

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پایان نامه کارشناسی ارشد

کپسولی کردن کمپلکس آهن(III) حاصل از لیگاند باز شیف با دهنده های  
 $\text{NO}_2$  درون نانو واکنشگاه های MCM-41 و NaX:

سنتز، شناسایی و فعالیت کاتالیستی

استاد راهنما: دکتر حسن حسینی منفرد

استاد مشاور: دکتر علیرضا آقایی

ارائه دهنده: سارا کفان

تیر ماه ۱۳۹۰

## چکیده

در این کار تحقیقاتی، شش کمپلکس آهن (III) لیگاند های باز شیف با دهنده های  $\text{NO}_2$  درون نانو واکنشگاه های MCM-41 و زئولیت کپسولی شدند؛  $\text{Fe-L}^1\text{@NaX}$  (۱)،  $\text{Fe-L}^2\text{@NaX}$  (۲)،  $\text{Fe-L}^3\text{@NaX}$  (۳)،  $\text{Fe-L}^4\text{@NaX}$  (۴)،  $\text{Fe-L}^3\text{@NaX}$  (۵)،  $\text{Fe-L}^1\text{@MCM-41}$  (۶)، [ ۲- (۱) ( پیریدین - ۲ - ایل) هیدرازین (کربوکسامید)  $[\text{HL}^1]$ ، [ ۲- (۲) ( هیدروکسی ۳- متوکسی بنزیلیدین) هیدرازین (کربوکسامید)  $(\text{H}_2\text{L}^2)$ ، [ ۲- (۲) ( هیدروکسی ۳- متوکسی بنزیلیدین ) هیدرازین (کربوکسامید)  $(\text{H}_2\text{L}^3)$  و [ ۲- (۲) ( هیدروکسی بنزیلیدین ) بنز هیدرازید ]  $(\text{H}_2\text{L}^4)$ . لیگاند ها و کمپلکس ها با تکنیک های فیزیکی و شیمیایی اسپکتروسکوپی ( IR ، NMR و Uv.Vis ) بررسی شدند. کاتالیست های ناهمگن ۱-۴ به روش سنتز زئولیت ( ZS ) و کاتالیست ۵ به روش لیگاند انعطاف پذیر و هیدروترمال سنتز شدند. کاتالیست ۴ با استفاده از آنالیز گرمایی (TGA, DTA)، آنالیز شیمیایی (CHN)، اسکن الکترون پویشی (SEM) و پراش پرتو X (XRD) شناسایی شدند. در اکسایش بیشتر این آلکن ها تبدیل خوب و بالایی (۴۰٪-۱۰۰٪) مشاهده شده است.

## فصل اول: مقدمه

۱	۱-۱- مواد متخلخل
۱	۱-۱-۱- مزوپروس ها
۳	MCM-41 -۱-۱-۱-۱
۵	MCM-41 -۲-۱-۱-۱- کاربرد
۶	۲-۱-۱- میکرو پروس ها
۶	۱-۲-۱-۱- زئولیت ها
۷	۲-۲-۱-۱- ساختار و ترکیب زئولیت
۱۲	۳-۲-۱-۱- طبقه بندی زئولیت ها
۱۴	۴-۲-۱-۱- تخلخل زئولیت
۱۶	۵-۲-۱-۱- خواص کاتالیستی و موارد استفاده زئولیت ها

۲۱	۲-۱- اپوکسایش
۲۱	۱-۲-۱- تاریخچه
۲۲	۲-۲-۱- اهمیت اکسایش
۲۴	۳-۲-۱- هیدروژن پر اکسید به عنوان
۲۶	۳-۱- فرایند سل - ژل
۲۸	۴-۱- بازشیف
۲۹	۱-۴-۱- اهمیت و کاربرد لیگاند های بازشیف
۳۰	۲-۴-۱- لیگاندهای باز شیف نامتقارن
۳۰	۱-۲-۴-۱- لیگاندهای هیدرازون
۳۲	۵-۱- آهن
۳۲	۱-۵-۱- خصوصیات آهن
۳۴	۲-۵-۱- شیمی آهن (II)، $d^6$
۳۴	۳-۵-۱- شیمی آهن (III)، $d^5$
۳۵	۴-۵-۱- حالت های کوئوردینه شدن آهن در MCM-41
۳۵	۶-۱- کمپلکس های فلز واسطه

