



دانشکده علوم پایه - گروه شیمی

کارشناسی ارشد رشته شیمی (گرایش شیمی معدنی)

محبوس کردن کمپلکس های شیف باز فلزات واسطه درون نانو حفرات زئولیت Y:تهیه، شناسایی و مطالعات کاتالیستی

پژوهشگر:

زهرة مرتضى ئى

استاد راهنما:

دکتر مژگان زنده دل

استاد مشاور:

دکتر اکبر مبینی خالدى

پائيز ۱۳۹۰

بسم الله الرحمن الرحيم

محبوس کردن کمپلکس های شیف باز فلزات واسطه درون نانو حفرات
زئولیت Y: تهیه، شناسایی و مطالعات کاتالیستی

توسط:

زهرة مرتضى نى

ارائه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیتهای تحصیلی لازم برای
اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته :

شیمی (گرایش معدنی)

دانشگاه اراک

اراک-ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر مژگان زنده دل (استاد راهنما)..... دانشیار

دکتر اکبر مبینی خالدی (استاد مشاور)..... استاد

دکتر حمید خان محمدی (مدعو داخلی)..... دانشیار

آذر ۱۳۹۰

سپاس خدای را:

که دست هر چشمی از دامن دیدارش کوتاه و فهم هر کبوتر توصیفگری از پرواز
در آسمان و صفش عاجز. در بارش بی امانِ نعمت‌ها و بخشش بی انتهای الطافش،
اگر زبان حمد و نگاه سپاس را از افسان بازی داشت، خلاق غرق در نعمت بی
کلام شکر می‌گذرانند، و در گستره روزیشان، شکر در یاد نمی‌آوردند.
پس سپاس خدای را که نور شناختش را به قلب ما تابانید و شکرش را بر وجودمان الهام
فرمود. دروازه بی پایان دانش به پروردگاریش را، بر ما گشود و ما را به وادی پر فیض
توحید خالصانه اش راهبری نمود و از هلاک در ورطه انکار و شک با زمان داشت.

تقدیم به :

پدر بزرگوارم

که مهربانی‌هایش از قله فراتر و از اقیانوس عمیق‌تر است.

مادر عزیزم

که صفا، صمیمیت و صداقت کلاب گلبرگهای وجود اوست و در زلفای دیدگانش رودی از محبت موج می‌زند.

یکانه خواهر و برادرانم

که کوه درخشان وجودشان همه مهرباست و آرامش.

باساس فراوان از:

استاد راهنمای عزیز و مهربانم سرکار خانم دکتر مژگان زند دل که با صبوری و متانت خود من را در کلیه مراحل اجرای این پروژه راهنمایی کردند، سلامت و سعادت ایشان را آرزو مندم.

جناب آقای دکتر اکبر مبینی خالدي به عنوان مدیر گروه شیمی و همچنین استاد مشاور که راهنمایی های ارزنده ای را به من عرضه کردند.

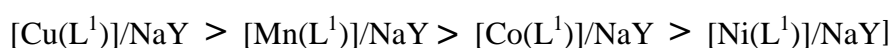
جناب آقای دکتر حمید خان محمدی به عنوان داور داخلی که زحمت مطالعه ی این پایان نامه را به عهده داشتند.

از کلیه کسانی که به نحوی مرا در اجرای این پروژه یاری رساندند، به ویژه سرکار خانم مهندس کرباسی و جناب آقای دکتر میر حسینی صمیمانه سپاسگزارم.

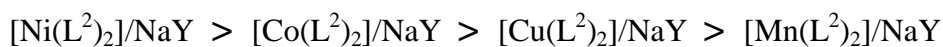
چکیده

در این تحقیق سعی ما بر این بود که به تقلید از سیستم‌های طبیعی کاتالیزورهای جدیدی با استفاده از کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه محبوس شده درون زئولیت Y تهیه نماییم. به این منظور پس از مبادله یون های Cu(II) ، Co(II) ، Ni(II) ، Mn(II) با زئولیت Y آن را به صورت جداگانه با لیگاند H_2L^1 ($\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$) و لیگاند H_2L^2 ($\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$) از طریق روش لیگاند انعطاف پذیر مجاور نموده و سپس کاتالیزورهای ناهمگن $[\text{M(L}^1)]/\text{NaY}$ و $[\text{M(L}^2)]/\text{NaY}$ به دست آمدند. کاتالیزورهای فوق با استفاده از داده‌های آنالیز عنصری، آنالیز XRD، طیف‌سنجی FT-IR، DRS، آنالیز TGA و اندازه‌گیری مساحت سطح (BET) شناسایی شدند.

