

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

مطالعه اثر الکتروکاتالیستی کمپلکس‌های $[\text{Ru}(\text{dmb})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$ ،
 $[\text{Ru}(\text{dmb})(\text{tptz})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ و $[\text{Ru}(\text{dmb})(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ بر روی
کاهش الکتروشیمیایی CO_2 به CO ؛ تهیه و شناسایی نانوذرات Gd_2O_3

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

اعظم آقامحمدی

استاد راهنما

پروفسور حسن حدادزاده



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی خانم اعظم آقامحمدی

تحت عنوان

مطالعه اثر الکتروکاتالیستی کمپلکس های $[\text{Ru}(\text{dmb})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$ ،
 $[\text{Ru}(\text{dmb})(\text{tptz})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ و $[\text{Ru}(\text{dmb})(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ بر روی کاهش
الکتروشیمیایی CO_2 به CO ؛ تهیه و شناسایی نانوذرات Gd_2O_3

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۱/۰۲ توسط کمیته‌ی تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت:

۱. استاد راهنمای پایان نامه
پروفسور حسن حدادزاده
 ۲. استاد مشاور پایان نامه
دکتر حسین فرخ پور
 ۳. استاد داور
دکتر کاظم کرمی
 ۴. استاد داور
دکتر حسین توکل
- سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده
دکتر علیرضا نجفی

پاس بی کران پروردگار کیلکارا که هستی مان. شخیدوبه طریق علم و دانش رهنمونان شدوبه بهمنشینی رهروان علم و دانش مستخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیایان ساخت.

شکر و سپاس خدا را که بزرگترین امید و یاور در محطه محطه زندگیت.

اکنون که بالطف و عنایت خداوند متعال توانستم این دوره را با موفقیت پشت سر بگذارم جادو از تمامی کسانی که مراد رسیدن به این هدف یاری کردند تقدیر

نمایم:

پاس فراوان از تلاش باور، نمودهای استاد بزرگوارم جناب آقای پروفسور حدادزاده که دلسوزانه مراد طول زمان تحقیق را بهمانی نمودند و این پروژه تحقیقاتی

بازحات و محبت های بی حد ایشان به نتیجه رسید.

از اساتید گرامی جناب آقای دکتر کریمی و جناب آقای دکتر توکل که زحمت مطالعه این پایان نامه را پذیرفتند و جناب آقای دکتر فرخ پور که مشاور این پایان نامه

بودند کمال شکر را دارم.

بهچنین از تمامی اساتید دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی اصفهان که در طول این دوره افتخار کسب دانش از محضرشان را دارم، شکر کنم.

از پدر و مادر عزیزم به خاطر فداکاری ها و محبت های بی دریغشان در تمام این سالها شکر می کنم.

از برادران و خواهرم که در طول دوران خوب و بد زندگی همواره پشت و پناه من بودند ساکنم.

از دوستان خوبم خانم هاندری، جان نثاری، استقامت پناه، عبدی و خانم دکتر دیناورد و آقایان حسینی، بهنام فر، حقیقی و آصفی در آزمایشگاه تحقیقاتی شیمی

معنی که در این مدت تجربه های ارزنده ای را در کنار ایشان اندوختام کمال شکر را دارم و برایشان آرزوی موفقیت دارم.

از تمامی کسانی که در این دوره در کنارم بودند و یاریم کردند به ویژه خانم هادیان و انصاری و آقایان عدالتی و زاهدی نسب صمیمانه تقدیر می نمایم.

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

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم

تا شاید ذره‌ای از محبت‌های بی‌کرانشان جبران شود.

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه.....
فهرست مطالب.....	هشت
چکیده.....	۱
فصل اول اصول مقدماتی	۲
۱-۱- کمپلکس های پلی پیریدیلی	۲
۲-۱- فعالیت الکترو کاتالیستی کمپلکس های روتیم	۵
۳-۱- بر همکنش CO ₂ با مراکز فلزات واسطه	۷
۴-۱- روش های مختلف برای کاهش CO ₂	۱۰
۵-۱- کاهش الکتروشیمیایی CO ₂	۱۳
۶-۱- هدف این پروژه	۱۷
۷-۱- خواص لاتانیدها	۱۸
۸-۱- کاربردهای لاتانیدها	۱۸
۹-۱- هدف این پروژه	۱۸
فصل دوم بخش تجربی	۱۹
۱-۲- مقدمه	۱۹
۲-۲- مشخصات مواد و دستگاه های مورد استفاده	۲۰
۲-۲-۱- مواد و حلال ها	۲۰
۲-۲-۲- دستگاه ها	۲۰
۳-۲- سنتز و خالص سازی کمپلکس ها	۲۰
۲-۳-۱- سنتز کمپلکس اولیه [Ru(CH ₃ CN) ₃ Cl ₃]	۲۰
۲-۳-۲- سنتز کمپلکس [Ru(CH ₃ CN)(dmb)Cl ₃]	۲۱
۲-۳-۳- خالص سازی و تبلور کمپلکس [Ru(CH ₃ CN)(dmb)Cl ₃]	۲۱
۲-۳-۴- سنتز کمپلکس [Ru(dmb)(CH ₃ CN) ₃ Cl](PF ₆) ₂	۲۳

