



دانشگاه الزهراء (س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی معدنی

عنوان :

سنتز و شناسائی کمپلکسهای شیف باز نامتقارن و بررسی اثر

کاتالیزوری آن

استاد راهنما :

خانم دکتر مریم لشنی زادگان

دانشجو:

زینب دژپرور درخشان

مهر ماه سال 1388

دانشگاه الزهراء(س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی معدنی

عنوان :

سنتز و شناسائی کمپلکسهای شیف باز نامتقارن و بررسی اثر  
کاتالیزوری آن

استاد راهنما :

خانم دکتر مریم لشنی زادگان

استاد مشاور :

آقای دکتر سعید رعیتی

دانشجو:

زینب دژپرور درخشان

مهر ماه سال 1388

## چکیده :

لیگاند های باز شیف  $H_2L$  و  $H_2L'$  به ترتیب از واکنش تراکمی 2، 1-دی آمینو بنزن و 4-متیل دی آمینو بنزن با پیرو ل کربالدهید با نسبت مولی 1 به 2 تهیه شد . سپس کمپلکس های مس (II) و نیکل (II) از واکنش مستقیم لیگاند های  $H_2L$  و  $H_2L'$  با نمک های مس (II) و نیکل (II) با نسبت مولی 1 به 1 سنتز شدند .

لیگاند ها و کمپلکس ها یشان به وسیله روش های FTIR ، UV-Vis ،  $^1H$ NMR شناسایی شدند .

در سال های اخیر مطالعه واکنش های اکسایش کاتالیز شده به وسیله کمپلکس های فلز های واسطه مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته است . تثبیت کمپلکس های باز شیف فلز واسطه در زئولیت NaY روشی مناسب برای تهیه کمپلکس های ناهمگن می باشد .

در این پروژه کاتالیز گر هیبرید CuLY از زئولیت NaY و لیگاند  $H_2L$  تهیه شد و سپس به وسیله روش های FTIR ، UV-VIS ،  $^1H$ NMR ، پراش پودری اشعه X (XRD) ، جذب اتمی و تجزیه عنصری شناسایی شد. نتایج XRD کمپلکس CuLY آشکار میکند که با تثبیت کمپلکس، یکپارچگی ساختار زئولیت مادر در ماده هیبرید بدون تغییر مانده است .

این کاتالیز گر ناهمگن برای اکسایش سیکلو هگزن و سیکلو اکتن در حضور اکسید کننده های  $H_2O_2$  و TBHP به کار برده شد . نتایج به دست آمده گزینش پذیری محصول و فعالیت کاتالیز گری افزایش یافته ای را با تثبیت کمپلکس باز شیف مس (II) در زئولیت NaY نشان داد.

صفحه	عنوان
	<b>1- فصل اول: مقدمه</b>
۱	1-1 مقدمه
۱	2-1 معرفی زئولیت ها :
۴	3-1 روش های سنتز زئولیت ها :
۴	1-3-1 روش هیدرو ترمال:
۵	2-3-1 روش الگو سازی:
۵	4-1 شناسایی زئولیت ها :
۶	5-1 کاربرد زئولیت ها :
۷	1-5-1 به عنوان عوامل آب گیرنده:
۷	2-5-1 به عنوان تعویض کننده های یونی:
۷	3-5-1 زئولیت ها به عنوان جاذب سطح:
۱۱	4-5-1 زئولیت ها به عنوان کاتالیزگر:
۱۳	6-1 تثبیت کمپلکس های فلزی در نانو حفره زئولیت ها :
۱۴	7-1 روش های تهیه کمپلکس های تثبیت شده در زئولیت :
۱۵	8-1 کاربرد کمپلکس های تثبیت شده در زئولیت :
۱۶	9-1 کاربرد های کمپلکس باز شیف مس ( II ) :
۱۸	10-1 تفاوت های کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن :
۱۹	11-1 مروری بر مهم ترین کاتالیزگرهای مورد استفاده از سال 1985 تا کنون :
۲۰	12-1 هدف از انجام پروژه :
	<b>2 - فصل دوم: بخش تجربی</b>
۲۱	1-2 دستگاه ها
۲۲	2-2 مواد شیمیایی
۲۳	3-2 کمپلکسهای فلزی شیف باز منقارن مشتق شده از 1،2 پیروول کربالدئید