کاتالیزورهای ناهمگن فوق جهت اکسایش فنل به وسیله هیدروژن پراکسید (H_2O_2) به عنوان اکسنده در حلال استونیتریل مورد استفاده قرار گرفتند. محصولات به دست آمده با استفاده از گاز کروماتوگرافی مورد شناسایی قرار گرفتند. بر اساس نتایج GC، کاتکول و هیدروکینون به عنوان محصولات اصلی تشخیص داده شدند. ترتیب فعالیت کاتالیزورهای ناهمگن ساخته شده با لیگاند H_2L^1 به صورت زیر می‌باشد که بالاترین درصد تبدیل مولی مربوط به کاتالیزور $[\text{Cu(L}^1)]/\text{NaY}$ می‌باشد.



هم چنین ترتیب فعالیت کاتالیزورهای ناهمگن ساخته شده با لیگاند H_2L^2 به صورت زیر می‌باشد که بالاترین درصد تبدیل مولی مربوط به کاتالیزور $[\text{Ni(L}^2)]/\text{NaY}$ می‌باشد.



عوامل متعددی از جمله نوع و مقدار کاتالیزور، نوع و مقدار حلال، نوع و مقدار اکسنده، دما و... بر روی درصد تبدیل محصولات در واکنش اکسایش فنل تاثیر می‌گذارند. عوامل فوق بررسی و بهترین شرایط برای واکنش اکسایش فنل به دست آمد. مکانیسم تشخیص داده شده برای واکنش یک مکانیسم رادیکالی است.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: مقدمه و تئوری

- ۱-۱- زئولیت‌ها
- ۱-۱-۱- مقدمه‌ای بر زئولیت‌ها ۱
- ۱-۱-۲- ویژگی‌های ساختاری زئولیت‌ها ۱
- ۱-۱-۳- خواص زئولیت‌ها ۴
- ۱-۱-۴- طبقه‌بندی زئولیت‌ها ۵
- ۱-۱-۵- کاربرد زئولیت‌ها ۵
- ۱-۱-۶- زئولیت Y ۶
- ۱-۱-۷- نحوه توزیع کاتیون‌ها در زئولیت Y ۹
- ۲-۱- بازشیف‌ها
- ۱-۲-۱- مقدمه‌ای بر بازشیف‌ها ۱۰
- ۲-۲-۱- تعریف و روش تهیه بازشیف‌ها ۱۰
- ۳-۲-۱- خواص و کاربرد بازشیف‌ها ۱۱
- ۴-۲-۱- بازشیف‌های چهار دندانه‌ای ۱۲
- ۳-۱- کاتالیزور
- ۱-۳-۱- انواع کاتالیزورها ۱۳
- ۲-۳-۱- طراحی یک کاتالیزور ناهمگن پایدار ۱۵
- ۴-۱- شیمی میزبان- میهمان
- ۱-۴-۱- مقدمه‌ای بر شیمی میزبان- میهمان ۱۶

- ۱-۴-۲- بررسی ترکیباتی شامل میزبان (ژئولیت Y) - میهمان (کمپلکس‌های بازشیف) ۱۸
- ۱-۵- استفاده از کاتالیزور ناهمگن در واکنش اکسایش ۲۰
- ۱-۶- غربال‌های مولکولی ۲۱
- ۱-۶-۱- روش‌های محبوس کردن کمپلکس‌ها درون غربال‌های مولکولی ۲۱
- ۱-۶-۱-۱- روش لیگاند انعطاف‌پذیر (درون پویا) ۲۱
- ۱-۶-۱-۲- روش تهیه کشتی- درون بطری ۲۲
- ۱-۶-۱-۳- استفاده از کمپلکس فلز به عنوان قالب گیر در هنگام سنتز ۲۲
- ۱-۶-۲- عوامل موثر در کاربرد غربال‌های مولکولی
- ۱-۶-۲-۱- اثر ساختار غربال مولکولی ۲۳
- ۱-۶-۲-۲- اثر نوع اکسنده ۲۴
- ۱-۶-۲-۳- اثر نوع حلال ۲۴
- ۱-۶-۲-۴- شستشوی یون فاز ۲۴
- ۱-۷- تکنیک‌های شناسایی ترکیبات میزبان (ژئولیت Y) - میهمان (کمپلکس‌های باز شیف) ۲۴
- ۱-۷-۱- روش طیف سنجی مادون قرمز (IR) ۲۶
- ۱-۷-۲- روش پراش پرتو X (XRD) ۲۷
- ۱-۷-۳- آنالیز حرارتی (TGA, DTA) ۲۹
- ۱-۷-۴- طیف سنجی UV-Vis ۳۱
- ۱-۷-۵- مساحت سطح (BET) ۳۱

