

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس بازشیف منگنز تثبیت شده بر روی زونوتلیت و بررسی خاصیت
کاتالیزوری آن

نگارنده: هادی روستائی

استاد راهنما

دکتر بهرام بهرامیان

شهریور ۱۴۰۰

شماره: ۲۱۱۵

باسمه تعالی



تاریخ: ۱۴۰۰/۰۶/۳۱

فرم های ارزشیابی پایان نامه کارشناسی ارشد

ویرایش:

مربوط به ورودی های ۹۴ به بعد

مدیریت تحصیلات تکمیلی

صور تجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای هادی روستائی با شماره دانشجویی ۹۷۰۸۳۵۴ رشته شیمی گرایش معدنی تحت عنوان تهیه و شناسایی کمپلکس بازشیف منگنز تثبیت شده بر روی زونولیت و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن که در تاریخ ۱۴۰۰/۰۶/۳۱ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار شد به شرح ذیل اعلام می گردد:

☒ الف) درجه عالی: نمره ۱۹-۲۰	☒ ب) درجه خیلی خوب: نمره ۱۸/۹۹ - ۱۸
☐ ج) درجه خوب: نمره ۱۷/۹۹ - ۱۶	☐ د) درجه متوسط: نمره ۱۵/۹۹ - ۱۴
☐ ه) کمتر از ۱۴ غیر قابل قبول و نیاز به دفاع مجدد دارد	
نوع تحقیق: ☐ نظری ☒ عملی	

عضو هیأت داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱- استاد راهنمای اول	دکتر بهرام بهرامیان	دانشیار	
۲- استاد راهنمای دوم	--	--	
۳- استاد مشاور	--	--	
۴- استاد داور اول	دکتر مهدی میرزایی	دانشیار	
۵- استاد داور دوم	دکتر محمد باخرد	استاد	
۶- نماینده تحصیلات تکمیلی	دکتر علی کیوانلو	استاد	

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: دکتر مهدی میرزایی



تقدیم بہ

پدر و مادر عزیزم، آمان کہ سیدی مویشان نشان از بالندگی من است۔ بہ پاس قلب ہای بزرگشان کہ فریاد رس است و

محبت ہای بس در نشان کہ مرکز فروکش نمی کند۔

تقدیم بہ

خواهر و برادر عزیزم، آمان کہ وجودشان دلگرمی است و محطات سخت زیستہم۔

پاس خدای بزرگ را که مریدی رساند تا بتوانم این مقطع تحصیلی را به پایان رسانده و گامی در راستای اعتلای علم بردارم. از

استاد راهنمای کراتقدم جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که وجودشان همیشه قوتی برای انجام کارهایم بوده است و بدون شک

انجام این پایان نامه بدون کمک و راهنمایی های ارزنده آنها امکان پذیر نبوده است، کمال تشکر را دارم. استاذ گرامی جناب

آقای دکتر مهدی میرزایی و دکتر محمد باخرد که زحمات و دوری این رساله را داشتند نیز سپاسگزارم.

تشکر از تمامی معلمان استادی که توفیق دانش آموزی و دانشجویی در محضرشان را داشتم.

از دوستان عزیزم که همراهم همیشگی من بوده اند و اوقات خوشی را در کنار هم سپری کرده ایم، تقدیر و تشکر دارم.

و در پایان از تمامی عزیزانی که در طول انجام این پروژه مریدی کرده اند کمال تشکر و قدردانی را ابراز می نمایم.

تعهد نامه

اینجانب هادی روستائی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس بازشیف منگنز تثبیت شده بر روی زونولیت و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن تحت راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « **Shahrood University of Technology** » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پژوهش برای اولین بار از زونولیت ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$) به عنوان نگه دارنده (بستر) به دلیل ارزانی مواد اولیه، فراوانی، ساختار متخلخل، مساحت سطح بالا و چگالی کم استفاده شد. از واکنش سدیم سیلیکات و کلسیم کلرید ترکیب زونولیت تشکیل شد. سپس زونولیت تهیه شده با ۳-تری متوکسی سیلان پروپیل آمین در دما و زمان مناسب آمین دار شد. در مرحله بعد کمپلکس باز شیف منگنز تهیه شده به بستر آمین دار شده اضافه گردید. به منظور شناسایی کاتالیزور از آنالیزهای پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، طیف سنجی انرژی پرتو ایکس (EDX)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، اندازه گیری مساحت سطح (BET) و طیف سنجی نشراتی پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) استفاده گردید. هم چنین از این کاتالیزور به عنوان کاتالیزور ناهمگن در واکنش اپوکسایش آلکن ها استفاده شد و تاثیر عوامل مختلف همچون مقدار کاتالیزور، دما، زمان، حلال، اکسنده بر روی واکنش مورد مطالعه و آزمایش قرار گرفت. در شرایط بهینه مشاهده شد که کاتالیزور ناهمگن، عملکرد و بازده عالی در فرآیند اپوکسایش از خود نشان می دهد.

کلمات کلیدی: زونولیت، کلسیم سیلیکات، کاتالیزور ناهمگن، باز شیف منگنز، اپوکسایش آلکن.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه.....	۱
۱-۱- مقدمه ای بر کاتالیزورها.....	۲
۱-۱-۱- چرخه کاتالیزوری.....	۳
۱-۲- طبقه بندی کاتالیزورها.....	۴
۱-۳- بسترهای مورد استفاده در ناهمگن سازی کاتالیزورها.....	۴
۱-۳-۱- انواع بسترها برای ناهمگن سازی کاتالیزورهای همگن.....	۵
۱-۳-۱-۱- بسترهای آلی.....	۵
۱-۳-۱-۲- بسترهای معدنی.....	۶
۱-۴- سیلیکات ها.....	۶
۱-۴-۱- سنتز سیلیکات ها.....	۸
۱-۵- بازهای شیف.....	۹
۱-۵-۱- اهمیت و کاربردهای کمپلکس های بازشیف.....	۱۰
۱-۵-۱-۱- کمپلکس های بازشیف به عنوان کاتالیزور در اپوکسایش آلکن ها.....	۱۰
۱-۵-۱-۲- کمپلکس های باز شیف به عنوان ترکیب مدل برای کوآنزیم ویتامین B _{۱۲}	۱۲
۱-۵-۱-۳- کمپلکس های بازشیف به عنوان کاتالیزورهای حامل اکسیژن و اکسیداسیون.....	۱۳
۱-۵-۱-۴- کمپلکس های بازشیف به عنوان کاتالیزور در هیدروژن دار کردن الفین ها.....	۱۵
۱-۶- اپوکسایش آلکن ها.....	۱۵
۱-۷- مروری بر پژوهش های انجام شده.....	۱۶
۱-۸- هدف.....	۲۹
فصل دوم: بخش تجربی.....	۳۱
۱-۲- معرف ها و مواد مورد استفاده.....	۳۲
۲-۲- دستگاه ها.....	۳۴
۲-۳- تهیه کاتالیزور ناهمگن.....	۳۴
۲-۳-۱- تهیه زونوتلیت.....	۳۴

۲-۳-۲-تهیه زونوتلیت عامل دار شده با لیگاند ۳-تری متوکسی سیلان پروپیل	۳۵
آمین (Xo/Am).....	۳۵
۲-۳-۳-تهیه لیگاند باز شیف سالن (Salen).....	۳۵
۲-۳-۴-تهیه کمپلکس باز شیف سالن (Sal/Mn).....	۳۶
۲-۳-۵-تثبیت کمپلکس بازشیف (سالن فلزدار) بر روی زونوتلیت عامل دار شده با ۳-تری	۳۶
متوکسی سیلان پروپیل آمین (XO/Am-Sal/Mn).....	۳۶
۲-۴-۱-بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس بازشیف تثبیت شده بر روی زونوتلیت عامل دار شده...۳۶	۳۶
۲-۴-۱-۱-بررسی فعالیت کاتالیزوری (Xo/Am-Sal/Mn) در اپوکسایش سیکلواکتن.....	۳۶
۲-۴-۱-۲-بررسی اثر حلال.....	۳۷
۲-۴-۱-۳-بررسی اثر نوع اکسنده.....	۳۷
۲-۴-۱-۴-بررسی اثر زمان واکنش.....	۳۷
۲-۴-۱-۵-بررسی اثر مقدار کاتالیزور.....	۳۸
۲-۴-۱-۶-بررسی اثر مقدار اکسنده.....	۳۸
۲-۴-۱-۷-بررسی اپوکسایش سایر آلکن ها با استفاده از کاتالیزور Xo/Am-Sal/Mn.....	۳۸
۲-۴-۱-۸-بررسی بازیابی کاتالیزور (Xo/Am-Sal/Mn) در اپوکسایش سیکلواکتن ها.....	۳۹
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری.....	۴۱
۳-۱-تهیه کاتالیزور (Xo/Am-Sal/Mn).....	۴۲
۳-۲-بررسی مراحل تهیه کاتالیزور ناهمگن و شناسایی آن.....	۴۳
۳-۲-۱-طیف سنجی تبدیل فوریه (FT-IR).....	۴۴
۳-۲-۲-میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM).....	۴۶
۳-۲-۳-آنالیز ایزوترم های جذب-واجذب نیتروژن (BET).....	۴۸
۳-۲-۴-آنالیز پلاسمای جفت شده القایی (ICP).....	۵۱
۳-۲-۵-آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD).....	۵۱
۳-۳-بررسی فعالیت کاتالیزوری Xo/Am-Sal/Mn در اپوکسایش سیکلواکتن.....	۵۳
۳-۳-۱-اثر حلال.....	۵۳
۳-۳-۲-اثر نوع اکسنده.....	۵۴
۳-۳-۳-بررسی اثر مدت زمان واکنش.....	۵۵
۳-۳-۴-اثر مقدار کاتالیزور.....	۵۶

۵-۳-۳- اثر مقدار اکسنده.....	۵۶
۶-۳-۳- شرایط بهینه در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن Xo/Am-Sal/Mn.....	۵۷
۷-۳-۳- اپوکسایش سایر آلکن ها با استفاده از کاتالیزور ناهمگن Xo/Am-Sal/Mn.....	۵۸
۸-۳-۳- بررسی بازیابی کاتالیزور Xo/Am-Sal/Mn در اپوکسایش سیکلواکتن.....	۵۹
۴-۳- مکانیسم پیشنهاد شده در اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن Xo/Am-Sal/Mn.....	۵۹
۵-۳- مقایسه کارایی کاتالیزور ناهمگن XO/Am-Sal/Mn با کاتالیزورهای مشابه.....	۶۰
۶-۳- نتیجه گیری.....	۶۲
۷-۳- آینده نگری.....	۶۳
مراجع.....	۶۴

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: برهم کنش کاتالیزور با واکنش گر ها و تاثیر آن بر انرژی فعال سازی واکنش..... ۳
- شکل ۲-۱: شماتیک یک چرخه کاتالیزوری..... ۳
- شکل ۳-۱: طبقه بندی کاتالیزورها..... ۴
- شکل ۴-۱: ساختار سیلیکات..... ۷
- شکل ۵-۱: (a) طرح bc ساختار توبرموریت، سه چهاروجهی در زنجیره سیلیکات موازات با b تکرار میشود. (b) طرح ac ساختار زنونولیت، لایه های سیلیکات شامل زنجیرهای دوتایی چهاروجهی سیلیکات موازی با b قرار گرفته است..... ۸
- شکل ۶-۱: واکنش شکل گیری بازهای شیف..... ۹
- شکل ۷-۱: مونواکسیژن دار شدن انانتیوگزین دی ان ها و ان این های مزدوج با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز (III)..... ۱۱
- شکل ۸-۱: (۱) Ni(II)-salen، (۲) Ni(II)-cycla و (۳) Ni(II)-dioxocyclam..... ۱۱
- شکل ۹-۱: کمپلکس [Co(Salen)(L)R]..... ۱۲
- شکل ۱۰-۱: کمپلکس کبالت سالن آلکیه شده درون مولکولی..... ۱۲
- شکل ۱۱-۱: کمپلکس بازشیف منگنز (II)..... ۱۳
- شکل ۱۲-۱: اکسیداسیون نامتقارن کاتالیزوری سولفید با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز (III)..... ۱۴
- شکل ۱۳-۱: کمپلکس N,N'-اتیلن بیس (سالیسیلیدن ایمیناتو) پالادیوم (II)..... ۱۵
- شکل ۱۴-۱: شمای سنتزی کاتالیزور Mn^{II}-L1@ACox..... ۱۷
- شکل ۱۵-۱: شمای سنتزی کاتالیزور Mn^{II}-L2@ACox..... ۱۸

- شکل ۱-۱۶: سنتز کمپلکسی از منگنز روی سطح بستر کربن فعال..... ۲۰
- شکل ۱-۱۷: واکنش اپوکسیداسیون توسط کمپلکس های سالوفن منگنز (III)..... ۲۱
- شکل ۱-۱۸: نمودار شماتیک نشان دهنده تشکیل مواد نانو کامپوزیتی میزبان-میهمان..... ۲۲
- شکل ۱-۱۹: کربوکسیلاسیون زدایی شبه حیاتی اسیدهای کربوکسیلیک..... ۲۳
- شکل ۱-۲۰: اکسیداسیون مشتقات بنزوئین متقارن و نامتقارن به مشتقات بنزیل با استفاده از H_2O_2 و کمپلکس باز شیف منگنز (II)..... ۲۳
- شکل ۱-۲۱: سنتز کمپلکس فلزی شیف باز: $M: (Co, Mn)$ ۲۴
- شکل ۱-۲۲: اکسیداسیون الکل ها و سولفیدها توسط کمپلکس شیف باز منگنز (III)..... ۲۴
- شکل ۱-۲۳: مسیر سنتز کمپلکس شیف باز منگنز بر روی نانوذرات مغناطیسی $(Mn@MNP)$ ۲۵
- شکل ۱-۲۴: طرح ساده واکنش اکسیداسیون سولفید..... ۲۶
- شکل ۱-۲۵: مکانیزمی از واکنش اکسیداسیون کاتالیز شده کمپلکس غیرهمگن منگنز (II)..... ۲۶
- شکل ۱-۲۶: نمایش شماتیک سنتز کاتالیزورهای منگنز..... ۲۷
- شکل ۱-۲۷: واکنش اپوکسیداسیون توسط کمپلکس هیدرازید منگنز (II) تثبیت شده با سیلیکا ژل (کاتالیز مجدد)..... ۲۸
- شکل ۱-۲۸: واکنش هیدروژناسیون آمونیاک-بوران..... ۲۸
- شکل ۳-۱: مراحل تهیه کاتالیزور ناهمگن $Xo/Am-Sal/Mn$ ۴۳
- شکل ۳-۲: طیف FT-IR زونوتلیت..... ۴۵
- شکل ۳-۳: طیف FT-IR ترکیب Xo/Am ۴۵
- شکل ۳-۴: طیف FT-IR ترکیب $Xo/Am-Sal/Mn$ ۴۵
- شکل ۳-۵: تصویر FE-SEM زونوتلیت..... ۴۶
- شکل ۳-۶: تصاویر FE-SEM کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ ۴۷

- شکل ۷-۳: آنالیز EDX نمونه زونوتلیت..... ۴۷
- شکل ۸-۳: آنالیز EDX کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ ۴۸
- شکل ۹-۳: ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن زونوتلیت..... ۵۰
- شکل ۱۰-۳: ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ ۵۰
- شکل ۱۱-۳: آنالیز XRD نمونه زونوتلیت..... ۵۲
- شکل ۱۲-۳: آنالیز XRD $Xo/Am-Sal/Mn$ ۵۲
- شکل ۱۳-۳: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ ۵۳
- شکل ۱۴-۳: مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ ۶۰

فهرست جداول

جدول ۱-۲: فهرست مواد مورد استفاده.....	۳۲
جدول ۲-۲: فهرست حلال های مورد استفاده.....	۳۳
جدول ۳-۲: فهرست دستگاه های مورد استفاده.....	۳۴
جدول ۱-۳: مقادیر عناصر موجود در کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$	۴۸
جدول ۲-۳: اطلاعات مربوط به اندازه گیری های BET.....	۴۹
جدول ۳-۳: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$	۵۴
جدول ۴-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن.....	۵۵
جدول ۵-۳: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$	۵۵
جدول ۶-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن.....	۵۶
جدول ۷-۳: بررسی اثر مقدار سدیم پریدات در اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$	۵۷
جدول ۸-۳: شرایط بهینه اپوکسایش ۱ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$	۵۷
جدول ۹-۳: اپوکسایش ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) اکسنده سدیم پریدات، ۲ میلی آب، ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل، ۵۰ میلی گرم کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ ، ۱ میلی مول سیکلواکتن در مدت زمان ۶۰ دقیقه در دمای اتاق و فشار اتمسفر.....	۵۸
جدول ۱۰-۳: بررسی بازیابی کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ در اپوکسایش سیکلواکتن.....	۵۹
جدول ۱۱-۳: مقایسه کارایی کاتالیزور ناهمگن $XO/Am-Sal/Mn$ با کاتالیزورهای مشابه.....	۶۱

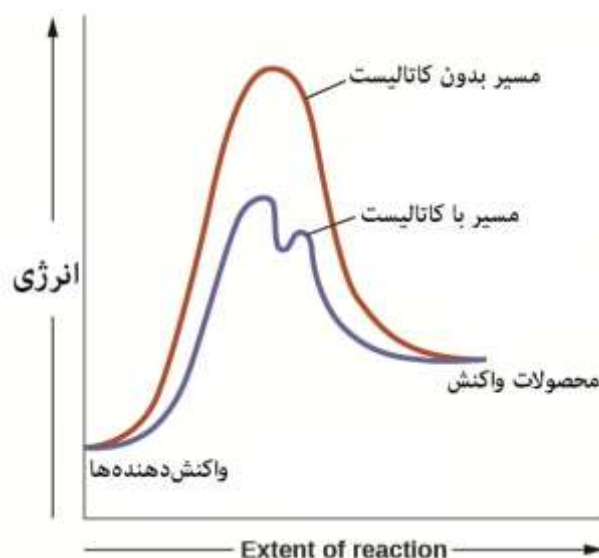
فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه ای بر کاتالیزورها

کاتالیزورها نقش به سزایی در فرآیندهای شیمیایی و به تبع آن کیفیت زندگی انسان و پیشرفت های اقتصادی داشته اند. تهیه ی بسیاری از محصولات مانند داروها، پلیمرها، سوخت، مواد شیمیایی آلی، رنگ ها و مواد ارزشمند دیگری که برای انسان نیاز هستند، دارای منشا کاتالیزوری می باشند. کاتالیزورها واکنش هایی را که از نظر ترمودینامیکی قابل انجام هستند را سرعت می بخشند. کاتالیزور ابتدا در مرحله ی اول واکنش مصرف شده سپس در مرحله دوم تولید می شود و تنها راه تازه ای برای پیشرفت واکنش به وجود می آورد. نانو مواد در بسیاری از مناطق مختلف از تحقیقات اساسی گرفته تا کاربردهای مختلف در الکترونیک ، سنسورهای بیوشیمیایی، تجزیه و تحلیل و انرژی از اهمیت زیادی برخوردار هستند. آنها به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن با سطح بالا و پشتیبانی از کاتالیزورها به عنوان گزینه های پایدار برای مواد معمولی پدید آمده اند. ذرات به اندازه نانو، سطح در معرض ماده فعال کاتالیزور را افزایش می دهند، در نتیجه تماس بین واکنش دهنده ها و کاتالیزور را به طرز چشمگیری افزایش می دهند و از کاتالیزورهای همگن تقلید می کنند. مطالعات نشان می دهد، برهم کنش کاتالیزور ها با واکنش گر ها موجب کاهش انرژی فعال سازی واکنش^۱ در مقایسه با مسیر غیر کاتالیزوری می شود شکل (۱-۱). بهینه بودن فعالیت های کاتالیزوری نیازمند انتخاب پذیری مناسب و فعالیت بالای کاتالیزور است که این مهم از طریق طراحی مواد کاتالیزوری با مکان های فعال و ساختار مطلوب مهیا می شود. [۱ و ۲]

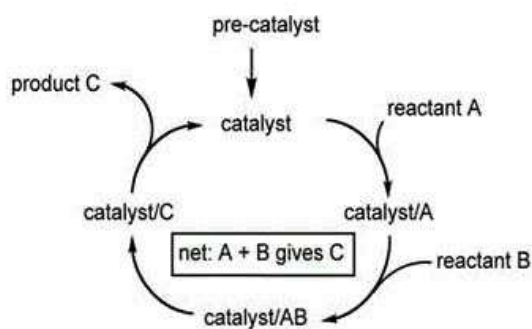
^۱ Activation energy



شکل ۱-۱: برهم کنش کاتالیزور با واکنش گر ها و تاثیر آن بر انرژی فعال سازی واکنش

۱-۱-۱- چرخه کاتالیزوری

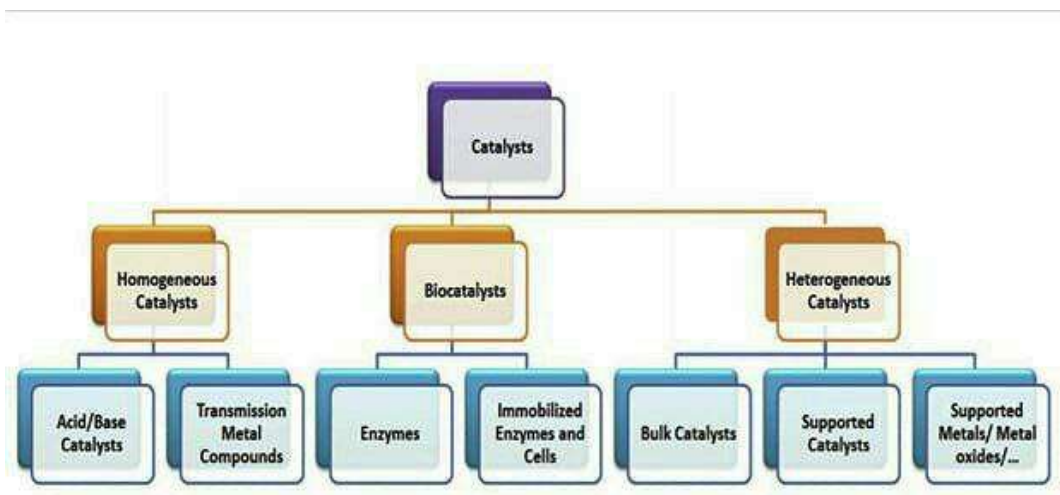
کاتالیزورها از طریق تشکیل یا شکستن پیوند با واکنش گر ها ارتباط برقرار می کنند. در طی هر چرخه کاتالیزوری، کاتالیزورها در پایان واکنش دوباره تولید می شوند تا بتوانند وارد چرخه بعدی شوند. در طی هر چرخه یک مولکول محصول تولید شده و گونه کاتالیزوری بازیابی می شود [۳] شکل (۱-۲).



