

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی دکتری رشته‌ی شیمی گرایش معدنی

سنتز، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیستی کمپلکس‌های هیبریدی جدید

پورفیرین - پلی اکسومتالات

استادان راهنما:

دکتر ولی‌اله میرخانی

دکتر مجید مقدم

استادان مشاور:

دکتر شهرام تنگستانی نژاد

دکتر ایرج محمدپور بلترک

پژوهشگر:

مهدی عراقی

اسفندماه ۱۳۹۰

کلیه حقوق مادی مرتبت بر نتایج مطالعات، ابتکارات
و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه اصفهان است.



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی دکتری رشته‌ی شیمی، گرایش معدنی آقای مهدی عراقی
تحت عنوان

سنتر، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیستی کمپلکس‌های هیبریدی جدید
پورفیرین- پلی اکسومتالات

در تاریخ ۱۳۹۰/۱۲/۰۳ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه خوب به تصویب نهایی رسید.

امضا	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر ولی‌اله میرخانی	۱- استادان راهنمای پایان نامه:
امضا	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر مجید مقدم	
امضا	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر شهرام تنگستانی نژاد	۲- استادان مشاور پایان نامه:
امضا	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر ایرج محمدپوربلترک	
امضا	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر محمد حسین حبیبی	۳- استادان داور داخل گروه:
امضا	با مرتبه‌ی علمی استادیار	دکتر بهرام یدالهی	
امضا	با مرتبه‌ی علمی استاد	دکتر مهدی رشیدی	۴- استاد داور خارج گروه:

امضای مدیر گروه

دکتر اسماعیل شمس سولاری

شکر خدا که هر چه طلب کردم از خدا بر منتهای همت خود کامران شدم. سپاسگذار کسانی هستم که سراغاز تولد من هستند. از یکی زاده می‌شوم و از دیگری جاودانه. استادی که سپیدی را بر تخته سیاه زندگیم نگاشت و پدر و مادری که تار مویی از آن‌ها بپای من سیاه نماند. از پدر و مادر عزیز، دلسوز و مهربانم که آرامش روحی و آسایش فکری فراهم نمودند تا با حمایت‌های همه جانبه در محیطی مطلوب، مراتب تحصیلی و نیز پایان نامه درسی را به نحو احسن به اتمام برسانم، سپاسگزاری می‌نمایم.

بر خود لازم می‌دانم از زحمات استادان راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر میرخانی و جناب آقای دکتر مقدم تشکر کنم که در طول انجام این پایان نامه از راهنمایی‌های ارزشمندشان بهره بردم. از استادان مشاور خود جناب آقای دکتر تنگستانی نژاد و جناب آقای دکتر محمدپور، نهایت تشکر را دارم، که با نظرات خود بنده را در بهتر انجام شدن این پایان نامه یاری نمودند. از استاد برجسته جناب آقای دکتر رشیدی از دانشگاه شیراز که قبول زحمت کردند و داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند تشکر می‌کنم.

از استادان بزرگوار جناب آقای دکتر حبیبی و جناب آقای دکتر یداللهی که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند تشکر می‌کنم.

از مدیریت محترم گروه جناب آقای دکتر شمس و کلیه استادان محترمی که در مدت زمان تحصیل در دانشگاه اصفهان در دوره های کارشناسی ارشد و دکتری (۹۰-۸۴)، از تجربیات ارزشمندشان بهره بردم، نهایت تشکر را دارم.

از تمامی دوستان عزیز که در این مدت لحظات به یاد ماندنی را در کنار یکدیگر داشتیم تشکر می‌کنم (رضا کشاورزی، اکبر رستمی، عبدالمناف تقوی، محمود زنده دل، صالح سعیدی، داود کریمیان، رضا مختاری، سمیه کاخکی، زهرا نادعلیان، الهام عسکری، مائده مشرف جوادی، شاداب قرائتی، سمیه دیانت، زهرا ساعدی، زری پهلوان نشان، مریم میخک، ربابه حاجیان، اعظم نصیریان).

مهدی عراقی اسفندماه ۹۰

چکیده

توسعه و رشد کمپلکس‌های هیبریدی جدید آلی- معدنی، با خصوصیات شیمیایی و فیزیکی قابل تنظیم، به یکی از مهمترین و گسترده‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی در طی دهه گذشته تبدیل شده است. در این بین پلی‌اکسومتالات‌ها به عنوان یک انتخاب مناسب برای تهیه ترکیبات هیبریدی با خصوصیات جذاب نوری، مغناطیسی و کاتالیستی محسوب می‌شوند. از بین انواع ساختارهای پلی‌اکسومتالات، ساختار لیندکوئیست با فرمول $[Mo_6O_{19}]^{3-}$ ، (M= Mo, W, Nb, V)، به عنوان یک انتخاب مناسب برای این هدف شناخته می‌شود. علاوه پورفیرین‌ها به علت خصوصیات شیمیایی و فتوشیمیایی جالب به عنوان ترکیباتی جذاب در علم مواد شناخته شده‌اند. بنابراین در کاربردهای متنوع نظیر استفاده در حسگرها، وسایل لومینسانس، کاتالیست، سیستم‌های دریافت انرژی خورشیدی، مواد فتونیک و داروها مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین با داشتن یون‌های فلزی مناسب، به عنوان گونه‌های دهنده الکترون عمل کرده و در ساخت ابر مولکول‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند. پلی‌اکسومتالات‌ها پذیرنده‌های الکترون خوبی هستند. همچنین خصوصیات فتوشیمیایی و شیمی کوئوردیناسیون پورفیرین‌ها و پلی‌اکسومتالات‌ها مکمل یکدیگر می‌باشند. در مجموعه‌هایی هیبریدی پورفیرین- پلی‌اکسومتالات، پلی‌اکسوانیون می‌تواند اثر حفاظتی بر روی پورفیرین بر علیه غیرفعال شدن در طول چرخه کاتالیستی داشته باشد.