فصل دوم: عملیات تجربی

۱-۲- دستگاه‌ها

- ۱-۱-۱- طیف سنج مادون قرمز (FT-IR) ۳۲
- ۱-۱-۲- پراش اشعه ایکس (XRD) ۳۲
- ۱-۱-۳- آنالیز حرارتی (TGA, DSC) ۳۲

۳۲ طیف سنج الکترونی (DRS)
۳۲ UV-Vis طیف سنج الکترونی
۳۲ GC دستگاه
۳۳ ۷-۱-۲ دستگاه آنالیز عنصری
۳۳ BET دستگاه
۳۳ NMR دستگاه
۳۳ ۲-۲ مواد شیمیایی مورد استفاده
 ۳-۲ آزمایش‌ها

بخش اول - سنتز کمپلکس‌های باز شیف در محیط ناهمگن

۳۵ آزمایش ۱- تهیه زئولیت Y مبادله شده با فلزات واسطه
۳۵ آزمایش ۲- سنتز لیگاندهای بازشیف H_2L^1 و H_2L^2
۳۵ آزمایش ۱-۲- روش سنتز لیگاند H_2L^1
۳۶ آزمایش ۲-۲- روش سنتز لیگاند H_2L^2
۳۶ آزمایش ۳- تهیه کمپلکس‌های بازشیف فلزات واسطه
۳۶ آزمایش ۱-۳- تهیه کمپلکس‌های $[M(L^1)]$
۳۶ آزمایش ۲-۳- تهیه کمپلکس‌های $[M(L^2)_2]$
۳۷ آزمایش ۴- تهیه کمپلکس‌های بازشیف درون نانوحفرات زئولیت Y
۳۷ آزمایش ۱-۴- تهیه کمپلکس بازشیف لیگاند H_2L^1 درون زئولیت NaY
۳۸ آزمایش ۲-۴- تهیه کمپلکس بازشیف لیگاند H_2L^2 درون زئولیت NaY

بخش دوم- بررسی خواص کاتالیزوری کمپلکس‌های ناهمگن سنتز شده

۳۸ آزمایش ۱- انجام واکنش اکسیداسیون الکل با کاتالیزورهای ناهمگن مختلف
----	--

بخش سوم- بررسی تاثیر عوامل مختلف در واکنش اکسایش فنل

۳۹ آزمایش ۱- بررسی اثر نوع حلال
----	------------------------------------

.....	آزمایش ۲- بررسی اثر مقدار حلال	۳۹
.....	آزمایش ۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور	۴۰
.....	آزمایش ۴- بررسی اثر نوع کاتالیزور	۴۰
.....	آزمایش ۵- بررسی اثر نوع اکسنده	۴۰
.....	آزمایش ۶- بررسی اثر نسبت مولی اکسنده به فنل	۴۰
.....	آزمایش ۷- بررسی اثر مدت زمان واکنش	۴۱
.....	آزمایش ۸- بررسی اثر دمای واکنش	۴۱
.....	آزمایش ۹- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیست بازیابی شده	۴۱
.....	بخش چهارم- بررسی سینیتیک واکنش اکسایش فنل	۴۲

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

.....	۱-۳- مقدمه	۴۳
.....	۲-۳- بررسی طیف FT-IR	۴۳
.....	۱-۲-۳- بررسی طیف IR زئولیت NaY	۴۴
.....	۲-۲-۳- بررسی طیف IR زئولیت مبادله شده با فلزات واسطه (M-NaY)	۴۴
.....	۳-۲-۳- بررسی طیف IR مواد اولیه برای ساخت لیگاندها	۴۵
.....	۴-۲-۳- بررسی طیف IR لیگاندها	۴۶
.....	۱-۴-۲-۳- بررسی طیف IR لیگاند H_2L^1	۴۶
.....	۲-۴-۲-۳- بررسی طیف IR لیگاند H_2L^2	۴۶
.....	۵-۲-۳- بررسی طیف IR کمپلکس‌های فلزی $[M(L^1)]$ و $[M(L^2)_2]$	۴۶
.....	۱-۵-۲-۳- بررسی طیف IR کمپلکس $[Ni(L^1)]$	۴۷
.....	۲-۵-۲-۳- بررسی طیف IR کمپلکس $[Cu(L^2)_2]$	۴۷
.....	۶-۲-۳- بررسی طیف IR هیبریدهای $[M(L^1)]/NaY$ و $[M(L^2)_2]/NaY$	۴۸
.....	۳-۳- بررسی طیف 1HNMR لیگاندهای H_2L^1 و H_2L^2	۵۱