شکل ۱-۲: شماتیک یک چرخه کاتالیزوری [۳]

۲-۱- طبقه بندی کاتالیزورها

با توجه به این نکته که تمام واکنش های کاتالیزوری بر روی سطح کاتالیزور انجام می شود، داشتن مساحت سطح بالا در هر واحد جهت افزایش راندمان تولید محصول از اهمیت بالایی برخوردار است. تخلخل می تواند مساحت سطح بالا را ایجاد کند. در هنگام انجام واکنش شیمیایی همه ی مکان های فعال جامد بر روی سطح به طور یکسان عمل نمی کنند. در واقع خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بر روی سطح از مکانی به مکان دیگر تغییر می کند. یک سیستم کاتالیزوری شامل کاتالیزور، واکنش دهنده ها و محصولات پیچیده ای می باشد. کاتالیزورها با توجه به فازی که واکنش در آن انجام می شود به سه دسته همگن، ناهمگن و آنزیمی تقسیم بندی می شوند [۴] شکل (۱-۳).



شکل ۱-۳: طبقه بندی کاتالیزورها

۳-۱- بسترهای مورد استفاده در ناهمگن سازی کاتالیزورها

یکی از بخش های مهم در کنترل پایداری و ساختار یک کاتالیزور، انتخاب یک بستر مناسب می باشد. بستر در واقع بدنه ی کاتالیزور را تشکیل می دهد که قسمت فعال کاتالیزور روی آن قرار می گیرد. یک

بستر کاتالیزوری باید سطح ویژه ی بالایی داشته باشد و همچنین از لحاظ شیمیایی بی اثر باشد. بسترها در اکثر موارد کارایی کاتالیزوری ندارند و برای افزایش پایداری دمایی و مکانیکی کاتالیزور به کار گرفته می شوند که از خرد شدن و حالت کلوخه ای آن جلوگیری می کند. در صنعت برای این که بتوان از کاتالیزورهای ناهمگن استفاده کرد نیاز است که کاتالیزور کارایی و گزینش پذیری بالایی داشته باشد. بسترها نسبت به گونه های کارآمد کاتالیزور مزیت ارزان بودن و افزایش مساحت سطح را دارا می باشند. [۵و۶]

۱-۳-۱- انواع بسترها برای ناهمگن سازی کاتالیزورهای همگن

ماده ای که به عنوان بستر یا نگهدارنده کاتالیزور استفاده می شود می تواند یک ترکیب آلی، معدنی باشد. برخی از پلیمرهای آلی مانند پلی متاکریلات، پلی آنیلین، پلی استایرن و اکسیدهای معدنی مانند آلومینا، نانولوله های کربنی، زئولیت و سیلیکات متخلخل می توانند به عنوان نگهدارنده و یا بستر استفاده شوند [۷].

۱-۳-۱-۱- بسترهای آلی

یک بستر پلیمری مناسب باید ویژگی های مانند حلالیت پایین در محیط واکنش، پایداری مکانیکی بالا و امکان دستیابی آسان به حفره های مناسب جهت اتصال کاتالیزور را دارا باشد. پایداری مکانیکی و حرارتی به ویژگی های ذاتی یا به پیوندهای درون زنجیره ای پلیمر وابسته است و این نیز به تعداد پیوندهای میان زنجیره ها و شکل گیری شبکه بستگی دارد. تعداد پیوندهای میان زنجیره ها بر خصوصیات کاتالیزگر اثرگذار است. گاهی اوقات جایگاه های مناسب به واسطه پیوند و دیمر شدن در معرض از بین رفتن و یا کاهش کارایی کاتالیزور می باشند. بنابراین افزایش سختی پلیمر از برهم کنش میان جایگاه ها کارآمد مجاور جلوگیری کرده و کارایی کاتالیزور افزایش می یابد. در پلیمرها دست یابی به محل های فعال کاتالیزوری به آسانی امکان پذیر است. در قیاس با بسترهای معدنی استفاده از پلیمرهای آلی دارای نقاط ضعفی همچون

امکان انجام واکنش جانبی با پلیمر در طول واکنش، ناپایداری شیمیایی و دمایی و فرسودگی مکانیکی می باشد [۸،۹،۱۰].

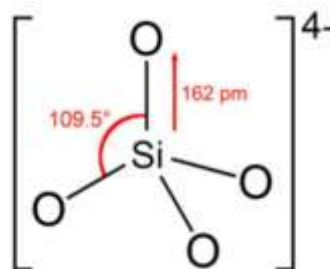
۱-۳-۲-بسترهای معدنی

بسترهای معدنی نسبت به پلیمرهای آلی دارای برتری هایی همچون عدم تغییر ساختار در حلال های گوناگون، برهمکنش ناچیز با کاتالیزگر تثبیت شده، پایداری حرارتی بالا و ماندگاری طولانی تر می باشند. بسیاری از نگهدارنده های معدنی دارای گروه های هیدروکسیل سطحی می باشند که می توان از آن برای اتصال گروه های مختلف استفاده کرد. از جامدات معدنی به طور گسترده به عنوان بستر کاتالیزوری استفاده می شود. ژئولیت، آلومینا، خاک رس و سیلیکا نمونه هایی از بسترهای رایج می باشند [۱۱،۱۲،۱۳].

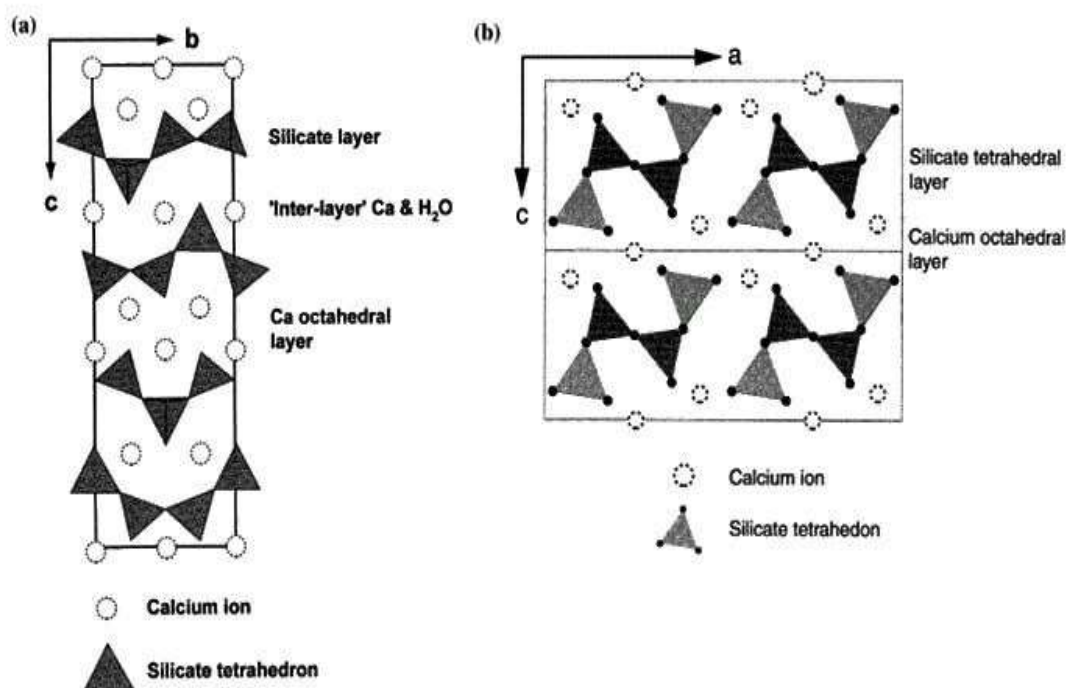
۱-۴-سیلیکات ها

سیلیکات ها به عنوان یکی از مواد فراوانِ دوست دار محیط زیست، و یکی از جالب ترین و پیچیده ترین مواد معدنی هستند. طبق آمار، تقریباً ۳۰٪ از تمام مواد معدنی، سیلیکات و ۹۰٪ از پوسته زمین از سیلیکات تشکیل شده است [۱۴]. علاوه بر این، سیلیکات ها دارای ساختار منحصر به فرد بوده و متشکل از یک گروه آنیونی چهار ضلعی با چهار بار منفی هستند (شکل ۱-۴) و واحد اصلی می تواند در حالت های مختلف با یکدیگر متصل شود و به صورت تک واحد، دو واحد، زنجیره ها و ورق ها را تشکیل دهد. در بیشتر سیلیکات ها و البته در کانی های سیلیکات، سیلیسیم ساختار چهار وجهی به خود می گیرد و با چهار اکسیژن در چهار طرف آن در برگرفته می شود. در کلسیم سیلیکات $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ ، یک چهار ضلعی سیلیکات از یک اتم مرکزی Si و چهار اتم O انتهایی تشکیل شده است و همانطور که در شکل ۱-۵ نمایش گذاشته شده است، زونوتلیت شامل لایه های سیلیکات عمود بر محور c و لایه های متناوب چند وجهی کلسیم می باشد. لایه های سیلیکات حاوی دو زنجیره چهار وجهی سیلیکاتی است که به موازات محور b قرار گرفته

است (شکل ۱-۲). بر اساس تامین کافی مواد اولیه و همچنین خصوصیات شیمیایی و فیزیکی جذاب آنها، سیلیکات ها به عنوان بستر کاتالیزور [۱۵، ۱۶]، جاذب ها [۱۷، ۱۸]، میزبان فوتولومینسانس [۱۹، ۲۰]، مواد الکتروود [۲۱، ۲۲] و غیره به طور گسترده ای استفاده می شوند. در میان سیلیکات ها، کلسیم سیلیکات توجه گسترده ای را برای دارورسانی [۲۳-۲۶]، میزبان لومینسانس [۲۷، ۲۸] و غیره جلب کرده است. با توجه به ترکیبات متنوع آنها، عملکرد عالی و مزایای مشخص مانند غیرسمی بودن، سازگاری زیستی خوب، فعالیت زیستی و همچنین قابلیت تجزیه به طور گسترده در دسترس می باشند. از طرف دیگر نانو مواد یک بعدی (D۱)، از جمله نانوسیم ها، نانومیل ها، نانولوله ها، نانوتسمه ها و غیره به طور گسترده نه تنها در دانشگاه بلکه در صنعت مانند برنامه های کاربردی در تجزیه [۲۹، ۳۰]، تصفیه آب [۳۱-۳۳]، ذخیره انرژی [۳۴، ۳۵] و حسگرها [۳۶، ۳۷] به دلیل مساحت سطح زیاد و خواص مکانیکی خوب مورد توجه قرار گرفته اند.



شکل ۱-۴: ساختار سیلیکات



شکل ۱-۵: (a) طرح bc ساختار توپر موریت، سه چهاروجهی در زنجیره سیلیکات موازات با b تکرار میشود. (b) طرح ac ساختار زونولیت، لایه های سیلیکات شامل زنجیره های دوتایی چهاروجهی سیلیکات موازی با b قرار گرفته است.

۱-۴-۱- سنتز سیلیکات ها

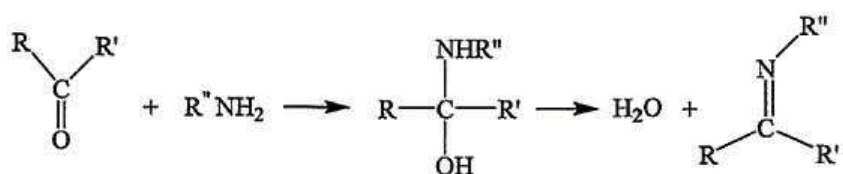
نانوساختارهای یک بعدی سیلیکاتی می توانند با سهولت بیشتری از طریق روش های هیدروترمال یا تکنیک های سولواترمال بر پایه محلول تهیه شوند. به عنوان مثال نانوسیم های $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ (قطر ۵۰-۱۰۰ نانومتر) در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ ساعت با استفاده از تترا اتیل اُرتو سیلیکات (TEOS) و سوسپانسیون تازه سنتز شده $\text{Ca}(\text{OH})_2$ به عنوان مواد اولیه و ستیل تری متیل آمونیوم برمید (CTAB) به عنوان الگو سنتز شدند [۳۸] در حالی که پی^۱ و همکارانش با استفاده از پودرهای نانومقیاس CaO و SiO_2 به عنوان مواد اولیه، نانوسیم های $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ (قطر: ۱۵۰-۳۰۰ نانومتر) را در دمای ۲۲۰ درجه

^۱ pei

سانتی گراد به مدت ۲۲ ساعت تهیه کردند، اگر چه خلوص و همچنین اندازه مواد دقیق بود ولی دما کمی بالا بود [۳۹]. بنابراین، تحقق سنتز قابل کنترل و آسان نانوساختارهای 1D یکنواخت کلسیم سیلیکات با نسبت بالا، خلوص بالا و توزیع اندازه باریک از اهمیت بالایی برخوردار است.

۵-۱- بازهای شیف^۱

بازهای شیف گروهی از ترکیبات آلی بوده که دارای گروه عاملی $C=N-R$ می باشند. این ترکیبات به دلیل اتصال راحت نیتروژن آن ها به فلزهای واسطه لیگاندهای پرکاربردی بوده و اهمیت زیادی در شیمی کئوردیناسیون دارا می باشند. به واسطه ی واکنش گروه کربونیل (آلدهید یا کتون) با آمین نوع اول تشکیل می شوند (شکل ۱-۶). ترکیباتی شبیه به آلدهیدها و کتون ها بوده با این تفاوت که گروه کربونیل توسط یک گروه ایمین جایگزین شده است ($R_2C=NR$). به دلیل داشتن جفت الکترون ناپیوندی بر روی نیتروژن، خصلت بازی داشته و با اسیدهای لوئیس که اغلب یون های فلزی هستند وارد واکنش می شوند [۴۰]. ترکیبات باز شیف به دلیل این که می توانند به آسانی کمپلکس های پایداری را با بیشتر فلزات واسطه ایجاد کنند، دارای جایگاه ویژه ای در گسترش شیمی کئوردیناسیون داشته اند [۴۱].



شکل ۱-۶: واکنش شکل گیری بازهای شیف [۴۱]

^۱ schiff-bass

۱-۵-۱- اهمیت و کاربردهای کمپلکس های بازشیف

کمپلکس های باز شیف فلزات واسطه چون دارای ویژگی های خاصی می باشند بسیار مورد توجه هستند و واکنش پذیری آن ها خصوصا در مورد پیوند با مولکول های کوچک مورد مطالعه قرار گرفته است. این کمپلکس ها اغلب به عنوان کاتالیزور در فرآیندهای مختلفی همچون؛ اپوکسایش انانتیوگزین^۱ [۴۲]، انتقال اکسیژن^۲ و اتم [۴۳] و آزیردیناسیون^۳ [۴۴]، به عنوان حدواسط در واکنش های اکسایش-کاهش آلی [۴۵] و فرآیندهای اکسایشی دیگر به کار می روند.

۱-۵-۱-۱- کمپلکس های بازشیف به عنوان کاتالیزور در اپوکسایش آلکن ها

در بررسی های اولیه واکنش های اپوکسایش الفین های کاتالیز شده توسط کروم، آشکار شده است که گونه های کروم (III) سالن نقش مهمی را در چرخه کاتالیزوری از خود نشان می دهند [۴۶،۴۷]. جاکوبسن^۴ و همکارانش مونواکسیژن دار شدن انانتیوگزین ، دی ان ها^۵ و ان این های مزدوج را با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز (III) (۲) مورد مطالعه قرار داده اند (شکل ۱-۷) [۴۸].

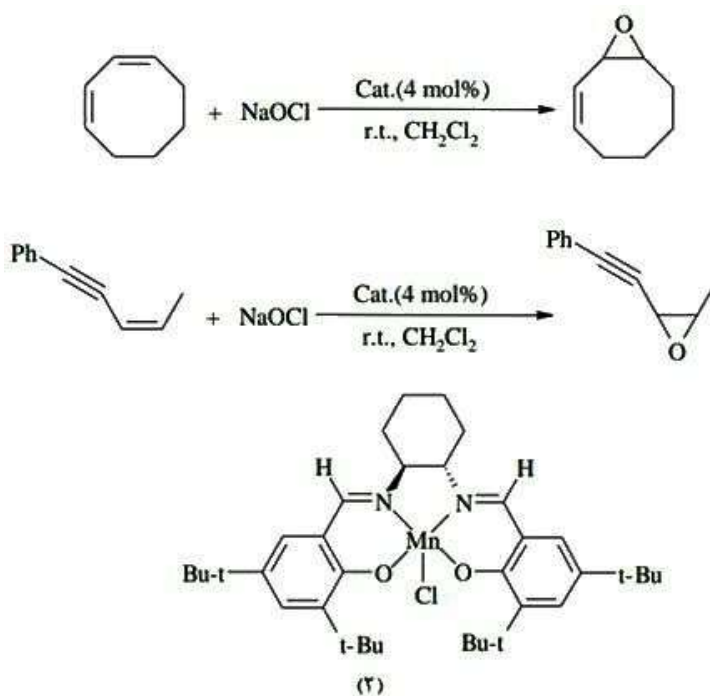
^۱ Enantioselective

^۲ epoxidation

^۳ Aziridination

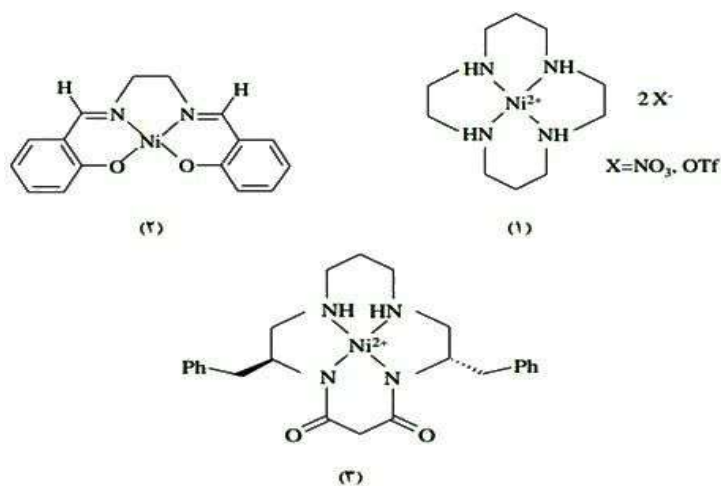
^۴ Jacobsen

^۵ Conjugated dienes



شکل ۱-۷: مونواکسیژن دار شدن انانتیوگزین، دی آن ها و آن این های مزدوج با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز (III)

باروز^۱ و همکارانش نیز با استفاده از NaOCl تحت شرایط انتقال فاز و PhIO در حضور Ni(II)-salen (شکل ۱)، Ni(II)-cycla (شکل ۲) و Ni-dioxocyclam (شکل ۳) اپوکسایش^۲ الفین ها را مورد بررسی قرار دادند. شکل (۱-۸) [۴۹].



شکل ۱-۸: Ni(II)-salen: (۱) ، Ni(II)-cycla: (۲) ، Ni(II)-dioxocyclam: (۳)

^۱ Burrows

^۲ Epoxidation

۱-۵-۲-کمپلکس های باز شیف به عنوان ترکیب مدل برای کوآنزیم ویتامین B_{۱۲}

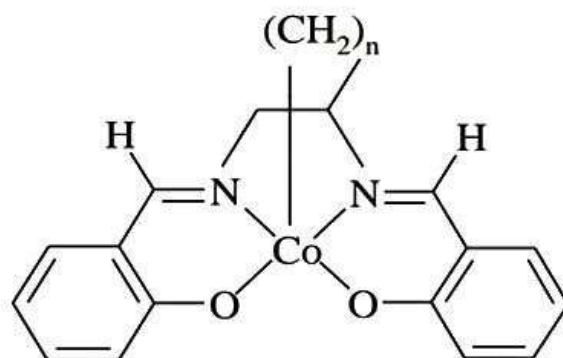
در ساختار کوآنزیم ویتامین B_{۱۲}، پیوند پایدار کبالت-کربن دارای اهمیت بیوشیمیایی زیادی می باشد. سیستم های ساده، مخصوصا کبال اکسیم ها به عنوان مدل های شیمیایی سیستم های پیچیده طبیعی در نظر گرفته می شوند [۵۰].

کمپلکس [Co(Salen)(L)R] (شکل ۹-۱) به عنوان مدل برای کوآنزیم B_{۱۲} مورد استفاده قرار گرفته است.



شکل ۹-۱: کمپلکس [Co(Salen)(L)R]

اخیرا آرکل^۱ و همکارانش کمپلکس های سالن آلکیه شده درون مولکولی (شکل ۱۰-۱) را به عنوان مدل جدید برای کوآنزیم ویتامین B_{۱۲} دارای پل کربنی بین لیگاند و کبالت گزارش کرده اند [۵۱].



شکل ۱۰-۱: کمپلکس کبالت سالن آلکیه شده درون مولکولی

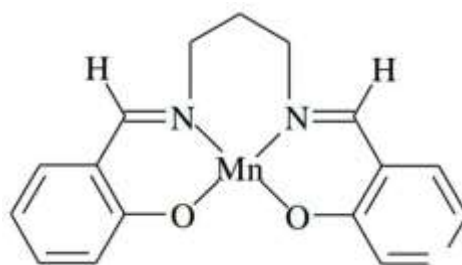
^۱ Arkel

امیر نصر و همکارانش، تعدادی از کمپلکس های کبالت همراه با لیگاند های باز شیف تهیه و توسط تکنیک های مختلف شناسایی و مورد بررسی قرار داده اند [۵۲،۵۳].

۱-۵-۳-کمپلکس های بازشیف به عنوان کاتالیزورهای حامل اکسیژن و اکسیداسیون

در مطالعه مکانیسم اکسیژناسیون برگشت پذیر ترکیبات طبیعی مانند هموگلوبین و هموسیانین، کی لیت های تهیه شده که قابلیت حمل برگشت پذیر اکسیژن را دارند، به عنوان ترکیبات مدل به کار می روند [۵۴]. از میان حامل های تهیه شده ی اکسیژن، کمپلکس های بازشیف کبالت (II) به عنوان اولین نمونه از کی لیت های حامل اکسیژن، بسیار برجسته می باشد [۵۵].

تیلور^۱ و همکارانش تعدادی از کمپلکس های بازشیف Mn(II) که می توانند به عنوان حامل اکسیژن عمل کنند، گزارش کردند [۵۶]. کمپلکس بازشیف منگنز(II) (شکل ۱-۱۱) می تواند با نیتروژن، مونوکسیدکربن و اکسیژن مولکولی محصول افزایشی تشکیل دهد [۵۷].



