

سنتز، شناسایی، و بررسی تاثیر الکترونگاتیوی بر ویژگی‌های الکتروشیمیایی و

کاتالیزوری یک سری از کمپلکس‌های باز شیف جدید اکسو وانادیم (IV)

مهدی بهزاد* و سعید اطمینانی

دانشکده شیمی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۳/۱۴

تاریخ دریافت: ۹۰/۱۱/۳۰

چکیده:

در کار حاضر سنتز، شناسایی و بررسی ویژگی‌های الکتروشیمیایی و کاتالیزوری کمپلکس‌های جدید اکسووانادیم (IV) با دو لیگاند باز شیف چهاردندانه از نوع N_2O_2 سالوفنی بررسی شده است. لیگاندهای چهاردندانه‌ای حاصل از تراکم ۴- نیترو- و ۴- متیل- ۱،۲- فنیلن دی‌آمین با سالیسیل آلدهید بودند. توانایی کاتالیزوری این کمپلکس‌ها در فرایند اپوکسایش سیکلواکتن توسط ترشیو- بوتیل- هیدروژن پراکسید (TBHP) مطالعه شد و اثرات نوع حلال، مقدار کاتالیزور، نسبت سوبسترا به اکسنده و زمان مورد مطالعه قرار گرفت. مطالعات الکتروشیمیایی نشان دادند که در نتیجهی حضور گروه‌های الکترون دهنده متیل یا الکترون کشندهی نیترو در ساختار قسمت دی‌آمینی لیگاند باز شیف، پتانسیل ردوکس $V(+4)/V(+5)$ با افزایش الکترونگاتیوی به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر می‌رود. علاوه بر این، حضور گروه الکترون کشنده در اسکلت ساختاری کمپلکس موجب افزایش فعالیت کاتالیزوری کاتالیست مورد نظر در فرایند اپوکسایش سیکلواکتن شده است.

واژگان کلیدی: باز شیف، اکسووانادیم، اپوکسایش، کاتالیزور

مقدمه:

وانادیم در هشت حالت اکسایشی مختلف (از ۳- تا ۵+ به جز ۲-) شناخته شده است. حالات اکسایشی ۳+، ۴+ و ۵+ در سیستم‌های زیستی حائز اهمیت هستند و حالات اکسایشی ۴+ و ۵+ بیشترین پایداری را در شرایط معمول دارند [۱-۲]. وانادیم با حالت اکسایش ۴+ به صورت VO^{2+} و با حالت اکسایش ۵+ به صورت VO_2^+ می‌توانند با بازهای شیف چهاردندانه کمپلکس دهند [۳-۴]. از آنجا که ترکیبات وانادیم (۵+) و (۴+) اسیدهای لوویس قوی‌اند، توانایی فعال‌سازی معرف‌های اکسید کننده را دارند و در بسیاری از واکنش‌های اکسایش و اپوکسایش نقش کاتالیزوری دارند. از این بین، کمپلکس‌های باز شیف از نوع N_2O_2 به طور ویژه و گسترده‌تری مطالعه شده‌اند [۵-۱۰]. عوامل الکترونی و فضایی متعددی بر توانایی کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف اکسووانادیم (IV) تاثیر دارند. پیش از این نشان داده شده است که با افزایش الکترونگاتیویتهی استخلاف‌های روی اسکلت آلدهیدی لیگاندهای باز شیف، پتانسیل ردوکس $V(+4)/V(+5)$ به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر می‌رود. علاوه بر این، حضور این گروه‌های الکترونگاتیو موجب افزایش فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف اکسووانادیم (IV) مربوطه در

فرایند اپوکسایش اولفین‌ها شده است [۱۲،۱۱]. در این مقاله در نظر است تا تاثیر گروه‌های الکترون کشنده و دهنده بر روی اسکلت دی آمینی لیگاندهای باز شیف با ساختار مشابه سالوفن بر ویژگی‌های الکتروشیمیایی و کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف اکسووانادیم (IV) گزارش شود. لیگاندهای چهاردندانه‌ای از تراکم ۴-نیترو- و ۴-متیل-۲،۱- فنیلن دی‌آمین با سالیسیل آلدهید به دست آمدند. کمپلکس‌های باز شیف اکسووانادیم (IV) مربوطه از واکنش لیگاند باز شیف با بیس (استیل استوناتو) اکسووانادیوم (IV) به دست آمدند (شکل ۱). مطالعات نشان دادند که در نتیجه‌ی افزایش الکترون‌گاتیویته‌ی گروه‌های حاضر در ساختار دی‌آمین لیگاند باز شیف، پتانسیل ردوکس $V(+۴)/V(+۵)$ به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر می‌رود. علاوه بر این، حضور گروه الکترون‌گاتیوتر موجب افزایش فعالیت کاتالیزوری کاتالیست مورد نظر در فرایند اپوکسایش سیکلواکتن شده است.