۲۴ [Ru(dmb)(CH ₃ CN) ₃ Cl] (PF ₆) ₂ کمپلکس و تبلور سازی و خالص سازی و تبلور کمپلکس	۲-۳-۵
۲۵ [Ru(dmb)(tptz)Cl](PF ₆) ₂ سنتز کمپلکس	۲-۳-۶
۲۶ [Ru(dmb)(tptz)Cl](PF ₆) ₂ کمپلکس و تبلور سازی و تبلور کمپلکس	۲-۳-۷
۲۷ [Gd(MEO) ₃ (DMF) ₃ (H ₂ O) ₂] سنتز کمپلکس	۲-۳-۸
۲۸ [Gd(MEO) ₃ (DMF) ₃ (H ₂ O) ₂] تبلور کمپلکس	۲-۳-۹
۲۹ فصل سوم بحث و نتیجه گیری	
۲۹ ۱-۳-۱ مقدمه	
۳۲ ۲-۳-۲ بررسی طیف ارتعاشی لیگاندهای dmb، tptz و کمپلکس های سنتز شده	
۳۲ ۳-۲-۱-۱ بررسی طیف ارتعاشی لیگاند dmb آزاد	
۳۳ ۳-۲-۲-۲ بررسی طیف ارتعاشی لیگاند tptz	
۳۴ ۳-۲-۳-۳ بررسی طیف ارتعاشی کمپلکس [Ru(dmb)(CH ₃ CN)Cl ₃]	
۳۵ ۳-۲-۳-۴ بررسی طیف ارتعاشی کمپلکس [Ru(dmb)(CH ₃ CN) ₃ Cl](PF ₆) ₂	
۳۶ ۳-۲-۳-۵ بررسی طیف ارتعاشی کمپلکس [Ru(dmb)(tptz)Cl](PF ₆) ₂	
۳۷ ۳-۳-۳ بررسی طیف الکترونی لیگاندهای dmb و tptz و کمپلکس ها	
۳۸ ۳-۳-۱-۱ بررسی طیف الکترونی لیگاند dmb آزاد	
۳۹ ۳-۳-۲-۲ بررسی طیف الکترونی لیگاند tptz آزاد	
۴۰ ۳-۳-۳-۳ بررسی طیف الکترونی کمپلکس [Ru(dmb)(CH ₃ CN)Cl ₃]	
۴۱ ۳-۳-۳-۴ بررسی طیف الکترونی کمپلکس [Ru(dmb)(CH ₃ CN) ₃ Cl](PF ₆) ₂	
۴۲ ۳-۳-۳-۵ بررسی طیف الکترونی کمپلکس [Ru(dmb)(tptz)Cl](PF ₆) ₂	
۴۳ ۴-۳-۴ بررسی طیف فلوئورسانس کمپلکس ها	
۴۳ ۳-۴-۱-۱ طیف فلوئورسانس کمپلکس [Ru(dmb)(CH ₃ CN) ₃ Cl](PF ₆) ₂	
۴۴ ۳-۴-۲-۲ طیف فلوئورسانس کمپلکس [Ru(dmb)(tptz)Cl](PF ₆) ₂	
۴۴ ۳-۵-۵ بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی کمپلکس های Ru(III)	
۴۶ ۳-۵-۱-۱ بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی کمپلکس [Ru(dmb)(CH ₃ CN)Cl ₃]	

۵۰ [Ru(dmb)(CH ₃ CN)Cl ₃] کمپلکس	۳-۵-۲- بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای
۵۰	۳-۵-۳- بررسی سرعت واکنش‌های انتقال الکترون
۵۱	۳-۵-۴- بررسی واکنش پذیری شیمیایی گونه‌های فعال الکترونی
۵۱	۳-۵-۵- بررسی سرعت پیمایش پتانسیل
۵۲ [Ru(dmb)(CH ₃ CN) ₃ Cl](PF ₆) ₂ کمپلکس	۳-۵-۶- بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی
۵۵ [Ru(dmb)(CH ₃ CN) ₃ Cl](PF ₆) ₂ کمپلکس	۳-۵-۷- بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای
۵۶	۳-۵-۸- بررسی سرعت واکنش‌های انتقال الکترون
۵۶	۳-۵-۹- بررسی واکنش پذیری شیمیایی گونه‌های فعال الکترونی
۵۶	۳-۵-۱۰- بررسی سرعت پیمایش پتانسیل
۵۷ [Ru(dmb)(tptz)Cl](PF ₆) ₂ کمپلکس	۳-۵-۱۱- بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی
۶۱ [Ru(dmb)(tptz)Cl](PF ₆) ₂ کمپلکس	۳-۵-۱۲- بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای
۶۳ [Ru(dmb)(tptz)Cl](PF ₆) ₂ کمپلکس	۳-۶- بررسی شیمی محاسباتی چرخه کاتالیزوری
۷۸	نتیجه گیری
۷۸	آینده نگری
۷۹	۳-۷-۱- مقدمه‌ای بر شیمی گادولینیم اکسید
۸۰	۳-۷-۱-۱- روش سنتز کمپلکس گادولینیم، نانوذرات Gd ₂ O ₃ و مطالعات اسپکتروسکوپی آنها
۸۰ Gd ₂ O ₃ و [Gd(MEO) ₃ (DMF) ₃ (H ₂ O) ₂] کمپلکس	۳-۷-۲- بررسی طیف ارتعاشی لیگاند MEO،
۸۲ [Gd(MEO) ₃ (DMF) ₃ (H ₂ O) ₂] کمپلکس	۳-۷-۳- بررسی طیف الکترونی
۸۳ [Gd(MEO) ₃ (DMF) ₃ (H ₂ O) ₂] کمپلکس	۳-۷-۴- بررسی طیف فلوروسانس
۸۴	۳-۷-۵- بررسی تصاویر FE-SEM نانو ذرات Gd ₂ O ₃
۸۵	۳-۷-۶- بررسی الگوی پراش XRD نانو ذرات Gd ₂ O ₃
۸۶	نتیجه گیری و آینده نگری
۸۷	مراجع
۹۳	چکیده انگلیسی

چکیده

در این پروژه سه کمپلکس تک هسته‌ای از Ru(III) با فرمول‌های $[\text{Ru}(\text{dmb})(\text{CH}_3\text{CN})\text{Cl}_3]$ ، $[\text{Ru}(\text{dmb})(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ و $[\text{Ru}(\text{dmb})(\text{tptz})\text{Cl}](\text{PF}_6)_2$ سنتز شد، که در آنها dmb، ۴ و ۴' - دی‌متیل ۲ و ۲' - بی‌پیریدین و tptz، ۲ و ۴ و ۶ - تریس (۲ - پیریدیل) ۱ و ۳ و ۵ - تری آزرین می‌باشد. کمپلکس‌های سنتز شده با روش‌های FT-IR، آنالیز عنصری، UV-Vis و فلورسانس شناسایی شدند. فعالیت الکتروکاتالیستی کمپلکس‌ها برای کاهش CO_2 به CO با روش ولتامتری چرخه‌ای بررسی شد. با توجه به ولتاموگرام‌ها، ثابت شد که کاهش چند الکترونی CO_2 توسط کمپلکس‌های فلزی انجام می‌شود و مکانیسمی مناسب برای این واکنش‌های کاهش ارائه گردید. همچنین نانو ذرات Gd_2O_3 از طریق کلسینه کردن کمپلکس $[\text{Gd}(\text{MeO})_3(\text{DMF})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ در دمای 600°C به مدت دو ساعت سنتز شد. کمپلکس Gd(III)، چندین نشر شدید در ناحیه UV-Vis از خود نشان داد. مطالعه XRD نانو ذرات Gd_2O_3 یک سیستم کریستالی مکعبی را مشخص کرد. نانو ذرات خالص بوده و دارای اندازه‌ای در حدود ۳۰-۱۰ نانومتر است.

