

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اصفهان

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش معدنی

اکسایش شبه حیاتی هیدروکربن ها با سدیم پریدات کاتالیز شده بوسیله ی روتنیم

سالوفن قرار گرفته روی نانولوله های کربنی چند دیواره

استادان راهنما:

دکتر مجید مقدم

دکتر شهرام تنگستانی نژاد

استادان مشاور:

دکتر ایرج محمد پور - بلترک

دکتر احمد رضا خسروپور

پژوهشگر:

مأده زارع مهرجردی

شهریورماه ۱۳۹۰

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و
نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان‌نامه
متعلق به دانشگاه اصفهان است.

به نام یگانہ لایق پرستش

سپاس و ستایش مخصوص خداوندی است که انسان را آفرید و او را به فضیلت تعلیم و تعلم بر دیگر مخلوقات خود برتری بخشید. خداوند را سپاسگزارم که جستجوی علم و دانش را سرنوشت من قرار داده و در این راه بهواره یاری رسانم بوده است.

به مصداق آیه شریفه (من لم یسکر الخلق لم یسکر الخالق) وظیفه خود می دانم مراتب قدردانی و سپاس خود را به استاد ارجمند، جناب آقای دکتر مقدم که در طول تحصیل و تحقیق مرا از راهبانی های عالمانه خویش برخوردار ساختند و در تمامی مراحل پژوهشی از بیچ کوششی دریغ ننمودند، ابراز دارم. بکشور و قدردانی ویژه دارم از استاد ارجمند جناب آقای دکتر یگانه نژاد که در امر اصلاح و بهبود روش با راهنمایی های ارزنده خود و بکشور را هم بودند. از اساتید مشاوری جناب آقای دکتر محمد پور و جناب آقای دکتر خسرو پور بکشور می کنم. از اساتید مدعو جناب آقای دکتر کارگر از دانشگاه پیام نور اردکان و جناب آقای دکتر اللمی به خاطر مطالعه این پایان نامه و رهنمودهای ارزشمندشان سپاسگزارم. از جناب آقای دکتر میرخانی که افتخار ساگردی ایشان را داشتم و گاه از رهنمود ایشان استفاده می کردم کمال بکشور را دارم.

سعی نبرده در این راه به جانی نرسی مزدا کرمی طلبی طاعت استاد سیر

صمیمانه ترین سپاس و بکشور از پدر و مادر مهربانم که بهواره برای من اسوه های محبت، صداقت، ایمان و سکینایی می باشند و با بکشور از خواهر عزیزم که رهنمودهایش بهواره حامی و پشتیبان من است، بچنین از همسر فداکلام نهایت قدردانی را دارم. از همزاری و همدلی دوستان بسیار ارجمندم به ویژه دوست عزیزم خانم مریم ذاکری که در طول انجام این تحقیق بهواره یار و یاورم بود و خاصانه قدردانی می کنم و توفیق روز افزون این عزیزان را از خداوند متعال آرزو مندم.

ملده زارع مهرجردی

شهر یور ماه ۱۳۹۰

تقدیم به:

موعدی که انتظارش شیرین‌ترین لحظه‌هاست.

پدر، مادر و خواهر مهربانم

همسرفداکارم

فرزند عزیزم علی

و

همه آموزگارانم از دبستان تادانشگاه

چکیده

در سال‌های اخیر، مطالعات بسیاری روی کمپلکس‌های باز- شیف به‌منظور بررسی نقش آن‌ها در واکنش‌های اکسایش و کاهش و همچنین درک بیشتر واکنش‌های شبه حیاتی آنزیم سیتوکروم P-450 انجام گرفته است. تهیه آسان، قیمت پایین مواد اولیه و فعالیت بالای این کمپلکس‌ها، باعث شده تا این ترکیبات بسیار مورد توجه قرار گیرند. از معایب این سیستم‌ها می‌توان به پایداری کم و مشکل جداسازی آن‌ها از مخلوط واکنش اشاره کرد. برای رفع این معایب، یکی از راه‌های پیشنهادی استفاده از کاتالیست‌های قرار گرفته بر روی نگه‌دارنده‌ها می‌باشد. البته در مواردی این عمل سبب کاهش فعالیت کاتالیستی می‌شود. در چند دهه گذشته، تابش فراصوت به‌دلیل افزایش راندمان تولید و گزینش پذیری محصول و نیز کاهش مدت زمان انجام واکنش بسیار مورد توجه قرار گرفته است.

