





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

رشته شیمی گرایش معدنی

رساله دکتری

تهیه بسترهای پلی سایلوکسان عامل دار شده و کاربرد آن به عنوان جاذب و

کاتالیزگر هتروژن

نگارنده: معصومه فقانی

استاد راهنما

دکتر مهدی میرزایی

استاد مشاور

دکتر ناصر صفری

تیر ۱۳۹۸

ب



تقدیم خالصاً بہ

ذات اقدس الہی

پدرو مادر مہربانم

ہمسرو فرزند ان عزیزم

وروح پر فتوح شہدا

## شکر و قدردانی

پاس بی کران پروردگار کیلنگار که هستی مان کشید و به طریق علم و دانش را بنمونان شد و به بختی حروان علم و دانش مستخرمان نمود و نوشته صحنی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

و پاس از او...

می نویسم که شب تار سحر میگرد  
یک نفر مانده از این قوم که بر میگردد

و دورانی خواهد رسید که قدرت قاهره ی حق، همه ی قله های فساد و ظلم را از بین خواهد برد و چشم انداز زندگی بشر را با نور عدالت منور خواهد کرد؛ منتهای انتظار دوران امام زمان این

است.

پدر بزرگوار و مادر مهربانم؛ آن دو فرشته ای که از خواسته هایمان گذشتند، سختی دارا به جان خریدند و خود را سپرهای مشکلات و ناملایمات گردن ما من به جایگای که اکنون در آن ایستاده ام

برسم.

بهرم؛ احمد جان از تو هر چه می گویم باز هم کم می آورم خورشیدی شدی و از روشنائی ات جان گرفتم و در ناامیدی مانم را کشیدی و لبم را گرم کردی از شوق اکنون حاصل

چشان بر مرمت رزم منو فقیتم شد به خودم تبریک می گویم که تو را دارم و دنیا با همه بزرگیش مثل تو را ندارد....

فرزند نام؛ بمنزله مهربان زندگیم ابو فضل جان و صلا نمازینم که با هم آغاز کردیم، در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می دوزیم. قلبم لبم را از عشق به شاست و خوشبختی تان

منتهای آرزویم.

از استاد با کالات و نیاست؛ جناب آقای دکتر مهدی میرزایی که در کمال سادگی، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ گلی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت را بهمانی این رساله را بر

عهده گرفتند ممنونم.

از استاد صبور، جناب آقای بهرام بهرامیان، کمال شکر و قدردانی را دارم باشد که این نرودترین، بخشی از زحمات آنان را پاس گوید. از جناب آقای دکتر پورابینی و جناب آقای

دکتر آزاد مهر که زحمت مطالعه و داوری پرورده را منتقل شدند نهایت شکر را دارم. همچنین از کلیه اساتیدی که افتخار نگارگری در محضرشان را داشتیم، و سایر اعضای محترم گروه شیمی

شکری کنم.

در نهایت از تمام کسانی که به جز خود حسی پرورش آنها نماندم قدردانی می کنم و از خداوند متعال سلامتی و موفقیت آنها را در تمام مراحل زندگی خواستارم.

## تعهد نامه

این جانب **معصومه فغانی** دانشجوی دوره دکتری رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه بسترهای پلی سایلوکسان عامل دار شده و کاربرد آن به عنوان جاذب و کاتالیزگر هتروژن تحت راهنمایی دکتر مهدی میرزایی متعهد می شوم:

- تحقیقات در این پایان نامه توسط این جانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش های 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 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 تأثیرگذار 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 بافت های آن ها ) 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: ۹۸/۴/۲۴

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 پژوهش حاضر، پلی سایل اکسان هایی با گروه های عاملی مختلف تهیه و پس از تثبیت برخی ترکیبات بر روی آن ها، در برخی واکنش های کاتالیزوری به کار گرفته شدند. پلی-کلروپروپیل-متیل-سایل-سزکویی اکسان با نسبت های متفاوتی از متیل تری متوکسی سیلان و کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان تهیه گردید. پس از شناسایی، نسبت مناسب انتخاب و برخی کلرهای پلیمر انتخاب شده با آمین های متفاوتی جایگزین شد و سپس کمپلکس بیس استیل استوناتو دی اکسو مولیدین بر روی آن ها تثبیت گردید. این کاتالیزورها در واکنش اپوکسایش آلکن ها به کار گرفته شدند. همچنین بر روی پلیمر کلردار انتخاب شده، کمپلکس مس فتالوسیانین نیز تثبیت گردید و به عنوان کاتالیزور در واکنش اکسایش بنزیل الکل به کار گرفته شد. در ادامه پلیمر با نسبت های متفاوتی از متیل تری متوکسی سیلان و مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان تهیه و بعد از شناسایی، پلیمر مناسب انتخاب و برای تثبیت نقره یدید به کار گرفته شد. از این پلیمر در فرایند فوتوکاتالیزوری تخریب رنگ رودامین B در محلول آبی با تابش پرتو مری به بهره گرفته شد. در پایان جهت مقایسه ی عملکرد گروه های فعال آمین و تیول در کنار گروه متیل، نمونه های پلیمری با نسبت های متفاوتی از متیل تری متوکسی سیلان، آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان و مرکاپتوپروپیل تری متوکسی سیلان تهیه شدند و بعد از تثبیت نقره و شناسایی، به عنوان کاتالیزور در واکنش کاهش ۴- نیتروفلنل به کار گرفته شدند. علاوه بر این فعالیت ضد قارچی این پلیمرهای نقره دار در برابر دو قارچ ماکروفومینا و فوزاریم اکسیسپروم بررسی گردید.

کلمات کلیدی: پلی سایل-سزکویی-اکسان، اپوکسایش آلکن ها، اکسایش بنزیل الکل، تخریب فوتوکاتالیزوری رودامین B، کاهش ۴-نیتروفلنل، فعالیت ضدقارچی.

- ❖ Masoomeh Faghani, Mahdi Mirzaee and Bahram Bahramian, " **Optimization of epoxidation of cyclooctene using polysilsesquioxane supported  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  by box-behnken design** ", 19th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, September, 2017.
- ❖ Masoomeh Faghani, Mahdi Mirzaee and Bahram Bahramian, " **Phthalocyanine complexes immobilized on polysilsesquioxane particles: a new and efficient catalyst for the oxidation of benzyl alcohol** ", 19th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, September, 2017.
- ❖ M. Mirzaee, M. Faghani, " **Preparation and characterization of micro-spherical poly-organosilsesquioxane immobilized ligand systems to support  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  and investigation of their catalytic properties in epoxidation of alkenes** ", J.Sol-Gel Sci. Technol. 85 (2018) 664–676.
- ❖ M. Mirzaee, M. Faghani, " **Preparation and characterization of nano-AgI/poly-mercaptopropylmethyl-silsesquioxane and investigation of its photocatalytic activity for Rhodamine B degradation under visible light irradiation** ", Materials Science & Engineering: B. 246 (2019) 80-88.

❖ مهدی میرزایی، معصومه فغانی، علی کیوانلو، (۱۳۹۸) " کمپلکس فتالوسیانین تثبیت شده بر روی پلی سایل سزکویی-اکسان: کاتالیزگری جدید و کارآمد برای اکسایش بنزیل الکل " مجله شیمی کاربردی سمنان، سال چهاردهم، شماره ۵۲.



۲	..... پلیمرها	۱-۱
۳	..... پلیمرهای معدنی	۱-۱-۱
۴	..... پلی سایلوکسان ها	۲-۱
۶	..... پلی سایل سزکویی اکسان ها	۱-۲-۱
۷	..... انواع سزکویی اکسان ها	۲-۲-۱
۸	..... ترکیبات قفسه ای	۱-۲-۲-۱
۱۲	..... پلی سایل سزکویی اکسان های نردبانی	۲-۲-۲-۱
۱۴	..... ساختارهای دیگر سزکویی اکسان	۳-۲-۲-۱
۱۵	..... روش سل-ژل	۳-۱
۱۷	..... روشهای شناسایی پلیمرهای سایلوکسان	۴-۱
۱۹	..... کاربرد های سزکویی اکسان ها	۵-۱
۱۹	..... کاربردهای ساختاری	۱-۵-۱
۲۱	..... کاربردهای وابسته به گروه جانبی R	۲-۵-۱
۲۱	..... جذب فلزات سنگین	۱-۲-۵-۱
۲۲	..... واکنشهای کاتالیزوری	۲-۲-۵-۱
۲۳	..... روش طراحی آزمایش (DOE)	۶-۱
۲۵	..... حذف آلاینده های آلی	۷-۱
۲۵	..... تخریب رنگ ها	۱-۷-۱
۲۷	..... کاهش ۴-نیترو فنل	۲-۷-۱
۲۸	..... خاصیت ضد میکروبی	۸-۱
۳۰	..... اکسایش بنزیل الکل با فتالوسیانین	۹-۱
۳۴	..... هدف در پژوهش حاضر	۱۰-۱
۳۵	..... فصل دوم: تجربی	
۳۶	..... تجربی	۲-۲
۳۶	..... مواد و معرف های به کار گرفته شده	۱-۲
۳۶	..... دستگاه های به کار گرفته شده	۲-۲

۳۶	.....	۱-۲-۲- دستگاه طیف سنج فرو سرخ تبدیل فوریه (FT-IR)
۳۶	.....	۲-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۳۷	.....	۳-۲-۲- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)
۳۷	.....	۴-۲-۲- دستگاه ICP
۳۷	.....	۵-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری CHN
۳۷	.....	۶-۲-۲- دستگاه رزونانس مغناطیس هسته با پروب جامد (MAS-NMR)
۳۷	.....	۷-۲-۲- دستگاه طیف سنجی فوتو الکترون (XPS)
۳۷	.....	۸-۲-۲- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)
۳۸	.....	۹-۲-۲- دستگاه طیف سنجی مرئی - فرابنفش (UV-Vis)
۳۸	.....	۱۰-۲-۲- نرم افزار طراحی آزمایش
۳۸	.....	۳-۲- تهیه ی بسترهای پلی سایل-سزکویی-اکسان با گروههای عاملی مختلف
۳۹	.....	۴-۲- تهیه کاتالیزورهای حاوی فلز مولیبدن بر پایه بستر پلیمری PCMSQ
۴۰	.....	۵-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری بسترهای حاوی فلز مولیبدن در اپوکسایش برخی آلکن ها
۴۳	.....	۶-۲- بهینه سازی فرایند اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیست ... با استفاده از طراحی آزمایش (DOE)
۴۴	.....	۷-۲- تهیه ی کاتالیزور (PCMSQ-NH <sub>2</sub> -CuPC)
۴۴	.....	۸-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری اکسایش بنزیل الکل با کاتالیست PCMSQs-NH <sub>2</sub> -CuPC
۴۶	.....	۹-۲- تهیه ی فوتوکاتالیزور AgI-PMMSQ
۴۶	.....	۱۰-۲- بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری AgI-PMMSQ در تخریب رنگ رودامین B
۴۸	.....	۱۱-۲- تهیه ی کاتالیزورهای Ag@PAMMSQs (NSM), Ag@PAMPSQs (NS)
۴۸	.....	Ag@PAMPSQs (NM) و Ag@PMPMSQs (SM)
۴۸	.....	۱۲-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاهش ترکیب ۴- نیتروفنل (4-NP)
۴۹	.....	۱۳-۲- بررسی خاصیت ضد فارچی پلیمرهای حاوی نقره
۵۱	.....	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۵۲	.....	۱-۳- تهیه ی بستر پلی کلروپروپیل-متیل سایل-سزکویی-اکسان (PCMSQs)
۵۶	.....	۱-۱-۳- تهیه ی کاتالیزورهای حاوی فلز مولیبدن بر پایه ی بستر پلیمری PCMSQs
۶۴	.....	۲-۱-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری اپوکسایش برخی از آلکن ها با کاتالیزگر
۶۴	.....	(Mo-dien-PCMSQs-2)

۶۷	۳-۱-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن (Mo-dien-PCMSQs-2) در اپوکسایش سیکلواکتن.....
	۳-۱-۵- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر
۷۰	(Mo-dien-PCMSQs-2).....
	۳-۱-۶- بهره مندی از رویه سطح پاسخ به روش باکس-بنکندر بررسی فعالیت کاتالیزوری اپوکسایش سیکلواکتن با
۷۱	کاتالیزگر (Mo-dien-PCMSQs-2).....
۷۶	۳-۲- تهیه ی کاتالیزگر (PCMSQs-NH <sub>2</sub> -CuPC).....
۸۳	۳-۲-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری اکسایش بنزیل الکل با کاتالیزگر.....
۸۳	(PCMSQs-NH <sub>2</sub> -CuPC).....
۸۷	۳-۲-۲- بررسی بازیابی فعالیت کاتالیزوری اکسایش بنزیل الکل با کاتالیزگر.....
۸۷	(PCMSQs-NH <sub>2</sub> -CuPC).....
۸۸	۳-۳- تهیه ی بستر پلی متیل-مرکاپتوپروپیل سایل-سزکویی-اکسان (PMMSQ).....
۹۹	۳-۳-۱- بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری (AgI-PMMSQ) در تخریب رنگ رودامین B.....
۱۰۳	۳-۳-۲- بررسی گونه های فعال در فعالیت فوتوکاتالیزوری (AgI-PMMSQ).....
۱۰۵	۳-۳-۳- نتیجه گیری.....
	۳-۴- تهیه ی بسترهای پلی آمینو-متیل-مرکاپتوپروپیل سایل سزکویی اکسان (NSM) PAMMSQ و پلی
۱۰۶	آمینو-مرکاپتوپروپیل سایل سزکویی اکسان (NS) PAMPSQ.....
۱۱۲	۳-۴-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاهش ترکیب ۴- نیتروفنل (4-NP).....
۱۲۴	۳-۴-۲- بررسی خاصیت ضد قارچی.....

- شکل ۱-۱: انواع پلیمرهای معدنی ..... ۴
- شکل ۲-۱: پلی سایلوکسانها با گروههای جانبی متفاوت ..... ۴
- شکل ۳-۱: انواع پلی سایلوکسانها ..... ۶
- شکل ۴-۱: ساختارهای مختلف پلی سایل سز کویی اکسان ..... ۸
- شکل ۵-۱: ساختارهای پلی سایل سز کویی اکسانهای قفسه ای ..... ۹
- شکل ۶-۱: جایگزینی گروههای R در ساختارهای پلی سایل سز کویی اکسان های قفسه ای ..... ۱۰
- شکل ۷-۱: تهیه پلی سایل سز کویی اکسان های تک عاملی ..... ۱۱
- شکل ۸-۱: جایگزینی اکتا وینیل و اکتاهیدریدو پلی سایل سز کویی اکسان در مجاورت کاتالیزگر پلاتین ..... ۱۲
- شکل ۹-۱: انواع ساختارهای پلی سایلوکسان نردبانی ..... ۱۳
- شکل ۱۰-۱: پلیمریزاسیون کوپلینگ برای تهیه نوعی پلیمر سایل سز کویی اکسان ..... ۱۴
- شکل ۱۱-۱: تهیه پلیمر سایلوکسان پل دار ..... ۱۵
- شکل ۱۲-۱: مراحل تهیه پلیمر سایلوکسان به روش سل-ژل به طور شماتیک (a) و واکنش (b) ..... ۱۶
- شکل ۱۳-۱: نحوه اتصال آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان به سطح سیلیکا ..... ۱۸
- شکل ۱۴-۱: پلیمر سایلوکسان تهیه شده با مونومر سایللیل آمینو پروپیل ..... ۲۱
- شکل ۱۵-۱: پلیمر سایلوکسان تهیه شده با مونومر سایللیل مرکاپتو پروپیل ..... ۲۲
- شکل ۱۶-۱: تهیه نوعی پلیمر سایل سز کویی اکسان قفسه ای با کمپلکس تنگستن ..... ۲۳
- شکل ۱۷-۱: برهمکنش دما با نسبت مولی آب اکسیژنه و مقدار مول تیوفن و تاثیر آن بر بازدهی واکنش ..... ۲۳
- شکل ۱۸-۱: تاثیر عوامل غلظت آمونیاک، پیش ماده و دما در اندازه ذرات تهیه شده ..... ۲۵
- شکل ۱۹-۱: تثبیت نقره یدید بر روی گرافن اکساید و مسیر انتقال الکترون ..... ۲۶
- شکل ۲۰-۱: کاهش بیشینه جذب ۴-نیتروفنل در زمانهای مختلف (a)، ۴-نیتروفنل قبل از اضافه کردن سدیم بوروهیدرید (b)، بعد از اضافه کردن سدیم بوروهیدرید (c)، محلول مورد نظر در زمانهای ۵ و ۱۲ دقیقه (d,c) ..... ۲۷
- شکل ۲۱-۱: تصاویر TEM نمونه *P. aeruginosa* در بزرگ نمایی های مختلف (a) نمونه شاهد بدون نانو ذره نقره؛ (b) و (c) نمونه هایی که با نانو ذرات نقره تیمار گردیدند. نانو ذرات نقره را می توان در داخل باکتری و آسیبی که به دیواره سلولی وارد می سازند را در مقایسه با نمونه شاهد مشاهده کرد ..... ۳۰
- شکل ۲۲-۱: کمپلکس فتالوسیانین با کاتیون مرکزی M ..... ۳۱
- شکل ۲۳-۱: انواع تثبیت کمپلکس فتالوسیانین ..... ۳۲
- شکل ۲۴-۱: تثبیت کمپلکس فتالوسیانین بر روی گرافن اکساید ..... ۳۲
- شکل ۱-۲: بررسی کارایی کاتالیزگر PCMSQ-NH<sub>2</sub>-CuPC در اکسایش بنزیل الکل ..... ۴۵
- شکل ۱-۳: تهیه بستر پلی کلروپروپیل-متیل سایل-سز کویی-اکسان (PCMSQs) ..... ۵۲
- شکل ۲-۳: طیف FT-IR ترکیب PCMSQs-2 ..... ۵۳
- شکل ۳-۳: طیف رزونانس مغناطیس هسته های کربن در پلیمر PCMSQs-2 ..... ۵۴
- شکل ۴-۳: طیف رزونانس مغناطیس هسته های سیلیسیم در پلیمر PCMSQs-2 ..... ۵۵
- شکل ۵-۳: شمای فرضی از ساختار PCMSQs-2 ..... ۵۵
- شکل ۶-۳: تهیه کاتالیزگر (Mo-PCMSQs-2) ..... ۵۶
- شکل ۷-۳: طیف FT-IR ترکیب dien-PCMSQs-2 ..... ۵۸
- شکل ۸-۳: طیف FT-IR ترکیب Mo-dien-PCMSQs-2 ..... ۵۹
- شکل ۹-۳: الگوی پراش اشعه ایکس (a) PCMSQs-2 و (b) Mo-dien-PCMSQs-2 ..... ۵۹

۶۰	شکل ۳-۱۰: تعیین ساختار فرضی بخشی از پلیمر PCMSQ
۶۱	شکل ۳-۱۱: تصویر SEM کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQs-2
۶۳	شکل ۳-۱۲: طیف XPS کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQs-2
۶۵	شکل ۳-۱۳: بهینه سازی پارامتر زمان در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQs-2
۶۵	۱ میلی مول اکسنده TBHP؛ ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر؛ ۱/۵ میلی لیتر حلال C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> تحت شرایط رفلکس
	شکل ۳-۱۴: مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس Mo-dien-PCMSQs-2 و اکسنده TBHP
۷۱	شکل ۳-۱۵: تهیه کمپلکس تترا آمینو مس فتالوسیانین NH <sub>2</sub> -CuPC
۷۷	شکل ۳-۱۶: نشان دادن کمپلکس تترا آمینو مس فتالوسیانین بر روی بستر PCMSQ
۷۹	شکل ۳-۱۷: طیف FT-IR (a) PCMSQ-NH <sub>2</sub> -CuPC، (b) PCMSQ و (c) NH <sub>2</sub> -CuPC
۸۰	شکل ۳-۱۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (a) PCMSQ و (b) PCMSQ-NH <sub>2</sub> -CuPC
۸۰	شکل ۳-۱۹: طیف EDS کاتالیزگر PCMSQ-NH <sub>2</sub> -CuPC
۸۲	شکل ۳-۲۰: الگوی پراش پرتو ایکس (a) PCMSQ و (b) PCMSQ-NH <sub>2</sub> -CuPC
۸۳	شکل ۳-۲۱: بررسی کارایی کاتالیزگر PCMSQ-NH <sub>2</sub> -CuPC در اکسایش بنزیل الکل
	شکل ۳-۲۲: اکسایش ۵ میلی مول بنزیل الکل با ۱۰ میلی مول TBHP با ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر PCMSQ-NH <sub>2</sub> -CuPC در حلال استونیتریل در شرایط رفلکس
۸۶	شکل ۳-۲۳: تهیه ی پلیمر (PMMSQ-3)
۸۹	شکل ۳-۲۴: تهیه ی پلیمر (AgI-PMMSQ-3)
	شکل ۳-۲۵: طیف فروسرخ پلیمرهای (a) PMMSQ-1، (b) PMMSQ-2، (c) PMMSQ-3 و (d) AgI-PMMSQ-3
۹۰	AgI-PMMSQ-3(e) بعد از سه مرحله بازیابی
۹۲	شکل ۳-۲۶: طیف رزونانس مغناطیس هسته های کربن ۱۳ در پلیمر PMMSQ-3
۹۲	شکل ۳-۲۷: طیف رزونانس مغناطیس هسته های سیلیسیم ۲۹ در پلیمر PMMSQ-3
	شکل ۳-۲۸: الگوی پراش پرتو ایکس (a) PMMSQ-3، (b) AgI-PMMSQ-3 و (c) AgI-PMMSQ-3 بعد از سه مرحله بازیابی
۹۳	شکل ۳-۲۹: الگوی آنالیز عنصری EDX و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a) PMMSQ-3، (b) AgI-PMMSQ-3 و (c) AgI-PMMSQ-3 بعد از سه مرحله بازیابی
۹۵	شکل ۳-۳۰: آنالیز XPS کاتالیزگر AgI-PMMSQ-3
۹۶	شکل ۳-۳۱: بازتاب نفوذی PMMSQ-3 و AgI-PMMSQ-3
۹۸	شکل ۳-۳۲: محاسبه گاف انرژی (a) PMMSQ-3 و (b) AgI-PMMSQ-3
۹۹	شکل ۳-۳۳: طیف فرابنفش-مرئی فرایند فوتوکاتالیزوری با کاتالیزگر AgI-PMMSQ-3
۱۰۰	شکل ۳-۳۴: محصولات احتمالی واکنش فوتوکاتالیزوری تخریب رنگ رودامین B
۱۰۱	شکل ۳-۳۵: مقایسه عملکرد فوتوکاتالیزوری تخریب رنگ رودامین B با کاتالیزگر [AgI-PMMSQ-3] (catalyst)، بدون کاتالیزگر (blank) و مخلوط فیزیکی نقره دید و بستر پلیمری [AgI] و [PMMSQ-3] (control)
۱۰۱	شکل ۳-۳۶: بررسی بازیابی واکنش فوتوکاتالیزوری تخریب رنگ رودامین B با کاتالیزگر AgI-PMMSQ-3
۱۰۴	شکل ۳-۳۷: تعیین اثر بازدارنده های مختلف در واکنش فوتوکاتالیزوری تخریب رنگ RB بعد از طی مدت ۱۲۰ دقیقه



