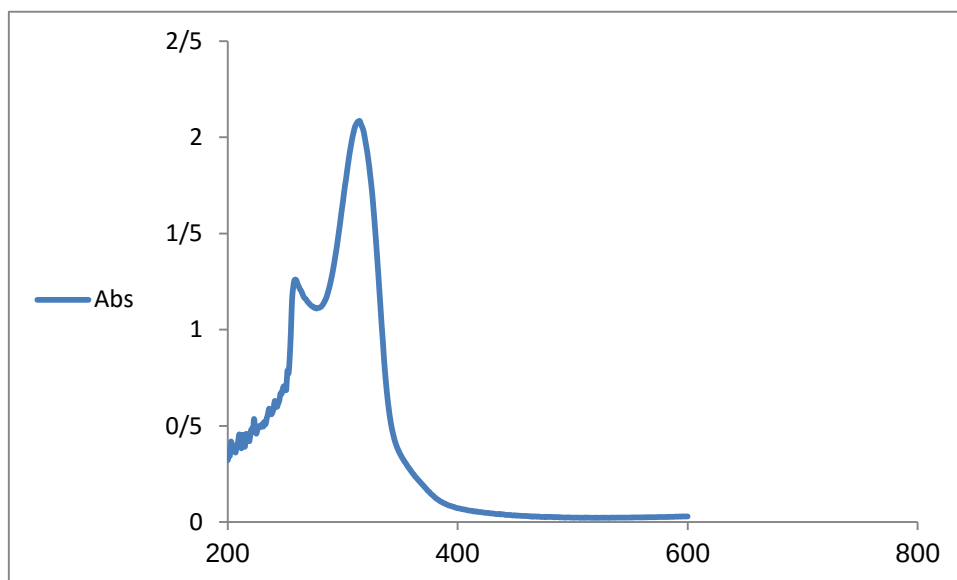
شکل ۳-۳: طیف FT-IR لیگاند تیوسمی کاربازون DHA-TSC



شکل ۳-۴: طیف FT-IR کاتالیزگر همگن مولیبدن $[\text{MoO}_2(\text{dhatsc})]_n$



شکل ۳-۵: طیف UV-VIS لیگاند تیوسمی کاربازون DHA-TSC



شکل ۳-۶: طیف UV-VIS کاتالیزگر همگن مولیبدن $[\text{MoO}_2(\text{dhatc})]_n$

۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیزگری کمپلکس همگن $[\text{MoO}_2(\text{dhatsc})]_n$

۲-۳-۱- بررسی اثر حلال

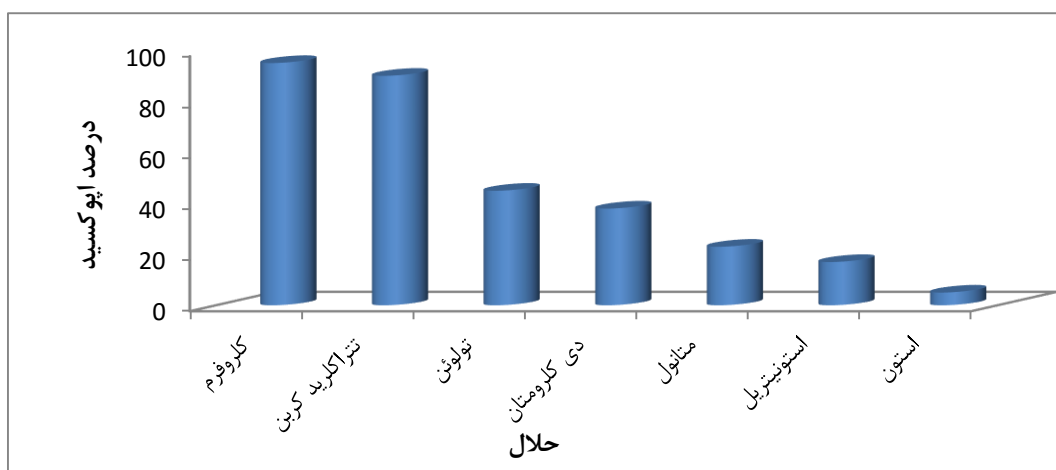
واکنش‌ها مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۴-۱ انجام شد. نتایج بررسی اثر حلال-های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۷ آورده شده است. این واکنش‌ها با حلال‌های قطبی استونیتریل، متانول و استون پیشرفتی ندارد در صورتیکه در حلال‌های کلردار تترکلریدکربن و کلروفرم با بازده مناسبی پیش می‌روند، زیرا حلال‌هایی با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه الکل‌ها و آب به شدت از پیشرفت واکنش به دلیل رقابت برای کوئوردیناسیون به فلز مرکزی کاتالیزگر جلوگیری می‌کنند. در نتیجه خود بازدارندگی توسط الکل تولید شده نیز مشاهده می‌شود و ترتیب $V > \text{Ti} > \text{Mo} > W$ برای آن مشاهده شده است [۱۳].

در این تحقیق نیز، با توجه به نتایج جدول ۳-۱، مناسب‌ترین حلال، حلال غیر قطبی کلروفرم است و اپوکسایش در آن با بازده ۹۵٪ انجام می‌شود که براساس مقالاتی که در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه عمل کردند نیز این نتایج تکرار شده است و تایید کننده نتایج به دست آمده است [۲۲].

جدول ۳-۱: نتایج حاصل از بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله $[MoO_2(dhatsc)]_n$

ردیف	حلال	درصد اپوکسید بعد از ۴ ساعت ^a
۱	متانول	٪۲۳
۲	استونیتریل	٪۱۷
۳	دی کلرومتان	٪۳۸
۴	کلروفرم	٪۹۵
۵	تتراکلریدکربن	٪۹۰
۶	استون	٪۵
۷	تولوئن	٪۴۵

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۷: بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $[MoO_2(dhatsc)]_n$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی مول، کاتالیزگر: ۴۰ میلی گرم، حلال: ۲ میلی لیتر، زمان: ۴ ساعت،

TBHP: ۱/۲۵ میلی مول

۳-۲-۲- بررسی اثر اکسنده

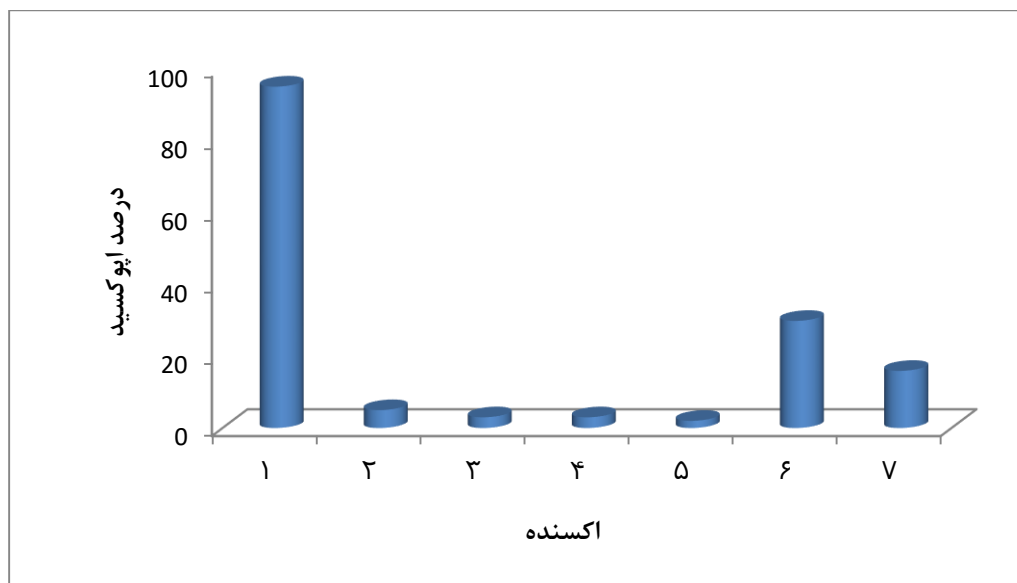
واکنش‌ها مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۴-۲ انجام شد. نتایج در جدول ۲-۳ و شکل ۳-۸ نشان می‌دهد که بدون حضور اکسنده واکنش هیچ پیشرفتی ندارد. واکنش با اکسنده‌های اوره-هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات نیز بازده پایینی دارد. [۱۳]. برای اساس مناسب‌ترین اکسنده TBHP است، که بالاترین درصد اپوکسایش (۹۵٪) را به دست می‌دهد، بنابراین این اکسنده به عنوان اکسنده برتر برای انجام واکنش اپوکسایش آلکن‌ها انتخاب گردید.

جدول ۲-۳: اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با $[\text{MoO}_2(\text{dhatsc})]_n$

ردیف	زمان (ساعت)	درصد اپوکسید ^۲	اکسنده	حلال
۱	۴	۹۵٪	TBHP	CHCl_3
۲	۴	۵٪	NaIO_4	CHCl_3
۳	۴	۳٪	H_2O_2	CHCl_3
۴	۴	۳٪	اوره- H_2O_2	CHCl_3
۵	۴	۲٪	NaIO_4	CH_3CN
۶	۴	۳۰٪	H_2O_2	CH_3CN
۷	۴	۱۶٪	اوره- H_2O_2	CH_3CN

۱- تترا بوتیل آمونیوم برماید (۵/۰ میلی‌مول) استفاده شد.

۲- بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است.