در این پایان‌نامه، چهار کمپلکس هیبریدی جدید از طریق برهمکنش کوالانسی بین پورفیرین و متالوپورفیرین‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰- تتراکیس(۴-آمینو فنیل) پورفیرین (۱)، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰- تتراکیس(۴-آمینو فنیل) پورفیریناتو روی (II) (۲)، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰- تتراکیس(۴-آمینو فنیل) پورفیریناتو منگنز (III) کلرید (۳)، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰- تتراکیس(۴-آمینو فنیل) پورفیریناتو قلع (IV) کلرید (۴) و پلی‌اکسومتالات نوع لیندکوئیست ($Mo_6O_{19}^{2-}$)، تهیه شدند. ترکیبات از طریق واکنش بین $(Mo_6O_{19}^{2-})$ و پورفیرین‌های حاوی گروه‌های آمین در موقعیت مزو پورفیرین تهیه شده‌اند. ترکیبات هیبریدی پس از سنتز توسط روش‌های مختلف نظیر، UV-Vis، ICP، CHN، FT-IR، 1H NMR و ولتامتری چرخه‌ای (CV) مورد بررسی و شناسایی قرار گرفتند. داده‌های حاصل از این مطالعات طیف‌سنجی و الکتروشیمیایی اطلاعات با ارزشی را در رابطه با سنتز این ترکیبات ارائه می‌دهند. روش ولتامتری چرخه‌ای اثر پلی‌اکسومتالات را بر روی فرایندهای اکسایش- کاهش پورفیرین نشان می‌دهد. فعالیت کاتالیستی ترکیب هیبریدی **۳a**، در واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها و اکسایش سولفیدها توسط سدیم پریدات بررسی و فعالیت کاتالیستی بسیار بالایی مشاهده شد. این کاتالیست هیبریدی برای چندین بار بازیابی و بدون از دست رفتن فعالیت کاتالیستی مورد استفاده مجدد قرار گرفت. همچنین فعالیت کاتالیستی ترکیب هیبریدی **۴a**، در واکنش‌های آسیله کردن الکل‌های نوع اول، دوم و فنل‌ها توسط استیک انیدرید بررسی شد. از مزیت‌های این سیستم می‌توان به زمان‌های کوتاه واکنش، بازده‌های بسیار بالا، جداسازی آسان، قابلیت بازیابی مجدد و پایداری کاتالیست اشاره کرد.

کلید واژه‌ها: پلی‌اکسومتالات، پورفیرین، ترکیب هیبریدی، کاتالیست، اکسایش، سولفید، سولفوکسید، سولفون، محافظت الکل‌ها، آلکن، اپوکسایش.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱	۱-۱- پیشگفتار.....
۳	۲-۱- ترکیبات هیبریدی: تعریف، تاریخچه و دسته‌بندی‌ها.....
۳	۱-۲-۱- تعریف ترکیبات هیبریدی
۳	۲-۲-۱- تاریخچه کشف و استفاده از مواد هیبریدی (از زمان باستان تا قرن ۲۱).....
۶	۳-۲-۱- دسته‌بندی ترکیبات هیبریدی.....
۹	۳-۱- پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها.....
۱۹	۱-۳-۱- مدل چهار- اوربیتالی گوترمن.....
۲۱	۴-۱- کاتالیست‌های ناهمگن.....
۲۳	۵-۱- متالوپورفیرین‌های قرار گرفته بر روی نگهدارنده‌ها.....
۲۴	۱-۵-۱- پلیمرهای آلی.....
۲۶	۲-۵-۱- رزین‌های تعویض یونی.....
۲۶	۳-۵-۱- ژئولیت‌ها.....
۲۸	۴-۵-۱- سیلیکا.....
۲۸	۵-۵-۱- خاک‌رس.....
۲۹	۶-۵-۱- نانولوله‌های کربنی.....
۳۰	۶-۱- مکانیسم واکنش‌های اپوکسایش توسط کاتالیست‌های متالوپورفیرینی.....
۳۱	۷-۱- بررسی اثر لیگاند محوری روی کارایی سیستم‌های کاتالیستی متالوپورفیرینی.....
۳۴	۸-۱- اکسایش سولفیدها.....
۳۶	۹-۱- اهمیت محافظت گروه‌های عاملی در سنتزهای آلی.....
۳۷	۱-۹-۱- واکنش‌های محافظت الکل‌ها.....
۳۸	۱-۱-۹-۱- واکنش‌های حفاظت گروه هیدروکسی با تشکیل گروه استات.....