کلمات کلیدی

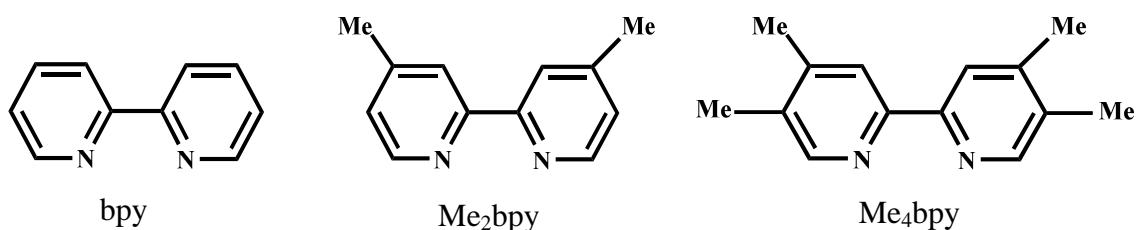
کمپلکس‌های روتنیم، لیگاندهای پلی‌پیریدیلی، dmb، tptz، فعالیت الکتروکاتالیستی، کاهش CO_2 به CO، کلسینه کردن

فصل اول

اصول مقدماتی

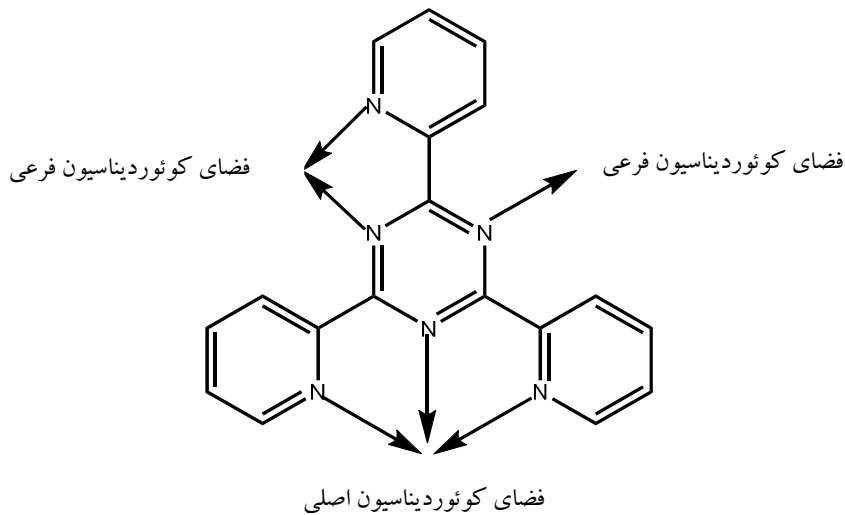
۱-۱ کمپلکس‌های پلی‌پیریدیلی^۱

لیگاندهای پلی‌پیریدیلی به دلیل پایداری بسیار بالا هنگام تشکیل کمپلکس، کوئوردینه شدن به انواع فلزات و پایداری در حالت‌های اکسایش متفاوت فلزات، از جدابیت بالایی برخوردار هستند [۲ و ۱]. این لیگاندها حتی با حالت‌های اکسایش پایین اتم مرکزی هم می‌توانند پیوند π برگشتی دهند که باعث پایداری هر چه بیشتر کمپلکس می‌شوند. علاوه بر این، لیگاندهای پلی‌پیریدیلی به تنهایی نیز بسیار پایدارند [۳]. لیگاندهای پلی‌پیریدیلی یک نوع از لیگاندهای هتروسیکل نیتروژن‌دار آروماتیک می‌باشند که در ساختار خود بیش از یک اتم نیتروژن دارند. این لیگاندها از حلقه‌های آروماتیک حاوی اتم نیتروژن تشکیل شده‌اند. این حلقه‌ها ممکن است از نوع جوش خورده به یکدیگر باشند و یا از طریق یک پیوند C-C به هم متصل شوند. این لیگاندها می‌توانند از طریق اتم‌های نیتروژن خود به فلز و گاهی به پروتون متصل شوند شمای (۱) [۴].



شمای ۱-۱: بی‌پیریدین (bpy) و برخی از مشتقات آن [۴].

لیگاند tptz دارای دو صورتبندی است که به موقعیت نسبی اتم‌های نیتروژن حلقه‌های پیریدیلی بستگی دارد. از دید شیمی کوئوردیناسیون، tptz یک لیگاند رایج و مورد توجه است. زیرا دارای موقعیت‌های کوئوردیناسیون متعددی می‌باشد. tptz قادر است بصورت دو دندانه، بیس- دو دندانه و سه دندانه به یون فلزی کوئوردینه شود و تشکیل کمپلکس‌های تک هسته‌ای، دو هسته‌ای و سه هسته‌ای دهد شمای (۲-۱) [۵-۷].

