

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه دامغان
دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی گرایش معدنی

قرار دادن اجزاء VO^{2+} و MoO_2^{2+} بر روی پلی استیرن از طریق اتصال
دهنده ایمیدازولینیومی حاوی گروه آمین و هم چنین قرار دادن جزء
 VO^{2+} بر روی پلی استیرن از طریق لیگاندهای بیس (۲- هیدروکسی آنیل)
استیل استون و بیس (استیل استون) اتیلن دی آمین قرار داده شده بر روی
پلی استیرن و بررسی فعالیت کاتالیزوری آنها در اپوکسایش سیکلواکتن و
اکسایش بنزیل الکل

توسط:

زهرا سادات جدّی

استاد راهنما :

دکتر غلامحسین گریوانی

خرداد ماه ۱۳۸۹



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی
از فعالیت‌های تحصیلی لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی
گرایش شیمی معدنی

قرار دادن اجزاء VO^{2+} و MoO_2^{2+} بر روی پلی استیرن از طریق اتصال
دهنده ایمیدازولینیومی حاوی گروه آمین و هم چنین قرار دادن جزء
 VO^{2+} بر روی پلی استیرن از طریق لیگاندهای بیس (۲- هیدروکسی آنیل)
استیل استون و بیس (استیل استون) اتیلن دی آمین قرار داده شده بر روی
پلی استیرن و بررسی فعالیت کاتالیزوری آنها در اپوکسایش سیکلواکتن و
اکسایش بنزیل الکل

توسط:

زهرا سادات جدی

استاد راهنما :

دکتر غلامحسین گریوانی

خرداد ماه ۱۳۸۹

به نام خدا

قرار دادن اجزاء VO^{2+} و MoO_2^{2+} بر روی پلی استیرین از طریق اتصال دهنده ایمیدازولینیومی حاوی گروه آمین و هم چنین قرار دادن جزء VO^{2+} بر روی پلی استیرین از طریق لیگاندهای بیس (۲- هیدروکسی آنیل) استیل استون و بیس (استیل استون) اتیلن دی آمین قرار داده شده بر روی پلی استیرین و بررسی فعالیت کاتالیزوری آنها در اپوکسایش سیکلواکتن و اکسایش بنزیل الکل

بوسیله‌ی

زهراسادات جدّی

پایان نامه ارائه شده به تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت های لازم برای
اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته‌ی

شیمی معدنی

از دانشگاه دامغان

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

دکتر غلامحسین گریوانی، استادیار دانشکده شیمی (استاد راهنما).....
دکتر عظیم ملک زاده، استادیار دانشکده شیمی (استاد داور).....
دکتر ربابه علیزاده، استادیار دانشکده شیمی (استاد داور).....
دکتر حسین چراغچی، استادیار دانشکده فیزیک (نماینده تحصیلات تکمیلی).....

خرداد ماه ۸۹

تقدیم به مادر عزیزم

که تبسم عاشقانه و گرمای مضورش، تنها دلیل زندگی ام است. کسی که تمام سالهای زندگی را مدیون دستان پر مهر و زحمتکش او هستم. ایشان دنیای گذشت، فداکاری، محبت و ایثار هستند. هیچگاه نتوانستم و نخواهم توانست جبران گوشه ای از فداکاری ها و محبت های این فرشته زمینی را بنمایم.

تقدیم به پدر مهربانم

که در سایه ی بلند و امن او تکیه گاه را فهمیدم. لطف بی کرانش را نثار من نمود و مرا از فوبی هایش سیراب نمود. وجود سبزش بزرگترین سرمایه و دعای خیرش مطمئن ترین پشتوانه ام بود. بی شک بدون یاری ها و حمایت های او پیمودن این راه ممکن نبود.

سپاسگزاری

بارالها

در هر مرحله از زندگی لطف و عنایت خود را بر من ارزانی داشتی، راه را بر من هموار ساخته و هدایتیم نمودی. هر زمان که سختی های زندگی عرصه را بر من تنگ کرد، یاد تو آرام بخش قلبم گشت. اکنون که با عنایت تو برگ دیگری از دفتر زندگی ام ورق می خورد، تو را با تمام وجود سپاس می گویم که هدایتیم کردی و لطفت را شامل عالم سافتی.

از استاد بسیار عزیز و بزرگوارم جناب آقای دکتر غلاممسین گریوانی که به عنوان استاد راهنما، سرپرستی این پروژه را به بهترین شکل ممکن بر عهده داشته و همواره مشوق و راهنمای من بودند و بنده علاوه بر مطالب فراوان علمی، تواضع، مهربانی، صدق، صفا و صمیمیت را از ایشان فرا گرفتم، صمیمانه تشکر و قدردانی می کنم و برای ایشان و خانواده محترمشان آرزوی توفیقات روزافزون همراه با سلامتی و سعادت می نمایم.

از اساتید محترم مدعو آقای دکتر عظیم ملک زاده و خانم دکتر ربابه علیزاده به دلیل زحمت قرائت پایان نامه و حضور در جلسه دفاعیه و محبت های بی دریغ نسبت به این جانب تشکر می نمایم.