شکل ۱-۱۱: کمپلکس بازشیف منگنز(II)

اخیرا ایچورن^۲ و همکارانش، در چندین حلال و مخلوط آن ها مطالعات ولتامتری چرخه ای^۳ Co(Salen) را مورد بررسی قرار داده اند. این کمپلکس به عنوان حامل اکسیژن برای اکسیژن دار کردن ترکیبات آلی به

^۱ Taylor

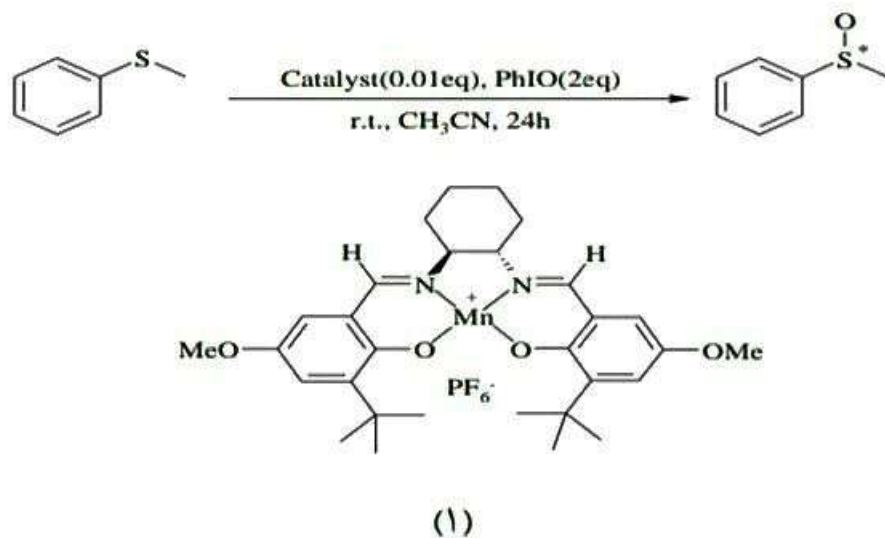
^۲ Eichhorn

^۳ Cyclic Voltammetry(C.V)

کار گرفته شده و به عنوان یک ترکیب مدل برای آنزیم هایی با فعالیت مونو اکسیژناز^۱، دی اکسیژناز^۲، یا پراکسیداز^۳ مورد مطالعه قرار گرفته است [۵۸].

همچنین Co(Salen)، به عنوان کاتالیزوری بسیار موثر برای اکسیداسیون نیکوتین آدنین دی نوکلئوتید^۴ توسط اکسیژن اتمسفر در متانول و همچنین به عنوان ترکیب مدل برای متالوپورفیرین های طبیعی مورد استفاده قرار گرفته است [۵۹].

از آن جایی که سولفیدهای فعال نوری با کاربرد سنتزی به صورت پیش ماده های کایرال مورد استفاده قرار می گیرند، اکسیداسیون نامتقارن^۵ سولفیدها نیز یکی از واکنش های بسیار مهم در شیمی آلی است [۶۰]. اخیرا کاتسوکي^۶ و همکارانش اکسیداسیون نامتقارن کاتالیزوری سولفیدها را با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز(III) (۱) به عنوان یک کاتالیزگر جدید با توانایی بالا در ایجاد مرکز نامتقارن (۹۰٪ انانتیومر اضافی) مورد استفاده قرار داده اند (شکل ۱-۱۲) [۶۱].



شکل ۱-۱۲: اکسیداسیون نامتقارن کاتالیزوری سولفید با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز (III)

^۱ Monooxygenase

^۲ Dioxygenase

^۳ Peroxidase

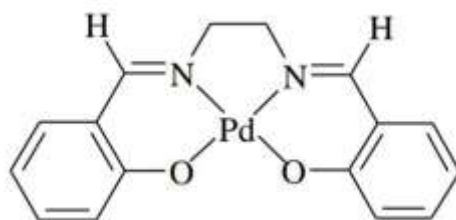
^۴ Nicotine Adenine Dinucleotide (NADH)

^۵ Asymmetric

^۶ Katsuki

۱-۵-۴-کمپلکس های بازشیف به عنوان کاتالیزور در هیدروژن دار کردن الفین ها

بسیاری از میکروارگانیسم ها هیدروژن مولکولی را فعال می کنند که به آنزیم های مربوط از این دسته هیدروژناز^۱ می گویند. الیو^۲ و همکارانش کاتالیزور سنتزی N',N-اتیلن بیس (سالیسیلیدن ایمیناتو) پالادیوم (II)، Pd-Salen (شکل ۱-۱۳) را گزارش کردند که به عنوان یک مدل مناسب مشابه یک هیدروژناز، عمل هیدروژناسیون را انجام می دهد [۶۲] و مشخص شده است که کمپلکس های باز شیف پالادیوم (II) و پلاتین (II) به عنوان کاتالیزورهای هیدروژناسیون خواص جالبی را از خود نشان می دهند.



شکل ۱-۱۳: کمپلکس N',N-اتیلن بیس (سالیسیلیدن ایمیناتو) پالادیوم (II).

اوگو^۳ و همکارانش هیدروژناسیون نامتقارن الفین های کایرال را با کاتالیزورهای پالادیوم (II)-سالن گزارش کرده اند [۶۳].

۱-۶-اپوکسایش آلکن ها

در سال های گذشته، اپوکسایش آلکن ها به دلیل محصولات مفیدی هم چون لوازم آرایشی، رزین های اپوکسی، عطرها و پلیمرها در حوزه های مختلف مانند صنعت و دارو توجه گسترده ای را به خود جلب کرده است. واکنش های کاهش اپوکسیدها و باز شدن حلقه های اپوکسید به وسیله ی نوکلئوفیل های مختلف، اپوکسیدها را به الکل های آلیلی، دی اول ها، پلی اترها و کتون ها تبدیل می کند. این محصولات به عنوان

^۱ Hydrogenase

^۲ Olive

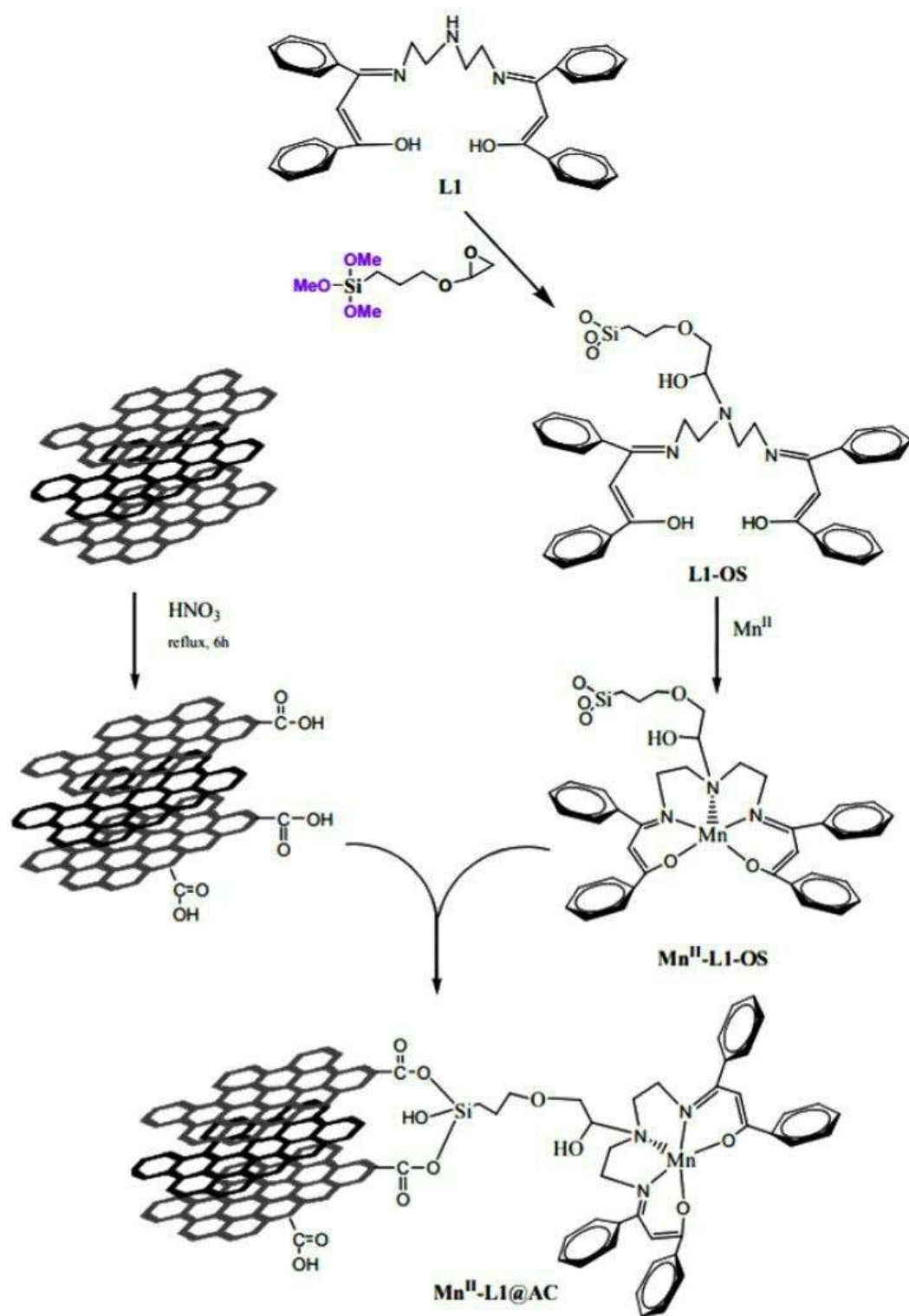
^۳ Ugo

مواد اولیه در تولید محصولات دارویی، مواد افزودنی غذا، سموم آفت کش، عطر و غیره استفاده می شوند. به همین دلیل تهیه ی کاتالیزورهای مناسب جهت اپوکسایش آلکن ها یکی از بخش های مهم می باشد. یکی از کاربردهای زونوتلیت استفاده از آن به عنوان بستر کاتالیزوری در واکنش اپوکسایش آلکن ها است. استفاده از زونوتلیت به جای بسترهای دیگر هم چون کربن فعال از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه بوده و فعالیت کاتالیزوری را افزایش می دهد [۶۴].

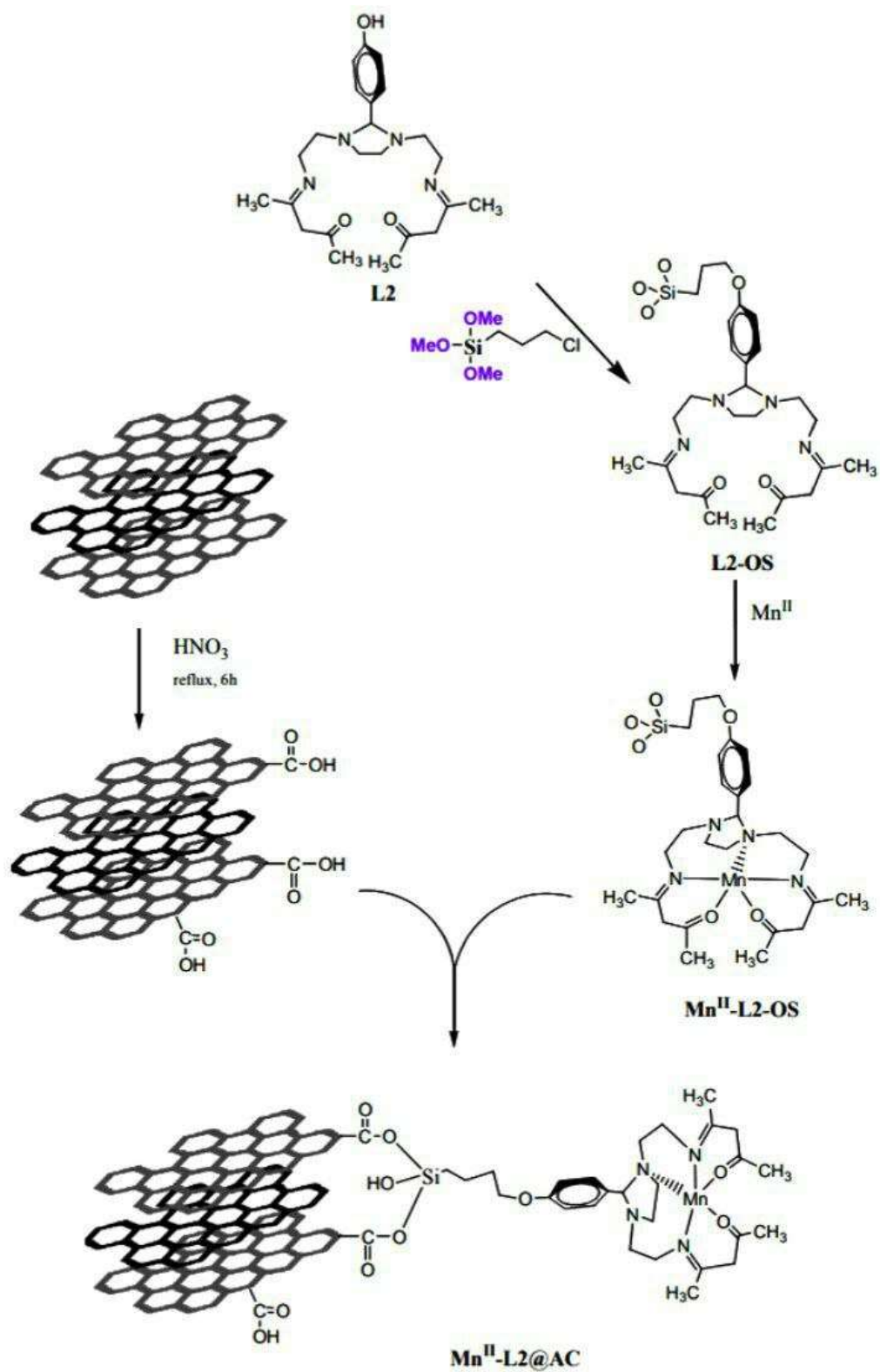
۷-۱- مروری بر پژوهش های انجام شده

در سال ۲۰۱۴ لولودی^۱ و همکارانش، بر روی بستر کربن فعال دو کمپلکس باز شیف از منگنز (II) را سنتز کردند. از این کاتالیزگرهای ناهمگن در اپوکسایش آلکن ها استفاده شد و H_2O_2 به عنوان اکسنده مورد استفاده قرار گرفت [۶۵] شکل (۱-۱۴ و ۱۵).

^۱ Louloudi



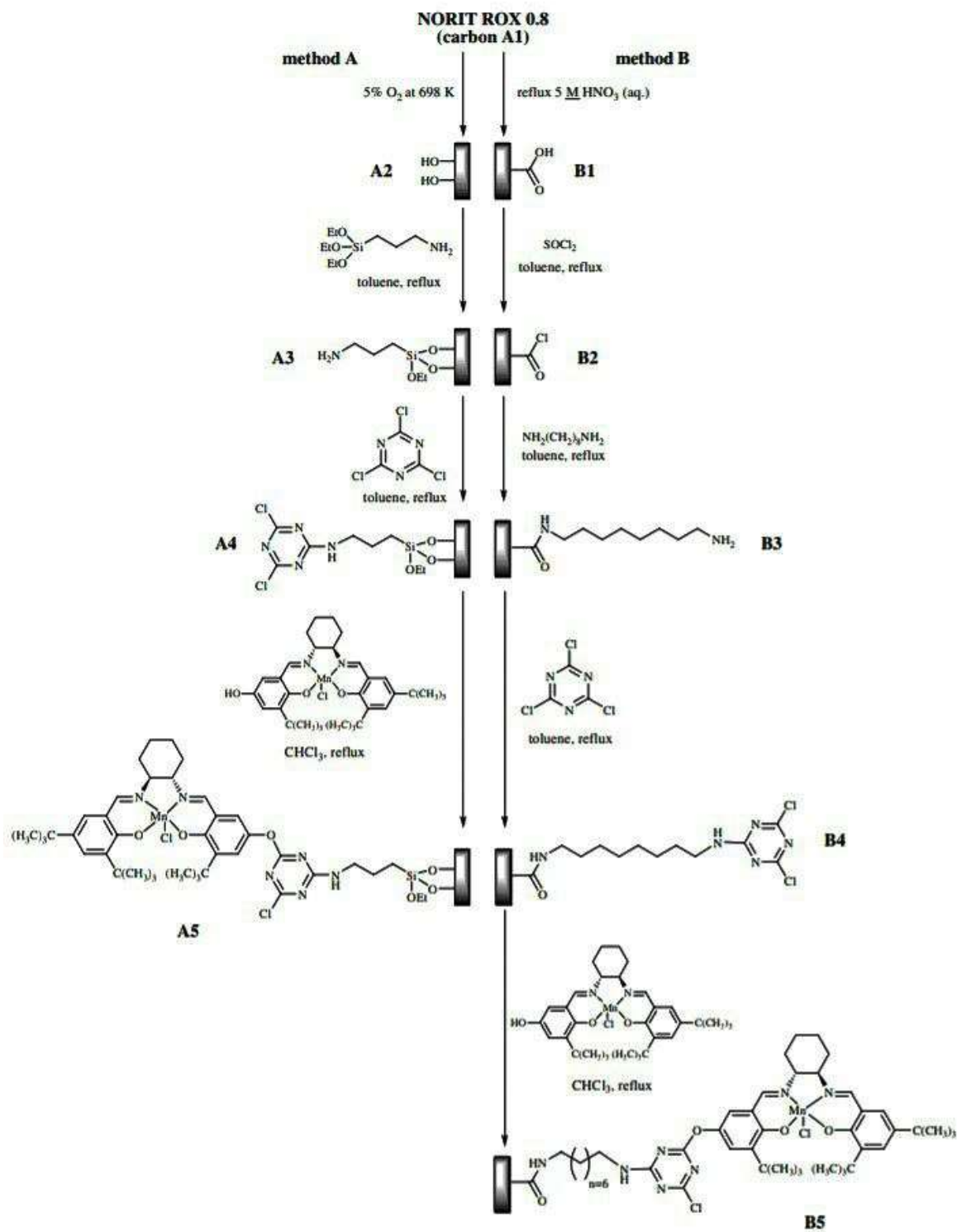
شکل ۱-۴: شمای سنتزی کاتالیزور $\text{Mn}^{\text{II}}\text{-L1@ACox}$



شکل ۱-۱۵: شمای سنتزی کاتالیزور Mn^{II}-L2@ACox

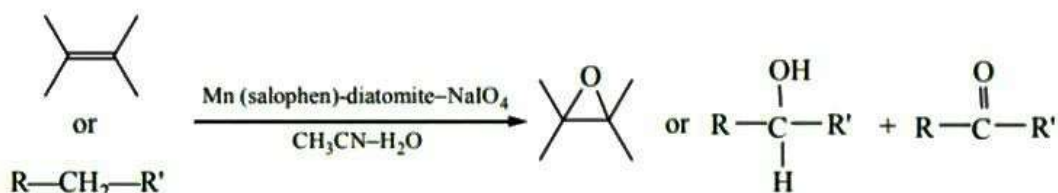
انواع مختلفی از کمپلکس های بازشیف منگنز(III) سالن مورد بررسی قرار گرفته است. در سال ۲۰۰۷ نمونه ای از آن توسط فریر^۱ و همکارانش انجام شد که مراحل آن برای سنتز کمپلکسی از منگنز روی سطح بستر کربن فعال در شکل ۱-۱۶ به دو روش آورده شده است [۶۶].

^۱ Freire



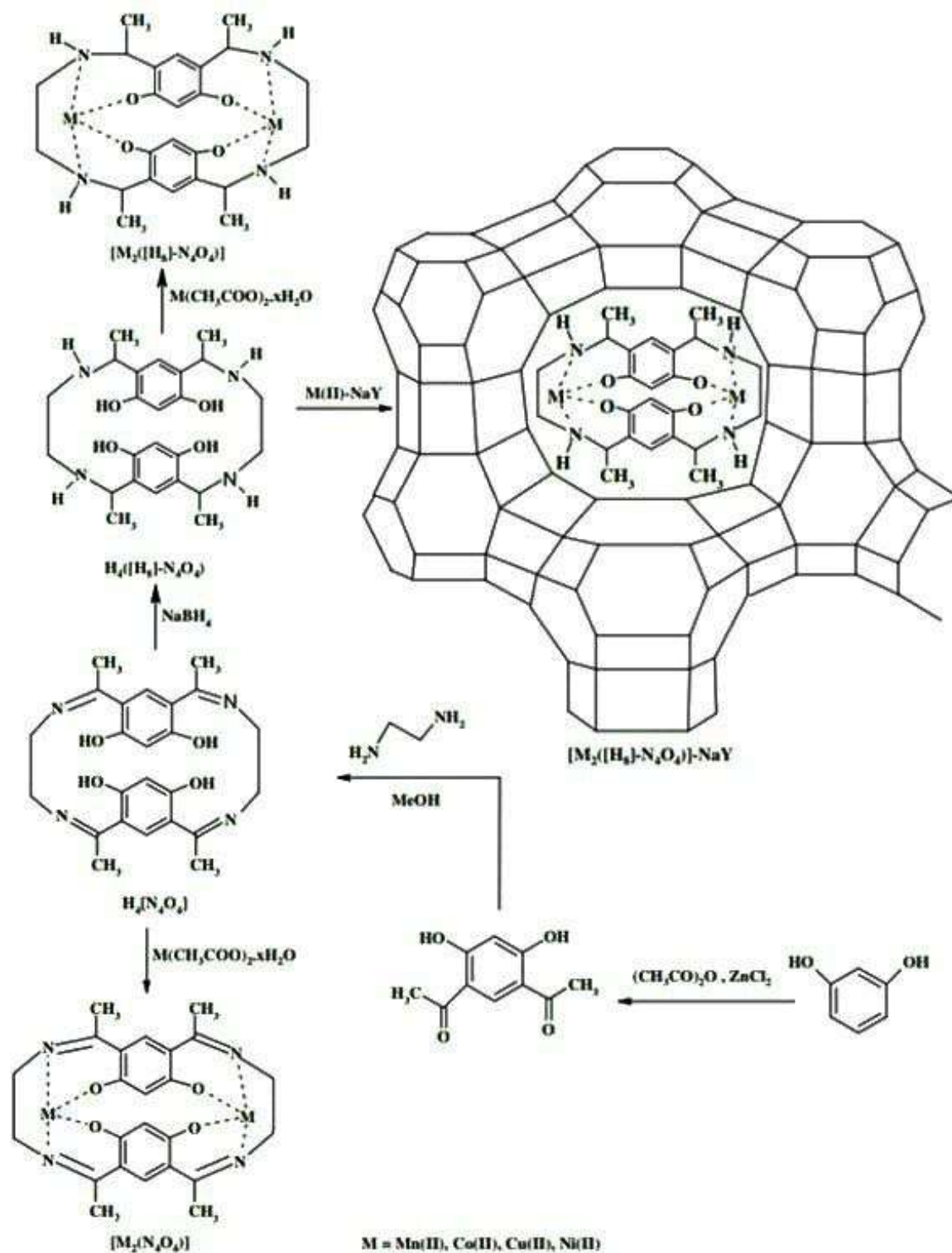
شکل ۱-۱۶: سنتز کمپلکسی از منگنز روی سطح بستر کربن فعال

بهرامیان و همکاران با موفقیت برای اولین بار کمپلکس های سالوفن منگنز (III) را بر روی دیاتومیت طبیعی تثبیت کردند و از آن ها به عنوان کاتالیزور در اپوکسیداسیون آلکن ها و هیدروکسیلاسیون هیدروکربن ها در حضور سدیم پریدات به عنوان یک اکسیدان استفاده کردند [۶۷] شکل (۱۷-۱).