۵۱	۴-۳- بررسی طیف XRD
۵۱	۳-۴-۱- بررسی الگوی XRD هیبرید های $[M(L^1)]/NaY$
۵۱	۳-۵- بررسی طیف UV-Vis
۵۲	۳-۵-۱- بررسی طیف UV-Vis لیگاندهای H_2L^1 و H_2L^2
۵۲	۳-۵-۲- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس های $[M(L^1)]$ و $[M(L^2)_2]$
۵۲	۳-۵-۱-۲- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[Cu(L^1)]$
۵۳	۳-۵-۲-۲- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[Ni(L^1)]$
۵۳	۳-۵-۲-۳- بررسی طیف UV-Vis کمپلکس $[Cu(L^2)_2]$
۵۳	۳-۵-۳- بررسی طیف DRS هیبرید های $[M(L^1)]/NaY$ و $[M(L^2)_2]/NaY$
۵۴	۳-۵-۱-۳- بررسی طیف الکترونی $[Mn(L^1)]/NaY$
۵۴	۳-۵-۲-۳- بررسی طیف الکترونی $[Co(L^1)]/NaY$
۵۴	۳-۵-۳-۳- بررسی طیف الکترونی $[Ni(L^1)]/NaY$
۵۴	۳-۵-۴-۳- بررسی طیف الکترونی $[Cu(L^1)]/NaY$
۵۵	۳-۵-۵-۳- بررسی طیف الکترونی $[Mn(L^2)_2]/NaY$
۵۵	۳-۵-۶-۳- بررسی طیف الکترونی $[Co(L^2)_2]/NaY$
۵۵	۳-۵-۷-۳- بررسی طیف الکترونی $[Ni(L^2)_2]/NaY$
۵۶	۳-۵-۸-۳- بررسی طیف الکترونی $[Cu(L^2)_2]/NaY$
۵۶	۳-۶- آنالیز حرارتی (TGA , DSC)
۵۶	۳-۶-۱- بررسی طیف گرمایی هیبرید های $[Ni(L^2)_2]/NaY$, $[Cu(L^1)]/NaY$
۵۷	۳-۷- آنالیز عنصری ترکیبات $[M(L^n)]/NaY$
۶۰	۳-۸- مساحت سطح (BET)
۶۱	۳-۹- اهمیت واکنش های اکسایش در صنعت
		۳-۱۰- بررسی واکنش اکسایش فنل در حضور کاتالیزورهای $[M(L^1)]/NaY$ و $[M(L^2)_2]/NaY$
۶۱	(M=Cu, Co, Ni, Mn)

۶۲ اثر نوع فلز مرکزی بر اکسایش فنل	۱-۱۰-۳
۶۲ [M(L ¹)]/NaY دسته اول کاتالیزورهای	۱-۱-۱۰-۳
۶۴ [M(L ²) ₂]/NaY دسته دوم کاتالیزورهای	۲-۱-۱۰-۳
 اثر نوع حلال	۲-۱۰-۳
۶۵ [Cu(L ¹)]/NaY استفاده از کاتالیزور	۱-۲-۱۰-۳
۶۶ [Ni(L ²) ₂]/NaY استفاده از کاتالیزور	۲-۲-۱۰-۳
۶۸ اثر مقدار حلال	۳-۱۰-۳
۶۹ اثر نوع اکسنده	۴-۱۰-۳
۷۰ نسبت مولی فنل به H ₂ O ₂	۵-۱۰-۳
۷۰ اثر دمای واکنش	۶-۱۰-۳
۷۱ اثر مقدار کاتالیزور در اکسایش فنل	۷-۱۰-۳
۷۳ مقایسه کاتالیزور همگن و ناهمگن	۸-۱۰-۳
۷۵ اکسایش فنل توسط H ₂ O ₂ در حضور کاتالیزور ناهمگن	۹-۱۰-۳
۷۶ بررسی اثر بازیابی کاتالیزور ناهمگن	۱۰-۱۰-۳
۷۸ اثر مدت زمان واکنش	۱۱-۱۰-۳
۷۸ بررسی مکانیسم واکنش اکسایش فنل	۱۱-۳
۸۰ بررسی سینیتیک واکنش اکسایش فنل توسط H ₂ O ₂	۱۲-۳
۸۰ [Cu(L ¹)]/NaY استفاده از کاتالیزور	۱-۱۲-۳
۸۶ [Ni(L ²) ₂]/NaY استفاده از کاتالیزور	۲-۱۲-۳
۹۱ نتیجه گیری	۱۳-۳
۹۵ طیف‌ها	
۱۲۹ منابع	

