

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

١٢٩٩



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه‌ی دکتری رشته‌ی شیمی گرایش معدنی

سنتز، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیتیکی پلی اکسومتال، متالوپورفیرین و

متالوبازشیف محبوس شده در زئولیت

استادان راهنما:

دکتر شهرام تنگستانی نژاد

دکتر ولی الله میرخانی

دکتر مجید مقدم

استاد مشاور:

دکتر ابرج محمدپور

پژوهشگر:

مریم موسوی فر

۱۳۸۸/۱۰/۲۷

آزمایشگاه شیمی معدنی  
شیمی معدنی

تیرماه ۱۳۸۸

۱۲۹۹۳۸

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

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه ی دکتری رشته ی شیمی گرایش معدنی خانم مریم موسوی فر تحت عنوان

سنتر، شناسایی و بررسی فعالیت کاتالیتیکی پلی اکسومتال، متالوپورفیرین و متالوباز-

شیف محبوس شده در زئولیت

در تاریخ ۱۳۸۸/۴/۹ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه **بالی** ... به تصویب نهایی رسید.

۱- استادان راهنمای پایان نامه دکتر شهرام تنگستانی نژاد با مرتبه ی علمی استاد امضا

دکتر ولی الله میرخانی با مرتبه ی علمی استاد امضا

دکتر مجید مقدم با مرتبه ی علمی دانشیار امضا

۲- استاد مشاور پایان نامه دکتر ایرج محمدپور با مرتبه ی علمی استاد امضا

۳- استادان داور داخل گروه دکتر محمد حسین حبیبی با مرتبه ی علمی استاد امضا

دکتر بهرام یداللهی با مرتبه ی علمی استادیار امضا

۴- استادان داور خارج از گروه دکتر مهدی رشیدی با مرتبه ی علمی استاد امضا

دکتر ناصر ایرانپور با مرتبه ی علمی استاد امضا

امضای مدیر گروه دکتر ایرج محمدپور

هووالعلیم

حمد و سپاس بر خداوند یزدان که بندگان را از نعمت خرد و اندیشه مستغنی ساخته و تعقل و تفکر را مصباح هدایت در مسیر ظلمانی بسوی کمال و سعادت جاوید بشری قرار داد و درود و تهیت بر تمامی خردمندان، صاحبان بصیرت و جویندگان حقیقت که از این ودیعه و عطیه الهی در جهت خودسازی و خدمت به خلق خداوندی، بهره جستند. خداوندا! تو را سپاس می‌گویم که مرا در میان کسانی قرار دادی که در میان قلبم جای دارند، آنان شایسته محبتند و یادشان مایه آرامش است. در میان خلق معدن خیرند و دارنده پاکترین خصوصیات، پس ای خدای من آنان را اکرام کن و بر صفات نیکشان بیفزای.

بر خود لازم می‌دانم از زحمات اساتید راهنمای گرانقدر جناب آقای دکتر شهرام تنگستانی‌نژاد که در طی انجام پروژه از راهنمایی‌های عالمانه‌شان مرا بهره‌مند ساختند و با سعه صدر مرا مورد لطف خود قرار دادند تقدیر و تشکر کنم. از جناب آقای دکتر ولی‌الله میرخانی به خاطر راهنمایی‌های ارزنده‌شان کمال تشکر را دارم. از جناب آقای دکتر مجید مقدم که در طی انجام پروژه از هیچ کمکی دریغ نکردند نهایت سپاس را دارم. از استاد مشاور محترم جناب آقای دکتر ایرج محمدپور بلترک که در طی اجرای پروژه مرا راهنمایی کردند تشکر می‌کنم. از داوران محترم خارج گروه جناب آقای دکتر مهدی رشیدی و جناب آقای دکتر ناصر ایرانپور و داوران داخل گروه جناب آقای دکتر محمد حسین حبیبی و جناب آقای دکتر بهرام یدالهی که داوری این پایان‌نامه را بر عهده داشتند سپاسگزارم. از تمام کسانی که در طول دوره تحصیلی با کمک‌های خود مرا مورد لطف خود قرار دادند بخصوص خانم قانع و آقای شاهنوشی نهایت سپاس را دارم. از دوستان خوبم بخصوص خانم مریم حقی به خاطر همه خوبی‌هایشان نهایت تشکر را دارم. از بزرگترین سرمایه‌های زندگی‌م خواهان خوب و مهربان و برادر عزیز و گرامیم که صادقانه در همه حال یار و پشتیبان من بودند نهایت سپاس و تشکر را دارم. سپاس ویژه خود را مخصوص مادر عزیزتر از جانم نثار می‌کنم که تمامی عشقی در یک وجود و تمام آشنایی در یک نگاه است.

تقدیم به

پدر عزیز از دست رفته‌ام که دفتر زندگی‌م بی وجود او در حصار خود تنها مانده است.

و

مادر خوبم که با دستان هستی بخش خود تمام مهربانی را به من می‌بخشد.

می‌خواهم اندیشه‌های خدا را بشناسم

.....

ما بقی جزئی است!