در این تحقیق، از نانولوله‌های کربنی چنددیواره به‌عنوان نگه‌دارنده استفاده شد و پس از اصلاح آن‌ها به‌وسیله ۱،۴- دی‌آمینو بنزن، ۴- آمینو فنول و ۴- آمینو پیریدین، از موقعیت محوری به کمپلکس روتنیم(III) سالوفن متصل شدند و به‌وسیله تکنیک‌های آنالیز عنصری، UV-vis، FT-IR، SEM و شناسایی شدند. سپس از این کاتالیست‌های ناهمگن در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها در شرایط به‌هم زدن مغناطیسی و تحت تابش فراصوت استفاده شد. در این راستا، اثر اکسیژن‌دهنده‌های مختلف مانند سدیم پریدات، هیدروژن پراکسید، ترشیوبوتیل‌هیدروپراکسید، تتراپوتیل‌آمونوم پریدات و سدیم هیپوکلریت و همچنین اثر نوع حلال‌هایی نظیر استونیتریل، استون، متانول، اتانول، کلروفرم و دی‌کلرومتان نیز بررسی گردید.

نتایج به‌دست آمده، بیانگر کارایی مطلوب سیستم‌های کاتالیستی طراحی شده در اپوکسایش آلکن‌ها می‌باشند. همچنین، این سیستم‌های کاتالیستی ناهمگن، مطابق انتظار دارای قابلیت بازیابی خوبی در مقایسه با کاتالیست‌های مشابه بودند.

کلید واژه‌ها: باز- شیف، روتنیم(III) سالوفن، نانولوله کربنی چنددیواره، اپوکسایش، فراصوت، آلکن

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول : مقدمه و تئوری
۱-۱-۱-۱	مقدمه
۲-۱-۱-۱	بازهای شیف
۳-۱-۱-۱	مراحل مختلف کمپلکس کردن بازهای شیف
۴-۱-۱-۱	کمپلکس های فلز - باز شیف به عنوان کاتالیزست همگن
۴-۱-۱-۱	کمپلکس های آهن - باز شیف
۴-۱-۱-۱	اکسایش ترکیبات آلی گوگرددار
۴-۱-۱-۱	کمپلکس های کبالت - باز شیف
۴-۱-۱-۱	اکسایش الکل های نوع دوم
۴-۱-۱-۱	اپوکسایش
۴-۱-۱-۱	حلقه گشایی اپوکسید
۴-۱-۱-۱	پلیمره کردن
۴-۱-۱-۱	کمپلکس های کروم - باز شیف
۴-۱-۱-۱	اکسایش ترکیبات آلی گوگرددار
۴-۱-۱-۱	اکسایش آنیلین
۴-۱-۱-۱	واکنش دیلز - آلد
۴-۱-۱-۱	کمپلکس های مولیبدن - بازشیف
۴-۱-۱-۱	اپوکسایش آلکن ها
۴-۱-۱-۱	اکسایش سولفیدها
۴-۱-۱-۱	کمپلکس های منگنز - بازشیف
۴-۱-۱-۱	اکسایش سولفیدها
۴-۱-۱-۱	اکسایش الکل ها
۴-۱-۱-۱	کربوکسیل زدایی
۴-۱-۱-۱	اپوکسایش آلکن ها

عنوان	صفحه
۶-۴-۱- کمپلکس‌های روتنیم - بازشیف	۲۱
۱-۶-۴-۱- اکسایش الکل‌ها	۲۲
۲-۶-۴-۱- الفین‌دار کردن آلدهیدها با اتیل دی آزوستات (EDA).....	۲۳
۳-۶-۴-۱- آزیریداسیون	۲۳
۴-۶-۴-۱- حلقه‌گشایی اپوکسید - پلیمر شدن اپوکسید	۲۴
۵-۶-۴-۱- پلیمر شدن همراه با باز شدن حلقه (ROP).....	۲۵
۷-۴-۱- کمپلکس‌های باز شیف از فلزات گروه اصلی به عنوان کاتالیست همگن.....	۲۶
۵-۱- کاتالیست ناهمگن	۲۶
۱-۵-۱- انواع نگه دارنده‌ها	۲۷
۱-۱-۵-۱- نگه‌دارنده‌های آلی	۲۹
۲-۱-۵-۱- نانولوله‌های کربنی	۳۰
۱-۲-۱-۵-۱- ساختار نانو لوله‌های کربنی	۳۱
۲-۲-۱-۵-۱- نانولوله‌های کربنی به عنوان بستر کاتالیست‌ها	۳۰
۳-۲-۱-۵-۱- نانولوله‌های کربنی به عنوان بستر کاتالیست‌ها	۳۲
۳-۱-۵-۱- نگه دارنده‌های معدنی	۳۲
۱-۳-۱-۵-۱- سیلیکازل	۳۲
۲-۳-۱-۵-۱- ژئولیت‌ها	۳۲
۲-۵-۱- روش‌های مختلف قرار دادن کاتالیست‌های همگن بر روی نگه دارنده‌ها	۳۳
۱-۲-۵-۱- پیوندزنی کووالانسی	۳۳
۲-۲-۵-۱- برهمکنش‌های یونی	۳۴
۱-۲-۲-۵-۱- تثبیت مستقیم کاتالیست کاتیونی بر روی نگه دارنده	۳۴
۲-۲-۲-۵-۱- واکنش لیگاند با نگه دارنده‌های حاوی نمک فلزی	۳۵
۶-۱- کمپلکس‌های فلز - باز شیف قرار گرفته بر روی نگه دارنده‌ها به عنوان کاتالیست ناهمگن	۳۵
۷-۱- تابش فراصوت	۳۹