بخش تجربی:

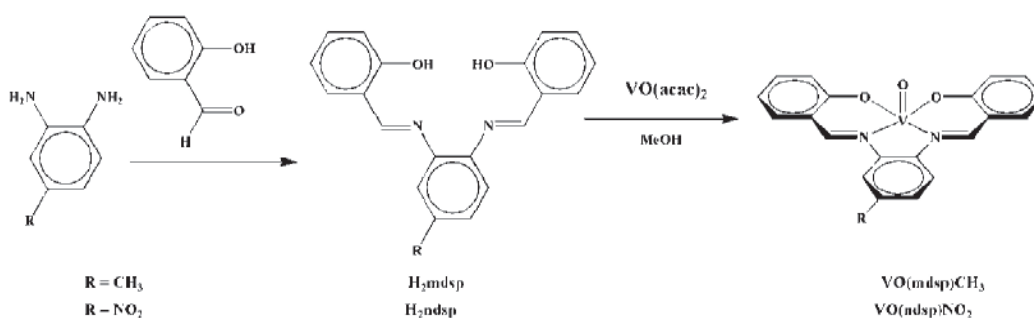
مواد و دستگاه‌های مورد استفاده:

تمام مواد اولیه شامل ترکیبات دی‌آمین، سالیسیل آلدهید و نمک‌های فلزی، و حلال‌های بلورگیری مجدد و مطالعات کاتالیزوری و مطالعات طیف‌سنجی با درجه خلوص سنتزی و خریداری شده از شرکت مرک آلمان بودند. طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ در حلال CDCl_3 با دستگاه NMR BRUKER 500MHZ، طیف‌های FT-IR در قرص KBr با دستگاه SHIMADZU FT-IR، نقطه ذوب با دستگاه THERMO SCIENTEFIC 9100، اندازه‌گیری GC با دستگاه GC-17A SHIMADZU و طیف الکترونی با دستگاه UV-1650pc SHIMADZU انجام شد.

سنتز لیگاندهای باز شیف:

سنتز لیگاند ۴- متیل- N,N' -دی‌سالیسیلیدن-۲،۱- فنیلن دی‌آمین (H_2mdsp):

۵ میلی‌مول (۰/۲۷ گرم) از ترکیب ۴- متیل اورنو- فنیلن دی‌آمین در ۳۰ میلی‌لیتر متانول حل شد و به این محلول ۱۰ میلی‌مول سالیسیل آلدهید اضافه گردید. محلول به مدت ۳ ساعت هم خورد و سپس دو ساعت دیگر در دمای 60°C رفلکس شد. رسوب حاصل پس از سرد شدن محلول به روش جداسازی تحت خلأ صاف و مجدداً در متانول بلورگیری شد. در نهایت ۱/۲۱ گرم بلورهای قهوه‌ای رنگ لیگاند H_2mdsp (شکل ۲-۴) به دست آمد (بازده ۷۳ درصد). نقطه ذوب $114-113^\circ\text{C}$.



شکل ۱. روش سنتز و ساختار لیگاندها و کمپلکسها

سنتز لیگاند ۴-نیترو- N,N' -دی سالیسیلیدین-۲،۱- فنیلین دی آمین (H_2ndsp):

واکنش یک مولکول ۴-نیترو-اورتو-فنیلین دی آمین با دو مولکول سالیسیل آلدهید در اتانول بازده بسیار پایینی دارد. گروه نیترو سبب کاهش فعالیت حلقه می شود و از آنجایی که حد واسط ۴-نیترو- N,N' -سالیسیلیدین-۲،۱- فنیلین دی آمین در اتانول بسیار کم محلول است دومین مرحله ی تراکم بسیار آهسته پیش می رود. از آنجایی که این حد واسط در سالیسیل آلدهید محلول است، استفاده از سالیسیل آلدهید به عنوان حلال ضمن حل این مسئله، واکنش را تسریع می کند.

۱۸/۴ میلی مول (۲/۸۰ گرم) ۴-نیترو-اورتو-فنیلین دی آمین با ۲۰ میلی لیتر سالیسیل آلدهید به عنوان واکنش گر و حلال مخلوط شد و به مدت ۵ ساعت در دمای $80^{\circ}C$ بازروانی شد. با افزودن ۱۰۰ میلی لیتر متانول به محلول و هم زدن آن به مدت ۳۰ دقیقه، رسوبی زرد رنگ حاصل شد که به کمک جداسازی تحت خلأ صاف گردید. رسوب باقی مانده روی کاغذ صافی با ۱۵۰ میلی لیتر متانول شسته شده و سپس در دمای $100^{\circ}C$ در شرایط خلأ درون دستگاه روتاری به مدت ۱۵ دقیقه باقی ماند تا باقی مانده ی سالیسیل آلدهید نیز تبخیر شود. رسوب خشک و زرد رنگ در محلول دی کلرومتان و نرمال هگزان (به نسبت ۱:۳) بلوری شد. در نهایت ۵/۲۲ گرم بلور زرد رنگ لیگاند H_2ndsp (شکل ۱) به دست آمد (بازده ۷۹ درصد). نقطه ی ذوب $219-218^{\circ}C$.