۱۲۶	شکل ۳-۵۷ : مقایسه قطر کلونی قارچ فوزاریوم اکسیسپروم در دو فاکتور غلظت و نوع ماده
۳۸	جدول ۱-۲ : مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی
۳۹	جدول ۲-۲: ترکیب درصد پلیمرهای تهیه شده
۵۳	جدول ۱-۳: ترکیب شیمیایی و شرایط واکنش تهیه ی پلیمر (PCMSQs)
۵۷	جدول ۲-۳: ترکیب شیمیایی کاتالیزگرهای تهیه شده
۶۴	جدول ۳-۳: شرایط و نتایج واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQs-2 در دمای رفلاکس
۶۷	جدول ۴-۳: داده های بازیابی کاتالیزگر ناهمگن (Mo-Amine-PCMSQs-2)
۶۹	جدول ۵-۳: داده های حاصل از اپوکسایش آلکن های گوناگون با کاتالیزگر ناهمگن Mo-dien-PCMSQ-2
۷۴	جدول ۶-۳: فاکتورها و سطوح تعیین شده برای آنها
۷۵	جدول ۷-۳: طراحی واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور Mo-dien-PCMSQs-2 به روش باکس-بنکن
۸۵	جدول ۸-۳: اکسایش ۵ میلی مول بنزیل الکل با ۱۰ میلی مول TBHP در ۱۰ میلی لیتر حلال با
۸۵	کاتالیزگر PCMSQ-NH <sub>2</sub> -CuPC پس از ۴ ساعت رفلاکس
	جدول ۹-۳: بازیابی کاتالیزگر PCMSQ-NH <sub>2</sub> -CuPC در اکسایش ۵ میلی مول بنزیل الکل با ۱۰ میلی مول TBHP
۸۷	در ۱۰ میلی لیتر
۸۷	استونیتریل با ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر پس از ۴ ساعت رفلاکس
۸۸	جدول ۱۰-۳: ترکیب شیمیایی و شرایط واکنش تهیه ی پلیمر (PMMSQ)
۱۰۳	جدول ۱۱-۳: بررسی بازیابی با کاتالیزگر AgI-PMMSQ-1
۱۰۵	جدول ۱۲-۳: ترکیب درصد پلیمرهای تهیه شده در بخش (۳-۴)
۱۱۲	جدول ۱۳-۳: غلظت و مقدار جذب محلول های استاندارد ۴-نیتروفنل
۱۰۳	جدول ۱۴-۳: درصد کاهش ترکیب ۴-نیتروفنل در حضور پلیمرهای کاتالیزگر مختلف





# فصل اول

## مقدمه

## ۱- پلیمرها

تصور جهان پیشرفته کنونی بدون حضور پلیمر امکان پذیر نیست. امروزه این مواد جزئی از زندگی ما شده اند و در ساخت اشیای مختلف از وسایل ضروری زندگی تا ابزارهای پیشرفته و دقیق پزشکی و علمی به کار می روند.

کلمه پلیمر از کلمه یونانی (poly) به معنی چند و (meros) به معنای واحد یا قسمت به وجود آمده است. در این میان ساختار پلیمرهای بلندزنجیر با ساختار فلزات، کاملاً متفاوت است. در این ترکیبات مولکولهای بلند از بهم پیوستن هزاران واحد کوچک مولکولی موسوم به مونومر تشکیل می شوند. مواد طبیعی مانند ابریشم، لاک، قیر طبیعی و سلولز دارای چنین ساختار مولکولی هستند. اما تا اوایل قرن نوزدهم میلادی توجه زیادی به مواد پلیمری نشده بود. بومیان آمریکای مرکزی از برخی درختان شیرابه ای استخراج می کردند که لاتکس نامیده شد. در سال ۱۸۲۹، دانشمندان متوجه شدند که از مخلوط کردن این لاتکس طبیعی با سولفور و حرارت دادن آن ماده ای قابل ذوب ایجاد می شود که می توان از آن محصولات مختلفی نظیر چرخ ارابه یا توپ تهیه کرد. در سال ۱۹۰۹ میلادی رزین فنل فرمالدهید موسوم به باکلیت<sup>۱</sup> ساخته شد که در تهیه قطعات الکتریکی و کلیدوپریزها مصرف زیادی دارد. در درازای جنگ جهانی دوم موادی همچون نایلون، پلی اتیلن و پلی اکریل موسوم به پرسپکس<sup>۲</sup> به دنیا عرضه شد. نئوپرن را شرکت دوپان در سال ۱۹۳۲ ابداع و به شکل تجاری ابتدا با نام دوپرن و بعد ها نئوپرن عرضه کرد.

همانطور که اشاره شد پلیمرها ماکرومولکولهایی هستند که با اتصال صدها و یا هزاران اتم به هم، یک شبکه سه بعدی را تشکیل می دهند. بر روی اتمهای اسکلت اصلی پلیمر ممکن است گروههای جانبی قرار گیرند. این گروه های جانبی بسیار گسترده هستند که از جمله آنها می توان به هیدروژن، هالوژنها و یا گروههای آلکیل اشاره نمود. از این رو پلیمرها دارای وزن مولکولی بالا بوده و ترکیبات غیر فراری

---

<sup>۱</sup> bakelite

<sup>۲</sup> perspex

هستند. بعلاوه، پلیمرها خواص فیزیکی و مکانیکی نسبتاً خوب و مفیدی دارند. آنها دارای وزن مخصوص پایین و پایداری خوب در مقابل مواد شیمیایی هستند. بعضی از آنها شفاف بوده و می‌توانند جایگزین شیشه‌ها شوند. اغلب پلیمرها عایق الکتریکی هستند. اما پلیمرهای خاصی نیز وجود دارند که قابلیت هدایت الکتریکی دارند.

بسته به عناصر زنجیره اصلی، پلیمرها به دو دسته آلی و معدنی تقسیم بندی می‌شوند. زنجیره اصلی پلیمرهای آلی اغلب از کربن است اما این زنجیره در پلیمرهای معدنی از دیگر عناصر همچون سیلیسیم و فسفر تشکیل شده است [۱]. بیشتر پلیمرهای آلی از منابع طبیعی همچون نفت، گیاهان و میکروارگانیسم‌ها تهیه می‌شوند و به همین دلیل در دسترس تر و ارزان تر هستند. در حالی که، پلیمرهای معدنی قیمت تمام شده بیشتری دارند. اما از جمله دلایل روی آوردن به پلیمرهای معدنی می‌توان به، مقاومت بهتر آنها در مقابل اکسایش، پرتو فرا بنفش و حلال‌های آلی، منابع تهیه فراوان تر و زیست تخریب پذیری آنها اشاره نمود.

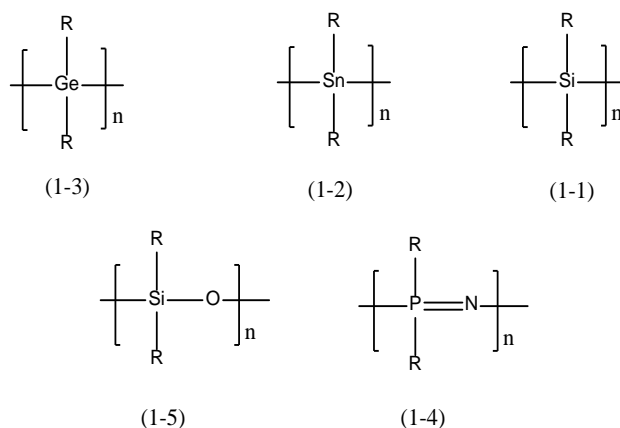
### ۱-۱- پلیمرهای معدنی

پلیمرهای معدنی با توجه به عناصر موجود در زنجیره اصلی به دو دسته کلی همسان زنجیر<sup>۳</sup> و ناهمسان زنجیر<sup>۴</sup> تقسیم بندی می‌شوند. از این رو پلیمرهایی همچون پلی سیلانها(۱-۱)، پلی استانن‌ها(۱-۲) و پلی ژرمانها(۱-۳) در گروه اول و پلی فسفازن‌ها(۱-۴) و پلی سایلوکسانها(۱-۵) در گروه دوم جای می‌گیرند شکل(۱-۱). در ساختار پلیمرها، وجود گروههای جانبی متفاوت، می‌تواند تنوع زیادی به زنجیره ی پلیمر داده و در نتیجه کاربرد های مختلفی را برای آنها ایجاد کند. در این میان پلی سایلوکسانها از اهمیت بیشتری برخوردار هستند. این دسته از پلیمرهای ناهمسان زنجیر، به

<sup>3</sup> Homochain

<sup>4</sup> Heterochain

جهت سهولت تهیه و ویژگی های منحصر به فرد از معدود پلیمرهای معدنی هستند که کاربرد تجاری پیدا کرده اند.



شکل ۱-۱: انواع پلیمرهای معدنی [۱]

### ۲-۱- پلی سایلوکسان ها

پلی سایلوکسان ها با فرمول واحد  $(R_2SiO)_n$  در صنعت سیلیکون به عنوان روغن سیلیکون یا الاستومر ها مورد استفاده قرار می گیرد که شاخص ترین آنها پلی دی متیل سایلوکسان<sup>۵</sup> است. این مواد پلیمری با اسکلت -Si-O- و گروههای جانبی R مختلف که به هر سیلیسیم متصل بوده (۵-۱) و پلیمرهای سیلیکون<sup>۶</sup> نیز نامیده می شوند [۲].

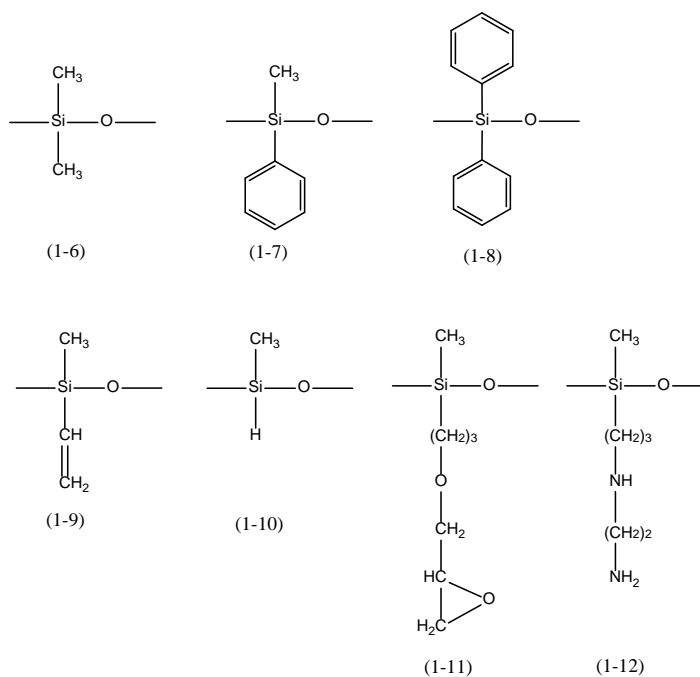
اسکلت معدنی به همراه گروههای جانبی آلی، سایلوکسانها را به حد واسطی میان پلیمرهای معدنی و آلی تبدیل کرده است به گونه ای که آنها را پلی ارگانو سایلوکسان نیز می نامند. این پلیمرها در مقایسه با پلیمرهای آلی به سبب تفاوت طول، زاویه و ماهیت پیوند، یک سری ویژگی های منحصر به فرد دارند. این تفاوت به اختلاف شعاع و الکترونگاتیویته کربن-اکسیژن و سیلیسیم با اکسیژن ارتباط دارد. به گونه ای که با آنالیز پراش پرتو X، طول پیوند C-O و Si-O به ترتیب ۱/۴۲۶ و ۱/۶۲۲

<sup>5</sup> polydimethylsiloxane

<sup>6</sup> Silicone

آنگستروم بدست آمده است چراکه شعاع سیلیسیم از کربن بیشتر است. همچنین زاویه پیوند Si-O-Si (۱۴۳°) نسبت به C-O-C (۱۱۲/۳°) بیشتر است که سبب انعطاف پذیری بیشتر بدنه سایلوکسانها نسبت به پلیمرهای آلی است.

ویژگی دیگر پیوند Si-O انرژی تفکیک بالاتر آن نسبت به پیوند C-O می باشد که به دلیل ویژگی یونی بالاتر پیوند به جهت اختلاف الکترونگاتیویته بیشتر سیلیسیم و اکسیژن نسبت به کربن و اکسیژن است و این پدیده دلیل محکمی بر استحکام و پایداری حرارتی بالای سایلوکسانهاست [۲].



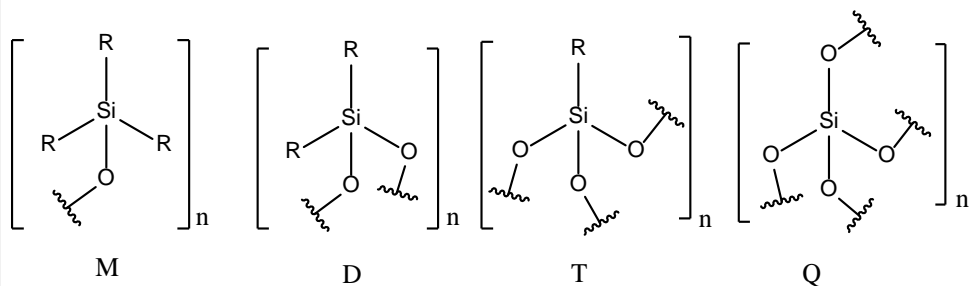
شکل ۱-۲: پلی سایلوکسانها با گروههای جانبی متفاوت [۳].

اما دیگر ویژگی های پلی سایلوکسانها همچون دمای انتقال شیشه<sup>۷</sup>، حلالیت، پایداری حرارتی، انرژی آزاد سطحی و همچنین حالت های فیزیکی مختلف از جمله سیال روغنی، ژل یا حالت جامد، بیشتر به

<sup>7</sup> Glass transition temperature (Tg)

گروه های جانبی قرار گرفته روی اسکلت پلیمر وابسته است. از جمله این گروههای جانبی می توان به فنیل، متیل، هیدروژن، اپوکسی و آمین اشاره نمود شکل (۳-۱) [۳].

علاوه بر اینکه گروههای جانبی R می تواند تنوع فراوانی به پلی سایلوکسانها دهد، جایگزینی آنها با اکسیژن نیز می تواند دسته بندی های متفاوتی را پلی سایلوکسانها ایجاد کند. در این تقسیم بندی با توجه به تعداد اکسیژن های متصل به هر سیلیسیم گستره وسیعی از پلی سایلوکسانها بدست می آید. به طور مثال رزین های سیلیکونی شامل پلی مرهایی شبکه ای با فرمول  $T (RSiO_{3/2})_n$  و  $Q (SiO_{4/2})_n$  است. بیشتر رزین های سیلیکونی در دو نوع DT (شامل واحد های  $(R_2SiO)_n$  و D و T) و MQ (شامل واحد های Q و  $(R_3SiO_{1/2})_n$ ) طبقه بندی می شوند (شکل ۳-۱) [۴].



شکل ۳-۱: انواع رزین های سیلیکونی [۴].

### ۱-۲-۱- پلی سایل سزکویی اکسان ها

دسته ای از پلی سایلوکسانها با فرمول مولکولی  $(RSiO_{1.5})_n$  هستند که در آنها زنجیره اصلی از سیلیسیم و اکسیژن تشکیل شده و گروه جانبی R، هیدروژن و یا هر گروه آلی دیگری است. نام آنها از واژه ی لاتین (sesqui) به معنی یک و نیم گرفته شده است که این نشانگر تعداد اکسیژن در واحد فرمولی است.

این دسته از مواد بعد از تلاش برای تهیه پلیمرهایی که بتواند علاوه بر دارا بودن مقاومت حرارتی سیلیکون، انعطاف پذیری پلاستیک را نیز داشته باشد، بدست آمد. تحقیقات پیشرفته در سال ۱۹۳۰ بوسیله ی کیپینگ<sup>۸</sup> در این حوزه انجام گرفت و همچنین پاتنود<sup>۹</sup> و روکو<sup>۱۰</sup> به عنوان پیشرو در این زمینه فعالیت داشته اند [۵]. در این راستا به دلیل برتری پلی سایل سزکویی اکسان ها نسبت به سیلیکا از نظر مقاومت حرارتی و نوری بالا در کنار انعطاف پذیری این ترکیبات و همچنین امکان برهم کنش آنها با سایر ترکیبات از طریق گروه R ، پژوهشهای مختلفی در مورد این پلیمرها انجام گرفته که در قالب مقاله های مروری ارائه شده است.

#### ۱-۲-۲- انواع پلی سایل سزکویی اکسان ها

سزکویی اکسان ها از نظر ساختاری در چهار گروه مختلف طبقه بندی می شوند (شکل ۱-۴):

- گروه اول شامل قفسه های بسته یا الیگومرهای پلی سایل سزکویی اکسان چند وجهی<sup>۱۱</sup> هستند.
- گروه دوم شامل قفسه های باز<sup>۱۲</sup> است به طوریکه یکی از اتمهای سیلیسیم درگیر پیوند نیست.
- گروه سوم شامل ساختارهای نردبانی<sup>۱۳</sup> که در آنها دو زنجیره منظم با پیوند های سیلیسیم-اکسیژن-سیلیسیم به هم متصل هستند.
- گروه چهارم نیز فاقد نظم ساختاری<sup>۱۴</sup> است.

همانطور که مشخص است همگی ساختارها از الگوی یک اتم سیلیسیم و سه اتم اکسیژن و یک گروه R متصل به آن پیروی می کنند. در هر یک از این چهار دسته تنوع گروههای R مختلف

<sup>8</sup> Kipping

<sup>9</sup> Patnode

<sup>10</sup> Rochow

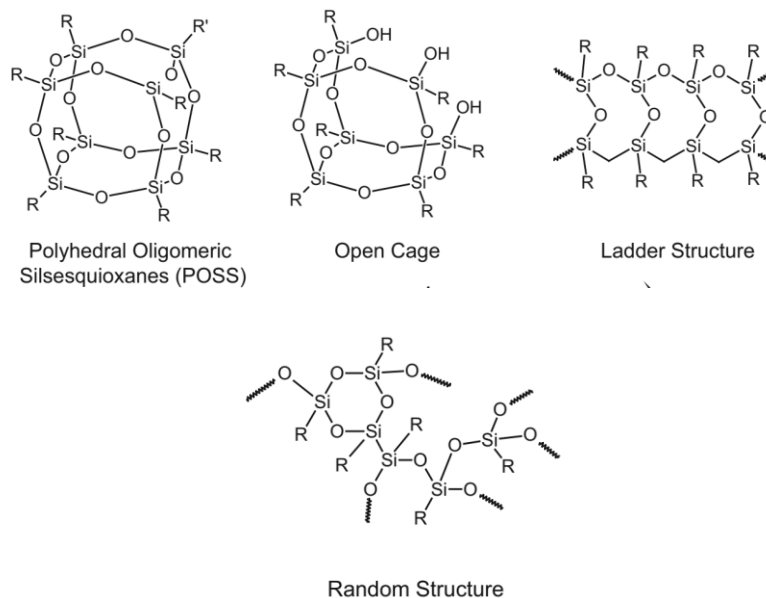
<sup>11</sup> Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)

<sup>12</sup> Ppen cage

<sup>13</sup> Ladder structure

<sup>14</sup> Random structure

می تواند گستره وسیعی از ترکیبات را به وجود آورد که با اتصال سیلیسیم از طریق اکسیژن شبکه های پلی سایل سزکویی اکسان را نیز تشکیل می دهد [۶]. ساختارهای سزکویی اکسان می توانند از طریق تغییر نوع پیش ماده یا تغییر استوکیومتری مواد اولیه با روشهای مختلف تهیه شوند. انتخاب این پارامتر ها به جهت تهیه ساختار مورد نظر اهمیت دارد چراکه تغییر هر عامل می تواند به تهیه ساختار نامطلوب و محصولات جانبی منجر شود.