عنوان	صفحه
۱-۷-۱- تاریخچه.....	۳۹
۲-۷-۱- دورنمای تحقیقاتی در سونوشیمی	۴۰
۳-۷-۱- ماهیت و طبقه بندی امواج صوتی	۴۰
۴-۷-۱- فراصوت	۴۱
۱-۴-۷-۱- حفره زایی	۴۲
۲-۴-۷-۱- کاربردهای فراصوت	۴۳
۸-۱- هدف تحقیق	۴۴
فصل دوم : بخش تجربی	
۱-۲- مواد و معرف های مورد استفاده	۴۵
۲-۲- دستگاههای مورد استفاده.....	۴۷
۱-۲-۲- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC).....	۴۷
۲-۲-۲- طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR).....	۴۷
۳-۲-۲- طیف سنج فرابنفش - مرئی (UV-Vis).....	۴۷
۴-۲-۲- طیف سنج انعکاس نفوذی فرابنفش - مرئی (DR UV- Vis).....	۴۷
۵-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	۴۸
۶-۲-۲- دستگاه فراصوت	۴۸
۷-۲-۲- دستگاه پلاسمای جفت شده القایی (ICP).....	۴۸
۳-۲- تهیه مواد اولیه ، کمپلکس روتنیم (III) بازشیف [Ru(salophen)Cl] و کاتالیست.....	۴۸
۱-۳-۲- سنتز و خالص سازی لیگاند باز شیف بیس [(سالیسیل آلدهیدو) ارتو-فنیلن دی ایمین].....	۴۸
۲-۳-۲- سنتز و خالص سازی کمپلکس کلرو بیس [(سالیسیل آلدهیدو) ارتو - فنیلن دی ایمینوروتنیم	
[Ru(salophen)cl].....	۴۹
۳-۳-۲- تهیه نانولوله کربنی چند دیواره کلر دار شده	۴۹
۴-۳-۲- اتصال ۴- آمینو فنول به نانولوله کربنی کلردار شده	۴۹
۵-۳-۲- اتصال ۴- آمینو پیریدین به نانولوله کربنی کلردار شده	۵۰
۶-۳-۲- اتصال ۱ ، ۴- دی آمینو بنزن به نانولوله کربنی کلردار شده	۵۰
۷-۳-۲- قرار دادن کمپلکس [Mn(salophen)Cl] بر روی نانولوله کربنی با اتصال دهنده ۴- آمینو فنول	
.....	۵۰

عنوان	صفحه
۲-۳-۸- قرار دادن کمپلکس [Mn(salophen)Cl] بر روی نانولوله کربنی با اتصال دهنده ۴- آمینو پیریدین	۵۰
۲-۳-۹- قرار دادن کمپلکس [Mn(salophen)Cl] بر روی نانولوله کربنی با اتصال دهنده ۱ ، ۴-دی آمینو بنزن	۵۱
۲-۴-۴- اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات ، در حضور کاتالیست های [Ru(salophen)Cl]@DAB- [Ru(salophen)Cl]@Apy-MWCNT و [Ru(salophen)Cl]@Ap-MWCNT تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی	۵۱
۲-۴-۱- بررسی اثر اکسیژن دهنده های مختلف در اپوکسایش سیکلوآکتن در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@Ap-MWCNT	۵۱
۲-۴-۲- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلوآکتن به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@Ap-MWCNT	۵۱
۲-۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@Ap-MWCNT در اپوکسایش سیکلوآکتن به وسیله سدیم پریدات	۵۲
۲-۴-۴- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@ApMWCNT	۵۲
۲-۴-۱- اپوکسایش استیرن به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@ApMWCNT	۵۳
۲-۴-۵- بررسی بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@Ap-MWCNT در اپوکسایش سیکلو آکتن به وسیله سدیم پریدات	۵۳
۲-۴-۶- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@Apy-MWCNT	۵۳
۲-۴-۱-۶- اپوکسایش استیرن به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@ApyMWCNT، به عنوان مثالی از روش عمومی	۵۴
۲-۴-۷- بررسی بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@Apy-MWCNT در اپوکسایش سیکلوآکتن به وسیله سدیم پریدات	۵۴
۲-۴-۸- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@DAB-MWCNT	۵۴