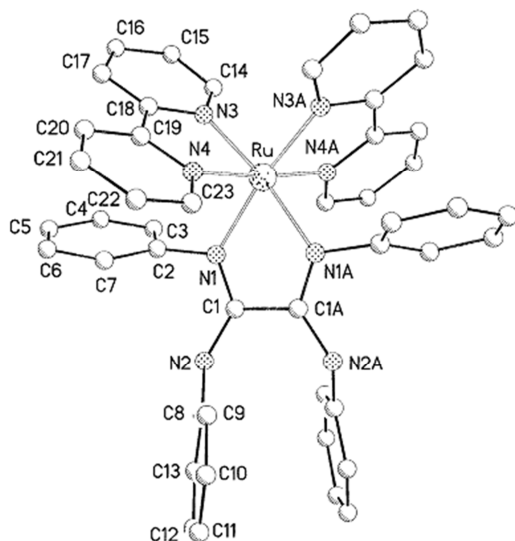


شمای ۲-۱: ساختار مولکولی لیگاند ۲ و ۴ و ۶ - تریس - (۲- پیریدیل) - ۱ و ۳ و ۵ - تری آزین [۸].

کمپلکس‌های پلی‌پیریدیلی از دید خواص مغناطیسی، نوری و الکتروشیمیایی دارای اهمیت ویژه می‌باشند. این کمپلکس‌ها پایداری بسیار بالایی در برابر نور، الکتروسیسته و حرارت دارند، زیرا پیوند بین فلز و لیگاند پلی‌پیریدیلی معمولاً بسیار قوی است [۹]. بعضی از این کمپلکس‌ها جذب پر شدتی در ناحیه مرئی دارند که این جذب اغلب ناشی از انتقال بار از فلز به لیگاند (1MLCT) و یا انتقال بار از لیگاند به فلز (3LMCT) می‌باشد [۱۰]. جهش انتقال بار فلز به لیگاند در کمپلکس‌هایی مشاهده می‌شود که در آنها لیگاندها دارای اوربیتال‌های خالی، به‌ویژه اوربیتال π^* با انرژی پایین باشند. در لیگاندهای آروماتیک مانند بی‌پیریدین (bpy) و فنانترولین (phen) و لیگاندهای پذیرنده π^3 ساده مانند CO و CN^- این نوع جهش دیده می‌شود. علاوه بر این، فلز باید دارای عدد اکسایش پایین بوده و از غنای الکترونی برخوردار باشد. به عبارت دیگر، یون‌های فلزی دارای عدد اکسایش پایین به‌عنوان ناقل الکترون به اوربیتال خالی لیگاند عمل می‌کنند. به‌عنوان مثال، در طیف الکترونی کمپلکس $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ نوار جذبی در طول موج 580 نانومتر مربوط به جهش انتقال بار از یون فلزی Ru^{2+} به اوربیتال π^* خالی در لیگاند بی‌پیریدین (bpy) است [۱۱].

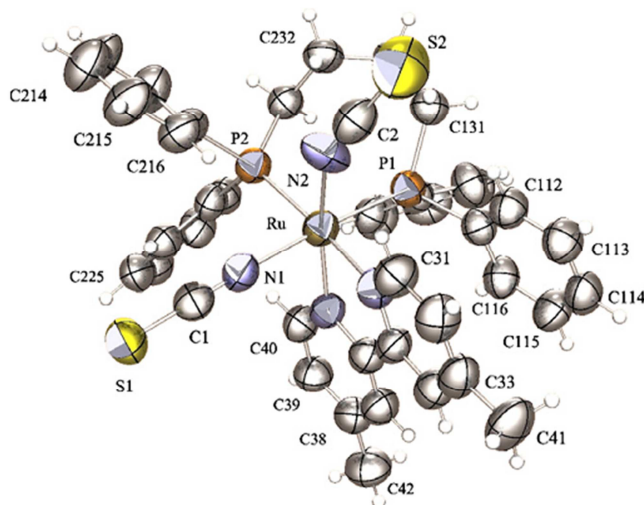
- 1- Metal-to-Ligand Charge Transfer
- 2- Ligand-to-Metal Charge Transfer
- 3- π -acceptor

تاکنون تحقیقات وسیعی بر روی کمپلکس‌های پلی‌پیریدیلی Ru به‌خاطر خصوصیات ویژه الکتروشیمیایی و فوتوفیزیکی آنها صورت گرفته است. این خصوصیات کمپلکس‌های پلی‌پیریدیلی Ru را به سیستم‌هایی جذاب برای مدل‌سازی فرایندهای انتقال الکترون و انرژی که نقش اساسی در فرایندهای بیولوژیکی مانند تنفس، فتوسنتز و تقسیم اکسیداتیو DNA ایفا می‌کنند، تبدیل کرده است [۱۲] (۱-۱).



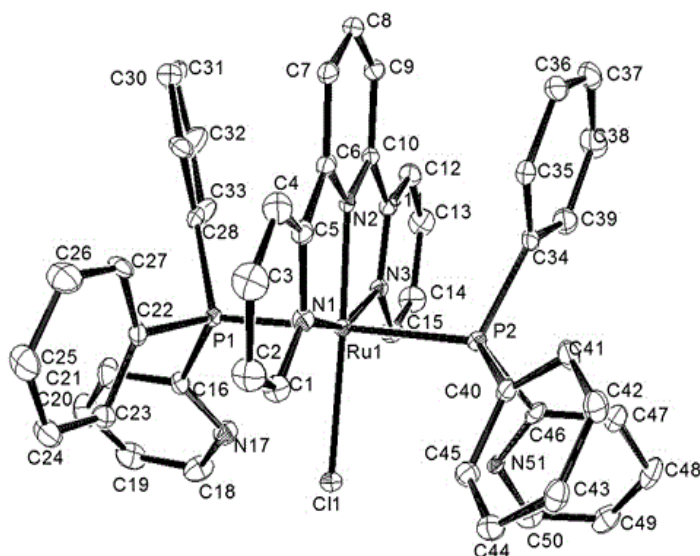
شکل ۱-۱: ساختار بلوری کمپلکس $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{TPOA})](\text{PF}_6)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [۱۲].

تحقیقات وسیعی در زمینه شیمی کمپلکس‌های روتنیم با لیگاندهای فسفین و بی‌پیریدین صورت گرفته است. یکی از دلایل افزایش علاقه به تحقیق در این دسته از ترکیبات، پتانسیل به‌کارگیری آنها به‌عنوان کاتالیست و وسایل مولکولی فتوشیمیایی می‌باشد. کمپلکس‌های پلی‌پیریدیلی روتنیم به‌خاطر محدوده وسیع جذب نور مرئی، به‌عنوان فتوحساس‌کننده‌های مؤثر شناخته شده‌اند [۱۳] (۲-۱).