از جناب آقای دکتر مسین پراغچی نماینده محترم تمصیلات تکمیلی که در جلسه دفاع بنده حضور داشتند نیز متشکرم.

چکیده

قرار دادن اجزاء VO^{2+} و MoO_2^{2+} بر روی پلی استیرین از طریق اتصال دهنده ایمیدازولینیومی حاوی گروه آمین و هم چنین قرار دادن جزء VO^{2+} بر روی پلی استیرین از طریق لیگاندهای بیس (۲- هیدروکسی آنیل) استیل استون و بیس (استیل استون) اتیلن دی آمین قرار داده شده بر روی پلی استیرین و بررسی فعالیت کاتالیزوری آنها در اپوکسایش سیکلواکتن و اکسایش بنزیل الکل

به وسیله‌ی:

زهراسادات جدّی

در این تحقیق از رزین پلی استیرین کلرومتیله به عنوان بستر برای تثبیت اجزاء VO^{2+} و MoO_2^{2+} استفاده شده است. این اجزاء بر روی پلی استیرین از طریق اتصال دهنده ایمیدازولینیومی حاوی گروه آمین قرار گرفت، بدین صورت که ابتدا پلی استیرین بوسیله ایمیدازول عامل‌دار شده و سپس از طریق واکنش با گروه آلکیل هالید حاوی گروه آمین، آمین دار شد. محصول حاصل با کمپلکس‌های $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ و $\text{VO}(\text{acac})_2$ جهت قرار دادن اجزاء VO^{2+} و MoO_2^{2+} بر روی پلی استیرین واکنش داده شد. علاوه بر این جزء VO^{2+} بر روی پلی استیرین از طریق پلی استیرین عامل‌دار شده با لیگاندهای باز شیف، قرار داده شد. بدین صورت که ابتدا از واکنش لیگاندهای باز شیف بیس (استیل استون) اتیلن دی آمین و بیس (۲- هیدروکسی آنیل) استیل استون با پلی- استایرن کلرومتیله طی واکنش‌های جداگانه، در حلال DMF و در حضور NaI، لیگاندهای باز شیف تثبیت شده پلیمری به دست آمد. این رزین‌های پلی استیرین عامل‌دار شده با $\text{VO}(\text{acac})_2$ واکنش داده شد و کمپلکس‌های باز شیف تثبیت شده پلیمری VO به دست آمد. رزین‌های عامل‌دار شده و هم چنین کاتالیزورها توسط آنالیز عنصری (CHN) و طیف‌های FT-IR شناسایی شدند. مقدار مولیبدن و وانادیم تثبیت شده روی پلیمر بوسیله آنالیز فعالسازی نوترونی (NAA) و آنالیز ICP تعیین شد. فعالیت کاتالیزوری کاتالیزورهای تثبیت شده روی بستر پلیمری بر پایه VO و MoO_2 در اپوکسایش سیکلواکتن و اکسایش بنزیل الکل در حضور اکسنده ترشیو- بوتیل هیدروپروکسید (TBHP) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که این کاتالیزورها انتخاب‌گری و فعالیت خوبی در این واکنش‌ها داد. هم‌چنین قابلیت بازیافت این کاتالیزورهای ناهمگن در اپوکسایش سیکلواکتن و اکسایش بنزیل الکل مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیزورهای p-ImV و p-H₂haacacV قابلیت بازیافت خوبی در اکسایش بنزیل‌الکل نشان دادند. هم‌چنین کاتالیزور p-ImV قابلیت بازیافت خوبی در اپوکسایش سیکلواکتن نشان داد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه.....
۲	۱-۱- معرفی کاتالیزور.....
۲	۱-۱-۱- ریشه لغوی.....
۳	۱-۱-۲- تاریخچه.....
۳	۱-۱-۳- اجزاء مهم کاتالیزور.....
۴	۱-۱-۳-۱- فاز فعال.....
۵	۱-۱-۳-۲- ارتقا دهنده.....
۶	۱-۱-۳-۳- بستر.....
۶	۱-۱-۴- خواص فیزیکی و شیمیایی کاتالیزورها.....
۷	۱-۱-۵- تعریف برخی اصطلاحات در مورد کاتالیزورها.....
۷	۱-۱-۵-۱- انتخابگری (گزینش پذیری).....
۷	۱-۱-۵-۲- طول عمر.....
۸	۱-۱-۵-۳- فعالیت.....
۹	۱-۱-۵-۴- فعالیت ذاتی.....
۹	۱-۱-۶- غیرفعال شدن کاتالیزور.....
۹	۱-۱-۶-۱- کلوخه شدن.....
۱۰	۱-۱-۶-۲- مسموم شدن.....
۱۰	۱-۱-۶-۳- مسدود شدن منافذ.....
۱۱	۱-۱-۷- انواع کاتالیزور.....
۱۱	۱-۱-۷-۱- کاتالیزور همگن.....
۱۲	۱-۱-۷-۲- کاتالیزور ناهمگن.....
۱۴	۱-۱-۷-۳- کاتالیزورهای زیستی (آنزیمی).....
۱۴	۱-۱-۸- انواع کاتالیزورهای جامد ناهمگن.....
۱۵	۱-۱-۸-۱- اکسیدهای فلزی نشانده شده بر بستر جامد.....
۱۵	۱-۱-۸-۲- الک های مولکولی مبادله یون شده.....
۱۶	۱-۱-۸-۳- ترکیبات لایه‌ای.....
۱۷	۱-۱-۸-۴- کاتالیزورهای جامد متفرقه.....