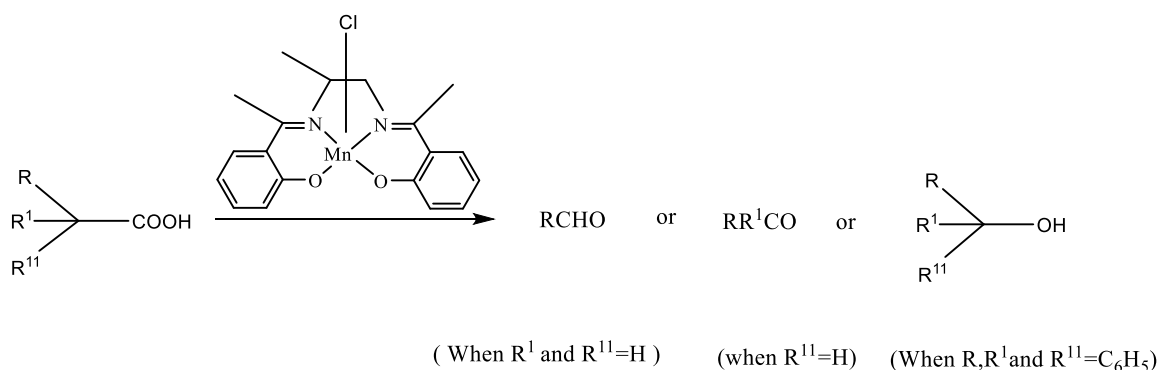
شکل ۱۷-۱: واکنش اپوکسیداسیون توسط کمپلکس های سالوفن منگنز (III)

نیاسری و همکاران کمپلکس شیف باز-هشت وجهی از برخی فلزات انتقالی از جمله منگنز (II) را سنتز کردند. این کمپلکس ها در نانوحفره های زئولیت-Y محصور شده بودند. این مواد نانو کامپوزیتی میزبان-میهمان در فرآیندهای کاتالیزوری با سیکلو هگزان آزمایش شده اند. مواد نانوکامپوزیتی میزبان-میهمان می توانند بازیافت شوند و به عنوان کاتالیزورهای اکسیداسیون جزئی استفاده شوند. مشاهده شد که فعالیت کاتالیزوری سیستم های کاتالیزوری کپسوله شده $\{M(H)_8-N_4O_4\}@NaY$ بالاتر از کمپلکس بدون کپسول، $\{M([H]-)N_4O_4\}$ ، است شکل (۱۸-۱) [۶۸].



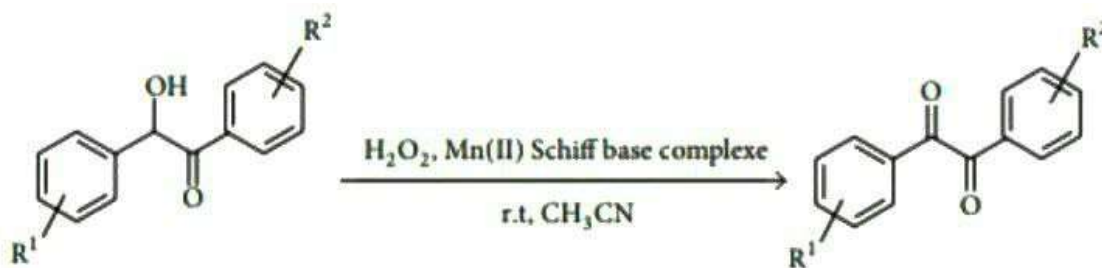
شکل ۱-۸: نمودار شماتیک نشان دهنده تشکیل مواد نانوکامپوزیتی میزبان-میهمان

کمپلکس شیف باز منگنز (III) بر اساس لیگاند شیف باز N_2O_2 از بیس (۲-هیدروکسی استوفنون)-۱ و ۲ پروپاندیمین توسط نصر اصفهانی و همکاران سنتز شد. و در کربوکسیل زدایی شبه حیاتی برخی از اسیدهای کربوکسیلیک استفاده شد. در آن فرآیندها از تترا بوتیل آمونیوم پریدات به عنوان یک اکسیدان ملایم در محیط کلروفرم استفاده شد شکل (۱-۱۹) [۶۹].



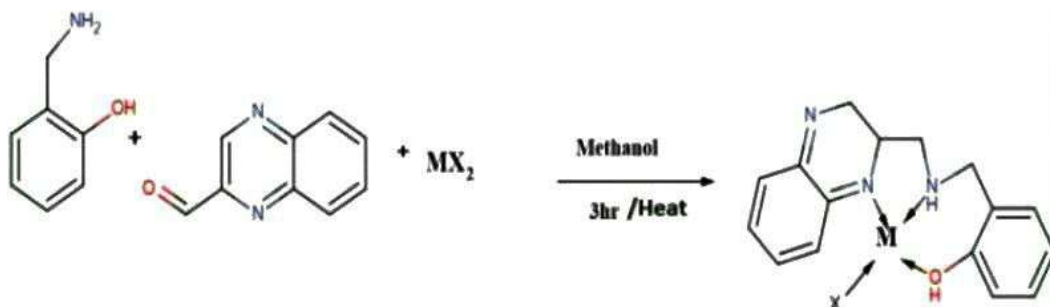
شکل ۱-۱۹: کربوکسیل زدایی شبه حیاتی اسیدهای کربوکسیلیک

صفری و همکارانش، از N,N' -بیس (سالیسیلیدین) اتیلن دی آمین منگنز (II) برای اکسیداسیون بنزوئین ها به بنزیل های مربوطه در دمای اتاق و محیط استونیتریل استفاده کردند شکل (۱-۲۰) [۷۰].



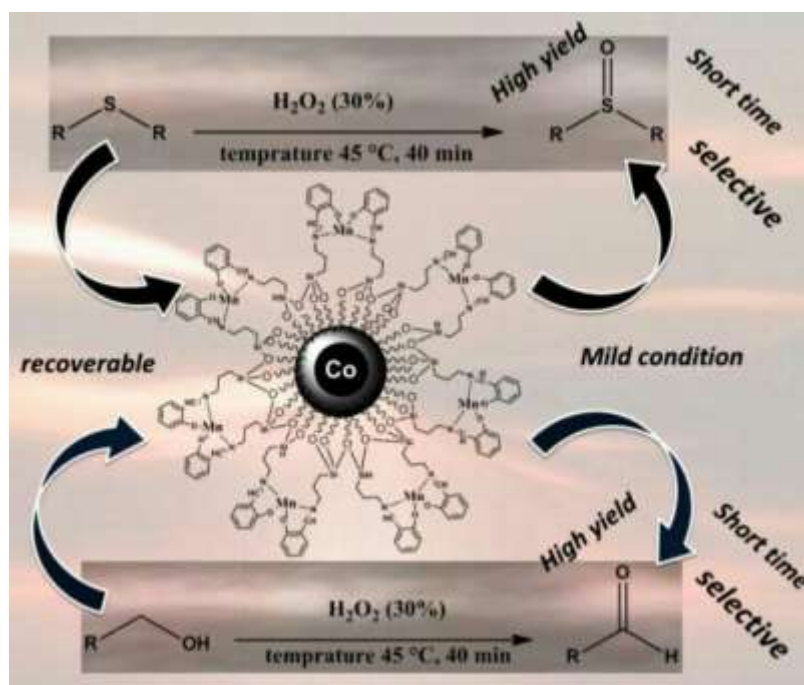
شکل ۱-۲۰: اکسیداسیون مشتقات بنزوئین متقارن و نامتقارن به مشتقات بنزیل با استفاده از H_2O_2 و کمپلکس باز شیف منگنز (II)

پری و همکارانش دو کمپلکس فلزی باز شیف از منگنز (II) و کبالت (II) را سنتز کردند و از آن ها به عنوان کاتالیزور اکسیداسیون سیکلو هگزان و بنزیل الکل توسط پراکسید هیدروژن استفاده کردند شکل (۱-۲۱) [۷۱].



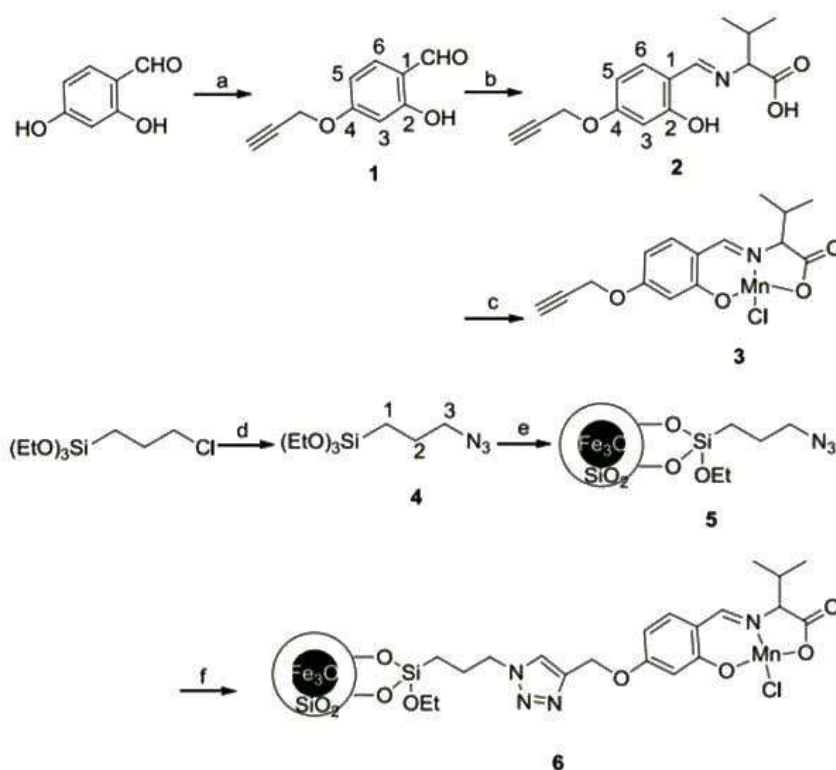
شکل ۱-۲۱: سنتز کمپلکس فلزی شیف باز (Co, Mn) M:

یک کمپلکس شیف باز جدید از منگنز (III) توسط آذر و همکارانش، بر روی نانوذرات کبالت مغناطیسی، پوشانده شده با سیلیس سنتز و به روش کووالانسی تثبیت شده بود. اکسیداسیون الکل ها و سولفیدها در شرایط ملایم با کارایی بالا نشان داد شکل (۱-۲۲) [۷۲].



شکل ۱-۲۲: اکسیداسیون الکل ها و سولفیدها توسط کمپلکس شیف باز منگنز (III)

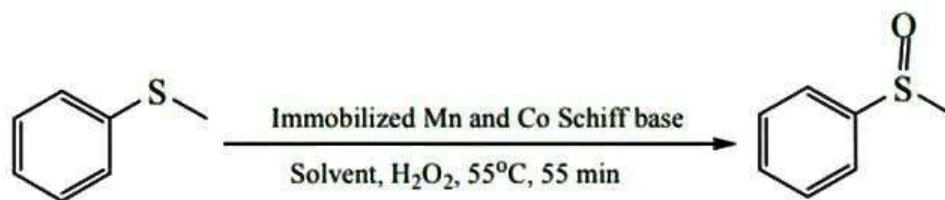
کمپلکس باز شیف منگنز که توسط نانوذرات مغناطیسی پشتیبانی می شود توسط ژو و همکاران سنتز گردید و از این ترکیب به عنوان کاتالیزور در اکسیداسیون الکل ها به آلدهیدها یا کتون های مربوطه استفاده شد. وقتی از ترشیو- بوتیل هیدروپراکسید به عنوان اکسیدکننده استفاده شد، کاتالیزور با انتخاب پذیری بالا منجر به بازدهی بالا در DMSO در ۱۱۰ درجه سانتی گراد گردید. در این واکنش کاتالیزور را می توان با استفاده از یک آهنربای خارجی به راحتی جدا کرد و پنج بار بدون این که فعالیت قابل توجهی از دست بدهد از آن استفاده کرد شکل (۱-۲۳) [۷۳].



شکل ۱-۲۳: مسیر سنتز کمپلکس شیف باز منگنز بر روی نانوذرات مغناطیسی (Mn@MNP)

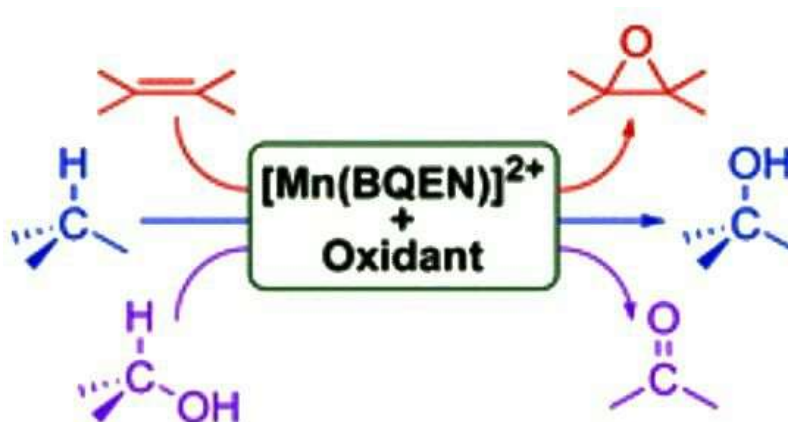
صارمی و همکاران، کاتالیزور ناهمگن گزینش پذیر را با تثبیت کمپلکس های باز شیف منگنز و کبالت بر روی نانوذرات مغناطیسی کبالت ایجاد کردند. فعالیت کاتالیزوری این کمپلکس ها تحت شرایط مختلف

اکسیداسیون سولفیدها به سولفوکسیدها مورد مطالعه قرار گرفت. این کاتالیزورها بازدهی بالایی داشته و قابل استفاده مجدد می باشند شکل (۲۴-۱) [۷۴].



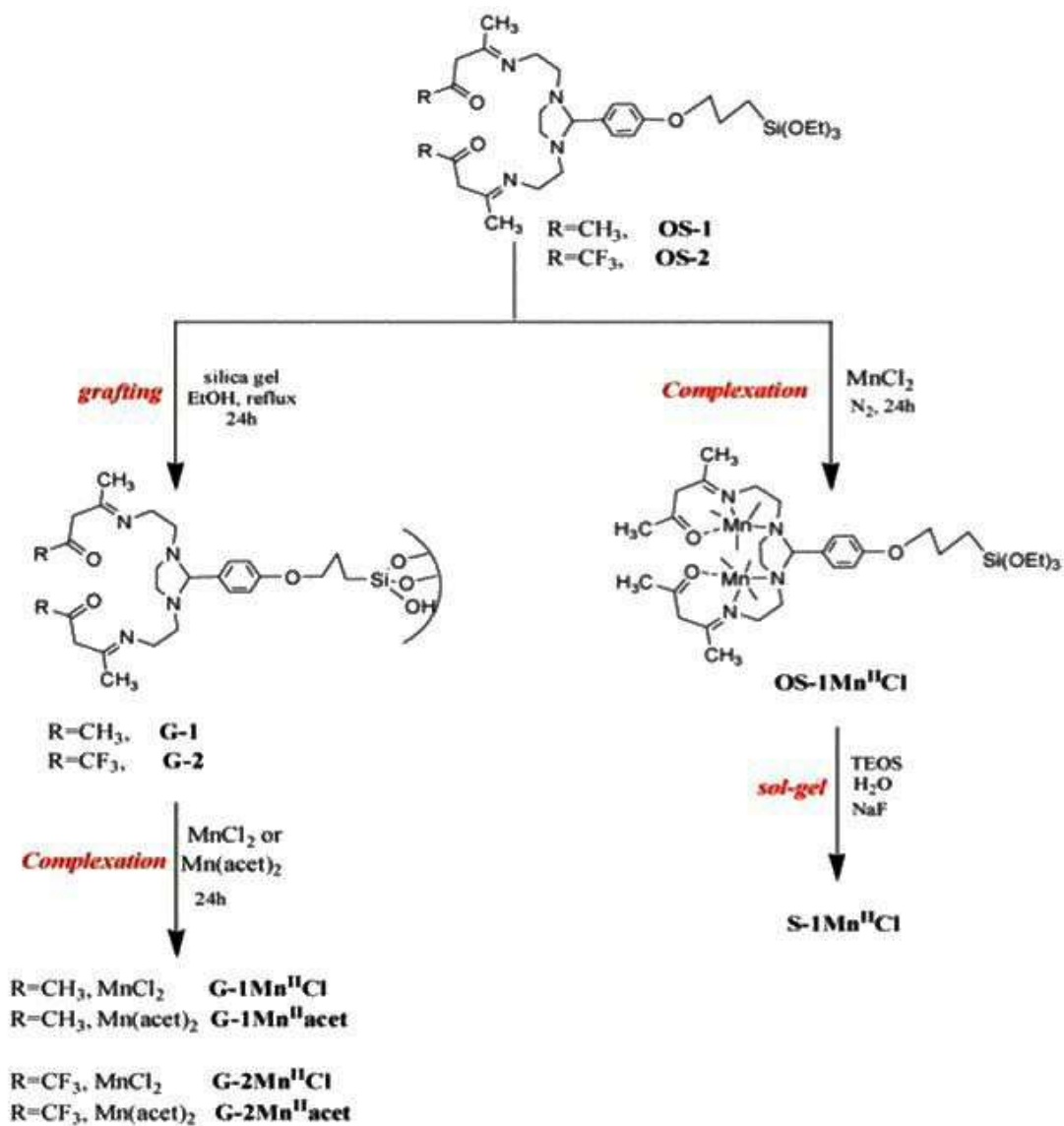
شکل ۲۴-۱: طرح ساده واکنش اکسیداسیون سولفید

نهر و همکاران، مکانیزمی از واکنش اکسیداسیون کاتالیز شده کمپلکس غیرهمگن منگنز (II) را پیشنهاد دادند. این مجموعه در اپوکسیداسیون الفین ها توسط یدوسیل بنزن و در اکسیداسیون الفین ها، الکل و آلکان ها توسط پراستیک اسید موثر بود شکل (۲۵-۱) [۷۵].



شکل ۲۵-۱: مکانیزمی از واکنش اکسیداسیون کاتالیز شده کمپلکس غیرهمگن منگنز (II)

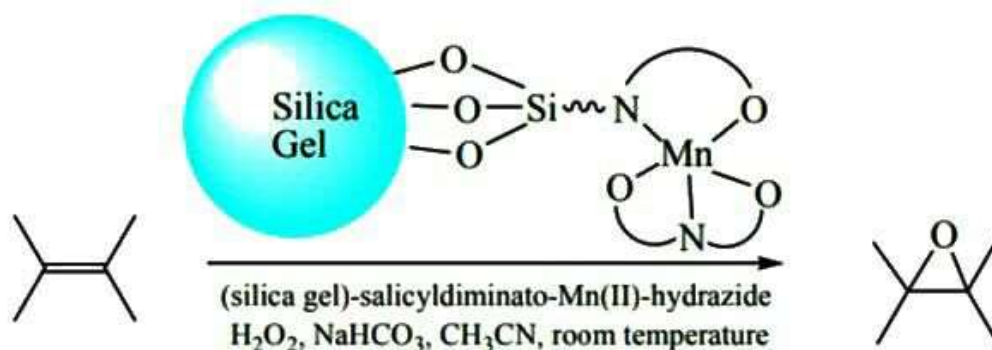
استاماتیس و همکاران، واکنش اپوکسیداسیون آلکن ها توسط پراکسید هیدروژن با استفاده از کمپلکس منگنز (II) بر روی بستر SiO_2 را انجام دادند. این کاتالیزورهای ناهمگن، هماهنگی و خصوصیات کاتالیزوری خود را، در مقابل جداسازی رقابتی H_2O_2 حفظ می کنند شکل (۲۶-۱) [۷۶].



شکل ۱-۲۶: نمایش شماتیک سنتز کاتالیزورهای منگنز

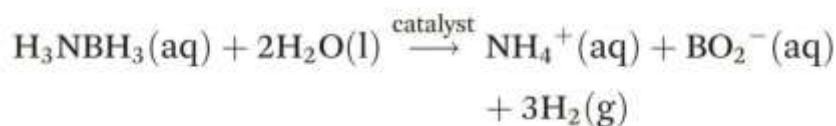
قربانلو و همکاران، یک کمپلکس شیف باز ناهمگن منگنز با قابلیت های گزینش پذیری بالا، پایدار، کارآمد و قابلیت استفاده مجدد را بر روی یک بستر غیر آلی تثبیت کردند. کاتالیزور توسعه یافته در اپوکسیداسیون پاک توسط محلول پراکسید هیدروژن و استونیتریل در حضور بی کربنات سدیم آبدار کارآمد بود. این امر

به ویژه در اپوکسیداسیون سیکلو آلکن ها کارایی خوبی نشان داد. گزینش پذیری فرآیند ۸۷-۱۰۰٪ گزارش شد. سیستم کاتالیزوری مربوطه همچنین در اکسیداسیون آلکن های خطی فعال بود شکل (۲۷-۱) [۷۷].



شکل ۲۷-۱: واکنش اپوکسیداسیون توسط کمپلکس هیدرازید منگنز (II) تثبیت شده با سیلیکا ژل (کاتالیز مجدد)

در سال ۲۰۱۳ اکبایراک^۱ و همکاران، ترکیب Ru(0)@X-NW با جابجایی یون های Ru^{3+} با یون های Ca^{2+} در شبکه نانوسیم های زنونولیت سنتز کردند. و از این ترکیب برای اولین بار برای افزایش فعالیت کاتالیزوری و پایداری نانوذرات فلزی برای هیدروژناسیون آمونیاک- بوران استفاده شد شکل (۲۸-۱) [۷۸].



شکل (۲۸-۱): واکنش هیدروژناسیون آمونیاک- بوران

^۱ Akbayrak

۱-۸-هدف

با توجه به این نکته که اغلب فرآورده های شیمیایی به کمک کاتالیزورها تهیه می شوند، دست یابی به کاتالیزورهایی با بازده و کارایی بالاتر امروزه مورد توجه بسیاری از پژوهشگران می باشد. کاتالیزورهایی که بهترین بازده را با صرف هزینه ی کمتری به ارمغان بیاورند از اهمیت بالایی در صنعت برخوردارند. کاتالیزورهای ناهمگن با توجه به برخورداری از ویژگی هایی همچون گزینش پذیری بالا، پایداری حرارتی، قابلیت بازیافت و بکارگیری مجدد بیشتر مورد توجه می باشند. مطالعه و بررسی واکنش های اپوکسایش کاتالیز شده توسط فلزات واسطه در سال های اخیر مورد توجه پژوهشگران بوده است. دلیل این اهمیت به واسطه این می باشد که اپوکسیدها حدواسط های مهمی برای تحقیقات آزمایشگاهی می باشند. کمپلکس های حاوی فلز منگنز فعالیت بالایی را در واکنش اپوکسایش آلکن ها از خود نشان می دهند؛ بنابراین تثبیت این کمپلکس ها بر روی بسترهای آلی و معدنی جهت تهیه کاتالیزور ناهمگن از اهمیت بالایی برخوردار است. در این پژوهش کمپلکس بازشیف منگنز بر روی بستر زونوتلایت به دلیل ظرفیت جذب قوی، سطح زیاد و ساختار غیر متخلخل آن تثبیت شد و ویژگی های کاتالیزوری آن در اپوکسایش آلکن ها مورد بررسی قرار گرفت.

فصل دوم

بخش تجربی

۲-۱- معرف ها و مواد مورد استفاده

مواد و حلال هایی که در این پژوهش استفاده شده از شرکت های مرک و آلدیچ بوده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته اند. در صورت نیاز به استفاده از آب جهت سنتز و یا محلول سازی از آب دیونیزه شده استفاده شده است. مواد و حلال های مورد نیاز به ترتیب در جداول ۱-۲ و ۲-۲ فهرست شده است.