شکل ۳-۸: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $[MoO_2(dhatsc)]_n$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی مول، کاتالیزگر: ۴۰ میلی گرم، حلال: ۲ میلی لیتر، زمان واکنش: ۴ ساعت

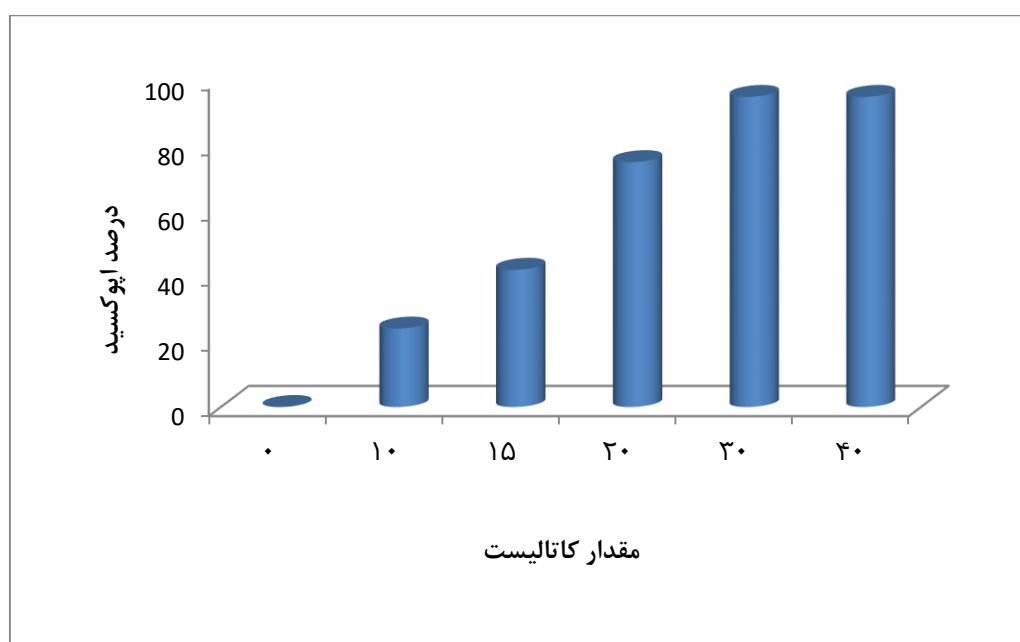
۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

این اثر بر اساس روش ارائه شده در بخش ۳-۴-۲ بررسی شد و نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۹ ارائه شده است. با توجه به نتایج بدست آمده واکنش بدون حضور کاتالیزگر هیچ پیشرفتی نداشت و با افزایش میزان کاتالیزگر فعالیت کاتالیزوری در اپوکسایش سیکلواکتن افزایش یافت. نقش یون فلزی در اینجا فعال کردن ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید جهت انتقال اتم اکسیژن به آلکن می باشد چرا که اکسنده به تنهایی به قدر کافی الکترون دوست نیست تا بتواند به پیوند دوگانه اولفین حمله کند [۳۹]. بر این اساس ۳۰ میلی گرم بهینه کاتالیزگر همگن است که این مقدار در مقایسه با کارهای مشابه گزارش شده [۲۴] کمتر می باشد و از مزایای این سیستم کاتالیزوری است.

جدول ۳-۳: ارزیابی اثر مقدار کاتالیزگر در فعالیت کاتالیتیکی کاتالیزگر $[\text{MoO}_2(\text{dhatsc})]_n$

ردیف	مقدار کاتالیزگر (mg)	درصد اپوکسید بعد از ۴ ساعت ^a
۱	۰	٪۰
۲	۱۰	٪۲۴
۳	۱۵	٪۴۲
۴	۲۰	٪۷۵
۵	۳۰	٪۹۵
۶	۴۰	٪۹۵

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است.



شکل ۳-۹: نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلواکتن با TBHP

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی مول، زمان واکنش: ۴ ساعت، حلال کلروفرم، TBHP: ۱/۲۵ میلی مول

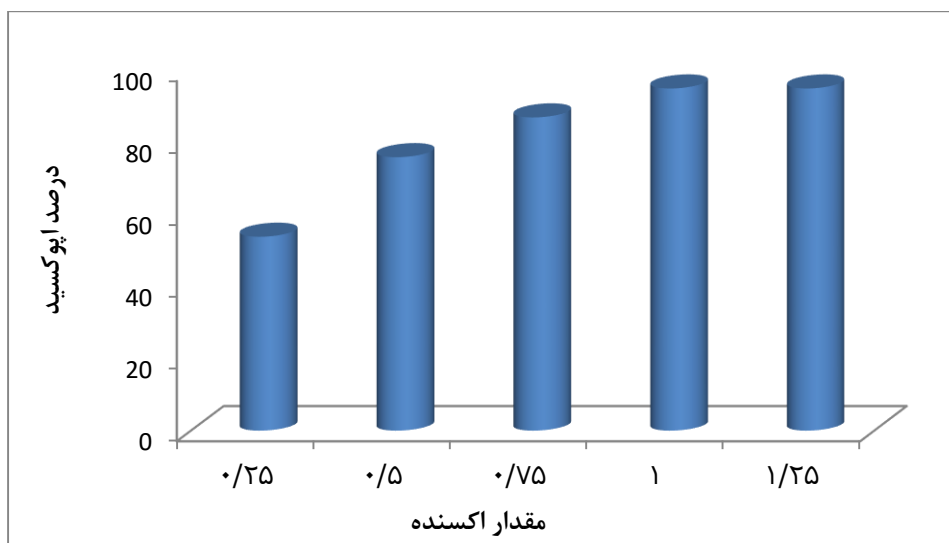
۳-۲-۴- اثر مقدار اکسنده

پس از انتخاب اکسنده برتر مقدار آن بهینه شد. واکنش‌ها طبق روش کار توضیح داده شده در قسمت ۴-۴-۲ انجام شد و نتایج آن در جدول ۴-۳ و شکل ۳-۱۰ آورده شده است. بدون اکسنده بازدهی سیکلواکتن صفر است و با نتایج بدست آمده ۰/۴ میلی لیتر (۱ میلی مول) TBHP مقدار بهینه اکسنده است.

جدول ۴-۳: نتایج تغییر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر $[\text{MoO}_2(\text{dhatc})]_n$

ردیف	مقدار اکسنده (mmol)	درصد اپوکسید بعد از ۴ ساعت ^a
۱	۰	٪۰
۲	۰/۲۵	٪۵۴
۳	۰/۵	٪۷۶
۴	۰/۷۵	٪۸۷
۵	۱	٪۹۵
۶	۱/۲۵	٪۹۵

^a بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است.



شکل ۳-۱۰: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر $[\text{MoO}_2(\text{dhatc})]_n$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی مول، کاتالیزگر: ۳۰ میلی گرم، زمان واکنش: ۴ ساعت

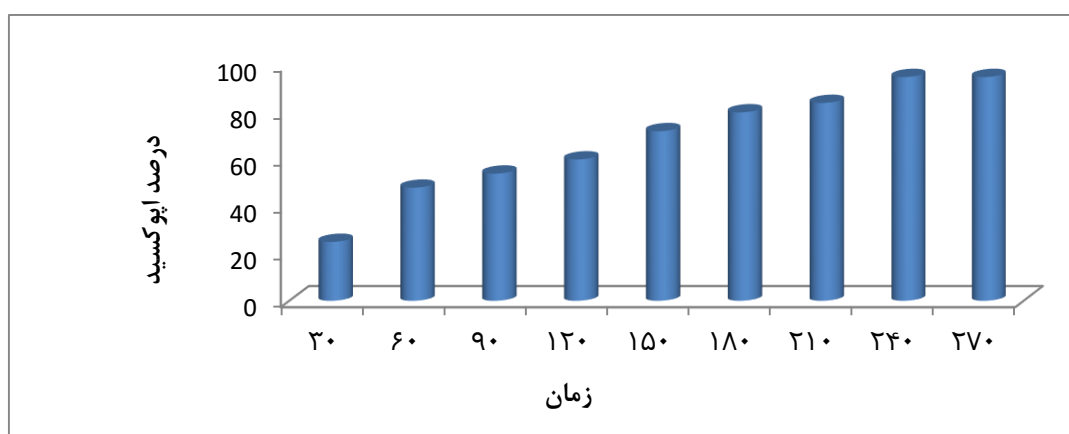
۳-۱-۵- اثر زمان

این اثر بر اساس زمان های متفاوت در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن و حلال کلروفرم بررسی شد. و همان طور که در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۱ مشخص است، بهترین زمان انجام واکنش در اینجا ۴ ساعت است [۲۲].

جدول ۳-۵: بررسی زمان واکنش در بازدهی سیکلواکتن اپوکسید با کاتالیزگر $[\text{MoO}_2(\text{dhtsc})]_n$

ردیف	زمان (min)	درصد اپوکسید ^a
۱	۳۰	%۲۵
۲	۶۰	%۴۸
۳	۹۰	%۵۴
۴	۱۲۰	%۶۰
۵	۱۵۰	%۷۲
۶	۱۸۰	%۸۰
۷	۲۱۰	%۸۴
۸	۲۴۰	%۹۵
۹	۲۷۰	%۹۵

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است.