پیوست

چکیده انگلیسی

فهرست طیف‌ها

عنوان	صفحه
طیف شماره ۱- طیف FT-IR ترکیب ۵۰۴- دی متیل-۲،۱-فنیلن دی آمین به صورت قرص KBr ...	۹۵
طیف شماره ۲- طیف FT-IR ترکیب ۵۰۱- نفتالن دی آمین به صورت قرص KBr	۹۶
طیف شماره ۳- طیف FT-IR لیگاند H_2L^1 (N,N)- بیس (سالیسیدن)- ۵۰۴- دی متیل-۲،۱-فنیلن دی آمین) به صورت قرص KBr	۹۷
طیف شماره ۴- طیف FT-IR لیگاند H_2L^2 (N,N)- بیس (سالیسیدن)- ۵۰۱- نفتالن دی آمین) به صورت قرص KBr	۹۸
طیف شماره ۵- طیف FT-IR کمپلکس $[Ni(L^1)]$	۹۹
طیف شماره ۶- طیف FT-IR کمپلکس $[Cu(L^2)_2]$	۱۰۰
طیف شماره ۷- طیف FT-IR زئولیت NaY به صورت قرص KBr	۱۰۱
طیف شماره ۸- طیف FT-IR زئولیت Mn-NaY به صورت قرص KBr	۱۰۲
طیف شماره ۹- طیف FT-IR زئولیت Co-NaY به صورت قرص KBr	۱۰۳
طیف شماره ۱۰- طیف FT-IR زئولیت Ni-NaY به صورت قرص KBr	۱۰۴
طیف شماره ۱۱- طیف FT-IR زئولیت Cu-NaY به صورت قرص KBr	۱۰۵
طیف شماره ۱۲- طیف FT-IR ترکیب $[Mn(L^1)]/NaY$ به صورت قرص KBr	۱۰۶
طیف شماره ۱۳- طیف FT-IR ترکیب $[Co(L^1)]/NaY$ به صورت قرص KBr	۱۰۷
طیف شماره ۱۴- طیف FT-IR ترکیب $[Ni(L^1)]/NaY$ به صورت قرص KBr	۱۰۸
طیف شماره ۱۵- طیف FT-IR ترکیب $[Cu(L^1)]/NaY$ به صورت قرص KBr	۱۰۹
طیف شماره ۱۶- طیف FT-IR ترکیب $[Mn(L^2)_2]/NaY$ به صورت قرص KBr	۱۱۰
طیف شماره ۱۷- طیف FT-IR ترکیب $[Co(L^2)_2]/NaY$ به صورت قرص KBr	۱۱۱