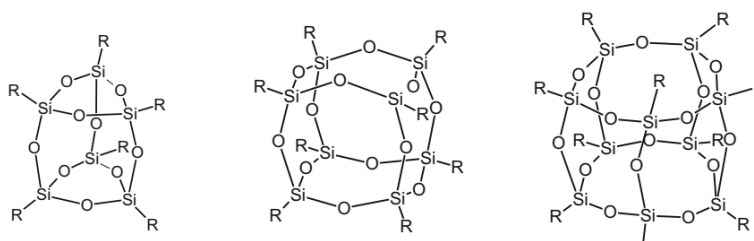


شکل ۱-۴: ساختارهای مختلف پلی سایل سزکویی اکسان [۶].

### ۱-۲-۲-۱- ترکیبات قفسه ای

این دسته از مواد به دلیل اسکلت ساختاری مشابه سیلیکا و اندازه مطلوب مورد توجه پژوهش گران قرار دارند و تحقیقات گسترده ای در مورد آنها انجام گرفته است. همچنین از این پلیمرها به مانند سیلیکا به عنوان پرکننده ی مناسب در ساختار نانو کامپوزیت ها استفاده شده است.





شکل ۱-۵: ساختارهای پلی سایل سزکویی اکسانهای قفسه ای [۶].

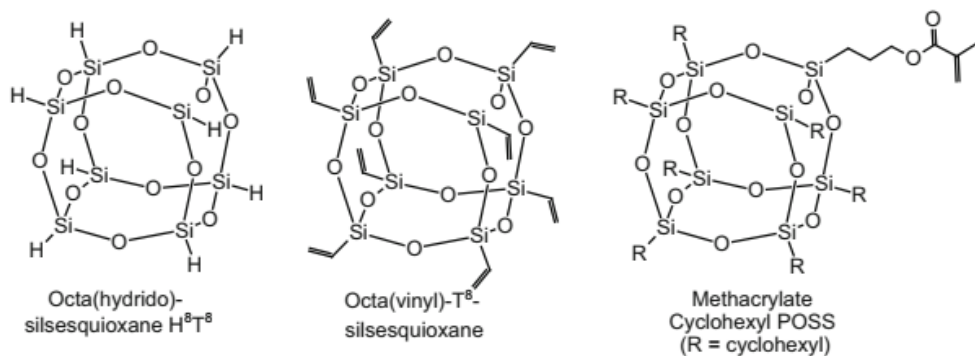
مقدار  $n$  در فرمول تسیمیایی سزکویی اکسان های قفسه ای با فرمول  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  می تواند مقادیر ۶، ۸، ۱۰ و یا بیشتر را شامل شود (شکل ۱-۵). سزکویی اکسان های قفسه ای با مقدار  $n=8$  مرسوم ترین این ترکیبات بوده و به دلیل اندازه کوچک (۱ تا ۳ نانومتر) گزینه ی مناسبی برای قرار گرفتن در ساختار های نانوکامپوزیت هستند. اولین ترکیب قفسه ای  $\text{Me}_8\text{T}_8\text{-POSS}$  در سال ۱۹۴۰ وقتی اسکات<sup>۱۵</sup> ترکیب شاخه دار متیل سایلوکسان را حرارت داد بدست آمد [۷]. اگرچه ساختار آن تا سال ۱۹۵۵ که بلورشناسی پرتو ایکس مورد استفاده قرار گرفت، مشخص نشده بود [۸].

به طور کلی کنترل عوامل موثر در تهیه ساختارهای POSS دشوار است. فاکتورهایی مثل غلظت پیش ماده سیلانی، نوع حلال، نوع کاتالیزگر به کار برده شده، نوع گروه R بر روی پیش ماده سیلانی و دما از عوامل موثر در این فرایند هستند. به طور مثال انجام آزمایش در دمای بالا منجر به تهیه ی ساختاری شاخه دار شده و بازدهی تهیه POSS را کاهش می دهد. همچنین اضافه کردن آب به حلال واکنش که غالباً الکل های ساده مثل متانول و اتانول هستند، می تواند غلظت پیش ماده را کنترل کند. در برخی از موارد استفاده از کاتالیزگر هم می تواند به منظور رسیدن به بازدهی بالاتر، موثر باشد. یکی از این کاتالیزگر ها تترا بوتیل آمونیوم فلوراید (TBAF) است که در برخی از پژوهش ها گزارش شده است [۹]. نکته ی مهم در به کار بردن

<sup>15</sup> Scott

این نوع کاتالیزگر، وارد شدن گروه  $F^-$  در داخل قفسه ی POSS است که در برخی از موارد می تواند مطلوب نباشد.

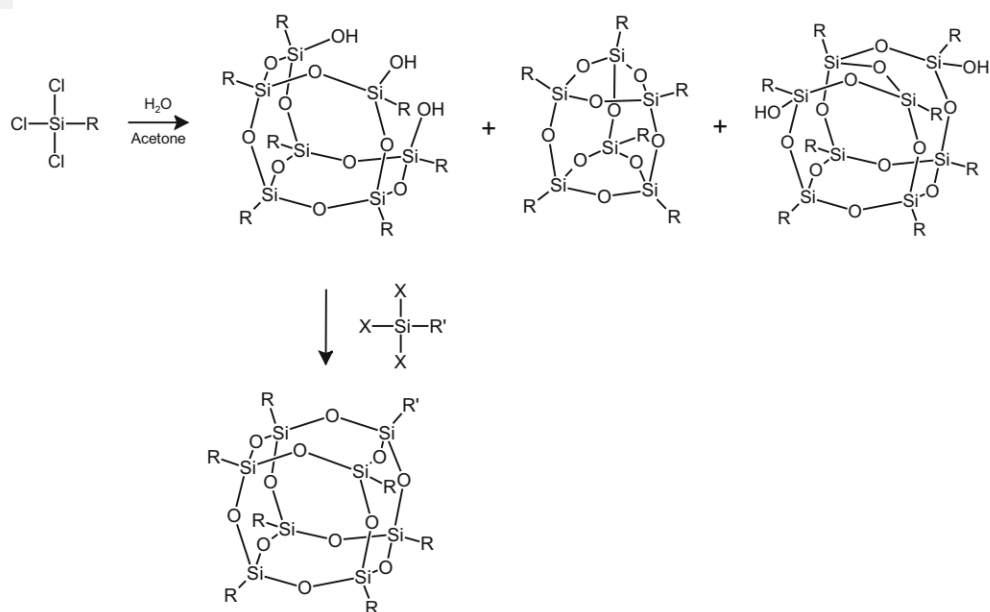
همچنین در این ترکیبات از طرفی با جانشینی گروههای R ترکیبات متنوعی بدست می آید که این الگوهای جانشینی، زمینه را برای استفاده از آنها به عنوان پیش ماده ی مناسب برای نانو مواد هیبریدی معدنی و آلی فراهم می آورد. در این راستا می آید شکل ۳-۳. همچنین با توجه به تعداد گروههای R-، آنها این ترکیبات در سه نوع بدون عامل، تک عاملی و چند عاملی تقسیم بندی می شوند شکل (۱-۶).



به عنوان مثال، تهیه پلی سایل سزکویی اکسان های تک عاملی با هیدرولیز ارگانو تری کلرو سیلان آغاز شده و مخلوطی از سایل سزکویی اکسان های مختلف را بدست داده است. اما برای تهیه محصول اصلی، سایل سزکویی اکسانی با فرمول  $R_7Si_7O_9(OH)_3$  با داشتن تعداد ۷ گروه R و OH مناسب است. چراکه علاوه بر افزایش حلالیت آن به واسطه ی گروههای R و OH، می

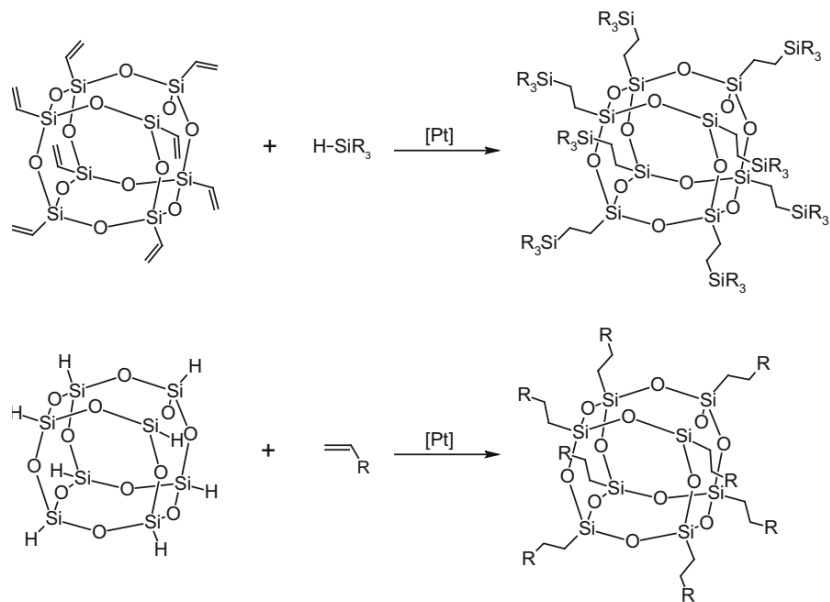
شکل ۱-۶: جایگزینی گروههای R در ساختارهای پلی سایل سزکویی اکسان های قفسه ای [۶].

تواند با یک سیلان تک عاملی دیگر واکنش داده و یک ساختار سایل سزکویی اکسان تک عاملی تهیه شود (شکل ۷-۱) [۱۰ و ۱۱].



شکل ۷-۱: تهیه پلی سایل سزکویی اکسان های تک عاملی [۱۰].

اما در سایل سزکویی اکسان های چند عاملی بیشترین مطالعات برای تهیه ی اکتا هیدریدو سایل سزکویی اکسان و اکتا وینیل سایل سزکویی اکسان انجام و روشهای مختلفی برای تهیه ی آنها در نظر گرفته شده است. به طور مثال سایل سزکویی اکسان با گروه هیدریدو از تراکم در محیط آبی تری کلرو سیلان در مجاورت کلرید آهن ۳ بدست آمد [۱۲]. مشتق وینیلی آن از هیدرولیز تری کلرو وینیل سیلان در محیط اتانولی و در حضور اسید کلریدریک تهیه شد [۱۳]. هر دو سایل سزکویی اکسان می توانند در مجاورت کاتالیزگر پلاتین تبدیل به ترکیباتی با گروههای R متنوع شود (شکل ۸-۱) [۱۴].

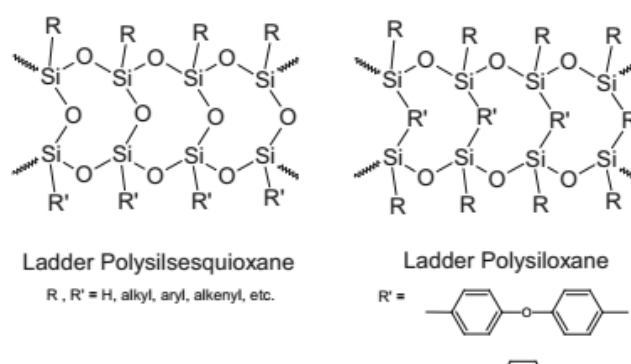


شکل ۱-۸: جایگزینی اکتا وینیل و اکتاهیدریدو پلی سایل سزکویی اکسان در مجاورت کاتالیزگر پلاتین [۱۴].

### ۱-۲-۲-۲- پلی سایل سزکویی اکسان های نردبانی

همانطور که قبلا اشاره شد، پلیمرهای سایل سزکویی اکسان از هیدرولیز و تراکم مونومرهای  $\text{R-RSiX}_3$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{OR}$ ) بدست می آید. ساختار پلیمر تهیه شده باتوجه به کنترل شرایط هیدرولیز و تراکم دستخوش تغییر خواهد بود. به طور مثال تهیه محصول آمورف، قفسه ای و نردبانی با کنترل مقدار آب، دمای هیدرولیز، نوع حلال و انتخاب کاتالیزگر مناسب امکان پذیر است [۱۵]. از آنجا که پلیمر های نردبانی به دلیل ساختار زنجیره ای دوتایی از مقاومت حرارتی، مکانیکی و شیمیایی بالاتری نسبت به سایر پلیمرها برخوردار هستند، تهیه این دسته

از مواد می تواند حائز اهمیت باشد. همچنین با استفاده از ساختار زنجیره ای در این ترکیبات، امکان تثبیت سایر مواد بر روی آنها نیز فراهم می شود. به طور کلی ترکیبات با ساختار نردبانی به دو دسته تقسیم بندی می شوند؛ دسته ای که عامل اتصال دو زنجیره، اکسیژن است و دسته ای که این عامل گروه R می باشد (شکل ۱-۹).



شکل ۱-۹: انواع ساختارهای پلی سایلوکسان نردبانی [۱۵].

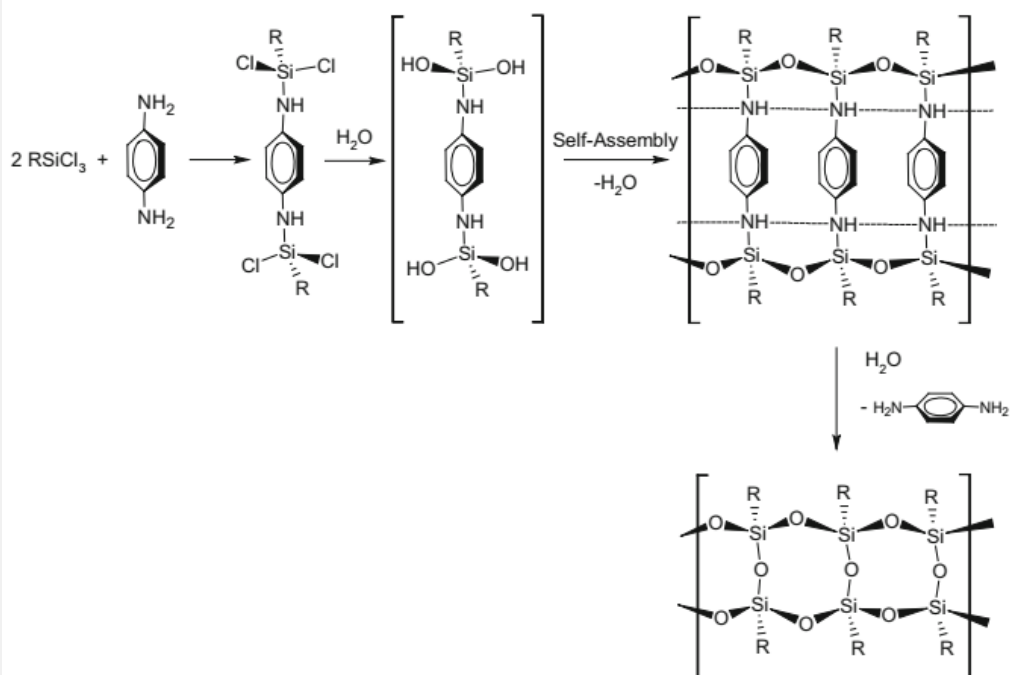
اولین نمونه از این نوع ترکیبات، پلی فنیل سایل سزکویی اکسان با ساختار نردبانی بود که توسط براون در سال ۱۹۶۰ تهیه شد [۱۶]. روشی که براون برای تهیه ی این دسته از ترکیبات ارائه کرد روش پلیمریزاسیون تعادلی<sup>۱۶</sup> بود. این روش نیاز به شرایط دشواری همچون دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس و حضور پتاسیم هیدروکسید دارد و از آنجاییکه در این شرایط امکان تهیه برخی از پلیمرها با گروههای حساس مانند وینیل امکان پذیر نیست لذا تحقیقات زیادی برای اصلاح آن انجام گرفته که در قالب مقالات مروری ارائه شده است [۱۷]. به طور مثال در پژوهشی، با روش پلیمریزاسیون تراکمی مرحله ای<sup>۱۷</sup> با استفاده از یک قالب مولکولی نوعی از این پلیمرها تهیه شد. در این روش از ۱ و ۴- فنیلن دی آمین به عنوان قالب مولکولی

<sup>16</sup> Equilibration polymerization

<sup>17</sup> Stepwise coupling polymerization

استفاده شده است که بعد از انجام هیدرولیز و تراکم این قالب مولکولی از ساختار پلیمر

نردبانی جدا می شود شکل (۱۰-۱) [۱۸].



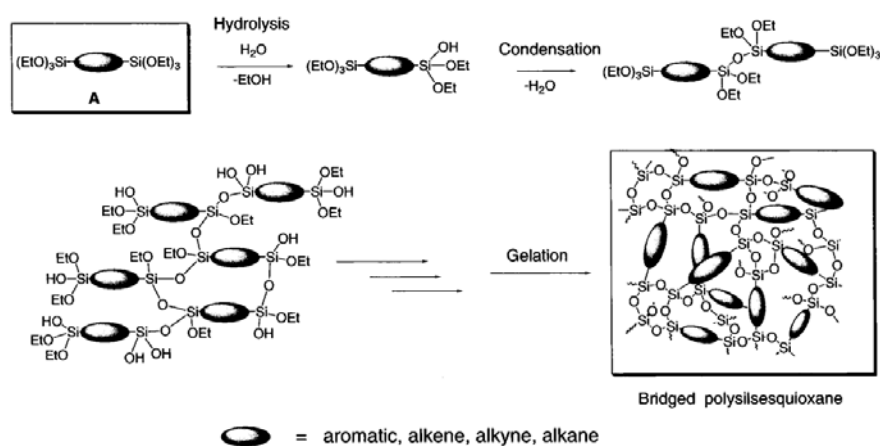
شکل ۱۰-۱: پلیمریزاسیون تراکمی برای تهیه نوعی پلیمر سایل سز کویی اکسان [۱۸].

### ۱-۲-۳- ساختارهای دیگر

پلی سایل سز کویی اکسانهای پل دار یکی دیگر از ترکیباتی است که می توان در این دسته جای داد<sup>۱۸</sup>. این ترکیبات تفاوت ساختاری با پلیمرهای نردبانی نداشته و تفاوت از جهت پیش ماده ی استفاده شده است. پیش ماده ی  $X_3Si-R-SiX_3$  ( $X=OR$ ) به جای  $X_3Si-R$  در تهیه ی این مواد به کار برده شده است. از آنجا که در مونومر استفاده شده گروههای قابل

<sup>18</sup> bridged polysilsesquioxanes

هیدرولیز شدن بیشتری وجود دارد، کنترل سرعت هیدرولیز و تراکم نیز در این شیوه دشوارتر می شود. این دسته از پلیمرها به عنوان یک طبقه ای از مواد هیبریدی معدنی و آلی ، مورد توجه بوده و مقالات مروری متنوعی را به خود اختصاص داده اند (شکل ۱-۱۱) [۱۹ و ۲۰].

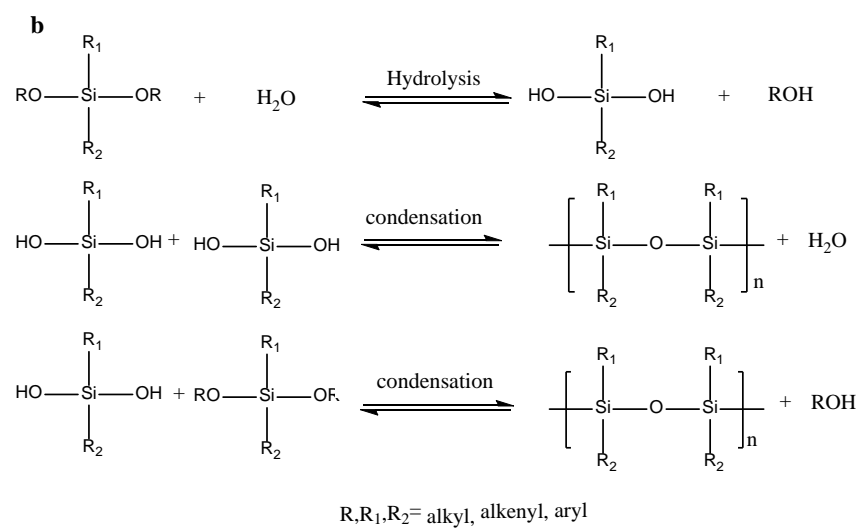


شکل ۱-۱۱: تهیه پلیمر سایلوکسان پل دار [۱۹].

### ۳-۱- روش سل-ژل

یکی از روشهای موثر برای تهیه پلیمرهای سایلوکسان از جمله پلیمرهای سایل سزکویی اکسان، استفاده از روش سل-ژل است که در این روش پلیمر در دمای پایین از الکوآکسید سیلیسیم و در مجاورت یک کاتالیزگر بازی و یا اسیدی تهیه می شود (شکل ۱-۱۲) [۲۱]. در این روش که یک پلیمریزاسیون تراکمی رخ می دهد و اولین مرحله شامل تهیه یک محلول همگن است. برای این کار پیش ماده (مونومر) در حلال (آب یا الکل) حل می شود تا محلول همگن بدست آید. حال پس از ساخت این محلول همگن باید آن را به سل تبدیل کرد. در این مرحله پیش ماده هیدرولیز می شود تا

سل کلوئیدی بدست آید که عبارتست از ذرات جامد پراکنده شده در حلال که به علت کوچکی ذرات جامد، قادر است برای مدتی پایدار بماند و ته نشین نشود.



شکل ۱-۱۲: شمای مراحل تهیه پلیمر سایلوکسان به روش سل-ژل (a) و واکنش های آن (b) [۲۱].

