بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه اصفهان

دانشکدهٔ شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه‌ی دکتری رشته‌ی شیمی گرایش معدنی

تهیه و شناسایی کاتالیست‌های هیبریدی "دندریمر – پلی‌اکسومتالات" و بررسی کاربرد آن‌ها در برخی از واکنش‌های آلی

استادان راهنما

دکتر ولی‌اله میرخانی

دکتر بهرام یداللهی

دکتر مجید مُقدم

استادان مشاور

دکتر شهرام تنگستانی‌نژاد

دکتر ایرج محمّدپور بلترک

پژوهشگر

زهرا نادعلیان

اسفند ۱۳۹۱

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

دانشگاه اصفهان

دانشکده‌ی شیمی

پایان‌نامهٔ دکتری رشته شیمی گرایش معدنی خانم زهرا نادعلیان

تحت عنوان

تهیه و شناسایی کاتالیست‌های هیبریدی "دندریمر – پلی‌اکسومتالات" و بررسی کاربرد آن‌ها در برخی از واکنش‌های آلی

در تاریخ ۱۳۹۱/۱۲/۱۵ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجهٔ ..عالی.. به تصویب نهایی رسید.

۱-	استاد راهنمای پایان‌نامه	دکتر ولی‌اله میرخانی	با مرتبهٔ علمی استاد	امضا
۲-	استاد راهنمای پایان‌نامه	دکتر بهرام یداللهی	با مرتبهٔ علمی استادیار	امضا
۳-	استاد راهنمای پایان‌نامه	دکتر مجید مقدم	با مرتبهٔ علمی استاد	امضا
۴-	استاد مشاور پایان‌نامه	دکتر شهرام تنگستانی نژاد	با مرتبهٔ علمی استاد	امضا
۵-	استاد مشاور پایان‌نامه	دکتر ایرج محمدپور-بلترک	با مرتبهٔ علمی استاد	امضا
۶-	استاد داور داخل گروه	دکتر محمد حسین حبیبی	با مرتبهٔ علمی استاد	امضا
۷-	استاد داور داخل گروه	دکتر محمد رضا ایروانی	با مرتبهٔ علمی استادیار	امضا
۸-	استاد داور خارج از گروه	دکتر مهدی امیرنصر	با مرتبهٔ علمی استاد	امضا

رئیس دانشکده

"الهی من لی غیرک"

خدایا به من "تقوای ستیز" بیاموز تا در انبوه مسئولیت نلغزم و از "تقوای پرهیز" مصونم دار تا در خلوت عزلت نپوسم

سپاس خدای را که سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت‌های او ندانند و کوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند.

بوسه می‌زنم بر دستان پدر و مادرم، فرشتگانی که وجودم برایشان همه رنج بود و وجودشان برایم همه مهر.

سپاس و تشکر استادان بزرگواری را که جرعه‌نوش دریای بیکران فرهیختگی و دانش ایشان بودم، بالاخص مراتب سپاس خویش را از استاد ارجمند راهنما جناب آقای **دکتر میرخانی** که سرمایه‌ی گرانبهای عمر و زندگی خود را به من آموختند و همواره مساعدت‌های بی‌دریغ و لطف بی‌شائبه ایشان قرین لحظه‌هایم بود، ابراز می‌دارم. همچنین از لطف و همکاری ارزنده‌ی دیگر اساتید راهنمای خود، جناب آقایان **دکتر یداللهی** و **دکتر مقدم** کمال سپاس و تشکر را دارم. از جناب آقایان **دکتر تنگستانی‌نژاد** و **دکتر محمدپور** که در امر مشاوره، اصلاح و بهبود روش‌ها، توصیه‌های لازم را ارائه نمودند، تشکر و قدردانی می‌نمایم. از اساتید گرانقدر جناب آقایان دکتر امیرنصر، دکتر حبیبی و دکتر ایروانی، به‌خاطر مطالعه‌ی این پایان‌نامه و ارائه راهنمایی‌های ارزنده سپاسگزارم.

سپاس و درود بی‌دریغ من نثار همسر عزیزم، دوستانم و تمام کسانی که مرا در انجام این رساله یاری داده‌اند.

پروردگارا:

نه می‌توانم موهایی که در راه عزت من سفید شد، سیاه کنم و نه برای دست‌های پینه بسته‌ای که ثمره آن‌ها افتخار امروز من است، مرهمی دارم .خود توفیقم ده که هر لحظه شکر گزار مهربانی کسانی باشم که به‌جای من خمیدند، گریستند و رنجیدند، آنانی که عاشقی رسم دیرینه‌ی آن-هاست.