۱۸۵-۸-۱-۱- کاتالیزورهای همگن تثبیت شده بر بستر جامد.....
۱۸۹-۱-۱- مراحل یک واکنش کاتالیز شده ناهمگن.....
۱۹۱۰-۱-۱- جذب سطحی فیزیکی و شیمیایی.....
۲۱۲-۱- انواع بسترهای پلیمری.....
۲۱۱-۲-۱- بسترهای پلیمری جامد.....
۲۱۱-۱-۲-۱- پلی استیرن.....
۲۱۲-۱-۲-۱- شیمی رزین‌ها.....
۲۲۳-۱-۲-۱- طبقه بندی رزین‌ها.....
۲۳۴-۱-۲-۱- مقایسه پلیمرهای پر تخلخل و ریز منفذ.....
۲۴۲-۲-۱- بسترهای پلیمری محلول.....
۲۴۳-۱- مزایا و معایب سیستم‌های همگن و ناهمگن.....
۲۴۱-۳-۱- مزایای سیستم همگن.....
۲۵۲-۳-۱- معایب سیستم همگن.....
۲۶۳-۳-۱- مزایای کاتالیزور ناهمگن در مقایسه با سیستم همگن.....
۲۷۴-۳-۱- معایب سیستم ناهمگن.....
۲۸۴-۱- روش‌های ناهمگن ساختن(تثبیت) کاتالیزورهای همگن.....
۳۰۱-۴-۱- کمپلکس‌های پلیمری شده.....
۳۰۲-۴-۱- اتصال کاتالیزور به جامدات معدنی توسط پیوندهای کووالانسی.....
۳۲۳-۴-۱- اتصال کاتالیزور به جامدات معدنی توسط پیوندهای غیر کووالانسی.....
۳۲۱-۳-۴-۱- روش تعویض یون.....
۳۳۱-۱-۳-۴-۱- مواد تبادل یون شده.....
۳۳۲-۳-۴-۱- کیسوله کردن.....
۳۴۱-۲-۳-۴-۱- سنتز کمپلکس درون ژئولیت.....
۳۴۲-۲-۳-۴-۱- سنتز لیگاند درون ژئولیت.....
۳۵۳-۲-۳-۴-۱- سنتز ژئولیت با استفاده از کمپلکس فلزی به عنوان الگو.....
۳۵۳-۳-۴-۱- روش لیگاند انعطاف پذیر.....
۳۶۴-۳-۴-۱- روش به دام انداختن.....
۳۷۵-۳-۴-۱- درج کردن.....
۳۷۶-۳-۴-۱- روش جذب.....
۳۸۵-۱- کاتالیزورهای انتقال فاز.....
۴۱۶-۱- فرایندهای اکسایش.....
۴۱۱-۶-۱- اکسایش الفین ها توسط کمپلکس‌های ماکروسیکل فلزات واسطه.....
۴۲۲-۶-۱- اکسایش الکل ها توسط کاتالیزور همگن و ناهمگن.....
۴۲۷-۱- اپوکسایش کاتالیزوری الفین ها.....