شکل ۳-۱۱: بررسی اثر زمان در بازدهی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر $[\text{MoO}_2(\text{dhtsc})]_n$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی مول، مقدار کاتالیزگر: ۳۰ میلی گرم، ۲ میلی لیتر کلروفرم، TBHP: ۱۰ میلی مول

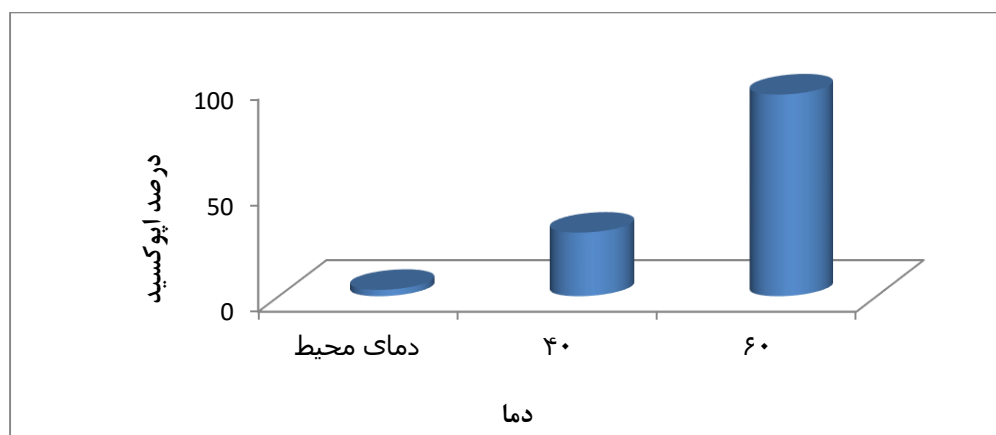
۳-۲-۶- بررسی اثر دما

پس از بهینه کردن پارامترهای گفته شده، اثر دما نیز در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله ی کاتالیزگر همگن مولیبدن بررسی شد. با توجه به نتایج حاصل در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۲ مشخص می شود که فعالیت این کاتالیزور رابطه مستقیمی با دما دارد و در دمای 60°C که نقطه جوش حلال کلروفرم است، بالاترین بازده را بدست می دهد.

جدول ۳-۶: نتایج حاصل از بررسی دما در اپوکسایش با کاتالیزگر $[\text{MoO}_2(\text{dhatc})]_n^a$

ردیف	دما بر حسب $^{\circ}\text{C}$	درصد اپوکسید ^a
۱	دمای محیط	ناچیز
۲	۴۰	۳۰٪
۳	۶۰	۹۵٪

(a) بازده بوسیله GLC بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۱۲: نتایج ارزیابی دما بر روی فعالیت کاتالیزگر همگن $[\text{MoO}_2(\text{dhatc})]_n$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی مول، کاتالیزگر: ۳۰ میلی گرم، زمان واکنش: ۴ ساعت، TBHP: ۱ میلی مول

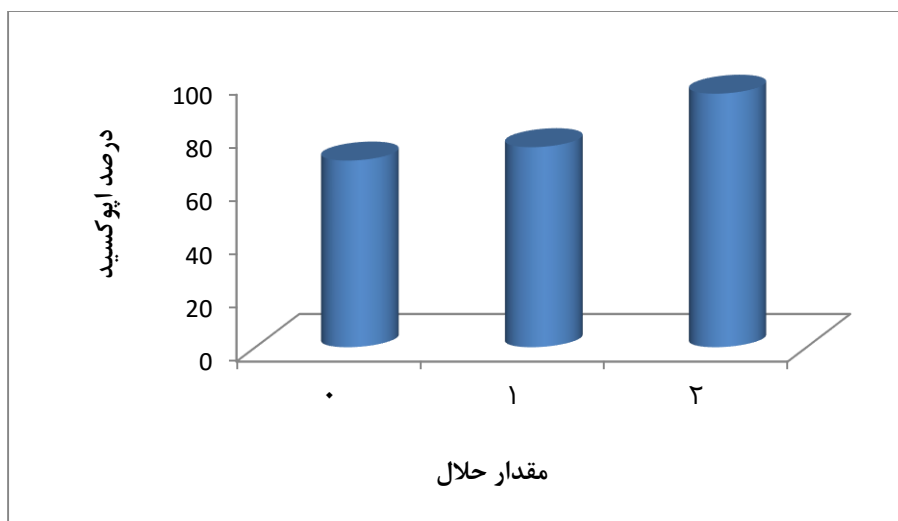
۷-۲-۳- اثر مقدار حلال

طبق روش ارائه داده شده در بخش ۷-۴-۲ سه واکنش بطور همزمان انجام شد. نتایج در جدول ۷-۳ و شکل ۱۳-۳ نشان می دهد که مناسبترین مقدار حلال ۲ میلی لیتر کلروفرم است که بالاترین درصد اپوکسید با آن بدست می آید.

جدول ۷-۳: نتایج حاصل از بررسی مقدار حلال در اپوکسایش با کاتالیزگر $[MoO_2(dhatsc)]_n^a$

ردیف	مقدار حلال (ml)	درصد اپوکسید ^a
۱	۰	٪۷۰
۲	۱	٪۷۵
۳	۲	٪۹۵

(a) بازده بوسیله GLC بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۱۳-۳: نتایج ارزیابی مقدار حلال بر روی فعالیت کاتالیزگر همگن $[MoO_2(dhatsc)]_n$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی مول، کاتالیزگر: ۳۰ میلی گرم، زمان واکنش: ۴ ساعت، TBHP: ۱ میلی مول

۳-۲-۸- شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن

جمع بندی داده های بدست آمده نشان داد شرایط بهینه اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن مولیبدن به صورت جدول ۳-۸ است.

جدول ۳-۸: شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر $[\text{MoO}_2(\text{dhatc})]_n$

حلال	CHCl_3
اکسنده	TBHP
مقدار کاتالیزگر	۳۰ mg
مقدار اکسنده	۱ mmol
زمان	۴ h
دما	۶۰ °C
مقدار حلال	۲ ml

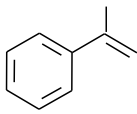
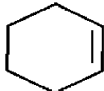
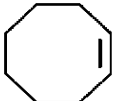
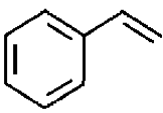
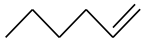
۳-۱-۹- اپوکسایش آلکن های مختلف بوسیله ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید

با کاتالیزگر همگن $[\text{MoO}_2(\text{dhatc})]_n$

در این تحقیق از اکسنده TBHP و کاتالیزگر همگن $[\text{MoO}_2(\text{dhatc})]_n$ در شرایط بهینه مطابق روش کار شرح داده شده در بخش ۲-۴-۸ استفاده شد و نتایج حاصل در جدول ۳-۹ آمده است. کلیه ی واکنش ها با مقدار بهینه ۰/۷ میلی مول آلکن، ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر همگن و ۱ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در مدت زمان ۴ ساعت انجام شد. در این سیستم، سیکلواکتن ۹۷ درصد محصول اپوکسید، استایرن ۸۰ درصد محصول اپوکسید، α -متیل استایرن ۸۵ درصد محصول

اپوکسید، سیکلو هگزان ۹۲ درصد محصول اپوکسید، ۱-اکتن ۲۸ درصد محصول اپوکسید محصول اپوکسید تولید می کنند. بررسی نتایج نشان می دهد که این کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن های حلقوی نسبت به آلکن های خطی سریع تر فعالیت می کند.

جدول ۳-۹: نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن ها با TBHP و کاتالیزگر همگن $[MoO_2(dhatsc)]_n^a$

ردیف	آلکن	درصد اپوکسید	زمان (ساعت)
۱		۸۵	۴
۲		۹۲	۴
۳		۹۵	۴
۴		۸۰	۷
۵		۲۸	۷
۶		۳۵	۷

(a) شرایط واکنش: آلکن: ۰/۶۷ میلی مول، کاتالیزگر: ۳۰ میلی گرم، ۲ میلی لیتر کلروفرم، TBHP: ۱ میلی مول
(b) بازده ها بر اساس آلکن اولیه محاسبه شده است.

۳-۲-۱۰- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر حاوی

دی اکسو مولیبدن

کمپلکس‌های مولیبدن برای واکنش‌های اپوکسایش در حضور آلکیل هیدروژن پراکسید در جایگاه اکسندۀ بسیار مناسب هستند. مکانیسم سوزاک بر مبنای آنالوژی ساختاری کاتالیزگر در این زمینه پذیرفته شده است که نمونه‌ای از آن برای اپوکسایش سیکلو هگزن با TBHP در شکل (۳-۱۴) آمده است.

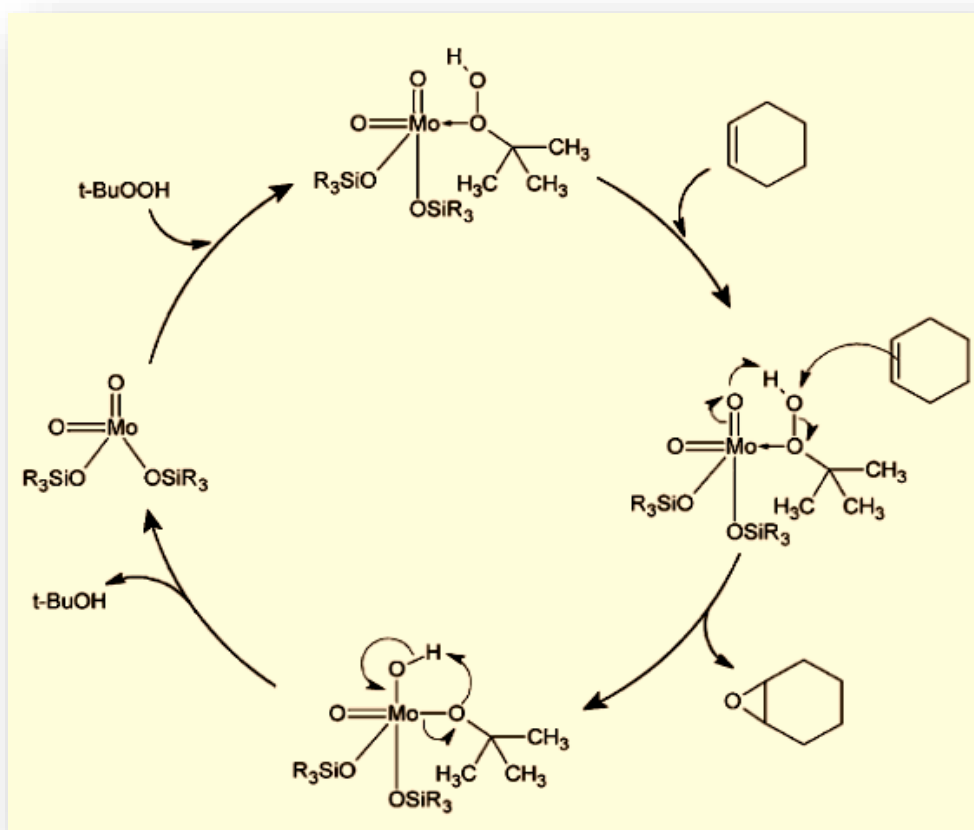
مراحل اساسی اپوکسایش آلکن‌ها با TBHP به صورت زیر است: [۴۰]

۱- تشکیل کمپلکس حد واسط $t\text{-BuOOH(L)}_2 \text{MoO}_2$ و فعال سازی مولکول TBHP (کوئوردیناسیون از طریق اکسیژن پراکسوی پیوند شده به اتم مولیبدن و تشکیل یک پیوند هیدروژنی با یکی از اکسیژن‌های انتهایی رخ می‌دهد).