	و فنیلن دی آمین
۲۳	1-3-2 سنتز لیگاند $H_2L$
۲۴	2-3-2 سنتز کمپلکس $Cu L$
۲۵	3-3-2 سنتز کمپلکس $Ni L$ :
۲۶	4-2 سنتز کمپلکس های فلزی شیف باز نامتقارن مشتق شده از 1،2 پیرویل کربالدئید و 4-متیل فنیلن دی آمین
۲۶	1-4-2 سنتز لیگاند $H_2L'$
۲۷	2-4-2 سنتز کمپلکس $CuL'$
۲۸	3-4-2 سنتز لیگاند $NiL'$
۲۹	5-2 تثبیت کمپلکس $Cu L$ در زئولیت $Y$ و تهیه $CuLY$ به عنوان کاتالیزگر ناهمگن :
۲۹	1-5-2 تهیه $Cu-Y$ :
۳۰	2-5-2 تهیه $Cu LY$ :
۳۱	6-2 آزمایش های کاتالیزگری کاتالیزگر ناهمگن $CuLY$ :
۳۱	1-6-2 بررسی اثر زمان
۳۱	2-6-2 بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۳۳	3-6-2 بررسی اثر نسبت اکسنده به واکنشگر
۳۵	4-6-2 بررسی اثر اکسیدان
۳۵	5-6-2 بررسی اثر واکنشگر
۳۶	6-6-2 بررسی اثر حلال
۳۷	7-6-2 بررسی افزودن ایمیدازول
۳۸	7-2 آزمایش های کاتالیزگری کاتالیزگرهای همگن
	<b>3 - فصل سوم : بحث و نتیجه گیری</b>
۴۰	1-3 مسیر های سنتز لیگاندها و کمپلکس ها
۴۱	2-3 شناسایی لیگاندهای چهار رندانه ای متقارن و نامتقارن
۴۳	3-3 شناسایی کمپلکس های شیف باز
۴۷	4-3 تثبیت کمپلکس $CuL$ در زئولیت $Y$ و تهیه کاتالیزگر $CuLY$

- ۵۳ 5-3 بررسی ویژگی های کاتالیزگری کمپلکس های شیف باز مس و نیکل به عنوان کاتالیز گر همگن و کمپلکس شیف باز مس تثبیت شده روی زئولیت Y به عنوان کاتالیز گر نا همگن
- ۵۴ 1-5-3 بررسی اثر زمان بر کاتالیز گر CuLY
- ۵۶ 2-5-3 بررسی اثر میزان کاتالیز گر در واکنش اکسایش سیکلو هگزن با کاتالیز گر CuLY :
- ۵۸ 3-5-3 بررسی اثر نسبت اکسنده به واکنشگر در واکنش اکسایش سیکلو هگزن با CuLY
- ۶۰ 4-5-3 بررسی اثر حلال در واکنش اکسایش سیکلو هگزن با کاتالیز گر CuLY
- ۶۲ 5-5-3 اثر واکنشگر روی واکنش اکسایش در حضور کاتالیز گر CuLY
- ۶۲ 1-5-5-3 در حضور اکسید کننده آب اکسیژنه
- ۶۴ 2-5-5-3 در حضور اکسید کننده ترشیو بوتیل هیدروپیر اکسید (TBPH)
- ۶۵ 6-5-3 بررسی اثر اکسیدان روی واکنش اکسایش سیکلو هگزن و سیکلو اکتن در حضور کاتالیز گر CuLY
- ۶۹ 7-5-3 بررسی افزودن ایمیدازول در واکنش اکسایش سیکلو هگزن در حضور کاتالیز گر CuLY
- ۷۰ 8-5-3 اثر نوع کاتالیز گر در اکسایش سیکلو هگزن در حضور اکسید کننده آب اکسیژنه
- ۷۲ 3-6 بررسی مکانسیم واکنش های انجام شده در مجاورت کاتالیز گر بر پایه CuLY
- ۷۵ 3-7 مقایسه پژوهش های انجام شده روی کاتالیز گرهای تثبیت شده در زئولیت Y
- ۷۷ 3-8 خلاصه و نتیجه گیری

۷۹

۱۰۰

پیوست

مراجع

بچوں اور

مقامہ



## 1-1 مقدمه

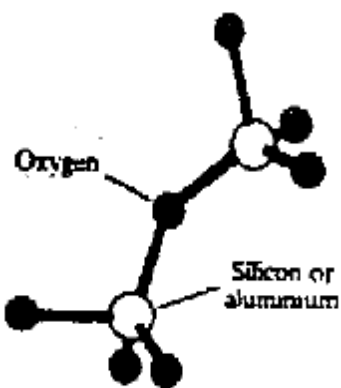
زئولیت ها دسته ای از پلیمر های معدنی هستند که با اتم های  $Al$  ,  $Si$  و  $O$  شبکه های وسیعی تشکیل داده اند و در ساختار خود حفره ها و کانال های زیادی دارند. اندازه این حفره ها و کانال ها بسته به نوع زئولیت متفاوت می باشد، بنابراین زئولیت ها با داشتن چنین خصوصیتی کاربردهای مختلفی از جمله خصلت کاتالیزگری و نیز جذب مواد گوناگون در حالت گازی و مایع دارند.