صفحه	عنوان
۴۰	۱-۱۰-۱ پلی اکسومتالات ها.....
۴۱	۱-۱۰-۱-۱ تاریخچه.....
۴۳	۱-۱۰-۱-۲ نامگذاری.....
۴۳	۱-۱۰-۱-۳ ساختارهای پلی اکسومتالات ها.....
۴۴	۱-۱۰-۱-۳-۱ ساختار کگین.....
۴۶	۱-۱۰-۱-۳-۲ ساختار ولز- داوسون.....
۴۷	۱-۱۰-۱-۳-۳ ساختار آندرسون- اوانس.....
۴۸	۱-۱۰-۱-۳-۴ ساختار دکستر- سیلورتون.....
۴۸	۱-۱۰-۱-۳-۵ ساختار لیند کوئیست.....
۴۹	۱-۱۰-۴ واکنش های تراکمی در پلی اکسومتالات های نوع لیند کوئیست از طریق تبادل لیگاندهای اکسو انتهایی.....
۵۱	۱-۱۱-۱ ترکیبات هیبریدی شامل پلی اکسومتالات ها و متالوپورفیرین ها.....
۵۲	۱-۱۲-۱ انواع برهمکنش بین ترکیبات هیبریدی پورفیرین- پلی اکسومتالات.....
۵۲	۱-۱۲-۱-۱ برهمکنش کوالانسی.....
۵۳	۱-۱۲-۲-۱ برهمکنش های کوئوردیناسیون.....
۵۸	۱-۱۲-۳-۱ برهمکنش الکتروستاتیک.....
۶۲	۱-۱۲-۴-۱ پیوند هیدروژنی، برهمکنش های π ...CH و π - π
۶۸	۱-۱۳-۱ هدف تحقیق.....

فصل دوم: بخش تجربی

۶۹	۲-۱-۱ مواد و معرف های مورد استفاده.....
۷۰	۲-۲-۱ دستگاه های مورد استفاده.....
۷۰	۲-۲-۱-۱ دستگاه تعیین نقطه ذوب (MP).....
۷۱	۲-۲-۲-۱ طیف سنج زیر قرمز (IR).....

صفحه	عنوان
۷۱ دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP) ۳-۲-۲
۷۱ طیف سنج رزونانس مغناطیس هسته (NMR) ۴-۲-۲
۷۱ طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) ۵-۲-۲
۷۱ دستگاه کروماتوگراف گازی (GC) ۶-۲-۲
۷۲ ولتامتری چرخه‌ای (CV) ۷-۲-۲
۷۲ طیف سنج انعکاس نفوذی فرابنفش-مرئی (DR UV-Vis) ۸-۲-۲
۷۲ جداسازی و شناسایی ترکیبات ۳-۲
۷۲ تهیه مواد اولیه و کاتالیست‌ها ۴-۲
۷۲ سنتز و خالص‌سازی پورفیرین‌ها، متالوپورفیرین‌ها و پلی‌اکسومتالات ۱-۴-۲
۷۲ سنتز و خالص‌سازی مزو-تتراکیس(پارانیتروفنیل) پورفیرین (H ₂ TNO ₂ PP) ۱-۱-۴-۲
۷۳ سنتز و خالص‌سازی مزو-تتراکیس(پارا-آمینوفنیل) پورفیرین (H ₂ TNH ₂ PP) ۲-۱-۴-۲
۷۴ سنتز و خالص‌سازی مزوتتراکیس(پارا آمینوفنیل)پورفیریناتو روی (II) [Zn(TNH ₂ PP)] ۳-۱-۴-۲
۷۵ سنتز و خالص‌سازی مزوتتراکیس(پارا آمینوفنیل)پورفیریناتو منگنز(III) کلرید [Mn(TNH ₂ PP)Cl] ۴-۱-۴-۲
۷۵ سنتز و خالص‌سازی مزو-تتراکیس(پارا-آمینوفنیل)پورفیریناتوکلر (IV) کلرید [Sn(TNH ₂ PP)Cl ₂] ۵-۱-۴-۲
۷۶ سنتز و خالص‌سازی تترابوتیل آمونیوم هگزامولیدات(VI) [(n-C ₄ H ₉) ₄ N] ₂ [Mo ₆ O ₁₉] ۶-۱-۴-۲
۷۷ سنتز و خالص‌سازی ترکیبات هیبریدی پورفیرین- پلی اکسومتالات ۲-۴-۲
۷۷ سنتز و خالص‌سازی هیبرید ۱a ۱-۲-۴-۲
۷۸ سنتز و خالص‌سازی ترکیب هیبریدی ۲a ۲-۲-۴-۲
۷۸ سنتز و خالص‌سازی هیبرید ۳a ۳-۲-۴-۲
۷۹ سنتز و خالص‌سازی هیبرید ۴a ۴-۲-۴-۲
۸۰ سنتز سولفیدهای آلی ۳-۴-۲
۸۰ تهیه ۲-کلروبنزیل ۴-متیل فنیل سولفید ۱-۳-۴-۲
۸۰ تهیه ۴-نیتروبنزیل ۴-متیل فنیل سولفید ۲-۳-۴-۲