۲- برهم کنش بین آلکن و مولکول TBHP که در کره کوئوردیناسیون کمپلکس مولیبدن رخ می‌دهد.

۳- تشکیل اپوکسید و تبدیل TBHP به $t\text{-BuOH}$

۴- جانشینی $t\text{-BuOH}$ به وسیله TBHP و تولید دوباره کمپلکس حد واسط $t\text{-BuOOH(L)}_2 \text{MoO}_2$



شکل ۳-۱۴: چرخه کاتالیزوری جابجا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسنده TBHP و کاتالیزگر مولیبدن [۴۰]

۳-۳- تهیه کاتالیزگر همگن $[\text{VO}(\text{dhatc})]_n$

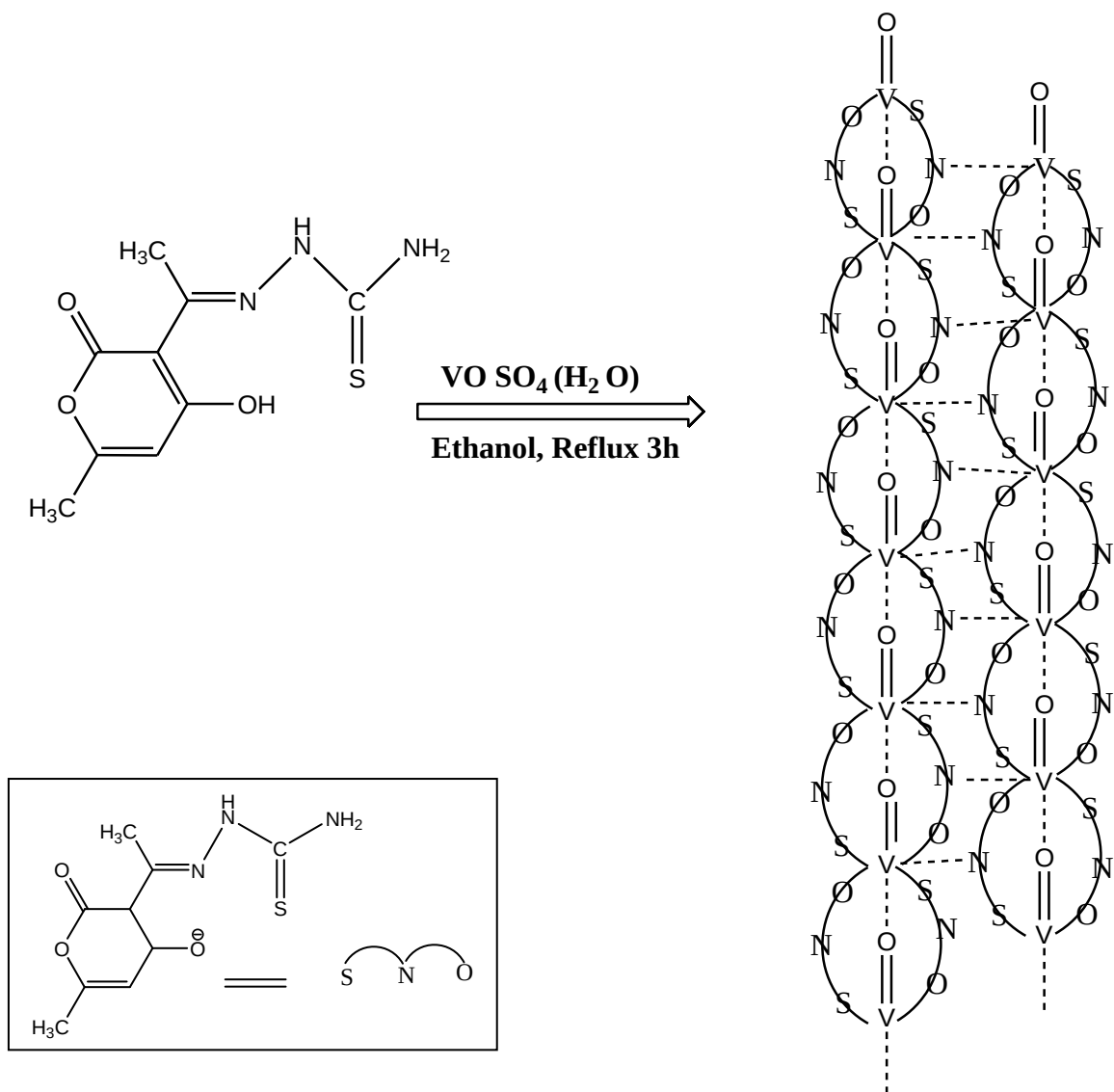
در مورد تهیه و تأیید تشکیل پیوند ایمینی لیگاند تیوسمی کاربازون در بخش ۳-۱ بحث شد. با اضافه کردن وانادیوم (IV) اکسی سولفات مونوهیدرات، کاتالیزگر جدید $[\text{VO}(\text{dhatc})]_n$ به دست می‌آید. بر اساس آنالیز عنصری (CHN) کمپلکس $[\text{VO}(\text{dhatc})]_n$ ، درصد نیتروژن ۱۵/۲۷٪، درصد کربن ۳۹/۰۱٪ و درصد هیدروژن ۳/۸۰٪ تعیین شد که با مقادیر تئوری ۱۵/۳۰٪ نیتروژن، ۳۹/۳۴٪ کربن و ۳/۷۴٪ هیدروژن همخوانی دارد. با بررسی طیف FT-IR کاتالیزگر وانادیم در شکل ۳-۱۶ نوارهای جدیدی در ناحیه ۹۰۲ مربوط به $(\text{V}=\text{O})$ و ۷۳۲ مربوط به $(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ به خوبی ظاهر می‌گردد که دلیل بر اتصال موفقیت آمیز فلز وانادیم به لیگاند ایمینی است و ساختار احتمالی کمپلکس همگن

وانادیم در شکل ۳-۱۵، نشان داده شده است [۲۴]. همچنین با اتصال فلز به لیگاند و تشکیل کاتالیزگر، نوار مربوط به پیوند ایمینی ($C=N$) در حدود 30 cm^{-1} از 1600 cm^{-1} در لیگاند به 1570 cm^{-1} در کمپلکس به فرکانس پایین تر انتقال یافته است. این پدیده در کمپلکس نسبت به لیگاند آزاد همانطور که در بخش ۳-۱ در مورد کمپلکس همگن مولیبدن گفته شد، به دلیل کوردینه شدن فلز به لیگاند ایمینی است، وقتی زوج الکترون اتم نیتروژن لیگاند ایمینی در پیوند فلز-لیگاند درگیر می شود، چگالی الکترونی روی اتم نیتروژن به فلز منتقل شده و به دنبال آن با قطبش پذیری لیگاند چگالی الکترون در پیوند ($C=N$) کاهش یافته و نوار ارتعاشی به فرکانس های پایین تر جابجا می گردد. نوار ها در ناحیه 3000 cm^{-1} تا 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی ($N-H$) و ارتعاش کششی (OH) می باشد، که بدلیل اتصال با فلز بسیار ضعیف شده است [۳۷]. نوار در ناحیه 1720 cm^{-1} مربوط به گروه کربونیل ($C=O$) و همینطور نوار در ناحیه 1000 cm^{-1} نیز مربوط به فرکانس کششی ($C-N$) است [۳۷].