این شیوه یکی از بهترین شیوه های تهیه ی پلیمرهای سایلوکسان از مونومرهای الکوکی است که می بایست نکات زیر در آن مدنظر قرار گیرد:



- ۱- کاتالیزگر اسیدی برای پلیمریزاسیون مونومرهایی با گروههای الکترون دهنده و کاتالیزگر بازی برای پلیمریزاسیون مونومرهایی با گروههای الکترون کشنده نیاز است.
- ۲- پلی سایلوکسانهای حلقوی یا الیگوسایلوکسانها در محلولهای رقیق تهیه می شوند و برای تهیه پلیمرهای با ساختار خاص نیاز به پلیمریزاسیون در شرایط ملایم است. همچنین پلیمریزاسیون در شرایط اسیدی زمینه را برای ایجاد پیوند هیدروژنی بین سیلانولها فراهم می کند.

#### ۴-۱- روشهای شناسایی پلیمرهای سایلوکسان

ترکیبات پلی سایلوکسان با تکنیک های مختلفی قابل شناسایی و بررسی هستند. از میان روشهای مرسوم در شناسایی، آنالیزهای طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه<sup>۱۹</sup>، آنالیز عنصری<sup>۲۰</sup>، طیف بینی فوتو الکترون پرتو ایکس<sup>۲۱</sup> و رزونانس مغناطیس هسته<sup>۲۲</sup> متداول است.

حضور و یا عدم حضور یک عامل در ساختار پلیمر و یا بر روی سطح سیلیکا بوسیله ی آنالیز طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه قابل بررسی است.

اولین مرحله بعد از تهیه ی پلیمر، تعیین مقدار عناصر موجود در ساختار پلیمر بوده و آنالیز عنصری در این مورد تا حد قابل قبولی می تواند کمک کننده باشد. در این مورد تعیین مقدار هیدروژن، کربن و نیتروژن و در برخی موارد اکسیژن و مقایسه ی این مقادیر با مقدارهای تئوری اولین گام در تعیین فرضی ساختار پلیمر است [۲۲-۲۴].

با توجه به اینکه ترکیبات سایلوکسان در برخی موارد جامد هستند، تکنیک رزونانس مغناطیس هسته حالت جامد برای بررسی محیط کوئوردینانسی هسته های کربن <sup>13</sup>C و <sup>29</sup>Si به کار گرفته می شود. این

<sup>18</sup> Fourier transform infrared (FTIR)

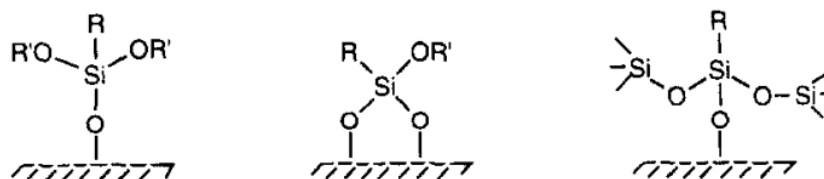
<sup>19</sup> Elemental analysis

<sup>20</sup> X-ray photo electron spectroscopy (XPS)

<sup>21</sup> High-resolution nuclear magnetic resonance (NMR)

طیف بینی اطلاعات قابل قبولی در مورد شبکه پلی سایلوکسانی از جهت میزان اتصال عرضی و اتصال گونه های آلی در محدوده ی جابجایی شیمیایی ppm ۶۰ و ۱۰۵ می دهد. به طور مثال این دو جابجایی را می توان به ترتیب مربوط به  $\text{RSi}(\text{-O-})_3$  و  $\text{Si}(\text{-O-})_4$  دانست که در آن R یک گروه آلی دهنده است. در پژوهشی، کاراواجال<sup>۲۳</sup> و همکارانش عامل دار شدن سطح سیلیکا را با آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان از طریق طیف رزونانس مغناطیس هسته حالت جامد برای هسته های  $^{13}\text{C}$  و  $^{29}\text{Si}$  بررسی کردند (۲۵).

همچنین عیسی نهال و همکارانش در پژوهشی نحوه ی کوئوردینه شدن سطح سیلیکا با آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان در شرایط اسیدی و بازی و میزان شستشوی آن از سطح را بوسیله روش رزونانس مغناطیس هسته های  $^{13}\text{C}$  و  $^{29}\text{Si}$  مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱-۱۳) [۲۶-۲۸].



شکل ۱-۱۳: نحوه اتصال آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان به سطح سیلیکا [۲۸].

همچنین محیط شیمیایی سطح پلیمر از جهت نوع لیگاندهای متصل شده از طریق آنالیز طیف بینی فوتو الکترون پرتو ایکس قابل بررسی می باشد. به طور مثال، نسبت آمین های آزاد و پروتونه شده بر روی سطح پلیمرسایلوکسان با مونومر آمینوپروپیل سیلان در محیط اسیدی و بازی می تواند بررسی شده است. عدم تطابق مقدار آمین ها، محبوس شدن برخی از آمین ها در داخل توده پلیمری را محتمل می کند [۲۶].

<sup>23</sup> Caravajal

## ۱-۵- کاربرد های پلی سایل سزکویی اکسان ها

بعد از بررسی روشهای تهیه و شناسایی پلیمرهای پلی سایلوکسان در این بخش به برخی از کاربردهای متعدد و دارای اهمیت این پلیمرها پرداخته می شود. به طور کلی، کاربرد پلیمرهای سایلوکسان در دو بخش طبقه بندی می گردد؛ بخش مربوط به بدنه ساختاری که عمدتاً مربوط به پلیمرهای سایل سزکویی اکسان با ساختار قفسه ای است و بخش مربوط به گروه عاملی R که علاوه بر پلیمرهای قفسه ای سایر ساختارهای پلی سایل سزکویی اکسان را نیز شامل می شود. به جهت اهمیت موضوع در اینجا به این برخی از این موارد پرداخته می شود.

## ۱-۵-۱- کاربردهای ساختاری

❖ شیمی سطح یکی از بیشترین کاربردهای ترکیبات سایل سزکویی اکسان است. این ترکیبات از دو جنبه در زمینه ی شیمی سطح دارای اهمیت هستند. در یک دیدگاه، ترکیبات قفسه ای می توانند به عنوان مدل ساختاری کوچکی برای سیلیکا در نظر گرفته شوند که به دلیل حلالیت آنها در بیشتر حلالها امکان بررسی ساختاری از طریق روشهایی مثل طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته در حالت مایع را فراهم می آورد و از این طریق یک نمونه ی کوچکی از فعالیت سیلیکا که خود از حلالیت پایینی برخوردار است را به نمایش می گذارد [۲۹]. دیدگاه بعدی، تغییر ماهیت سطح سیلیکا با نشان دادن ترکیبات سایل سزکویی اکسان بر روی آن است. چراکه با استفاده از سایل سزکویی اکسانی با گروههای R آب گریز یا آب دوست می توان به دلخواه ماهیت سطح سیلیکا را آب دوست و یا آب گریز نمود [۳۰].

❖ **پیش ماده ای برای مواد حفره دار** یکی دیگر از کاربردهای این دسته از ترکیبات می باشد. در این راستا ترکیبات سایل سزکویی اکسان می توانند با قرار گرفتن در ساختار های کامپوزیت ها به عنوان قالب مولکولی عمل کرده و پس از حذف با کلسینه کردندر دمای بالا، امکان حفره دار شدن نانو کامپوزیت را فراهم آورد [۳۱]. در یک پژوهش، اکتا فنیل سایل سزکویی اکسان برای تهیه ی نوعی ساختار هیبریدی آلی و معدنی به کار گرفته شد و بعد از اصلاح ساختار، از طریق اندازه گیری مساحت سطح، اندازه ی حفرات با توزیع کاملا یکنواخت ۳۰۰ متر مربع بر گرم بدست آمد [۳۲].

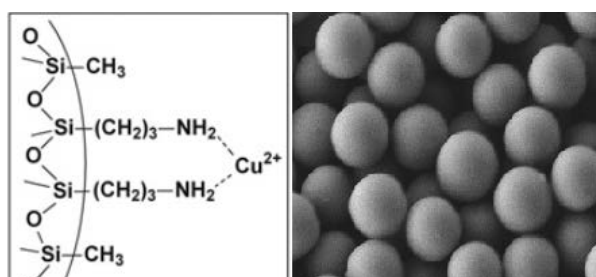
❖ **کامپوزیت های تشکیل شده از بلوک های ساختاری معدنی و پلیمرهای آلی** نیز یکی از موارد مورد توجه پژوهشگران است. اهمیت این نوع مواد از آن جهت است که برخی ویژگی های مکانیکی، گرمایی و نوری پلیمر آلی با کامپوزیت شدن با پلی سایل سزکویی اکسانها دستخوش تغییر می شود. مسئله اصلی در تهیه ی کامپوزیت ها، فراهم کردن شرایط سنتزی مناسب است به نحوی که برهم کنش پلیمر با بلوک ساختاری معدنی که عمدتا POSS ها هستند، به گونه ای باشد که در نهایت ساختار کامپوزیت هموزن گردد. به طور کلی کامپوزیت ها می توانند در ابزارهای الکترونیکی و بیوپزشکی، باتری های لیتیومی [۳۳]، دیود های آلی نشر نور (OLED) [۳۴]، کاتالیزورها و عایق های حرارتی [۳۵] مورد استفاده قرار گیرند.

## ۱-۵-۲- کاربردهای وابسته به گروه جانبی R

R بر روی پلیمرهای سایلوکسان می تواند طیف وسیعی از گروهها را شامل شود. بدین سبب پلیمر سایلوکسان عامل دار شده با گروه R می تواند با توجه به واکنش های طراحی شده مفید واقع شود که در این قسمت به برخی از آنها اشاره می شود.

## ۱-۵-۲-۱- جذب فلزات سنگین

به طور مثال عیسی نهال و همکارانش در مقالات متعدد برخی از پلیمرهای سایلوکسان با مونومرهای سایللیل آمینو پروپیل<sup>۲۴</sup>، سایللیل کلرو پروپیل<sup>۲۵</sup> و سایللیل مرکاپتو پروپیل<sup>۲۶</sup> را تهیه و از آنها برای جذب برخی از یونهای فلزی بهره بردند [۳۶-۳۹]. همچنین xin lu و همکارانش بعد از تهیه دو نوع پلیمر سایلوکسان با مونومرهای سایللیل مرکاپتو پروپیل و سایللیل آمینو پروپیل از آنها برای جذب عناصر سرب و نقره بهره بردند (شکل ۱-۱۴ و ۱۵) [۴۰ و ۴۱].

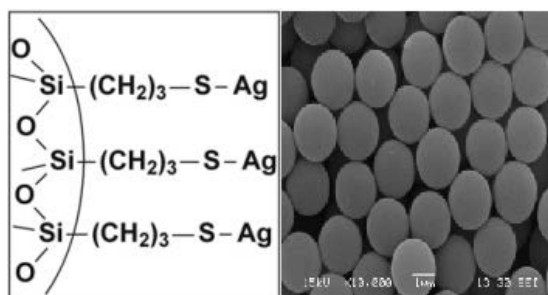


شکل ۱-۱۴: پلیمر سایلوکسان تهیه شده با مونومر سایللیل آمینو پروپیل [۴۰].

<sup>24</sup> 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane

<sup>25</sup> 3-Chloropropyltriethoxysilane

<sup>26</sup> 3-Aminopropyltriethoxysilane

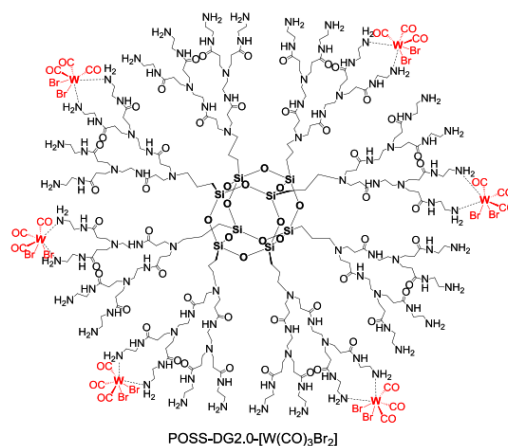


شکل ۱-۱۵: پلیمر سایلوکسان تهیه شده با مونومر سایلبل مرکاپتو پروپیل [۴۱].

#### ۱-۵-۲-۲- واکنشهای کاتالیزوری

اپوکسایش الفین ها از جمله سیکلو اکتن یکی از واکنشهای مهم در سنتزهای آلی به شمار رفته چراکه اپوکسیدها به عنوان حدواسط بسیاری از محصولات صنعتی هستند. به دلیل کاربردهای فراوان این محصولات، سنتز اپوکسیدها به عنوان یک واکنش مهم در سنتزهای شیمیایی تلقی شده و در نتیجه تلاشها برای تسریع این واکنش به هر نحو در حال انجام است. یکی از روشهای مورد بررسی برای تسریع این واکنش، تهیه ترکیباتی است که به عنوان کاتالیزگر عمل کرده و بتواند به طور هموزن یا هتروژن به این واکنش سرعت ببخشد. لذا پژوهشهای فراوانی بدین منظور انجام گرفته است. به طور مثال تهیه ی ترکیبات حاوی فلز  $W$ ،  $Mo$  و  $[Mo_{42} و 43]$ ،  $[Fe_3O_4]$ ،  $[TiO_2]$ ،  $[Co_3O_4]$ ،  $[NiO/Co_3O_4]$  و  $[CuO]$  بخشی از پژوهش های انجام گرفته می باشد. به طور مثال ادواردو ویرا<sup>۲۷</sup> و همکارانش بعد از تهیه پلیمر سایل سزکویی اکسان با ساختار قفسه ای بعد از شاخه دار کردن گروههای آمین دار متعدد از آن برای تثبیت تنگستن بهره بردند. در نهایت در این پژوهش از هیبرید تهیه شده برای اپوکسایش آلکنهای متعدد استفاده گردید شکل (۱-۱۶) [۴۲].

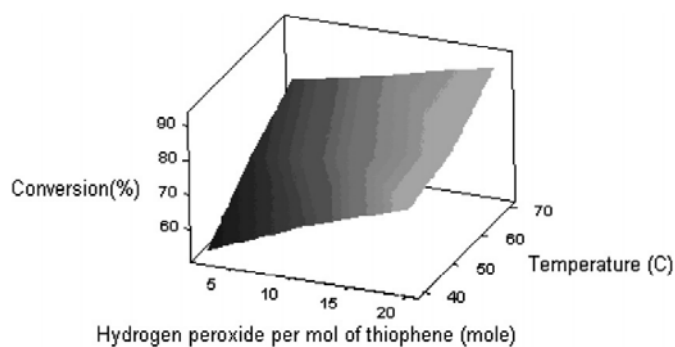
<sup>27</sup> Eduardo G. Vieira



شکل ۱-۱۶: تهیه نوعی پلیمر سایل سزکوویی اکسان قفسه ای با کمپلکس تنگستن [۴۲].

#### ۱-۶- روش طراحی آزمایش (DOE)

روش طراحی آزمایش<sup>۲۸</sup> یک شیوه ی جدید آماری است که به وسیله آن می توان متغیرهای مهم و کلیدی را که بر کیفیت محصول اثر می گذراند شناسایی کرد. با استفاده از این تکنیک می توان بر روی عوامل ورودی تغییراتی ایجاد کرد تا به بهترین کیفیت دست پیدا کرد. همچنین می توان سطوح متغیرهای آزمایش را برای دستیابی به بهترین سطح تعیین کرد. روشهای کلاسیک یا تجربی برای تعیین شرایط بهینه ی یک آزمایش علاوه بر وقت گیر بودن نیازمند صرف هزینه بوده و در نتیجه



شکل ۱-۱۷: برهمکنش دما با نسبت مولی آب اکسیژنه و مقدار مول تیوفن و تاثیر آن بر بازدهی واکنش [۴۹].

<sup>28</sup> Design Of Experiment (DOE)

استفاده از روشی که بتواند علاوه بر صرفه جویی در وقت و هزینه، نتیجه بهینه را گزارش دهد می تواند مطلوب باشد.

در طراحی آزمایش برخی از پارامترهای مهم و غیر مهم تعیین و سپس برهمکنش آنها بر هم و بر نتیجه آزمایش تعیین می گردد. طراحی آزمایش به روش باکس-بنکن<sup>۲۹</sup> با استفاده از روش رویه سطح پاسخ (RSM)<sup>۳۰</sup> یکی از چندین روش آماری برای استفاده به این منظور است. جاز<sup>۳۱</sup> و همکارانش با استفاده از این روش دسولفورده شدن تیوفن را با استفاده از کاتالیزگر مس-سدیم سیلیکات مورد بررسی قرار دادند [۴۹].

برهمکنش دما و نسبت مولی اکسند و تیوفن و تاثیر آنها بر بازده واکنش در شکل (۱-۱۷) نمایش داده شده است.

در پژوهشی دیگر مت کندر<sup>۳۲</sup> و همکارانش بعد از تعیین پارامترهای دما، فشار و زمان به عنوان پارامترهای تاثیر گذار در فرایند تهیه و تقویت فشردگی کتان، از روش طراحی آزمایش به سبک باکس-بنکن استفاده و در نهایت نقطه بهینه فرایند تهیه را تعیین کردند [۵۰].

همچنین بیگی<sup>۳۳</sup> و همکارانش در پژوهشی تاثیر فاکتورهای موثر در اندازه ذرات پلیمری عامل دار را از لحاظ تئوری تعیین کردند (شکل ۱-۱۸) [۵۱]. پارامترهای حلال، کاتالیزگر، دما و غلظت مواد اولیه به عنوان پارامترهای موثر در نظر گرفته شد که از این میان آمونیم هیدروکسید به عنوان کاتالیزگر این فرایند با کمترین مقدار فاکتور p<sup>۳۴</sup> به عنوان تاثیر گذارترین عامل در تهیه ی ذرات پلیمری با اندازه دلخواه تعیین گردید.

---

<sup>29</sup> Box-Behnken

<sup>30</sup> Response surface methodology

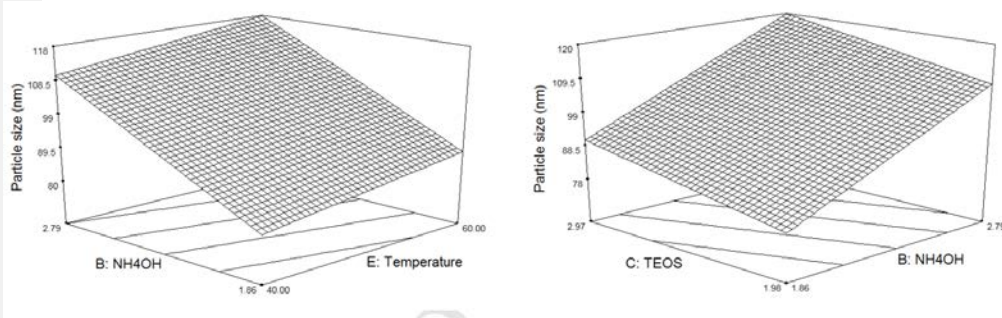
<sup>31</sup> N. Jose

<sup>30</sup> Mat Kandar

<sup>33</sup> H. Beygi

<sup>34</sup> P-Value





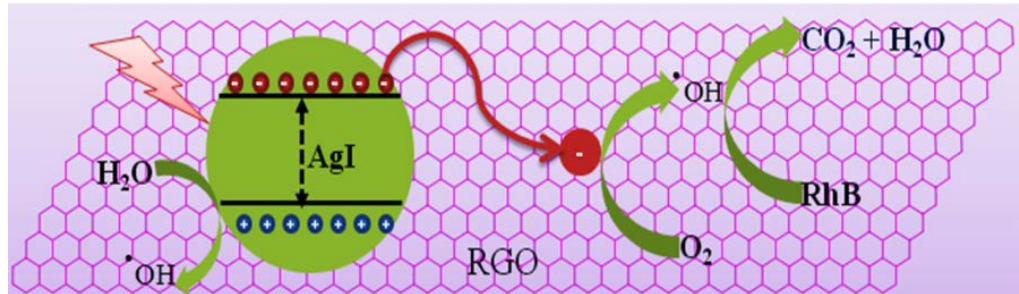
شکل ۱-۱۸: تاثیر عوامل غلظت آمونیاک، پیش ماده و دما در اندازه ذرات تهیه شده [۵۱].

استفاده از این روش برای بهینه سازی فرایند کاتالیزوری تاکنون گزارش نگردیده است، لذا قسمتی از پژوهش حاضر به بررسی واکنش بهینه سازی اپوکسایش سیکلواکتن به روش طراحی آزمایش پراخته شد تا در نهایت بتوان دو روش تئوری و تجربی را مقایسه نمود.