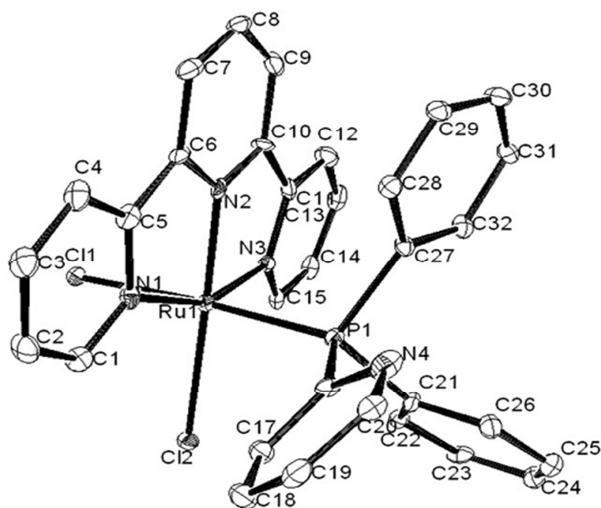


شکل ۲-۱: ساختار بلوری کمپلکس $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{dppb})(\text{Me-bpy})(\text{NCS})_2]$ [۱۳].

تحقیقات بر روی کمپلکس‌های فلزی لیگاندهای پلی‌پیریدیلی منجر به کاربردهای مهم و متنوع آنها در زمینه‌های اپتوالکترونیک، فتوکاتالیست و الکتروکاتالیست شده است. یکی از تدابیری که برای کنترل طول عمر حالت برانگیخته و انرژی ترکیبات پلی‌پیریدیلی رو تنیم استفاده می‌شود، اتصال واحدهای کروموفر آلی ضعیف در اطراف لیگاندها است. این نوع اصلاحات شیمیایی، باعث ایجاد تعدادی سطوح برانگیخته با سطح انرژی پایین می‌شود که به شدت بر خصوصیات لومینسانس و رفتار شیمیایی چنین سیستم‌هایی تأثیر می‌گذارد شکل (۳-۱) و شکل (۴-۱) [۱۴].



شکل ۳-۱: ساختار بلوری کمپلکس $[Ru(\kappa^3\text{-tpy})(\kappa^1\text{-P-PPh}_2\text{Py})_2\text{Cl}]^+$ [۱۴].



شکل ۴-۱: ساختار بلوری کمپلکس $[Ru(\kappa^3\text{-tpy})(\kappa^1\text{-P-PPh}_2\text{Py})\text{Cl}_2]^+$ [۱۴].

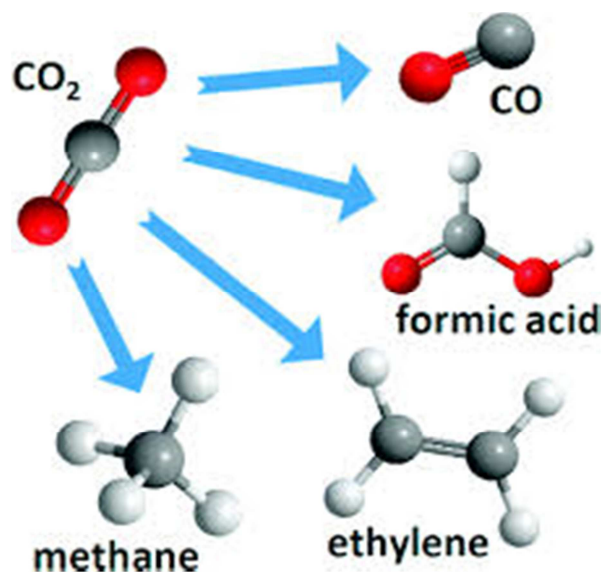
۲-۱ فعالیت الکتروکاتالیستی کمپلکس‌های رو تنیم

گرمایش زمین که ناشی از انتشار گازهای گلخانه‌ای مانند کربن دی‌اکسید، متان و ... است، به‌عنوان یکی از جدی‌ترین مشکلات زیست محیطی شناخته شده است. یکی از راه‌حل‌های موجود، کاهش تولید و انتشار CO_2 است که با کاهش استفاده از سوخت‌های فسیلی محقق می‌گردد. راه‌حل دیگر، بازیابی CO_2 از فرایندهای تبدیل انرژی

است. یک روش جایگزین، استفاده از CO_2 به عنوان یک منبع کربن برای تولید مواد شیمیایی است. این روش، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است زیرا استفاده از CO_2 به عنوان یک منبع جایگزین کربن، چندین مزیت مهم دارد مانند:

۱. کاهش تغییرات اقلیم جهانی که بخشی از آن به خاطر افزایش انتشار CO_2 است.
۲. تمدید مدت زمان استفاده از منابع محدود کربن (زغال سنگ، نفت خام و گاز طبیعی)
۳. شبیه سازی فتوسنتز و واکنش هایی با نقش کاتالیستی آنزیم در آزمایشگاه، در فرایند فتوسنتز در طبیعت مفید است. علی رغم این مزیت ها، شیمی فعال سازی کربن دی اکسید، همچنان در حال توسعه و پیشرفت است که به خاطر این واقعیت است که کربن دی اکسید از لحاظ ترمودینامیکی پایدار و از لحاظ سینتیکی خنثی است. مشکل فعال سازی CO_2 ، چالش دائمی برای شیمیدان ها است که قصد دارند این مولکول را مجبور به انجام واکنش های انتخابی تحت شرایط ملایم کنند.