زهرا نادعلیان

اسفند ۱۳۹

تقدیم با بوسه بر دستان پدر و مادرم:

مهربان فرشتگانی که لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن،

عظمت رسیدن و تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز آنهاست

همسر عزیزم

اسطوره زندگیم، عشق همیشگیم، پناه خستگیم و امید بودنم

و تمام معلمانی که با بودنشان، امروزم معنا گرفت

چکیده

طرحی و سنتز ترکیبات هیبریدی آلی–معدنی جدید، گستره وسیعی از تحقیقات در زمینه شیمی مواد را به خود اختصاص داده است. دندریمرها درشت‌مولکول‌های جذاب با خواص فیزیکی و شیمیایی بی‌نظیری هستند که که از شبکه منظم شاخه‌دارشان منشاء می‌گیرد. پلی‌اکسومتالات‌ها کلاسترهای اکسید فلزی با ساختار متنوع و خواص ساختاری جالب‌توجه هستند که کاربرهای زیادی در زمینه‌های کاتالیست، نور، مغناطیس و پزشکی به خود اختصاص داده‌اند. در طی دو دهه گذشته، مایعات یونی به عنوان حلال‌های سبز در بسیاری از واکنش‌های آلی نظیر اکسایش، کاهش و واکنش‌های تراکمی استفاده گردیده است. امروزه مایعات یونی در فرم‌های هیبریدی به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار گرفته‌اند.

در این تحقیق، ابتدا کاتالیست‌های هیبریدی آلی–معدنی شامل $[bmim]_x[PW_{11}MO_y].3H_2O$ {M: وانادیم (IV)، کروم (III)، منگنز(II)، آهن (III)، کبالت (II)، نیکل (II)، مس (II) و روی (II)} {x: ۴ یا ۵ و y: ۳۹ یا ۴۰}، **Den1**-POM(M) {M: وانادیم (IV)، کروم (III)، منگنز(II)، آهن (III)، کبالت (II)، نیکل (II)، مس (II) و روی (II)}، **Den2**-POM(Zn)، **Den3**-POM(Zn)، **Den4**-POM(Zn) $[NR_4]_5[PW_{11}ZnO_{39}].xH_2O$ {R: اتیل، ایزوپروپیل، *n*–بوتیل و هگزادسیل‌تری‌متیل}، $[Choline]_5[PW_{11}ZnO_{39}].xH_2O$، [4-ClMePy]$_5$[PW$_{11}ZnO_{39}$].xH$_2$O، $[Amino\ Acid]_5[PW_{11}ZnO_{39}].xH_2O$ {اسید آمینه: لیزین، والین، سیستئین، ارنتین، آلانین و تریپتوفان} سنتز شده و توسط روش‌های مختلف از جمله: آنالیز عنصری، DR UV-vis، FT-IR، XRD، TG-DTG و SEM مورد شناسایی قرار گرفتند. کاتالیست‌های هیبریدی $[bmim]_5[PW_{11}ZnO_{39}].3H_2O$، **Den1**-POM(Zn) و **Den4**-POM(Zn) در واکنش اکسایش الکل‌های بنزیلی و اپوکسایش آلکن‌ها در شرایط رفلاکس استفاده شدند. فعالیت و انتخاب‌پذیری این سیستم‌های کاتالیستی هیبریدی با ترکیبات مشابه همگن و ناهمگن‌شان مقایسه شد. در ادامه، مشخص گردید که این کاتالیست‌های هیبریدی آلی–معدنی، بدون تغییر قابل ملاحظه در فعالیت کاتالیستی، توانایی بازیابی و استفاده مجدد در طی چندین مرحله را دارند.

کلید واژه‌ها: کاتالیست هیبریدی آلی–معدنی، دندریمر، مایعات یونی، پلی‌اکسومتالات، کاتالیست ناهمگن، اکسایش الکل‌ها، اپوکسایش.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه ۱