#### ۷-۱- حذف آلاینده های آلی

##### ۱-۷-۱- تخریب رنگ ها

در سالهای اخیر، مشکلات زیست محیطی از جمله آلودگی های رنگی آب به یک چالش بزرگ تبدیل شده است و استفاده از فوتوکاتالیزورها به عنوان یک تکنولوژی سبز برای بهره گیری از انرژی خورشیدی برای رفع این مشکل مطرح شده اند. از میان فوتوکاتالیزورهای مطرح  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  با توجه به قیمت پایین در کنار پایداری بالا مورد توجه هستند. این ترکیبات علیرغم استفاده رایج، با توجه به گاف انرژی بالایی که دارند از یک طرف بخش کمی از انرژی خورشیدی را جذب می کنند و از طرفی دیگر امکان جفت شدگی الکترون-حفره را کم کرده و در نتیجه عملکرد فوتوکاتالیزوری را تحت الشعاع قرار می دهد [۵۲]. استراتژی بکار گرفته شده در رفع این مشکل، استفاده از موادی است که با داشتن گاف انرژی پایین تر، بتوانند بخش بیشتری از انرژی خورشید را جذب کنند



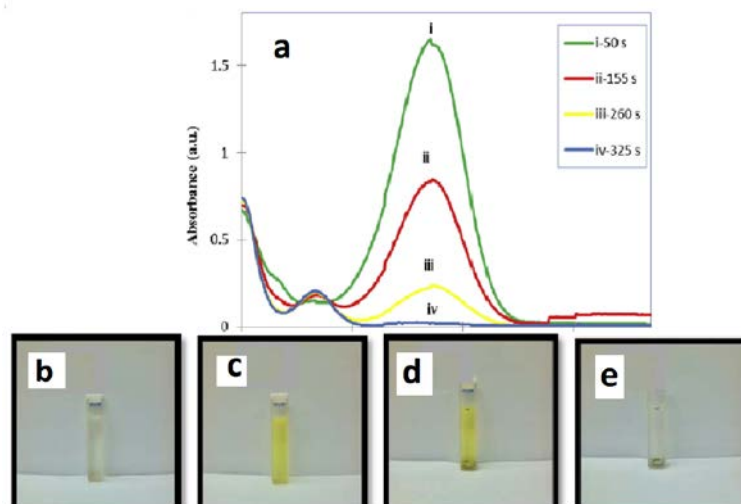
شکل ۱-۱۹: تثبیت نقره یدید بر روی گرافن اکساید و مسیر انتقال الکترون [۵۶].

و از اینرو به کاهش میزان جفت شدگی الکترون حفره کمک نمایند تا عملکرد فوتوکاتالیزوری بهبود یابد. هالید های نقره به عنوان مواد حساس به نور می توانند در این جایگاه قرار گیرند [۵۳-۵۵] و تثبیت آنها بر روی بسترهای مختلف می تواند در این راستا اثربخش باشد. به طور مثال ردی<sup>۳۵</sup> و همکارانش در پژوهشی نقره یدید را بر روی گرافن اکساید تثبیت و از آن برای تخریب رنگ رودامین بهره بردند (شکل ۱-۱۹) [۵۶].

پلی سایل سزکویی اکسان ها تاکنون به این منظور استفاده نشده اند. لذا بخشی از پژوهش حاضر به تثبیت نقره بر روی پلی سایل سزکویی اکسان و تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ رودامین B با تابش نور مرئی اختصاص یافت.

## ۱-۷-۲- کاهش ۴-نیتروفنل

کاهش ترکیب ۴-نیتروفنل به عنوان نوعی محصول آلوده کننده محیط زیست که در مواد حشره کش و رنگهای صنعتی یافت می شود، در مرحله بعدی اهمیت قرار دارد. البته کاربرد ۴-آمینوفنل به عنوان یک حدواسط مهم در تهیه ی برخی داروها، اهمیت این فرایند را دوچندان می کند [۵۷]. در این راستا پژوهش گران از این فرایند به منظور بررسی کاتالیزورهای ترکیبات تهیه شده خود بهره گرفتند. این کاتالیزورها حاوی نانوذراتی مثل نقره [۵۸]، مس و پالادیم [۵۹ و ۵۷] و حتی اکسیدهای فلزی [۶۰] به تنهایی و یا بستریایی که با این نانوذرات عامل دار شده اند مثل کربن [۶۱] و یا سیلیکا [۶۲] هستند. در این فرایند کاتالیزوری از کاهنده ی سدیم بوروهیدرید نیز استفاده می گردد و پس از تبدیل ۴-نیتروفنل به ۴-آمینوفنل که با تغییر رنگ محلول از زرد پررنگ به بیرنگ همراه است. نتایج بوسیله ی طیف سنجی مرئی - فرابنفش بررسی می گردد (شکل (۱-۲۰) [۶۳]. در پژوهش حاضر، نانوذرات نقره بر روی پلی سایل سزکویی اکسان تثبیت شده و به این منظور به کار گرفته شد.



شکل ۱-۲۰: کاهش بیشینه جذب ۴-نیتروفنل در زمانهای مختلف (a)، ۴-نیتروفنل قبل از اضافه کردن سدیم بوروهیدرید (b)، بعد از اضافه کردن سدیم بوروهیدرید (c)، محلول مورد نظر در زمانهای ۵ و ۱۲ دقیقه (d,e) [۶۳].

## ۸-۱ - خاصیت ضد میکروبی

امروزه ترکیبات فلزی ضد میکروبی کاربردهای فراوانی در صنعت، کشاورزی و پزشکی دارند، این ترکیبات شامل سطوح فلزی و نانو مواد می باشند. عواملی نظیر تنوع متابولیکی در میکروارگانیسم ها سبب شده تا تحقیقات جهت بررسی مکانیسم های شیمیایی و فیزیکی که ایجاد کننده سمیت فلزات در برابر باکتری ها و قارچها هستند، به ندرت انجام شوند؛ تنها در دهه ی اخیر اهمیت این مطالعات محسوس تر گشته و با توجه به افزایش انتشار ترکیبات فلزی در محیط زیست و همچنین تولید محصولات مصرفی اعم از لوازم آرایشی و بهداشتی که حاوی این مواد هستند، نظر محققان را به سمت بررسی هایی از این گونه جلب کرده است [۶۴]. بعد از بررسی های به عمل آمده در این زمینه سه نتیجه در مورد مکانیسم این فرایند مورد توجه قرار گرفت: (۱) اختلال در فعالیت آنزیم ، (۲) اختلال در عملکرد غشاء سلولی و (۳) تخریب DNA [۶۴]

عملکرد فلزات در سلول هدف به عنوان یک عامل ضد میکروبی به موارد متعددی تقسیم بندی می شود که در اینجا به اختصار به برخی از آنها پرداخته می شود:

### ❖ تولید گونه های فعال اکسیژن

نتایج حاصل از تحقیقاتی که در زمینه مکانیسم سمیت فلزات انجام شده نشان می دهد که دوزهای سمی از یون های فلزات معین مانند Cr(VI), As(III) و Te(IV) و بخصوص دو یون Fe(II) و Cu(II) سبب افزایش مقدار ROS<sup>۳۶</sup> درون سلولی می شود. این گونه های فعال اکسیژن سبب آسیب DNA و همچنین مهار فعالیت آنزیم های ضروری در رشد سلول می شوند [۶۵].

### ❖ ایجاد نقص پروتئینی و جلوگیری از فعالیت آنزیمی

---

<sup>36</sup> Reactive Oxygen Species

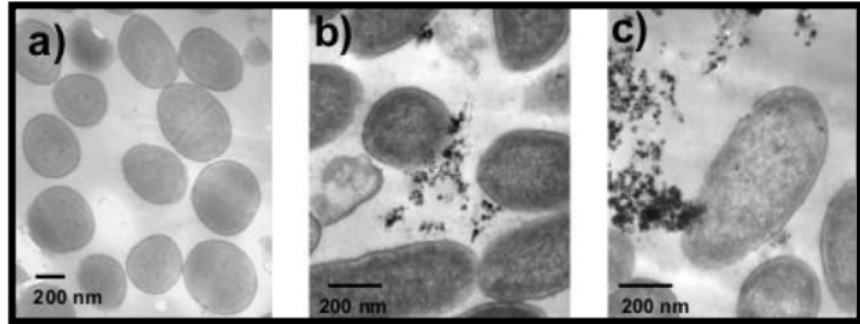
❖ یکی از آمینواسیدها در هر پروتئین نسبت به اکسیداسیون کاتالیز شده با فلز حساس می باشد. از جمله این آمینواسیدها آرژین بوده که می تواند تحت اکسیداسیون قرار گرفته و این اکسیداسیون زنجیره ی آمینواسیدی بوسیله ی فلزاتی نظیر Zn(II)، Mn(II) و Co(II) کاتالیز شده و در محیط طبیعی فرایند تخریب پروتئین آغاز شود [۶۶].

#### ❖ مختل کردن عملکرد غشاء

غشاء باکتری از پلیمرهایی تشکیل شده است که حاوی گروه های شیمیایی با الکتروننگاتیویته ی بالا هستند و به عنوان محل جذب کاتیون های فلزی فعالیت میکنند. به دلیل توانایی این گروه ها در کثوردینه شدن به فلزات، این فرضیه وجود دارد که غشاء باکتری یکی از مکان هایی است که فلزات سمیت و خصوصیت باکتری کشی خود را در آنجا بروز می دهند. فلزاتی نظیر نقره و آلومینیوم در دوز سمی نتایج قابل قبولی در مورد آسیب رساندن به غشاء سلول داشته و این عملکرد در کنار مختل کردن فعالیت زنجیره انتقال الکترونی می تواند زمینه ساز پژوهشهای بیشتر در مورد عملکرد ضد میکروبی این فلزات باشد [۶۷].

در این راستا نقره فلزی و ترکیباتش در چندین دهه به عنوان یک عامل ضد میکروبی بررسی شده است. مورنز و همکاران<sup>۳۷</sup> احتمال نابودی باکتری گرم منفی را توسط نانو ذرات نقره گزارش کردند. در این مطالعات آن ها سه نوع مکانیزم نابودی را پیشنهاد کردند. مکانیزم اول، اتصال ذرات نقره به غشاء سلولی است که نفوذ پذیری دیواره سلولی، تنفس و عملکرد به موقع دیواره سلولی را تخریب می کند. مکانیزم دوم، ذرات نقره از طریق دیواره سلولی نفوذ پیدا می کند و به DNA باکتری آسیب می رساند. مکانیزم سوم، یون های نقره منتشر شده توسط نانو ذرات نقره با گروه تیول پروتئین بر هم کنش بر قرار می کنند و پروتئین باکتری غیر فعال می شود (شکل ۱-۲۱) [۶۸].

<sup>37</sup>Morones

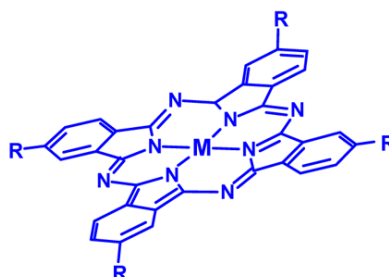


شکل ۱-۲۱: تصاویر TEM نمونه *P. aeruginosa* در بزرگ‌نمایی‌های مختلف (a) نمونه شاهد بدون نانوذره نقره؛ و (b)

(c) نمونه‌هایی که با نانوذرات نقره تیمار گردیدند. نانوذرات نقره را می‌توان در داخل باکتری و آسپیری که به دیواره سلولی وارد می‌سازند را در مقایسه با نمونه شاهد مشاهده کرد [۶۸].

#### ۹-۱ - اکسایش بنزیل الکل با فتالوسیانین

فتالوسیانین‌ها شکل (۱-۲۲)، ترکیباتی پایدار از دیدگاه شیمیایی و حرارتی با ساختارهای متقارن و دارای الکترون‌های  $\pi$  مزدوج هستند. این دسته از ترکیبات با توجه به نوع کاتیون مرکزی، کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های گوناگون همچون نیمه‌هادی‌ها، ابزارهای نوری غیرخطی جهت ذخیره داده‌ها، حساس‌کننده‌های نوری و بلورمایع‌ها دارند. همچنین این ترکیبات به سبب شباهت ساختاری بسیاری که به پورفیرین‌ها دارند، می‌توانند به عنوان شبیه‌ساز فرآیندهای بیولوژیکی نیز بکار گرفته شوند. افزون بر آن‌ها، فتالوسیانین‌ها به سبب توانایی تغییر عدد اکسایش کاتیون مرکزی، می‌توانند کاتالیزگرهای کارآمدی در بسیاری از واکنش‌ها، همچون اکسایش تیول‌ها، آلکان‌ها، الکل‌ها و آلکن‌ها باشند [۶۹].

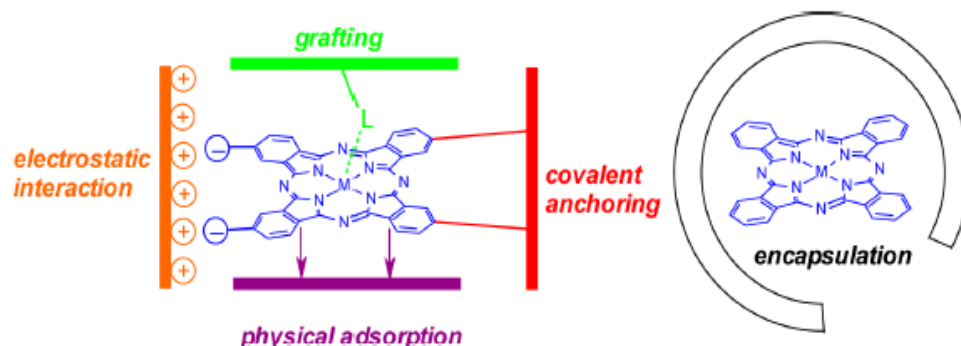


شکل ۱-۲۲: کمپلکس فتالوسیانین با کاتیون مرکزی M.

اما بزرگترین چالش پیش روی برای بکارگیری آن‌ها در محلول‌های آبی، تشکیل دimer با پل اکسو می باشد. این پدیده، انگیزه اصلی پژوهش‌های بسیاری شده است که تلاش دارند فتالوسیانین‌ها را بر روی بسترهای جامد همچون پلیمرهای آلی یا اکسیدهای فلزی، نشانده یا تثبیت نمایند. بدین ترتیب، افزون بر دستیابی به این هدف، مساحت سطح کاتالیزگر فتالوسیانین نیز، افزایش یافته و جداسازی آن از محیط واکنش ساده تر می گردد [۶۹].

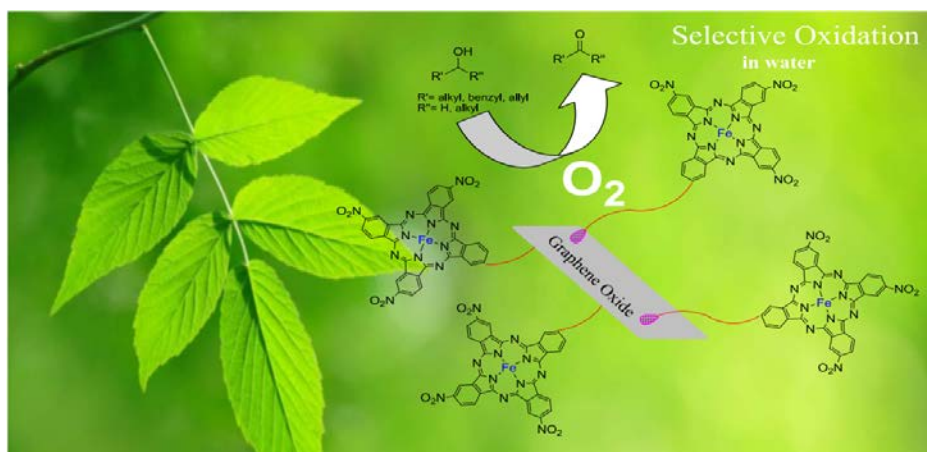
استراتژی‌های متفاوتی برای این منظور طراحی شده است که از آن جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد شکل (۱-۲۳):

- ❖ جذب فیزیکی
- ❖ کپسوله شدن آن در بسترهای حفره دار
- ❖ برهمکنش الکترواستاتیک با سطح
- ❖ پیوند از طریق فلز مرکزی
- ❖ پیوند کووالانسی از طریق گروه‌های عاملی بر روی حلقه پیرولی با سطح بستر



شکل ۱-۲۳: انواع تثبیت کمپلکس فتالوسیانین

بدین سبب پژوهش‌های متعددی در این راستا انجام گرفته است، از جمله مهندسی و همکارانش بعد از تهیه ی گرافن اکساید از آن بعنوان بستری برای کمپلکس آهن فتالوسیانین استفاده و در نهایت از آن به منظور اکسایش هوازی بنزیل الکل بهره گرفتند [۷۰].



شکل ۱-۲۴: تثبیت کمپلکس فتالوسیانین بر روی گرافن اکساید [۷۰].



کپسوله کردن تترا سولفو فتالوسیانین توسط سوروکین<sup>۳۸</sup> و همکارانش در ماتریکس سل-ژل بدست آمده از پیش ماده های متعدد سیلانی از جمله متیل تری متوکسی سیلان و تترا متوکسی سیلان و استفاده از آن به عنوان کاتالیزگر در واکنش اکسایش ۲-متیل نفتالن مورد دیگری از پژوهش های انجام گرفته است. در این پژوهش هیبرید تهیه شده با پیش ماده ترکیبی متیل تری متوکسی سیلان/ تترا متوکسی سیلان مساحت سطح بیشتری داشته و کاتالیزگر مناسبتری می باشد. [۷۱].

## ۱-۱- هدف در پژوهش حاضر

در پژوهش حاضر بسترهای پلی سایل-سزکویی-اکسان با گروههای فعال مختلف به روش سل-ژل تهیه و با توجه به نوع گروه فعال قرار گرفته بر روی بستر از عامل دار کردن کووالانسی یا الکترواستاتیک بهره گرفته شد.

در ادامه با توجه به نوع گروه عاملی قرار داده شده، بستر فلزدار گردید و ویژگی کاتالیزوری آن در واکنشهای اپوکسایش آلکن ها، اکسایش بنزیل الکل، تخریب رنگ رودامین B یا کاهش ۴- نیتروفلن مورد بررسی قرار گرفت و بهینه سازی شد. افزون بر آن فعالیت ضد قارچی برخی از آنها نیز بر روی دو قارچ فوزاریم اکسیسپرم و ماکروفومینا بررسی گردید.

# فصل دوم

---

## تجربہ

## ۲- تجربی

### ۲-۱- مواد و معرف های به کار گرفته شده

تری متوکسی سایلبل پروپیل کلرید، تری اتوکسی سایلبل پروپیل آمین،<sup>۳</sup> - مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان، متانول، پوتیتو دکستروز آگار<sup>۳۹</sup> (PDA)، نقره نترات ( $\text{AgNO}_3$ )، سدیم بور هیدرید ( $\text{NaBH}_4$ )، پارا آمونیوم مولیبدات ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6$ )، نیتریک اسید ( $\text{HNO}_3$ )، ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکساید (TBHP, 70%)، سیکلو اکتن ( $\text{C}_8\text{H}_{14}$ )،  $\alpha$ - متیل استایرن ( $\text{C}_9\text{H}_{10}$ )، ۱- اکتن ( $\text{C}_8\text{H}_{16}$ )،  $\alpha$ -پینن ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ )، سیکلو هگزن ( $\text{C}_6\text{H}_{10}$ )، ۱- هگزن ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )، بنزیل الکل ( $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ )، استونیتریل ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )، تترا کلرید کربن ( $\text{CCl}_4$ )، کلروفرم ( $\text{CHCl}_3$ )، دی کلرو متان ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )، تولوئن ( $\text{C}_7\text{H}_8$ )، او ۲ دی کلرو اتان ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ )، اسید کلریدریک ( $\text{HCl}$ )، ۴- نیترو فتالیک انیدرید ( $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_5$ )، آمونیوم کلرید ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ )، مس سولفات ( $\text{CuSO}_4$ )، اوره ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ) و ۴- نیترو فنل ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ ) و سایر مواد از شرکت مرک تهیه شدند. قارچ ها از کلکسیون دانشگاه صنعتی شاهرود تهیه گردید.

### ۲-۲- دستگاه های به کار گرفته شده

#### ۲-۲-۱- دستگاه طیف سنج فرو سرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

تمامی طیف های IR، بوسیله ی دستگاه FT-IR، Rayleigh WQF- 544 ساخت کشور چین و با قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شد.

#### ۲-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی مورفولوژی و تعیین اندازه ذرات ترکیبات سنتز شده، از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی Vega II-XMU ساخت کشور چین به کار گرفته شد.

<sup>39</sup> Potato Dextrose Agar

### ۲-۲-۳- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های پودری به وسیله ی دستگاه Bruker D8 با لامپ مس ساخت کشور آلمان ثبت شد.

### ۲-۲-۴- دستگاه ICP

درصد فلز مولیبدن، نقره و مس با دستگاه ICP ساخت شرکت Integralxl از کشور آلمان انجام شد.

### ۲-۲-۵- دستگاه آنالیز عنصری CHN

آنالیز عنصری به وسیله دستگاه 2 Perkin Elmer 2400 series ساخت آمریکا انجام گرفت.

### ۲-۲-۶- دستگاه رزونانس مغناطیس هسته با پروب جامد (MAS-NMR)

ماهیت سیلیسیم های برخی از بسترهای پلیمری از نظر محیط کوئوردیناسیون به وسیله دستگاه Bruker AVANCE 500 MHz ساخت آلمان تعیین شد.

### ۲-۲-۷- دستگاه طیف سنجی فوتو الکترون (XPS)

سطوح برخی از کاتالیست های تهیه شده از نقطه نظر آنالیز عنصری، ترکیب شیمیایی و حالت پیوندی به وسیله دستگاه طیف سنج فوتو الکترون (ESCA-4444 (VG microtech) مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۲-۸- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

با استفاده از روش کروماتوگرافی گازی، شناسایی محصولات واکنش های اپوکسایش و اکسایش (با مقایسه زمان بازداری) و همچنین تعیین بازده واکنش ها (با مقایسه مساحت زیر پیک ها) صورت پذیرفت. بدین منظور از دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکروپارس، با آشکار ساز یونش شعله ای و ستون DC-200 Silicon، ساخت شرکت طیف گستر ایران استفاده گردید. مشخصات این دستگاه در جدول (۱-۱) آورده شده است



شستشو داده شد. سپس به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس در آون خشک گردید.