۳۶	۷-۱- کپسوله کردن
۳۸	۸-۱- نانو واکنشگاه ها
۳۸	۹-۱- روش های ناهمگن کردن کاتالیست همگن
۳۹	۱-۹-۱- فلزهای واسطه جانشین شده یا تثبیت شده
۴۰	۱۰-۱- کاتالیست های ناهمگن
۴۱	۱-۱۰-۱- اپوکسایش به کمک کاتالیزور های تثبیت شده
۴۲	۲-۱۰-۱- کاتالیست آهن
۴۳	۱۱-۱- مروری بر مطالعات انجام شده
۴۹	۱۲-۱- هدف از این تحقیق

### فصل دوم: بخش تجربی

۵۱	۱-۲- مواد شیمیایی
۵۱	۲-۲- لوازم و دستگاه ها
۵۲	۳-۲- تهیه زئولیت X
۵۲	۴-۲- تهیه MCM-41
۵۲	۵-۲- سنتز لیگاند $HL^1$

۵۳	۶-۲- سنتز لیگاند $H_2L^2$
۵۳	۷-۲- سنتز لیگاند $H_2L^3$
۵۳	۸-۲- سنتز لیگاند $H_2L^4$
۵۴	۹-۲- سنتز کمپلکس $Fe-L^1$
۵۴	۱۰-۲- سنتز کمپلکس $Fe-L^2$
۵۴	۱۱-۲- تهیه کمپلکس $Fe-L^3$
۵۵	۱۲-۲- تهیه کمپلکس $Fe-L^4$
۵۵	۱۳-۲- تثبیت کمپلکس درون زئولیت X ( کپسوله کردن کمپلکس درون NaX )
۵۵	روش الف)
۵۵	روش ب) روش لیگاند انعطاف پذیر در حلال متانول
۵۶	روش ج) روش لیگاند انعطاف پذیر در حلال کلروفرم
۵۶	روش د) روش سنتز زئولیت ( ZS )
۵۷	۱۴-۲- تثبیت کمپلکس درون MCM-41 ( کپسوله کردن کمپلکس در MCM-41 )
۵۷	۱-۱۴-۲- روش اشباع کردن
۵۷	۲-۱۴-۲- روش هیدروترمال

۵۸	۲-۱۵- شرایط دستگاه کروماتوگرافی گازی
۵۹	۲-۱۵-۱- روش کلی برای اکسایش
۵۹	۲-۱۵-۲- بررسی اکسایش هیدروکربن‌های مختلف با هیدروژن پراکسید
۶۰	۲-۱۵-۳- محاسبه بازده واکنش با استاندارد داخلی
۶۱	۲-۱۵-۴- روش های شناسایی محصولات
۶۱	۲-۱۶- اکسایش هیدروکربن‌های مختلف

### فصل سوم: نتایج و بحث

۶۳	۳-۱-۱- شناسایی لیگاند $HL^1$
۷۶	۳-۱-۲- شناسایی کمپلکس $Fe-L^1$
۷۰	۳-۱-۳- شناسایی لیگاند $H_2L^2$
۷۴	۳-۱-۴- شناسایی کمپلکس $Fe-L^2$
۷۷	۳-۱-۵- شناسایی لیگاند $H_2L^3$
۸۱	۳-۱-۶- شناسایی کمپلکس $Fe-L^3$
۸۴	۳-۱-۷- شناسایی لیگاند $H_2L^4$

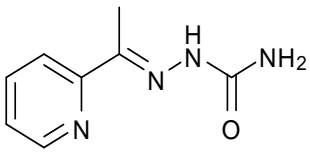
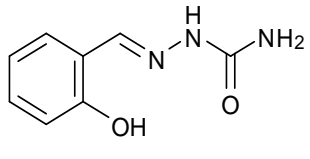
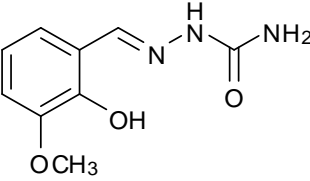
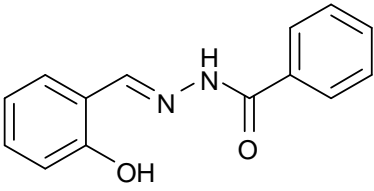
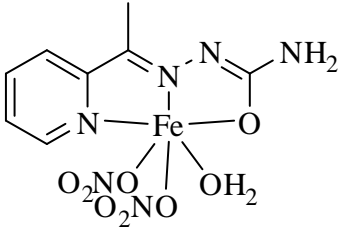