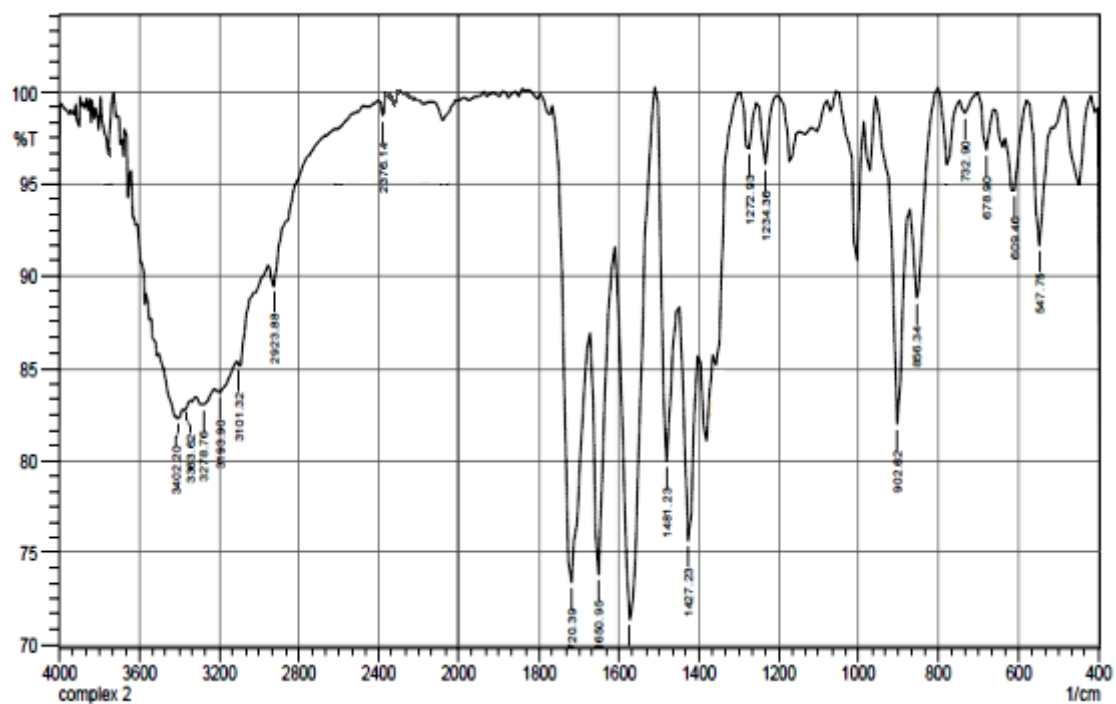
در طیف UV-VIS کاتالیزگر وانادیم که در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است، همانند کاتالیزگر مولیبدن که در بخش ۳-۱ توضیح داده شد نوار مربوط به انتقال n به π^* بدلیل اینکه زوج الکترون های ناپیوندی لیگاند درگیر با فلز است، دیده نمی شود. نوار در ناحیه 256 nm مربوط به انتقال π به π^* است و نوار در ناحیه 306 nm با جذب مولی بالاتر، انتقال بار از زوج الکترون های لیگاند به اوربیتال های خالی فلز را نشان می دهد و نوار در ناحیه 390 nm مربوط به انتقال d به d در فلز می باشد، بدلیل اینکه کمپلکس وانادیم با عدد اکسایش (IV) دارای یک الکترون در اوربیتال های d خود است، با توجه به اینکه شدت این انتقال از دو نوار انتقال بار و انتقال π به π^* بسیار کمتر است به خوبی در طیف دیده شده است [۳۶].

بر پایه مشاهدات بالا ساختار شکل ۳-۱۵ برای این کاتالیزور همگن پیشنهاد می گردد. در این ساختار همانطوری که در مورد کاتالیزگر همگن مولیبدن در بخش ۳-۱ گفته شد بر هم کنش رشته های پلی

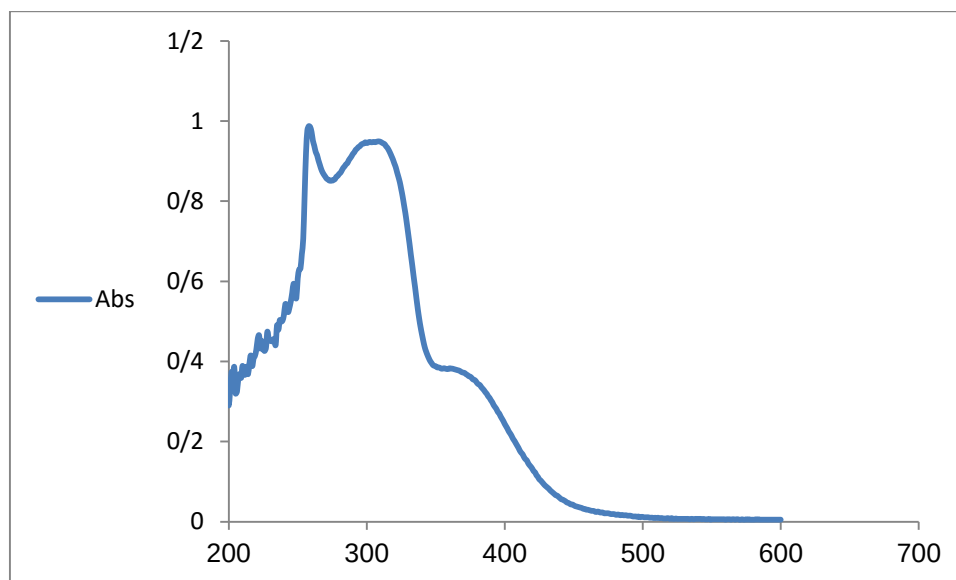
مری از طریق یکی از نیتروژن های ایمنی می تواند دلیل جابه جایی نوار مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمنی باشد.



شکل ۳-۱۵: واکنش تهیه کاتالیزگر همگن $[\text{VO}(\text{dhtsc})]_n$



شکل ۳-۱۶: طیف FT-IR کاتالیزگر همگن وانادیم $[VO(dhatsc)]_n$



شکل ۳-۱۷: طیف UV-VIS کاتالیزگر همگن وانادیم $[VO(dhatsc)]_n$

۳-۴- بررسی فعالیت کاتالیزگری کمپلکس همگن $[VO(dhatsc)]_n$

به منظور بررسی و مطالعه واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله کاتالیزگر همگن $[VO(dhatsc)]_n$ سیکلواکتن به عنوان آلکن مبنا انتخاب شد و عواملی مانند حلال، اکسنده و مقادیر آن‌ها، همچنین زمان و دما روی آن بهینه شد و برای سایر آلکن‌ها نیز استفاده گردید.

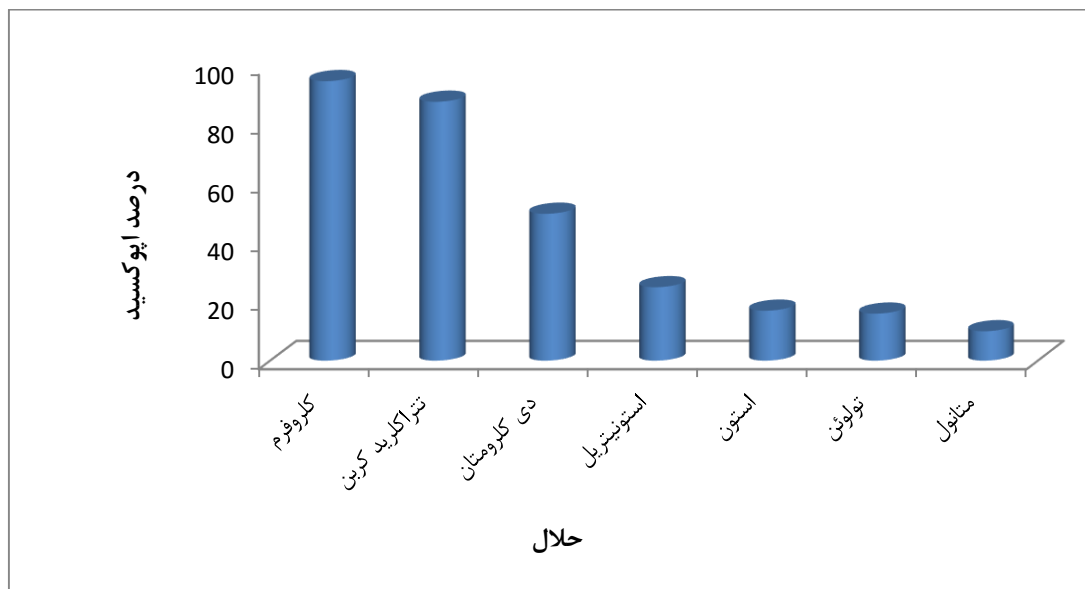
۳-۴-۱- اثر حلال

برای بررسی این اثر واکنش‌ها مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۵-۱ انجام شد. نتایج بررسی اثر حلال‌های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن وانادیم در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۸ آورده شده است. با توجه به نتایج در حلال‌های متانول و استونیتریل، بهره واکنش پایین است ولی در حلال‌های کلروفرم و تتراکلریدکربن، بهره بالاتری از واکنش بدست می‌آید. بر این اساس مناسب‌ترین حلال، حلال غیر قطبی کلروفرم است که بازدهی اپوکسایش در آن به ۹۵٪ می‌رسد. بر اساس مقالاتی که در سیستم کاتالیزگری مشابه عمل کردند نیز این نتایج تکرار شده است و تأیید کننده نتایج بدست آمده است [۲۳].

جدول ۳-۱۰: نتایج حاصل از بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن با $[VO(dhatsc)]_n$

ردیف	حلال	درصد اپوکسید بعد از ۷۵ دقیقه ^a
۱	متانول	٪۱۰
۲	استونیتریل	٪۲۵
۳	دی کلرو متان	٪۵۰
۴	کلروفرم	٪۹۵
۵	تتراکلرید کربن	٪۸۸
۶	استون	٪۱۷
۷	تولون	٪۱۶

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۱۸: بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر $[VO(dhatsc)]_n$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی مول، کاتالیزگر: ۳۰ میلی گرم، TBHP: ۱/۲۵ میلی مول، زمان: ۷۵ دقیقه

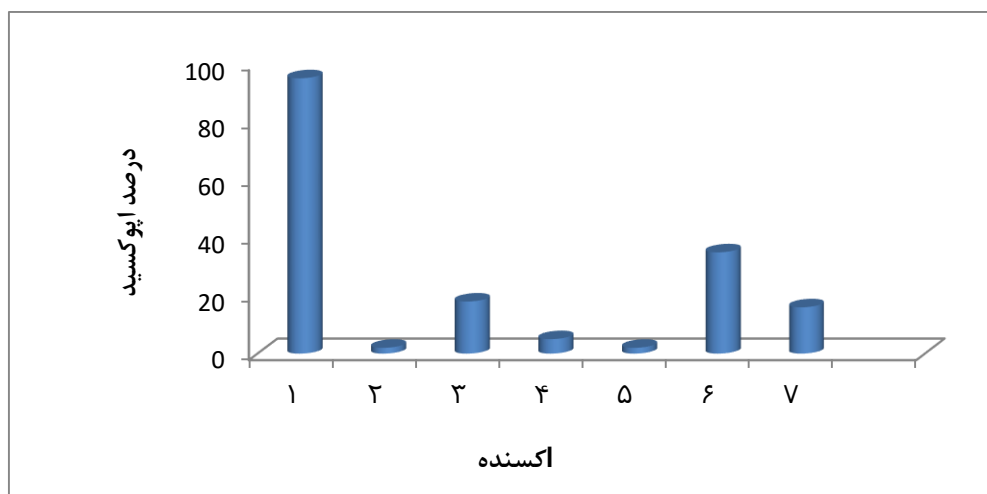
۳-۴-۲- اثر اکسنده

واکنش ها مطابق روش ارائه شده در بخش ۲-۵-۲، انجام شد. نتایج جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۱۹ نشان می‌دهد که با اکسنده H_2O_2 ، اوره-هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات بازده پایین است. مناسب‌ترین اکسنده TBHP است، که بالاترین درصد اپوکسید (۹۵٪) را بدست می‌دهد. بنابراین این اکسنده به عنوان اکسنده برتر برای سایر واکنش‌ها انتخاب گردید.