جزئیات تهیه بسترها در جدول (۲-۲) آورده شده است

جدول ۲-۲: ترکیب درصد پلیمرهای تهیه شده

پلیمر	نسبت مولی (مونومر)		
	PCMSQ-1	CPTES(3)	MTMS(7)
PCMSQ-2	CPTES(4)	MTMS(6)	
PCMSQ-3	CPTES(5)	MTMS(5)	
PMMSQ-1	MPTMS(5)	MTMS(5)	
PMMSQ-2	MPTMS(6)	MTMS(4)	
PMMSQ-3	MPTMS(7)	MTMS(3)	
PAMMSQ	MPTMS(4)	APTES(3)	MTMS(3)
PAMPSQ	MPTMS(5)	APTES(5)	
PAMSQ[۴۰]	APTES(4)	MTMS(6)	

مراکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان: MPTMS & ۳-کلرو پروپیل تری اتوکسی سیلان: CPTES

۳-کلرو پروپیل تری اتوکسی سیلان: MTMS & ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان: APTES

#### ۴-۲ - تهیه کاتالیزورهای حاوی فلز مولیبدن بر پایه بستر پلیمری PCMSQ

به دلیل بدست آوردن بازدهی بیشتر پلیمر با نسبت مونومر کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان

(CPTES) به متیل تری متوکسی سیلان (MTMS) ۴ به ۶، این پلیمر به منظور عامل دار کردن

انتخاب گردید. در این راستا تعدادی از اتمهای کلر این پلیمر با ۴ نوع آمین جابه جا گردید. بدین ترتیب که ۱ گرم از پلیمر PCMSQ-2 با ۵ میلی مول از آمینهای اتیلن دی آمین (۰/۳۴ ml)، دی اتیلن تری آمین (۰/۵۴ ml) یا ارتو فنیلن دی آمین (۰/۵۴ g) در ۲۰ میلی لیتر تولوئن خشک یا ایمیدازول تیون (۰/۵۱ g) در ۲۰ میلی لیتر اتانول خشک در حضور باز تری اتیل آمین  $N(Et)_3$  به مدت ۴۸ ساعت رفلکس گردید. بعد از سرد شدن مخلوط و جداسازی محصول، پلیمر آمین دار شده، با تولوئن شستشو داده شد. سپس پلیمرهای-imt-PCMSQ-2, en-PCMSQ-2, dien-PCMSQ-2 و opda-PCMSQ-2 در دمای  $70^{\circ}C$  به مدت ۱۰ ساعت خشک گردیدند. هر چهار پلیمر آمین دار شده به عنوان بستری برای تثبیت فلز مولیبدن بکار گرفته شدند. بدین منظور کمپلکس بیس استیل استونانو دی اکسو مولیبدن  $(MoO_2(acac)_2)$  (۰/۲۷۶ g) در ۱۰ میلی لیتر متانول حل شده و سپس ۰/۲ گرم از هر پلیمر آمین دار به آن اضافه و مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت رفلکس گردید. مخلوط واکنش بعد از سرد شدن، صاف شده و محصول به دست آمده با متانول داغ شستشو داده شد. سپس کاتالیزورهای Mo-imt-PCMSQ-2 و Mo-opda-PCMSQ-2, Mo-en-PCMSQ-2, Mo-dien-PCMSQ-2 در  $100^{\circ}C$  خشک گردیدند.

## ۲-۵- بررسی فعالیت کاتالیزوری بسترهای حاوی فلز مولیبدن در اپوکسایش برخی آلکن

ها

واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با بررسی عوامل موثر بر این فرایند از جمله نوع حلال، مقدار اکسنده و کاتالیزگر انجام و میزان پیشرفت واکنش ها با دستگاه گاز کروماتوگرافی اندازه گیری شد.

به منظور بررسی اثر حلال، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در ۶ بالن ۱۰ میلی لیتری که هر کدام حاوی ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQ-2 ، ۶۵ میکرولیتر (۰/۵ میلی مول)



سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر (۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکساید (TBHP) و ۱/۵ میلی لیتر از حلال های مختلف انجام شد. حلال های مورد بررسی ۱ و ۲- دی کلرو اتان، استون نیتریل، تتراکلرید کربن، کلروفرم و متانول بودند. کلیه ی واکنش ها در فشار جو و دمای مربوط به نقطه جوش هر حلال، برای مدت ۱۵ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفتند.

جهت بررسی اثر نوع اکسنده، در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQ-2 و ۱/۵ میلی لیتر حلال ۱ و ۲- دی کلرو اتان با هم مخلوط شدند. سپس به هریک از بالن ها ۱ میلی مول از اکسنده های هیدروژن پراکساید (۰/۰۷۵ میلی لیتر)، اوره-هیدروژن پراکساید (۰/۱۳ گرم)، سدیم پریدات (۰/۲۳۸ گرم) یا ترشیو بوتیل هیدروژن پراکساید (۰/۴ میلی لیتر) اضافه گردید. تمامی واکنش ها به مدت ۱۵ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری دیگر مقادیر ذکر شده از واکنشگرها این بار با حلال استون نیتریل مورد بررسی قرار گرفت.

به منظور تعیین مدت زمان واکنش، ۵ آزمایش به شرح زیر انجام شد. در ۵ بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQ-2، ۱/۵ میلی لیتر حلال ۱ و ۲- دی کلرو اتان و ۱ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکساید افزوده گردید. با در نظر گرفتن مدت زمان های مورد بررسی (۵، ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه) بالن ها نشانه گذاری و در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. پس از گذشت زمانهای مشخص شده، با جدا کردن بالن مربوطه از دستگاه رفلاکس به واکنش پایان داده و فاز مایع آن جهت انجام آنالیز کروماتوگرافی جدا گردید. با توجه به نتایج حاصله، واکنش پس از گذشت ۱۵ دقیقه کامل می شود.

جهت تعیین مقدار بهینه کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQ-2، مقادیر ۰، ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم از آن طی انجام ۵ واکنش موازی مورد بررسی قرار گرفت. هریک از واکنش ها در یک بالن ۱۰ میلی لیتری با مقدار ۱ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکساید، ۱/۵ میلی لیتر حلال

۲۰۱-دی کلرو اتان و ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن به مدت ۱۵ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت.

همچنین به منظور تعیین مقدار بهینه اکسنده، مقادیر ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید مورد بررسی قرار گرفتند. برای این منظور ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۱/۵ میلی لیتر حلال ۲۰۱-دی کلرو اتان و ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQ-2 به ۴ بالن حاوی مقادیر ذکر شده از اکسنده TBHP منتقل شد. سپس جهت انجام واکنش، محتویات بالن ها برای مدت ۱۵ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. نتایج حاکی از آن است که با مقدار ۰/۴ میلی لیتر (۱ میلی مول) اکسنده TBHP واکنش با بیشترین بازده انجام شدو در نتیجه این مقدار به عنوان مقدار بهینه اکسنده تعیین شد.

در ادامه امکان بازیابی کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQ-2 در شرایط بهینه ارزیابی شد. بدین صورت که در یک بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQ-2، ۰/۴ میلی لیتر (۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱/۵ میلی لیتر حلال ۲۰۱ دی کلرو اتان ریخته و به مدت ۱۵ دقیقه تحت رفلاکس قرار گرفت. پس از اتمام واکنش، جهت انجام عمل بازیابی، کاتالیزگر از فاز مایع جدا شده و با حلال واکنش شستشو داده شد. کاتالیزگر بازیابی شده مجدد در واکنش مشابه مورد استفاده قرار گرفت. این عمل ۵ مرتبه، با شرایط یکسان تکرار شد.

جهت بررسی واکنش اپوکسایش سایر آلکن ها، در ۶ عدد بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری ۰/۵ میلی مول از هریک از آلکن های ۱- اکتن (۷۵ میکرولیتر)، ۱-هگزن (۶۴ میکرولیتر)، سیکلو هگزن (۵۰ میکرولیتر)،  $\alpha$ -پینن (۷۵ میکرولیتر)، استایرن (۵۷ میکرولیتر) یا  $\alpha$ -متیل استایرن (۶۵ میکرولیتر) به همراه ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQ-2، ۰/۴ میلی لیتر ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱/۵ میلی لیتر حلال ۲۰۱-دی کلرو اتان ریخته شد. مخلوط واکنش ها در دمای ۸۴

درجه سلسیوس در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. مدت زمان واکنش برای استایرن، ۱-اکتن و ۱-هگزن ۱۲۰ دقیقه،  $\alpha$ -پینن ۹۰ دقیقه،  $\alpha$ -متیل استایرن ۶۰ دقیقه، سیکلواکتن و سیکلوهگزن ۳۰ دقیقه در نظر گرفته شد.

## ۲-۶- بهینه سازی فرایند اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQ-2 با استفاده از طراحی آزمایش (DOE)<sup>۴۰</sup>

با توجه به نتایج بهینه سازی تجربی ارائه شده در بخش ۲-۵ مشخص شد که از بین فاکتورهای بررسی شده، سه فاکتور مقدار اکسنده، مقدار کاتالیست و همچنین زمان واکنش می تواند تاثیر بیشتری در بازدهی فرایند اپوکسایش داشته باشد. لذا، به دلیل کم کردن میزان واکنشهای طراحی شده بوسیله ی نرم افزار و همچنین رسیدن به نقطه مطلوب، این سه فاکتور مهم به عنوان متغیر در نرم افزار طراحی آزمایش در نظر گرفته شد و مقدار سیکلواکتن، حلال، دمای واکنش و نوع اکسنده تغییر داده نشد.

طرح آزمایشی باکس-بنکن<sup>۴۱</sup> برای یافتن شرایط بهینه واقعی به کار برده شد. هر یک از سه فاکتور مورد مطالعه در دو سطح بالا و پایین مورد آزمون قرار گرفته و بازدهی فرایند اپوکسایش به عنوان پاسخ آزمایش ها در نظر گرفته شد. سطوح فاکتور ها با استفاده از نتایج آزمایش های تجربی تعیین شدند.

طبق روند طراحی شده، به بالن ها مقدار مشخص کاتالیست Mo-dien-PCMSQ-2 و اکسنده ی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) اضافه و طبق زمان طراحی شده تحت رفلاکس قرار گرفت. در آخر بازدهی واکنش اپوکسایش بوسیله دستگاه گاز کروماتوگرافی اندازه گیری شد.

<sup>44</sup> Design of experiment

<sup>45</sup> Box-Benken

## ۲-۷- تهیه ی کاتالیزور (PCMSQ-NH<sub>2</sub>-CuPC)

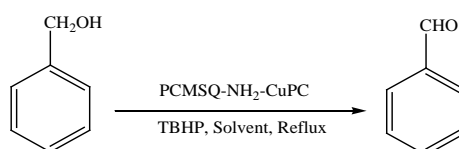
تهیه ی کاتالیزور PCMSQ-NH<sub>2</sub>-CuPC در طی دو مرحله انجام گرفت. آمینو مس فتالوسیانین بر اساس شیوه ی گزارش شده در مقاله [۷۲] تهیه شد. به این منظور، ۴- نیترو فتالیک انیدرید ( ۳/۷g)، پارا آمونیوم مولیبدات (g/۰۰۵)، آمونیوم کلرید (g/۰۰۴۵)، مس سولفات (g/۱/۲) و اوره (g/۵) به همراه هم ساییده شده و سپس در دمای ۱۸۵ درجه سانتیگراد قرار گرفت. در ادامه، مخلوط بدست آمده با سدیم هیدروکسید و اسید کلریدریک شستشو داده شد تا ترکیب تترا نیترو مس فتالوسیانین بدست آید. سپس گروه های نیترو در کمپلکس بدست آمده با سدیم سولفید در دمای ۵۰ درجه سلسیوس کاهش داده شد و تترا آمینو مس فتالوسیانین (NH<sub>2</sub>-CuPC) تهیه گردید.

در مرحله ی بعد، ۰/۲۵ گرم مس تترا آمینو فتالوسیانین در ۵ میلی لیتر حلال دی متیل سولفوکسید حل گردید. سپس محلول سبز رنگ حاصل به بالن محتوی ۰/۱۶ گرم بستر پلیمری PCMSQ-2 در دی متیل سولفوکسید اضافه شد. در ابتدا و در ادامه هر ۶ ساعت یکبار، ۰/۵ میلی لیتر تری اتیل آمین به مخلوط واکنش اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس بهم زده شد. سپس مخلوط واکنش سانتریفوژ و با دی متیل سولفوکسید و استون شستشو داده شد.

## ۲-۸- بررسی فعالیت کاتالیزوری PCMSQs-NH<sub>2</sub>-CuPC اکسایش بنزیل الکل

کارایی کاتالیزگر PCMSQs-NH<sub>2</sub>-CuPC به دلیل دارا بودن کمپلکس مس فتالوسیانین بر روی آن در اکسایش بنزیل الکل بررسی گردید (شکل ۱-۲۵). در این آزمایش ۵ میلی مول بنزیل الکل و ۱ میلی لیتر حلال به یک بالن ته گرد اضافه شد. به مخلوط حاصل ۱۰ میلی مول اکسنده اضافه

و در دمای معین به مدت مشخص رفلاکس گردید. سپس مخلوط واکنش سانتریفوژ شد و بازده فرآورده واکنش بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی تعیین گردید.



شکل ۱-۲۵: بررسی کارایی کاتالیزگر PCMSQ-NH<sub>2</sub>-CuPC در اکسایش بنزیل الکل.

به منظور بررسی اثر نوع حلال واکنش اکسایش بنزیل الکل در ۳ بالن ۱۰ میلی لیتری که هر کدام حاوی ۴۰ میلی گرم PCMSQs-NH<sub>2</sub>-CuPC، ۵۰ میکرولیتر (۰/۵ میلی مول) بنزیل الکل، ۰/۱۳ میلی لیتر (۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکساید (TBHP) ۷۰٪ و ۱/۵ میلی لیتر از حلال های مختلف انجام شد. حلال های مورد بررسی ۱ و ۲- دی کلرو اتان، استونیتریل و متانول بودند. کلیه ی واکنش ها در دمای جوش هر حلال، برای مدت ۴ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفتند.

برای تعیین اکسنده مناسب این فرآیند، آب اکسیژنه، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و هوا با فشار یک اتمسفر بررسی گردید.

همچنین به منظور تعیین مدت زمان واکنش، ۴ آزمایش به شرح زیر انجام شد. در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول بنزیل الکل، ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر PCMSQs-NH<sub>2</sub>-CuPC، ۱/۵ میلی لیتر حلال استونیتریل و ۱ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید ۷۰٪ افزوده گردید و به مدت ۳، ۴، ۵ و ۶ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفتند.

در گام بعدی جهت تعیین مقدار بهینه کاتالیزگر PCMSQs-NH<sub>2</sub>-CuPC، مقادیر ۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم از آن طی انجام ۴ واکنش موازی مورد بررسی قرار گرفت. هر یک از واکنش ها در

یک بالن ۱۰ میلی لیتری با مقدار ۱ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید ۰.۷۰٪، ۱/۵ میلی لیتر حلال استونیتریل و ۰/۵ میلی مول بنزیل الکل به مدت ۴ ساعت در شرایط رفلکس انجام گرفت.

به منظور تعیین مقدار بهینه اکسنده، مقادیر ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید ۰.۷۰٪ مورد بررسی قرار گرفتند. برای این منظور واکنش در ۳ بالن ۱۰ میلی لیتری حاوی ۰/۵ میلی مول سیکلو کتن، ۱/۵ میلی لیتر حلال استونیتریل و ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر PCMSQs-NH<sub>2</sub>-CuPC به همراه مقادیر ذکر شده از اکسنده TBHP ۰.۷۰٪ انجام شد و محتویات بالن ها برای ۴ ساعت در شرایط رفلکس قرار گرفتند.

## ۹-۲- تهیه ی فوتوکاتالیزور AgI-PMMSQ

پلیمر PMMSQs با نسبت مولی ۷ به ۳ از مونومر ۳- مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان (MPTMS) و متیل تری متوکسی سیلان (MTMS) به دلیل بازدهی بیشتر به عنوان بستری برای تثبیت نقره یدید انتخاب گردید. بدین منظور، یک سوسپانسیون از این پلیمر (۱g) در آب دیونیزه تهیه گردید. سپس ۵ میلی مول AgNO<sub>3</sub> (۰/۳۴ g) به سوسپانسیون پلیمر اضافه و به مدت ۳ ساعت هم زده شد. در مرحله ی بعد مخلوط واکنش سانتریفوژ و ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه به پلیمر مورد نظر اضافه گردید. سپس ۱۲ میلی لیتر محلول ۰/۴ مولار از پتاسیم یدید (KI) در طول مدت یک ساعت قطره قطره اضافه گردید. در نهایت بعد از طی مدت ۱۶ ساعت هم خوردن، پلیمر AgI-PMMSQ از مخلوط واکنش جدا و با آب دیونیزه شستشو داده شد و در دمای ۸۰°C خشک گردید.

## ۲-۱۰- بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری AgI-PMMSQ تخریب رنگ رودامین B

پلیمر AgI-PMMSQs برای تخریب رنگ رودامین B مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، کاهش جذب رنگ رودامین با استفاده از اسپکتروسکوپی UV-VIS در ناحیه ی ۵۵۴ نانومتر اندازه گیری و به عنوان عامل فعالیت کاتالیست AgI-PMMSQ منظور گردید. در این راستا، ۵۰ میلی گرم از کاتالیست AgI-PMMSQ به ۵۰ میلی لیتر از محلول رنگ رودامین B با غلظت ۵ ppm اضافه و مخلوط برای رسیدن به تعادل جذب و واجذب در تاریکی به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. سپس تحت تابش لامپ LED، هر ۳۰ دقیقه ۲ میلی لیتر از مخلوط واکنش برداشته شد و بعد از سانتریفوژ، جذب رنگ رودامین در ناحیه ۵۵۴ نانومتر اندازه گیری و کاهش جذب آن ثبت گردید. به منظور بررسی دقیق تر و امکان مقایسه ی منطقی تر، آزمایش کنترل برای مخلوط فیزیکی پلیمر و نقره پدید (AgI) نیز انجام و نتایج آن ثبت گردید.

تعیین گونه های فعال و در نتیجه تعیین مکانیسم عملکرد فوتوکاتالیستی، از طریق استفاده از ترکیبات به دام انداز<sup>۴۲</sup> در این فرایند مورد بررسی قرار گرفت. به این ترتیب که ترکیبات ایزوپروپانول، سدیم هیدروژن کربنات، بنزوکوئینون همگی با غلظت ۱ میلی مولار و همچنین فشار گاز نیتروژن در فرایند های مجزا به مخلوط مورد سنجش اضافه و نتیجه ی کاهش جذب رنگ رودامین B در طول موج ۵۵۴ نانومتر اندازه گیری و ثبت گردید.

از آنجا که ماندگاری خصلت کاتالیزگری پس از بازیابی از جمله پارامترهای مهم در ارزیابی کیفیت و کارایی کاتالیزگر است، قابلیت AgI-PMMSQs پس از ۳ مرحله بازیابی ارزیابی شد. شرایط واکنش بدین صورت بود که مقدار ۵۰ میلی گرم از کاتالیست AgI-PMMSQs به ۵۰ میلی لیتر از محلول رنگ رودامین B با غلظت ۵ ppm اضافه گردید. پس از اتمام واکنش، جهت انجام عمل بازیابی،

<sup>42</sup> Scavenger

کاتالیزگر از محلول جدا شده و با آب دیونیزه شستشو داده شد. کاتالیزگر بازیابی شده مجدد در واکنش مشابه مورد استفاده قرار گرفت. این عمل ۳ مرتبه، با شرایط یکسان تکرار شد.

## ۲-۱۱- تهیه ی کاتالیزورهای (NS) Ag@PAMPSQs, (NSM) Ag@PAMMSQs

### Ag@PAMMSQs (NSM) و Ag@PMPMSQs (SM)

به منظور مقایسه ی دقیق تر، سنتز همه ی پلیمرهای نقره دار در مقادیر مشابه انجام گرفت. بدین ترتیب که مقدار ۰/۲۵ گرم از پلیمرهای تهیه شده به یک بالن ۲۵ میلی لیتری منتقل شد و به آن ۱۰ میلی لیتر آب دیونیزه و ۱۰ میلی لیتر محلول ۰/۲۷ مولار (۲/۷ میلی مول) نقره نیترات ( $AgNO_3$ ) افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت ۴ ساعت در دمای محیط به طور مداوم هم زده شد. رسوب بدست آمده جداسازی و به بالنی حاوی ۱۰ میلی لیتر آب مقطر منتقل گردید. سپس ۱۰ میلی لیتر از محلول تازه تهیه شده سدیم بورهیدرید (۶۰ میلی مولار) به صورت قطره قطره به محتویات بالن در حال هم خوردن اضافه و مخلوط به مدت ۵ ساعت در دمای محیط هم زده شد. در نهایت محصول های پلیمری نقره دار جداسازی و به مدت ۲ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک گردید.

## ۲-۱۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری پلیمرهای حاوی نقره در کاهش ۴- نیتروفنل (4-NP)

کاتالیزگرهای (NSM) Ag@NS, (NSM) Ag@NSM, (NM) Ag@NM و (SM) Ag@SM تهیه شده در بخش (۲-۱۱) به واسطه وجود نقره در کاهش ۴-نیتروفنل (4-NP) به ۴-آمینو فنل (4-AP) مورد بررسی قرار گرفتند.