### 2-1 معرفی زئولیت ها :

زئولیت ها پلیمر های معدنی بلوری و بزرگترین گروه مواد نانو حفره ای با خصوصیات زیر می باشند:

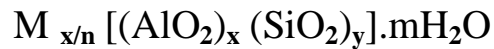
1- این پلیمر های معدنی بلوری ساختار سه بعدی منظمی از چهار وجهی های  $SiO_4$  و  $AlO_4$  دارند که با اکسیژن در وسط به هم وصل شده اند و شبکه های بزرگی را با بار منفی و مکان های اسید لوئیس و پرونشند ایجاد می کنند.

این بارهای منفی به وسیله کاتیون های قلیایی و قلیایی خاکی چهارچوب جبران می شوند . شکل (1-1) واحد سازنده زئولیت را نشان می دهد.



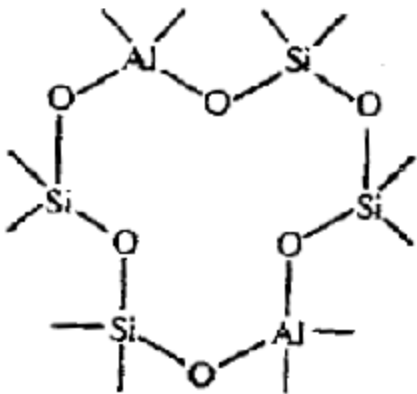
شکل (1-1): واحد سازنده زئولیت

فرمول کلی ژئولیت ها به صورت زیر می باشد:

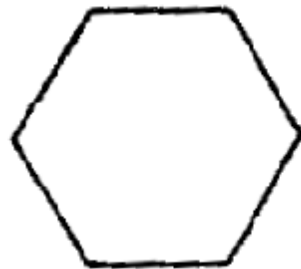


در این فرمول  $x, y, n$  و  $m$  اعداد ثابتی می باشند و  $M$  کاتیون جبران کننده بار منفی چهار چوب ژئولیت می باشد.

با توجه به نحوه اتصال و تعداد اتم های  $Si$  و  $Al$  در واحد سازنده اولیه حلقه هایی تشکیل می شود مثلاً" از 4 اتم  $Si$  و دو اتم  $Al$  حلقه 6 تایی تشکیل می شود. این حلقه ها توسط بقیه اکسیژن ها در اطراف به هم وصل می شوند و در نهایت شبیه توپ می شوند [1] (شکل های (2-1) و (3-1)).



(الف)