۱-۲- هیبریدهای آلی- معدنی ۲

۱-۲-۱- طبقه‌بندی هیبریدهای آلی- معدنی ۳

۱-۳- دندریمرها ۵

۱-۳- ۱- ساختار دندریمرها ۶

۱-۳- ۲- مقایسه‌ی دندریمرها و پلیمرهای پرشاخه ۸

۱-۳-۳- خواص دندریمرها ۹

۱-۳-۳-۱- ویسکوزیته‌ی منحصربه فرد ۹

۱-۳-۳-۲- نقطه‌ی ذوب ۱۰

۱-۳-۳-۳- دارابودن خواص متناقض ۱۰

۱-۳-۴- روش‌های سنتز دندریمرها ۱۱

۱-۳-۵- شناسایی و تعیین ساختار دندریمرها ۱۴

۱-۳-۶- متالودندریمرها ۱۵

۱-۳-۷- کاربرد دندریمرها و متالودندریمرها ۱۶

۱-۳-۷-۱- کاربردهای پزشکی و زیستی ۱۷

۱-۳-۷-۱-۱- کاربرد دندریمرها در روش درمانی ربایش نوترون‌ها توسط اتم بور ۱۸

۱-۳-۷-۱-۲- کاربرد دندریمرها در تصویربرداری MRI ۱۸

۱-۳-۷-۲- کاربرد دندریمرها در مبدل‌های نوری ۱۹

۱-۳-۷-۳- کاربرد کاتالیستی دندریمرها ۲۰

۱-۴- توصیف عمومی از مایعات یونی ۲۲

۱-۴-۱- تاریخچه مایعات یونی ۲۳

۱-۴-۲- ساختار مایعات یونی ۲۴

۱-۴-۳- مایعات یونی دو یونی ۲۶

۱-۴-۴- مزایای مایعات یونی ۲۶

۱-۴-۵-کاربردهای مایعات یونی ۲۸

عنوان **صفحه**

۱-۴-۵-۱- واکنش‌های کاتالیستی ۲۸

۱-۴-۵-۲- حلال ۲۹

۱-۴-۵-۳- الکتروشیمی ۲۹

۱-۴-۵-۴- مایعات یونی با کاربری ویژه ۳۰

۱-۵- پلی‌اکسومتالات‌ها ۳۱

۱-۵-۱- ساختار پلی‌اکسومتالات‌ها ۳۲

۱-۵-۲- پلی‌اکسومتالات‌های استخلاف‌شده با فلزات واسطه (TMSP) ۳۶

۱-۵-۳- کاربردهای پلی‌اکسومتالات‌ها ۳۷

۱-۶- مروری بر چند ترکیب هیبریدی جدید سنتزشده بر پایه پلی‌اکسومتالات‌ها ۳۸

۱-۷- اهداف تحقیق ۴۷

فصل دوم: بخش تجربی

۲-۱- مواد و معرف‌های مورد استفاده ۴۸

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده ۴۹

۲-۲-۱- طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) ۴۹

۲-۲-۲- طیف‌سنج فرابنفش- مرئی (UV-vis) ۴۹

۲-۲-۳- اسپکتروسکوپی انعکاس نفوذی فرابنفش-مرئی (DR UV-vis) ۴۹

۲-۲-۴- دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز (FT-IR) ۴۹

۲-۲-۵- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ۴۹

۲-۲-۶- دستگاه میکروسکوپ الکترونی پیمایشی (SEM) ۵۰

۲-۲-۷- دستگاه طیف‌سنج تفرق پرتو ایکس (XRD) ۵۰

۲-۲-۸- دستگاه آنالیز عنصری (CHN) ۵۰

۲-۲-۹- طیف‌سنج جذب اتمی (AAS) ۵۰

۲-۲-۱۰-pH متر ۵۰

۲-۲-۱۱- دستگاه وزن‌سنجی حرارتی ۵۰

۲-۲-۱۲-آون خلاء با قابلیت برنامه‌دهی ۵۰

۲-۳- تهیه‌ی مواد اولیه و کاتالیست‌ها ۵۱

عنوان **صفحه**

۲-۳-۱- سنتز هیبریدهای مایع یونی- پلی‌اکسومتالات‌های استخلاف‌شده با فلزات واسطه سری اول -IL-POM(M) ۵۱

۲-۳-۲- سنتز هیبریدهای مشتقات آمونیوم-پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی $[NR_4]_5[PW_{11}ZnO_{39}].xH_2O$ ۵۲

۲-۳-۳- سنتز و خالص‌سازی هیبریدهای مشتقات اسید آمینه- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی $[Amino\ Acid]_x[PW_{11}ZnO_{39}].yH_2O$ ۵۲

۲-۳-۴- سنتز هیبرید تترا *n*-بوتیل فسفونیوم- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی ..... $[n\text{-}Bu_4P]_5[PW_{11}ZnO_{39}].xH_2O$ ۵۳

۲-۳-۵- سنتز هیبرید ۴-کلرومتیل پیریدینیوم- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی $[4\text{-}ClMePy]_5[PW_{11}ZnO_{39}].xH_2O$ ۵۴

۲-۳-۶- سنتز هیبرید کولین -پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی $[Choline]_5[PW_{11}ZnO_{39}].xH_2O$ ۵۴

۲-۳-۷- سنتز و خالص‌سازی هیبرید پلی‌آمونیوم دندریمر **Den1**- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با فلزات واسطه سری اول، **Den1**-POM(M) ۵۴