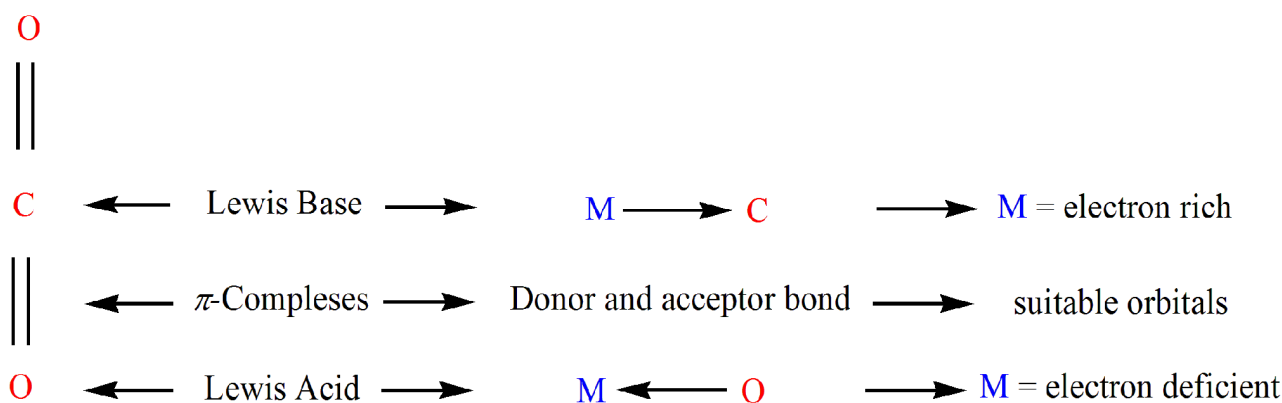
از CO_2 برای سنتز اوره، کربنات های حلقوی، سالیسیک اسید و متانول استفاده شده است. بهره گیری بیشتر از CO_2 ، تنها با فعال سازی این مولکول خنثی، امکان پذیر است. هم اکنون روش های زیادی برای فعال سازی CO_2 تحت بررسی است. این راه ها شامل، تبدیل زیستی، کاهش فوتوشیمیایی، کاهش الکتروشیمیایی، واکنش های همگن و ناهمگن گرمایی و کوئوردیناسیون به فلزات واسطه و یا ترکیبی از روش های نام برده شده است. تمامی این روش ها، یک ویژگی مشترک دارند که آن، فعال سازی CO_2 از طریق کوئوردینه شدن CO_2 به یک مرکز فلز واسطه است. این کوئوردیناسیون باعث کاهش انرژی فعال سازی، در بسیاری از واکنش ها و در نتیجه افزایش سرعت این واکنش ها می شود زیرا در واکنش هایی که شامل مولکول CO_2 هستند، مرحله فعال سازی CO_2 محدود کننده سرعت است. کوئوردینه شدن CO_2 آن را به واکنشگری مناسب تبدیل کرد و امکان تبدیل این مولکول خنثی به محصولات مفید را فراهم می آورد شکل (۱-۵) [۱۵].



شکل ۱-۵: تبدیل CO_2 به محصولات مختلف [۱۵].

۳-۱ بر همکنش CO₂ با مراکز فلزات واسطه

کربن دی اکسید یک مولکول خطی سه اتمی است. اتم کربن در این مولکول دارای هیبریداسیون sp می باشد و طول پیوند $C\equiv O$ در آن برابر با $1/16 \text{ \AA}$ است که کوتاه تر از یک پیوند دو گانه $C=O$ در یک مرکز کربنی با هیبرید sp^2 است. تفاوت بین الکترون گاتیویته کربن و اکسیژن منجر به ایجاد یک قطبش منفی روی اتم اکسیژن و ایجاد بار جزئی مثبت بر روی اتم کربن مرکزی می شود. بنابراین، مولکول CO_2 چندین موقعیت متمایز از خود نشان می دهد که احتمال حالت های مختلف کوئوردیناسیون در CO_2 وجود دارد. همان طور که در شمای (۳-۱) مشاهده می شود هر یک از این فرم های کوئوردیناسیون باید خصوصیات الکترونی ویژه ای را دارا باشند [۱۶].



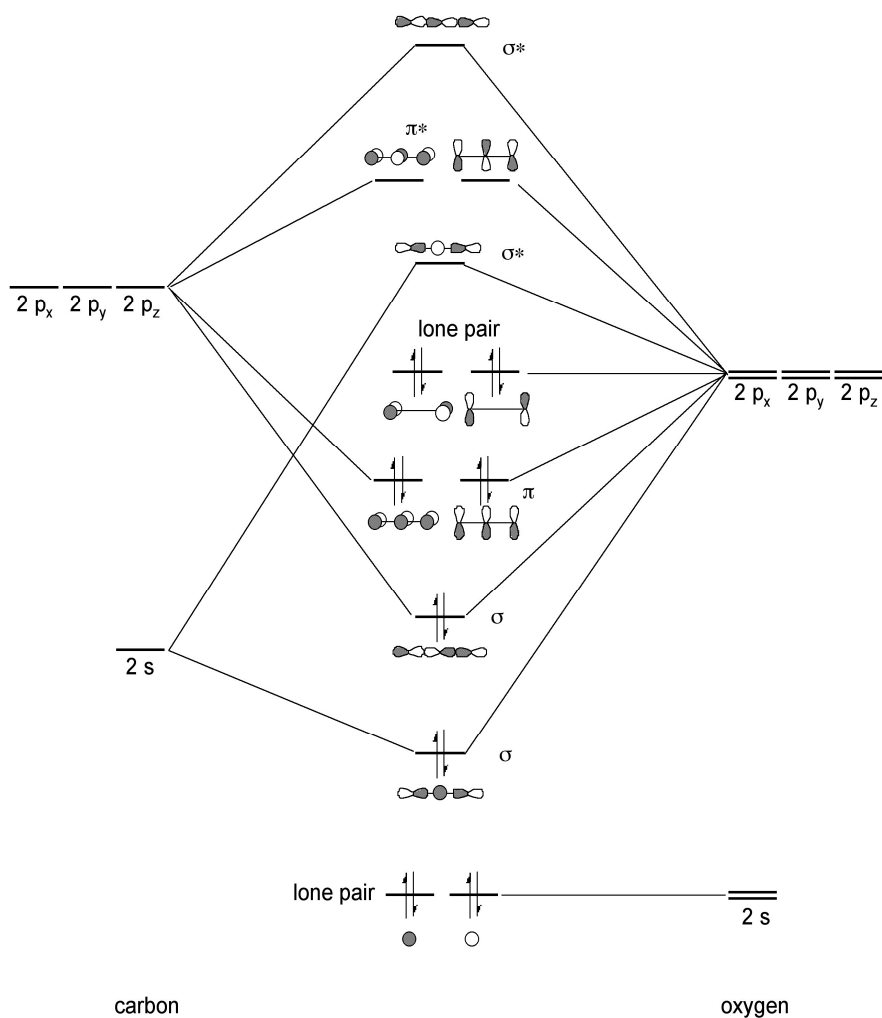
شمای ۳-۱: موقعیت های واکنش پذیر CO_2 و خصوصیات الکترونی مراکز فلزات واسطه برای ایجاد کمپلکس [۱۶].