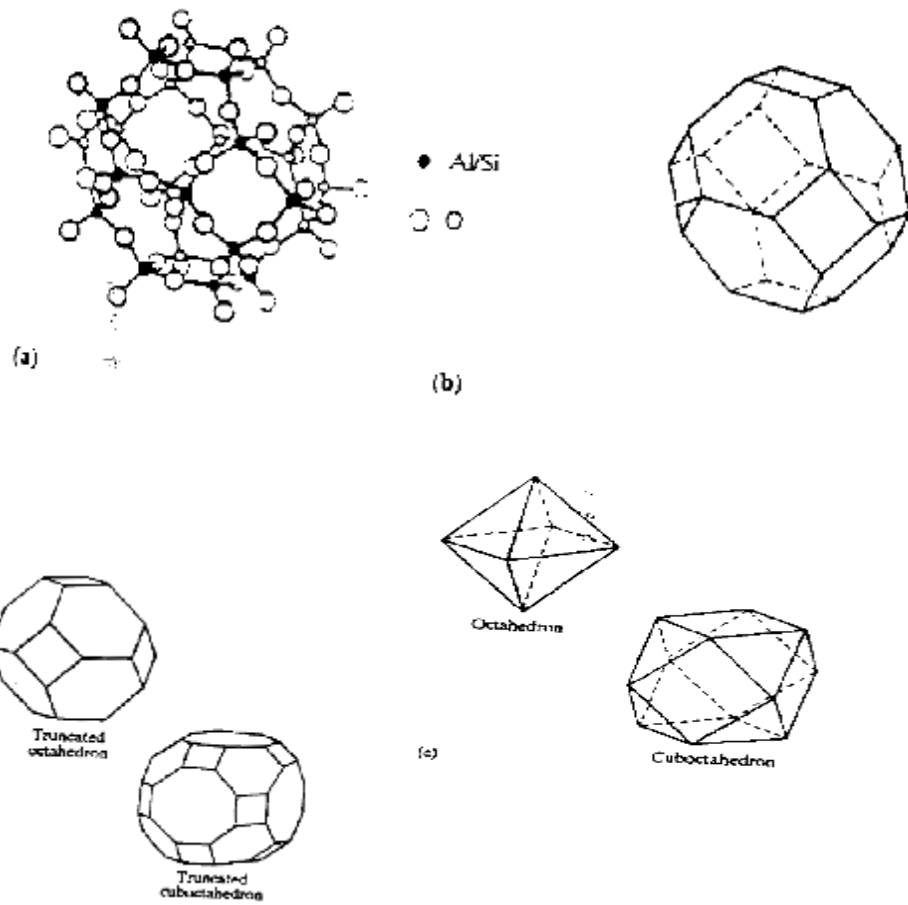


(ب)

شکل (2-1): (الف) حلقه 6 تایی شامل 2 اتم  $Al$  و 4 اتم  $Si$

(ب) ساختار فشرده الف

2- دارای حفره ها و کانال هایی هستند که آب و نمک ها و مولکول های دیگر از جمله کاتیون ها را می توانند در خود جای دهند. از آنجائیکه طریقه وصل شدن واحد های سازنده ثانویه به شرایط سنتز، دما، فشار و نسبت  $Si/Al$  وابسته می باشد، شکل و اندازه این حفره ها و کانال ها متفاوت خواهد بود شکل (3-1).



شکل (3-1) a) واحد سودالیت با نشان دادن موقعیت

b) تشکیل واحد سودالیت با اتصال 4 وجهی ها به 8 وجهی ها

c) انواع واحد های سازنده ثانویه

سنتز ژئولیت ها اولین بار در سال 1940 توسط بارر<sup>1</sup> انجام شد و تاکنون حدود 85 نوع ساختار برای ژئولیت ها شناخته شده است [2].

در زئولیت ها عنصر Si عنصری اصلی می باشد که می تواند با Al جایگزین شود. نسبت Al/Si از یک تا بی نهایت تغییر می کند که با قانون لاونستین<sup>1</sup>

بیان می شود. با توجه به این قانون می توان زئولیت هایی تهیه کرد که:

( a ) شبکه آنها بدون Al باشد [ 3 ] . یعنی:  $Si / Al \gg 1$

( b ) دارای نسبت Si/Al پائین یا متوسط یعنی:  $Si / Al < 5$

( c ) دارای نسبت Si / Al بالا یعنی:  $Si / Al > 5$

در صورتی که نسبت Si / Al خیلی بالا باشد یعنی:  $( Si / Al \rightarrow \infty )$  (زئوسیل<sup>2</sup> و یا پروسیل<sup>3</sup> نامیده می شوند.

زئولیت دارای سیلیس بالا با استفاده از تترا آلکیل آمونیم هیدروکسید مانند تترا پروپیل آمونیم هیدروکسید ساخته شده است [ 4 ] . همچنین ZSM-5 با نسبت  $Si / Al > 10$  و سیلیکات 1 با نسبت  $Si / Al \rightarrow \infty$  نیز ساخته شده اند [ 5 ] . در زئولیت نوع Y نسبت Si به Al برابر 1/5 به 3 ، در زئولیت نوع X نسبت Si به Al برابر 1 به 1/5 و در زئولیت نوع A نسبت Si به Al برابر 1 به 1 می باشد.

### 3-1 روش های سنتز زئولیت ها:

#### 1-3-1 روش هیدرو ترمال

زئولیت ها از محلول هایی شامل سدیم سیلیکات و آلومینات تهیه می شوند.  $[Al(OH)_4]^-$  در فشار بالا به وسیله استفاده از هیدروکسید فلزقلیائی و یا باز آلی به دست می آید که کاتیون باز همان M در فرمول زئولیت است. زئولیت تحت شرایط هیدرو ترمال و بهینه کردن دما ، فشار و زمان به دست می آید.

1) Lowenstein

2) zeosil

3) Porosil

البته نسبت  $Si/Al$  و فلزی که وسط قرار می گیرد نیز در سنتز زئولیت مورد توجه می باشد [6].

### 1-3-2 روش الگوسازی:

تشکیل زئولیت های تهیه شده دارای سیلسیم غنی به وسیله استفاده از الگو هایی نظیر کاتیون های آمونیوم چهار تایی بزرگ به جای  $Na^+$  آسان شده است. به عنوان مثال کاتیون آمونیوم تترا متیل  $[(CH_3)_4N]^+$  در سنتز ZK-4 به کار برده می شود. چهار چوب آلومینوسیلیکات، اطراف این کاتیون بزرگ متراکم می شود و سپس ترکیبات آلی وسط با تخریب شیمیایی یا گرمایی بر طرف می شوند و به این ترتیب می توان به اندازه حفره مورد نظر رسید [7و6].