۴۳	۸-۱- مروری بر سیستم‌های کاتالیزوری تثبیت شده بر روی بستر حاوی کمپلکس‌های وانادیم و مولیبدن در اپوکسایش آلکن‌ها.....
۵۴	فصل دوم: بخش تجربی.....
۵۴	۱-۲- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده.....
۵۴	۱-۱-۲- مواد مورد استفاده.....
۵۴	۲-۱-۲- دستگاه‌های مورد استفاده.....
۵۴	۲-۲- تهیه مواد اولیه و کاتالیزورها.....
۵۴	۱-۲-۲- تهیه کمپلکس بیس(استیل استون) دی اکسو مولیبدن $\text{MoO}_2(\text{acac})_2(\text{VI})$
۵۵	۲-۲-۲- تهیه لیگاندهای باز شیف.....
۵۵	۱-۲-۲-۲- تهیه لیگاند باز شیف بیس(استیل استون) اتیلن دی آمین(acen).....
۵۵	۲-۲-۲-۲- تهیه لیگاند بیس(۲-هیدروکسی آنیل) استیل استون $(\text{H}_2\text{haacac})$
۵۶	۳-۲-۲- عامل دار کردن پلی استیرن.....
۵۶	۱-۳-۲-۲- عامل دار کردن پلی استیرن با ایمیدازول.....
۵۶	۲-۳-۲-۲- تهیه اتصالگر حاوی گروه آمینی NH_2 - آزاد از طریق واکنش پلی استیرن عامل دار شده با ایمیدازول (p-ImNH_2)
۵۷	۴-۲-۲- تهیه پلی استیرن عامل دار شده با لیگاندهای باز شیف.....
۵۷	۱-۴-۲-۲- تثبیت لیگاند بیس(استیل استون) اتیلن دی آمین(acen) بر روی پلی استیرن.....
۵۷	۲-۴-۲-۲- تثبیت لیگاند بیس(۲-هیدروکسی آنیل) استیل استون $(\text{H}_2\text{haacac})$ بر روی پلی استیرن.....
۵۸	۳-۲- تثبیت جزء MoO_2^{2+} بر روی پلی استیرن.....
۵۸	۱-۳-۲- تثبیت جزء MoO_2^{2+} بر روی پلی استیرن از طریق واکنش اتصال گر آمینی حاوی گروه ایمیدازولینیومی.....
۵۸	۴-۲- تثبیت جزء VO^{2+} بر روی پلی استیرن.....
۵۸	۱-۴-۲- تثبیت جزء VO^{2+} بر روی پلی استیرن از طریق واکنش اتصال گر آمینی حاوی گروه ایمیدازولینیومی.....
۵۸	۲-۴-۲- تثبیت جزء VO^{2+} بر روی پلی استیرن از طریق واکنش لیگاند بیس(استیل استون) اتیلن دی آمین تثبیت شده بر روی پلی استیرن (p-acen V)
۵۹	۳-۴-۲- تثبیت جزء VO^{2+} بر روی پلی استیرن از طریق واکنش لیگاند بیس(۲-هیدروکسی آنیل) استیل استون تثبیت شده بر روی پلی استیرن $(\text{p-H}_2\text{haacac V})$
۵۹	۵-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزورهای تثبیت شده حاوی اجزاء MoO_2^{2+} و VO^{2+} در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۶۰	۱-۵-۲- بررسی اثر حلال.....

۶۰ ۲-۵-۲- بررسی اثر اکسنده.....
	۶-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزورهای تثبیت شده حاوی اجزاء VO^{2+} و MoO_2^{2+} در
۶۱ اکسایش بنزیل الکل.....
۶۱ ۲-۶-۱- بررسی اثر حلال.....
۶۱ ۲-۶-۲- بررسی اثر اکسنده.....
۶۳ فصل سوم: بحث و نتیجه گیری.....
۶۳ ۳-۱- کمپلکس بیس(استیل استون) دی اکسو مولیبدن(VI) $MoO_2(acac)_2$
۶۴ ۳-۲- لیگاند باز شیف بیس(استیل استون) اتیلن دی آمین ($acen$).....
۶۵ ۳-۳- لیگاند بیس(۲-هیدروکسی آنیل) استیل استون ($H_2haacac$).....
 ۳-۴- عامل دار کردن پلی استیرن با اتصال دهنده های بیس(استیل استون) اتیلن دی
۶۶ آمین ($p-acen$) و بیس(۲-هیدروکسی آنیل) استیل استون ($p-H_2haacac$).....
۶۷ ۳-۵- عامل دار کردن پلی استیرن با ایمیدازول.....
 ۳-۶- تهیه اتصال گر حاوی گروه آمینی $-NH_2$ آزاد از طریق واکنش پلی استیرن عامل دار شده با
۶۸ ایمیدازول.....
 ۳-۷- قرار دادن کمپلکس $MoO_2(acac)_2$ بر روی پلی استیرن عامل دار شده با ایمیدازول حاوی
۶۹ گروه آمین $-NH_2$ آزاد.....
 ۳-۸- قرار دادن کمپلکس $VO(acac)_2$ بر روی پلی استیرن عامل دار شده با ایمیدازول حاوی گروه
۷۰ آمین $-NH_2$ آزاد.....
 ۳-۹- قرار دادن کمپلکس $VO(acac)_2$ بر روی پلی استیرن عامل دار شده با استفاده از لیگاند
۷۱ بیس(استیل استون) اتیلن دی آمین.....
 ۳-۱۰- قرار دادن کمپلکس $VO(acac)_2$ بر روی پلی استیرن عامل دار شده با استفاده از لیگاند
۷۲ بیس(۲-هیدروکسی آنیل) استیل استون.....
۸۵ ۳-۱۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزورهای $p-Im V$ و $p-Im Mo$ در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۸۵ ۳-۱۱-۱- بررسی اثر حلال.....
۸۵ ۳-۱۱-۲- انتخاب اکسنده.....
 ۳-۱۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزورهای $p-acenV$ و $p-H_2haacacV$ در اپوکسایش
۸۵ سیکلواکتن.....
۸۵ ۳-۱۲-۱- بررسی اثر حلال.....
۸۶ ۳-۱۲-۲- انتخاب اکسنده.....
۸۶ ۳-۱۳- بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۸۶ ۳-۱۴- بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور در اکسایش بنزیل الکل.....
۹۸ فصل چهارم: منابع و مراجع.....