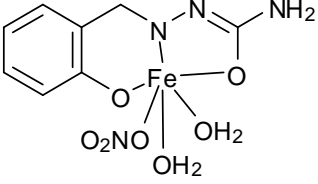
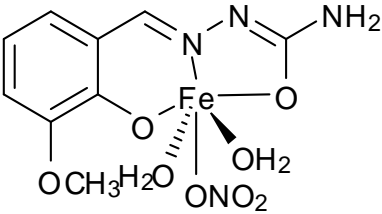
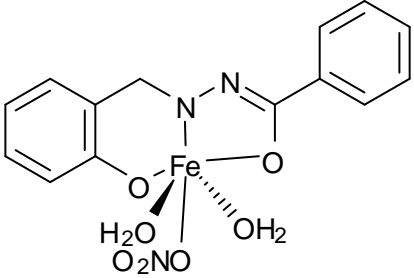
- ۸۸ ۳-۱-۸- شناسایی کمپلکس  $Fe-L^4$
- ۹۱ ۳-۲- سنتز زئولیت NaX و کپسوله کردن کمپلکس
- ۹۱ ۳-۲-۱- بررسی و تفسیر زئولیت NaX
- ۹۲ ۳-۲-۲- بررسی و تفسیر کمپلکس های کپسوله به روش لیگاند انعطاف پذیر در حلال کلروفرم
- ۹۲ الف)  $Fe-L^1 @ NaX$
- ۹۳ ب)  $Fe-L^2 @ NaX$
- ۹۴ ج)  $Fe-L^3 @ NaX$
- ۹۵ د)  $Fe-L^4 @ NaX$
- ۱۰۱ ۳-۲-۳- بررسی و تفسیر کمپلکس کپسوله شده به روش سنتز زئولیت
- ۱۰۲ ۳-۳- بررسی MCM-41 و کپسوله های آن
- ۱۰۲ ۳-۱-۳- بررسی و تفسیر MCM-41
- ۱۰۴ ۳-۲-۳- بررسی کمپلکس های کپسولی شده به روش هیدروترمال
- ۱۰۵ ۳-۴- خاصیت کاتالیستی ساختار  $Fe-L^1 @ NaX$
- ۱۰۵ ۳-۴-۱- واکنش های اکسایش هیدروکربن ها توسط  $Fe-L^1 @ Na$
- ۱۰۵ ۳-۵- بررسی اثر حلال
- ۱۰۷ ۳-۶- بررسی اکسایش هیدروکربن ها با ساختار های کپسولی شده به روش لیگاند انعطاف پذیر

- ۱۰۷ -۱-۶-۳ بررسی اکسایش هیدروکربن‌ها با  $\text{Fe-L}^1@NaX$
- ۱۰۹ -۲-۶-۳ بررسی اکسایش هیدروکربن‌ها با  $\text{Fe-L}^2@NaX$
- ۱۱۱ -۳-۶-۳ بررسی اکسایش هیدروکربن‌ها با  $\text{Fe-L}^3@NaX$
- ۱۱۳ -۴-۶-۳ بررسی اکسایش هیدروکربن‌ها با  $\text{Fe-L}^4@Na$
- ۱۱۶ -۷-۳ بررسی اکسایش هیدروکربن‌ها با ساختارهای کپسولی شده به روش سنتز زئولیت
- ۱۱۶ -۱-۷-۳ - بررسی اکسایش هیدروکربن‌ها با کاتالیست ۵
- ۱۱۸ -۸-۳ بررسی اکسایش هیدروکربن‌ها با ساختارهای کپسولی شده درون MCM-41
- ۱۱۸ -۱-۸-۳ بررسی اکسایش هیدروکربن‌ها با  $\text{Fe-L}^1@MCM-41$
- ۱۲۰ -۹-۳ - نتیجه گیری کلی

#### فصل چهارم: منابع و مراجع

### علامت های اختصاری

ساختر	نام کامل	علامت اختصاری
	۲- (۱) - ( پیریدین - ۲ - ایل ) هیدرازین ( کربوکسامید	$HL^1$
	۲- ( ۲ ) - هیدروکسی - ۳ - متوکسی بنزیدین هیدرازین کربوکسامید	$H_2L^2$
	۲- ( ۲ ) - هیدروکسی - ۳ - متوکسی بنزیدین هیدرازین کربوکسامید	$H_2L^3$
	( ۲ - هیدروکسی بنزیدین ) بنز هیدرازید	$H_2L^4$
	کمپلکس آهن	$Fe-L^1$