عنوان

صفحه

- ۱-۸-۴-۲- اپوکسایش استایرن به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@DAB-MWCNT به عنوان مثالی از روش عمومی ۵۵
- ۹-۴-۲- بررسی بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@DAB-MWCNT در اپوکسایش سیکلو آکتن به وسیله سدیم پریدات ۵۵
- ۵-۲- اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات ، در حضور کاتالیست های [Ru(salophen)Cl]@Ap-MWCNT ، [Ru(salophen)Cl]@Apy-MWCNT و [Ru(salophen)Cl]@DAB-MWCNT تحت تابش فراصوت ۵۵
- ۱-۵-۲- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@Ap-MWCNT تحت تابش فراصوت ۵۵
- ۲-۵-۲- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@Apy-MWCNT تحت تابش فراصوت ۵۶
- ۳-۵-۲- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@DAB-MWCNT تحت تابش فراصوت ۵۶
- فصل سوم : بحث و نتیجه گیری**
- ۱-۳- مقدمه ۵۷
- ۲-۳- تبدیل نانولوله های کربنی حاوی گروه های اسیدی به نانولوله های حاوی گروه های اسید کلراید ۵۸
- ۳-۳- کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT ۶۰
- ۱-۳-۳- تهیه و شناسایی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT ۶۰
- ۲-۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیستی [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT ۶۳
- ۱-۲-۳-۳- اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی ۶۵
- ۲-۲-۳-۳- بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT ۶۷
- ۳-۲-۳-۳- اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT تحت شرایط فراصوت ۶۹
- ۴-۳- کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@APy-MWCNT ۷۰

عنوان	صفحه
تهیه و شناسایی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@APy-MWCNT	۷۰-۱-۴-۳
بررسی فعالیت کاتالیستی [Ru(salophen)Cl]@APy-MWCNT	۷۴-۲-۴-۳
اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پیریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@APy	۷۴-۱-۲-۴-۳
MWCNT تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی	۷۴
بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@APy-MWCNT	۷۵-۲-۲-۴-۳
اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پیریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@APy	۷۵-۳-۲-۴-۳
MWCNT تحت تابش فرا صوت	۷۷
کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@DAB-MWCNT	۷۸-۵-۳
تهیه و شناسایی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@DAB-MWCNT	۷۸-۱-۵-۳
بررسی فعالیت کاتالیستی [Ru(salophen)Cl]@DAB-MWCNT	۸۲-۲-۵-۳
اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پیریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@DAB-MWCNT	۸۲-۱-۲-۵-۳
MWCNT تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی	۸۲
بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@DAB-MWCNT	۸۳-۲-۲-۵-۳
اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پیریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@DAB-MWCNT	۸۳-۳-۲-۵-۳
MWCNT تحت تابش فراصوت	۸۵
مقایسه ی کاتالیست های ناهمگن تهیه شده	۸۶-۶-۳
جمع بندی نتایج حاصل از این تحقیق	۸۷-۷-۳
منابع و مآخذ	۸۹