## چکیده

در طبقه‌بندی امروزی، مواد ژئولیتی در زمره مبادله‌کننده‌های یونی، جاذب‌ها و کاتالیست‌ها قرار می‌گیرند. ژئولیت‌ها دو خواص جالب توجه دارند: اول این‌که اندازه منفذ آن‌ها نزدیک به ابعاد ملکول‌ها است و بنابراین اغلب با ملکول‌های مجزا یا تقریباً با چند ملکول در واحد زمان سروکار داریم. این جدائی مکان و محل، مانع تشکیل توده‌های بزرگ ملکولی شده و سبب کاهش دیمریزاسیون می‌شود. دوم این‌که سیستم منفذی اجازه می‌دهد ملکول‌های موجود در منافذ ژئولیت از نظر فضایی، سازمان‌دهی شوند و گزینش‌پذیری بهتری را نسبت به واکنش‌ها نشان دهند. چنین ویژگی‌های ژئولیت‌ها، شباهت کامل به ساختارهای درشت ملکول طبیعی دارند و ارتباط بین علوم ژئولیت درشت ملکول و شیمی شبه‌حیاتی را توضیح می‌دهد. بنابراین در گوشش برای شبیه‌سازی شیمی شبه‌حیاتی، متالو کمپلکس‌های محبوس در ژئولیت بررسی شدند و خودسامان‌های ابر ملکول با پایه ژئولیت سنتز شدند. در همه حالات ملکول‌ها داخل ابرقفس حبس شده و نتیجتاً رفتار متفاوتی از حالت محلول و توده‌ای از خود نشان دادند و اغلب ترکیباتی حاصل شده‌اند که امکان تشکیل آن‌ها بدون برهم‌کنش با ژئولیت میزبان و ملکول‌های میهمان وجود ندارد.

در این تحقیق، مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت Y آلومینیوم‌زدایی شده (MPA-DAZY)، منگنز تترا N-متیل پیریدیل پورفیرین محبوس در ژئولیت‌های X و Y، روتنیم سالوفن محبوس در ژئولیت Y به ترتیب توسط روش‌های سنتز ژئولیت، سنتز لیگاند قابل انعطاف و سنتز قالب تهیه شدند. متالو کمپلکس‌های حاصل خالص‌سازی و توسط تکنیک‌های CHN، XRF، TGA، NAA، UV-vis، FT-IR، BET، TEM، XRD، SEM شناسایی شدند. فعالیت کاتالیتیکی مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت آلومینیوم‌زدایی شده Y در واکنش‌های اکسیداسیون نمودن آلدهیدها تحت شرایط رفلاکس، عاری از حلال و تابش فراصوت، تهیه زانتن‌ها از آلدهیدها در شرایط عاری از حلال و تابش ریزموج و تبدیل آلدهیدها به ۱،۱-دی استات‌ها و محافظت‌زدایی از ۱،۱-دی استات‌ها در شرایط رفلاکس بررسی شدند. نتایج نشان داد که در استفاده از شرایط عاری از حلال و تابش فراصوت و استفاده از تابش ریزموج زمان‌های واکنش به طور قابل ملاحظه‌ای کوتاهتر شده و بازده واکنش افزایش می‌یابد. همچنین، فعالیت کاتالیتیکی منگنز تترا N-متیل پیریدیل پورفیرین محبوس در ژئولیت‌های X و Y، روتنیم سالوفن محبوس در ژئولیت Y در اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. اثر تابش امواج فراصوت باعث افزایش کارایی سیستم‌ها در فرایند اپوکسایش می‌شود. این سیستم‌ها در اپوکسایش آلکن‌های خطی نیز مورد بررسی قرار گرفت و گزینش‌پذیری خوبی نسبت به طول زنجیر نشان دادند. در اکثر موارد اثر مقدار کاتالیست و اثر حلال مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که همه سیستم‌های کاتالیتیکی پایدار بوده و قابلیت بازیابی و استفاده مجدد را دارند.

## کلید واژه‌ها:

ملکول‌های مجزا، متالو کمپلکس‌های محبوس شده، شیمی شبه‌حیاتی، ژئولیت آلومینیوم‌زدایی شده، اکسیداسیون، زانتن، محافظت، محافظت‌زدایی، اپوکسایش، هم‌زدن مغناطیسی، تابش فراصوت، تابش ریزموج.



## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول: مقدمه و تئوری</b>
۱-۱-۱	مقدمه
۲-۱	غریبال‌های ملکولی
۲-۱-۱	ساختار زئولیت‌ها
۲-۲-۱	خواص زئولیت‌ها
۳-۲-۱	روش‌های سنتز ثانوی
۱-۳-۲-۱	پیکربندی موقعیت اسیدی
۲-۳-۲-۱	توسعه زئولیت Y اسیدی
۲-۳-۲-۱	مکانیسم سنتز ثانوی
۴-۲-۱	کاتالیست‌های ناهمگن
۵-۲-۱	روش‌های محبوس کردن کمپلکس‌های فلزی
۱-۵-۲-۱	روش سنتز در حضور قالب
۲-۵-۲-۱	روش لیگاند قابل انعطاف
۳-۵-۲-۱	روش سنتز زئولیت
۳-۱	مروری بر ترکیبات پلی اکسو متال
۱-۳-۱	مقدمه
۲-۳-۱	ساختارهای پلی اکسو متالات‌ها
۳-۳-۱	ساختار کریستالی ترکیبات هتروپلی اسید
۴-۳-۱	خواص اسیدی
۱-۴-۳-۱	هترو پلی اسید در محلول
۵-۳-۱	پایداری حرارتی
۶-۳-۱	ناهمگن کردن پلی اکسو متال
۷-۳-۱	کاربرد کاتالیست‌های هتروپلی
۴-۱	مروری بر متالوپورفیرین‌ها
۱-۴-۱	مکانیسم سنتز پورفیرین