- طیف شماره ۱۸- طیف FT-IR ترکیب $[Ni(L^2)]/NaY$ به صورت قرص KBr ۱۱۲
- طیف شماره ۱۹- طیف FT-IR ترکیب $[Cu(L^2)]/NaY$ به صورت قرص KBr ۱۱۳
- طیف شماره ۲۰- طیف 1H NMR لیگاند H_2L^1 ۱۱۴
- طیف شماره ۲۱- طیف 1H NMR لیگاند H_2L^2 ۱۱۵
- طیف شماره ۲۲- الگوی XRD ترکیب نانو ساختار NaY ۱۱۶
- طیف شماره ۲۳- الگوی XRD ترکیب نانو ساختار $[Mn(L^1)]/NaY$ ۱۱۷
- طیف شماره ۲۴- الگوی XRD ترکیب نانو ساختار $[Co(L^1)]/NaY$ ۱۱۸
- طیف شماره ۲۵- الگوی XRD ترکیب نانو ساختار $[Ni(L^1)]/NaY$ ۱۱۹
- طیف شماره ۲۶- الگوی XRD ترکیب نانو ساختار $[Cu(L^1)]/NaY$ ۱۲۰
- طیف شماره ۲۷- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^1 و کمپلکس $[Cu(L^1)]$ ۱۲۱
- طیف شماره ۲۸- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^1 و کمپلکس $[Ni(L^1)]$ ۱۲۱
- طیف شماره ۲۹- طیف UV-Vis لیگاند H_2L^2 و کمپلکس $[Cu(L^2)]$ ۱۲۲
- طیف شماره ۳۰- طیف UV-Vis ترکیب نانو ساختار $[Mn(L^1)]/NaY$ ۱۲۳
- طیف شماره ۳۱- طیف UV-Vis ترکیب نانو ساختار $[Co(L^1)]/NaY$ ۱۲۳
- طیف شماره ۳۲- طیف UV-Vis ترکیب نانو ساختار $[Ni(L^1)]/NaY$ ۱۲۴
- طیف شماره ۳۳- طیف UV-Vis ترکیب نانو ساختار $[Cu(L^1)]/NaY$ ۱۲۴
- طیف شماره ۳۴- طیف UV-Vis ترکیب نانو ساختار $[Mn(L^2)]/NaY$ ۱۲۵
- طیف شماره ۳۵- طیف UV-Vis ترکیب نانو ساختار $[Co(L^2)]/NaY$ ۱۲۵
- طیف شماره ۳۶- طیف UV-Vis ترکیب نانو ساختار $[Ni(L^2)]/NaY$ ۱۲۶
- طیف شماره ۳۷- طیف UV-Vis ترکیب نانو ساختار $[Cu(L^2)]/NaY$ ۱۲۶
- طیف شماره ۳۸- ترموگرام TGA-DSC ترکیب $[Cu(L^1)]/NaY$ ۱۲۷
- طیف شماره ۳۹- ترموگرام TGA-DSC ترکیب $[Ni(L^2)]/NaY$ ۱۲۸

فهرست شکل‌ها، جداول و نمودارها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱) واحدهای ثانویه ساختار	۲
شکل (۲-۱) واحد سودالیت	۷
شکل (۳-۱) ساختار زئولیت A (الف) و ساختار زئولیت Y (ب)	۸
شکل (۴-۱) مکان و شکل ساختاری سه نوع حفره موجود در زئولیت Y	۸
شکل (۵-۱) اندازه حفره زئولیت‌های Y, ZSM, A	۹
شکل (۶-۱) مکانیسم تهیه بازشیف	۱۱
شکل (۷-۱) ساختار چند لیگاند بازشیف چهار دندان N_2O_2	۱۲
شکل (۸-۱) انواع روش‌های محافظت عناصر فلزی	۱۶
شکل (۹-۱) ساختار پورفیرین (الف)، ساختار فتالوسیانین (ب)	۱۷
شکل (۱۰-۱) محبوس کردن کمپلکس درون زئولیت به روش لیگاند انعطاف‌پذیر	۲۲
جدول (۱-۱) مثال‌هایی از زئولیت‌ها به عنوان غربال مولکولی	۲۳
شکل (۱۱-۱) طیف IR زئولیت NaY	۲۶
جدول (۲-۱) نواحی کششی و خمشی در طیف مادون قرمز زئولیت NaY	۲۷
شکل (۱۲-۱) پراش پرتو X توسط بلور	۲۸
شکل (۱۳-۱) ترموگرام‌های TGA, DTA زئولیت Y	۳۰
شکل (۱-۲) ساختار لیگاند H_2L^1	۳۴
شکل (۲-۲) ساختار لیگاند H_2L^2	۳۴
جدول (۱-۳) داده‌های FT-IR زئولیت Y و ترکیبات (M=Cu, Co, Ni, Mn)·M(II)·Y	۴۵
جدول (۲-۳) داده‌های FT-IR لیگاندهای H_2L^1 و H_2L^2	۴۶