جدول ۱-۲: فهرست مواد مورد استفاده

نام شیمیایی	فرمول مولکولی	وزن مولکولی (g/mol)
کلسیم کلرید ۲ آب	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	۱۱۰/۹۸
سدیم سیلیکات ۹ آب	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	۲۸۴/۲۰
۳-تری متوکسی سیلان پروپیل آمین	$\text{C}_8\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_3\text{Si}$	۲۲۲/۳۶
سالیسیل آلدهید	$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$	۱۲۲/۱۲
اتیلن دی آمین	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$	۶۰/۱
استات منگنز	$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	۲۴۵/۰۸۷
سدیم پریدات	NaIO_4	۲۱۳/۸۹۱۸
ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	۹۰/۱۲۱
سیکلواکتن	C_8H_{14}	۱۱۰/۲
هیدروژن پراکسید	H_2O_2	۳۴/۰۱۴۷
سدیم هیپو کلریت	NaClO	۷۴/۴۴
۱-اکتن	C_8H_{16}	۱۱۲/۲۴
آلفا-پینن	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	۱۳۶/۲۳
آلفا-متیل استایرن	C_9H_{10}	۱۱۸/۱۸

۸۲/۱۴۳	C_6H_{10}	سیکلو هگزن
۱۰۴/۱۵	C_8H_8	استایرن
۸۴/۱۶	C_6H_{12}	۱-هگزن

جدول ۲-۲: فهرست حلال های مورد استفاده

نام شیمیایی	فرمول مولکولی	وزن مولکولی (g/mol)
تولوئن	C_7H_8	۹۲/۱۳۸
اتانول	C_2H_5OH	۴۶/۰۷
متانول	CH_3OH	۳۲/۰۴
۲،۱-دی کلرواتان	$C_2H_4Cl_2$	۹۶/۹۵
استونیتریل	C_2H_3N	۴۱/۰۵
کلروفرم	$CHCl_3$	۱۱۹/۳۸
استون	C_3H_6O	۵۸/۰۸

۲-۲- دستگاه ها

دستگاه های مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۳-۲ فهرست شده است.

جدول ۳-۲: فهرست دستگاه های مورد استفاده

مشخصات	دستگاه
Brunker-D8Advance(Cu K α radiation, (Wavelength $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, $2\theta=5^{\circ}-80^{\circ}$)	پراش پرتو ایکس (XRD)
Perkin Elmer spectrum one Made in America	دستگاه طیف سنج تبدیل فوری (FT-IR)
ZEISS company-SIGMA-VP Made in Germany	میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
Bel company-BELSORP MINI 2 Made in Japan	دستگاه BET
OXFORD company-X-MAX Made in England	طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)
Teif Gostar Faraz company-Micro Pars, DC-200 Silicon Made in Iran	کروماتوگرافی گازی (GC)
SPECTRO-SPECTRO FHS12 Made in Germany	اسپکتروسکوپی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES)

۳-۲- تهیه کاتالیزور ناهمگن

۱-۳-۲- تهیه زونولیت^۱

به منظور سنتز زونولیت، ابتدا ۱/۱۰۷ گرم (۷/۵۳ میلی مول) و ۱/۴۲۷ گرم (۵/۰۲ میلی مول) به ترتیب از $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ را وزن کرده و در ۴۰ و ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس محلول Na_2SiO_3 را قطره قطره توسط پیپت پاستور به محلول CaCl_2 تحت هم زدن شدید به وسیله مگنت اضافه شد و ۱۰ دقیقه هم زدن ادامه یافت. سپس مخلوط بدست آمده به رآکتور اتوکلاو منتقل گردید و به مدت

^۱ xonotlite

۱۲ ساعت در دمای 200°C در کوره قرار داده شد. بعد از انجام واکنش محلول در دمای اتاق سرد شد و رسوب حاصل به وسیله دستگاه سانتریفیوژ جداسازی و ۳ مرتبه با آب دیونیزه شده مورد شست و شو قرار گرفت سپس رسوب حاصل روی شیشه ساعت ریخته شد و در دمای 60°C در آون خشک گردید [۷۹].

۲-۳-۲-تهیه زونوتلیت عامل دار شده با لیگاند ۳-تری متوکسی سیلان پروپیل آمین (Xo/Am)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۵ گرم زونوتلیت با ۰/۳ سی سی (۱/۳۷ میلی مول) تری متوکسی سیلان پروپیل آمین مخلوط گردید، سپس ۲۰ میلی لیتر حلال تولوئن به محتویات داخل بالن اضافه گردید، و به مدت ۲۰ ساعت در دمای 120°C درجه سانتی گراد تحت شرایط رفلاکس قرار داده شد. رسوب حاصل به وسیله سانتریفیوژ جداسازی، و دو بار با حلال تولوئن شست و شو داده شد. سپس رسوب حاصل بر روی شیشه ساعت ریخته و در دمای 70°C درجه سانتی گراد در دستگاه آون خشک گردید [۷۹].

۲-۳-۳-تهیه لیگاند باز شیف سالن (Salen)

به منظور تهیه این لیگاند، مقدار ۱/۰۴۴ میلی لیتر (۱۰ میلی مول) سالیسیل آلدهید و ۰/۳۳ میلی لیتر (۵ میلی مول) اتیلن دی آمین به یک بالن ۲۵ میلی لیتر حاوی ۱۵ میلی لیتر اتانول اضافه گردید. سپس مخلوط واکنش در دمای 78°C درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. رسوب زرد رنگ حاصل به وسیله سانتریفیوژ جداسازی شد و یک بار با اتانول مورد شست و شو قرار گرفت و در پایان در دمای 60°C درجه سانتی گراد در آون خشک گردید [۸۰].

۲-۳-۴- تهیه کمپلکس باز شیف سالن (Sal/Mn)

به منظور تهیه کمپلکس ۰/۵ گرم لیگاند باز شیف سالن به همراه ۰/۴۶ گرم استات منگنز به یک بالن ۲۵ میلی لیتری حاوی ۱۵ میلی لیتر اتانول اضافه گردید. سپس مخلوط واکنش در دمای ۷۸ درجه سانتی گراد به مدت ۶ ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. رسوب قهوه ای رنگ حاصل به وسیله سانتریفیوژ جداسازی شد و یک بار با اتانول مورد شست و شو قرار گرفت و در پایان در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در آون خشک گردید [۸۱].

۲-۳-۵- تثبیت کمپلکس بازشیف (سالن فلزدار) بر روی زونوتلیت عامل دار شده با ۳-تری متوکسی سیلان پروپیل آمین (XO/Am-Sal/Mn)

۰/۵ گرم از زونوتلیت آمین دار به یک بالن ۵۰ میلی لیتر حاوی ۳۰ میلی لیتر حلال تولوئن اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه با مگنت همزده شد سپس ۰/۲ گرم کمپلکس به آن اضافه شد. مخلوط واکنش تحت دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به مدت ۴۸ ساعت با مگنت همزده شد. رسوب حاصل به وسیله سانتریفیوژ جداسازی شد و ۲ بار با حلال تولوئن مورد شست و شو قرار گرفت و در پایان به مدت ۸ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آون خشک گردید.

۲-۴- بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس بازشیف تثبیت شده بر روی زونوتلیت عامل دار شده

۲-۴-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری (Xo/Am-Sal/Mn) در اپوکسایش سیکلواکتن

۲-۴-۱-۱- بررسی اثر حلال

در ابتدا مقدار ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) سدیم پریدات در یک بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته شد سپس به آن ۲ میلی آب و ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل اضافه گردید و تا حل شدن کامل سدیم پریدات هم زده شد. سپس ۴۰ میلی گرم کاتالیزور به همراه ۱ میلی مول سیکلواکتن به مخلوط واکنش اضافه گردید و در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۹۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. این واکنش برای پنج حلال دیگر (اتانول، متانول، ۱ و ۲-دی کلرو اتان، کلروفرم، تولوئن و استون) نیز تکرار شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۳ آورده شده است.

۲-۴-۱-۲- بررسی اثر نوع اکسنده

به منظور بهینه سازی نوع اکسنده، از سه اکسنده هیدروژن پر اکسید، ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید و سدیم هیپوکلریت و دو حلال استونیتریل و ۱ و ۲-دی کلرو اتان استفاده شد. به این صورت که، ۱ میلی مول از هر سه اکسنده به سه بالن ۱۰ میلی لیتری اضافه گردید، در ادامه ۴۰ میلی گرم کاتالیزور و ۱ میلی مول سیکلواکتن به سه بالن اضافه شد و به مدت ۹۰ دقیقه در دمای اتاق و فشار اتمسفر به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. در بالن ۱۰ میلی لیتری دیگری تحت شرایط یکسان از لحاظ دمایی و فشار از حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان و اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید با مقادیر مشابه قبل استفاده شد. در پایان، پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۴ آورده شده است.

۲-۴-۱-۳- بررسی اثر زمان واکنش

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) اکسنده سدیم پریدات، ۲ میلی لیتر آب دیونیزه شده، ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل اضافه شد و تا حل شدن کامل سدیم پریدات هم زده شد، سپس ۴۰ میلی گرم کاتالیزور به همراه ۱ میلی مول سیکلواکتن اضافه شد. مخلوط واکنش به وسیله همزن

مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر برای مدت زمان های متفاوت (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰ و ۷۵ دقیقه) هم زده شد. سپس پیشرفت واکنش ها به وسیله ی دستگاه GC بررسی شد. این نتایج در جدول ۳-۵ آورده شده است.

۲-۴-۱-۴- بررسی اثر مقدار کاتالیزور

به صورت هم زمان، مقادیر ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) اکسندۀ سدیم پریدات، ۲ میلی لیتر آب دیونیزه شده، ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل به ۵ بالن ۱۰ میلی لیتری مجزا اضافه گردید. در ادامه، به هر یک از بالن ها ۱ میلی مول سیکلواکتن و مقادیر متفاوت ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ میلی گرم کاتالیزور اضافه شد و به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق و فشار اتمسفر به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۶ آورده شده است.

۲-۴-۱-۵- بررسی اثر مقدار اکسندۀ

در ابتدا، در پنج بالن ۱۰ میلی لیتری مقادیر متفاوت ۰/۱۲، ۰/۲۲، ۰/۳۲، ۰/۵۲ و ۰/۶۲ گرم اکسندۀ سدیم پریدات به همراه ۲ میلی لیتر آب دیونیزه شده و ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل اضافه شد. سپس به هریک از بالن ها ۵۰ میلی گرم کاتالیزور و ۱ میلی مول سیکلواکتن اضافه گردید. سپس بالن ها به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق و فشار اتمسفر به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۷ آورده شده است.

۲-۴-۱-۶- بررسی اپوکسایش سایر آلکن ها با استفاده از کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$

برای این منظور، در ۶ بالن ۱۰ میلی لیتری مجزا ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) اکسندۀ سدیم پریدات، ۲ میلی لیتر آب دیونیزه شده، ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل اضافه گردید. سپس به هر بالن ۵۰ میلی گرم کاتالیزور به همراه ۱ میلی مول از آلکن های مختلف (۱-اکتن، ۱-هگزن، α -پینن، α -متیل استایرن، استایرن

و سیکلوهگزن) اضافه شد. سپس بالن ها به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق و فشار اتمسفر به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۱۰ آورده شده است.

۲-۴-۱-۷- بررسی بازیابی کاتالیزور (Xo/Am-Sal/Mn) در اپوکسایش سیکلواکتن ها

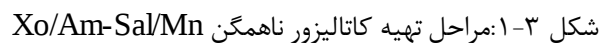
مقادیر ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) اکسنده سدیم پریدات، ۲ میلی لیتر آب دیونیزه شده، ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل به یک بالن ۱۰ میلی لیتری اضافه شد. بعد از حل شدن اکسنده سدیم پریدات، ۵۰ میلی گرم کاتالیزور سپس ۱ میلی مول سیکلواکتن اضافه گردید. سپس بالن به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق و فشار اتمسفر به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. مخلوط واکنش به وسیله سانتریفیوژ صاف و یک بار با حلال استونیتریل شست و شو داده شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد در آون خشک گردید و دوباره برای اپوکسایش سیکلواکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بازیابی در جدول ۳-۱۱ آورده شده است.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳-۱-تهیه کاتالیزور (Xo/Am-Sal/Mn)

در این پژوهش، زونوتلیت به دلیل ساختار متخلخل و پایداری شیمیایی، به عنوان بستر کاتالیزوری انتخاب شد. با توجه به اهمیت تهیه اپوکسیدها به وسیله ی فرآیند اپوکسایش آلکن ها، می توان از کمپلکس های فلزات واسطه مانند منگنز که نقش به سزایی در کاتالیز واکنش های اپوکسایش دارد، استفاده کرد. مراحل تهیه کاتالیزور (Xo/Am-Sal/Mn) در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. روش تهیه این کاتالیزور در بخش ۳-۱-۲ تا ۳-۵ آورده شده است. در ابتدا از واکنش سدیم سیلیکات و کلسیم کلرید ترکیب زونوتلیت بدست آمد. سپس زونوتلیت تهیه شده با ۳-تری متوکسی سیلان پروپیل آمین در دما و زمان مناسب آمین دار شد. در مرحله بعد از واکنش سالیسیل آلدهید و اتیلن دی آمین باز شیف سالن (Salen) تشکیل می شود، و با اضافه کردن نمک منگنز کمپلکس باز شیف منگنز حاصل می شود. در مرحله نهایی کمپلکس و زونوتلیت آمین دار با هم ترکیب شده و کاتالیزور ناهمگن تشکیل شد.



SEM، BET، ICP و EDX شناسایی و مورد بررسی قرار گرفتند.

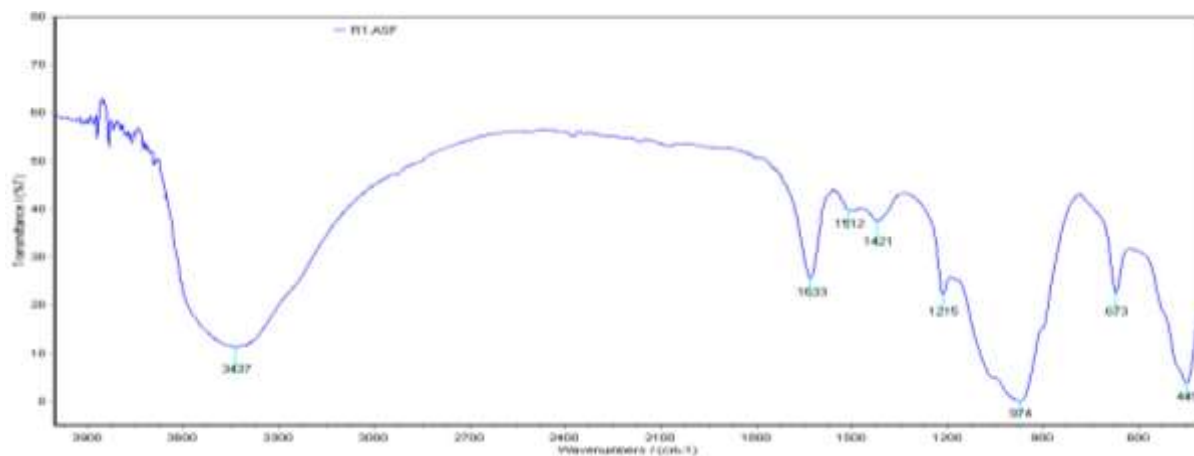
۳-۲-۱- طیف سنجی تبدیل فوریه (FT-IR)

طیف سنجی FT-IR جهت تایید تشکیل پیوند ها و تثبیت کمپلکس بر روی بستر زونولیت استفاده شده است. همانطور که در شکل ۲-۳ نشان داده شده است، نوارهای ارتعاشی در محدوده طول موج cm^{-1} ۴۵۰-۱۷۰۰ متمرکز شده اند. با توجه به مطالعه طیف سنجی FT-IR در مورد سیلیکات‌ها، نوارهای موجود در 3437 cm^{-1} و 1633 cm^{-1} به صورت جداگانه به دلیل کشش و خمش ارتعاش گروه‌های هیدروکسیل در آب جذب شده روی سطح نمونه است.

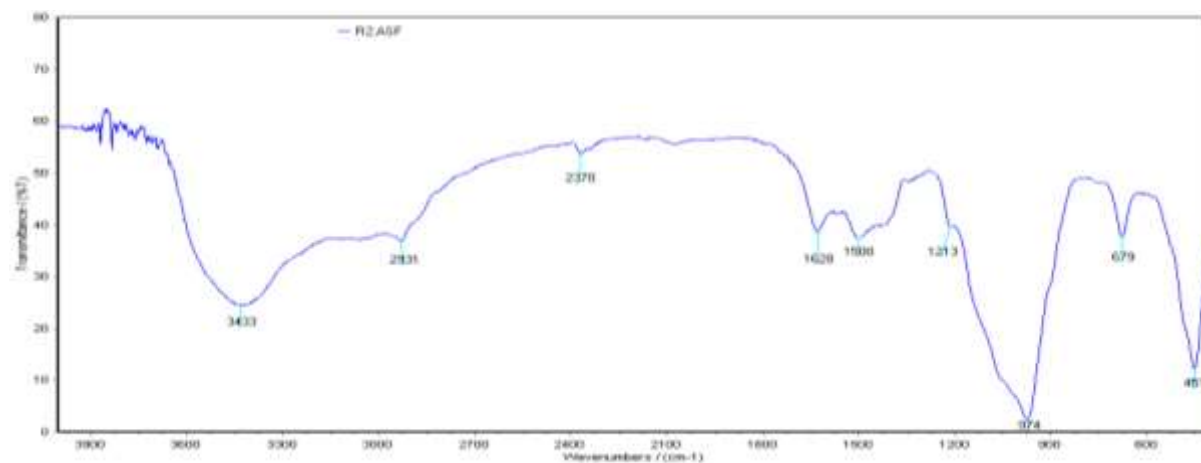
نوار تیز در 974 cm^{-1} مشخصه ارتعاش کششی نامتقارن Si-OH است. پیک مشاهده شده در 673 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی پیوند Si-O-Si می‌باشد. در حالیکه پیک در 449 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی درون صفحه SiO_4 می‌باشد [۷۹].

شکل ۳-۳ طیف FT-IR ترکیب Xo/Am را نشان می‌دهد. بعد از تثبیت ۳-تری متوکسی سیلان پروپیل آمین از نمونه طیف FT-IR گرفته شد نوار ظاهر شده در 2931 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی CH_2 آلیفاتیک از زنجیره پروپیل و نوار ظاهر شده در ناحیه 1628 cm^{-1} می‌تواند مربوط به ارتعاش خمشی N-H (گروه NH_2) باشد که با توجه به درصد پایین N-H به وسیله ارتعاش خمشی گروه هیدروکسیل پوشش داده شده است. بنابراین افزایش شدت پیک نوارهای جدید دلیلی بر تثبیت ۳-تری متوکسی سیلان پروپیل آمین بر روی زونولیت است [۸۲].

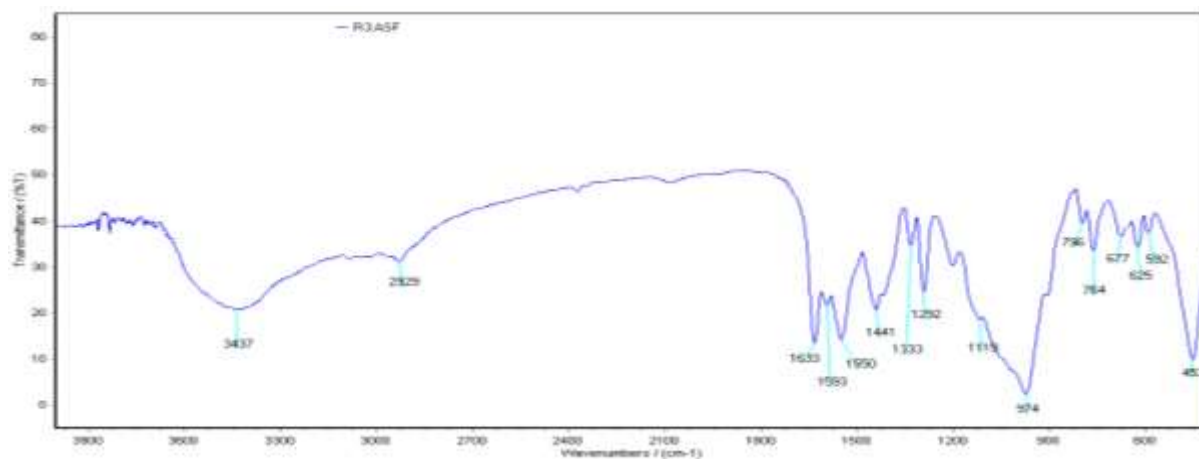
شکل ۳-۴ طیف FT-IR ترکیب Xo/Am-Sal/Mn را نشان می‌دهد. نوار ظاهر شده در ناحیه 1441 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی پیوند C=C حلقه نسبت داد. در ناحیه ۹۰۰-۱۰۰۰ نوارهای شاخصی از کمپلکس منگنز وجود دارد که با ارتعاش Si-OH همپوشانی دارد و مربوط به پیوند Mn-O و Mn-N می‌باشد. به طور کلی، ظاهر شدن این نوارها تاییدی بر تثبیت باز شیف است.