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان و شماره
	جدول ۱-۳: نتایج آنالیز عنصری (CHN) پلیمر عامل‌دار شده با لیگاند بیس (استیل استون) اتیلن دی آمین (p-acen) و بیس (۲-هیدروکسی آنیل) استیل استون (p-H ₂ haacac).....
۶۷	
	جدول ۲-۳: نتایج آنالیز عنصری (CHN) پلیمر عامل‌دار شده با ایمیدازول.....
۶۸	
	جدول ۳-۳: نتایج حاصل از آنالیز ICP برای میزان فلز قرار گرفته بر روی انواع بسترها.....
۷۱	
	جدول ۴-۳: اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور p-Im Mo در حضور TBHP در حلال‌های مختلف.....
۸۷	
	جدول ۵-۳: اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور p-Im Mo در حضور اکسنده H ₂ O ₂ و TBHP در شرایط مختلف.....
۸۷	
	جدول ۶-۳: اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور p-Im V در حضور TBHP در حلال‌های مختلف.....
۸۸	
	جدول ۷-۳: اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور p-Im V در حضور اکسنده‌های مختلف.....
۸۸	
	جدول ۸-۳: اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور p-acen V در حضور TBHP در حلال‌های مختلف.....
۸۹	
	جدول ۹-۳: اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور p-acen V در شرایط مختلف.....
۸۹	
	جدول ۱۰-۳: اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور p-H ₂ haacacV در حضور TBHP در حلال‌های مختلف.....
۹۰	
	جدول ۱۱-۳: اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور p-H ₂ haacac V در حضور H ₂ O ₂ در حلال‌های مختلف.....
۹۰	
	جدول ۱۲-۳: بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور p-Im Mo در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۹۱	
	جدول ۱۳-۳: بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور p-Im V در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۹۱	
	جدول ۱۴-۳: بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور p-acen V در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۹۲	
	جدول ۱۵-۳: بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور p-H ₂ haacacV در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۹۲	
	جدول ۱۶-۳: بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور p-Im Mo در اکسایش بنزیل الکل.....
۹۳	
	جدول ۱۷-۳: بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور p-acen V در اکسایش بنزیل الکل.....
۹۳	
	جدول ۱۸-۳: بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور p-Im V در اکسایش بنزیل الکل.....
۹۴	
	جدول ۱۹-۳: بررسی قابلیت بازیافت کاتالیزور p-H ₂ haacacV در اکسایش بنزیل الکل.....
۹۴	

فهرست شکل ها

صفحه	عنوان
۱۶	شکل ۱-۱: ساختار کمپلکس تیتانیوم- هیدروپروکسو (TS-1) متصل به یک مولکول الکل (حلال).....
۱۷	شکل ۱-۲: ساختار لایه مانند خاک رس اسمکتیت.....
	شکل ۱-۳: انواع تکنیک‌های تثبیت غیر کووالانسی کاتالیزورهای همگن (کمپلکس فلزی) بر روی بستر
	(a) روش الکتروستاتیکی (یونی) (b) روش کوئوردیناسیونی (پیوند هیدروژنی) (c) روش جذبی (d) روش به دام
۳۰	انداختن.....
۳۱	شکل ۱-۴: پیوند زدن یک کمپلکس تیتانیوم روی سطح MCM-41.....
۳۲	شکل ۱-۵: بسته شدن کمپلکس فلزی به دیواره زئولیت.....
۳۲	شکل ۱-۶: دو نوع روش تثبیت کاتالیزور همگن از طریق برهم‌کنش‌های الکتروستاتیکی.....
۳۴	شکل ۱-۷: لیگاندهای سالن محبوس شده در زئولیت.....
	شکل ۱-۸: (a) کبالت فتالوسیانین (b) کمپلکس دی سولفونه منگنز سالن درج شده در فضای بین لایه‌ای
۳۷	هیدروکسیدهای دولایه (LDH).....
۴۴	شکل ۱-۹: سنتز کمپلکس‌های باز شیف دی‌اکسو مولیبدن (VI).....
	شکل ۱-۱۰: تثبیت کمپلکس بر روی خاک رس (a) عامل‌دار کردن خاک رس با (۳- آمینو پروپیل) تری اتوکسی
	سیلان (APTES) (b) اتصال وانادیل (IV) استیل استونات، $VO(acac)_2$ ، بر روی خاک رس عامل‌دار شده با
۴۵	(APTES).....
۴۵	شکل ۱-۱۱: ساختار کمپلکس گوانیدینیوم اسکوارات دی‌هیدرات حاوی مولیبدن.....
۴۶	شکل ۱-۱۲: ساختار کلی کمپلکس‌های اکسو وانادیم (IV).....
۴۶	شکل ۱-۱۳: مکانیسم اکسایش فنول بوسیله کاتالیزور پلیمری تثبیت شده.....
۴۷	شکل ۱-۱۴: پلیمر متصل شده به لیگاند دو دندانه ۲- (۲- هیدروکسی فنیل) بنزایمیدازول.....
۴۷	شکل ۱-۱۵: تشکیل پیوند کووالانسی از طریق نیتروژن ایمین در کمپلکس متصل به پلی استیرن.....
	شکل ۱-۱۶: مکانیسم پیشنهاد شده برای اپوکسایش سیکلو هگزن با TBHP کاتالیز شده توسط
۴۸	$cis-[MoO_2(L)_2]$
۴۹	شکل ۱-۱۷: مکانیسم خود اکسایش سیکلو هگزن.....
۵۰	شکل ۱-۱۸: دو مکانیسم ارائه شده برای اپوکسایش آلکن‌ها توسط H_2O_2
۵۰	شکل ۱-۱۹: مراحل سنتز کاتالیزور پلیمری تثبیت شده مولیبدن کربونیل.....
۵۱	شکل ۱-۲۰: دو روش برای تهیه پلی استیرن آمین دار.....
۵۱	شکل ۱-۲۱: روش تهیه کاتالیزور 2a و 2b.....
۵۲	شکل ۱-۲۲: روش تهیه کاتالیزور MCM-41- $MoO_2(acac)_2$
۶۴	شکل ۱-۳: تهیه لیگاند باز شیف بیس (استیل استون) اتیلن دی آمین (acen).....
۶۵	شکل ۲-۳: دو فرم رزونانسی از مولکول واقعی بیس (استیل استون) اتیلن دی آمین.....
۶۵	شکل ۳-۳: تهیه لیگاند بیس (۲- هیدروکسی آنیل) استیل استون ($H_2haacac$).....