سنتز کمپلکس های سالفن اکسووانادیوم:

سنتز کمپلکس $[VO(mdsp)]$

به محلولی از ۱ میلی مول (۰/۳۳ گرم) لیگاند H_2mdsp و ۷ میلی مول (۱ میلی لیتر) تری اتیل آمین در ۲۵ میلی لیتر متانول، محلولی از ۱ میلی مول (۰/۲۶ گرم) بیس (استیل استوناتو) اکسو وانادیوم (IV) در ۱۵ میلی لیتر متانول اضافه شد و مخلوط به مدت ۱۲ ساعت تحت همزدن قرار گرفت. رسوب سبز رنگ به روش جداسازی تحت خلأ جدا و به ترتیب با ۲۰۰ میلی لیتر اتانول داغ و ۱۰۰ میلی لیتر دی اتیل اتر شستشو داده شد. در نهایت ۰/۲۹ گرم محصول (۴-متیل- N,N' -دی سالیسیلیدین-۱،۲- فنیلین دی آمینو) اکسووانادیم (IV) $[VO(mdsp)]$ (شکل ۱) به دست آمد (بازده ۶۱ درصد).

سنتز کمپلکس [VO(ndsp)]

۱ میلی مول (۰/۲۶ گرم) از لیگاند H₂ndsp در ۳ میلی لیتر دی کلرومتان حل و به آن ۱۰ میلی لیتر متانول و ۷ میلی مول (۱ میلی لیتر) تری اتیل آمین اضافه شد. به این مخلوط ۱ میلی مول (۰/۲۶ گرم) بیس (استیل استوناتو) اکسو وانادیوم (IV) محلول در ۱۵ میلی لیتر متانول اضافه گردید. مخلوط ۱۴ ساعت بازروانی شد. رسوب حاصل به روش جداسازی تحت خلأ صاف گردید و به ترتیب با ۲۰۰ میلی لیتر اتانول داغ، ۲۰۰ میلی لیتر تولوئن داغ و ۱۰۰ میلی لیتر دی اتیل اتر شستشو داده شد. ۰/۳۲ گرم از محصول (۴-نیترو-N',N-دی سالیسیلیدین-۱,۲-فنیلین دی آمینو) اکسو وانادیوم (IV) [VO(ndsp)] به دست آمد (بازده ۶۴ درصد).

مطالعات الکتروشیمیایی:

از ولتامتری چرخه ای برای مطالعه ی ویژگی های الکتروشیمیایی کمپلکس های باز شیف اکسو وانادیوم سنتز شده استفاده شد. ولتاموگرامها از محلول های به غلظت تقریبی ۱۰^{-۴} مولار در حلال DMSO تحت جو به دست آمدند. از یک الکتروود کار و کمی پلاتین؛ و یک الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید برای این مطالعه استفاده شد. ولتاموگرامها در محدوده ی ۰/۲ تا ۱/۲ ولت و با استفاده از الکتروولیت کمی تتران-ان- بوتیل آمونیوم هگزا فلوروفسفات به دست آمدند.

مطالعات کاتالیزوری:

خواص کاتالیزوری کاتالیزورهای سنتز شده از وانادیوم در فرایند اپوکسایش سیکلواکتن در حضور اکسنده TBHP بررسی گردید و شرایط برای هر کاتالیزور نسبت به حلال، زمان، نسبت سوبسترا به اکسنده و غلظت کاتالیزور بهینه گردید.

بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکسها:

الف- بهینه سازی حلال:

۱۵ میکرومول از کاتالیزور، ۱۵ میلی مول سیکلواکتن و ۱۵ میلی مول TBHP به ۱۵ میلی لیتر از حلال های متانول، کلروفرم، اتانول و یا استونیتریل اضافه شد و مخلوطها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰°C بازروانی شدند. سپس نمونه های ۱ میکرولیتری از هر مخلوط در دستگاه GC شناسایی گردید. حلال استونیتریل به عنوان بهترین حلال انتخاب شد.