۲-۳-۷-۱- سنتز بنزن ۵،۳،۱- تری‌کربوکسیلیک اسید تریس(۲- دی‌متیل‌آمینواتیل) استر، **Den1** .. ۵۴

۲-۳-۷-۲- سنتز هیبرید دندریمر **Den1**-پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با فلزات واسطه سری اول **Den1**-POM(M) ۵۵

۲-۳-۸- سنتز هیبرید دندریمر **Den2**- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی **Den2**-POM(Zn) ۵۶

۲-۳-۸-۱- سنتز بنزن ۵،۳،۱- تری‌کربوکسامید تریس(۴-آمونیوم فنیل کلرید) **Den2** ۵۶

۲-۳-۸-۲- سنتز هیبرید دندریمر **Den2**-پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی **Den2**-POM(Zn) ۵۶

۲-۳-۹- سنتز هیبرید دندریمر **Den3**- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی **Den3**-POM(Zn) ۵۶

۲-۳-۹-۱- سنتز بنزن ۵،۳،۱- تری‌کربوکسامید تریس(۴- دی‌متیل‌آمونیوم‌فنیل کلرید) **Den3** ۵۶

۲-۳-۹-۲- سنتز هیبرید دندریمر **Den3**- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی **Den3**-POM(Zn) ... ۵۷

۲-۳-۱۰- سنتز هیبرید دندریمر **Den4**- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی **Den4**-POM(Zn) ۵۷

۲-۳-۱۰-۱- سنتز نسل اول دندریمر **Den4** (بنزن ۳،۱، ۵- تری‌کربوکسامید تریس(۳-آمونیوم‌پروپیل کلرید)) ۵۷

۲-۳-۱۰-۲- سنتز نسل دوم دندریمر **Den4** ۵۸

۲-۳-۱۰-۳- سنتز نسل سوم دندریمر **Den4** ۵۸

عنوان **صفحه**

۲-۳-۱۰-۴- سنتز هیبرید دندریمر **Den4**- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی ..... **Den4**-POM(Zn) ۵۸

۲-۴- تهیه اوره‌هیدروژن‌پراکسید ۵۹

۲-۵- تعیین درصد آب اکسیژنه ۵۹

۲-۶- بررسی فعالیت کاتالیست‌های هیبریدی سنتز شده در اکسایش الکل‌های بنزیلیک ۵۹

۲-۶-۱- اکسایش الکل‌های بنزیلیک در حضور کاتالیست هیبریدی $[bmim]_5[PW_{11}ZnO_{39}].3H_2O$، IL-POM(Zn) ۵۹

۲-۶-۱-۱- بررسی اثر نوع فلز واسطه استخلاف‌شده در ساختار کاتالیست‌های هیبریدی IL-POM(M) در اکسایش بنزیل الکل ۶۰

۲-۶-۱-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی $[bmim]_5[PW_{11}ZnO_{39}].3H_2O$، IL-POM(Zn) ۶۰

۲-۶-۱-۳- بررسی اثر حلال در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۶۰

۲-۶-۱-۴- بررسی اثر دما در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۶۱

۲-۶-۱-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۶۱

۲-۶-۱-۶- روش کار عمومی برای اکسایش الکل‌های بنزیلیک با هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۶۱

۲-۶-۱-۷- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست همگن IL-POM(Zn) در واکنش اکسایش بنزیل الکل ۶۲

۲-۶-۲- اکسایش الکل‌های بنزیلیک در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۶۲

۲-۶-۲-۱- بررسی اثر نوع فلز واسطه استخلاف‌شده در ساختار کاتالیست‌های هیبریدی **Den1**-POM(M) در اکسایش بنزیل الکل ۶۲

۲-۶-۲-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۶۲

۲-۶-۲-۳- بررسی اثر حلال در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۶۳

۲-۶-۲-۴- بررسی اثر دما در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) .. ۶۳

عنوان **صفحه**

۲-۶-۲-۵- بررسی اثر اکسنده در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی (**Den1**-POM(Zn) ۶۳

۲-۶-۲-۶- بررسی اثر مقدار هیدروژن پراکسید در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی (**Den1**-POM(Zn) ۶۴

۲-۶-۲-۷- روش کار عمومی برای اکسایش الکل‌های بنزیلیک با هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست هیبریدی (**Den1**-POM(Zn) ۶۴

۲-۶-۲-۸- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست ناهمگن (**Den1**-POM(Zn در واکنش اکسایش بنزیل الکل ۶۴

۲-۶-۳- اکسایش الکل‌های بنزیلیک در حضور کاتالیست هیبریدی (**Den4**-POM(Zn ۶۵

۲-۶-۴- بررسی اثر کاتیون همراه پلی‌اکسومتالات استخلاف شده با روی بر اکسایش بنزیل الکل ۶۵