- شکل ۳-۴: روش کلی قرار دادن لیگاند بیس(استیل استون)اتیلن دی آمین بر روی پلی استیرن..... ۶۶
- شکل ۳-۵: روش کلی قرار دادن لیگاند بیس(۲-هیدروکسی آنیل)استیل استون بر روی پلی استیرن..... ۶۶
- شکل ۳-۶: روش تهیه پلیمر عامل دار شده با ایمیدازول..... ۶۷
- شکل ۳-۷: روش تهیه پلیمر عامل دار شده با ایمیدازول حاوی اتصال گر آمینی -NH_2 آزاد..... ۶۸
- شکل ۳-۸: واکنش کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ با پلی استیرن عامل دار شده توسط ایمیدازول حاوی گروه آمین -NH_2 آزاد..... ۶۹
- شکل ۳-۹: واکنش کمپلکس $\text{VO}(\text{acac})_2$ با پلی استیرن عامل دار شده توسط ایمیدازول حاوی گروه آمین -NH_2 آزاد..... ۷۰
- شکل ۳-۱۰: اتصال کمپلکس $\text{VO}(\text{acac})_2$ روی پلیمر از طریق لیگاند بیس(استیل استون) اتیلن دی آمین..... ۷۱
- شکل ۳-۱۱: اتصال کمپلکس $\text{VO}(\text{acac})_2$ روی پلیمر از طریق لیگاند بیس(۲-هیدروکسی آنیل) استیل استون..... ۷۲
- شکل ۳-۱۲: طیف FT-IR کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ۷۳
- شکل ۳-۱۳: طیف FT-IR لیگاند بیس(استیل استون)اتیلن دی آمین(acen)..... ۷۴
- شکل ۳-۱۴: طیف FT-IR لیگاند بیس(۲-هیدروکسی آنیل)استیل استون(H_2haacac)..... ۷۵
- شکل ۳-۱۵: طیف FT-IR پلی استیرن کلرومتیله..... ۷۶
- شکل ۳-۱۶: طیف FT-IR پلیمر عامل دار شده با لیگاند بیس(استیل استون)اتیلن دی آمین (p-acen)..... ۷۷
- شکل ۳-۱۷: طیف FT-IR پلیمر عامل دار شده با لیگاند بیس(۲-هیدروکسی آنیل)استیل استون($\text{p-H}_2\text{haacac}$)... ۷۸
- شکل ۳-۱۸: طیف FT-IR کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ تثبیت شده بر روی پلی استیرن عامل دار شده با ایمیدازول حاوی گروه آمین -NH_2 آزاد (c)..... ۷۹
- شکل ۳-۱۹: طیف FT-IR پلیمر عامل دار شده با ایمیدازول حاوی گروه -NH_2 آمین آزاد (b)..... ۸۰
- شکل ۳-۲۰: طیف FT-IR کمپلکس $\text{VO}(\text{acac})_2$ ۸۱
- شکل ۳-۲۱: طیف FT-IR کمپلکس $\text{VO}(\text{acac})_2$ تثبیت شده بر روی پلی استیرن عامل دار شده با ایمیدازول حاوی گروه آمین -NH_2 آزاد (d)..... ۸۲
- شکل ۳-۲۲: طیف FT-IR کمپلکس تثبیت شده پلیمری اکسو وانادیم (IV) با لیگاند بیس(استیل استون)اتیلن دی آمین(p-acenV)..... ۸۳
- شکل ۳-۲۳: طیف FT-IR کمپلکس تثبیت شده پلیمری اکسووانادیم (VI) با لیگاند بیس(۲-هیدروکسی آنیل)استیل استون (p-H₂haacac V)..... ۸۴