	<p>کمپلکس آهن</p>	<p>Fe-L<sup>2</sup></p>
	<p>کمپلکس آهن</p>	<p>Fe-L<sup>3</sup></p>
	<p>کمپلکس آهن</p>	<p>Fe-L<sup>4</sup></p>
<p>کمپلکس Fe-L<sup>1</sup> کپسوله شده در NaX به روش لیگاند انعطاف پذیر</p>	<p>Fe-L<sup>1</sup>@NaX</p>	<p>کاتالیست ۱</p>
<p>کمپلکس Fe-L<sup>2</sup> کپسوله شده در NaX به روش لیگاند انعطاف پذیر</p>	<p>Fe-L<sup>2</sup>@NaX</p>	<p>کاتالیست ۲</p>
<p>کمپلکس Fe-L<sup>3</sup> کپسوله شده در NaX به روش لیگاند انعطاف پذیر</p>	<p>Fe-L<sup>3</sup>@NaX</p>	<p>کاتالیست ۳</p>
<p>کمپلکس Fe-L<sup>4</sup> کپسوله شده در NaX به روش لیگاند انعطاف پذیر</p>	<p>Fe-L<sup>4</sup>@NaX</p>	<p>کاتالیست ۴</p>

کمپلکس $Fe-L^5$ کپسوله شده در NaX به روش سنتز لیگاند	$Fe-L^3@NaX$	کاتالیست ۵
کمپلکس $Fe-L^1$ کپسوله شده در MCM-41	$Fe-L^1@MCM-41$	کاتالیست ۶

فصل اول

# مقدمه

## ۱-۱- مواد متخلخل<sup>۱</sup>

مواد متخلخل با توجه کاربرد های صنعتی به عنوان کاتالیست و بسترهای کانالیستی مورد مطالعه قرار می گیرند. بر اساس تعریف ایوپاک<sup>۲</sup>، مواد متخلخل به سه گروه تقسیم می شوند:

میکروپروس یا ریز متخلخل، اندازه حفره  $> 2 \text{ nm}$

مواد مزوپروس یا متوسط متخلخل، اندازه حفره  $2 - 50 \text{ nm}$

ماکروپروس یا درشت متخلخل، اندازه حفره بیش از  $50 \text{ nm}$

واژه نانو پروس به تازگی به طور گسترده استفاده می شود که به ابعاد حفرات در گستره نانو اشاره دارد [۱]. مواد نانو حفره برای مواد متخلخل با ابعاد کمتر از  $100$  نانومتر به کار می رود. مواد نانو پروس به صورت جامداتی با چارچوب<sup>۳</sup> بلوری نشان داده می شوند [۲].

### ۱-۱-۱- مزوپروس ها<sup>۴</sup>

مواد مزوپروس قالب<sup>۵</sup> های ایده الی برای سنتز نانو سیم ها<sup>۶</sup> هستند و می توانند به عنوان میزبان برای نانو ذرات مختلفی عمل کنند. تطبیق دادن اینگونه ذرات، در شرایط محیطی مختلف، می تواند برای کاربردهای عملی مثل کاتالیست هایی با بازده بالا و نیز برای آزمایشات وابسته به اندازه ذرات مفید باشد [۳].

نخستین سنتز این مواد در مقالات ثبت شده در ۱۹۶۹ شرح داده شده است. ولی بدلیل انجام نگرفتن آنالیز و بررسی خصوصیات آن، این محصول ناشناخته ماند. در سال ۱۹۹۲، مواد مشابهی توسط دانشمندان موبیل

---

<sup>1</sup> Porous materials

<sup>2</sup> IUPAC

<sup>3</sup> Framework

<sup>4</sup> Mesoporous

<sup>5</sup> Template

<sup>6</sup> Nanowires

اوایل<sup>۱</sup> سنتز شد و آنان مشخصات متمایز این نوع جدید از سیلیکا را کشف کردند. MCM-41 ارایش هگزاگونال بسیار منظمی از خفرات چند بعدی با توزیع بسیار باریک ابعاد حفره نشان می دهد. سایر نمونه های مشابه، مثل MCM-48 و MCM-50 ساختار مزوهای مکعبی و لایه لایه دارند [۱].