ZSM-5 نیز با استفاده از آمونیوم تترا n پروپیل به همین روش به دست آمده است. تهیه زئولیت های با سیلسیم غنی نظیر زئولیت Y می تواند با تنوع ترکیب مواد آغازی انجام شود و همچنین می تواند با برداشتن بعدی آلومینیم از چهارچوب آلومینوسیلیکات با به کار گیری روش شیمیایی انجام شود [8]. چندین روش متفاوت برای برداشتن Al وجود دارد: یک روش استخراج آلومینیم با اسید معدنی و دیگری استخراج آلومینیم با عوامل کمپلکس دهنده می باشد.

### 1-4 شناسائی زئولیت ها:

برای شناسائی زئولیت ها از طیف های FT-IR و XRD استفاده می شود.

در طیف FT-IR زئولیت دو ناحیه مورد بررسی قرار می گیرد:

#### ناحیه اول: مربوط به کشش O-H

-نوار نزدیک به  $3740\text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های سیلانول انتهایی با قدرت اسیدی متوسط می باشد.

- نوارهای در گستره  $3520 - 3630 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه های OH پل با قدرت اسیدی قوی می باشند که پیوند هیدروژنی می دهند.

**ناحیه دوم : ناحیه مربوط به ارتعاشات اتم های شبکه**

1- ارتعاشات درونی  $\text{AlO}_4$  و  $\text{SiO}_4$  چهاروجهی:

کششی نامتقارن  $950 - 1250 \text{ cm}^{-1}$

کششی متقارن  $650 - 720 \text{ cm}^{-1}$

خمشی  $\text{O-Si-O}$  و  $\text{Si-O-Si}$   $420 - 500 \text{ cm}^{-1}$

2- ارتعاشات بیرونی چهار چوب زئولیت:

کششی نامتقارن  $1050 - 1150 \text{ cm}^{-1}$

کششی متقارن  $750 - 820 \text{ cm}^{-1}$

زنجیره دو تایی  $500 - 650 \text{ cm}^{-1}$

حفره های باز  $300 - 420 \text{ cm}^{-1}$

اکسیژن داخل حفره  $200 - 300 \text{ cm}^{-1}$

با افزایش مقدار Al بعضی از نوارها به سمت فرکانس کمتر می روند که برای تعیین

اتم های Al چهارچوب می توان از آن استفاده کرد.

در فرکانس های پایینتر گستره  $10 - 400 \text{ cm}^{-1}$  ارتعاشات چهارچوب مشاهده

می شود.