فصل اول

مقدمه

فصل اول: مقدمه

۱-۱- معرفی کاتالیزور

کاتالیزور ماده‌ای است که سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهد. کاتالیزور در ابتدا با مواد اولیه تشکیل پیوند می‌دهد و آنها را به محصول تبدیل می‌کند. سپس محصول از سطح کاتالیزور جدا می‌شود و مواد واکنش نکرده برای ادامه واکنش روی سطح کاتالیزور باقی می‌مانند. در حقیقت، می‌توان واکنش‌های کاتالیزوری را به صورت یک چرخه بسته در نظر گرفت که در ابتدا کاتالیزور وارد واکنش می‌شود سپس در انتهای چرخه به شکل اولیه خود بازیابی می‌شود. اساساً کاتالیزور به عنوان یک ترکیب شیمیایی در نظر گرفته می‌شود که قادر به اعمال اثر تسریع‌کنندگی و اثر جهت‌دهندگی بر پیشرفت واکنشی باشد که از نظر ترمودینامیکی امکان‌پذیر است، علاوه بر این باید بدون تغییر در پایان واکنش باقی بماند. گرچه کاتالیزور بر سرعت واکنش اثر می‌گذارد، اما نمی‌تواند موقعیت تعادل را در یک واکنش برگشت‌پذیر تغییر دهد. به طور نظری، کاتالیزور را می‌توان بدون آنکه دستخوش تغییر شیمیایی شود در پایان واکنش به دست آورد، هرچند ممکن است از لحاظ فیزیکی تغییر کرده باشد.

۱-۱-۱- ریشه لغوی

کاتالیزور از دو صفت کاتا و لیزور تشکیل شده است. در زبان یونانی «کاتا» به معنای پایین، افتادن، یا پائین افتادن است و «لیزور» به معنی قطعه قطعه کردن می‌باشد. در برخی زبان‌ها کاتالیزور را به معنی گرد هم آوردن اجسام دور از هم معرفی کرده‌اند.

۱-۱-۲- تاریخچه

اولین گزارش استفاده از کاتالیزور، مربوط به کریشهف^۱ می‌باشد که با استفاده از یک اسید به عنوان کاتالیزور توانست نشاسته را به قند، هیدرولیز کند. بعدها دیوی^۲ توانست واکنش اکسایش هیدروژن را با اکسیژن در حضور کاتالیزور پلاتین انجام دهد که این واکنش یک واکنش گرما-گیر است و در نتیجه هنگام انجام واکنش جرقه تولید می‌شد. اولین کار در توضیح این‌که چرا یک واکنش کاتالیزوری انجام می‌گیرد و کاتالیزور چه نقشی دارد، توسط فارادی^۳ انجام شد. بیشترین بهره‌برداری از کاتالیزور در جنگ جهانی بود [۱-۲].

بزرگ‌ترین انقلاب تکنولوژی در زمینه کاتالیزور مربوط به نیمه دوم قرن ۲۰ یعنی بین سالهای ۱۹۶۰ - ۱۹۵۰ می‌باشد، دهه‌ای که در آن با تولید کاتالیزورهای زیگلر-ناتا^۴، ترکیبات بسیار مهم و استراتژیک ساخته شد [۳].

۱-۱-۳- اجزاء مهم کاتالیزور

کاتالیزورها می‌توانند به صورت اکسیدها، نیتrideها، اسیدها و نمک‌ها به کار بروند. تهیه و آماده-سازی کاتالیزورها ترکیبی از علم و هنر است اما اساس آن بر مبنای آزمایش می‌باشد. کاتالیزور-ها بر حسب نوع فرآیندی که در آنها مورد استفاده قرار می‌گیرند به شکل‌ها و اندازه‌های متفاوتی (میکروسکوپی^۵، مزوسکوپی^۶ و ماکروسکوپی^۷) ساخته می‌شوند.

کاتالیزورهای صنعتی به ندرت از یک ترکیب درست شده‌اند، اما معمولاً از دو جزء و یا بیشتر و به ندرت از اجزای بسیار زیاد تشکیل می‌شوند. در هر کاتالیزور مورد استفاده در صنایع

¹ Krichhof

² Davy

³ Faraday

⁴ Ziegler Natta

⁵ Microscopy

⁶ Mesoscopy

⁷ Macroscopy

مختلف، علاوه بر فاز فعال، ترکیبات دیگری به منظور تغییر در خصوصیات کاتالیزور از قبیل فعالیت، گزینش پذیری^۱، پایداری و غیره استفاده می شود. کاتالیزورهای جامد از سه جزء اصلی تشکیل شده اند:

فاز فعال^۲

ارتقا دهنده^۳

بستر^۴

مثلاً در کاتالیزور $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ، که کاتالیزور سنتز متانول از گاز سنتز می باشد، CuO جزء فعال کاتالیزور، ZnO ارتقا دهنده و Al_2O_3 بستر کاتالیزور می باشد.