توانایی تولید این نوع سیلیکاهای مزوپروس با ابعاد دقیق، امکان مطالعه ساختار هایی در مقیاس نانو به ویژه در مقیاس کمتر از قالب ها فراهم می کند. نانو سیم های به دست آمده از روش های مختلف معمولاً ابعادی از ۱۰ تا ۱۰۰۰nm دارند. علاوه بر آن محدودیت اندازه مزوپروس ها شرایط مناسبی برای سنتز مواد یک بعدی در تشکیل نانو سیم ها ایجاد می کند. بر این اساس، کنترل و مطالعه تجمع نانو ذرات درون کانال ها می تواند امکان پذیر شود [۳].

خانواده M41 ها به چهار گروه اصلی تقسیم می شود، همان طور که در شکل ۱-۱ به تصویر کشیده شده است [۴].

I. ساختار میله ای نا منظم

II. MCM-41 با ارایش هگزاگونال یک سویه و حفرات غیرمتقطع

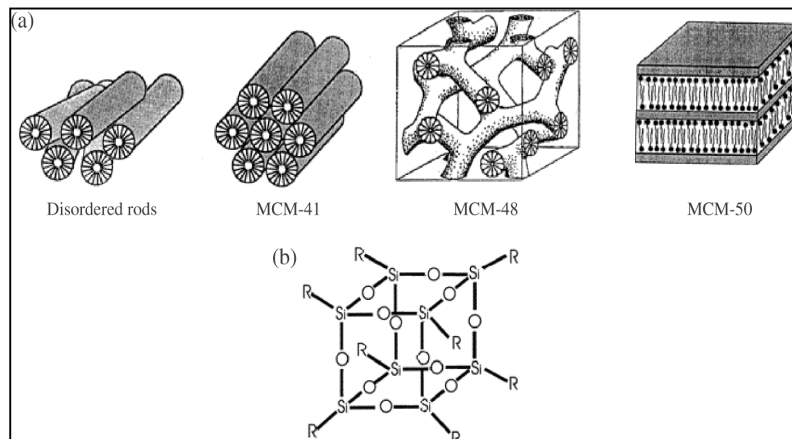
III. MCM-48 با ساختار حفره مکعبی سه بعدی

IV. MCM-50 با ساختار لایه لایه ناپایدار

---

<sup>1</sup> Mobil Oil





شکل ۱-۱ (a) ساختار خانواده M41 (b) ساختار چهاروجهی

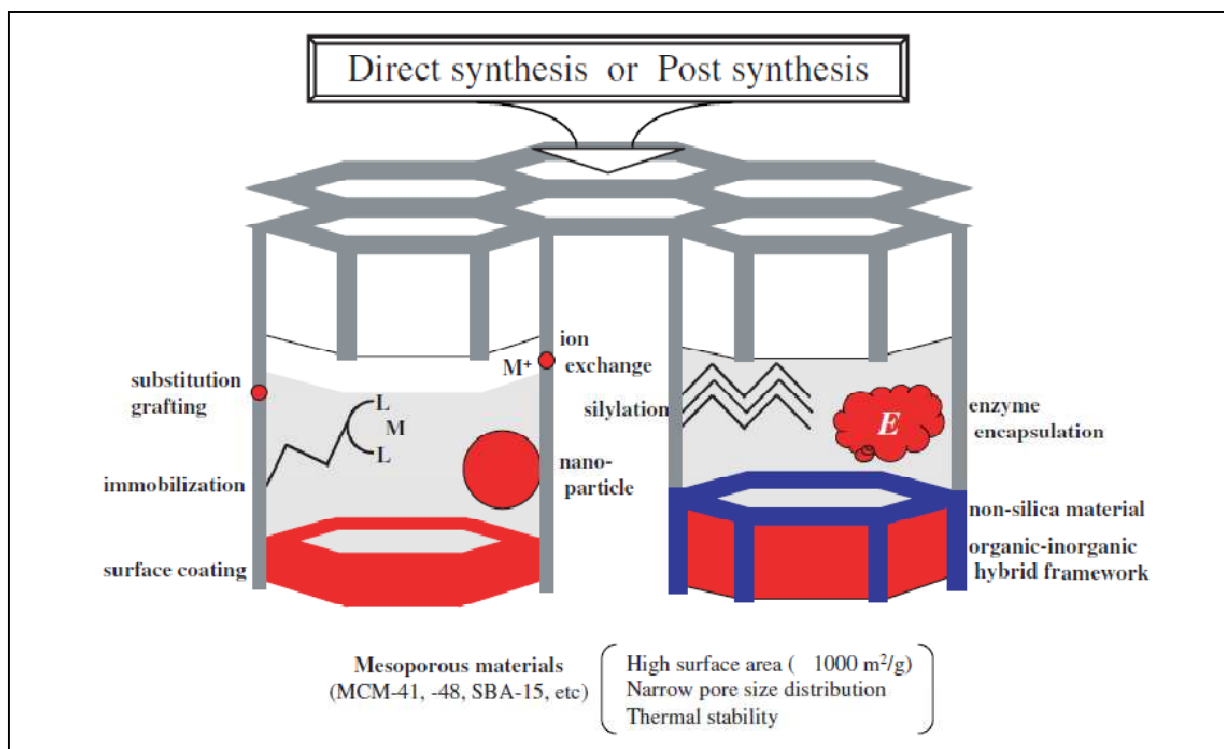
ساختار مزوپروس ها می تواند توسط انتخاب ماهرانه تمپلت و تغییر پارامترهای واکنش (دما، ترکیب) کنترل شود. حفره های این مواد کاملا منظم و به طور قابل ملاحظه ای بزرگتر از مواد بلوری مثل زئولیت ها است، بنابراین مزیت جدیدی در کاربرد های کاتالیستی ایجاد می کند. به دلایل بوم شناختی<sup>۱</sup> و اقتصادی شیمیدانان با افزایش ضرورت برای بهینه کردن روش های سنتز برای تولید محصولات با بازده و گزینش پذیری بالا در طی یک فرآیند بی خطر و مناسب زیست محیطی، رو برو شدند [۵].