شکل ۳-۲: طیف FT-IR زونولیت



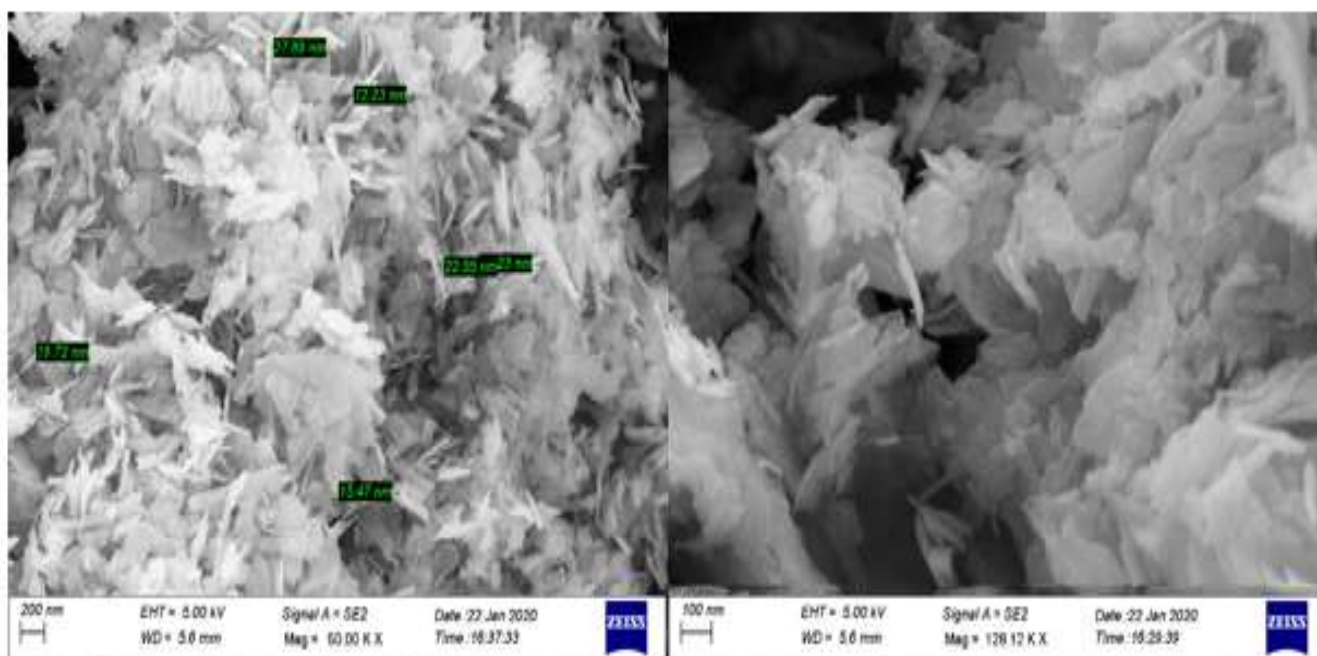
شکل ۳-۳: طیف FT-IR ترکیب Xo/Am



شکل ۳-۴: طیف FT-IR ترکیب Xo/Am-Sal/Mn

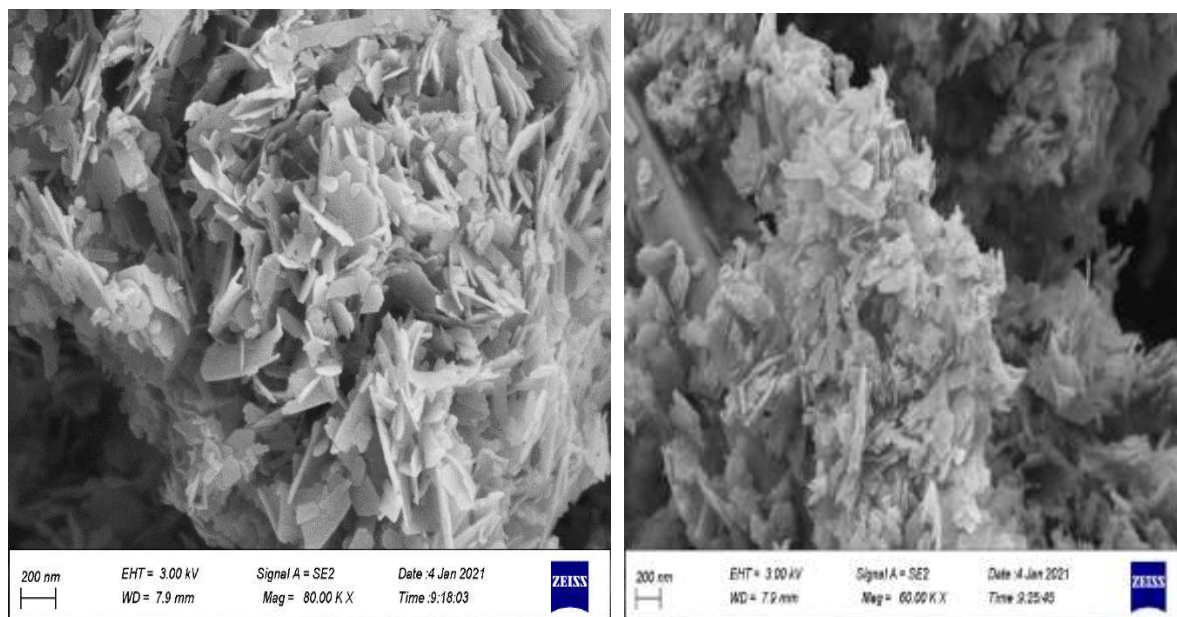
۳-۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

برای تعیین اندازه ذرات، و نحوه پراکندگی ذرات بر روی سطح بستر و همچنین آگاهی از مورفولوژی سطح از آنالیز FE-SEM استفاده شده است. در واقع FE-SEM اندازه ذرات ثانویه به هم پیوسته و کلوخه ای را نشان می دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM) بستر زونولیت در شکل ۳-۵ نشان داده شده است.



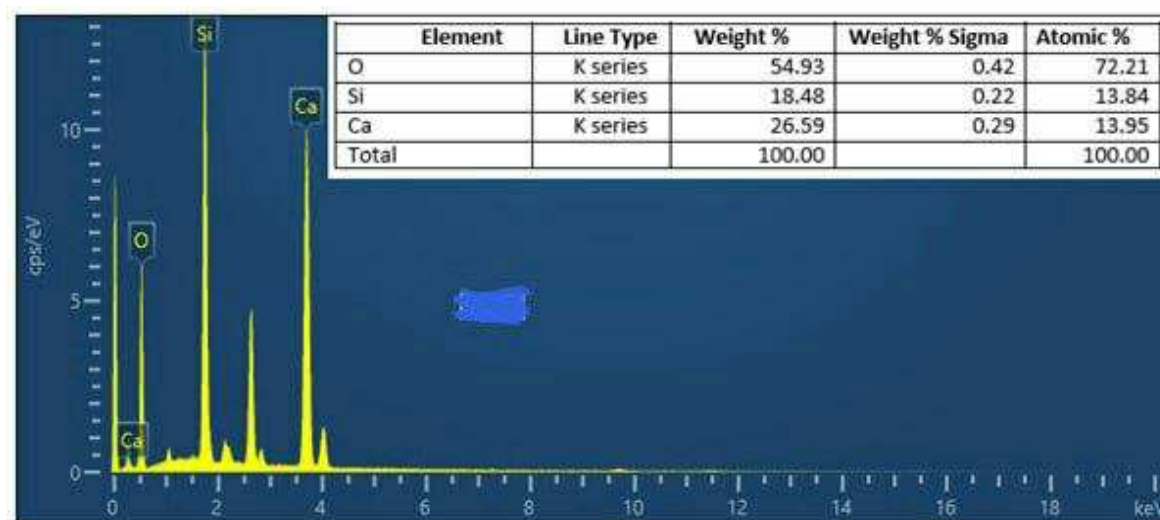
شکل ۳-۵: تصویر FE-SEM زونولیت

شکل ۳-۶ تصویر FE-SEM کاتالیزور XO/Am-Sa/Mn را نشان می دهد. با توجه به این آنالیز پراکندگی ذرات یکنواخت بوده و اندازه ذرات ۸۰-۱۰ نانومتر تخمین زده شده است. هم چنین، میزان تجمع ذرات نسبت به بستر زونولیت نیز بیشتر شده است.

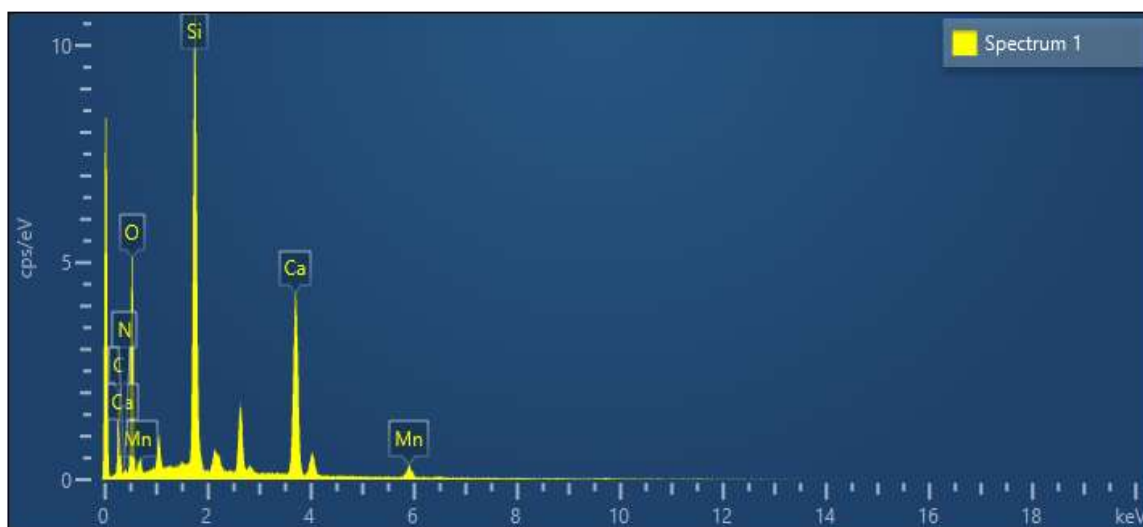


شکل ۳-۶: تصاویر FE-SEM کاتالیزور Xo/Am-Sal/Mn

نتایج آنالیز EDX در شکل های ۳-۷، ۳-۸ و جدول ۳-۱ آورده شده است. شکل ۳-۷ تایید کننده وجود عناصر اکسیژن، سیلیسیم و کلسیم در بستر زونوتلیت است. در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۸ ظاهر شدن پیک های مربوط به فلز منگنز نشان دهنده تثبیت این فلز بر روی بستر زونوتلیت است. این اطلاعات در ادامه با آنالیز ICP در بخش ۳-۲-۴ مورد بررسی بیشتر قرار خواهد گرفت.



شکل ۳-۷: آنالیز EDX نمونه زونوتلیت



شکل ۳-۸: آنالیز EDX کاتالیزور Xo/Am-Sal/Mn

جدول ۳-۱: مقادیر عناصر موجود در کاتالیزور Xo/Am-Sal/Mn

Spectrum 1				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	K series	19.41	0.52	28.64
O	K series	42.17	0.62	46.71
Si	K series	14.72	0.22	9.29
Ca	K series	14.71	0.24	6.51
Mn	K series	2.66	0.14	0.86
N	K series	6.32	0.98	7.99
Total		100.00		100.00

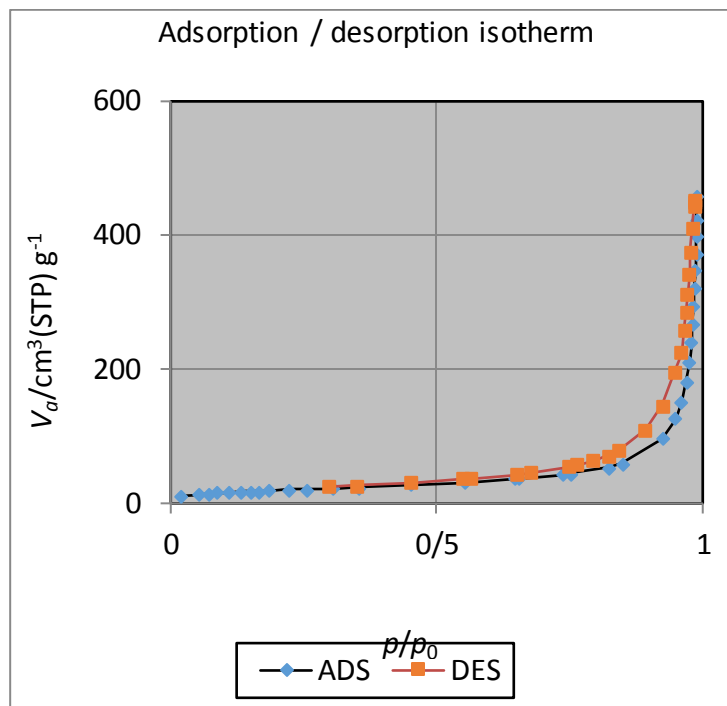
۳-۲-۳- آنالیز ایزوترم های جذب-واجذب نیتروژن (BET)

بررسی جذب و واجذب نیتروژن یک روش مناسب جهت تشخیص نوع حفره های موجود در سطح، اندازه آن ها و همچنین برای اندازه گیری مساحت سطح ویژه کاتالیزور است. در این روش یک لایه کامل از مولکول های ماده جذب شونده روی سطح بوجود می آید. با اطلاع از ضخامت متوسط یک مولکول می توان سطحی را که یک مولکول اشغال می کند محاسبه کرد و بر اساس میزان ماده جذب شده، مساحت سطح کل نمونه را اندازه گیری نمود. با توجه به نتایج حاصل از این آنالیز مشخص شد که زونولیت دارای ساختار

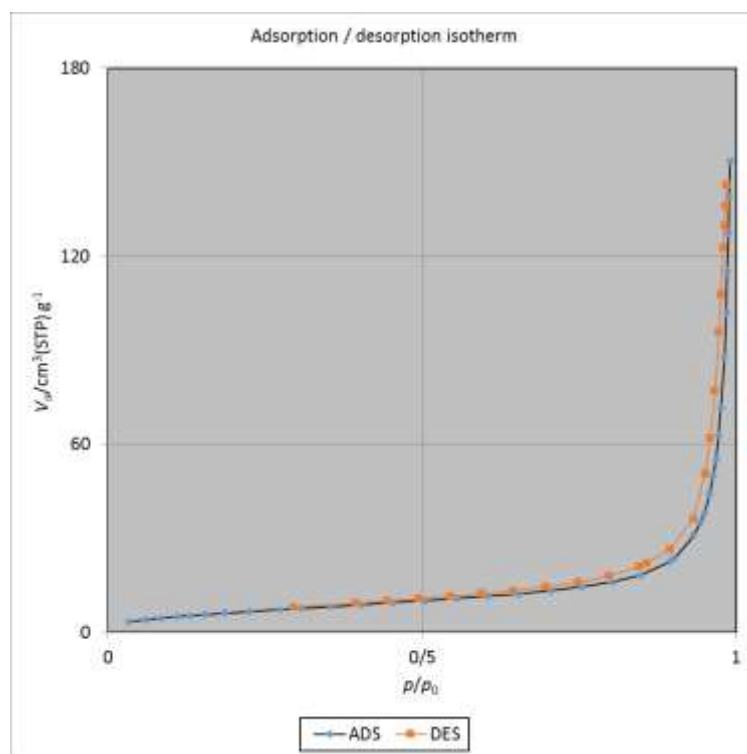
متخلخل از نوع مزوپروس است. این روش مساحت سطح ویژه ی ترکیب را حدود $71/339 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ نشان می دهد. ایزوترم جذب-واجذب (شکل ۳-۹) زونوتلیت با ایزوترم نوع پنج از انواع ایزوترم های آیوپاک مطابقت دارد که نشان می دهد این ترکیب مزوپور است. نمودار جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزور Xo/Am-Sal/Mn در شکل ۳-۱۰ آورده شده است. با توجه به این نمودار، این کاتالیزور نیز مانند بستر زونوتلیت مزوپور می باشد. خلاصه ای از اطلاعات نیز در جدول (۳-۲) آورده شده است. با توجه به نتایج موجود در این جدول، کاهش سطح کاتالیزور نسبت به بستر زونوتلیت را می توان مشاهده کرد. همچنین پس از اتصال کمپلکس به بستر زونوتلیت، حجم کل حفرات نیز کاهش یافته است که می تواند نشان دهنده تثبیت کمپلکس بر روی بستر زونوتلیت باشد.

جدول ۳-۲: اطلاعات مربوط به اندازه گیری های BET

نام ترکیب حفرات (nm)	مساحت سطح (m^2/g)	حجم کل حفرات (cm^3/g)	میانگین قطر
Xo	۷۱/۳۳۹	۰/۷۰۱۱	۳۹/۳۰۸
Xo/Am-Sal/Mn	۲۴/۶	۰/۲۲۵۷	۳۶/۶۹۷



شکل ۳-۹: ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن زونوتلیت



شکل ۳-۱۰: ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزور ZnO/Am-Sal/Mn

۳-۲-۴- آنالیز پلاسمای جفت شده القایی (ICP)

از آنالیز ICP جهت تایید و بررسی میزان فلز تثبیت شده بر روی بستر زونوتلیت استفاده شده است. با توجه به داده های این آنالیز، مقدار فلز منگنز در کاتالیزور $Xo/Am-Sa/Mn$ 0.4456 میلی مول بر گرم تعیین شده است. این نتیجه تاییدی بر قرار گرفتن کمپلکس بر روی بستر زونوتلیت می باشد.

۳-۲-۵- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

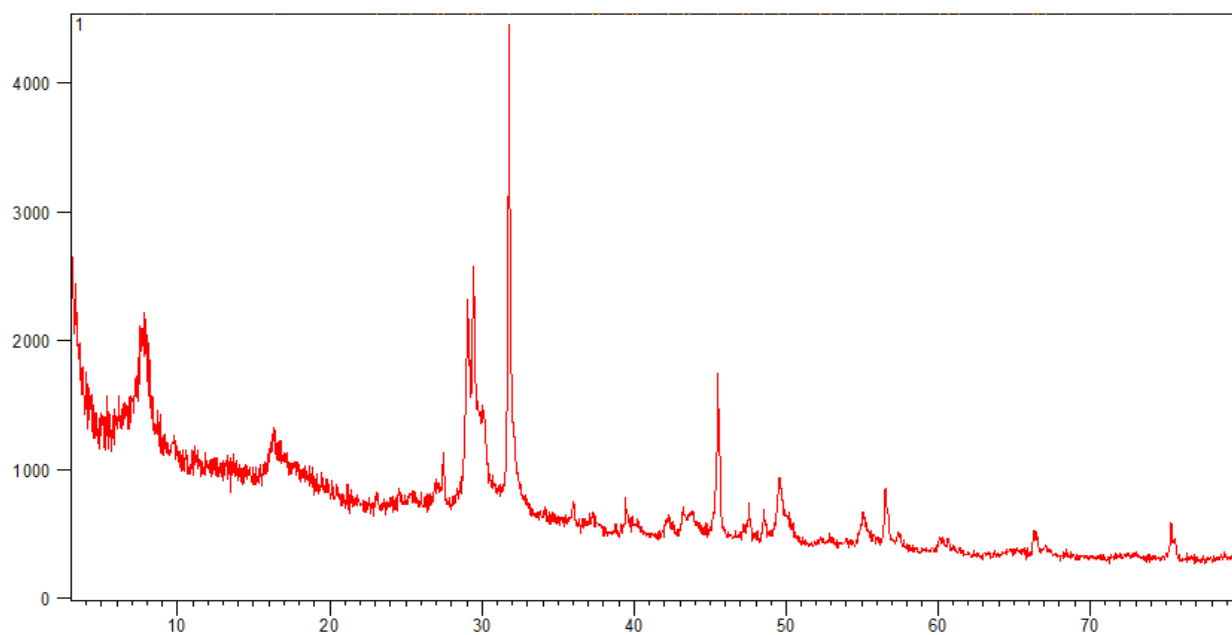
شکل ۳-۱۱ الگوی پراش پرتو ایکس زونوتلیت سنتز شده را نشان می دهد. همانطور که نشان داده شده است، تمام پیک های پراش در الگوی XRD به خوبی ساختار زونوتلیت مونوکلینیک $(Ca_6Si_6O_{17}(OH)_2)$ (JCPDS No. 23-0125, $a=17.020 \text{ \AA}$, $b=7.353 \text{ \AA}$, $c=7.004 \text{ \AA}$, $\beta=90.00^\circ$) را نشان می دهد. همچنین پیک اضافی هرگونه ناخالصی دیگر شناسایی نشده که نشان دهنده خلوص بالای محصولات است [۸۳]. اندازه ذرات را می توان از رابطه ی دبای-شرر (معادله ۳-۱) محاسبه کرد:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{رابطه ۳-۱}$$

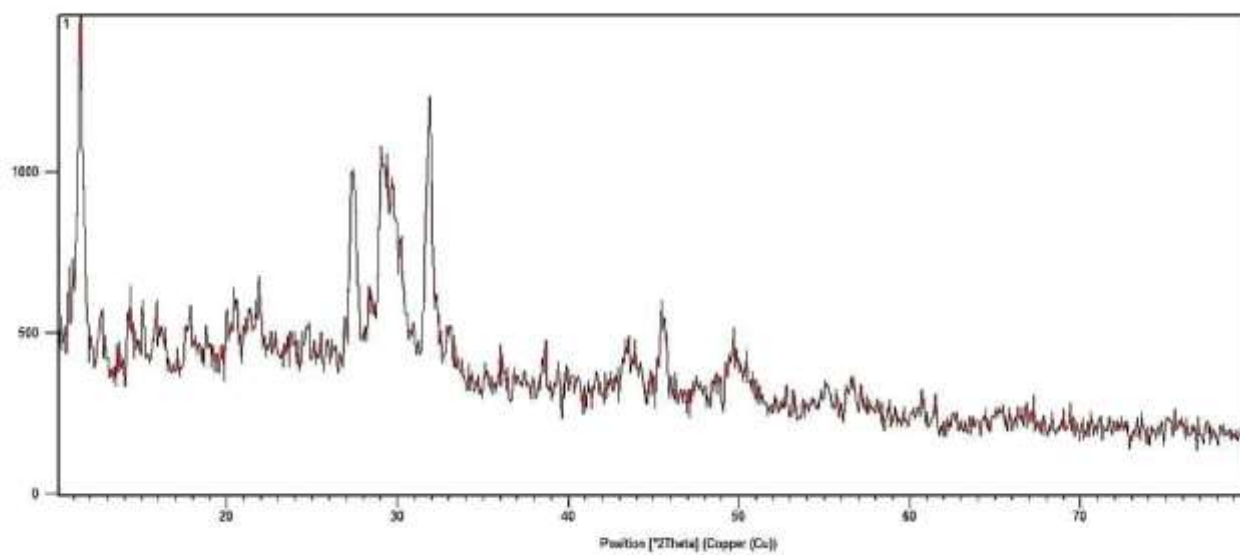
در این رابطه D اندازه ذرات بر حسب نانومتر، β پهنای پیک بیشینه در نیمه ارتفاع (FWHM) بر حسب رادیان، λ طول موج تابش پرتو X بر حسب نانومتر (طول موج لامپ به کار گرفته شده در دستگاه)، θ زاویه پراش پیک بیشینه (زاویه براگ) بر حسب رادیان و K ثابت شرر که مقدار آن به طول معمول برای ذرات غیر کرووی 0.9 و برای ذره های کرووی واحد در نظر گرفته می شود. اندازه ی بلور محاسبه شده برای زونوتلیت سنتز شده با استفاده از معادله ی شرر 13 nm است.

الگوی پراش پرتو ایکس $Xo/Am-Sa/Mn$ در شکل ۳-۱۲ نشان داده شده است. همان گونه که در شکل مشاهده می گردد، تغییر قابل ملاحظه ای در الگوی پراش پرتو ایکس این ترکیب وجود ندارد. بنابراین، عامل دار کردن و تثبیت کمپلکس، فاصله بین صفحات بلوری را تغییر نداده است و ساختار زونوتلیت حفظ شده

است.