- جدول (۳-۳) داده‌های FT-IR و DRS لیگاندهای H_2L^1 و H_2L^2 ترکیبات $[M(L^1)]/NaY$ و
 ۴۸ $[M(L^2)]_2/NaY$ (M=Cu, Co, Ni, Mn)
- شکل (۱-۳) مقایسه طیف IR لیگاند H_2L^1 ، $Ni(L^1)$ ، $Ni(L^1)-NaY$ و NaY ۵۰
- شکل (۲-۳) مقایسه طیف IR لیگاند H_2L^2 ، $Cu(L^2)_2$ ، $Cu(L^2)_2-NaY$ و NaY ۵۰
- جدول (۴-۳) نتایج آنالیز گرمایی ژئولیت NaY ، $[Cu(L^1)]/NaY$ و $[Ni(L^2)]_2/NaY$ ۵۷
- جدول (۵-۳) نتایج آنالیز عنصری مربوط به NaY ، H_2L^1 و H_2L^2 ، $M-Y$ و $M(L^n)_m-Y$
 ۵۹ (M=Cu, Co, Ni, Mn)
- جدول (۶-۳) داده‌های BET برای ترکیبات $[M(L^1)]/NaY$ ، $M(II)-NaY$ ۶۰
- شکل (۳-۳) واکنش اکسایش فنل ۶۱
- جدول (۷-۳) داده‌های مربوط به استفاده از کاتالیزورهای $M(II)-NaY$ در اکسایش فنل ۶۲
- جدول (۸-۳) درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات حاصل از اکسایش فنل توسط H_2O_2 در حضور
 نانوساختارهای $[M(L^1)]/NaY$ در حلال استونیتریل ۶۳
- نمودار (۱-۳) درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات حاصل از اکسایش فنل توسط H_2O_2 در حضور
 نانوساختارهای $[M(L^1)]/NaY$ ، در حلال استونیتریل ۶۳
- جدول (۹-۳) درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات حاصل از اکسایش فنل توسط H_2O_2 در حضور
 نانوساختارهای $[M(L^2)]_2/NaY$ در حلال استونیتریل ۶۴
- نمودار (۲-۳) درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات حاصل از اکسایش فنل توسط H_2O_2 در حضور
 نانوساختارهای $[M(L^2)]_2/NaY$ ، در حلال استونیتریل ۶۵
- نمودار (۳-۳) بررسی اثر حلال در فعالیت کاتالیزوری $[Cu(L^1)]/NaY$ در اکسایش ناهمگن فنل ۶۶
- نمودار (۴-۳) درصد تبدیل به محصولات در اکسایش فنل توسط H_2O_2 در حضور کاتالیزور
 $[Cu(L^1)]/NaY$ در حلال‌های مختلف ۶۶
- نمودار (۵-۳) بررسی اثر حلال در فعالیت کاتالیزوری $[Ni(L^2)]_2/NaY$ در اکسایش ناهمگن فنل ۶۷
- نمودار (۶-۳) درصد تبدیل به محصولات در اکسایش فنل توسط H_2O_2 در حضور کاتالیزور
 $[Ni(L^2)]_2/NaY$ در حلال‌های مختلف ۶۷

- جدول (۳-۱۰) داده‌های مربوط به تغییر مقدار حلال در واکنش اکسایش فنل ۶۸
- جدول (۳-۱۱) داده‌های مربوط به تغییر اکسنده در حضور کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$ در اکسایش فنل... ۶۹
- جدول (۳-۱۲) داده‌های مربوط به تغییر اکسنده در حضور کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$ در اکسایش فنل... ۶۹
- جدول (۳-۱۳) نتایج مربوط به تغییر نسبت مولی فنل به H_2O_2 در واکنش اکسایش فنل ۷۰
- جدول (۳-۱۴) نتایج اثر تغییر دما در حضور کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$ در واکنش اکسایش فنل... ۷۱
- جدول (۳-۱۵) نتایج اثر تغییر دما در حضور کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$ در واکنش اکسایش فنل .. ۷۱
- نمودار (۳-۷) درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات حاصل از اکسایش فنل توسط H_2O_2 در غلظت‌های مختلف از کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$ ۷۲
- نمودار (۳-۸) درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات حاصل از اکسایش فنل توسط H_2O_2 در غلظت‌های مختلف از کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$ ۷۲
- نمودار (۳-۹) مقایسه درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات حاصل از اکسایش فنل توسط H_2O_2 در حلال استونیتریل با کاتالیزورهای $[CuL^1]$ و $[Cu(L^1)]/NaY$ ۷۳
- نمودار (۳-۱۰) مقایسه درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات حاصل از اکسایش فنل توسط H_2O_2 در حلال استونیتریل با کاتالیزورهای $[Cu(L^2)_2]$ و $[Cu(L^2)_2]/NaY$ ۷۴
- نمودار (۳-۱۱) اثر حضور لیگاند H_2L^1 در اطراف فلز مرکزی بر روی درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات حاصل از اکسایش ناهمگن فنل توسط H_2O_2 در حلال استونیتریل..... ۷۵
- نمودار (۳-۱۲) اثر حضور لیگاند H_2L^2 در اطراف فلز مرکزی بر روی درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات حاصل از اکسایش ناهمگن فنل توسط H_2O_2 در حلال استونیتریل ۷۶
- نمودار (۳-۱۳) درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات حاصل از اکسایش فنل توسط H_2O_2 در حلال استونیتریل ۷۶
- حلال استونیتریل در حضور کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$ بازیابی شده ۷۷
- نمودار (۳-۱۴) درصد تبدیل و گزینش‌پذیری محصولات حاصل از اکسایش فنل توسط H_2O_2 در حلال استونیتریل در حضور کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$ بازیابی شده ۷۸
- شکل (۳-۴) مکانیسم واکنش اکسایش فنل با کاتالیزور ناهمگن در حضور H_2O_2 ۷۹