#### MCM-41-۱-۱-۱-۱

در سال ۱۹۹۲، یک گروه جدید از مواد مزوپروس با پایه سیلیکا، خانواده M41، توسط محققان کمپانی موبیل کشف شد [۶-۸]. این گروه از مواد مزوپروس ویژگی های جالب توجهی دارند که ناشی از ساختار بسیار منظم و یکنواخت آن ها است. با توجه به سیستم کانالی منظم آن ها، منافذ یکنواخت در گستره ۲ تا ۱۰ نانومتر و مساحت سطح بیش از  $900 \text{ m}^2/\text{g}$  ابعاد حفره متناسب با کاربردهای مواد گسترش و بسط یافته است. از آن جایی که این حفرات در مواد مزوپروس برای واکنشگرهای حجیم در دسترس است، کپسوله شدن ترکیبات مهمان در ابعاد نانو یا کلاسترها امکان پذیر است. علاوه بر این، گروه های هیدروکسیل در سطح

<sup>۱</sup> Ecological

داخلی این میزبان ها، می توانند توسط اتصال<sup>۱</sup> کوالانسی کمپلکس های الی فلزی و یا با پیوندزدن<sup>۲</sup> تغییر کند [۹-۱۱]. همچنین اتصال فلز های فعال به چارچوب ساختار MCM، به طور ویژه آنها را برای کاربرد های کاتالیستی توانا کرده است [۱۲]. سطح این مواد اگر توسط عامل دار کردن با گروه های آلی تغییر کند، امکان استفاده از پتانسیل بالای آن ها در کاربردهای مثل مبادله یون، کپسوله کردن کمپلکس های فلز واسطه یا کلاستر های نیمه رسانا، جذب شیمیایی، جذب سطحی و تولید نانو مواد را فراهم می کند [۱۳]. در شکل ۱-۲ روش های مختلف عامل دار کردن بستر های مزوپروس نشان داده است.