در فرایندهای کاتالیتیکی، حدواسطه های کمپلکس های فلزات واسطه با کربن دی اکسید دارای مدل های مختلف ساختاری و کاربردی هستند به ویژه در دو دهه اخیر، بسیاری از چنین ترکیباتی شناخته شده اند. اگرچه در ابتدا تصور می شد که CO_2 یک لیگاند ضعیف است، اما به دلیل تنوع زیاد در مدهای کوئوردیناسیون خود در کمپلکس های فلزی تطبیق پذیری عجیبی را از خود نشان می دهد. اولین گزارش ها مبنی بر احتمال کوئوردیناسیون CO_2 به فلزات واسطه توسط ولپین^۱ و همکارانش در سال ۱۹۶۹ و جولی^۲ و همکارانش در سال ۱۹۷۶ ارائه گردید. اما اطلاعات در مورد شیوه پیوندی لیگاند CO_2 در آن زمان محدود بود. به وضوح از شمای (۳-۱) می توان فهمید که اگر کمپلکس شدن از طریق پیوند دو گانه یا اتم کربن مرکزی اتفاق افتد، دانسیته الکترونی از فلز به LUMO لیگاند انتقال می یابد. LUMO در CO_2 ، یک اوربیتال ضد پیوندی است و در نتیجه انتقال الکترون، باعث ضعیف شدن بر همکنش $C-O$ می شود شمای (۳-۱) [۱۶].

1- Volpin

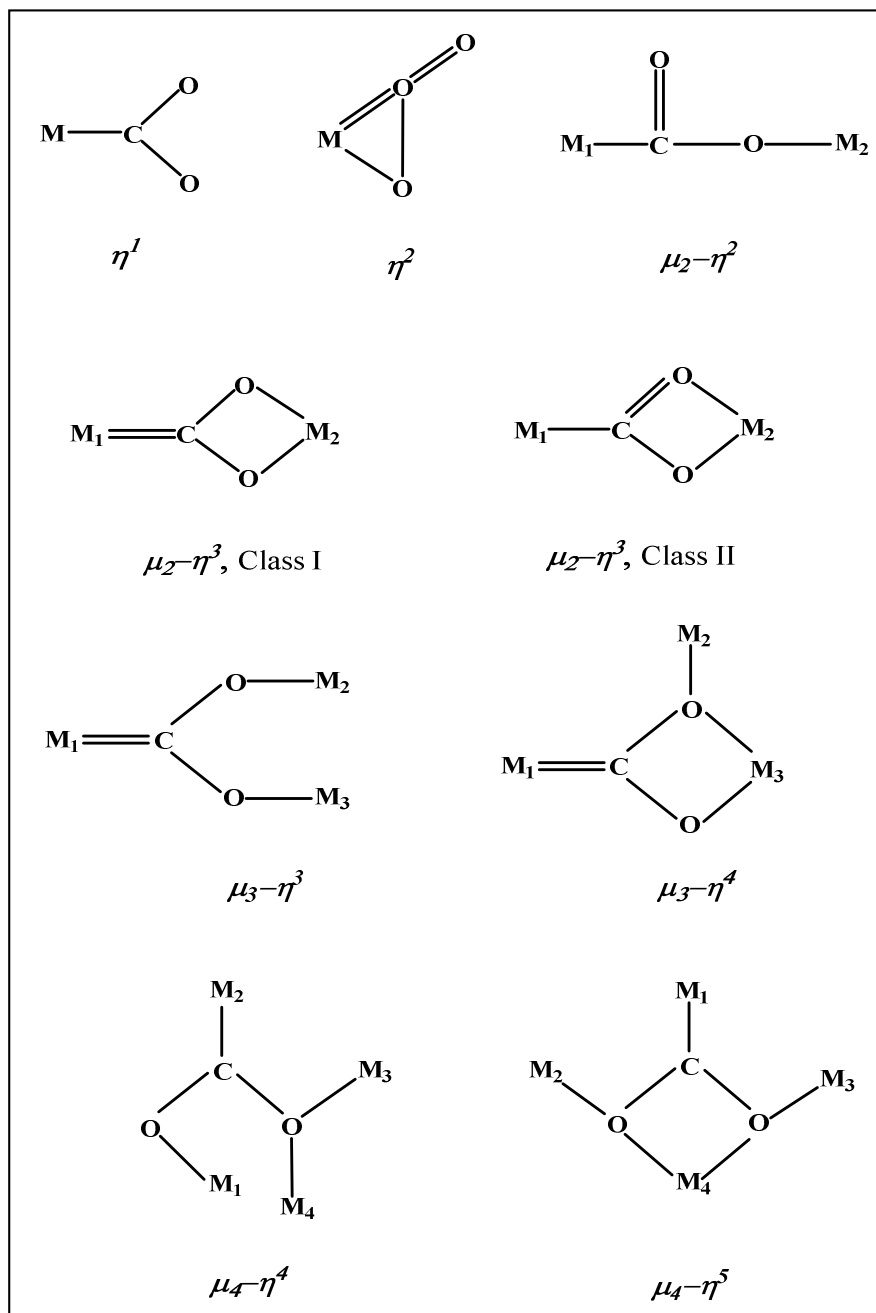
2- Jolly

ترم حالت پایه مولکول خطی CO_2 به صورت $^1\Sigma_g^+$ است و ترم‌های LUMO و HOMO آن به ترتیب $^2\pi_u$ و $^1\pi_g$ هستند. الکترون خواهی آن برابر -0.6 eV است و این نشان می‌دهد که این مولکول تمایلی برای گرفتن الکترون ندارد. با توجه به دیاگرام اوربیتال مولکولی CO_2 شمای (۴-۱) می‌توان مشاهده کرد که الکترون اضافی باید وارد اوربیتال ضدپیوندی e_{1u} شود که باعث افزایش ناپایداری خواهد شد. همچنین در اثر تبدیل مولکول CO_2 خنثی به آنیون CO_2^{2-} ساختار هندسی از خطی به خمیده تغییر خواهد کرد و این عمل باعث می‌شود که فرآیند کاهش CO_2 برگشت‌ناپذیر باشد [۱۷-۲۱].