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ : ساختار لیگاندهای باز شیف چهار دندانه با اتم های دهنده N,O.....	۲
شکل ۲-۱ : ساختار کمپلکس های آهن (III) با لیگاند سالن و مشتقات آن	۵
شکل ۳-۱ : مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش سولفیدها توسط کمپلکس های آهن (III) سالن.....	۶
شکل ۴-۱ : اکسایش متیل فنیل سولفید در حضور کاتالیست آهن (III) سالیسیلیدن بنزوئیل هیدرازین.....	۶
شکل ۵-۱ : اکسایش الکل های نوع دوم به کتون مربوطه در حضور کمپلکس کبالت (II) باز شیف	۷
شکل ۶-۱ : اپوکسایش α - پینن در حضور کمپلکس کبالت (II) باز شیف	۸
شکل ۷-۱ : حلقه گشایی پروپیلن اکسید توسط کمپلکس کبالت (II) سالن	۸
شکل ۸-۱ : ساختار کمپلکس های کبالت (II) سنتز شده با لیگاند پیریدین بیس (ایمین)	۹
شکل ۹-۱ : ساختار کمپلکس کروم (III)	۱۰
شکل ۱۰-۱ : مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش سولفیدها توسط کمپلکس کروم (III) سالن	۱۰
شکل ۱۱-۱ : اکسایش آنیلین در حضور یون اکسو کروم (V) سالن و تشکیل الیگومر از گونه کاتیون رادیکال تولید شده	۱۱
شکل ۱۲-۱ : واکنش دیلز - آلدِر با آناتیو گزینه ی بالا توسط کمپلکس کروم (III) سنتز شده با باز شیف کایرال بی نفتیل	۱۲
شکل ۱۳-۱ : ساختار کمپلکس مولیبدن (VI) دی اکسو - باز شیف	۱۳
شکل ۱۴-۱ : اکسایش سولفیدها در حضور کمپلکس مولیبدن (VI) دی اکسو - باز شیف	۱۳
شکل ۱۵-۱ : ساختار کمپلکس منگنز (III) سالن	۱۵
شکل ۱۶-۱ : اکسایش سولفیدها در حضور کمپلکس منگنز (III) سالوفن	۱۵
شکل ۱۷-۱ : اکسایش الکل ها توسط کمپلکس منگنز (III) سالن	۱۶
شکل ۱۸-۱ : کربوکسیل زدایی با استفاده از کمپلکس های منگنز (III) سالوفن	۱۶
شکل ۱۹-۱ : اپوکسایش اولفین های نامتقارن در حضور کمپلکس کایرال منگنز (III) سالن	۱۷
شکل ۲۰-۱ : اپوکسایش ایندن با کمپلکس کایرال منگنز (III) سالن	۱۷
شکل ۲۱-۱ : اپوکسایش اولفین های مزدج در حضور کمپلکس منگنز (III) سالن	۱۸
شکل ۲۲-۱ : اپوکسایش استایرن با آناتیو گزینی متوسط در حضور کمپلکس های منگنز (II) باز شیف	۱۸

عنوان

صفحه

- شکل ۱-۲۳: اپوکسایش آلکن ها در حضور کمپلکس (Mn(III)salen) ۱۹
- شکل ۱-۲۴: اکسایش ۱-نونانول با استفاده از کمپلکس روتنیم (II) باز شیف ۲۰
- شکل ۱-۲۵: ساختار کمپلکس های روتنیم (III) بازشیف ۲۰
- شکل ۱-۲۶: اکسایش دی ال ها به لاکتون ها با انانتیوگزینی بالا در حضور کمپلکس روتنیم (III) ۲۱
- شکل ۱-۲۷: اکسایش دی ال ها به لاکتون ها با انانتیوگزینی بالا در حضور کمپلکس روتنیم (III) ۲۲
- شکل ۱-۲۸: اولفین دار کردن آلدئیدها با اتیل دی آزو استات توسط کمپلکس های روتنیم (II) ۲۲
- شکل ۱-۲۹: واکنش آزیریداسیون با انانتیوگزینی بالا در حضور کمپلکس کایرال روتنیم (II) ۲۳
- شکل ۱-۳۰: حلقه گشایی اپوکسیدها و تشکیل پلیمر به کمک کمپلکس های روتنیم (II) باز شیف ۲۳
- شکل ۱-۳۱: شکل ۱-۳۰: پلیمر شدن همراه با باز شدن حلقه اولفین ها توسط کمپلکس های (II) ۲۴
- شکل ۱-۳۲: سنتز و ساختار کمپلکس آلومینیوم - باز شیف ۲۵
- شکل ۱-۳۳: افزایش هیدروژن سیانید به ایمین ها در حضور کمپلکس کایرال Al(salen)cl ۲۷
- شکل ۱-۳۴: ساختارهای کربن در طبیعت ۲۹
- شکل ۱-۳۵: نانولوله های کربنی تک دیواره ۲۹
- شکل ۱-۳۶: نانولوله های کربنی چند دیواره ۳۰
- شکل ۱-۳۷: انواع ساختارهای نانولوله های کربنی ۳۴
- شکل ۱-۳۸: پیوند زنی ترکیب آبی بر روی سطح اکسید معدنی ۳۴
- شکل ۱-۳۹: تثبیت مستقیم کاتالیست کاتیونی بر روی نگه دارنده ۳۵
- شکل ۱-۴۰: واکنش لیگاند با نگه دارنده حاوی نمک فلزی ۳۶
- شکل ۱-۴۱: مراحل سنتز کاتالیست ناهمگن حاوی فلز آهن و روتنیم مستقر بر روی نگه دارنده mcm ۳۷
- شکل ۱-۴۲: مراحل سنتز کاتالیست ناهمگن آهن ، مس و روی - بازشیف مستقر بر روی پلی استایرن ۳۷
- شکل ۱-۴۳: کمپلکس منگنز (II) سالوفن تثبیت شده بر روی سطح آلومینا ۳۷
- شکل ۱-۴۴: کمپلکس های منگنز (II)، کبالت (II)، نیکل (II) و مس (II) باشیف بر روی سطح آلومینا ۳۸
- شکل ۱-۴۵: سنتز کاتالیست ها ناهمگن حاوی کمپلکس منگنز (III) سالن کایرال ۳۹
- شکل ۱-۴۶: اپوکسایش آلکن ها و آلکیل دار کردن آلکان ها با حضور کمپلکس منگنز (III) سالوفن به دام افتاده در داخل حفره ی ژئولیت ۴۱