شکل ۱-۲ روشهای مختلف عامل دار کردن مواد مزوپروس [۱۴]

<sup>1</sup>Anchoring

<sup>2</sup>Grafting

به طور کلی اندازه حفره به سورفکتانت<sup>۱</sup> به کار رفته در سنتز بستگی دارد، یعنی اندازه حفره با طول زنجیره سورفکتانت افزایش می یابد. اخیراً روش های مختلفی برای کنترل اندازه حفرات گزارش شده است: افزودن مولکول های الی کمکی<sup>۲</sup>، که در ناحیه آب گریز تجمع تمپلت ها حل می شود، که در نتیجه اندازه مایسلر<sup>۳</sup> را افزایش می دهد، یا با بازسازی هیدروترمال مواد سنتز شده در مایع یا آب [۱۵]. ساختار دیواره حفرات شامل شبکه بی نظمی از پل های سیلوکسان<sup>۴</sup> و گروه های ازاد سیلانول<sup>۵</sup> است که می تواند به عنوان هسته واکنشگر در مقابل گونه های شیمیایی مهمان عمل کند. این حقیقت به MCM-41 اجازه می دهد تا به صورت شبکه برای جذب سطحی کنترل شده و ازاد کردن مولکول های آلی خودش رفتار کند، بدون این که نیاز به دیواره های عامل دار شده حفرات باشد [۱۶].

مطالعات مقدماتی نشان داده است که ظرفیت جذب سطحی MCM-41 برای مولکول های قطبی (مثل متانول و آب) در فشار نسبتاً پایین بخار، وابسته به چگالی سطح گروه های سیلانول است که همچنین برای مبادله یون<sup>۶</sup> و اصلاح و تغییر آن مثل سیلالی شدن<sup>۷</sup> و تجزیه شیمیایی تاثیر گذار است. بنابراین برای محاسبه کمی و کیفی شیمی سطح MCM-41 محاسبه گروه های SiOH روش مطلوبی است [۱۷].

#### ۱-۱-۱-۲- کاربرد MCM-41

ویژگی های منحصر به فرد این ماده سبب شده است که به عنوان ساختاری مناسب به عنوان کاتالیست/بستر کاتالیستی برای استفاده در فرایندهای صنعتی جذب سطحی، مبادله یون، کنترل آلودگی محیط زیست و هم چنین به عنوان میزبان برای دربرگیری ترکیبات و کلاسترهای نانو مقیاس و نیز غربال مولکولی برای مولکول های بزرگ باشد [۱۸]. کاربرد عمده این مواد مزوپروس در زمینه کاتالیست های ناهمگن است. برای

<sup>1</sup> Surfactant

<sup>2</sup> Auxiliary

<sup>3</sup> Micellar

<sup>4</sup> Siloxane

<sup>5</sup> Silanol

<sup>6</sup> Ion exchange

<sup>7</sup> Silylation

مثال نانو ذرات آهن ساپورت شده در MCM-41 می تواند برای کاتالیز بنزیلاسیون بنزن با بنزیل کلرید یا برای سنتز هیدرو کربن ( واکنش فیشر- تروپیچ) به کار برده شود [۱۹].

### ۱-۱-۲- میکروپروس ها

مواد میکروپروس شامل موادی با ابعاد حفره کمتر از ۲ nm است. مواد میکروپروس معمولاً در آزمایشگاه های محیط زیست برای تسهیل مبادله آلوده کننده های گازی استفاده می شود. در این فرآیند هاگ های کپک، باکتری، و سایر آلوده کننده ها به دام می افتند، در حالی که به گاز اجازه عبور از ماده داده می شود. این فرایند منجر به استریل شدن محیط مورد نظر می شود [۲۰].

اگر حفره ها به اندازه کافی بزرگ باشند و به طور مناسب نظم داده شوند، تونل هایی را تشکیل می دهند که در سرتاسر جامد ادامه دارند. الومینا سیلیکات های ریز متخلخل مانند اینها زئولیت نامیده می شوند. اما قطر تونل ها معمولاً بین ۴ تا ۱۰ انگستروم است. برخی مولکول های کوچک می توانند وارد این تونل ها شوند، اما مولکول هایی که بزرگتر از قطر تونل ها هستند نمی توانند وارد شوند. در نتیجه این جامدهای ریز متخلخل برای تاکید بر این نکته که تنها مولکول های کوچکتر از اندازه معین می توانند از داخل این ورودی ها عبور کنند الک های مولکولی خوانده می شوند [۲۱].

### ۱-۱-۲-۱- زئولیت ها [۲۲]

زئولیت ها ترکیباتی هستند که در طبیعت به فراوانی یافت می شوند، زئولیت طبیعی استیلبیت<sup>۱</sup> اولین بار در سال ۱۷۵۶ توسط کانی شناس سوئدی ا.اف.کرونستد<sup>۲</sup> کشف شد. تاکنون حدود ۴۰ نوع زئولیت طبیعی

<sup>۱</sup> Stilbite

<sup>۲</sup> A.F.Cronstedt