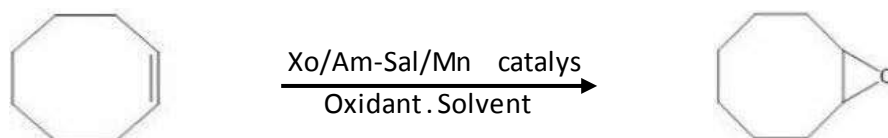
شکل ۳-۱۱: آنالیز XRD نمونه زونولیت



شکل ۳-۱۲: آنالیز XRD XO/Am-Sal/Mm

۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری $Xo/Am-Sal/Mn$ در اپوکسایش سیکلواکتن

جهت بررسی فعالیت کاتالیزوری ترکیب $Xo/Am_Sal/Mn$ در اپوکسایش آلکن ها، ابتدا پارامترهای موثر در فرآیند اپوکسایش سیکلواکتن (شکل ۳-۱۳) به عنوان آلکن مبنا مانند نوع اکسنده، نوع حلال، مقدار کاتالیزور و زمان واکنش بهینه گردید. سپس شرایط بهینه این ترکیب در اپوکسایش سایر آلکن ها در حضور کاتالیزور منگنز مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۳-۱۳: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور $Xo/Am_Sal/Mn$

۳-۳-۱- اثر حلال

یکی از عوامل موثر در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن نوع حلال می باشد. بدین منظور، جهت بهینه سازی از حلال های اتانول، متاتول، ۱و۲ دی کلرو اتان، کلروفرم، تولوئن، استون طبق روش ذکر شده در ۲-۴-۱-۱ استفاده شده است. طبق نتایج حاصل از دستگاه GC که در جدول ۳-۳ نشان داده شده است، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در کلروفرم، ۱و۲ دی کلرو اتان و استون پیشرفتی ندارد. در حالی که در آب/استونیتریل، متانول و اتانول با بازدهی مناسبی پیش می رود، به نظر می رسد که در حلال های قطبی، حلالیت سدیم پریدات، کاتالیزور و آلکن مربوطه افزایش می یابد و از طرف دیگر به دلیل وجود گروه های عاملی قطبی بر روی کمپلکس میزان حلالیت آن در حلال های قطبی بیشتر است، بنابراین افزایش در راندمان مشاهده می گردد. همچنین در سیستم های کاتالیزوری مشابه این نتایج تکرار شده است که تایید

کننده ی نتایج ذکر شده می باشد [۶۷]. بنابراین از بین حلال های قطبی، حلال آب/استونیتریل به عنوان حلال بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۳: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Xo/Am-Sal/Mn

ردیف	حلال	بازده واکنش (%)
۱	کلروفرم	۱۲
۲	۱و۲-دی کلرواتان	۲۸
۳	تولون	۳۱
۴	اتانول	۷۸
۵	متانول	۸۱
۶	استون	۳۵
۷	آب/استونیتریل	۹۶

شرایط واکنش: ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) سدیم پریدات در ۲ میلی لیتر آب، ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل، ۴۰ میلی گرم کاتالیزور Xo/Am-Sal/Mn و ۱ میلی مول سیکلواکتن در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۹۰ دقیقه

۳-۳-۲- اثر نوع اکسنده

جهت بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور Xo/Am-Sal/Mn طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۱، واکنش با اکسنده های متفاوت در دو حلال آب/استونیتریل و آب/۱و۲ دی کلرواتان انجام شد. با توجه به نتایج جدول ۳-۴ این کاتالیزور در حضور اکسنده سدیم پریدات و حلال آب/استونیتریل بالاترین بازده را در اپوکسایش سیکلواکتن از خود نشان داده است. به نظر می رسد به علت وجود آب در حلال، اکسنده های t-BuOOH و H_2O_2 عملاً با آب پیوند هیدروژنی برقرار کرده و کاهش راندمان پیدا می کنند.

جدول ۳-۴: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	حلال	اکسنده	بازده (%)
۱	آب / ۱ و ۲-دی کلرواتان	t-BuOOH	۵۸
۲	آب/استونیتریل	H ₂ O ₂	۴۳
۳	آب / استونیتریل	NaClO	۵۳
۴	آب / استونیتریل	NaIO ₄	۹۶

شرایط واکنش: ۱ میلی مول سیکلواکتن در حضور ۴۰ میلی گرم کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ ، ۱ میلی لیتر حلال، ۲ میلی لیتر آب، ۱ میلی مول اکسنده در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۹۰ دقیقه

۳-۳-۳- بررسی اثر مدت زمان واکنش

واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ در مدت زمان های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۷۵ دقیقه طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۱-۳ انجام شد. طبق جدول ۳-۵ با افزایش مدت زمان واکنش بازده واکنش نیز سیر صعودی داشته است تا این که در مدت زمان ۶۰ دقیقه واکنش به بیشینه بازده رسیده و ثابت مانده است.

جدول ۳-۵: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$

ردیف	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	۱۵	۲۱
۲	۳۰	۴۸
۳	۴۵	۷۱
۴	۶۰	۹۶
۵	۷۵	۹۶

شرایط واکنش: ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) اکسنده سدیم پریدات در ۲ میلی لیتر آب، ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل، ۴۰ میلی گرم کاتالیزور و ۱ میلی مول سیکلواکتن در دمای اتاق و فشار اتمسفر

۳-۳-۴- اثر مقدار کاتالیزور

به منظور بررسی اثر مقدار کاتالیزور، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۱ با مقادیر مختلفی از کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ انجام شد. مطابق جدول ۳-۶ با افزایش مقدار کاتالیزور، بازده واکنش نیز افزایش یافته است. در واقع یون فلزی کاتالیزور، اکسنده را به منظور انتقال اتم اکسیژن به سیکلواکتن فعال می کند و از این طریق اکسنده قدرت الکتروفیلی لازم برای حمله به پیوند دوگانه ی کربن سیکلواکتن را پیدا می کند. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار ۵۰ میلی گرم از کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۶: بررسی اثر مقدار کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	بازده (%)
۱	۰	ناچیز
۲	۲۰	۳۶
۳	۳۰	۶۱
۴	۴۰	۸۴
۵	۵۰	۹۶
۶	۶۰	۹۶

شرایط واکنش: ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) اکسنده سدیم پریدات در ۲ میلی لیتر آب، ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل و ۱ میلی مول سیکلواکتن در دمای اتاق و فشار اتمسفر

۳-۳-۵- اثر مقدار اکسنده

مقدار اکسنده ی سدیم پریدات در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ ، طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۱-۵ بهینه سازی شد. داده های جدول ۳-۷ نشان می دهد که با افزایش مقدار اکسنده بازده واکنش نیز افزایش می یابد. تا اینکه در مقدار ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) به

بیشینه خود رسیده و ثابت می ماند. در این کار نیز مقدار اکسندۀ مشابه سایر کارهای انجام شده در این زمینه دو برابر آلکن می باشد [۸۴، ۸۵، ۸۶].

جدول ۳-۷: بررسی اثر مقدار سدیم پریدات در اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور $Xo/Am-Sa/Mn$

ردیف	مقدار اکسندۀ (میلی مول)	بازده واکنش %
۱	۰/۵۶	۲۴
۲	۱/۰۲	۴۸
۳	۱/۴۹	۷۱
۴	۱/۹۶	۹۶
۵	۲/۴۲	۹۶

شرایط واکنش: مقدار سدیم پریدات در واکنش اپوکسایش ۲ میلی لیتر آب، ۱ میلی لیتر استونیتریل، ۵۰ میلی گرم کاتالیزور $Xo/Am-Sa/Mn$ و ۱ میلی مول سیکلواکتن در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۶۰ دقیقه

۳-۳-۶- شرایط بهینه در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن $Xo/Am-Sa/Mn$

با توجه به جدول ۳-۸، واکنش اپوکسایش ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) اکسندۀ سدیم پریدات، ۲ میلی لیتر آب، ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل، ۵۰ میلی گرم کاتالیزور $Xo/Am-Sa/Mn$ و مقدار ۱ میلی مول سیکلواکتن به مدت ۶۰ دقیقه در دمای اتاق و فشار اتمسفر انجام می گیرد.

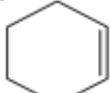
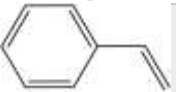
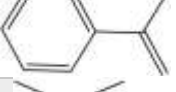
جدول ۳-۸: شرایط بهینه اپوکسایش ۱ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $Xo/Am-Sa/Mn$

ردیف	پارامتر	حالت بهینه
۱	حلال	آب/استونیتریل
۲	زمان	۶۰ دقیقه
۳	مقدار کاتالیزور	۵۰ میلی گرم
۴	مقدار اکسندۀ	۱/۹۶ میلی مول
۵	دما	۲۵ درجه سانتی گراد

۳-۳-۷- اپوکسایش سایر آلکن ها با استفاده از کاتالیزور ناهمگن $Xo/Am-Sal/Mn$

طبق داده های موجود در جدول ۳-۹ و روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۱-۶، واکنش اپوکسایش ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) اکسنده سدیم پریدات، ۲ میلی لیتر آب، ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل، ۵۰ میلی گرم کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ و ۱ میلی مول از شش آلکن دیگر در مدت زمان ۶۰ دقیقه در دمای اتاق و فشار اتمسفر انجام شد. در این سیستم آلکن های غیر خطی فعالیت خوبی از خود نشان می دهند. از آنجا که نتایج بدست آمده با نتایج حاصل از سایر کارهای مشابه انجام شده در این زمینه هم خوانی دارد بنابراین سیستم کاتالیزوری تهیه شده نیز در مورد آلکن های غیر خطی فعالیت خوبی نشان می دهد [۸۴، ۸۷].

جدول ۳-۹: اپوکسایش ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) اکسنده سدیم پریدات، ۲ میلی آب، ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل، ۵۰ میلی گرم کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ ، ۱ میلی مول سیکلواکتن در مدت زمان ۶۰ دقیقه در دمای اتاق و فشار اتمسفر

ردیف	آلکن	ساختار	زمان (دقیقه)	بازده واکنش %
۱	سیکلواکتن		۶۰	۹۶
۲	سیکلوهگزن		۶۰	۹۲
۳	استایرن		۶۰	۸۱
۴	α -متیل استایرن		۶۰	۸۹
۵	α -پینن		۶۰	۸۷
۶	۱-اکتن		۶۰	۵۸
۷	۱-هگزن		۶۰	۶۵

۳-۳-۸- بررسی بازیابی کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ در اپوکسایش سیکلواکتن

قابلیت بازیابی کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۱-۷ انجام شد. نتایج این بررسی در جدول ۳-۱۰ آورده شده است. با توجه به نتایج، فعالیت کاتالیزوری این کاتالیزور مناسب می باشد و علت کاهش در بازیابی های آخر می تواند مربوط به جدا شدن فلز از بستر زونولیت باشد.

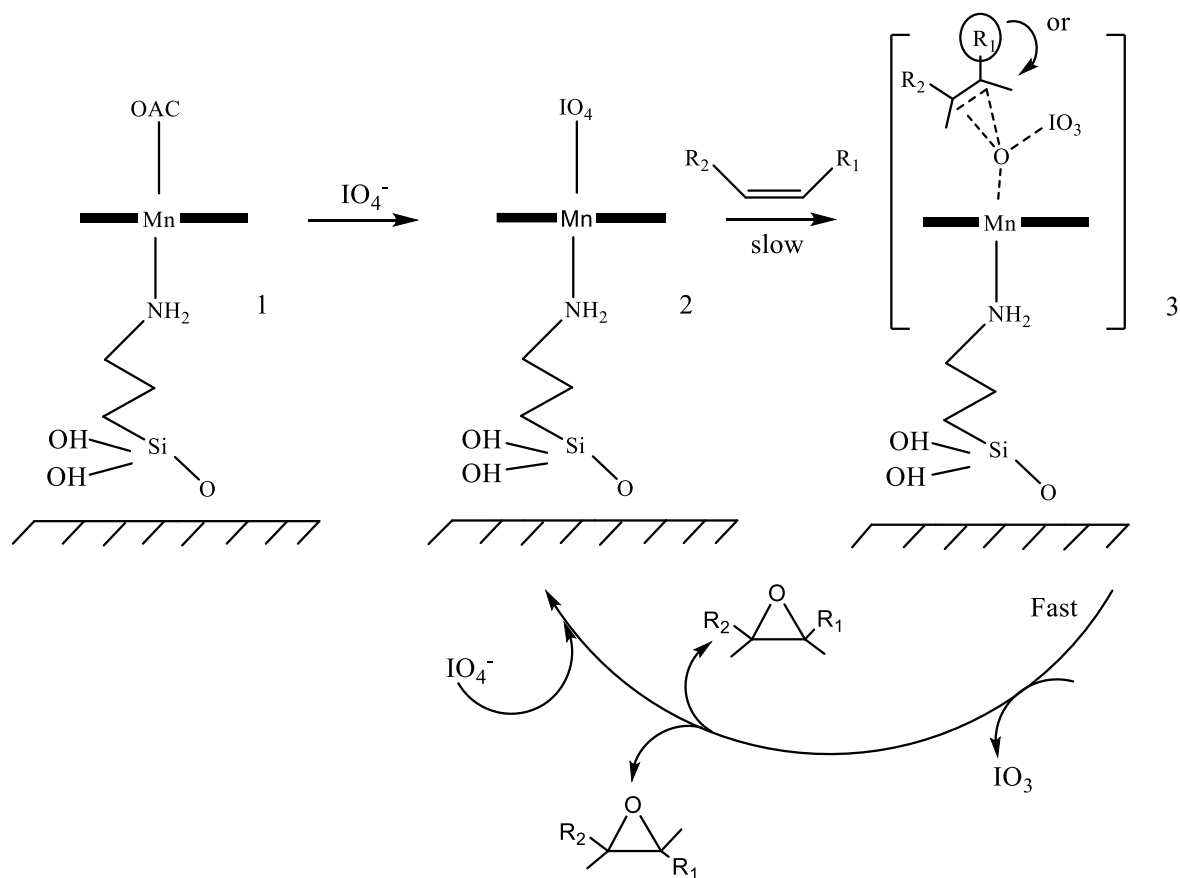
جدول ۳-۱۰: بررسی بازیابی کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ در اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	مرتبۀ بازیابی	بازده واکنش %
۲	اول	۹۴
۳	دوم	۹۱
۴	سوم	۸۶

۳-۴-۴- مکانیسم پیشنهاد شده در اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن $Xo/Am-Sal/Mn$

چرخه کاتالیزوری پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن ها توسط کمپلکس منگنز سالن و سدیم پیریدات در حلال استونیتریل به صورت زیر می باشد [۸۸]، که با توجه به نتایج مشابه به دست آمده این مکانیسم برای انتقال اکسیژن به آلکن توسط کاتالیزور ناهمگن سنتز شده پیشنهاد می گردد. برای تشکیل اکسندۀ فعال، استات جای خود را به IO_4^- می دهد. پس از آن با نزدیک شدن آلکن به کاتالیزور، حد واسط ۳ از طریق انتقال الکترون از اوربیتال π آلکن به σ^* پیوند $O-IO_3^-$ و همچنین انتقال الکترون از جفت تنهای اکسیژن متصل به فلز به اوربیتال π^* آلکن تشکیل می گردد. هر دوی این فعل و انفعالات منجر به کاهش درجه پیوند $C=C$ ، تسهیل چرخش آزاد حول این پیوند و ایزومریزاسیون سیس به ترانس می شود. سپس اپوکسید تشکیل می گردد. البته افزودن آب به سیستم سبب تشکیل حدواسط $O=Mn(V)$ می شود. توانایی تشکیل

پیوند هیدروژنی قوی آب با پریدات کثوردینه شده و حلال پوشی مؤثر آن، سبب می شود آنیون IO_3^- تفکیک شده و اکسو منگنز (V) تشکیل شود. در حالی که حلال ۱، ۲-دی کلرواتان فاقد این توانایی است و در نتیجه پریدات کثوردینه شده دست نخورده باقی می ماند.



شکل ۳-۱۴: مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور Xo/Am-Sal/Mn

۳-۵- مقایسه کارایی کاتالیزور ناهمگن XO/Am-Sal/Mn با کاتالیزورهای مشابه

مقایسه نتایج سیستم کاتالیزوری تهیه شده در این پژوهش با سیستم های کاتالیزوری تهیه شده در سال های گذشته در جدول ۳-۱۱ آورده شده است. با مقایسه پارامترهایی از جمله مقدار کاتالیزور، زمان، میزان

بازده (که مستقیم در TOF موثر می باشد) و مقدار آلکن، کاتالیزور تهیه شده نتایج مطلوب تری از خود نشان می دهد.

جدول ۳-۱۱: مقایسه کارایی کاتالیزور ناهمگن XO/Am-Sal/Mn با کاتالیزورهای مشابه

منبع	TOF (h ⁻¹)	TON	اکسنده	بازده (%)	زمان (h)	مقدار آلکن (mmol)	مقدار کاتالیزور (mmol/g)	کاتالیزور
[۸۹]	۹/۵	۲۳,۷۵	NaIO ₄	۹۵	۲/۵	۰/۵	۰/۰۲	Manganese(III) Salophen supported on silica containing triazine dendrimer
[۹۰]	۶۷/۲۶	۵۰,۴۴	TBHP	۲۶	۰/۷۵	۰/۶	۰/۰۱۱	Mn[(salen)(H ₂ O)]PF ₆ supported on clay
[۹۱]	۲/۱	۲۱	NaIO ₄	۹۲	۱۰	۰/۵	۰/۴۵	Zeolite – encapsulated Mn(III) – salophen
[۹۲]	۷/۳۸	۲۲,۱۴	NaIO ₄	۹۵	۳	۰/۵	۰/۰۴۲	Mn(III) salophen supported on imidazole modified silica
[۹۳]	۸/۲۹	۲۴,۸۷	NaIO ₄	۹۲	۳	۰/۵	۰/۰۱۸	Manganese(III)tetraphenylporphyrin supported on 2 – aminothiazole modified MWCNTs
[۹۴]	۷/۵۶	۲۲,۶۸	NaIO ₄	۹۴	۳	۰/۵	۰/۰۲	Manganese(III)tetraphenylporphyrin supported on 4 – aminopyridine modified MWCNTs
پژوهش حاضر	۴۳/۶۳	۴۳/۶۳	NaIO ₄	۹۶	۱	۱	۰/۰۲۲	XO/Am-Sal/Mn

۳-۶- نتیجه گیری

در این پژوهش هدف، دستیابی به کاتالیزور ناهمگن و کارآمد در واکنش های شیمیایی مختلف بوده است. به همین جهت کمپلکس منگنز بر روی بستر زونوتلایت عامل دار شده با ۳-تری متوکسی سیلان پروپیل آمین تثبیت شد. از این ترکیب برای انجام واکنش های کاتالیزوری در اپوکسایش آلکن ها استفاده شده است. عوامل موثر در اپوکسایش آلکن ها مانند نوع حلال، مدت زمان واکنش، نوع اکسنده، مقدار اکسنده و غیره برای کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ بهینه سازی شد. اپوکسایش سیکلواکتن، در حضور ۵۰ میلی گرم کاتالیزور $Xo/Am-Sal/Mn$ در مدت زمان ۶۰ دقیقه، با استفاده از ۲ میلی لیتر آب، ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل، ۰/۴۲ گرم (۱/۹۶ میلی مول) اکسنده سدیم پریدات و ۱ میلی مول سیکلواکتن انجام شد. نتایج حاصل از بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس بازشیف منگنز تثبیت شده بر روی زونوتلایت در اپوکسایش آلکن ها را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

- ۱- مناسب ترین حلال برای اپوکسایش آلکن ها در حضور کاتالیزور ناهمگن آب/استونیتریل است.
- ۲- مناسب ترین اکسنده در حضور این کاتالیزور، سدیم پریدات است.
- ۳- جداسازی و بازیابی کاتالیزور از محیط واکنش به آسانی و با یک عمل فیلتراسیون ساده صورت می گیرد.
- ۴- با توجه به اینکه کاتالیزور همگن پس از یکبار استفاده تخریب می گردد و به گونه های Al -اکسو منگنز که یک گونه غیرفعال است تبدیل می شود، بنابراین پایداری و فعالیت کاتالیزور ناهمگن برای انواع آلکن ها در مقایسه با کاتالیزور همگن بیشتر بوده و تا ۳ بار با کاهش اندک فعالیت و بازدهی مورد استفاده مجدد قرار گرفت. تثبیت کاتالیزور ناهمگن بر روی زونوتلایت، سبب کاهش غلظت موضعی کمپلکس در محلول و مانع تشکیل گونه های دیمری و پلیمری غیرفعال شده و سبب افزایش فعالیت می گردد.
- ۵- از دیگر مزیت های سیستم کاتالیزوری ناهمگن سنتز شده انجام کلیه واکنش های اپوکسایش در دمای اتاق و فشار اتمسفر می باشد.

۳-۷-آینده نگری

- ❖ تثبیت سایر لیگاندهای بازشیف و مشتق‌های مختلف سالیسیل آلدهید مانند ۵-برومو-۳-متوکسی سالیسیل آلدهید، ۵-متوکسی سالیسیل آلدهید، ۳-اتوکسی سالیسیل آلدهید بر روی بستر زونولیت و بارگذاری فلز منگنز و بررسی خواص کاتالیزوری آن
- ❖ بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیب Xo-Am-Sal/Mn در برابر میکروارگانیسم‌هایی مانند باکتری‌ها و قارچ‌ها
- ❖ بررسی فعالیت کاتالیزوری ترکیب Xo/Am-Sal/Mn در سایر واکنش‌های آلی مانند اکسایش سولفیدها و هیدروکسیل دار کردن بنزن، واکنش کاهش NO_2 به NH_2
- ❖ تثبیت کمپلکس‌های فلزی دیگر حاوی عناصر مختلف مانند مس، کبالت، تنگستن، پالادیوم بر روی بستر زونولیت و بررسی خواص کاتالیزوری آن‌ها

مراجع

- [1] Polshettiwar, V., & Varma, R. S. (2010). Green chemistry by nano-catalysis. *Green Chemistry*, 12(5), 743-754.
- [2] Raghavan, K. V., & Reddy, B. M. (Eds.). (2014). *Industrial Catalysis and Separations: Innovations for Process Intensification*. CRC press.
- [3] Le Page, A. J. F. (1988). *Applied heterogeneous catalysis*.
- [4] Hsu, C. Y., Heimbuch, C. R., Armes, C. T., & Gates, B. C. (1992). A highly active solid superacid catalyst for n-butane isomerization: a sulfated oxide containing iron, manganese and zirconium. *Chemical Communications*, (22), 1645-1646..
- [5] Delmon, B. (2007). Preparation of heterogeneous catalysts: synthesis of highly dispersed solids and their reactivity. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 90(1), 49-65.
- [6] John, J. M., & William, A. C. (1985). *Encyclopedia of Chemical Processing and Design*, 144
- [7] Mirzaee, M., Bahramian, B., Gholizadeh, J., Feizi, A., & Gholami, R. (2017). Acetylacetonate complexes of vanadium and molybdenum supported on functionalized boehmite nano-particles for the catalytic epoxidation of alkenes. *Chemical Engineering Journal*, 308, 160-168.
- [8] Cole-Hamilton, D. J. (2003). Homogeneous catalysis--new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. *Science*, 299(5613), 1702-1706.
- [9] Bailey, D. C., & Langer, S. H. (1981). Immobilized transition-metal carbonyls and related catalysts. *Chemical Reviews*, 81(2), 109-148.
- [10] Sajiki H. K., Yamada T., Ikawa T., Tsubokawa K., Hirota K. (2003) "Preparation of silk fibroin-supported Pd(0) catalyst for chemoselective hydrogenation: reduction of palladium(II) acetate by methanol on the protein", *Tetrahedron Letters*, 44, pp 171.
- [11] Cheristelle. F, Wolfgang. Fritz.E.K. (2007). *Journal of Organometallic Chemistry*, 22. 39-77.
- [12] Xia. Q.H, Ge.H.Q, Ye.C.P, Liu. Z.M and Su.K.X. (2004). *Chemical Review.*, 105, 1603-1662.