۲-۷- بررسی فعالیت کاتالیست‌های هیبریدی سنتزشده در اپوکسایش آلکن‌ها ۶۵

۲-۷-۱- اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیست IL-POM(Zn) ۶۵

۲-۷-۱-۱- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۶۶

۲-۷-۱-۲- بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۶۶

۲-۷-۱-۳- بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۶۶

۲-۷-۱-۴- بررسی اثر مقدار هیدروژن پراکسید در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۶۷

۲-۷-۱-۵- بررسی اثر دما در در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۶۶

۲-۷-۱-۶- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن‌ها با هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۶۷

۲-۷-۱-۷- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست همگن IL-POM(Zn) در واکنش اپوکسایش سیکلو-اکتن ۶۸

۲-۷-۲- اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیست (**Den1**-POM(Zn ۶۸

۲-۷-۲-۱- بررسی اثر نوع فلز واسطه استخلاف‌شده در ساختار پلی‌اکسومتالات کاتالیست‌های هیبریدی (**Den1**-POM(Zn در اپوکسایش سیکلواکتن ۶۸

عنوان **صفحه**

۲-۷-۲-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۶۸

۲-۷-۲-۳- بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۶۹

۲-۷-۲-۴- بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۶۹

۲-۷-۲-۵- بررسی اثر مقدار هیدروژن پراکسید در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۶۹

۲-۷-۲-۶- بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۷۰

۲-۷-۲-۷- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن‌ها با هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۷۰

۲-۷-۲-۸- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست همگن **Den1**-POM(Zn) در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن ۷۰

۲-۷-۳- اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیست هیبریدی **Den4**-POM(Zn) ۷۰

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- مقدمه ۷۱

۳-۲- سنتز و شناسایی مواد اولیه و کاتالیست‌ها ۷۴

۳-۲-۱- سنتز و شناسایی هیبریدهای مایع یونی-پلی‌اکسومتالات‌های استخلاف‌شده با فلزات واسطه سری اول IL-POM(M) ۷۴

۳-۲-۲- سنتز و شناسایی هیبریدهای مشتقات آمونیوم-پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی $[NR_4]_5[PW_{11}ZnO_{39}].xH_2O$ ۷۶

۳-۲-۳- سنتز و شناسایی هیبریدهای مشتقات اسید آمینه- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی $[Amino\ Acid]_x[PW_{11}ZnO_{39}].yH_2O$ ۷۸

۳-۲-۴- سنتز و شناسایی هیبرید تترا *n*-بوتیل فسفونیوم- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی $[n\text{-}Bu_4P]_5[PW_{11}ZnO_{39}].xH_2O$ ۸۰

۳-۲-۵- سنتز هیبرید ۴-کلرومتیل پیریدینیوم- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی $[4\text{-}ClMePy]_5[PW_{11}ZnO_{39}].xH_2O$ ۸۱

عنوان **صفحه**

۳-۲-۶- سنتز هیبرید کولین-پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی $[Choline]_5[PW_{11}ZnO_{39}].xH_2O$ ۸۲

۳-۲-۷- سنتز و شناسایی هیبرید پلی آمونیوم دندریمر۱- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با فلزات واسطه سری اول **Den1**-POM(M) ۸۳

۳-۲-۷-۱- سنتز بنزن ۳،۱، ۵- تری‌کربوکسیلیک اسید تریس(۲-دی‌متیل‌آمینو اتیل) **Den1** ۸۳

۳-۲-۷-۲- سنتز هیبرید دندریمر **Den1**- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی **Den1**-POM(Zn) ۸۴

۳-۲-۸- سنتز هیبرید دندریمر **Den2**- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی **Den2**-POM(Zn) ۸۷

۳-۲-۸-۱- سنتز بنزن ۳،۱، ۵- تری‌کربوکسامید تریس(۴-آمونیوم فنیل کلرید) **Den2** ۸۷

۳-۲-۸-۲- سنتز هیبرید دندریمر **Den2**- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی **Den2**-POM(Zn) ۸۷

۳-۲-۹- سنتز هیبرید دندریمر **Den3**- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی **Den3**-POM(Zn) ۸۹

۳-۲-۹-۱- سنتز بنزن ۳،۱، ۵- تری‌کربوکسامید تریس(۴- دی متیل‌آمونیوم‌فنیل کلرید) **Den3** ۸۹

۳-۲-۹-۲- سنتز هیبرید دندریمر **Den3**- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی **Den3**-POM(Zn) ۹۰

۳-۲-۱۰- سنتز هیبرید دندریمر **Den4**- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی **Den4**-POM(Zn) ۹۱