۲۸	۲-۴-۱-اکسایش شبه‌حیاتی متالوپورفیرین‌ها
۲۸	۲-۴-۱-اکسایش شبه‌حیاتی متالوپورفیرین‌ها
۳۰	۳-۴-۱- بررسی اثر لیگاند محوری
۳۱	۴-۴-۱- بررسی مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها توسط کاتالیست‌های متالوپورفیرین
۳۴	۵-۱- مروری بر کمپلکس‌های باز شیف
۳۴	۱-۵-۱- سنتز و بررسی ساختار کمپلکس‌های سالن
۳۶	۲-۵-۱- بررسی مکانیسم اپوکسایش توسط کمپلکس‌های باز شیف
۳۷	۳-۵-۱- کمپلکس‌های سالن محبوس
۳۸	۶-۱- شناسایی کمپلکس‌های محبوس
۳۹	۷-۱- مروری بر اکسیم‌ها
۳۹	۱-۷-۱- مقدمه
۴۱	۲-۷-۱- مروری بر تهیه اکسیم‌ها
۴۳	۸-۱- مروری بر زانتن‌ها
۴۴	۱-۸-۱- مکانیسم سنتز زانتن‌ها
۴۵	۹-۱- مروری بر واکنش‌های تبدیل آلدهیدها به دی استات‌ها و محافظت‌زدائی از آن‌ها
۴۶	۱۰-۱- مروری بر اپوکسایش آلکن‌ها
۴۷	۱۱-۱- تابش فراصوت
۴۷	۱-۱۱-۱- مقدمه
۵۰	۲-۱۱-۱- تئوری تشکیل حفره
۵۲	۳-۱۱-۱- واکنش‌های صوت شیمی
۵۲	۴-۱۱-۱- کاربردهای شیمیایی صوت شیمی
۵۳	۵-۱۱-۱- استفاده از حفره‌زایی در نانو تکنولوژی
۵۴	۱۲-۱- تابش ریزموج
۵۴	۱-۱۲-۱- مقدمه
۵۶	۲-۱۲-۱- تغییر در انرژی سینتیکی واکنش
۵۶	۳-۱۲-۱- اثرات غیر حرارتی ریز موج
۵۷	۴-۱۲-۱- اساس تکنولوژی ریزموج

۵۷	۱-۱۲-۴-۱-قطبش پذیری دو قطبی
۵۸	۱-۱۲-۴-۲-مکانیسم رسانش
۵۸	۱-۱۲-۴-۳-قطبش پذیری لایه‌ای
۵۸	۱-۱۲-۵-کاربرد
۵۹	۱۳-۱-جمع بندی و اهداف تحقیق

## فصل دوم: قسمت تجربی

۶۱	۱-۲-۱-مواد مورد نیاز
۶۲	۲-۲-۲-دستگاه‌های مورد استفاده
۶۲	۲-۲-۱-طیف‌سنج رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)
۶۲	۲-۲-۲-طیف‌سنج فرابنفش-مرئی (UV-vis)
۶۳	۲-۲-۳-طیف‌سنج زیر قرمز (FT-IR)
۶۳	۲-۲-۴-دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)
۶۳	۲-۲-۵-دستگاه میکروسکوپ الکترونی پیمایشی (SEM)
۶۳	۲-۲-۶-دستگاه فراصوت (US)
۶۳	۲-۲-۷-دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (TEM)
۶۳	۲-۲-۸-دستگاه تعیین نقطه ذوب
۶۳	۲-۲-۹-دستگاه طیف‌سنجی تفرق اشعه ایکس (XRD)
۶۴	۲-۲-۱۰-دستگاه اندازه‌گیری مساحت سطح حفره‌ها (BET)
۶۴	۲-۲-۱۱-دستگاه آنالیز عنصری (CHN)
۶۴	۲-۲-۱۲-دستگاه بازتابش انتشاری (DRS)
۶۴	۲-۲-۱۳-اجاق ریزموج (MW)
۶۴	۲-۲-۱۴-طیف‌سنجی جذب اتمی (AAS)
۶۴	۲-۳-جداسازی و شناسایی ترکیبات
۶۵	۲-۴-تهیه کاتالیست مولیبدو فسفریک اسید محبوس در زئولیت آلومینیوم‌زدایی شده
۶۵	۲-۴-۱-تهیه زئولیت آلومینیوم‌زدایی شده (DAZY)
۶۵	۲-۴-۲-سنتر کاتالیست مولیبدو فسفریک اسید محبوس در زئولیت فوق پایدار (MPA-DAZY)
۶۶	۲-۴-۳-اندازه‌گیری مقدار مولیبدو فسفریک اسید محبوس در زئولیت به روش اسپکتروفوتومتری