**1-5 کاربرد زئولیت ها:**

1- به عنوان عوامل آب گیرنده

2- به عنوان تعویض کننده های یونی

3- به عنوان جاذب های سطحی

4- به عنوان کاتالیزگر

### 1-5-1 به عنوان عوامل آب گیرنده:

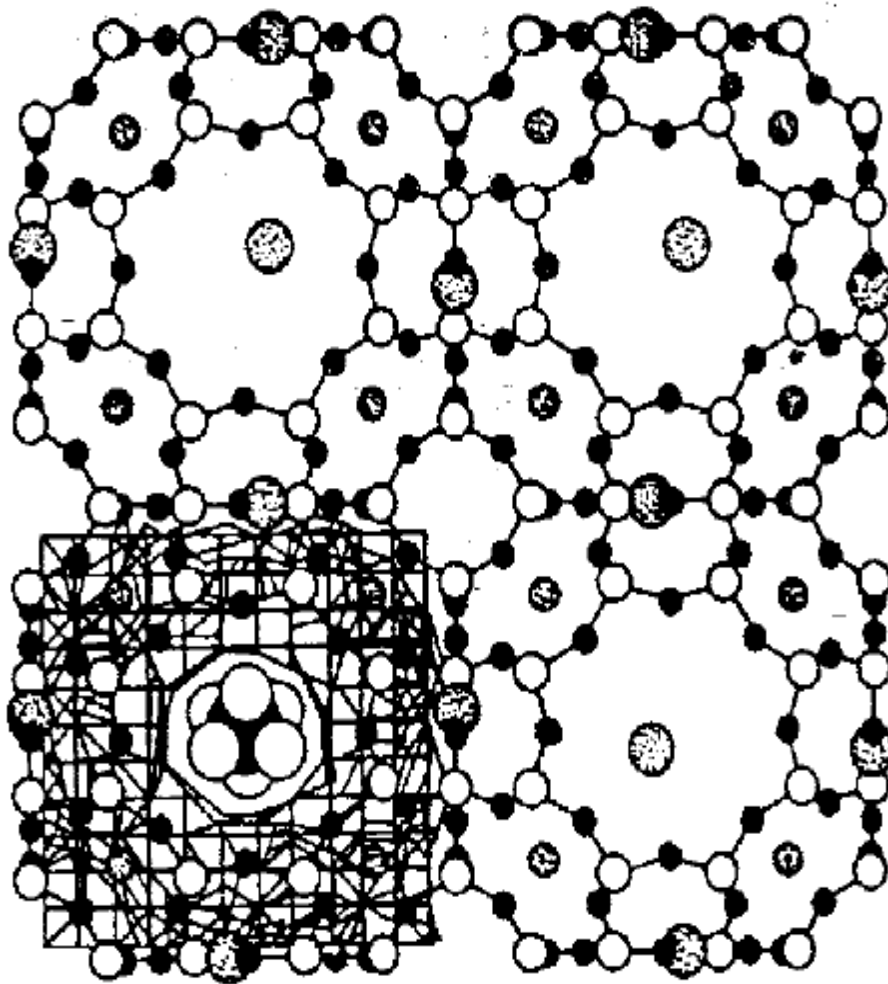
زئولیت های بلوری معمولی شامل مولکول های آبی هستند که به کاتیون های قابل تعویض کورئوردینه می شوند. این ساختارها می توانند با حرارت در حلال دهیدراته شوند. در این حالت کاتیون ها جاذب آب خواهند بود و در نتیجه زئولیت های دهیدراته برای برگشت به موقعیت دهیدراته خود جاذب های آب بسیار خوبی خواهند بود [1].

### 1-5-2 به عنوان تعویض کننده های یونی:

چهار چوب زئولیت سخت می باشد اما کاتیون ها بخش کاملی از این چهارچوب نیستند و اغلب این کاتیون ها تعویض پذیر نامیده می شوند زیرا تحرک نسبتاً خوبی دارند و به آسانی با کاتیون های دیگر جایگزین می شوند. بنابراین برای از بین بردن سختی آب و تعویض یون های کلسیم با سدیم می توان از زئولیت استفاده کرد.

### 1-5-3 زئولیت ها به عنوان جاذب سطح:

حضور و موقعیت کاتیون ها در زئولیت به چند دلیل مهم می باشد. بخش عبوری از حلقه ها و کانال ها در ساختارها با تغییر اندازه یا بار (و در نتیجه تعداد) کاتیون ها می تواند اصلاح شود. و این روی اندازه مولکول هایی تاثیر می گذارد که می توانند جذب سطحی شوند. علاوه بر این، تغییر در اشغال کاتیون ها، توزیع بار درون حفره ها و در نتیجه روش جذب سطحی و فعالیت کاتالیزگری را تغییر می دهد. به همین دلایل تعیین موقعیت های کاتیون ها در درون چهارچوب مهم و موضوع مورد تحقیق در سال های اخیر می باشد. کاتیون های جبران کننده بار در زئولیت می توانند بیشتر از یک موقعیت را در ساختار داشته باشند. شکل (1-4) مکان های قابل دسترس  $K^+$  را در زئولیت A نشان می دهد.