جدول ۳-۱۱: اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با $[VO(dhatsc)]_n$

حلال	اکسنده	درصد اپوکسید ^a	زمان (ساعت)
$CHCl_3$	TBHP	۹۵٪	۱
$CHCl_3$	$NaIO_4$	۲٪	۲
$CHCl_3$	H_2O_2	۱۸٪	۳
$CHCl_3$	اوره- H_2O_2	۵٪	۴
CH_3CN	$NaIO_4$	ناچیز	۵
CH_3CN	H_2O_2	۳۵٪	۶
CH_3CN	اوره- H_2O_2	۱۶٪	۷

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۱۹: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر $[VO(dhatsc)]_n$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی مول، کاتالیزگر: ۳۰ میلی گرم، حلال: ۲ میلی لیتر، زمان: ۷۵ دقیقه

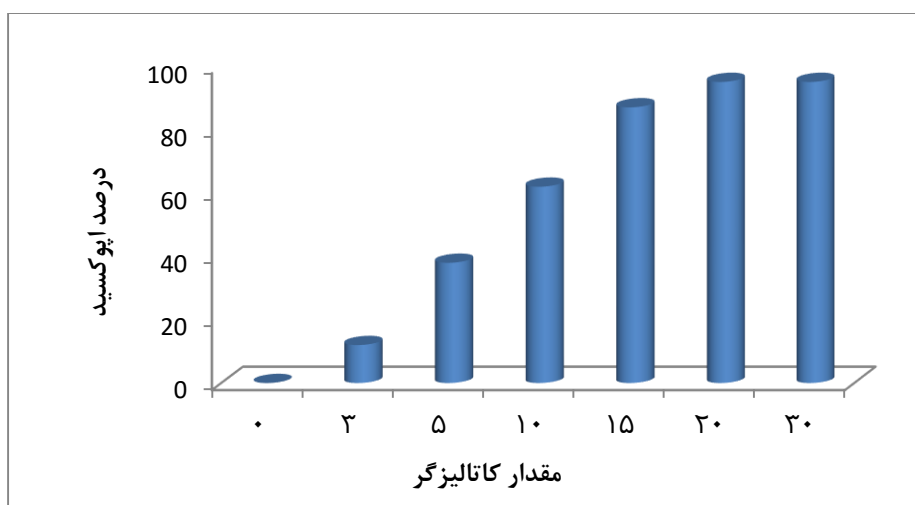
۳-۴-۳- اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی این اثر با توجه به روش ارائه شده در بخش ۲-۵-۳ و نتایج بدست آمده در جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۲۰ نشان می‌دهد که در این مورد هم واکنش بدون حضور کاتالیزگر هیچ پیشرفتی ندارد و با افزایش مقدار کاتالیزگر فعالیت در اپوکسایش سیکلواکتن افزایش می‌یابد. نقش یون فلزی در اینجا فعال کردن ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید جهت انتقال اتم اکسیژن به آلکن می‌باشد چرا که اکسنده به تنهایی به قدر کافی الکترون دوست نیست تا بتواند به پیوند دوگانه اولفین حمله کند [۳۹]. با توجه به این نتایج، ۲۰ میلی گرم مقدار بهینه کاتالیزگر همگن است که این مقدار در مقایسه با کارهای مشابه گزارش شده [۲۳] کمتر می‌باشد و نشان دهنده فعالیت بالای این سیستم کاتالیزوری است.

جدول ۳-۱۲: ارزیابی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلواکتن با $[VO(dhatsc)]_n$

ردیف	مقدار کاتالیزگر (mg)	درصد اپوکسید بعد از ۷۵ دقیقه ^a
۱	۰	٪۰
۲	۳	٪۱۲
۳	۵	٪۳۸
۴	۱۰	٪۶۲
۵	۱۵	٪۸۷
۶	۲۰	٪۹۵
۷	۳۰	٪۹۵

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۲۰: نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلواکتن با TBHP

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی مول، حلال: ۲ میلی لیتر، زمان واکنش: ۷۵ دقیقه، TBHP: ۱/۲۵ میلی مول

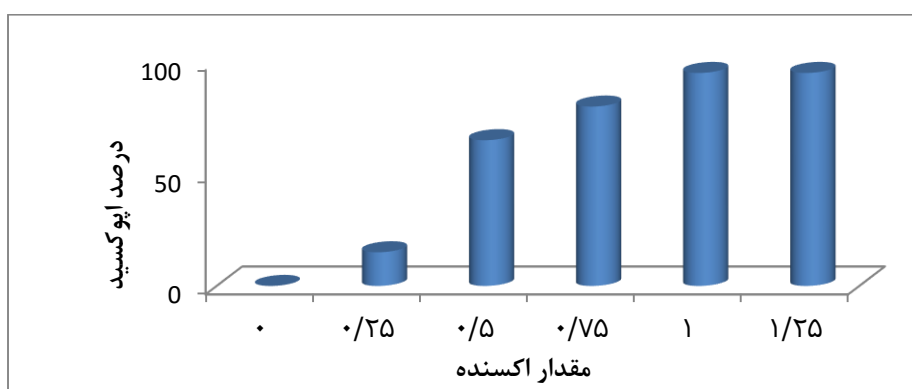
۳-۴-۴- اثر مقدار اکسنده

واکنش‌ها طبق روش کار توضیح داده شده در قسمت ۲-۵-۴ انجام شد که نتایج آن در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۲۱ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بدون اکسنده بازدهی واکنش صفر است و بر اساس نتایج بدست آمده، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱ میلی‌مول) TBHP مقدار بهینه اکسنده در این فرآیند است.

جدول ۳-۱۳: نتایج تغییر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر $[VO(dhatsc)]_n$

ردیف	مقدار اکسنده (mmol)	درصد اپوکسید بعد از ۷۵ دقیقه ^a
۱	۰	٪۰
۲	۰/۲۵	٪۱۵
۳	۰/۵	٪۶۵
۴	۰/۷۵	٪۸۰
۵	۱	٪۹۵
۶	۱/۲۵	٪۹۵

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۲۱: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر $[VO(dhatsc)]_n$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی‌مول، کاتالیزگر: ۲۰ میلی‌گرم، زمان واکنش: ۷۵ دقیقه

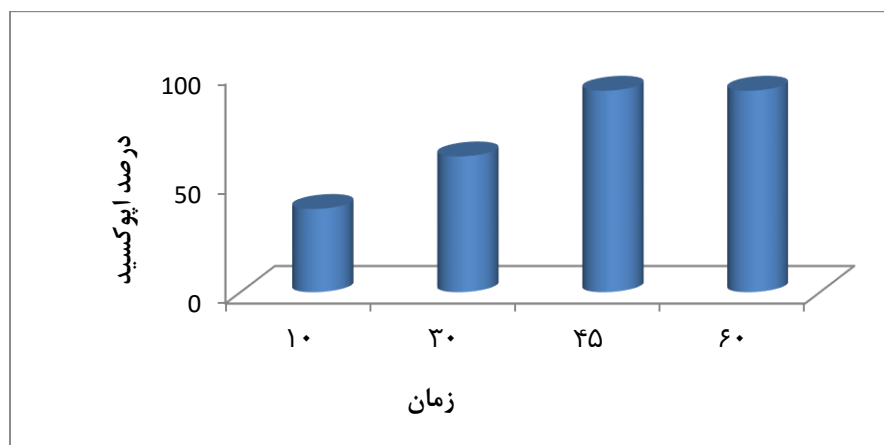
۳-۴-۵- اثر زمان

همان‌طور که در جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۲۲ مشخص شده است برای بررسی این اثر زمان‌های متفاوت در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر همگن وانادیم در حلال کلروفرم انجام شد. این نتایج نشان می‌دهد زمان مناسب برای انجام واکنش ۴۵ دقیقه است.