- ۵-۲-تهیه Z-اکسیم‌ها در حضور کاتالیست مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت آلومینیم زدایی شده (DAZY-MPA)..... ۶۶
- ۲-۵-۱-تهیه Z-اکسیم در حضور کاتالیست MPA-DAZY تحت شرایط همزدن مغناطیسی..... ۶۶
- ۲-۵-۱-۱-بررسی اثر مقدار کاتالیست MPA-DAZY در واکنش‌های اکسیمه نمودن آلدهیدها ..... ۶۶
- ۲-۵-۱-۲-بررسی اثر حلال در واکنش‌های اکسیمه نمودن آلدهیدها ..... ۶۶
- ۲-۵-۱-۳-روش عمومی برای تهیه Z-اکسیم در حضور کاتالیست MPA-DAZY تحت شرایط همزدن مغناطیسی..... ۶۷
- ۲-۵-۲-روش عمومی برای تهیه Z-اکسیم در حضور کاتالیست MPA-DAZY تحت شرایط تابش فرا صوت..... ۶۷
- ۲-۵-۳-روش عمومی برای تهیه Z-اکسیم در حضور کاتالیست MPA-DAZY تحت شرایط عاری از حلال..... ۶۸
- ۲-۵-۴-بررسی بازیابی کاتالیست MPA-DAZY در فرایند تهیه Z-اکسیم تحت شرایط همزدن مغناطیسی، تحت تابش فراصوت و تحت شرایط عاری از حلال..... ۶۸
- ۲-۵-۵-اندازه‌گیری مقدار مولیبدوفسفریک اسید وارد محلول شده از کاتالیست MPA-DAZY تحت مغناطیسی، تحت تابش فراصوت و تحت شرایط عاری از حلال..... ۶۸
- ۲-۶-تهیه زانتن‌ها در حضور کاتالیست مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت آلومینیم زدایی شده (DAZY -MPA)..... ۶۹
- ۲-۶-۱-روش عمومی تهیه زانتن‌ها در حضور کاتالیست مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت MPA-DAZY با روش حرارتی تحت شرایط عاری از حلال..... ۶۹
- ۲-۶-۲-روش عمومی تهیه زانتن‌ها در حضور کاتالیست مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت به وسیله تابش ریزموج تحت شرایط عاری از حلال..... ۶۹
- ۲-۶-۳-بررسی اثر مقدار کاتالیست MPA-DAZY در واکنش‌های تهیه زانتن از آلدهیدها..... ۷۰
- ۲-۶-۴-بررسی اثر قدرت دستگاه ریزموج..... ۷۰
- ۲-۶-۵-بررسی بازیابی کاتالیست MPA-DAZY و استفاده مجدد آن در فرایند تهیه زانتن‌ها..... ۷۰
- ۲-۶-۶-اندازه‌گیری مقدار مولیبدوفسفریک اسید وارد محلول شده از کاتالیست MPA-DAZY در فرایند تهیه زانتن‌ها..... ۷۱

- ۷-۲-۷- روش عمومی برای تهیه دی استات‌ها و محافظت زدایی آن‌ها در حضور کاتالیست مولیبدو فسفریک اسید محبوس در ژئولیت آلومینیم زدایی شده (MPA-DAZY) ..... ۷۱
- ۷-۲-۱- روش عمومی برای سنتز ۱،۱-دی استات‌ها در حضور کاتالیست مولیبدو فسفریک اسید محبوس در ژئولیت آلومینیم زدایی شده (MPA-DAZY) در شرایط عاری از حلال (محافظت کردن) ..... ۷۱
- ۷-۲-۱-۱- بررسی اثر مقدار کاتالیست MPA-DAZY در فرایند تهیه دی استات‌ها ..... ۷۲
- ۷-۲-۱-۲- بررسی بازیابی کاتالیست MPA-DAZY در فرایند تهیه دی استات‌ها ..... ۷۲
- ۷-۲-۱-۳- اندازه‌گیری مقدار مولیبدو فسفریک اسید وارد محلول شده از کاتالیست MPA-DAZY ..... ۷۲
- ۷-۲-۲- روش عمومی برای محافظت زدایی ۱،۱-دی استات‌ها در حضور کاتالیست مولیبدو فسفریک اسید محبوس در ژئولیت آلومینیم زدایی شده (MPA-DAZY) ..... ۷۳
- ۸-۲- سنتز و خالص سازی کاتالیست های منگنز تترا متیل پیریدیل پورفیرین محبوس در ژئولیت‌های X و Y ..... ۷۳
- ۸-۲-۱- سنتز منگنز تترا متیل پیریدیل پورفیرین (III) کلراید ..... ۷۳
- ۸-۲-۱-۱- سنتز منگنز تتراپیریدیل پورفیرین ..... ۷۳
- ۸-۲-۲- متیل دار کردن منگنز تترا متیل پیریدیل پورفیرین ..... ۷۴
- ۸-۲-۲- سنتز منگنز تترا پیریدیل پورفیرین محبوس در ژئولیت (MnP-NaX) NaX ..... ۷۴
- ۸-۲-۳- سنتز منگنز تترا پیریدیل پورفیرین محبوس در ژئولیت (MnP-Na Y) NaY ..... ۷۴
- ۹-۲- روش عمومی برای واکنش اپوکسایش آلکن‌ها توسط کاتالیست منگنز N-تترا پیریدیل پورفیرین محبوس در ژئولیت NaX و ژئولیت (MnP-NaX, MnP-Na Y) NaY ..... ۷۵
- ۹-۲-۱- واکنش اپوکسایش آلکن‌ها توسط کاتالیست منگنز تتراپیریدیل پورفیرین محبوس در ژئولیت (MnP-NaX) NaX تحت شرایط همزدن مغناطیسی ..... ۷۵
- ۹-۲-۱-۱- بررسی اثر لیگاند محوری در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست منگنز تترا N-پیریدیل پورفیرین محبوس در ژئولیت (MnP-NaX) NaX تحت شرایط همزدن مغناطیسی ..... ۷۵
- ۹-۲-۱-۲- بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست منگنز تترا N-پیریدیل پورفیرین محبوس در ژئولیت (MnP-NaX) NaX تحت شرایط همزدن مغناطیسی ..... ۷۵
- ۹-۲-۱-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن توسط سدیم پریدات در حضور کاتالیست منگنز تترا N-پیریدیل پورفیرین محبوس در ژئولیت (MnP-NaX) NaX تحت