عنوان	صفحه
۲-۳-۴-۳-تهیه بنزیل ۴-نیتروبنزیل سولفید	۸۱
۲-۳-۴-۴-تهیه بنزیل ۴-متیل بنزیل سولفید	۸۱
۲-۵-۵-بررسی فعالیت کاتالیستی ترکیبات هیبریدی متالوپورفیرین- پلی اکسومتالات.....	۸۱
۲-۵-۱-اکسایش سولفیدها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم	
زدن مغناطیسی.....	۸۱
۲-۵-۱-۱-روش کار عمومی برای اکسایش سولفیدها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست	
هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....	۸۲
۲-۵-۱-۲-بررسی مقدار کاتالیست در اکسایش دی فنیل سولفید توسط سدیم پریدات در حضور	
کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....	۸۲
۲-۵-۱-۳-بررسی نوع حلال در اکسایش دی فنیل سولفید توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست	
هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....	۸۳
۲-۵-۱-۴-بررسی اثر اکسیژن دهنده های مختلف در اکسایش دی فنیل سولفید در حضور کاتالیست	
هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....	۸۳
۲-۵-۱-۵-بررسی اثر لیگاند محوری در اکسایش دی فنیل سولفید در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a	
تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....	۸۴
۲-۵-۱-۶-اکسایش دی فنیل سولفید توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت	
شرایط بهم زدن مغناطیسی.....	۸۴
۲-۵-۱-۷-اکسایش دی آلیل سولفید توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت	
شرایط بهم زدن مغناطیسی.....	۸۵
۲-۵-۱-۸-بررسی بازیابی کاتالیست هیبریدی ۳a در اکسایش دی فنیل سولفید تحت شرایط بهم زدن	
مغناطیسی.....	۸۵
۲-۵-۱-۹-اندازه گیری مقدار منگنز وارد محلول شده از کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم زدن	
مغناطیسی.....	۸۶
۲-۵-۲-اپوکسایش آلکن ها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم	
زدن مغناطیسی.....	۸۶
۲-۵-۱-روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست	
هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....	۸۶

۸۷	۲-۲-۵-۲- بررسی مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....
۸۷	۲-۲-۵-۳- بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....
۸۸	۲-۲-۵-۴- بررسی اثر اکسیژن‌دهنده‌های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....
۸۸	۲-۲-۵-۵- بررسی اثر لیگاند محوری در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....
۸۹	۲-۲-۵-۶- اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....
۸۹	۲-۲-۵-۷- اپوکسایش سیس- و ترانس-استیلین توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....
۹۰	۲-۲-۵-۸- بررسی بازیابی کاتالیست هیبریدی ۳a در اپوکسایش سیکلواکتن تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....
۹۰	۲-۲-۵-۹- اندازه‌گیری مقدار منگنز وارد محلول شده از کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....
۹۱	۲-۵-۳- استیله نمودن الکل‌ها و فنل‌ها با استیک انیدرید در حضور کاتالیست هیبریدی ۴a.....
۹۱	۲-۳-۵-۱- روش کار عمومی برای تهیه استات‌ها در حضور کاتالیست هیبریدی ۴a.....
۹۱	۲-۳-۵-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیست در تهیه استات‌ها در حضور کاتالیست هیبریدی ۴a.....
۹۱	۲-۳-۵-۳- بررسی اثر مقدار استیک انیدرید در تهیه استات‌ها در حضور کاتالیست هیبریدی ۴a.....
۹۲	۲-۳-۵-۴- بررسی اثر نوع حلال در تهیه استات‌ها در حضور کاتالیست هیبریدی ۴a.....
۹۲	۲-۳-۵-۵- استیله کردن ۴- کلروبنزیل الکل توسط استیک انیدرید در حضور کاتالیست هیبریدی ۴a.....
۹۲	۲-۳-۵-۶- استیله کردن فنل توسط استیک انیدرید در حضور کاتالیست هیبریدی ۴a.....
۹۳	۲-۳-۵-۷- بررسی بازیابی کاتالیست هیبریدی ۴a در تهیه استات‌ها.....

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۹۴۱-۳-۱- مقدمه
۹۶۲-۳- تهیه، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیتیکی ترکیبات هیبریدی پورفیرین-پلی اکسومتالات
۹۹۱-۲-۳- شناسایی ترکیبات هیبریدی پورفیرین-پلی اکسومتالات
۹۹۱-۱-۲-۳- شناسایی ترکیب هیبریدی ۱a
۹۹۱-۱-۱-۲-۳- طیف سنجی مادون قرمز (IR)
۱۰۱۲-۱-۱-۲-۳- طیف سنج فرابنفش- مرئی (UV-Vis)
۱۰۳۳-۱-۱-۲-۳- طیف سنجی روزنانس مغناطیسی هسته (NMR)
۱۰۶۴-۱-۱-۲-۳- ولتامتری چرخه‌ای
۱۰۹۲-۱-۲-۳- شناسایی ترکیب هیبریدی ۲a
۱۰۹۱-۲-۱-۲-۳- طیف سنجی مادون قرمز (IR)
۱۱۱۲-۲-۱-۲-۳- طیف سنج فرابنفش- مرئی (UV-Vis)
۱۱۳۳-۲-۱-۲-۳- طیف سنجی روزنانس مغناطیسی هسته (NMR)
۱۱۵۴-۲-۱-۲-۳- ولتامتری چرخه‌ای
۱۱۷۳-۱-۲-۳- شناسایی ترکیب هیبریدی ۳a
۱۱۷۱-۳-۱-۲-۳- طیف سنجی مادون قرمز (IR)
۱۱۹۲-۳-۱-۲-۳- طیف سنج فرابنفش- مرئی (UV-Vis)
۱۲۱۳-۳-۱-۲-۳- ولتامتری چرخه‌ای
۱۲۲۴-۱-۲-۳- شناسایی ترکیب هیبریدی ۴a
۱۲۲۱-۴-۱-۲-۳- طیف سنجی مادون قرمز (IR)
۱۲۴۲-۴-۱-۲-۳- طیف سنج انعکاس نفوذی فرابنفش- مرئی (DR UV-Vis)
۱۲۶۲-۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیستی ترکیبات هیبریدی پورفیرین-پلی اکسومتالات
۱۲۶۱-۲-۲-۳- اکسایش سولفیدها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی

۱۲۷	۳-۲-۲-۱- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اکسایش سولفیدها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۲۸	۳-۲-۲-۲- بررسی اثر نوع حلال در اکسایش سولفیدها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۲۹	۳-۲-۲-۳- بررسی اثر اکسیژن دهنده‌های مختلف در اکسایش سولفیدها توسط کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۳۰	۳-۲-۲-۴- بررسی اثر بازهای محوری مختلف در اکسایش دی‌فنیل سولفید توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۳۱	۳-۲-۲-۵- نتایج حاصل از اکسایش سولفیدها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی.....
۱۳۴	۳-۲-۲-۶- بررسی بازیابی کاتالیست هیبریدی ۳a در اکسایش دی‌فنیل سولفید توسط سدیم پریدات و اندازه‌گیری مقدار پورفیرین وارد محلول شده تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی.....
۱۳۵	۳-۲-۲-۱- اپوکسایش آلکن‌ها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی.....
۱۳۶	۳-۲-۲-۱- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اپوکسایش آلکن‌ها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۳۷	۳-۲-۲-۲- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش آلکن‌ها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۳۸	۳-۲-۲-۳- بررسی اثر اکسیژن دهنده‌های مختلف در اپوکسایش آلکن‌ها توسط کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۳۹	۳-۲-۲-۴- بررسی اثر بازهای محوری مختلف در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۴۰	۳-۲-۲-۵- نتایج واکنش اپوکسایش آلکن‌ها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی.....
	۳-۲-۲-۶- بررسی بازیابی کاتالیست هیبریدی ۳a در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات و

عنوان	صفحه
اندازه‌گیری مقدار پورفیرین وارد محلول شده تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی.....	۱۴۲
۳-۲-۲-۳- محافظت الکل‌ها و فنل‌ها با استیک انیدرید در حضور کاتالیست هیبریدی ۴a.....	۱۴۳
۳-۲-۲-۳-۱- بررسی اثر مقدار کاتالیست در واکنش محافظت الکل‌ها و فنل‌ها به وسیله استیک انیدرید در حضور کاتالیست هیبریدی ۴a.....	۱۴۴
۳-۲-۲-۳-۲- بررسی اثر مقدار استیک انیدرید در واکنش محافظت الکل‌ها و فنل‌ها به وسیله استیک انیدرید در حضور کاتالیست هیبریدی ۴a.....	۱۴۵
۳-۲-۲-۳-۳- بررسی اثر حلال در واکنش محافظت الکل‌ها و فنل‌ها به وسیله استیک انیدرید در حضور کاتالیست هیبریدی ۴a.....	۱۴۶
۳-۲-۲-۳-۴- نتایج واکنش محافظت الکل‌ها و فنل‌ها به وسیله استیک انیدرید در حضور کاتالیست هیبریدی ۴a.....	۱۴۷
۳-۲-۲-۳-۵- بررسی بازیابی کاتالیست هیبریدی ۴a در واکنش محافظت الکل‌ها و فنل‌ها به وسیله استیک انیدرید.....	۱۵۱
۳-۳- نتیجه‌گیری.....	۱۵۲
داده‌های فیزیکی و طیفی سولفوکسیدها.....	۱۵۹
داده‌های فیزیکی و طیفی سولفون‌ها.....	۱۶۰
منابع و مأخذ.....	۱۶۲