جدول ۳-۱۴: بررسی زمان واکنش با کاتالیزگر $[VO(dhatsc)]_n$

ردیف	زمان (دقیقه)	درصد اپوکسید ^a
۱	۱۰	٪۳۸
۲	۳۰	٪۶۲
۳	۴۵	٪۹۲
۴	۶۰	٪۹۲

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۲۲: بررسی اثر زمان در بازدهی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر $[VO(dhatsc)]_n$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی‌مول، مقدار کاتالیزگر: ۲۰ میلی‌گرم، حلال: ۲ میلی‌لیتر کلروفرم، TBHP: ۱ mmol

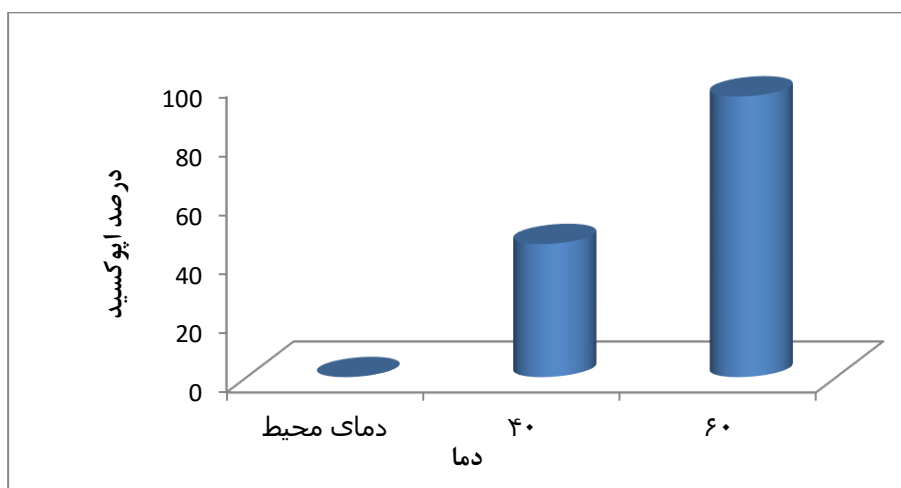
۳-۴-۶- بررسی اثر دما

روش کار انجام شده برای بررسی اثر دما در بخش ۲-۵-۶ شرح داده شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۲۳ آمده است. با بررسی نتایج ثبت شده در جدول مشخص می‌شود که فعالیت این کاتالیزگر رابطه مستقیمی با دما دارد و در دمای 60°C که نقطه جوش حلال کلروفرم است، بهترین نتیجه را بدست می‌دهد.

جدول ۳-۱۵: نتایج حاصل از بررسی دما در اپوکسایش با کاتالیزگر $[\text{VO}(\text{dhatc})]_n$

ردیف	دما بر حسب $^{\circ}\text{C}$	درصد اپوکسید ^a
۱	دمای محیط	۰٪
۲	۴۰	۴۵٪
۳	۶۰	۹۵٪

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۲۳: نتایج ارزیابی دما بر روی فعالیت کاتالیزگر همگن $[\text{VO}(\text{dhatc})]_n$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی‌مول، مقدار کاتالیزگر: ۲۰ میلی‌گرم، زمان: ۴۵ دقیقه، TBHP: ۱ میلی‌مول

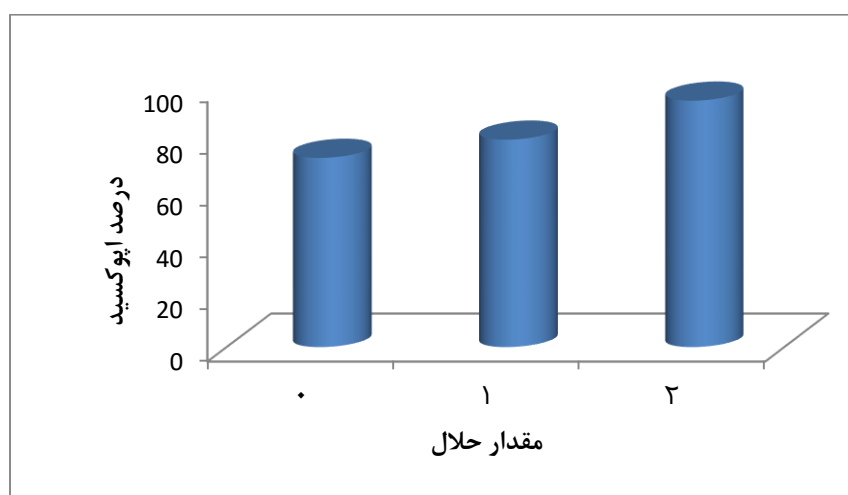
۳-۴-۷- اثر مقدار حلال

طبق روش ارائه داده شده در بخش ۲-۵-۷ سه واکنش بطور همزمان انجام شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۲۴ نشان می دهد که مناسبترین مقدار حلال ۲ میلی لیتر کلروفرم است که بالاترین درصد اپوکسید با آن بدست می آید.

جدول ۳-۱۶: نتایج حاصل از بررسی مقدار حلال در اپوکسایش با کاتالیزگر $[VO(dhatsc)]_n$

ردیف	مقدار حلال (ml)	درصد اپوکسید ^a
۱	۰	٪۷۳
۲	۱	٪۸۰
۳	۲	٪۹۵

(a) بازده بوسیله GLC بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۲۴: نتایج ارزیابی مقدار حلال بر روی فعالیت کاتالیزگر همگن $[VO(dhatsc)]_n$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۶۷ میلی مول، کاتالیزگر: ۲۰ میلی گرم، زمان واکنش: ۴۵ دقیقه، TBHP: ۱ میلی مول

۳-۲-۷- شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلو اکتن

جمع بندی داده های بدست آمده نشان داد شرایط بهینه اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر همگن و انادیم به صورت جدول ۳-۱۶ است.

جدول ۳-۱۷: شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر $[VO(dhatsc)]_n$

حلال	$CHCl_3$
اکسنده	TBHP
مقدار کاتالیزگر	۲۰ mg
مقدار اکسنده	۱ mmol
زمان	۴۵ Min
دما	۶۰ °C
مقدار حلال	۲ ml

۳-۲-۸- اپوکسایش آلکن های مختلف با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید

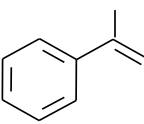
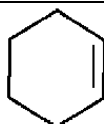
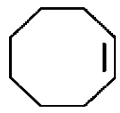
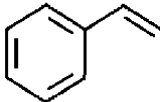
بوسیله کاتالیزگر همگن و انادیم

در این قسمت با استفاده از اکسنده TBHP و کاتالیزگر همگن $[VO(dhatsc)]_n$ در شرایط بهینه مطابق روش کار شرح داده شده در بخش ۲-۵-۷ عمل شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۸ آمده است. از بررسی این نتایج نیز روندی مشابه کاتالیزگر همگن مولیبدن مشاهده گردید. در این سیستم، سیکلواکتن ۹۵ درصد محصول اپوکسید، استایرن ۸۳ درصد محصول اپوکسید، α -متیل استایرن ۸۸ درصد محصول اپوکسید، سیکلو هگزان ۹۰ درصد محصول اپوکسید، ۱-اکتن ۳۸ درصد محصول

اپوکسید و ۱-هگزان ۴۲ درصد محصول اپوکسید تولید می کنند. بررسی نتایج نشان می دهد که این کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن های حلقوی نسبت به آلکن های خطی سریع تر فعالیت می کند.

همچنین باید گفت در مقایسه با سیستم های کاتالیزگری گزارش شده زمان انجام واکنش با این کاتالیزگر کوتاه تر می باشد [۲۳].

جدول ۳- ۱۸: نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزگر همگن $[VO(dhatsc)]_n$

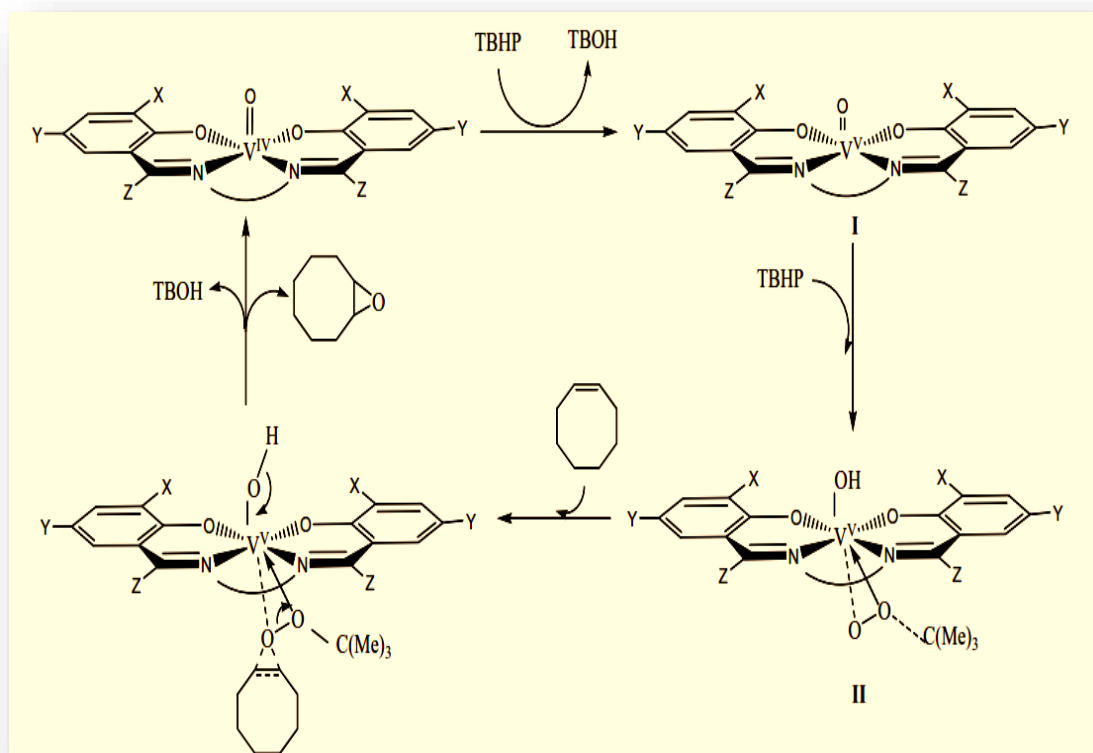
ردیف	آلکن	درصد اپوکسید	زمان (دقیقه)
۱		۸۸	۴۵
۲		۹۰	۴۵
۳		۹۵	۴۵
۴		۸۳	۴۵
۵		۳۸	۷۰
۶		۴۲	۷۰

- (a) شرایط واکنش: آلکن: ۰/۶۷ میلی مول، کاتالیزگر: ۲۰ میلی گرم، ۲ میلی لیتر کلروفرم، TBHP: ۱ mmol
 (b) بازده ها بر اساس آلکن اولیه محاسبه شده است.