شمای ۴-۱: اوربیتال مولکولی CO_2 [۲۲].

- 1- Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO)
- 2- Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO)



شماى ۱-۵: انواع ساختارهای کمپلکس‌های فلزی [۱۶].

علاوه بر این، بر طبق قوانین والش^۱ با انتقال الکترون به LUMO مولکول CO₂ انتظار خمیده شدن آن و ایجاد ساختاری شبیه به ساختار خمیده رادیکال آنیون CO₂²⁻ وجود دارد. طبقه‌بندی شیوه‌های خمیدگی CO₂ در کمپلکس‌های فلزی در شماى (۱-۵) نشان داده شده است. مروری دقیق بر روی سنتز، شناسایی و واکنش انواع مختلف کمپلکس‌های CO₂، توسط گیسون^۲ انجام شده است. در این مقاله شیوه‌های مختلف کوئوردیناسیون CO₂

1- Walsh

2- Gibson

به مراکز فلزات واسطه توصیف شده است. وقتی پیوند فلز با کربن مرکزی CO_2 ایجاد می‌شود، در یک حالت فعال شده قرار دارد. این فعال بودن را می‌توان از داده‌های ساختاری مانند خمیدگی OCO و افزایش طول پیوند C-O و همچنین از داده‌های اسپکتروسکوپی، مانند جابجایی‌های $^{13}\text{C-NMR}$ به میدان پایین و فرکانس پایین شیوه‌های ارتعاشی OCO در مطالعات طیف سنجی FT-IR، مشاهده کرد [۱۶].

۴-۱ روش‌های مختلف برای کاهش CO_2

چندین روش مختلف برای کاهش CO_2 وجود دارد که برخی از آنها را در اینجا ذکر می‌شود [۱۶].

۱. روش رادیو شیمی^۱:

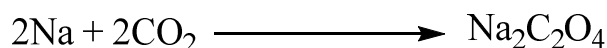
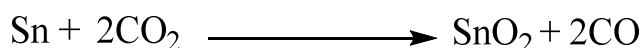
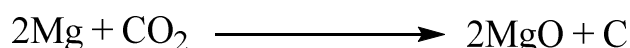
ابعاد کلی روش رادیو شیمی برانگیختگی CO_2 توسط بوید^۲ و همکارانش مورد بحث قرار گرفته است. اولین گزارش مبنی بر کاهش رادیو شیمیایی کربن دی‌اکسید توسط گتوف^۳ ارائه شد. در محیط آبی و با استفاده از پرتو γ (گاما)، محصولاتی مانند HCHO و HCOOH تولید می‌شوند.



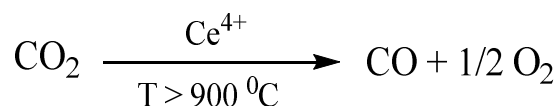
واس^۴ و همکارانش در مورد نقش آتی انرژی هسته‌ای و منابع انرژی جایگزین، با توجه به معضل CO_2 و تغییر اقلیم بحث کرده‌اند. کومیسارارو^۵ و همکارانش غلظت حالت پایانی محصولات پرتو دهی CO_2 توسط اجزاء شکافت هسته‌ای را محاسبه کرده‌اند.

۲. کاهش شیمیایی توسط فلزات:

کاهش شیمیایی توسط فلزات اغلب در دماهای نسبتاً بالا رخ می‌دهد.



۳. ترموشیمیایی (گرما شیمیایی):



1- Radiochemical

2- Boyd

3- Getoff

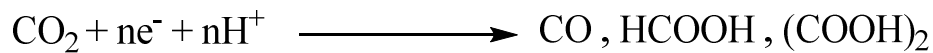
4- Voss

5- Komissararo

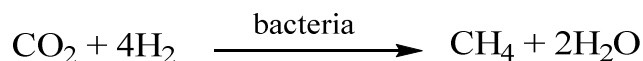
۴. فوتوشیمیایی:



۵. الکتروشیمیایی:



۶. بیوشیمیایی:



این عمل توسط باکتری متانوباکتریوم ترمواتوتروفیکام^۱ صورت می گیرد.

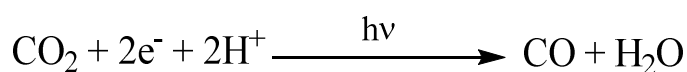
۷. بیوفوتوشیمیایی:

این واکنش‌ها در حضور نور و یک آنزیم صورت می گیرند.



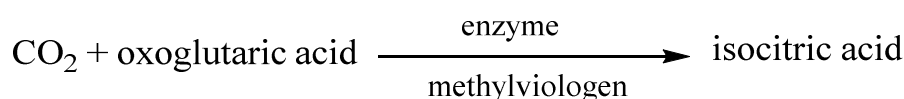
در واکنش بالا، آنزیم مورد استفاده معمولاً ایزوسیترات دی هیدروژناز^۲ است و $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ به عنوان فوتو حساس کننده^۳ و d,1-dithiothreitol، به عنوان الکترون دهنده عمل می کنند. و برای بازیافت NADPH از ferredoxin-NADP⁺ reductase استفاده می شود.

۸. فوتوالکتروشیمیایی:



احتمال ایجاد محصولات دیگری علاوه بر CO نیز وجود دارد. بازده و توزیع آنها بستگی به بسیاری از فاکتورها دارد.

۹. بیوالکتروشیمیایی:



1- Methanobacterium Thermoautotrophicum

2- Isocitrate Dehydrogenase

3- Photosensitizer