- شرایط همزدن مغناطیسی..... ۷۶
- ۴-۱-۹-۲- فرایند کلی واکنش اپوکسایش آلکن‌های حلقوی توسط کاتالیست منگنز تترا N-پیریدیل پورفیرین محبوس در زئولیت NaX (MnP-NaX) تحت شرایط همزدن مغناطیسی..... ۷۶
- ۲-۹-۲- روش عمومی برای واکنش اپوکسایش آلکن‌های حلقوی توسط کاتالیست منگنز تترا N-پیریدیل پورفیرین محبوس در زئولیت NaX (MnP-NaX) تحت شرایط تابش فراصوت..... ۷۶
- ۳-۹-۲- روش عمومی برای واکنش اپوکسایش آلکن‌های خطی توسط کاتالیست منگنز تتراپیریدیل پورفیرین محبوس در زئولیت NaY (MnP-Na Y) تحت شرایط همزدن مغناطیسی..... ۷۷
- ۴-۹-۲- روش عمومی برای واکنش اپوکسایش آلکن‌های خطی توسط کاتالیست منگنز تترا N-پیریدیل پورفیرین محبوس در زئولیت NaY (MnP-Na Y) تحت شرایط تابش فراصوت..... ۷۷
- ۵-۹-۲- بازیابی کاتالیست MnP-NaX و MnP-NaY و استفاده مجدد..... ۷۸
- ۱۰-۲- سنتز و خالص‌سازی کمپلکس روتنیم سالوفن محبوس در زئولیت [Ru(Saloph)-Y] NaY..... ۷۸
- ۱-۱۰-۲- تهیه روتنیم محبوس در زئولیت Ru-NaY..... ۷۸
- ۲-۱۰-۲- سنتز لیگاند سالوفن..... ۷۸
- ۳-۱۰-۲- سنتز روتنیم سالوفن محبوس در زئولیت [Ru(Saloph)-Y] NaY..... ۷۸
- ۱۱-۲- روش عمومی برای واکنش اپوکسایش آلکن‌ها توسط کاتالیست روتنیم سالوفن محبوس در زئولیت [Ru(Saloph)-Y] NaY..... ۷۹
- ۱-۱۱-۲- اپوکسایش آلکن‌ها توسط کاتالیست روتنیم سالوفن محبوس در زئولیت NaY [Ru(Saloph)-Y] تحت شرایط همزدن مغناطیسی..... ۷۹
- ۱-۱-۱۱-۲- بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها توسط کاتالیست روتنیم سالوفن محبوس در زئولیت [Ru(Saloph)-Y] NaY..... ۷۹
- ۲-۱-۱۱-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیست [Ru(Saloph)-Y] در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها..... ۷۹
- ۳-۱-۱۱-۲- روش عمومی برای واکنش اپوکسایش آلکن‌های حلقوی توسط کاتالیست روتنیم سالوفن محبوس در زئولیت NaY [Ru(Salophen)-Y] تحت شرایط همزدن مغناطیسی..... ۸۰
- ۲-۱۱-۲- روش عمومی برای واکنش اپوکسایش آلکن‌های حلقوی توسط کاتالیست روتنیم سالوفن محبوس در زئولیت [NaY [Ru(Salophen)-Y] تحت شرایط تابش فراصوت..... ۸۰
- ۳-۱۱-۲- روش عمومی برای واکنش اپوکسایش آلکن‌های خطی توسط کاتالیست روتنیم سالوفن محبوس در زئولیت [NaY [Ru(Salophen)-Y] تحت شرایط همزدن مغناطیسی..... ۸۰

- ۲-۱۱-۴- روش عمومی برای واکنش اپوکسایش آلکن‌های خطی توسط کاتالیست روتنیم سالوفن  
 محبوس در ژئولیت  $[NaY [Ru(Salophen)-Y]$  تحت شرایط تابش فراصوت..... ۸۱
- ۲-۱۱-۳- بازیابی کاتالیست و استفاده مجدد  $[Ru(Salophen)-Y]$ ..... ۸۱
- فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری**
- ۳-۱- مقدمه..... ۸۲
- ۳-۲- تهیه و شناسایی کاتالیست مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت آلومینیوم‌زدایی شده (MPA-DAZY)..... ۸۳
- ۳-۲-۱- تهیه ژئولیت آلومینیوم‌زدایی شده (DAZY)..... ۸۳
- ۳-۲-۲- تهیه و شناسایی کاتالیست مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت آلومینیوم‌زدایی شده (MPA-DAZY)..... ۸۵
- ۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیتیکی مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت در واکنش‌های اکسیمه نمودن آلدئیدها تحت شرایط هم‌زدن مغناطیسی، عاری از حلال و تابش فراصوت..... ۹۱
- ۳-۳-۱- بررسی مکانیسم واکنش اکسیمه نمودن آلدئیدها..... ۹۲
- ۳-۳-۲- بررسی مقدار کاتالیست در واکنش‌های اکسیمه نمودن آلدئیدها MPA-DAZY..... ۹۳
- ۳-۳-۳- بررسی اثر حلال در واکنش‌های اکسیمه نمودن آلدئیدها در حضور کاتالیست MPA-DAZY..... ۹۳
- ۳-۳-۴- اکسیمه نمودن آلدئیدها توسط کاتالیست مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت (MPA-DAZY) تحت شرایط هم‌زدن مغناطیسی..... ۹۴
- ۳-۳-۵- اکسیمه نمودن آلدئیدها توسط کاتالیست مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت (MPA-DAZY) تحت شرایط تابش امواج فراصوت..... ۹۵
- ۳-۳-۶- اکسیمه نمودن آلدئیدها توسط کاتالیست مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت (MPA-DAZY) تحت شرایط عاری از حلال..... ۹۵
- ۳-۳-۷- بررسی بازیابی کاتالیست MPA-DAZY در تهیه اکسیم‌ها از آلدئیدها و اندازه‌گیری مقدار مولیبدوفسفریک اسید وارد محلول شده و استفاده مجدد کاتالیست..... ۹۶
- ۳-۴- بررسی فعالیت کاتالیتیکی مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت MPA-DAZY در واکنش‌های سنتز مشتقات زانتن از آلدئیدها تحت شرایط گرمای متعارف و تحت تابش امواج ریزموج..... ۱۰۵