۱-۱-۳-۱- فاز فعال

انتخاب فاز فلز، در تهیه کاتالیزور مورد نظر، نقش بسیار مهمی در فعالیت کاتالیزور دارد. فلز باید طوری انتخاب شود که واکنش های مورد نظر را به طور کامل انجام داده و قادر به انجام واکنش های ناخواسته نباشد. فاکتورهای مهم در انتخاب فاز فعال عبارت اند از:

- فعالیت
- گزینش پذیری
- پایداری حرارتی و مکانیکی
- قابلیت بازیابی
- قیمت
- اندازه و شکل ذرات

¹ Selectivity
² Active Phase
³ Promoter
⁴ Support

۱-۱-۳-۲- ارتقادهنده

ارتقادهنده به موادی گفته می‌شود که به مقدار خیلی کم به کاتالیزور افزوده می‌گردد، تا فعالیت بهتر، گزینش‌پذیری یا پایداری بیشتری را در آن ایجاد کند. این ترکیبات به دو صورت فلزی و اکسیدی در ساختار کاتالیزور می‌توانند وجود داشته باشند. مکانیسم عمل ارتقادهنده‌ها به این صورت است که این ترکیبات با ایجاد نقص‌ها یا بی‌نظمی‌های شبکه در سطح کاتالیزور که باعث ناهمواری‌های سطحی (پله‌ها) می‌شود، نقش عمده‌ای در کنترل فعالیت و گزینش-پذیری کاتالیزور دارند.

اغلب ارتقادهنده‌ها را می‌توان به ارتقادهنده‌های الیاف (برای جلوگیری از جمع شدن و انباشتگی بلورهای فاز فعال کاتالیزور) و ارتقادهنده‌های ساختاری (با اثرات شیمیایی و الکترونی بر روی ساختار کاتالیزور) تقسیم بندی نمود. یک ارتقادهنده الیافی (پایدار کننده) اثرات فیزیکی دارد، مثل آلومینا که در کاتالیزورهای آهن برای سنتز آمونیاک و در کاتالیزور نیکل برای تبدیل^۱ هیدروکربن و دی‌اکسیدکربن به هیدروژن و مونوکسیدکربن به کار می‌رود. اما یک ارتقادهنده ساختاری (الکترونی) در فاز فعال حل شده و خاصیت الکترونی آن را تغییر می‌دهد و اثرات شیمیایی به سیستم تحمیل می‌نماید، این نقش را پتاسیم‌اکسید در کاتالیزور سنتز آمونیاک به عهده دارد. ارتقادهنده به منظور کمک به بستر یا جزء فعال اضافه می‌شود. کنترل پایداری در بسترهای اکسیدی توسط ارتقادهنده‌ها، نمونه‌ای از فعالیت‌های آنها می‌باشد. در بسیاری از موارد ارتقادهنده به بستر اضافه می‌شود تا از فعالیت‌های نامطلوب نظیر مسموم شدن و تشکیل کک جلوگیری جلوگیری کند. بنابراین یکی از اثرات مربوط به استفاده از رنیم در کاتالیزور پلاتین/آلومینا برای تبدیل هیدروکربن نفت و دی‌اکسیدکربن به هیدروژن و مونوکسیدکربن، حفاظت از پلاتین در برابر خسارات ناشی از رسوب کربن است. به طور کلی هر

^۱ Reforming

نوع افزودنی که عمل کاتالیزور را تقویت کند و یا از آن جلوگیری کند به عنوان ارتقادهنده شناخته می‌شود [۴].

۱-۱-۳-۳- بستر

اصطلاح بستر به موادی اطلاق می‌شود که قسمت بدنه کاتالیزور را تشکیل می‌دهند و جزء فعال کاتالیزور و ارتقادهنده‌ها روی آن قرار می‌گیرند. بستر کاتالیزور در اغلب موارد اصلاً فعالیت کاتالیزوری ندارد. اولین خاصیتی که یک بستر کاتالیزور باید داشته باشد، خنثی بودن آن از نظر شیمیایی است [۵].

بستر کاتالیزور باعث توزیع و پخش شدن کاتالیزورهای گران قیمت مانند پلاتین می‌گردد. در اصل بستر برای بهینه کردن بافت لازم کاتالیزور یا برای تقویت تشکیل یک فاز فعال ویژه انتخاب می‌گردد [۶]. بستر به کاتالیزور مقاومت مکانیکی و حرارتی لازم را می‌دهد [۷] و حرارت را به طور یکنواخت در آن توزیع می‌نماید و آن را در مقابل خرد شدن و کلوخه شدن محافظت می‌کند [۸]، اما در بعضی موارد واکنش جانبی با خود بستر اتفاق می‌افتد. برای این که بتوان کاتالیزورهای ناهمگن را در مقیاس صنعتی به کار برد باید کاتالیزور در شرایط واکنش، فعالیت و گزینش‌پذیری بالایی داشته باشد [۹]. به این منظور در بیشتر فرآیندهای کاتالیزوری برای رسیدن به کاتالیزوری با مساحت سطح ویژه بالا و حداکثر فعالیت ویژه، فاز فعال فلزی بر روی بستر پراکنده می‌شود [۱۰]. تیتانیوم‌اکسید و فریک‌اکسید از بسترهای فعال و هیدروکسید-منیزیم، آلومینیوم‌اکسید، سیلیکا، فیبرهای کربن‌فعال و زئولیت (مواد معدنی حاوی سیلیکات) از بسترهای خنثی هستند که در ساخت نانوذرات طلا استفاده می‌شوند [۱۱].