ب- بهینه‌سازی غلظت کاتالیزور:

وزن‌های معین از کاتالیزور (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میکرومول)، ۱۵ میلی‌مول سیکلواکتن و ۱۵ میلی‌مول TBHP به ۱۵ میلی‌لیتر از حلال بهینه شده در مرحله الف (استونیتریل) اضافه گردید و مخلوط‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰°C بازروانی شدند. سپس نمونه‌های ۱ میکرولیتری از هر مخلوط در دستگاه GC آنالیز گردید. مقدار ۲۰ میکرومول به عنوان مقدار بهینه به دست آمد.

پ- بهینه‌سازی نسبت سوپسترا به اکسنده:

به مخلوط‌هایی از ۲۰ میکرومول کاتالیزور (غلظت بهینه شده در مرحله ب) و ۱۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱۵ میلی‌لیتر حلال بهینه‌شده، حجم‌های ۷/۵، ۱۵، ۳۰ و ۴۵ میلی‌مولی از TBHP اضافه گردید و هر مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰°C بازروانی شد. سپس نمونه‌های ۱ میکرولیتری از هر مخلوط در دستگاه GC آنالیز شد. نسبت سوپسترا به اکسنده ۲:۱ به عنوان نسبت بهینه به دست آمد.

ت- بهینه‌سازی زمان:

برای زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه مخلوط‌های مجزایی از ۲۰ میکرومول کاتالیزور (غلظت بهینه شده)، ۱۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۳۰ میلی‌مول TBHP (نسبت سوپسترا به اکسنده بهینه‌شده) در ۱۵ میلی‌لیتر از حلال بهینه‌شده (استونیتریل) در دمای ۸۰°C بازروانی شد. نمونه‌های ۱ میکرولیتری از هر مخلوط در دستگاه GC آنالیز شدند. زمان بهینه ۴۵ دقیقه تعیین شد.

بحث و نتیجه‌گیری:

شناسایی لیگاندها:

ترکیب H_2mdsp طی دو مرحله تراکم و به روش تک‌طرف (مطابق شکل ۱) تهیه گردید. این ترکیب پس از خالص‌سازی با طیف‌سنجی زیر قرمز و 1H NMR شناسایی گردید. طیف زیر قرمز سالیسیل آلدهید در 1668cm^{-1} نواری مربوط به ارتعاش کششی $C=O$ نشان داد که در H_2mdsp این نوار حذف و به جای آن، یک نوار در 1630cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی آزومتین $C=N$ پدیدار شده است. حذف نوارهای کششی $N-H$ آمینی در 3378cm^{-1} و 3296cm^{-1} مربوط به ۴-متیل-اورتو-فنیلین دی‌آمین نیز انجام دو مرحله تراکم را ثابت نمود. در طیف 1H NMR این ترکیب در $CDCl_3$ در ناحیه ۹/۹۵ و ۱۱/۰۶ ppm دو سیگنال با نسبت برابر و هر کدام مساوی با یک پروتون معرف حضور OH فنلی است. پروتون‌های گروه‌های آزومتین نیز در ۸/۷۵ و ۸/۷۷ ppm (هر کدام یک پروتون) ظاهر شده‌اند. پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک (۱۱ پروتون) در ناحیه ۶/۹۵ تا ۷/۵۶ ppm ظاهر شدند. سه پروتون گروه متیل هم در ۲/۴۷ مشاهده شدند. طیف انتقال الکترونی

فرابنفش/مرئی این ترکیب نیز چهار نوار را در ۳۳۲، ۲۶۸، ۲۲۹ و ۲۱۰ نانومتر نشان داد که مربوط به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ اند. وجود گروه نیترو بر روی حلقه‌ی فنیلی دی‌آمین، سبب کاهش فعالیت و عدم حلالیت حد واسط سه دندان در حلال‌هایی مانند اتانول و متانول بود. با استفاده از سالیسیل آلدهید در نقش حلال و واکنش‌گر، این مشکل حل شد [۱۳]. از بین رفتن نوار کششی $C=O$ آلدهیدی (1668 cm^{-1}) سالیسیل آلدهید و جایگزینی آن با نوار ایمینی در 1614 cm^{-1} و همچنین حذف نوارهای کششی $N-H$ آمینی (3437 cm^{-1} و 3381 cm^{-1}) -۴ نیترو- اورتو- فنیلن دی‌آمین در طیف زیر قرمز ترکیب H_2ndsp نشان از انجام دو مرحله تراکم و تشکیل پیوندهای ایمینی مورد نظر است همانند لیگاند H_2mdsp داد. در طیف $^1H NMR$ این ترکیب نیز در ناحیه‌ی ۱۱/۵۷ و ۱۲/۲۴ ppm دو سیگنال با نسبت برابر و هر کدام مساوی با یک پروتون معرف حضور OH فنلی است. پروتون‌های گروه‌های آزومتین نیز در ۹/۱۰ و ۸/۹۹ ppm (هر کدام یک پروتون) ظاهر شدند. پروتون‌های حلقه‌های آروماتیک (۱۱ پروتون) در ناحیه‌ی ۶/۹۷ تا ۸/۳۷ ppm ظاهر شدند. طیف انتقال الکترونی فرابنفش/مرئی این ترکیب چهار نوار را در ۳۳۹، ۲۹۷، ۲۷۵ و ۲۱۶ نانومتر نشان داد که مربوط به انتقالات $n \rightarrow \pi^*$ و $\pi \rightarrow \pi^*$ اند.