- ۱-۴-۳- بررسی فعالیت کاتالیتیکی مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت MPA-DAZY در واکنش‌های سنتز مشتقات زانتن از آلدهیدها تحت شرایط حرارتی ..... ۱۰۶
- ۲-۴-۳- بررسی فعالیت کاتالیتیکی مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت MPA-DAZY در واکنش‌های سنتز مشتقات زانتن از آلدهیدها تحت تابش امواج ریزموج ..... ۱۰۶
- ۳-۴-۳- مقدار بارگیری کاتالیست MPA-DAZY در واکنش‌های سنتز مشتقات زانتن از آلدهیدها ..... ۱۱۰
- ۴-۴-۳- بررسی قدرت بهینه دستگاه ریزموج ..... ۱۱۰
- ۵-۴-۳- بررسی توانایی بازیابی کاتالیست در تهیه زانتن از آلدهیدها و اندازه‌گیری مقدار مولیبدوفسفریک اسید وارد محلول شده تحت شرایط حرارتی و استفاده مجدد کاتالیست ..... ۱۱۱
- ۵-۳- بررسی فعالیت کاتالیتیکی مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت MPA-DAZY در واکنش‌های سنتز ۱،۱-دی استات‌ها از آلدهیدها تحت شرایط عاری از حلال و محافظت‌زدایی از ۱،۱-دی استات‌های مربوطه ..... ۱۱۲
- ۱-۵-۳- بررسی فعالیت کاتالیتیکی مولیبدو فسفریک اسید محبوس در ژئولیت MPA-DAZY در واکنش‌های سنتز ۱،۱-دی استات‌ها از آلدهیدها تحت شرایط عاری از حلال ..... ۱۱۳
- ۳-۱-۵-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست MPA-DAZY در واکنش‌های سنتز ۱،۱-دی استات‌ها از آلدهیدها ..... ۱۱۵
- ۲-۱-۵-۳- بررسی توانایی بازیابی کاتالیست MPA-DAZY در واکنش‌های سنتز ۱،۱-دی استات‌ها از آلدهیدها ..... ۱۱۶
- ۲-۵-۳- بررسی فعالیت کاتالیتیکی کاتالیست مولیبدوفسفریک اسید محبوس در ژئولیت (MPA-DAZY) در واکنش‌های محافظت‌زدایی از ۱،۱-دی استات‌های مربوطه ..... ۱۱۷
- ۶-۳- تهیه و شناسایی کاتالیست منگنز تتراپیریدیل پورفیرین کلرید محبوس در ژئولیت‌های NaX و NaY ..... ۱۱۸
- ۷-۳- بررسی فعالیت کاتالیتیکی منگنز تتراپیریدیل پورفیرین محبوس در ژئولیت NaX و NaY در واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها با سدیم پریدات ..... ۱۲۶
- ۱-۷-۳- بررسی اثر لیگاند محوری در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست MnP-NaX ..... ۱۲۷
- ۲-۷-۳- بررسی اثر حلال در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست MnP-NaX ..... ۱۲۸



- ۳-۷-۳ اثر مقدار بارگیری کاتالیست  $MnP-NaX$  در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن..... ۱۲۹
- ۳-۷-۴ اپوکسایش کاتالیتیکی آلکن‌ها با سدیم پیریدات در حضور منگنز تترا  $N$ -پیریدیل پورفیرین محبوس در زئولیت  $NaX$  و  $NaY$  تحت شرایط همزدن مغناطیسی..... ۱۳۰
- ۳-۷-۵ اپوکسایش کاتالیتیکی آلکن‌ها با سدیم پیریدات در حضور منگنز تتراپیریدیل پورفیرین محبوس در زئولیت  $NaX$  و  $NaY$  تحت تابش امواج فراصوت..... ۱۳۴
- ۳-۷-۶ شکل‌گزینی در اپوکسایش آلکن‌های خطی در حضور منگنز  $N$ - تترا پیریدیل پورفیرین محبوس در زئولیت  $NaX$  و  $NaY$ ..... ۱۳۷
- ۳-۷-۷ بازیابی کاتالیست  $MnP-NaX$  و  $MnP-NaY$  و قابلیت استفاده مجدد از آن‌ها..... ۱۴۲
- ۳-۸-۸ تهیه و شناسایی کاتالیست روتنیم‌سالوفن محبوس در زئولیت  $NaY$  ( $RuSaloph-Y$ )..... ۱۴۳
- ۳-۹-۹ بررسی فعالیت کاتالیتیکی روتنیم‌سالوفن محبوس در زئولیت  $NaY$  در واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها با سدیم پیریدات..... ۱۵۲
- ۳-۹-۱۰ بررسی اثر حلال در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست  $RuSaloph-Y$ ..... ۱۵۲
- ۳-۹-۱۱ اثر مقدار بارگیری کاتالیست در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست  $RuSaloph-Y$ ..... ۱۵۳
- ۳-۹-۱۲ اپوکسایش کاتالیتیکی آلکن‌های حلقوی با سدیم پیریدات در حضور روتنیم‌سالوفن محبوس در زئولیت  $NaY$  ( $RuSaloph-Y$ ) تحت شرایط همزدن مغناطیسی..... ۱۵۴
- ۳-۹-۱۳ اپوکسایش کاتالیتیکی آلکن‌های حلقوی با سدیم پیریدات در حضور روتنیم‌سالوفن محبوس در زئولیت  $NaY$  ( $RuSaloph-Y$ ) تحت تابش امواج فراصوت..... ۱۵۶
- ۳-۹-۱۴ شکل‌گزینی در اپوکسایش آلکن‌های خطی در حضور روتنیم‌سالوفن محبوس در زئولیت  $NaY$  ( $RuSaloph-Y$ )..... ۱۵۸
- ۳-۹-۱۵ بررسی توانایی بازیابی کاتالیست  $RuSalophene-Y$  در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن..... ۱۶۰
- ۳-۱۰-۱۰ نتیجه‌گیری..... ۱۶۲
- منابع و ماخذ..... ۱۶۵

## فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۴.....	شکل ۱-۱- ساختار ژئولیت فوژاسیت (X).....
۹.....	شکل ۲-۱- واکنش‌های حالت جامد در ژئولیت Y در مدت بخار، آلومینیوم‌زدایی و تشکیل $\text{Si(OH)}_4$ حاصل از قسمت‌های دیگر شبکه (تشکیل مزوپروس).....
۱۱.....	شکل ۳-۱- روش‌های تثبیت کمپلکس‌ها بر روی نگه‌دارنده‌ها.....
۱۳.....	شکل ۴-۱- تشکیل مولیبدوفسفریک اسید در ابرقفس ژئولیت به روش ship-in-a-bottle.....
۱۴.....	شکل ۵-۱- نمایش ملکول‌های مولیبدوفسفریک اسید محبوس در داخل ژئولیت.....
۱۴.....	شکل ۶-۱- شکل‌بندی‌های کمپلکس سالن، الف- مسطح، ب- چتری، پ- پله‌ای.....
۱۶.....	شکل ۷-۱- الف- تشکیل کمپلکس باز شیف در داخل ابرقفس ژئولیت به روش لیگاند قابل انعطاف ب- نمایش شکل فضایی متالو کمپلکس آزاد و متالو کمپلکس محبوس در ژئولیت.....
۱۹.....	شکل ۸-۱- الف- مدل پیوندی ب) مدل چندوجهی ساختار کگین $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$ .....
۲۰.....	شکل ۹-۱- دسته‌بندی ساختار کریستالی هترو پلی.....
۲۳.....	شکل ۱۰-۱- الگوی XRD هتروپلی اسید $\text{Cs(NH}_4)_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ، با افزایش زمان بخاردهی شدت پیک‌های مربوط به $\text{MoO}_3$ (ستاره) بیشتر می‌شود.....
۲۶.....	شکل ۱۱-۱- الف- ساختار پورفین، ب- مدل فضاپرکن.....
۲۶.....	شکل ۱۲-۱- پورفیرین استخلافی، با تغییر R از هیدروژن به گروه‌های استخلافی پورفیرین‌های نسل اول تا سوم ایجاد می‌شود.....
۲۸.....	شکل ۱۳-۱- الف- مکانیسم تشکیل پورفیرین، ب- محصولات جانبی پورفیرین.....
۲۹.....	شکل ۱۴-۱- مکانیسم تشکیل گونه دیمر ل-ا-کسو که باعث غیرفعال شدن کاتالیست می‌شود.....
۳۱.....	شکل ۱۵-۱- نقش کوکاتالیست ایمیدازول.....
۳۲.....	شکل ۱۶-۱- مکانیسم‌های پیشنهادی در اپوکسایش آلکن‌ها.....
۳۳.....	شکل ۱۷-۱- مکانیسم‌های پذیرفته شده در اپوکسایش آلکن‌ها.....
۳۴.....	شکل ۱۸-۱- مراحل تشکیل کمپلکس سالن.....
۳۵.....	شکل ۱۹-۱- چهار مد کئوردیناسیون کمپلکس‌های سالن از چپ به راست الف) مربع مسطح، ب) هرم مربع القاعده، پ) هشت وجهی، ت) دوازده وجهی.....
۳۷.....	شکل ۲۰-۱- مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش استیرن با منگنز سالن در حضور $\text{BuOOH}^t$ .....
۴۰.....	شکل ۲۱-۱- مکانیسم تشکیل اکسیم.....