عنوان	صفحه
شکل ۱-۴۶: تقسیم بندی امواج فراصوتی براساس بسامد.....	۳۸
شکل ۱-۴۷: تصویری از پدیده ی رشد حفره و سپس انفجار	۴۰
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری	
شکل ۳-۱: تصویر SEM نانولوله های کربنی چند دیواره	۵۸
شکل ۳-۲: طیف نانولوله های کربنی چند دیواره	۵۹
شکل ۳-۳: طیف DRUV-Vis نانولوله های کربنی چند دیواره	۵۹
شکل ۳-۴: تبدیل گروه کربوکسیلیک اسید به اسید کلراید	۵۹
شکل ۳-۵: طیف FT-IR نانولوله های کربنی چند دیواره اسید کلراید شده	۶۰
شکل ۳-۶: مراحل تهیه ی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT	۶۱
شکل ۳-۷: طیف FT-IR نگهدارنده MWCNT-AP	۶۳
شکل ۳-۸: طیف FT-IR کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT	۶۳
شکل ۳-۹: طیف DR UV-Vis کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT	۶۶
شکل ۳-۱۰: تصویر SEM تهیه شده از سطح کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT	۶۸
شکل ۳-۱۱: اپوکسایش آلکن ها در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT	۶۹
شکل ۳-۱۲: طیف FT-IR بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT	۷۱
شکل ۳-۱۳: طیف DRUV-Vis بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT	۷۲
شکل ۳-۱۴: مراحل تهیه [Ru(salophen)Cl]@AP-MWCNT	۷۲
شکل ۳-۱۵: طیف FT-IR نگهدارنده MWCNT-APy	۷۳
شکل ۳-۱۶: طیف FT-IR کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@APy-MWCNT	۷۳
شکل ۳-۱۷: طیف DR UV-Vis کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@APy-MWCNT	۷۴
شکل ۳-۱۸: تصویر SEM تهیه شده از سطح کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@APy-MWCNT	۷۶
شکل ۳-۱۹: طیف FT-IR بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@APy-MWCNT	۷۷
شکل ۳-۲۰: طیف FT-IR بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@APy-MWCNT	۷۹
شکل ۳-۲۱: طیف DR UV-Vis بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@APy-MWCNT	۸۰
شکل ۳-۲۲: مراحل تهیه ی [Ru(salophen)Cl]@Apy-MWCNT	۸۰
شکل ۳-۲۳: طیف FT-IR نگهدارنده MWCNT- DAB	۸۱
شکل ۳-۲۴: طیف FT-IR کاتالیست [Ru(salophen)Cl]@DAB-MWCNT	۸۱

عنوان	صفحه
شکل ۳-۲۵ طیف DR UV-Vis کاتالیست [Ru(salophen)Cl] ₂ @DAB-MWCNT	۸۲
شکل ۳-۲۶ تصویر SEM تهیه شده از سطح کاتالیست [Ru(salophen)Cl] ₂ @DAB-MWCNT	۸۴
شکل ۳-۲۷ اپوکسایش آلکن ها به وسیله کاتالیست [Ru(salophen)Cl] ₂ @DAB-MWCNT	۸۲
شکل ۳-۲۸ طیف FT-IR بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl] ₂ @DAB-MWCNT	۸۴
شکل ۳-۲۹ طیف DR UV-Vis بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl] ₂ @DAB-MWCNT	۸۵