- شکل (۳-۵) واکنش‌های جانبی در اکسایش فنل با کاتالیزور ناهمگن در حضور H_2O_2 ۸۰
- جدول (۳-۱۶) بررسی سینتیکی واکنش اکسایش فنل با کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$ و اکسنده H_2O_2 در دماهای $40^\circ C$ ، $60^\circ C$ و $80^\circ C$ ۸۱
- نمودار (۳-۱۵) درصد تبدیل فنل برحسب زمان در دمای $40^\circ C$ برای کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$.. ۸۱
- نمودار (۳-۱۶) درصد تبدیل فنل برحسب زمان در دمای $60^\circ C$ برای کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$... ۸۲
- نمودار (۳-۱۷) درصد تبدیل فنل برحسب زمان در دمای $80^\circ C$ برای کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$ ۸۲
- نمودار (۳-۱۸) مقایسه درصد تبدیل فنل برحسب زمان در سه دما برای کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$ ۸۳
- نمودار (۳-۱۹) $-Ln(1-X)$ برحسب زمان در دمای $40^\circ C$ برای کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$ ۸۳
- نمودار (۳-۲۰) $-Ln(1-X)$ برحسب زمان در دمای $60^\circ C$ برای کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$ ۸۴
- نمودار (۳-۲۱) $-Ln(1-X)$ برحسب زمان در دمای $80^\circ C$ برای کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$ ۸۴
- جدول (۳-۱۷) داده‌های لازم برای رسم نمودار LnK بر حسب $1/T$ برای کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$.. ۸۵
- نمودار (۳-۲۲) $Ln K$ برحسب $1/T$ برای کاتالیزور $[Cu(L^1)]/NaY$ ۸۵
- جدول (۳-۱۸) بررسی سینتیکی واکنش اکسایش فنل با کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$ و اکسنده H_2O_2 در دماهای $40^\circ C$ ، $60^\circ C$ و $80^\circ C$ ۸۶
- نمودار (۳-۲۳) درصد تبدیل فنل برحسب زمان در دمای $40^\circ C$ برای کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$... ۸۷
- نمودار (۳-۲۴) درصد تبدیل فنل برحسب زمان در دمای $60^\circ C$ برای کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$... ۸۷
- نمودار (۳-۲۵) درصد تبدیل فنل برحسب زمان در دمای $80^\circ C$ برای کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$... ۸۸
- نمودار (۳-۲۶) مقایسه درصد تبدیل فنل برحسب زمان در سه دما برای کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$ ۸۸
- نمودار (۳-۲۷) $-Ln(1-X)$ برحسب زمان در دمای $40^\circ C$ برای کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$ ۸۹
- نمودار (۳-۲۸) $-Ln(1-X)$ برحسب زمان در دمای $60^\circ C$ برای کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$ ۸۹
- نمودار (۳-۲۹) $-Ln(1-X)$ برحسب زمان در دمای $80^\circ C$ برای کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$ ۹۰
- جدول (۳-۱۹) داده‌های لازم برای رسم نمودار LnK بر حسب $1/T$ برای کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$.. ۹۰
- نمودار (۳-۳۰) LnK برحسب $1/T$ برای کاتالیزور $[Ni(L^2)_2]/NaY$ ۹۱

فصل اول

مقدمه و تئوری