بدین منظور، ۲۵ میلی لیتر محلول (۱۲ میلی مولار) از ۴-نیتروفنل با محلول تازه تهیه شده سدیم بورهیدرید (۱۰ میلی لیتر، ۶۰ میلی مولار) در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری تحت هم زدن قرار گرفتند. سپس مقادیر ۵، ۷ و ۱۰ میلی گرم از هر کدام از بسترهای پلیمری نقره دار اضافه گردید. کاهش جذب رنگ زرد تیره مخلوط به سمت بی رنگ شدن با استفاده از دستگاه اسپکتروسکوپی UV-VIS هر ۲ دقیقه، اندازه گیری شد. همچنین به منظور تعیین اثر بخشی کاتالیزگرهای مذبور، در یک آزمایش مجزا این فرایند بدون کاتالیزگر انجام گرفت.

### ۲-۱۳- بررسی خاصیت ضد قارچی پلیمرهای حاوی نقره

محیط کشت قارچ ها در این پژوهش پوتیتو دکستروز آگار (PDA)<sup>۴۳</sup> است که محلول آبی با غلظت ۳۹ g/L از آن تهیه گردید.

در پژوهش حاضر ۴ غلظت مختلف از پلیمرهای نقره دار شامل (۰، ۰/۵، ۱ و ۲ mg/ml)، در برابر قارچ ماکروفومینا و (۰، ۱، ۳ و ۹ mg/ml) در برابر قارچ فوزاریوم اگریسپوروم با تعداد دفعات تکرار ۳ برای هر غلظت مورد بررسی قرار گرفت. برای این کار، ۴ ارلن مجزا حاوی ۹۰ میلی لیتر محیط کشت تهیه شد، که هر کدام از آنها مقادیر مورد نیاز از پلیمر ها، با توجه به غلظت های گفته شده، افزوده گردید. سپس ارلن ها به مدت ۲۰ دقیقه جهت استریل شدن درون دستگاه اتوکلاو<sup>۴۴</sup> در دمای ۱۲۱°C و فشار ۱ بار قرار گرفتند. سپس در هر پتری دیش<sup>۴۵</sup> مقدار ۱۵ میلی لیتر از محیط کشت های آماده شده ریخته شد. جهت جلوگیری از آلوده شدن محیط کشت، عمل انتقال آن از ارلن ها به درون پتری دیش ها در کنار شعله و زیر هود استریل انجام پذیرفت. پس از آماده سازی پتری دیش های حاوی محیط کشت، دایره ای کوچک به قطر ۰/۵ سانتی متر از قارچ مورد نظر به دقت در وسط هر پلیت قرار داده شد. پلیت ها در دستگاه انکوباتور در دمای ۳۰°C قرار داده شدند. داده های حاصل از میزان رشد قارچ ها، پس از ۲، ۴ و ۶ روز (قارچ ماکروفومینا) و ۲،

<sup>40</sup>Potato Dextrose Agar

<sup>41</sup> Autoclave

<sup>42</sup> Petri dish

۳ و ۴ روز (قارچ فوزاریوم آکسیسپورم) جمع آوری گردیدند؛ این داده ها در واحد طول (cm) گزارش شده اند. جهت مقایسه، فعالیت ضد قارچی بسترهای پلیمری فاقد نقره نیز، طی آزمایشی دیگر، در شرایط یکسان بررسی شد.

به منظور تجزیه و تحلیل داده های حاصل از بررسی خاصیت ضد قارچی (که همان میزان رشد قارچ ها در زمان ها و غلظت های مختلف از ماده ی مورد مطالعه می باشند)، از نرم افزار آماری مینی تب<sup>۴۶</sup> استفاده شد.

---

<sup>46</sup> Minitab

---

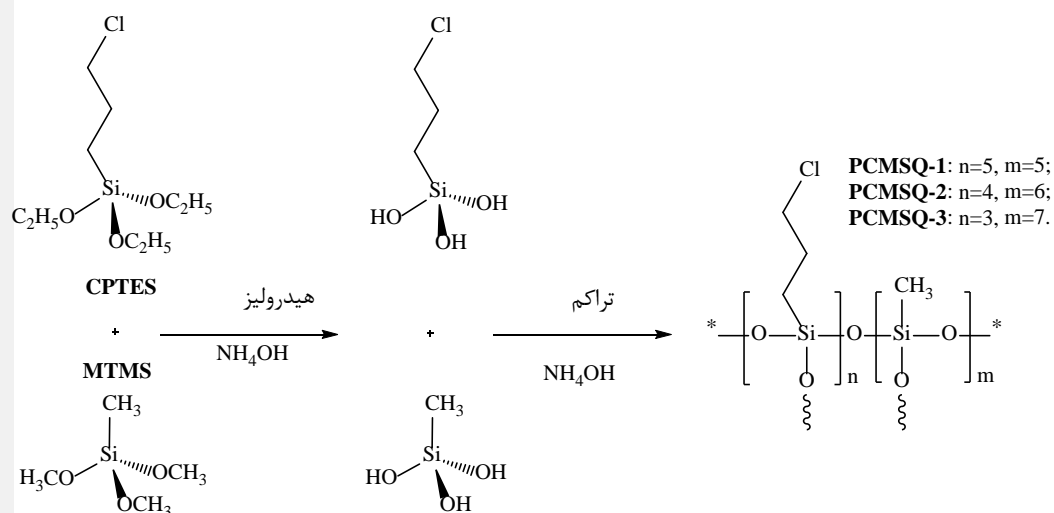
# فصل سوم

---

## بحث و نتیجه گیری

### ۳-۱- تهیه ی بستر پلی کلروپروپیل-متیل سایل-سزکویی-اکسان (PCMSQs)

در این پژوهش بستر پلی کلروپروپیل-متیل سایل-سزکویی-اکسان (PCMSQs) طبق روش ارائه شده در بخش (۳-۲) به روش سل-ژل از مونومر متیل تری متوکسی سیلان (MTMS) و کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان (CPTES) تهیه شد (شکل ۳-۱). به دلیل داشتن گروههای آب گریز در پیش ماده ها از مخلوط حلال متانول و آب استفاده گردید. همچنین در تهیه ی این پلیمر از آمونیاک با نسبت حجمی-حجمی ۲۰ درصد به عنوان کاتالیزگر برای هیدرولیز و تراکم مونومرها استفاده شد. بدین منظور از سه نسبت مولی ۳، ۴ و ۵ از مونومر کلروپروپیل تری اتوکسی سیلان به ترتیب به ۷، ۶ و ۵ از مونومر متیل تری متوکسی سیلان برای دستیابی به بیشترین بازدهی استفاده گردید. نتایج حاصل از مقادیر تجربی کربن و هیدروژن بدست آمده از روش آنالیز عنصری<sup>۴۷</sup> و مقادیر تئوری در جدول (۳-۱) آورده شده است. با در نظر گرفتن کمترین مقدار اختلاف موجود، پلی کلروپروپیل-متیل سایل-سزکویی-اکسان (PCMSQs-2) با نسبت مولی ۴ به ۶ از مونومر کلردار به مونومر متیل دار با بازدهی ۹۶/۲ انتخاب گردید. تهیه ی پلیمر با سه درصد مولی مختلف در زیر نمایش داده شده است.



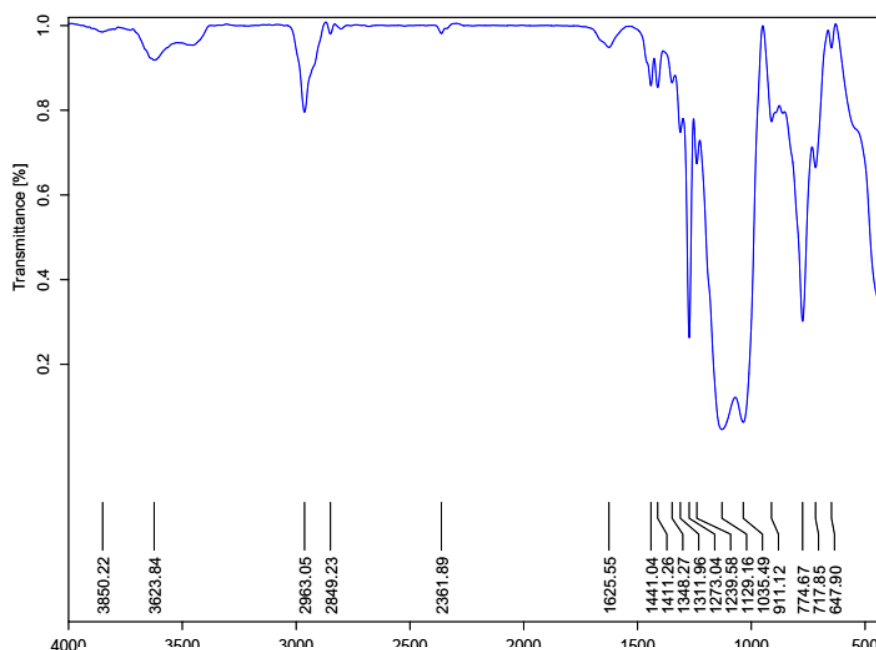
شکل ۳-۱: تهیه بستر پلی کلروپروپیل-متیل سایل-سزکویی-اکسان (PCMSQs)

<sup>47</sup> Elemental analysis

جدول ۳-۱: ترکیب شیمیایی و شرایط واکنش تهیه ی پلیمر (PCMSQs)

پلیمر	نسبت مولی MTMS:CPTES	آنالیز عنصری				نسبت تجربی به تئوری %C × 100
		تجربی		تئوری		
		%C	%H	%C	%H	
PCMSQ-1	5:5	18.19	4.50	22.58	4.26	80.6
PCMSQ-2	6:4	20.78	4.42	21.59	4.22	96.2
PCMSQ-3	7:3	18.29	4.28	20.47	4.17	89.4

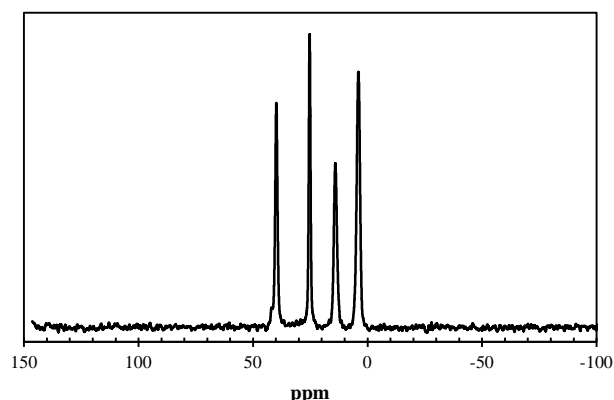
ترکیب (PCMSQ-2) با بیشترین بازدهی به وسیله طیف بینی ارتعاشی FT-IR مورد بررسی قرار گرفت شکل (۳-۲). در طیف FT-IR پلیمر PCMSQs-2 نوار مربوط به ارتعاش کششی و خمشی پیوند O-H که عمدتاً مربوط به آب جذب شده در بستر نمونه و سیلانول های باقی مانده می باشد، به ترتیب در  $3400\text{ cm}^{-1}$  و  $1625\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. در این طیف نوارهای محدوده ی  $2800\text{ cm}^{-1}$  تا  $3000\text{ cm}^{-1}$  را می توان مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-H مرتبط دانست. همچنین تغییر شکل متقارن گروه  $\equiv\text{Si-R}$  در  $1411$  و



شکل ۳-۲: طیف FT-IR ترکیب PCMSQs-2

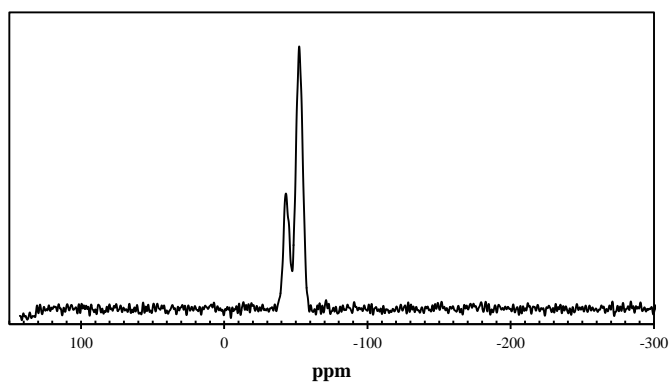
۱۴۴۱  $\text{cm}^{-1}$  قابل مشاهده است [۷۳]. دو نوار قوی در فرکانسهای  $1129\text{cm}^{-1}$  و  $1035$  که در اغلب ترکیبات پلی سایلوکسان ظاهر شده و مربوط به اتصال Si-O-Si می باشد، نیز در پلیمر PCMSQs هم مشاهده می شود [۷۴]. همچنین عدم مشاهده نوارهای مربوط به گروه متوکسی و اتوکسی مونومرها در این طیف بوده که می تواند بر هیدرولیز کامل آنها در طی فرایند تشکیل پلیمر دلالت کند [۷۵].

هسته های سیلیسیم ۲۹ و کربن ۱۳ پلیمر PCMSQs-2 بوسیله طیف بینی رزونانس مغناطیس هسته حالت جامد<sup>۴۸</sup> مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳-۳ و ۴). در این راستا نوارهایی با جابجایی شیمیایی ۴، ۱۴/۱، ۲۵/۳ و ۳۹/۸ را می توان به ترتیب مربوط به هسته ی کربن در موقعیتهای  $\text{CH}_3\text{-Si}$ ،  $\text{-CH}_2\text{-Si}$ ،  $\text{-CH}_2\text{-}$  و  $\text{Cl-CH}_2\text{-}$  دانست. کربن گروههای اتوکسی و متوکسی در محدوده ۵۰ تا ۶۰ ppm به دلیل هیدرولیز کامل مونومرها دیده نشده است [۷۶-۷۸]. همچنین با توجه به رزونانس هسته ی سیلیسیم در این پلیمر، دو نوار  $52/3$ - و  $43/1$ - را می توان مربوط به سیلیسیم در موقعیتهای  $T^2$  و  $T^3$  دانست (شکل ۳-۵).

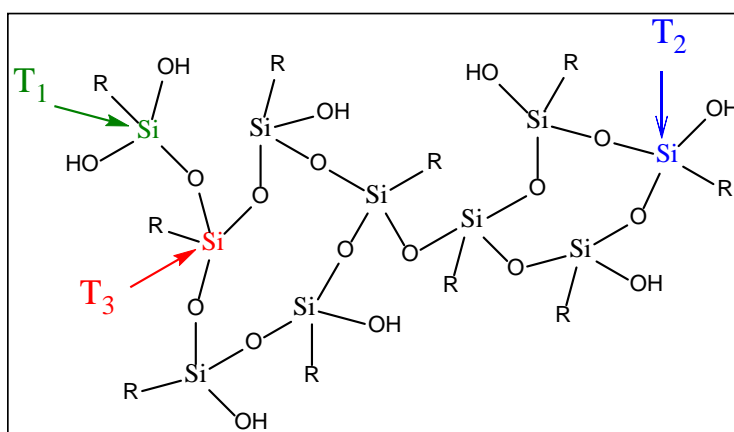


شکل ۳-۳: طیف رزونانس مغناطیس هسته های کربن در پلیمر PCMSQs-2.

<sup>48</sup> Magic angle spinning Nuclear magnetic resonance



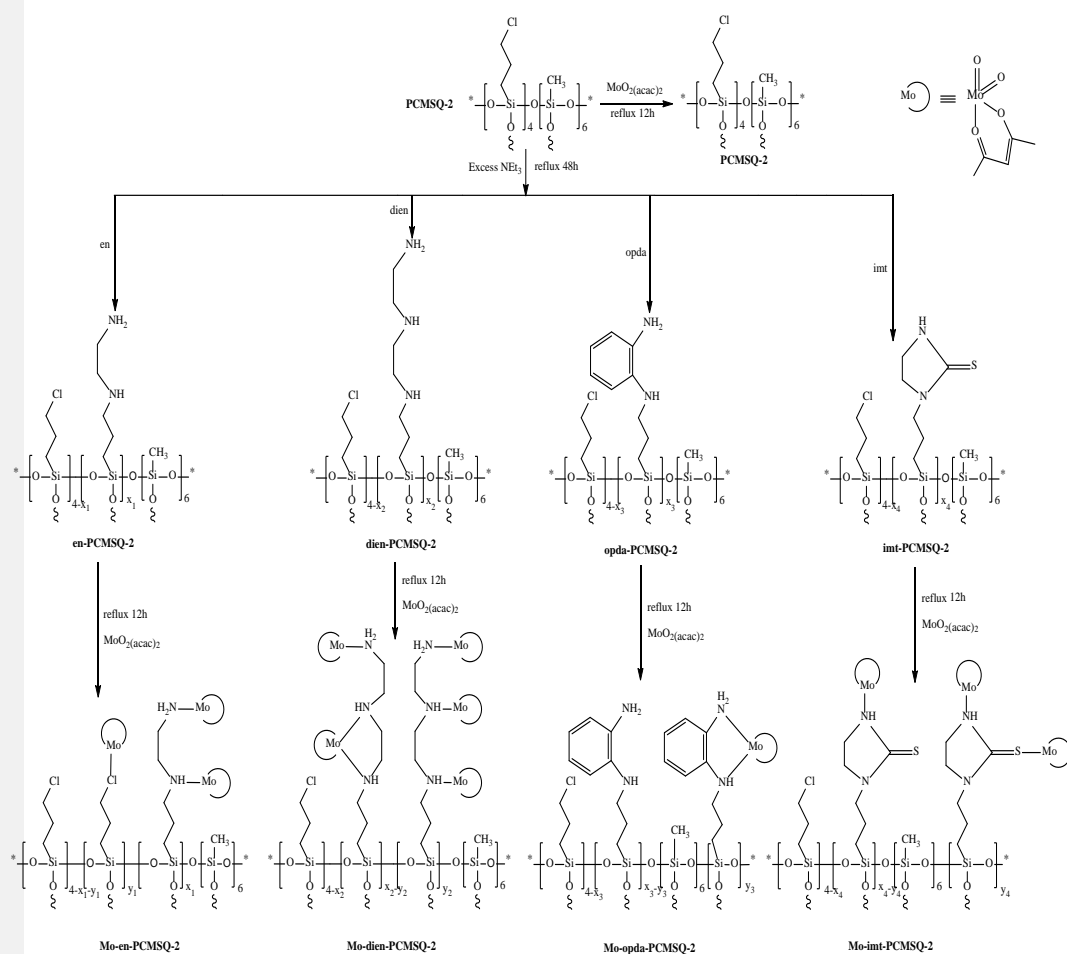
شکل ۳-۴: طیف رزونانس مغناطیس هسته های سیلیسیم در پلیمر 2-PCMSQs.



شکل ۳-۵: شمای فرضی از ساختار 2-PCMSQs.

### ۳-۱-۱- تهیه ی کاتالیزگرهای حاوی فلز مولیبدن بر پایه ی بستر پلیمری PCMSQs

بعد از تهیه ی کاتالیزگر (Mo-PCMSQs-2) ، برخی از اتم های کلرهای بستر پلیمری PCMSQs-2 با آمین های اتیلن دی آمین<sup>۴۹</sup> ، دی اتیلن تری آمین<sup>۵۰</sup> ، ارتو فنیلن دی آمین<sup>۵۱</sup> و ایمیدازول<sup>۵۲</sup>



شکل ۳-۶: تهیه کاتالیزگر (Mo-PCMSQs-2)

- <sup>49</sup> ethylenediamine (en)  
<sup>50</sup> diethylenetriamine (dien)  
<sup>51</sup> ortho-phenylenediamine (opda)  
<sup>52</sup> 2-imidazolidinethion (imt)



جایگزین و سپس کمپلکس دی اکسو دی استیل استوناتو مولیبدنیوم بر روی آن تثبیت گردید. درصد کربن، نیتروژن و هیدروژن بوسیله ی آنالیز عنصری و مقدار فلز مولیبدن بوسیله ی روش پلاسمای جفت شده القایی تعیین گردید. تهیه ی این ترکیبات به طور شماتیک در شکل (۳-۶) نمایش داده شده است.