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلواکتن به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl] ₂ @AP-MWCNT تحت شرایط بهم زدن مغناطیسی	۶۴
جدول ۲-۳ بررسی انواع نوع اکسیژن دهنده های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl] ₂ @AP-MWCNT	۶۴
جدول ۳-۳ بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl] ₂ @AP-MWCNT تحت شرایط به هم زدن	۶۵
جدول ۴-۳ اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور [Ru(salophen)Cl] ₂ @AP-MWCNT تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی	۶۷
جدول ۵-۳ بررسی بازیابی کاتالیست اندازه گیری مقدار روتنیم وارد شده به محلول در اپوکسایش سیکلواکتن به وسیله سدیم پریدات	۶۸
جدول ۶-۳ اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست تحت شرایط تابش فراصوت [Ru(salophen)Cl] ₂ @AP-MWCNT	۷۰
جدول ۷-۳ اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی [Ru(salophen)Cl] ₂ @APY-MWCNT	۷۵
جدول ۸-۳ بررسی بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl] ₂ @APy-MWCNT و اندازه گیری مقدار روتنیم وارد شده به محلول در اپوکسایش سیکلواکتن به وسیله سدیم پریدات	۷۶
جدول ۹-۳ اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl] ₂ @APy-MWCNT	۷۸
جدول ۱۰-۳ اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl] ₂ @DAB-MWCNT تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی	۸۳
جدول ۱۱-۳ بررسی بازیابی کاتالیست [Ru(salophen)Cl] ₂ @DAB-MWCNT	۸۴
جدول ۱۲-۳ اپوکسایش آلکن ها به وسیله سدیم پریدات در حضور کاتالیست [Ru(salophen)Cl] ₂ @DAB-MWCNT تحت شرایط فراصوت	۸۶
جدول ۱۳-۳ بررسی فعالیت کاتالیست ناهمگن تهیه شده تحت شرایط به هم زدن مغناطیسی	۸۷
جدول ۱۴-۳ بررسی فعالیت کاتالیست ناهمگن تهیه شده تحت شرایط تابش فراصوت	۸۷

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه

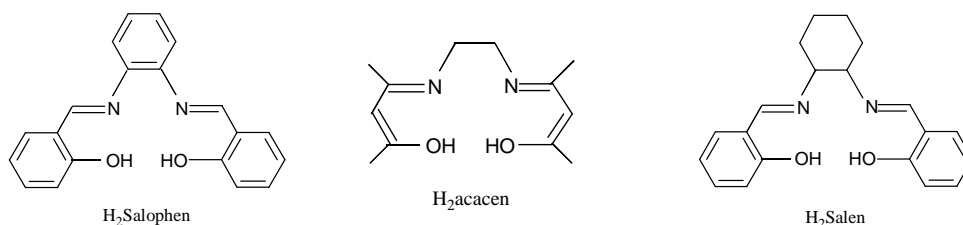
حدود ۳۰ درصد از آنزیم‌ها (کاتالیست‌های بیولوژیکی) متالوآنزیم‌ها یا آنزیم‌هایی هستند که یک اتم فلز در مرکز فعال خود دارند. مولکول‌های حاوی یون فلز نقش‌های بیوشیمیایی مهمی به عنوان حامل‌های الکترون، مراکز ذخیره فلز و مراکز اتصال و ذخیره O_2 به عهده دارند [۱].

ساخت مولکول‌های کوچک به عنوان مدل که خواص آنها با خواص آنزیم‌ها تطابق داشته باشد، از زمینه‌های مهم تحقیقاتی شیمیدانان می‌باشد. تعیین مکان فعال در این مدل‌ها و خواص فضایی، الکترونی و واکنش‌پذیری آنها بسیار مورد توجه است [۲]. همچنین مدل‌های ساخته شده باید دارای فعالیت کاتالیستی خوب، پایداری مناسب در محیط واکنش و انتخاب‌گری بالا باشند [۳ و ۴]. در این زمینه کمپلکس‌های حاوی لیگاند باز شیف^۱ به عنوان مدل در مطالعات کاتالیستی جایگاه ویژه‌ای دارند و به دلیل سنتز آسان بازهای شیف و انتخاب‌پذیر بودن آنها نسبت به یون‌های فلزی به طور گسترده‌ای مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند [۵].