۳-۲-۹- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلو اکتن با

کاتالیزگر وانادیم

چرخه کاتالیزگری وانادیم برای اپوکسایش سیکلو اکتن توسط کمپلکس های وانادیم در حلال به صورت شکل ۳-۲۵ می باشد که در آن ابتدا وانادیم (IV) به وانادیم (V) اکسید شده سپس ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به فلز وانادیم کوئوردینه می شود. در پایان با کوئوردینه شدن آلکن به ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و انتقال اکسیژن، ترشیو بوتانول و فراورده اپوکسایش ایجاد می شود [۲۴]. در این فرایند اگر حلال قدرت کوئوردینه کنندگی بالایی داشته باشد، از کوئوردینه شدن اکسنده به فلز جلوگیری می شود. با توجه به نتایج مشابه بدست آمده این مکانیسم برای انتقال اکسیژن به آلکن توسط کمپلکس همگن وانادیم تهیه شده پیشنهاد می گردد (شکل ۳-۲۰).



۳-۲۵: مکانیسم احتمالی اپوکسایش سیکلو اکتن با کمپلکس وانادیم [۲۴].

۳-۳- نتیجه گیری:

نتایج حاصل از بررسی فعالیت کاتالیزگر مولیبدن و وانادیم در اپوکسایش آلکن‌ها را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱- تهیه آسان این کاتالیزورها و قابل دسترس بودن آن‌ها از مزایای این سیستم‌های کاتالیزگری است.

۲- مناسب‌ترین حلال برای اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزگر مولیبدن و وانادیم، حلال کلروفرم است.

۳- مناسب‌ترین اکسیدانت برای اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزگرهای مولیبدن و وانادیم، اکسیدانت ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید است.

۴- دما بر روی فعالیت کاتالیزگری این کاتالیزورها اثر دارد و دمای بهینه نقطه جوش حلال کلروفرم است.

۵- مدت زمان لازم برای کاتالیزگر مولیبدن و وانادیم در اپوکسایش آلکن‌ها متفاوت می‌باشد. مدت زمان فعالیت کاتالیزگر مولیبدن ۴ ساعت و کاتالیزگر وانادیم ۴۵ دقیقه است.

۳-۴- آینده نگری

(۱) اپوکسیداسیون اولفین‌ها نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون، سنتز بسیاری از حدواسط‌ها، مواد شیمیایی و دارویی دارد.

(۲) می‌توان کاتالیزگر مورد استفاده در این تحقیق را بر روی نگه‌دارنده‌هایی تثبیت کرد و خواص کاتالیزگری آن‌ها را بررسی کرد و با تغییر شرایط می‌توان از چنین سیستم‌هایی کاتالیزگرهایی در حد و اندازه‌ی نانو تهیه و به عنوان نانو کاتالیزگر استفاده نمود.

مراجع :

- [۱] صالح زاده، رساله دکتری، دانشگاه بوعلی سینا همدان، ۱۳۷۸.
- [2] H. schiff, *annalen*, 1864, 131, 118.
- [۳] بهجتی، پیر الهی، کاشانی و رضوی، شیمی آلی، مرکز نشر دانشگاهی تهران، ۱۳۶۷، ۲۷۷.
- [4] S. Gakias, C. Rix , A. Flowless, M. hobday, *Inorg. Chim . Acta*, 359.
- [5] G. O. Spessard, G. L. Miessler, *organometallic chemistry* , NJ, prentice Hall, 1997, 246.
- [۶] رحیم آبادی، شیمی آلی کتاب اول تئوری و اصول کلی، دانشگاه تهران چاپ دوم ۱۳۴۲، ۲۲۰.
- [۷] شرانلو، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه شهید بهشتی، ۱۳۷۸.
- [8] A. D. Pomogailo, *Kinetics and Catalysis*, 2004, 45, 61.
- [9] D. E. Devos, F. J. Van-kelecom ,D. A. Jacobs, *Phosphorus ligands in asymmetric catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.
- [10] H. Nur. *Akta Kim., Indon.*, London ,2007, 1.
- [11] S. S. Cady, T. J. Pinnavaia, *Inorg. Chem.*, 1978, 17, 1501.
- [12] G. Berti, B. Macchia, F. Macchia, *Tetrahedron Lett.*, 1965, 6, 3421.
- [13] B. Cornils, W. A. Hermann. in: "*Applied Homogeneous Catalysis With Organometallic Compounds*". 2nd. Ed, Wiley-VCH, Weinheim, 2002, 1, 413.
- [14] R. A. Sheldon. *J. Mol. Catal.*, 1980, 7, 107.
- [15] U. Arnold, R. S. Cruz, D. Madelli, U. Schuchardt. *J. Mol. Catal A: Chem.*, 2001, 165, 149.
- [16] (a) R. Curci, F. D. Furia, R. Testi, G. Modena, *J. Chem. Soc. Perkin Trans*, 1974, 2, 753; (b) J.A. Howard, J.C. Tait, *Can. J. Chem*, 1981, 59, 2184.
- [17] J. P. Collman, D. S. Wagenknecht, J. E. Hutchinson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1994, 33, 1537.
- [18] (a) B. Steiger, C. Shi, F.C. Anson, *Inorg. Chem.*, 1993, 32 , 2107; (b) B. Steiger, F.C. Anson. *Inorg. Chem.*, 1994, 33, 5767.

- [19] E. Tsuchida. K. Oyaizu, *J.Coord. Chem., Rev.*, 2003, 237, 213.
- [20] K. B. Sharpless, T. Katsuki, *J. Am. Chem. Soc*, 1980, 102, 5974.
- [21] W. A. Herrmann, G. M. Lobmaier, *J. Organomet. Chem.*, 2005, 691, 2291.
- [22] S. Rayati, *Inorg. Chim. Acta.*, 2007, 361, 1239.
- [23] S. Rayati, *J. App. Catal. A: General*, 2008, 364, 65.
- [24] C. Cordelle, *Inorg. Chim. Acta.*, 2010, 364, 144.
- [25] K. A. Jorgensen, *Chem.Rev.*, 1989, 89, 431.
- [26] S. M. Bruno, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, 270, 185.
- [27] G. Muller, M. Gomez. J. A. Brito, *Inorg. Chim. Acta*, 2008, 361, 2740.
- [28] C. Bibal, J. C. Daran, S. Deroover, R. Poli, *Polyhedron*, 2010, 29, 639.
- [29] M. Martinelli, M. Farias, D. P. Bottega, *J. App. Catal. A: General*, 2010, 384, 213.
- [30] G. Sienel, R. Rieth, K. T. Row Bottom, in: *"Ulmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry"*. 6th ed. Verlag Chemie, Weinheim, 2003, 269.
- [31] J. Bernadou, B. Meunier, *Adv. Synth. Catal*, 2004, 346, 171.
- [32] R. A. Johnson, K. B. Sharpless, *"Catalytic Asymmetric Epoxidation of Allylic Alcohols"* Ojima(Ed), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, New York, Chapter 6A, 231.
- [33] O. A. Rayan. (a) Chakravorty, *Inorg. Chem.*, 1981, 20, 660. (b) G. J. Chen, J.W. Mc Donald, W. E. Newton, *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 2612.
- [34] C. Lu. E. W. Huches. P. A. Giguier, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, 63, 1507
- [35] V. Verdoljak. B. Prugovecki. M. cindric, *Acta Chim. Slov.*, 2008, 55, 828.
- [36] S. Kannan. M. Sivagamasundari. R. Ramesh, *J. Organomet. Chem.*, 2008, 693, 2251.
- [37] دکتر موثق، نگرشی بر طیف سنجی، انتشارات علم و فن تهران ۱۳۷۰.
- [38] S. Tangestaninejad. M. Moghadam, *Catal. Commun.*, 2009, 70853.
- [39] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *"Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds"*, Academic Press. New York, 1981.
- [40] L. Zhang. M. Xue. Y. Cui, *J. App. Polym. Sci .*, 2010, 115, 2523.

[41] S. Mohebbi. D. M. Boghaei. A. H. Sarvestani, *J. App. Catal. A: General*, 2005,278, 263.

[42] S. Yossef. K. H. Hegab, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, 2005,35,391.

Abstract

The subject of this thesis is due to the synthesis of oxovanadium (IV) complexes of dehydroacetic acid thiosemicarbazone $[\text{VO}(\text{dhatsc})]_n$ and oxomolybdenum (VI) complexes of dehydroacetic acid thiosemicarbazone $[\text{MoO}_2(\text{dhatsc})]_n$ which characterized by spectroscopic techniques. These catalysts were used for alkenes epoxidation. The effect of some reaction parameters such as solvent and oxidant were investigated. It was found that chloroform acted as the best solvent and tert-butyl hydroperoxide as the most favored oxidant.

Keywords: dehydroacetic acid thiosemicarbazone, oxovanadium (IV) complex, oxomolybdenum (VI) complex, epoxidation of alkenes, tert-butyl hydroperoxide



Shahrood University of Technology
Faculty of Chemistry
M.Sc. Thesis in Inorganic Chemistry

Preparation and characterization of Vanadium and Molybdenum complexes
containing chelating thiosemicarbazide and investigation of Its catalytic
epoxidation of Alkenes

Roghieh Isapour Gatabi

Supervisors:

Dr. M. Mirzaee

Dr. B. Bahramian

Advisor:

Dr. E. soleimani

Febuary 2013