شناسایی کمپلکس‌های اکسوآنادیم:

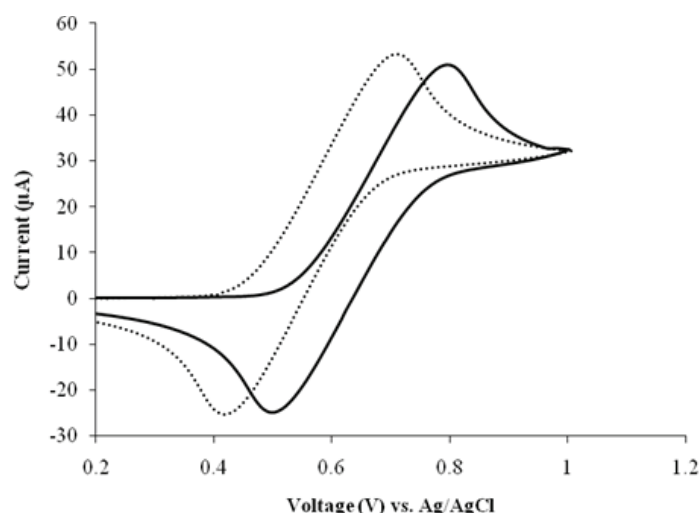
در طیف مادون قرمز کمپلکس‌های اکسوآنادیم، جابه‌جایی نوار پیوند $C=N$ به سمت طول موج‌های پایین‌تر نشان از کوئوردینه شدن نیتروژن آزومتین به فلز بود. این نوار در کمپلکس $VO(mdsp)$ در ۱۶۰۹ و در $VO(ndsp)$ در 1612 cm^{-1} ظاهر شده بود. همچنین در هر دو کمپلکس نوار کششی پیوند $V=O$ بین $1000-900 \text{ cm}^{-1}$ قابل مشاهده بود. در طیف انتقال الکترون فرابنفش/مرئی این کمپلکس‌ها ظهور نوار جدید در ناحیه‌ی ۴۰۵ برای کمپلکس $[VO(mdsp)]$ و ۴۲۵ برای کمپلکس $[VO(ndsp)]$ مربوط به انتقالات $d \rightarrow d$ یون وانادیوم (+۴) (d^1) بود.

الکتروشیمی:

ولتاموگرام‌های چرخه‌ای کمپلکس‌های باز شیف اکسوآنادیم (IV) از محلول‌های به غلظت تقریبی 10^{-4} مولار در حلال DMSO تحت جو نیتروژن به دست آمدند. از یک الکتروود کار و کمکی پلاتین؛ و یک الکتروود مرجع نقره/نقره کلرید برای این مطالعه استفاده شد. همان‌طور که از شکل ۲ مشاهده می‌شود، در نتیجه‌ی حضور گروه الکترون کشنده‌ی نیترو در کمپلکس $[VO(ndsp)]$ ، پتانسیل ردوکس $V(+4)/V(+5)$ به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر رفته است. در واقع، گروه‌های الکترون کشنده با پایدار کردن عدد اکسایش پایین‌تر، اکسایش به حالت بالاتر را سخت‌تر می‌کند. جدول ۱ نیز داده‌های مربوط به مطالعات الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد.

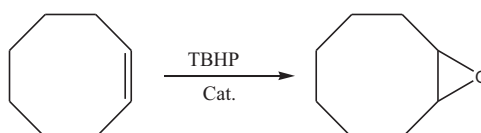
جدول ۱. داده‌های مربوط به مطالعه ولتامتری چرخه‌ای کمپلکس‌های باز شیف بر حسب ولت

ترکیب	E^0	E_{pa}	E_{pc}	$E_{p\Delta}$
[VO(mdsp)]	۰/۵۶۵	۰/۴۳	۰/۷۰	۰/۲۷
[VO(ndsp)]	۰/۶۴۵	۰/۵۰	۰/۷۹	۰/۲۹



شکل ۲. ولتاموگرام چرخه‌ای کمپلکس‌های باز شیف VO(mdsp) (نقطه چین) و VO(ndsp) (توپر) در حلال استونیتریل مطالعه‌ی خاصیت کاتالیزوری کمپلکس‌های باز شیف [VO(mdsp)] و [VO(ndsp)]:

کمپلکس‌های باز شیف اکسووانادیم سنتز شده به عنوان کاتالیزور اپوکسایش اولفین‌ها مطالعه شدند. در این مطالعه سیکلواکتن به عنوان سوپسترا و TBHP به عنوان اکسنده انتخاب شده است. واکنش انجام شده مطابق شکل ۳ است:



شکل ۳. واکنش و محصول اپوکسایش سیکلواکتن

درصد تبدیل با استفاده از معادله‌ی زیر به دست می‌آید:

$$\%Conversion = \frac{C_{initial} - C_{final}}{C_{initial}}$$

واکنش بدون حضور کاتالیزور در مدت ۱۴ ساعت و با اعمال شرایط بهینه انجام شد، اما محصولی مشاهده نگردید. معیار

سنجش فعالیت کاتالیزوری، تعداد دورهای کامل آن است که از رابطه‌ی زیر به دست می‌آید:

$$TurnOverNo. = \frac{\%Conversion \cdot C_{initial}}{[Q]}$$

که در این رابطه [Q] غلظت کاتالیزور می‌باشد.

بهینه سازی عوامل موثر بر فعالیت کاتالیزوری کمپلکس $[VO(mdsp)]$

الف- بهینه سازی نوع حلال:

نتایج حاصل از بهینه‌سازی حلال در شکل ۴ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین درصد تبدیل در حلال استونیتریل و برابر با ۲۳/۶۹ درصد برای $VO(mdsp)$ و ۲۵/۵۲ درصد برای $VO(ndsp)$ است.

ب- بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور:

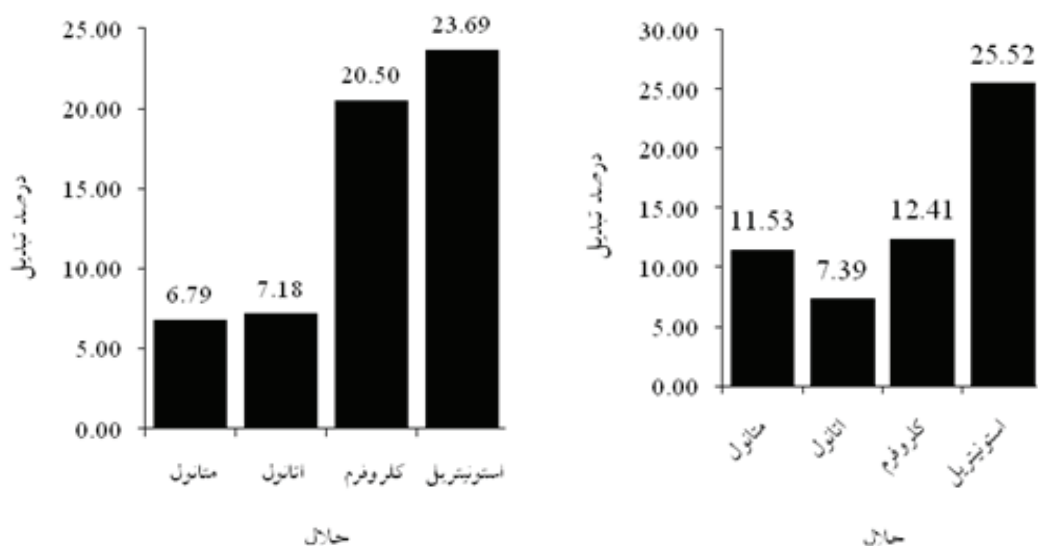
نتایج حاصل از بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور در شکل ۵ نشان داده شده است. بیشترین مقدار محصول در مقدار $20\ \mu\text{mol}$ از کاتالیزور به دست آمد.

پ- بهینه سازی نسبت سوبسترا به اکسنده:

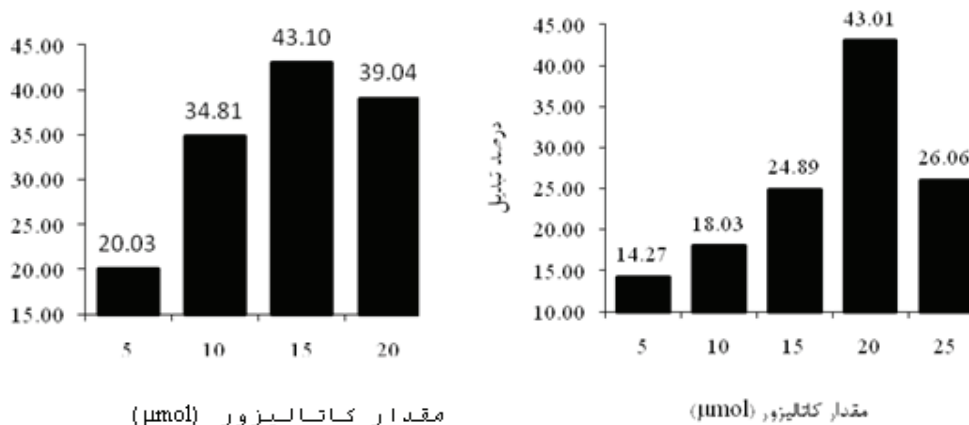
نتایج بهینه‌سازی نسبت غلظت سیکلواکتن به TBHP در شکل ۶ آمده است. بیشترین درصد تبدیل در نسبت ۱:۲ TBHP : سیکلواکتن به دست آمد.