۳-۲-۱۰-۱- سنتز نسل اول دندریمر **Den4** (بنزن ۳،۱، ۵- تری‌کربوکسامید تریس(۳- آمونیوم‌پروپیل کلرید)) ۹۲

۳-۲-۱۰-۲- سنتز نسل دوم دندریمر **Den4** ۹۲

۳-۲-۱۰-۳- سنتز نسل سوم دندریمر **Den4** ۹۳

۳-۲-۱۰-۴- سنتز هیبرید دندریمر **Den4**- پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با روی **Den4**-POM(Zn) ۹۴

۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیست‌های هیبریدی سنتزشده در اکسایش الکل‌های بنزیلی ۹۶

۳-۳-۱- اکسایش الکل‌های بنزیلیک در حضور کاتالیست هیبریدی $[bmim]_5[PW_{11}ZnO_{39}].3H_2O$، IL-POM(Zn) ۹۶

۳-۳-۱-۱- بررسی اثر نوع فلز واسطه استخلاف‌شده در ساختار پلی‌اکسومتالات کاتالیست‌های هیبریدی IL-POM(M) در اکسایش بنزیل الکل ۹۶

۳-۳-۱-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی $[bmim]_5[PW_{11}ZnO_{39}].3H_2O$، IL-POM(Zn) ۹۷

۳-۳-۱-۳- بررسی اثر حلال در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۹۸

۳-۳-۱-۴- بررسی اثر دما در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۹۹

۳-۳-۱-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۹۹

عنوان **صفحه**

۳-۳-۱-۶- اکسایش الکل‌های بنزیلیک با هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۱۰۰

۳-۳-۱-۷- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست همگن IL-POM(Zn) در اکسایش بنزیل الکل ۱۰۴

۳-۳-۲- اکسایش الکل‌های بنزیلیک در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۱۰۵

۳-۳-۲-۱- بررسی اثر نوع فلز واسطه استخلاف‌شده در ساختار پلی‌اکسومتالات کاتالیست‌های هیبریدی **Den1**-POM(M) در اکسایش بنزیل الکل ۱۰۵

۳-۳-۲-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی-**Den1**-POM(Zn) ۱۰۶

۳-۳-۲-۳- بررسی اثر حلال در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۱۰۶

۳-۳-۲-۴- بررسی اثر دما در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۱۰۷

۳-۳-۲-۵- بررسی اثر نوع اکسنده در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی -**Den1**-POM(Zn) ۱۰۸

۳-۳-۲-۶- بررسی اثر مقدار هیدروژن پراکسید در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۱۰۹

۳-۳-۲-۷- اکسایش الکل‌های بنزیلیک با هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست هیبریدی -**Den1**-POM(Zn) ۱۰۹

۳-۳-۲-۸- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست ناهمگن **Den1**-POM(Zn) در اکسایش بنزیل الکل ۱۱۲

۳-۳-۳- اکسایش الکل‌های بنزیلیک در حضور کاتالیست هیبریدی **Den4**-POM(Zn) ۱۱۳

۳-۳-۳-۱- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی -**Den4**-POM(Zn) ۱۱۳

۳-۳-۳-۲- بررسی اثر حلال در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی**Den4**-POM(Zn) ۱۱۴

۳-۳-۳-۳- بررسی اثر دما در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی**Den4**-POM(Zn) ۱۱۵

عنوان **صفحه**

۳-۳-۳-۴- بررسی اثر نوع اکسنده در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی **Den4**-POM(Zn) ۱۱۵

۳-۳-۳-۵- بررسی اثر مقدار هیدروژن پراکسید در اکسایش بنزیل الکل در حضور کاتالیست هیبریدی **Den4**-POM(Zn) ۱۱۵

۳-۳-۲-۶- اکسایش الکل‌های بنزیلیک با هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیست هیبریدی **Den4**-POM(Zn) ۱۱۶

۳-۳-۳-۷- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست ناهمگن **Den4**-POM(Zn) در اکسایش بنزیل الکل ۱۱۸

۳-۳-۴- بررسی اثر کاتیون همراه پلی‌اکسومتالات استخلاف‌شده با فلز روی بر اکسایش بنزیل الکل ۱۱۹

۳-۴- بررسی فعالیت کاتالیست‌های هیبریدی سنتزشده در اپوکسایش آلکن‌ها ۱۲۳

۳-۴-۱- اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیست IL-POM(Zn) ۱۲۳

۳-۴-۱-۱- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۱۲۳

۳-۴-۱-۲- بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۱۲۳

۳-۴-۱-۳- بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۱۲۴

۳-۴-۱-۴- بررسی اثر مقدار هیدروژن پراکسید در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۱۲۵