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

۵	شکل ۱-۱- دیوارهای نقاشی شده توسط رنگدانه آبی مایا که تاریخ پیدایش آن به دوازده قرن قبل بر می‌گردد.....	
۷	شکل ۱-۲- طبقه‌بندی مواد هیبریدی بر اساس ماهیت فازهای آلی و معدنی.....	
۸	شکل ۱-۳- انواع برهمکنش‌ها بین ترکیبات هیبریدی و قدرت نسبی آن‌ها.....	
۱۰	شکل ۱-۴- واکنش اکسایش و کاهش حلقه ۱۸ الکترونی پورفیرین.....	
۱۱	شکل ۱-۵- (a) ساختار فروپروتوپورفیرین IX و (b) ساختار پرتوپورفیرین IX.....	
۱۱	شکل ۱-۶- (a) ساختار داکسی هموگلوبین و (b) ساختار اُکسی هموگلوبین.....	
۱۲	شکل ۱-۷- ساختار ویتامین B ₁₂	
۱۳	شکل ۱-۸- ساختار DPEP.....	
۱۳	شکل ۱-۹- ساختار پورفیرین: (a) باز آزاد، (b) منواسید، (c) دی اسید.....	
۱۴	شکل ۱-۱۰- ساختار پورفیرین: (a) هیدروژن داخلی در مقابل هم، (b) هیدروژن داخلی در کنار هم و (c) هیدروژن داخلی در اشتراک با نیتروژن‌ها.....	
۱۵	شکل ۱-۱۱- مثال‌هایی از لیگاندهای پورفیرین نوع سوم، $H_2(TDCPBr_8P) : Ar : H_2 = 6,2$ - دی کلروفنیل، $R = Cl$ یا Br یا F ، پنتا فلورو فنیل، $R = F$	
۱۶	شکل ۱-۱۲- ساختار پورفیرین با موقعیت‌های β - پیرولی و مزو.....	
۱۷	شکل ۱-۱۳- مکانیسم واکنش اکسایش و کاهش متالوپورفیرین‌ها. (a) مکانیسم فضای خارج در موقعیت محوری، (b) مکانیسم فضای داخل در موقعیت محوری، (c) مکانیسم فضای خارج در موقعیت مزو و (d) مکانیسم فضای داخل در موقعیت مزو.....	
۱۸	شکل ۱-۱۴- شمای واکنش هم با اکسیژن.....	
۲۰	شکل ۱-۱۵- اوربیتال‌های تولید شده و انتقالات مجاز و غیر مجاز بر اساس تئوری الکترون آزاد.....	
۲۱	شکل ۱-۱۶- اوربیتال‌های HOMO (پایین) و LUMO (بالا) پورفیرین بر اساس مدل چهار- اوربیتالی گوترمن.....	
۲۵	شکل ۱-۱۷- روش تهیه پورفیرین کبالت قرار گرفته بر روی یک تکیه‌گاه پلیمری.....	

۲۵	شکل ۱-۱۸- قرار دادن کمپلکس تتراپیریدیل پورفیرین بر روی نگهدارنده پلی استیرن کلرومتیله.....
صفحه	عنوان
۲۶	شکل ۱-۱۹- دو شیوه جذب متالوپورفیرین روی رزین تعویض یونی (سمت راست) طریقه رج بندی و (سمت چپ) طریقه طبقه ای.....
۲۷	شکل ۱-۲۰- عامل دار کردن سطح سیلیکا با گروه های سولفوناتوفنیل و پروپیل ایمیدازول.....
۲۹	شکل ۱-۲۱- پورفیرین کاتیونی Mn(TMPyP) قرار گرفته درون حفره مونتموریلونیت.....
۳۱	شکل ۱-۲۲- مکانیسم های پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن ها.....
۳۳	شکل ۱-۲۳- چرخه پیشنهادی برای اکسایش ترکیبات آلی توسط آب اکسیژنه و در حضور منگنز پورفیرین.....
۳۳	شکل ۱-۲۴- π دهنده گی ایمیدازول به مرکز آهن.....
۳۵	شکل ۱-۲۵- اکسایش فضاگزین ترکیب (۲) - (۲) پاراتولیل سولفانیل) - اتیل سولفانیل) - بنزوتیازول به سولفوکسید مربوطه.....
۳۵	شکل ۱-۲۶- اکسایش کارآمد سولفیدها در حضور سدیم پیریدات، کاتالیز شده با کمپلکس های باز-شیف منگنز (III).....
۳۶	شکل ۱-۲۷- مکانیسم پیشنهادی در اکسایش سولفیدها توسط سدیم پیریدات و در حضور کاتالیست های منگنز پورفیرین ناهمگن.....
۳۹	شکل ۱-۲۸- واکنش آسیله کردن گروه هیدروکسی با کمک مونتموریلونیت های نوع KSF و K10.....
۳۹	شکل ۱-۲۹- واکنش آسیله کردن گروه هیدروکسی با استفاده از کربوکسیلیک اسید.....
۴۰	شکل ۱-۳۰- واکنش آسیله کردن گروه هیدروکسی با استفاده از تالیمر کلرید قرار گرفته بر روی سیلیکاژل.....
۴۱	شکل ۱-۳۱- تصویر SEM ترکیب $[(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]]$
۴۵	شکل ۱-۳۲- ساختار کگین $XM_{12}O_{40}^{n-}$
۴۵	شکل ۱-۳۳- چگونگی به وجود آمدن ساختار کگین.....
۴۶	شکل ۱-۳۴- ساختار کگین آنیون $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$ (a) ایزومر α (b) ایزومر β
۴۷	شکل ۱-۳۵- ساختار کامل ولز-داوسون $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (b) ساختار ناقص ولز-داوسون $[X_2M_{17}O_{61}]^{m-}$