ت- بهینه‌سازی زمان انجام واکنش:

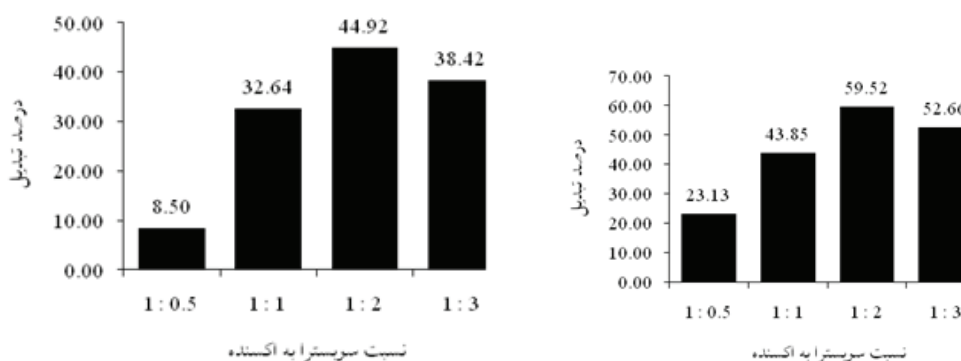
نتایج بهینه‌سازی زمان در شکل ۷ ارائه شده است. مشاهده می‌شود واکنش در زمان ۴۵۰ دقیقه کامل می‌شود.



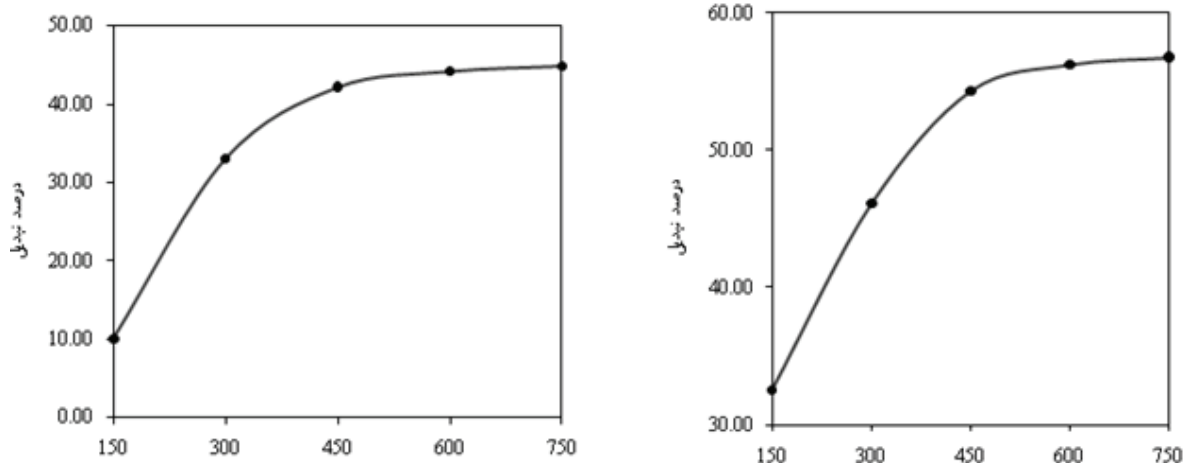
شکل ۴. نمودار ستونی بهینه‌سازی حلال برای کاتالیزور $[VO(mdsp)]$ سمت چپ و $[VO(ndsp)]$ سمت راست.



شکل ۵. بهینه‌سازی مقدار کاتالیزور [VO(mdsp)] سمت چپ و [VO(ndsp)] سمت راست.



شکل ۶. بهینه‌سازی نسبت سوپسترا به اکسنده برای کاتالیزور [VO(mdsp)] سمت چپ و [VO(ndsp)] سمت راست.



شکل ۷. نمودار، بهینه‌سازی زمان برای کاتالیزور [VO(mdsp)] سمت چپ و [VO(ndsp)] سمت راست.