۳-۴-۱-۵- بررسی اثر دما در در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۱۲۵

۳-۴-۱-۶- اپوکسایش آلکن‌ها با هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد در حضور کاتالیست هیبریدی IL-POM(Zn) ۱۲۶

۳-۴-۱-۷- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست IL-POM(Zn) در اپوکسایش سیکلواکتن ۱۲۹

۳-۴-۲- اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیست **Den1**-POM(Zn) ۱۲۹

۳-۴-۲-۱- بررسی اثر نوع فلز واسطه استخلاف‌شده در ساختار پلی‌اکسومتالات کاتالیست‌های هیبریدی **Den1**-POM(M) در اپوکسایش سیکلواکتن ۱۲۹

عنوان **صفحه**

۳-۴-۲-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۱۳۰

۳-۴-۲-۳- بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۱۳۱

۳-۴-۲-۴- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۱۳۲

۳-۴-۲-۵- بررسی اثر مقدار هیدروژن پراکسید در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۱۳۲

۳-۴-۲-۶- بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی **Den1**-POM(Zn) ۱۳۳

۳-۴-۲-۷- اپوکسایش آلکن‌ها با هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد در حضور کاتالیست هیبریدی-**Den1** POM(Zn) ۱۳۳

۳-۴-۲-۸- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست **Den1**-POM(Zn) در اپوکسایش سیکلواکتن ۱۳۵

۳-۴-۳- اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیست **Den4**-POM(Zn) ۱۳۶

۳-۴-۳-۱- بررسی اثر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی-**Den4** POM(Zn) ۱۳۶

۳-۴-۳-۲- بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی(**Den4**-POM(Zn) ۱۳۷

۳-۴-۳-۳- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی **Den4**-POM(Zn) ۱۳۷

۳-۴-۳-۴- بررسی اثر مقدار هیدروژن پراکسید در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی **Den4**-POM(Zn) ۱۳۸

۳-۴-۳-۵- بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست هیبریدی(**Den4**-POM(Zn) ۱۳۹

۳-۴-۳-۶- اپوکسایش آلکن‌ها با هیدروژن پراکسید ۳۰ درصد در حضور کاتالیست **Den4**-POM(Zn) ۱۳۹

۳-۴-۳-۷- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست **Den4**-POM(Zn) در اپوکسایش سیکلواکتن ۱۴۱

۳-۵- نتیجه‌گیری ۱۴۳

عنوان **صفحه**

۳-۶- آینده‌نگری..... ۱۴۳
فصل چهارم: اطلاعات تکمیلی..... ۱۴۴
منابع و مأخذ..... ۱۹۶

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱- هیبریدهای آلی- معدنی ۲

شکل ۱-۲- انواع ساختارهای هیبریدهای آلی- معدنی ۳

شکل ۱-۳- طبقه‌بندی هیبریدهای آلی- معدنی بر اساس نوع برهمکنش..... ۴

شکل ۱-۴- دندریمر..... ۵

شکل۱-۵- سیرتکاملی انواع پلیمرها.....۶

شکل۱-۶- ساختاراصلی یک دندریمر (هسته، واحدهای شاخه‌ای، فضاهای داخلی وگروه‌های سطحی) ۷

شکل۱-۷- سنتز نسل‌های متوالی در یک دندریمر..... ۷

شکل۱-۸- تفاوت دندریمر و پلیمر پرشاخه در نحوه‌ی رشد ۸

شکل۱-۹- مقایسه‌ی تغییرات ویسکوزیته ذاتی پلی‌استایرن و پلیمر دندریتی آن ۱۰

شکل۱-۱۰- روش‌های سنتز دندریمرها.....۱۲

شکل۱-۱۱- نمایش گرافیکی تولید دندریمر PAMAM از هسته تا نسل هفتم با نمایش افزایش خطی رشد قطری و تصاعدی تعداد گروه‌های سطحی.....۱۳

شکل۱-۱۲- خودآرایی دندرون‌ها در سنتز دندریمر.....۱۳

شکل ۱-۱۳- انواع مختلفی از اتصالات دندرون در طراحی و سنتز ترکیبات هیبریدی.....۱۴

شکل۱-۱۴- انواع مختلف دندریمرهای فلزی.....۱۵

شکل۱-۱۵- کاربرد دندریمرها در درمان بیماری HIV.....۱۷

شکل۱-۱۶- کاربرد دندریمرها در مبدل‌های نوری.....۱۹

شکل۱-۱۷- اشکال متفاوت دندریمرها و موقعیت‌های فلزی در متالودندریمرهای فعال کاتالیستی.....۲۱