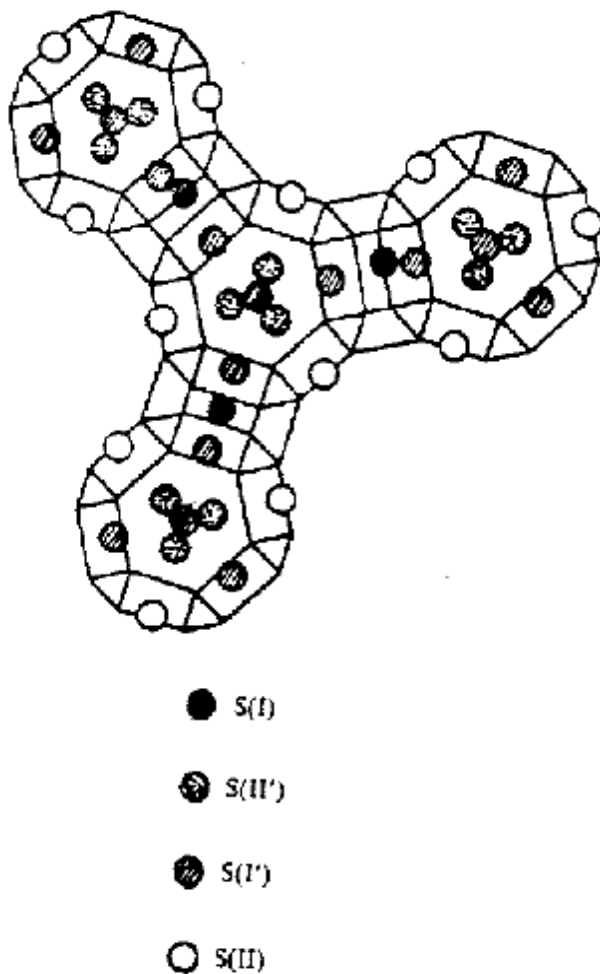
- Oxygen
- Si/Al
- ◐ Cation site

شکل (4-1): مکان های قابل دسترس  $K^+$  در زئولیت A

تعدادی از مکان های قابل دسترس، مراکز حلقه 6 تایی را اشغال می کنند در حالیکه بقیه در ورودی حلقه 8 تایی قفس های  $\beta$  می باشند.



زئولیت Y ساختار فوجازیت مانند<sup>1</sup> دارد. وقتی به شکل NaY می باشد کاتیون های  $\text{Na}^+$  موقعیت های S(II)، S(I')، S(I'') را اشغال می کنند فقط تعداد کمی از آنها در موقعیت های S(III) قرار دارند [9-12] (شکل (5-1)).



شکل (5-1): چهار چوب فوجازیت با مکان های کاتیون های اصلی

مکان های S(I) در منشور های شش گوشه ای قرار دارند و معمولاً با یونهای اشغال می شوند که عدد کوئوردیناسیون بزرگتری دارند. مکان های S(I') در قفس های

1) Faujasite

$\beta$  مجاور می باشند در واقع مکان های  $S(I)$  و  $S(II)$  به طور همزمان اشغال نمی شوند و مکان هایی هستند که در دمای پائین حتی برای مولکول های کوچکی نظیر  $N_2$  و  $CO$  نیز قابل دسترس نمی باشند. فقط کاتیون های  $Na^+$  در موقعیت های پنجره های شش حلقه ای  $S(III)$  قابل دسترس می باشند [13 و 4]، جائیکه به سه آنیون اکسیژن کوئوردینه می شوند تا سه گوشه منظمی تشکیل شود [14]. این ساختار امکان کوئوردینه شدن همزمان بیش از یک مولکول را به کاتیون در موقعیت  $S(III)$  می دهد

اخیراً گزارش شده است که در  $85\text{ K}$  دو مولکول  $N_2$  می توانند به طور همزمان به یک مکان  $Na^+$  در زئولیت  $Y$  پیوندند [15].

از آنجائیکه  $CO$  اندازه ای مشابه با  $N_2$  دارد اما قویتر از آن جذب می شود، تشکیل یون سدیم دی کربونیل  $Na^+(CO)_2$  می تواند پذیرفته شود، اما داده هایی در مقالات مبنی بر چنین احتمالی وجود ندارد. به همین دلیل جذب سطحی  $CO$  کم دما و نیز جذب سطحی مشترک  $CO$  و  $N_2$  روی  $NaY$  در  $85\text{ K}$  بررسی شد. نتایج به دست آمده حضور گونه های  $Na^+(CO)_2$  و  $Na^+(N_2)_2$  و کمپلکس های  $Na^+(CO)(N_2)$  مخلوط شده را پیش گویی می کند.

بخصوص جذب سطحی  $CO$  می تواند بسیار مناسب باشد چون محصولی دورریختنی است و در بسیاری از واکنش ها حدواسط کلیدی می باشد. در نتیجه جذب سطحی  $CO$  به منظور هدف محیطی انجام می شود.

همچنین جذب سطحی  $CO$  یکی از روش های مفید برای شناسایی طبیعت یون های فلزی تثبیت شده در زئولیت ها می باشد، اما این روش برای توضیح کمپلکس های فلزی تثبیت شده در زئولیت ها به کار نرفته است.

## 1-5-4 زئولیت ها به عنوان کاتالیزگر:

زئولیت ها کاتالیزگر های ناهمگن مفیدی هستند و خواص مهمی دارند که در کاتالیزگرهای بی شکل واسطه دیده نمی شوند.

این کاتالیزگرها اغلب دارای مساحت سطح بالا و در نتیجه تعداد زیادی مکان کاتالیزگری می باشند. حضور حفره ها در زئولیت ها مساحت سطح بسیار بزرگی می دهد که می تواند با مولکول های 100 برابر بیشتر از مقدار مساوی کاتالیزگر بی شکل تطبیق داده شود.