- شکل ۱-۲۲- سنتز پاراستامول با نوآرانی ۴-هیدروکسی استوفنون اکسیم ..... ۴۱
- شکل ۱-۲۳- تهیه اکسیم‌ها توسط NOCl ..... ۴۱
- شکل ۱-۲۴- واکنش تهیه اکسیم در حضور اکسون و آب ..... ۴۲
- شکل ۱-۲۵- آموکسیمه شدن سیکلوهگزانون از طریق مسیر هیدروکسیل آمین ..... ۴۲
- شکل ۱-۲۶- آموکسیمه شدن سیکلوهگزانون از طریق مسیر ایمین ..... ۴۳
- شکل ۱-۲۷- شمای کلی سنتز زانتن‌ها از آلدهیدها ..... ۴۴
- شکل ۱-۲۸- مکانیسم تشکیل زانتن ..... ۴۵
- شکل ۱-۲۹- شمای کلی واکنش‌های محافظت و محافظت‌زدایی آلدهیدها ..... ۴۵
- شکل ۱-۳۰- شمای کلی واکنش اپوکسایش آلکن‌ها ..... ۴۷
- شکل ۱-۳۱- محدوده مربوط به فرکانس فراصوت همراه با برخی از کاربردهای آن ..... ۴۸
- شکل ۱-۳۲- برخی از رویدادهایی که در میدان فراصوت برای حباب‌ها رخ می‌دهد ..... ۴۹
- شکل ۱-۳۳- نمایش رشد حباب‌ها در دو جهت مسیر ترکیب و مسیر انتشار و هم آمیزی ملکول‌ها در یک راستا ..... ۵۰
- شکل ۱-۳۴- نمایش تشکیل، رشد و متلاشی شدن حفره‌ها و آزاد شدن انرژی (تئوری نقاط داغ) ..... ۵۱
- شکل ۱-۳۵- روشهای تولید گرما توسط تابش ریزموج ..... ۵۵
- شکل ۳-۱- طیف XRD زئولیت NaY ..... ۸۴
- شکل ۳-۲- طیف XRD زئولیت NaY آلومینیوم‌زدایی شده ..... ۸۴
- شکل ۳-۳- شمای کلی واکنش تشکیل مولیبدوفسفریک اسید محبوس در زئولیت ..... ۸۷
- شکل ۳-۴- طیف XRD مولیبدوفسفریک اسید محبوس شده در زئولیت NaY ..... ۸۸
- شکل ۳-۵- طیف XRD مولیبدوفسفریک اسید خالص ..... ۸۸
- شکل ۳-۶- آرایش سه‌بعدی واحدهای کگینی در ساختار مولیبدوفسفریک اسید بی‌آب ..... ۸۹
- شکل ۳-۷- طیف FT-IR (a) زئولیت آلومینیوم‌زدایی شده، (b) مولیبدوفسفریک اسید خالص و (c) کاتالیست مولیبدوفسفریک اسید محبوس در زئولیت ..... ۹۰
- شکل ۳-۸- منحنی تجزیه حرارتی مولیبدوفسفریک اسید محبوس شده در زئولیت NaY ..... ۹۱
- شکل ۳-۹- نمایش فعالیت کاتالیتیکی مولیبدوفسفریک اسید محبوس در زئولیت در واکنشهای اکسیمه نمودن آلدهیدها تحت شرایط همزدن مغناطیسی، تحت تابش امواج فراصوت و در شرایط عاری از حلال ..... ۹۲
- شکل ۳-۱۰- مکانیسم پیشنهادی ایزومریزاسیون اکسیم‌ها ..... ۹۲

- شکل ۱۱-۳- طیف رزونانس مغناطیس هسته‌ای ۲-متوکسی بنزآلدوکسیم..... ۱۰۱
- شکل ۱۲-۳- طیف رزونانس مغناطیس هسته‌ای ۳،۲-دی‌متوکسی بنزآلدوکسیم..... ۱۰۲
- شکل ۱۳-۳- طیف رزونانس مغناطیس هسته‌ای ۴،۲-دی‌کلرو بنزآلدوکسیم..... ۱۰۳
- شکل ۱۴-۳- سنتز مشتقات ۱۴-آریل-۱۴-H دی‌بنزو [α,β] زانتن از آلدیدهای آروماتیک در حضور کاتالیست MPA-DAZY در شرایط گرمای متعارف و تحت تابش امواج ریزموج..... ۱۰۵
- شکل ۱۵-۳ اثر مقدار کاتالیست در سنتز مشتقات زانتن، شرایط واکنش: ۲، ۴-دی‌کلرو بنزآلدیید (۱ میلی-مول) بتا نفتول (۲ میلی‌مول)، کاتالیست MPA-DZAY (۳۰۰ میلی‌گرم معادل با ۰/۰۱۲۵ میلی‌مول)، دما: ۱۰۰ درجه سانتیگراد، زمان: ۲ ساعت..... ۱۱۰
- شکل ۱۶-۳- شمای واکنش تبدیل آلدیدها به دی استات‌ها در حضور کاتالیست DAZY-MPA در شرایط عاری از حلال و محافظت‌زدایی از دی‌استات‌های مربوطه..... ۱۱۳
- شکل ۱۷-۳- شمای کلی سنتز منگنز تترامتیل پیریدین پورفیرین محبوس در ژئولیت NaY و NaX..... ۱۱۸
- شکل ۱۸-۳- طیف UV-vis حالت جامد MnP/NaY..... ۱۲۰
- شکل ۱۹-۳- طیف UV-vis حالت جامد MnP/NaX..... ۱۲۱
- شکل ۲۰-۳- الگوی پراش اشعه ایکس ژئولیت NaX..... ۱۲۲
- شکل ۲۱-۳- الگوی پراش اشعه ایکس منگنز تترامتیل پیریدین پورفیرین MnP..... ۱۲۲
- شکل ۲۲-۳- الگوی پراش اشعه ایکس منگنز تترامتیل پیریدین پورفیرین محبوس در ژئولیت NaY (MnP/NaY)..... ۱۲۳
- شکل ۲۳-۳- الگوی پراش اشعه ایکس منگنز تترامتیل پیریدین پورفیرین محبوس در ژئولیت NaX (MnP/NaX)..... ۱۲۳
- شکل ۲۴-۳- طیف FT-IR کمپلکس منگنز تترامتیل پیریدین پورفیرین محبوس در ژئولیت Y (NaY) (MnP/..... ۱۲۴
- شکل ۲۵-۳- طیف FT-IR کمپلکس منگنز تترامتیل پیریدین پورفیرین محبوس در ژئولیت X (MnP/NaX)..... ۱۲۵
- شکل ۲۶-۳- طیف FT-IR کمپلکس منگنز تترامتیل پیریدین پورفیرین (MnP)..... ۱۲۵
- شکل ۲۷-۳- واکنش اپوکسایش توسط سدیم پیریدین در حضور کاتالیست‌های MnP-NaY و MnP-NaX تحت شرایط همزدن مغناطیسی و تحت تابش امواج فراصوت..... ۱۲۷
- شکل ۲۸-۳- واکنش تبدیل α -پاینن به محصولات اکسایشی..... ۱۳۱