شکل۱-۱۸- مایعات یونی با کاتیون ایمیدازولیوم ۲۴

شکل ۱-۱۹- مایعات یونی با کاتیون پیریدینیوم ۲۴

شکل ۱-۲۰- مایعات یونی دو یونی.....۲۶

شکل ۱-۲۱- سنتز ترکیبات مختلف آلی در حضور مایعات یونی با استفاده از امواج ریزموج ۲۹

شکل۱-۲۲- واکنش فریدل- کرافتس با TSIL ۳۰

شکل۱-۲۳- مایعات یونی با خاصیت اسیدی ۳۱

شکل۱-۲۴- ساختارهای پلی‌اکسومتالات ۳۲

شکل ۱-۲۵- ساختار کگین $XM_{12}O_{40}^{n-}$.....۳۴

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۲۶- a) ساختار تک‌حفرهای $\{XM_{11}\}$، b) سه‌حفرهای $\{XM_9\}$، c) دوحفرهای $\{XM_{10}\}$ ۳۵

شکل ۱-۲۷- (a) ساختار کامل ولز- داوسون $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$، (b) ساختار ناقص ولز- داوسون $[X_2M_{17}O_{61}]^{m-}$.....۳۵

شکل ۱-۲۸- (a) ساختار اَندرسون- اوانس $XM_6O_{24}^{n-}$، (b) ساختار دکستر- سیلورتون $[XM_{12}O_{42}]^{x-12}$ ..۳۶

شکل ۱-۲۹- ساختار هیبرید سنتزشده از کمپلکس‌های فلزی سالن و پلی‌اکسومتالات ۳۸

شکل ۱-۳۰- ساختار هیبرید سنتزشده از متالوپورفیرین و پلی‌اکسومتالات.....۳۹

شکل ۱-۳۱- مراحل سنتز هیبریدی از پلی‌اکسومتالات بر روی سیلیکا عامل‌دار شده با مایع یونی ۴۰

شکل ۱-۳۲- سنتز آزلاکتون در حضور کاتالیست هیبریدی مایع یونی- پلی‌اکسومتالات.....۴۰

شکل۱-۳۳- ساختار هیبرید سنتزشده از کمپلکس کبالت فنانترولین و پلی‌اکسومتالات ۴۱

شکل۱-۳۴- اپوکسایش آلکن‌ها درحضور کاتالیست هیبریدی دندریمر آمونیوم- پلی‌اکسومتالات ۴۱

شکل۱-۳۵- ساختار هیبریدی سنتزشده از اسید آمینه آرژنین و پلی‌اکسومتالات.....۴۲

شکل۱-۳۶- هیدروکسیله‌کردن بنزن در حضور کاتالیست هیبریدی مایع یونی- پلی‌اکسومتالات.....۴۳

شکل۱-۳۷- ساختار دو هیبرید سنتزشده از لیگاندهای آلی (1) bppdo و (2) 2,2´-bpdo و پلی‌اکسومتالات ۴۳

شکل۱-۳۸- ساختار چهار هیبرید سنتزشده برپایه پلی‌اکسومتالات‌های کگینی و کمپلکس‌های فلزی سالن ۴۴

شکل ۱-۳۹- سنتز β- کتوانول اترها در حضور کاتالیست هیبریدی مایع یونی- پلی‌اکسومتالات.....۴۵

شکل۱-۴۰- ساختار هیبرید سنتزشده از کمپلکس کادمیم و پلی‌اکسومتالات.....۴۶

شکل۱-۴۱- ساختار دو هیبرید سنتزشده از کمپلکس‌های باز شیف و پلی‌اکسومتالات.....۴۶

شکل۱-۴۲- هیدروکسیله‌کردن بنزن در حضور کاتالیست هیبریدی مایع یونی- پلی‌اکسومتالات ۴۷

شکل ۳-۱- ساختار کاتالیست $[bmim]_5[PW_{11}ZnO_{39}].3H_2O$ ۷۴

شکل ۳-۲- ساختار کاتالیست $[Hexadecyl\ (Me)_3N]_5[PW_{11}ZnO_{39}].3H_2O$.....۷۷

شکل ۳-۳- ساختار کاتالیست $[HVal]_5[PW_{11}ZnO_{39}].3H_2O$ ۷۸

شکل ۳-۴- ساختار کاتالیست $[n\text{-}Bu_4P]_5[PW_{11}ZnO_{39}].3H_2O$.....۸۰

شکل ۳-۵- ساختار کاتالیست $[4\text{-}ClMePy]_5[PW_{11}ZnO_{39}].3H_2O$ ۸۱

شکل ۳-۶- ساختار کاتالیست $[Choline]_5[PW_{11}ZnO_{39}].3H_2O$.....۸۲