عمل غربال مولکولی زئولیت ها همچنین می تواند به این منظور انجام شود که مولکول ها به موقعیت های فعال دست یابند. این حالت را معمولاً "کاتالیزگر انتخاب گر براساس شکل" گویند

## سه نوع کاتالیزگر " انتخاب گر براساس شکل " وجود دارد.

### 1- کاتالیزگر انتخاب گر براساس واکنشگر:

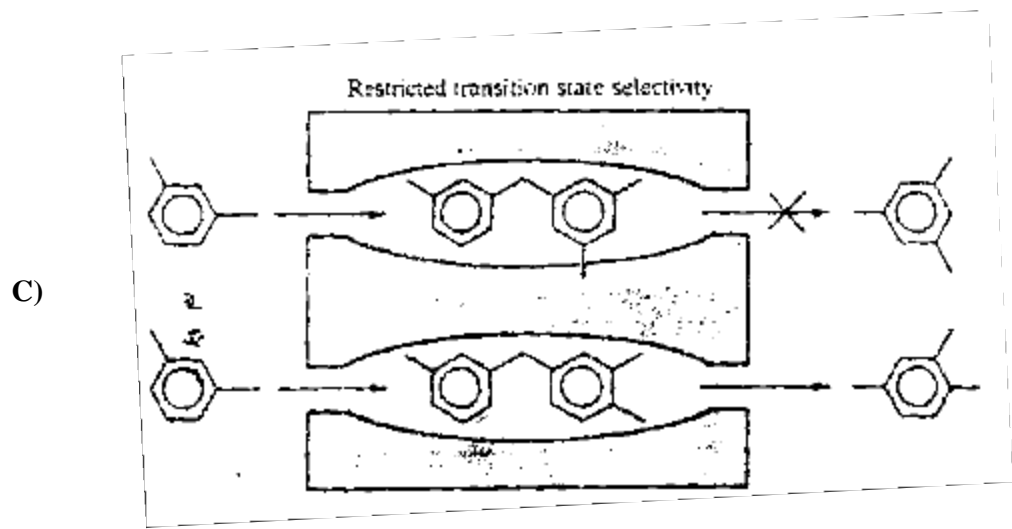
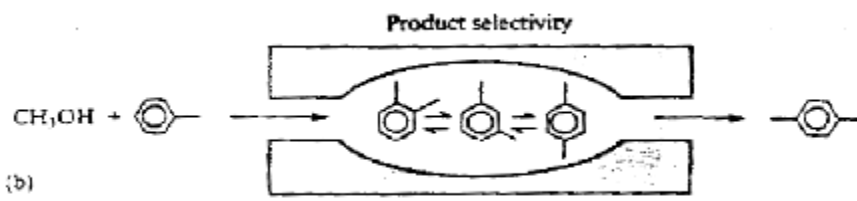
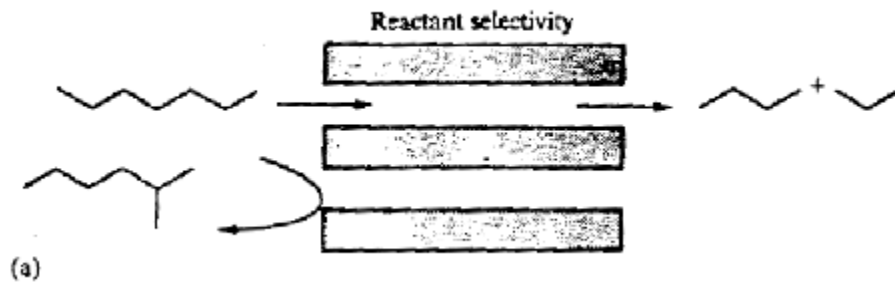
در این کاتالیزگر فقط مولکول هایی می توانند وارد حفره شوند که اندازه کوچکتری از اندازه حفره ورودی دارند و پس از ورود قادر خواهند بود به عنوان کاتالیزگر عمل کنند (شکل 1-6(a)).

### 2- کاتالیزگر انتخاب گر براساس محصول:

فقط محصولاتی می توانند مکان های فعال را ترک کنند و به بیرون کانال پخش شوند که اندازه کوچکتری از حفره ویژه داشته باشند.

### 3- کاتالیزگر انتخاب گر براساس حالت گذار:

اگر حالت گذار واکنش ویژه ای، نیاز به فضایی بزرگتر از حفره در دسترس داشته باشد از انجام آن واکنش جلوگیری خواهد شد (شکل 1-6(c)) [16].



شکل (6-1): انواع کاتالیزگرهای انتخاب گر بر اساس شکل