نتیجه‌گیری:

دو لیگاند باز شیف از نوع N_2O_2 و دو کمپلکس جدید اکسوآنادیوم (IV) مربوطه سنتز و شناسایی شدند. مطالعات الکتروشیمیایی نشان دادند که وجود گروه‌های الکترونگاتیو پتانسیل ردوکس V^{IV}/V^V را افزایش می‌دهد. مطالعات کاتالیزوری نیز نشان دادند که هر دو کمپلکس پس از گذشت زمان ۴۵۰ دقیقه، در حلال استونیتریل و با نسبت سیکلواکتن به TBHP ۲

به ۱ بهترین فعالیت کاتالیزوری خود را نشان می‌دهند. کمپلکس [VO(mdsp)]، در بهینه‌ترین شرایط ۴۲/۲۱ درصد با ۳۱۷ دور کامل و کمپلکس [VO(ndsp)]، در بهینه‌ترین شرایط ۵۴/۳۵ درصد با ۴۰۸ دور کامل را نشان داد. برتری کمپلکس [VO(ndsp)] نسبت به [VO(mdsp)] ناشی از وجود گروه الکترون‌کشندهی نیترو می‌باشد. به نظر می‌رسد کمپلکس‌هایی که دارای گروه الکترون‌کشنده در حلقه‌ی آمینی خود باشند خاصیت کاتالیزوری بهتری نشان می‌دهند. حلالیت بهتر هر دو کمپلکس در استونیتریل را می‌توان دلیلی بر درصد تبدیل بالاتر سیکلواکتن در این حلال دانست. با توجه به یکسان بودن نسبت سوبسترا به اکسنده و زمان کامل شدن واکنش می‌توان استنباط نمود که احتمالاً هر دو کاتالیزور مسیر مشابهی را برای انجام واکنش در پیش می‌گیرند.

Synthesis, characterization and the study of the effect of electronegativity on the redox and catalytic properties of a series of new oxovanadium(IV) schiff base complexes derived from meso-stilbenediamine

Mahdi Behzad* and Saeid Etminani

Department of chemistry, Semnan University, Semnan, Iran

Received: 18 February 2012

Accepted: 3 June 2012

Abstract

The present work describes the synthesis, characterization and the investigation of electrochemical and catalytic performance of a series of new N_2O_2 type oxidovanadium(IV) Schiff base complexes. The Schiff base ligands had salophen type structure and were derived from the condensation of 4-methyl or 4-nitro-1,2-phenylenediamine with salicylaldehyde. The catalytic ability of the complexes was studied in the process of epoxidation of cyclooctene with tert-butylhydroperoxide (TBHP). Several factors affecting this catalytic ability was optimized such as solvent type, catalyst amount, substrate to oxidant ratio, and reaction time. Electrochemical studies revealed that in the presence of electron withdrawing groups, the V^{IV}/V^V redox potentials shifted to more positive values. Besides, the catalytic performance of the complexes was increased by this increase.

Keywords: Schiff base; Oxovanadium; Epoxidation, Catalyst

*. Corresponding author: Department of chemistry, Semnan University, Semnan, Iran
E-mail address: mbehzad@semnan.ac.ir

مراجع:

- [1] A. Butler and C. Carrano, *J. Coord. Chem. Rev.* **109** (1991) 61.
- [2] E. M. Page, *J. Coord. Chem. Rev.* **172** (1998) 111.
- [3] V. Conte, F. Difuria and S. Moro, *J. Phys. Org. Chem.* **9** (1996) 329.
- [4] J. C. Pessoa, S. Marcao, I. Tomaz, T. J. Kusch and T. Kiss, *Chem. Eur. J.* **10** (2004) 2301.
- [5] R. Kopka, Z. Mattes, *Teil. B.* **50** (1995) 1281.
- [6] M. Kojima, H. taguchi, M. Tsuchimoto and K. Nakajima, *J. Coord. Chem. Rev.* **237** (2002) 183.
- [7] B. Meunier, *Chem. Rev.* **92** (1992) 1411.
- [8] M. W. Grinstaff, M. G. Hill, J.A. Labinger and H. B. Gray, *Science.* **264** (1994) 1311.
- [9] T. G. Traylor and S. Tsuchiya, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1338.
- [10] D. M. Boghaei, M. Behzad and A. Bezaatpour, *J. Mol.Catal. A Chem.* **241** (2005) 1.
- [11] A. Ghaffari, M. Behzad, G. Dutkiewicz, M. Kubicki and M. Salehi, *J. Coord. Chem.* **65** (2012) 840.
- [12] D. M. Boghaei, A. Bezaatpour and M. Behzad, *J. Coord. Chem.* **60** (2007) 973.
- [13] R. D. Archer and H. Chen, *Inorg. Chem.* **37** (1998) 2089.