صفحه	عنوان
۴۷	شکل ۱-۳۶ ساختار آندرسون-اوانس $XM_6O_{24}^{n-}$
۴۸	شکل ۱-۳۷ ساختار دکستر- سیلورتون $[XM_{12}O_{42}]^{x-12}$
۴۹	شکل ۱-۳۸ ساختار آنیون هگزا مولیبدات.....
۵۰	شکل ۱-۳۹ ترکیب هیبریدی فنانتروالین- پلی اکسومتالات.....
۵۰	شکل ۱-۴۰ نمودار ORTEP ترکیب هیبریدی $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Mo_6O_{18}(N-1-C_{10}H_6-2-CH_3)]$
۵۲	شکل ۱-۴۱ ساختار پلی اکسومتالات استفاده شده در این مطالعه.....
۵۳	شکل ۱-۴۲ فرمول های مولکولی سه ترکیب هیبریدی پورفیرین- پلی اکسومتالات مطالعه شده در این کار.....
۵۴	شکل ۱-۴۳ ساختار پورفیرین همبرگر تهیه شده.....
۵۵	شکل ۱-۴۴ ساختار پلی اکسومتالات های حاوی گروه پیریدیل.....
۵۶	شکل ۱-۴۵ پورفیرین های استفاده شده در این مطالعه.....
۵۷	شکل ۱-۴۶ ساختار کمپلکس ۱:۱ تشکیل شده بین $(H_2T_3P-4-Py)$ یا $(H_2T_3P-3-Py)$ و $MSiW_{11} (M = Co^{2+} \text{ or } Ni^{2+})$
۵۷	شکل ۱-۴۷ ساختار $[Cu(tpypor)Cu_2Mo_3O_{11}]$
۵۸	شکل ۱-۴۸ پلی اکسومتالات و پورفیرین استفاده شده در این مطالعه.....
۶۰	شکل ۱-۴۹ پورفیرین ها و متالوپورفیرین های مورد استفاده در این تحقیق.....
۶۰	شکل ۱-۵۰ واکنش های اکسایش سیس- سیکلو اکتن، گرانیول و (+)-۳-کارن توسط هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست های هیبریدی پلی اکسو متالات- Mn^{III} پورفیرین.....
۶۱	شکل ۱-۵۱ نمایش (A) پورفیرین تترا کاتیونی مورد مطالعه (B) پلی اکسومتالات ساندویچی نوع داوسون.....
۶۲	شکل ۱-۵۲ نمایش چرخه کاتالیستی کاهش کاتیون نقره و تبدیل آن به اتم نقره.....
۶۳	شکل ۱-۵۳ نمایش چند وجهی پلی آنیون ساندویچی نوع داوسون و دو پورفیرین تتراکاتیونی مورد استفاده در این مطالعه.....
۶۳	شکل ۱-۵۴ دو مکانیسم محتمل برای کاهش نوری یون نقره توسط کمپلکس های هیبریدی پورفیرین- پلی اکسومتالات.....

- شکل ۱-۵۵- نمایش شماتیکی از کمپلکس شدن کلاستر تاجی مولیبدن، (MC) و ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰- (۴)-
 ۶۴ آمینو فنیل) پورفیریناتو روی (صورتی Zn، آبی N، خاکستری C، سفید H).....
- شکل ۱-۵۶- نمایش برهمکنش $CH...π$ در $[Zn(TpyPH_4)(H_2O)][SiW_{12}O_{40}].3H_2O$ (فاصله H-ring ۳،۰۱ Å، ۳،۵۸ Å، (b) نمایش برهمکنش $CH...π$ در
 ۶۶ $[Cu(TpyPH_3)]_2[Cu(TpyPH_2)][SiW_{12}O_{40}].2.8H_2O$ (فاصله H-ring ۲،۴۴ Å، ۲،۷۵ Å.....
- شکل ۱-۵۷- (a) نمایش کانال‌های هگزاگونال پر شده با آرایه‌ای از متالوپورفیرین‌های ۱ بعدی در
 $[Zn(TpyPH_4)(H_2O)][SiW_{12}O_{40}].3H_2O$ ، (b) آرایه‌های یک بعدی متالوپورفیرین‌ها در این ترکیب،
 (B) (a) نمایش کانال‌های هگزاگونال پر شده با آرایه‌ای از متالوپورفیرین‌های ۱ بعدی در
 $[Cu(TpyPH_3)]_2[Cu(TpyPH_2)][SiW_{12}O_{40}].2.8H_2O$ (b) آرایه‌های یک بعدی متالوپورفیرین‌ها در این
 ۶۷ ترکیب.....
- شکل ۲-۱- طیف فرابنفش- مرئی ترکیب (H_2TNO_2PP) در حلال دی‌متیل فرمامید در ناحیه ۳۰۰ تا
 ۷۳ ۷۵۰ نانومتر.....
- شکل ۳-۱- مکانیسم تهیه ترکیبات هیبریدی با استفاده از معرف کوپل کننده DCC.....
 ۹۷
 شکل ۳-۲- شمای کلی تهیه ترکیبات هیبریدی پورفیرین- پلی‌اکسومتالات.....
 ۹۸
 شکل ۳-۳- طیف مادون قرمز $[Mo_6O_{19}][n-C_4H_9)_4N]_2$ (A)، (H_2TNH_2PP) (B) و هیبرید ۱a (C).....
 ۱۰۰
 شکل ۳-۴- طیف فرابنفش- مرئی $[Mo_6O_{19}][n-C_4H_9)_4N]_2$ (A)، (H_2TNH_2PP) (B) و هیبرید ۱a (C).....
 ۱۰۳
 شکل ۳-۵- طیف رزنانس مغناطیسی هسته پروتون (H_2TNH_2PP) (A) و هیبرید ۱a (B).....
 ۱۰۵
 شکل ۳-۶- ولتاموگرام چرخه‌ای $[Mo_6O_{19}][n-C_4H_9)_4N]_2$ (A)، (H_2TNH_2PP) (B) و هیبرید ۱a (C).....
 ۱۰۸
 شکل ۳-۷- ولتاموگرام چرخه‌ای $[Mo_6O_{19}][n-C_4H_9)_4N]_2$ (A) (رنگ قرمز)، (H_2TNH_2PP) (B) (رنگ سبز) و هیبرید ۱a (C) (رنگ آبی).....
 ۱۰۹
 شکل ۳-۸- طیف مادون قرمز $[Zn(TNH_2PP)]$ (A) و هیبرید ۲a (B).....
 ۱۱۱
 شکل ۳-۹- طیف فرابنفش- مرئی $[Zn(TNH_2PP)]$ (A) و هیبرید ۲a (B).....
 ۱۱۲
 شکل ۳-۱۰- طیف رزنانس مغناطیسی هسته پروتون $[Zn(TNH_2PP)]$ (A) و هیبرید ۲a (B).....
 ۱۱۴
 شکل ۳-۱۱- ولتاموگرام چرخه‌ای $[Zn(TNH_2PP)]$ (A) و هیبرید ۲a (B).....
 ۱۱۶