^۱ Schiff base

۲-۱- بازهای شیف

لیگاند باز شیف را می توان ایمین حاصل از واکنش تراکمی آمین نوع اول با آلدهید یا کتون در نظر گرفت که اولین بار در سال ۱۸۶۹ توسط هوگوشیف شناسایی شد [۶]. بازهای شیف اغلب به صورت لیگاند دو دندانه با اتم های کوئوردینه دهنده از نوع NS، NO و NN، سه دندانه با اتمهای دهنده از نوع NSO، NON، ONO، NNN و همچنین لیگاند های چهاردندانه با اتم های کوئوردینه دهنده N_2O_2 ، N_2O_4 و N_2O_6 گزارش شده اند [۷-۱۰]. در این بین لیگاند های باز شیف چهار دندانه با اتم های کوئوردینه دهنده از نوع N_2O_4 اهمیت و گسترش بیشتری دارند. از بازهای شیف چهار دندانه که عموماً مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته اند می توان به salen (بیس(سالیسیل آلدیمینو)اتیلن دی ایمین)، salophen (بیس(سالیسیل آلدیمینو)ارتو-فیلین دی ایمین) و acacen (بیس (استیل استن) اتیلن دی ایمین) اشاره کرد (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱: ساختار لیگاندهای باز شیف چهار دندانه با اتم های دهنده N و O

به طور کلی لیگاندهای باز شیف سالن و سالوفن به دلیل کاربرد گسترده شان در سنتز کاتالیست ها بسیار مورد توجه هستند [۱۱-۱۳].

۳-۱- مراحل مختلف کمپلکس کردن بازهای شیف

روش های مختلفی برای تهیه کمپلکس های فلزی از لیگاندهای باز شیف شناخته شده است که در زیر به مهم ترین آنها اشاره می شود [۱۴].

روش اول، استفاده از آلکوکسیدهای فلزی $M(OR)_n$ است. برای فلزات واسطه Ti و Zr مشتقات آلکوکسید به طور تجاری در دسترس است، اما استفاده از دیگر مشتقات آلکوکسید مشکل ساز می باشد. خصوصاً در مورد مشتقاتی از لانتانیدها که به رطوبت بسیار حساس هستند. واکنش بین لیگاند باز شیف و آلکوکسید فلزی یک

واکنش تعادلی است که وارد کردن گروه های حجیم در بازهای شیف می تواند جهت تعادل را به سمت تشکیل کمپلکس سوق دهد. آلکوکسیدهای فلزی به هیدرولیز حساس بوده و مقادیر جزئی آب باعث تشکیل گونه های μ -اکسو می گردد.

روش دوم، یک روش عمومی برای تهیه بازهای شیف در مقادیر زیاد است که شامل یک مرحله پروتون زدایی از باز شیف و مرحله بعد واکنش با هالیدهای فلزی است. برای پروتون زدایی هیدروژن فنلی اسیدی می توان از بازهای لیتیم (n-Buli و MeLi) استفاده کرد. به هر حال آلکیل های لیتیم می توانند به گروه ایمینی باز شیف حمله کنند و مناسب است که در مرحله پروتون زدایی از KH یا NaH استفاده شود. مرحله پروتون زدایی در دمای اتاق سریعاً صورت می گیرد و حرارت دادن مخلوط واکنش تحت شرایط رفلاکس باعث تجزیه ترکیب نمی شود. حلال مناسب برای تهیه این گونه بازهای شیف تتراهیدروفوران (THF) است و سدیم هیدرید یا پتاسیم هیدرید اضافی مورد استفاده در واکنش با یک عمل صاف کردن جدا می شود. در روش سوم، کمپلکس های باز شیف از طریق برهمکنش باز شیف و نمک استات فلز مربوطه با حرارت دادن تحت شرایط رفلاکس تهیه می شوند.

۱-۴- کمپلکس های فلز- باز شیف به عنوان کاتالیست همگن

کمپلکس های فلزات واسطه با لیگاندهای باز شیف به دلیل کاربرد وسیع به عنوان مدل های سنتزی در درک فرایندهای شیمیایی و بیوشیمیایی بسیار حائز اهمیت هستند [۱۹-۱۵]. این کمپلکس ها به عنوان متالوپروتین ها و متالوآنزیم های مصنوعی مورد مطالعه قرار گرفته اند [۲۰ و ۲۱]. همچنین بررسی های زیادی بر روی کمپلکس های باز شیف به عنوان داروهای ضد باکتری، ضد ویروسی و ضد قارچی انجام شده است [۲۲ و ۲۳].

کمپلکس های باز شیف به عنوان کاتالیست های همگن در فرایندهای اکسایش-کاهش [۲۴ و ۲۵] به عنوان شناساگرهای اسید-باز [۲۶]، حسگر در صنایع مختلف شیمیایی [۲۷ و ۲۸] و کاتالیست در اکسایش الفین ها [۳۷-۲۹] کاربرد وسیعی دارند.

کمپلکس های باز شیف باز شدن حلقه های سیکلوآلکن را در دمای پایین کاتالیز می کنند به طوری که می توان وزن مولکولی پلیمر را به دلخواه تعیین کرد و محصول جانبی نیز تولید نمی شود [۳۸].