- [13] Bosetto, M., Arfaio, P., & Pantani, O. L. (2002). Study of the Maillard reaction products formed by glycine and D-glucose on different mineral substrates. *Clay Minerals*, 37(1), 195-204.
- [14] Wang, X., Zhuang, J., Peng, Q., & Li, Y. (2005). A water-ethanol mixed-solution hydrothermal route to silicates nanowires. *Journal of Solid State Chemistry*, 178(7), 2332-2338.
- [15] Fotopoulos, A. P., & Triantafyllidis, K. S. (2007). Ethylene epoxidation on Ag catalysts supported on non-porous, microporous and mesoporous silicates. *Catalysis today*, 127(1-4), 148-156.
- [16] Jin, R., Yang, Y., Xing, Y., Chen, L., Song, S., & Jin, R. (2014). Facile synthesis and properties of hierarchical double-walled copper silicate hollow nanofibers assembled by nanotubes. *ACS nano*, 8(4), 3664-3670.
- [17] Qu, J., Cao, C. Y., Hong, Y. L., Chen, C. Q., Zhu, P. P., Song, W. G., & Wu, Z. Y. (2012). New hierarchical zinc silicate nanostructures and their application in lead ion adsorption. *Journal of Materials Chemistry*, 22(8), 3562-3567.
- [18] Sun, P., Xu, L., Li, J., Zhai, P., Zhang, H., Zhang, Z., & Zhu, W. (2018). Hydrothermal synthesis of mesoporous $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ microspheres as high-performance adsorbents for dye removal. *Chemical Engineering Journal*, 334, 377-388.
- [19] Wang, P., Xu, X., Zhou, D., Yu, X., & Qiu, J. (2015). Sunlight activated long-lasting luminescence from $\text{Ba}_5\text{Si}_8\text{O}_{21}:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ phosphor. *Inorganic chemistry*, 54(4), 1690-1697.
- [20] Yan, J., Liu, C., Vlieland, J., Zhou, J., Dorenbos, P., Huang, Y., ... & Liang, H. (2017). Intense emission of $\text{Ba}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ under X-ray excitation for potential detecting applications. *Journal of Luminescence*, 183, 97-101.
- [21] Yang, Y., Liang, Q., Li, J., Zhuang, Y., He, Y., Bai, B., & Wang, X. (2011). $\text{Ni}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ multi-walled nanotubes with tunable magnetic properties and their application as anode materials for lithium batteries. *Nano Research*, 4(9), 882-890.
- [22] Wei, X., Tang, C., Wang, X., Zhou, L., Wei, Q., Yan, M., ... & Mai, L. (2015). Copper silicate hydrate hollow spheres constructed by nanotubes encapsulated in reduced graphene oxide as long-life lithium-ion battery anode. *ACS applied materials & interfaces*, 7(48), 26572-26578.

[23] Wu, J., Zhu, Y. J., Cao, S. W., & Chen, F. (2010). Hierarchically nanostructured mesoporous spheres of calcium silicate hydrate: Surfactant-free sonochemical synthesis and drug-delivery system with ultrahigh drug-loading capacity. *Advanced materials*, 22(6), 749-753.

[24] Wu, C., Chang, J., & Fan, W. (2012). Bioactive mesoporous calcium-silicate nanoparticles with excellent mineralization ability, osteostimulation, drug-delivery and antibacterial properties for filling apex roots of teeth. *Journal of Materials Chemistry*, 22(33), 16801-16809.

[25] Wu, J., Zhu, Y. J., Chen, F., Zhao, X. Y., Zhao, J., & Qi, C. (2013). Amorphous calcium silicate hydrate/block copolymer hybrid nanoparticles: synthesis and application as drug carriers. *Dalton Transactions*, 42(19), 7032-7040.

[26] Kang, J., Joo, J., Kwon, E. J., Skalak, M., Hussain, S., She, Z. G., ... & Sailor, M. J. (2016). Self-sealing porous silicon-calcium silicate core-shell nanoparticles for targeted siRNA delivery to the injured brain. *Advanced Materials*, 28(36), 7962-7969.

[27] Kang, X., Huang, S., Yang, P., Yang, D., & Lin, J. (2011). Preparation of luminescent and mesoporous Eu³⁺/Tb³⁺ doped calcium silicate microspheres as drug carriers via a template route. *Dalton Transactions*, 40(9), 1873-1879.

[28] Fu, L., Yang, X., Fu, Z., Wu, Z., & Jeong, J. H. (2015). Hydrothermal synthesis and tunable luminescence of CaSiO₃: RE³⁺ (RE³⁺= Eu³⁺, Sm³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺) nanocrystals. *Materials Research Bulletin*, 65, 315-319.

[29] Zhu, W., Yang, Y., Hu, S., Xiang, G., Xu, B., Zhuang, J., & Wang, X. (2012). (Ni, Mg) ₃Si₂O₅ (OH)₄ Solid-Solution Nanotubes Supported by Sub-0.06 wt% Palladium as a Robust High-Efficiency Catalyst for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions. *Inorganic chemistry*, 51(11), 6020-6031.

[30] Akbayrak, S., & Özkar, S. (2014). Ruthenium (0) nanoparticles supported on xonotlite nanowire: a long-lived catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane. *Dalton Transactions*, 43(4), 1797-1805.

[31] Liang, H. W., Cao, X., Zhang, W. J., Lin, H. T., Zhou, F., Chen, L. F., & Yu, S. H. (2011). Robust and highly efficient free-standing carbonaceous nanofiber membranes for water purification. *Advanced Functional Materials*, 21(20), 3851-3858.

- [32] Long, Y., Hui, J. F., Wang, P. P., Xiang, G. L., Xu, B., Hu, S., ... & Wang, X. (2012). Hydrogen bond nanoscale networks showing switchable transport performance. *Scientific reports*, 2(1), 1-6.
- [33] Gao, X., Xiao, F., Yang, C., Wang, J., & Su, X. (2013). Hydrothermal fabrication of WO₃ nanowire networks with superior performance for water treatment. *Journal of Materials Chemistry A*, 1(19), 5831-5834..
- [34] Xu, G., Zheng, C., Zhang, Q., Huang, J., Zhao, M., Nie, J., ... & Wei, F. (2011). Binder-free activated carbon/carbon nanotube paper electrodes for use in supercapacitors. *Nano Research*, 4(9), 870-881.
- [35] Kong, L., Peng, H. J., Huang, J. Q., Zhu, W., Zhang, G., Zhang, Z. W., ... & Zhang, Q. (2017). Beaver-dam-like membrane: a robust and sulphophilic MgBO₂ (OH)/CNT/PP nest separator in Li-S batteries. *Energy Storage Materials*, 8, 153-160.
- [36] Cui, Y., Wei, Q., Park, H., & Lieber, C. M. (2001). Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *science*, 293(5533), 1289-1292.
- [37] Law, M., Kind, H., Messer, B., Kim, F., & Yang, P. (2002). Photochemical sensing of NO₂ with SnO₂ nanoribbon nanosensors at room temperature. *Angewandte Chemie International Edition*, 41(13), 2405-2408.
- [38] Li, X., & Chang, J. (2006). A novel hydrothermal route to the synthesis of xonotlite nanofibers and investigation on their bioactivity. *Journal of materials science*, 41(15), 4944-4947.
- [39] Pei, L. Z., Yang, L. J., Yang, Y., Fan, C. G., Yin, W. Y., Chen, J., & Zhang, Q. F. (2010). A green and facile route to synthesize calcium silicate nanowires. *Materials Characterization*, 61(11), 1281-1285.
- [40] Macho, V., Králik, M., Hudec, J., & Cingelova, J. (2004). One stage preparation of Schiff's bases from nitroarenes, aldehydes and carbon monoxide at presence of water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 209(1-2), 69-73.
- [41] Schiff, H. (1869). Untersuchungen über salicinderivate. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 150(2), 193-200.

- [42] Zhang, W., Loebach, J. L., Wilson, S. R., & Jacobsen, E. N. (1990). Enantioselective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by salen manganese complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 112(7), 2801-2803.
- [43] Rihter, B., SriHari, S., Hunter, S., & Masnovi, J. (1993). Reactions of alkynes and carbene equivalents with oxo (salen) chromium (V) complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 115(10), 3918-3924.
- [44] Li, Z., Conser, K. R., & Jacobsen, E. N. (1993). Asymmetric alkene aziridination with readily available chiral diimine-based catalysts. *Journal of the American Chemical Society*, 115(12), 5326-5327..
- [45] Fry, A. J., & Fry, P. F. (1993). Nickel (I) salen-electrocatalyzed reduction of benzal chloride. *The Journal of Organic Chemistry*, 58(13), 3496-3501.
- [46] Noda, K., Hosoya, N., Irie, R., Yamashita, Y., & Katsuki, T. (1994). Catalytic asymmetric oxidation of sulfides using (salen) manganese (III) complex as a catalyst. *Tetrahedron*, 50(32), 9609-9618.
- [47] Siddall, T. L., Miyaura, N., Huffman, J. C., & Kochi, J. K. (1983). Isolation and molecular structure of unusual oxochromium (V) cations for the catalytic epoxidation of alkenes. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (21), 1185-1186.
- [48] Lee, N. H., & Jacobsen, E. N. (1991). Enantioselective epoxidation of conjugated dienes and enynes. Trans-epoxides from cis-olefins. *Tetrahedron letters*, 32(45), 6533-6536.
- [49] Yoon, H., & Burrows, C. J. (1988). Catalysis of alkene oxidation by nickel salen complexes using sodium hypochlorite under phase-transfer conditions. *Journal of the American Chemical Society*, 110(12), 4087-4089.
- [50] Schrauzer, G. N. (1968). Organocobalt chemistry of vitamin B12 model compounds (cobaloximes). *Accounts of Chemical Research*, 1(4), 97-103.
- [51] ávan der Baan, J. L., & áde Bolster, M. W. (1993). Intramolecular alkoxykobaltation: a novel route to the cobalt-carbon bond in a coenzyme B 12 model. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (10), 832-834.

- [52] Amirnasr, M., Schenk, K. J., Salavati, M., Dehghanpour, S., Taeb, A., & Tadjarodi, A. (2003). Synthesis and Characterization of Cobalt (II), Nickel (II), and Zinc (II) Complexes with N, N'-bis (Trans-Cinnamaldehyde)-1, 2-Diiminoethane Ligand,(ca 2 en): Crystal and Molecular Structures of Co (ca 2 en) Cl 2, Co (ca 2 en) Br 2 and Ni (ca 2 en) Br 2. *Journal of Coordination Chemistry*, 56(3), 231-243.
- [53] Amirnasr, M., Schenk, K. J., Gorji, A., & Vafazadeh, R. (2001). Synthesis and spectroscopic characterization of [CoIII (salophen)(amine) 2] ClO4 (amine= morpholine, pyrrolidine, and piperidine) complexes. The crystal structures of [CoIII (salophen)(morpholine)2]ClO4 and [CoIII(salophen)(pyrrolidine)2] ClO4. *Polyhedron*, 20(7-8), 695-702.
- [54] Vogt, L. H. (1963). JR., HM Faigenbaum and SE Wiberley. *Chem. Rev*, 63, 269.
- [55] Aymes, D. J., & Paris, M. R. (1989). Molecular oxygen uptake by a solid Co (II) complex: Its synthesis and kinetic oxygenation. *Journal of Chemical Education*, 66(10), 854.
- [56] Titus, S. J. E., Barr, W. M., & Taylor, L. T. (1979). Oxygenation studies of manganese (II) complexes employing tetradentate ligands derived from salicylaldehyde and long chain diamines. *Inorganica Chimica Acta*, 32, 103-111.
- [57] Golebiewski, A., & Taylor, H. S. (1967). Quantum Theory of Atoms and Molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, 18(1), 353-408.
- [58] Eichhorn, E., Rieker, A., & Speiser, B. (1992). The Electrochemical Oxidation of [CoiI (salen)] in Solvent Mixtures—An Example of a Ladder Scheme with Coupled Electron-Transfer and Solvent-Exchange Reactions. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 31(9), 1215-1217.
- [59] Matsuura, T. (1977). Bio-mimetic oxygenation. *Tetrahedron*, 33(22), 2869-2905.
- [60] Vol'pin, M. E., Savitskii, A. V., Novodaroova, G. N., & Kolosova, E. M. (1976). N, N'-bis (Salicylidene) ethylenediamine cobalt complex as a catalyst for direct NAD-H oxidation by atmospheric oxygen. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 25(7), 1430-1434.
- [61] Davis, F. A., Reddy, R. T., Han, W., & Carroll, P. J. (1992). Chemistry of oxaziridines. 17. N-(Phenylsulfonyl)(3, 3-dichlorocamphoryl) oxaziridine: a highly efficient reagent for

the asymmetric oxidation of sulfides to sulfoxides. *Journal of the American Chemical Society*, 114(4), 1428-1437.

[62] James, B. R. (1973). *Homogeneous hydrogenation*. Wiley.

[63] Cesarotti, E., Pasini, A., & Ugo, R. (1981). Optically active complexes of Schiff bases. Part 6. Palladium (II) and platinum (II) complexes with quadridentate Schiff bases of salicylaldehyde. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, (11), 2147-2152.

[64] Egekenze, R., Gultneh, Y., & Butcher, R. (2018). Catalysis of alkene epoxidation by manganese (II) and (III) complexes of both Schiff base and reduced Schiff base ligands utilizing environmentally benign H₂O₂. *Polyhedron*, 144, 198-209.

[65] Mavroggiorgou, A., Papastergiou, M., Deligiannakis, Y., & Louludi, M. (2014). Activated carbon functionalized with Mn (II) Schiff base complexes as efficient alkene oxidation catalysts: Solid support matters. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 393, 8-17.

[66] Silva, A. R., Budarin, V., Clark, J. H., Freire, C., & De Castro, B. (2007). Organo-functionalized activated carbons as supports for the covalent attachment of a chiral manganese (III) salen complex. *Carbon*, 45(10), 1951-1964.

[67] Bahramian, B., Ardejani, F. D., Mirkhani, V., & Badii, K. (2008). Diatomite-supported manganese Schiff base: An efficient catalyst for oxidation of hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 345(1), 97-103.

[68] Salavati-Niasari, M., Salimi, Z., Bazarganipour, M., & Davar, F. (2009). Synthesis, characterization and catalytic oxidation of cyclohexane using a novel host (zeolite-Y)/guest (binuclear transition metal complexes) nanocomposite materials. *Inorganica Chimica Acta*, 362(10), 3715-3724.

[69] Nasr-Esfahani, M., Montazerzohori, M., & Akhlaghi, P. (2009). Efficient biomimetic oxidative decarboxylation of some carboxylic acids catalyzed by a manganese (III) Schiff base complex. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 30(7), 1583-1587.

[70] Safari, J., Zarnegar, Z., & Rahimi, F. (2013). An efficient oxidation of benzoin to benzil by Manganese (II) Schiff base complexes using green oxidant. *Journal of Chemistry*, 2013.

- [71] Parrey, I. R., & Hashmi, A. A. (2015). Synthesis of Schiff base complexes of Mn (II) and Co (II) and their catalytic oxidation towards olefins and alcohols. *Can. Chem. Trans*, 3, 65-71.
- [72] Azar, A. R. J., Safaei, E., & Mohebbi, S. (2015). A novel Schiff base of Mn (III) complex supported on magnetic cobalt nanoparticles as a highly efficient retrievable heterogeneous catalyst in oxidation of alcohols and sulfides compounds. *Materials Research Bulletin*, 70, 753-761.
- [73] Zhou, Q., Wan, Z., Yuan, X., & Luo, J. (2016). A new magnetic nanoparticle-supported Schiff base complex of manganese: an efficient and recyclable catalyst for selective oxidation of alcohols. *Applied Organometallic Chemistry*, 30(4), 215-220.
- [74] Saremi, S. G., Keypour, H., Noroozi, M., & Veisi, H. (2018). Schiff base Mn (iii) and Co(ii) complexes coated on Co nanoparticles: an efficient and recyclable magnetic nanocatalyst for H₂O₂ oxidation of sulfides to sulfoxides. *RSC advances*, 8(7), 3889-3898.
- [75] Nehru, K., Kim, S. J., Kim, I. Y., Seo, M. S., Kim, Y., Kim, S. J., ... & Nam, W. (2007). A highly efficient non-heme manganese complex in oxygenation reactions. *Chemical communications*, (44), 4623-4625.
- [76] Stamatis, A. G., Giasafaki, D., Christoforidis, K. C., Deligiannakis, Y., & Louloudi, M. (2010). The catalytic function of SiO₂-immobilized Mn (II)-complexes for alkene epoxidation with H₂O₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 319(1-2), 58-65.
- [77] Ghorbanloo, M., Monfared, H. H., & Janiak, C. (2011). The catalytic function of a silica gel-immobilized Mn (II)-hydrazide complex for alkene epoxidation with H₂O₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 345(1-2), 12-20.
- [78] Akbayrak, S., & Özkar, S. (2014). Ruthenium (0) nanoparticles supported on xonotlite nanowire: a long-lived catalyst for hydrolytic dehydrogenation of ammonia-borane. *Dalton Transactions*, 43(4), 1797-1805.
- [79] Xu, L., Sun, P., Chen, X., Li, J., Zhai, P., Zhang, H., ... & Zhu, W. (2018). High aspect ratio Ca₆Si₆O₁₇ (OH)₂ nanowires: Green hydrothermal synthesis, formation mechanism, optical and photoluminescence properties. *Powder Technology*, 335, 360-370.
- [80] Shi, Q., Cao, R., Li, X., Luo, J., Hong, M., & Chen, Z. (2002). Syntheses, structures, electrochemistry and magnetic properties of chain-like dicyanamide manganese (III) and iron (III) complexes with salen ligand. *New Journal of Chemistry*, 26(10), 1397-1401.

- [81] Bahramian, B., Mirkhani, V., Moghadam, M., & Amin, A. H. (2006). Water-soluble manganese (III) salen complex as a mild and selective catalyst for oxidation of alcohols. *Applied Catalysis A: General*, 315, 52-57.
- [82] Mirzaee, M., Bahramian, B., Gholizadeh, J., Feizi, A., & Gholami, R. (2017). Acetylacetonate complexes of vanadium and molybdenum supported on functionalized boehmite nano-particles for the catalytic epoxidation of alkenes. *Chemical Engineering Journal*, 308, 160-168.
- [83] Xu, L., Sun, P., Chen, X., Li, J., Zhai, P., Zhang, H., ... & Zhu, W. (2018). High aspect ratio $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ nanowires: Green hydrothermal synthesis, formation mechanism, optical and photoluminescence properties. *Powder Technology*, 335, 360-370.
- [84] Bahram Bahramian, Valiollah Mirkhani, Shahram Tangestaninejad, Majid Moghadam. (2006) "Catalytic epoxidation of olefins and hydroxylation of alkanes with sodium periodate by water-soluble manganese(III)salen" *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 244 , pp 139–145
- [85] Bahram Bahramian, Valiollah Mirkhani, Majid Moghadam, Amir H. Amin. (2006) "Water-soluble manganese(III) salen complex as a mild and selective catalyst for oxidation of alcohols" *Applied Catalysis A: General*, 315, pp 52–57
- [86] Mirkhani, V., Moghadam, M., Tangestaninejad, S., & Bahramian, B. (2008). Effect of bulky substitution on catalytic activity of a manganese salen complex used in biomimetic alkene epoxidation and alkane hydroxylation with sodium periodate. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 5(3), 375-383.
- [87] Mirkhani, V., Moghadam, M., Tangestaninejad, S., & Bahramian, B. (2006). Polystyrene-bound imidazole as a heterogeneous axial ligand for Mn (salophen) Cl and its use as biomimetic alkene epoxidation and alkane hydroxylation catalyst with sodium periodate. *Applied Catalysis A: General*, 311, 43-50.
- [88] Mohajer, D., Karimipour, G., & Bagherzadeh, M. (2004). Reactivity studies of biomimetic catalytic epoxidation of alkenes with tetrabutylammonium periodate in the presence of various manganese porphyrins and nitrogen donors: significant axial ligand π -bonding effects. *New Journal of Chemistry*, 28(6), 740-747.

[89] Fardjahromi, M. A., Moghadam, M., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., & Mohammadpoor-Baltork, I. (2016). Manganese (iii) salophen supported on a silica containing triazine dendrimer: An efficient catalyst for epoxidation of alkenes with sodium periodate. *RSC advances*, 6(24), 20128-20134.

[90] Dixit, P. S., & Srinivasan, K. (1988). The effect of clay-support on the catalytic epoxidation activity of a manganese (III)-Schiff base complex. *Inorganic Chemistry*, 27(24), 4507-4509.

[91] Mirkhani, V., Moghadam, M., Tangestaninejad, S., Bahramian, B., & Mallekpoor-Shalamzari, A. (2007). Host (nanocavity of zeolite-Y)-guest (manganese (III) salophen complex) nanocomposite materials: an efficient catalyst for biomimetic alkene epoxidation and alkane hydroxylation with sodium periodate. *Applied Catalysis A: General*, 321(1), 49-57.

[92] Mirkhani, V., Moghadam, M., Tangestaninejad, S., & Bahramian, B. (2006). Silica-bound imidazole as a heterogeneous axial ligand for Mn (salophen) Cl: Efficient, recoverable and recyclable catalyst for epoxidation of alkenes and hydroxylation of alkanes with sodium periodate. *Applied Catalysis A: General*, 313(2), 122-129.

[93] Zakeri, M., Moghadam, M., Mohammadpoor-Baltork, I., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., & Khosropour, A. R. (2012). Multi-wall carbon nanotube supported manganese (III) tetraphenylporphyrin: efficient catalysts for epoxidation of alkenes with NaIO₄ under various reaction conditions. *Journal of Coordination Chemistry*, 65(7), 1144-1157.

[94] Zakeri, M., Moghadam, M., Mohammadpoor-Baltork, I., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., Khosropour, A. R., & Alizadeh, M. (2012). Biomimetic epoxidation of alkenes with sodium periodate catalyzed by tetraphenylporphyrinatomanganese (III) chloride supported on multiwall carbon nanotubes. *Transition Metal Chemistry*, 37(1), 45-53.

Abstract

In this research, for the first time, xonotlite ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$) has been used as a support due to the cheapness of raw materials, abundance, porous structure, high surface area and low density. The reaction of sodium silicate and calcium chloride formed a combination of xonotlite. The xonotlite was functionalized with 3-(tri-methoxysilyl)propylamine (MSPA). In the next step, the prepared manganese Schiff base complex was grafted on this organo-functionalized xonotlite. The prepared compounds were characterized by X-ray diffraction (XRD) analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray energy dispersive spectroscopy (EDX), scanning electron microscopy (FE-SEM), surface area (BET) techniques, inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES). Also, The prepared catalyst was applied for the catalytic epoxidation of cis-cyclooctene and the effect of several parameters such as the solvent, catalyst and oxidant contents and time on this reaction were studied. Then it was used for the epoxidation of some other alkenes. Under optimal conditions, it was observed that the heterogeneous catalyst showed excellent performance and efficiency in the epoxidation process.

Keywords: xonotlite, Calcium Silicate, Heterogeneous Catalyst, Manganese Schiff base, Alkene Epoxidation.



**Shahrood University of
Technology**

Faculty of chemistry

M.Sc. Thesis in Inorganic chemistry

Preparation and characterization of Schiff base manganese complex
supported on functionalized xonotlite and investigation of its catalytic
application

By:Hadi Rostaei

Supervisor:

Dr. Bahram Bahramian

September 2021