- شکل ۳-۱۲- ولتاموگرام چرخه‌ای $[(n-C_4H_9)_4N]_2[Mo_6O_{19}]$ (A) (رنگ قرمز)، $[Zn(TNH_2PP)]$ (B) (رنگ سبز) و هیبرید ۲a (C) (رنگ آبی)..... ۱۱۷
- شکل ۳-۱۳- طیف مادون قرمز $[Mn(TNH_2PP)Cl]$ (A) و هیبرید ۳a (B)..... ۱۱۹
- شکل ۳-۱۴- طیف فرابنفش- مرئی $[Mn(TNH_2PP)Cl]$ (A) و هیبرید ۳a (B)..... ۱۲۰
- شکل ۳-۱۵- ولتاموگرام چرخه‌ای $[Mn(TNH_2PP)Cl]$ (A) و هیبرید ۳a (B)..... ۱۲۱
- شکل ۳-۱۶- طیف مادون قرمز $[Sn(TNH_2PP)Cl_2]$ (A) و ترکیب هیبریدی ۴a (B)..... ۱۲۳
- شکل ۳-۱۷- طیف انعکاس نفوذی فرابنفش- مرئی $[Sn(TNH_2PP)Cl_2]$ (A) و هیبرید ۴a (B)..... ۱۲۵
- شکل ۳-۱۸- طرح کلی اکسایش سولفیدها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی..... ۱۲۶
- شکل ۳-۱۹- طرح کلی واکنش اپوکسایش آلکن‌ها توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی..... ۱۳۵
- شکل ۳-۲۰- طرح کلی واکنش محافظت الکل‌ها و فنل‌ها در حضور کاتالیست هیبریدی ۴a به وسیله استیک انیدرید..... ۱۴۳
- شکل ۳-۱۸- طیف IR دی‌فنیل سولفوکسید..... ۱۵۴
- شکل ۳-۱۹- طیف IR دی‌فنیل سولفون..... ۱۵۴
- شکل ۳-۲۰- طیف IR ۲-کلرو بنزیل ۴-متیل‌فنیل سولفوکسید..... ۱۵۵
- شکل ۳-۲۱- طیف IR ۲-کلرو بنزیل ۴-متیل‌فنیل سولفون..... ۱۵۵
- شکل ۳-۲۲- طیف IR بنزیل ۴-متیل‌بنزیل سولفوکسید..... ۱۵۶
- شکل ۳-۲۳- طیف IR بنزیل ۴-متیل‌بنزیل سولفون..... ۱۵۶
- شکل ۳-۲۴- طیف IR دی‌بنزوتیوفن سولفوکسید..... ۱۵۷
- شکل ۳-۲۵- طیف IR دی‌بنزوتیوفن سولفون..... ۱۵۷
- شکل ۳-۲۶- طیف IR بنزیل فنیل سولفوکسید..... ۱۵۸
- شکل ۳-۲۷- طیف IR بنزیل فنیل سولفون..... ۱۵۸

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
۳	جدول ۱-۱- حالات ممکن از ترکیب و ساختار مواد هیبریدی.....
۱۲۷	جدول ۱-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اکسایش دی‌فنیل سولفید توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۲۸	جدول ۲-۳- بررسی اثر نوع حلال در اکسایش دی‌فنیل سولفید توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۲۹	جدول ۳-۳- بررسی اثر اکسیژن‌دهنده‌های مختلف در اکسایش دی‌فنیل سولفید توسط کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۳۰	جدول ۴-۳- بررسی اثر بازهای محوری مختلف در اکسایش دی‌فنیل سولفید توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۳۳	جدول ۵-۳- اکسایش سولفیدها توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی (MS).....
۱۳۴	جدول ۶-۳- بررسی بازیابی کاتالیست هیبریدی ۳a در اکسایش دی‌فنیل سولفید توسط سدیم‌پریدات و اندازه‌گیری مقدار پورفیرین وارد محلول شده.....
۱۳۶	جدول ۷-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۳۷	جدول ۸-۳- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۳۸	جدول ۹-۳- بررسی اثر اکسیژن‌دهنده‌های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۳۹	جدول ۱۰-۳- بررسی اثر بازهای محوری مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a.....
۱۴۱	جدول ۱۱-۳- اپوکسایش آلکن‌ها توسط سدیم‌پریدات در حضور کاتالیست هیبریدی ۳a تحت شرایط بهم‌زدن مغناطیسی.....
	جدول ۱۲-۳- بررسی بازیابی کاتالیست هیبریدی ۳a در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم‌پریدات و