جدول ۳-۲: ترکیب شیمیایی کاتالیزگرهای تهیه شده

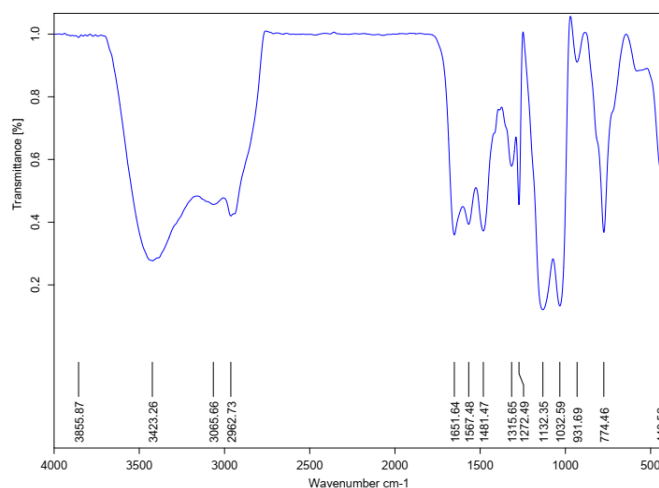
کاتالیزگر	آنالیز عنصری			مقدار آمین قرار گرفته روی هر گرم کاتالیزور <sup>a</sup> (mmol/g)	مقدار مولیبدن تثبیت شده روی هر گرم کاتالیزور <sup>b</sup> (mmol/g)
	%C	%H	%N		
Mo-en-PCMSQ-2	16.46	3.51	2.69	0.96	2.47
Mo-dien-PCMSQ-2	16.98	3.89	5.15	1.22	2.73
Mo-opda-PCMSQ-2	26.88	4.52	2.41	0.86	0.66
Mo-imt-PCMSQ-2	18.04	4.44	0.37	0.13	0.18

<sup>b</sup> محاسبه براساس مقدار مولیبدن

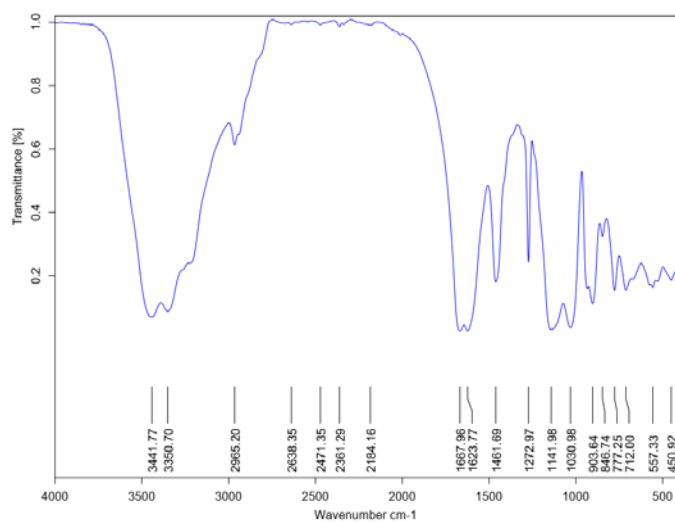
<sup>a</sup> محاسبه براساس درصد نیتروژن

در بررسی نتایج حاصل از آنالیز عنصری (جدول ۳-۲) بیشترین درصد نیتروژن (۱/۲۲ میلی مول آمین بر یک گرم از بر بستر پلیمری) مربوط به آمین دی اتیلن تری آمین بوده و در نتیجه در مقایسه با سه آمین دیگر گزینه بهتری برای کوئوردینه کردن کمپلکس مولیبدن می باشد. همچنین در بررسی نتایج حاصل از آنالیز پلاسمای جفت شده القایی بیشترین مقدار بارگیری فلز، مربوط به آمین دی اتیلن تری آمین (۲/۷۳ میلی مول فلز مولیبدن بر یک گرم از بر بستر پلیمری آمین دار) می باشد. با در نظر گرفتن مقادیر نیتروژن و مولیبدن در کاتالیزگرهای تهیه شده، مابقی روشهای شناسایی در مورد پلیمر عامل دار شده با آمین دی اتیلن تری آمین (Mo-dien-PCMSQ-2) اعمال و همچنین فرایند بهینه سازی برخی از آلکن ها نیز با این پلیمر انجام شده است.

طیف FT-IR ترکیبات dien-PCMSQ-2 و Mo-dien-PCMSQ-2 به ترتیب در شکل‌های (۷-۳) و (۳-۳) نمایش داده شده است. در هر دو شکل نوارهای مربوط ارتعاش کششی آمین در محدوده  $\text{cm}^{-1}$   $3400$  تا  $3000$  ظاهر و ارتعاش خمشی این پیوند در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$   $1600$  تا  $1300$  نمایان شده است. این نوارها در طیف مربوط به آمین اتیلن دی آمین (پیوست ۲) هم به دلیل مقادیر بالای آمین دیده شده است، اگرچه این نوارها در دو آمین ارتو فنیلن دی آمین و ایمیدازول به دلیل مقادیر پایین قابل رویت نیست. همچنین حضور دو نوار در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$   $800$  و  $700$  در طیف کاتالیزگر مربوط به ارتعاشات پیوندهای کمپلکس مولیبدن می باشد. در هر دو طیف نوارهای مرتبط به ساختار بستر پلیمری مطابق با اطلاعات داده شده در بخش (۱-۳)، نمایان می باشد.

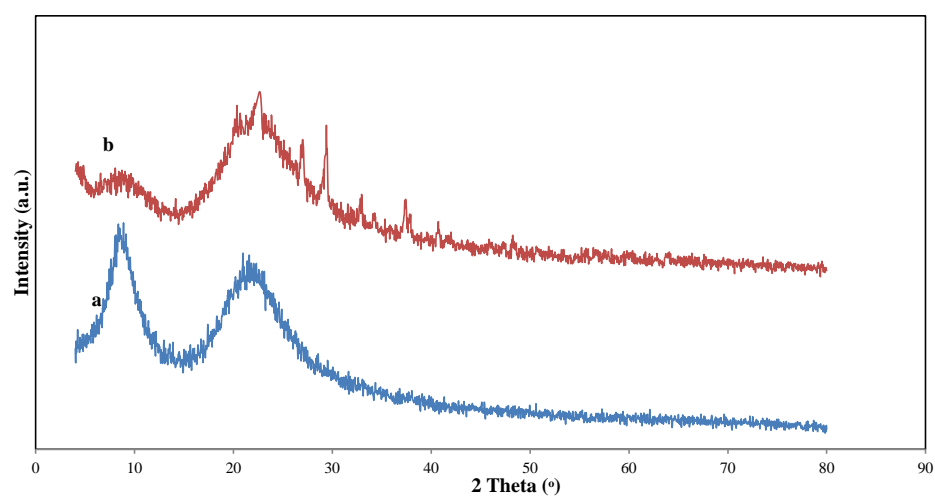


شکل ۳-۷: طیف FT-IR ترکیب dien-PCMSQs-2.



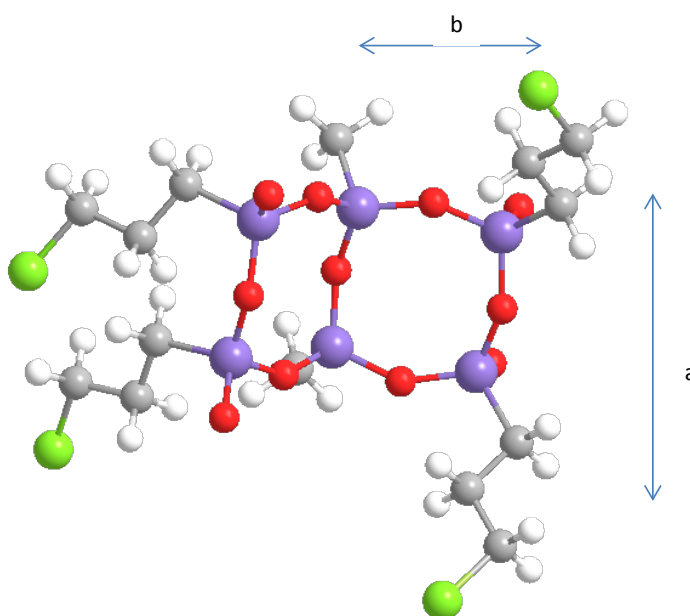
شکل ۳-۸: طیف FT-IR ترکیب Mo-dien-PCMSQs-2.

الگوی پراش اشعه ی ایکس (XRD) پلیمر PCMSQs-2 (a) و Mo-dien-PCMSQs-2 (b) در شکل (۳-۹) نمایش داده شده است. گزارشات متعددی از الگوی پراش اشعه ایکس در مورد ساختارهای مختلف



شکل ۳-۹: الگوی پراش اشعه ایکس (a) PCMSQs-2 و (b) Mo-dien-PCMSQs-2.

پلیمرهای سایلوکسان از جمله ساختارهای نردبانی، کرمی و یا ساختارهای نامنظم لایه ای علیرغم الگوی مشابه آنها ارائه شده است [۷۹ و ۷۴]. در این راستا دو نوار در تایید ساختارهای نردبانی در پلیمرهای سایلوکسان معرفی شده است. در گزارشات صورت گرفته نوار ناحیه ی زیر ۱۰ درجه ( $2\theta$ ) جهت تخمین فاصله درونی یا ضخامت زنجیره  $\Delta^2$  (a) و حدود ۲۰ درجه ( $2\theta$ ) برای تخمین فاصله بیرونی یا طول این زنجیره  $\Delta^4$  (b) می باشد. در مقایسه با داده های گزارش شده در نتیجه دو نوار در ناحیه ی ۸/۵ و ۲۱/۵ درجه ( $2\theta$ ) را در طیف مذکور می توان به ترتیب مربوط به پراش از فاصله های عنوان شده دانست شکل (۳-۹a). همچنین، با به کارگیری رابطه شرر، از این نوارها می توان جهت



شکل ۳-۱۰: ساختار فرضی بخشی از پلیمر PCMSQ

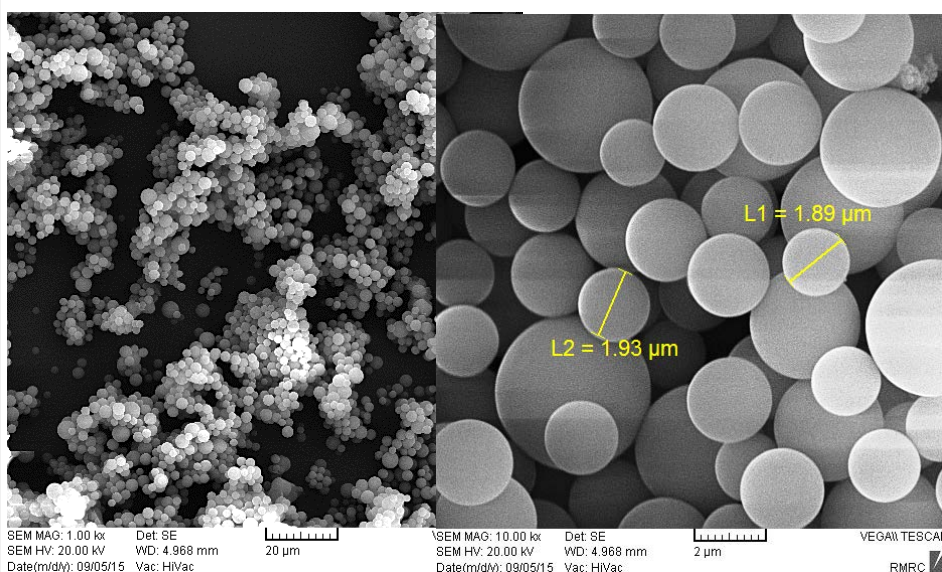
تخمین متوسط اندازه مناطق منظم، در این ترکیبات سود جست بر این اساس و با توجه به فاصله صفحات میلر برای این دو نوار، فاصله بین زنجیره های پلیمر PCMSQ، حدود ۱۰ آنگسترم و فاصله درون زنجیره های آن حدود ۴ آنگسترم تخمین زده شد. رابطه شرر نیز متوسط اندازه مناطق منظم

<sup>53</sup> inter-chain distance

<sup>54</sup> intra-chain distances

این پلیمر را ۲۵ آنگسترم نشان داد. همه این مقادیر با داده های گزارش شده در منابع دیگر، برای پلی سایل-سزکویی-اکسان های دارای گروه های فعال متیل، وینیل و تیول مطابقت کامل دارد [۷۴]. عدم تغییر الگوی پراش پلیمر بعد از عامل دار شدن با کمپلکس مولیبدن، نشان دهنده حفظ ساختار و در نتیجه عدم تغییر فاصله بین صفحات در پلیمر مذکور دانست (شکل ۳-۱۰).

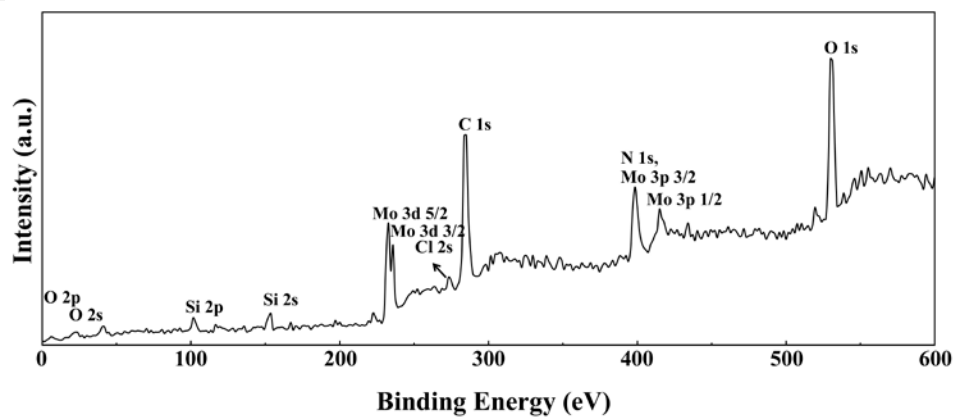
تصویر SEM بستر پلیمری تهیه شده در شکل (۳-۱۱) ارائه شده است. همان طور که در این تصویر مشخص است، ذرات بدست آمده کروی با ابعاد ۱ تا ۴ میکرومتر و از یکنواختی نسبتا خوبی در اندازه ذرات برخوردار است. همچنین این تصویر ساختار متخلخل را به خوبی نشان میدهد که باعث افزایش نسبت سطح به حجم شده است.



شکل ۳-۱۱: تصویر SEM کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQs-2.

سطح کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQs-2 بوسیله ی روش طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS) مورد بررسی قرار گرفت. این روش، آنالیزی برای بررسی سطح مواد از نقطه نظر آنالیز عنصری، ترکیب شیمیایی و تعیین حالت پیوندی است. در این روش، سطح نمونه با اشعه ی ایکس تک انرژی بمباران و فوتوالکترون های پر انرژی تر تولید شده، موفق به فرار از ماده می شوند. این فوتوالکترون ها پس از ارسال به تحلیل گر انرژی و تعیین انرژی جنبشی آن ها، به آشکارساز هدایت می شوند تا تعداد فوتوالکترون های تولیدی با انرژی جنبشی مشخص شمارش شوند. در نهایت این اطلاعات به صورت تعداد فوتوالکترون ها بر حسب انرژی پیوندی رسم می شوند. از آن جایی که انرژی فوتوالکترون های داخلی، مشخصه هر اتم است؛ تعیین عناصر موجود در نمونه، با اندازه گیری انرژی های جنبشی فوتوالکترونها خارج شده از نمونه، امکان پذیر است. حالت شیمیایی عناصر موجود در نمونه، از انحرافات مختصر در انرژی های جنبشی و غلظت های نسبی آن عناصر با توجه به شدت های فوتوالکترون های مربوط به هر عنصر قابل اندازه گیری است.

در این پژوهش نیز به منظور تأیید فلز دار شدن بستر، از کاتالیزگر ناهمگن Mo-dien-PCMSQs-2 آنالیز XPS گرفته شد که در شکل (۳-۱۲) نشان داده شده است. نتایج XPS نشان دهنده حضور همه عناصر C, Mo, Si, Cl, O, و N در سطح کاتالیزور است. در طیف مورد نظر نوارهای نواحی ۲۳۳، ۲۳۶، ۳۹۹ و ۴۱۵ الکترون ولت به ترتیب مربوط به انرژی اتصالات الکترونها حالت های  $Mo3d_{5/2}$ ،  $Mo3d_{3/2}$ ،  $Mo3p_{3/2}$  و  $Mo3p_{1/2}$  می باشد و تایید کننده حضور مولیبدن بر روی سطح پلیمر است. نوار مربوط به 1s N به دلیل همپوشانی با  $Mo3p_{3/2}$  دیده نشده، با این حال حضور گروه آمینی با ارتعاش پیوند N-H در طیف FT-IR تایید گردید. همچنین در این طیف Si2p, Si2s, O1s و Cl2s, C1s با نوارهای نواحی ۲۸۵، ۲۷۳، ۱۵۳، ۱۰۱ و ۵۳۰ الکترون ولت به ترتیب تایید شد [۷۶].



شکل ۳-۱۲: طیف XPS کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQs-2.

### ۳-۱-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری اپوکسایش برخی از آلکن ها با کاتالیزگر

#### (Mo-dien-PCMSQs-2)

کارایی کاتالیزوری Mo-dien-PCMSQs-2 در واکنش اپوکسایش آلکن های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. از سیکلواکتن به عنوان آلکن پایه استفاده شد و اثر پارامتر های مختلف (نوع حلال ، مقدار اکسنده، زمان و مقدار کاتالیزگر) بررسی و بهینه شد که در ادامه بحث خواهد شد.

جدول ۳-۳: شرایط و نتایج واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQs-2

شماره واکنش	مقدار کاتالیزگر (mg)	حلال (ml)	نسبت مولی سیکلواکتن/ اکسنده	بازدهی (%) <sup>b</sup>
1	15	CH <sub>3</sub> CN (1.5)	2	15
2	15	CH <sub>3</sub> OH (1.5)	2	No reaction
3	15	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO (1.5)	2	No reaction
4	15	CHCl <sub>3</sub> (1.5)	2	78
5	15	CCl <sub>4</sub> (1.5)	2	95
6	15	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (1.5)	2	98
7	5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (1.5)	2	66
8	10	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (1.5)	2	80
9	20	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (1.5)	2	92
10	15	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (1.5)	0.5	45
11	15	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (1.5)	1	72
12	15	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (1.5)	1.5	88
13	15	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (1.5)	2	45 <sup>c</sup>
14	15	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> (1.5)	2	36 <sup>d</sup>

✓ a: سیکلواکتن به مقدار نیم میلی مول؛

✓ b: محاسبه براساس مقدار اولیه سیکلواکتن

✓ c: دمای واکنش ۴۰ درجه سانتیگراد

✓ d: دمای واکنش ۲۵ درجه سانتیگراد

✓ زمان ۱۵ دقیقه

ن کاتالیزگر ناهمگن از حلالهای

متانول (CH<sub>3</sub>OH)، (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl

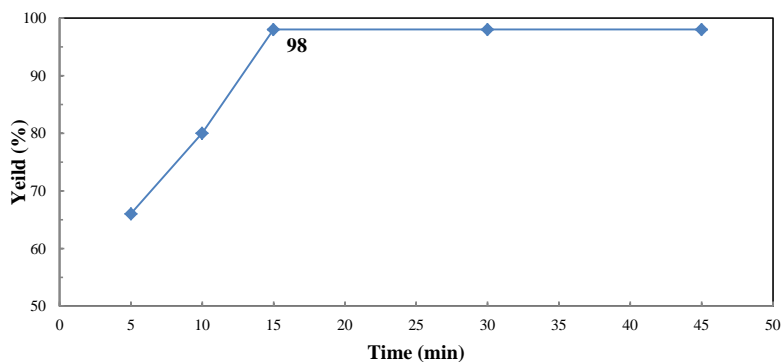
جهت به

مختلف



استونیتریل ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )، استون ( $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ) و تتراکلرید کربن ( $\text{CCl}_4$ ) مطابق بخش (۲-۴-۱) استفاده شد.

نتیجه ی این بررسی که در جدول (۳-۳) (سطر ۱ تا ۶) نشان داده شده است، به این معنی است که واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال هایی مانند متانول، استون و استونیتریل بازده بسیار کمی دارد؛ واضح است که به دلیل قدرت کوئوردیناسیون بالای اینگونه حلالها، حلال با کوئوردیننه شدن به فلز مرکزی، با واکنشگر رقابت نموده و مانع اتصال واکنشگر به فلز مرکزی می شود و از این رو پیشرفت واکنش کند می شود. اما در حلال های هیدروکربنی کلردار پیشرفت واکنش افزایش می یابد، زیرا این حلال ها توانایی کوئوردیننه شدن به فلز مرکزی را ندارند. با افزایش تعداد کلر نقطه جوش حلال بالاتر می رود و بازده واکنش بیشتر می شود. بنابراین در بین این حلال ها، دو حلال تتراکلرید کربن و ۱-۲ دی کلرواتان دارای بیشترین بازدهی بودند و در نهایت حلال ۱-۲ دی کلرواتان به جهت صرفه اقتصادی به عنوان حلال بهینه انتخاب شد.



شکل ۳-۱۳: بهینه سازی پارامتر زمان در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر Mo-dien-PCMSQs-2

۱ میلی مول اکسنده TBHP؛ ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر؛ ۱/۵ میلی لیتر حلال  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  تحت شرایط رفلکسی

به جهت اهمیت انجام واکنش در زمان کمتر، اولین پارامتر برای تعیین شرایط بهینه فرایند کاتالیزوری، پارامتر زمان بود. این پارامتر نیز با واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با این کاتالیزگر در مدت زمان های مختلف (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه) بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴) بررسی شد. داده های شکل (۳-۱۳) نشان می دهد با افزایش زمان، بازده نیز بیشتر می شود تا اینکه پس از ۱۵ دقیقه به بیشترین مقدار خود رسیده و ثابت می ماند. بنابراین، زمان ۱۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

برای بررسی اثر مقدار کاتالیزور، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان و مقدار های مختلفی از کاتالیزگر (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم) و بر اساس روش گفته شده در بخش (۲-۴) انجام شد. داده های جدول (۳-۳) (سطر ۶ تا ۹) نشان می دهد که با افزایش مقدار کاتالیزگر، فعالیت کاتالیزوری افزایش یافته است. در اینجا نقش یون فلزی در کاتالیزگر، فعال کردن اتم اکسیژن در ترشيو بوتیل هیدروژن پراکسید برای انتقال به آلکن می باشد. با توجه به داده های به دست آمده، مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. سطح بالای عامل دار شدن بستر پلیمری با آمین دی اتیلن تری آمین به مقدار (۲/۷۳ میلی مول بر گرم) نسبت به گزارش های گذشته که کمتر از این مقدار بوده [۸۰-۸۲]، می تواند دلیلی بر فعالیت بالای این بستر و رسیدن به حداکثر بازدهی در زمان کوتاه شود.

پارامتر بعدی تعیین مقدار اکسنده برای رسیدن به بیشترین مقدار بازدهی بود. لذا به منظور بررسی این پارامتر، واکنش هایی مطابق روش گفته شده در بخش (۲-۵) انجام شد و داده های آن در جدول (۳-۳) (سطر ۱۰-۱۲) نشان داده شده است. بررسی ها نشان داد با افزایش مقدار اکسنده، بازده واکنش افزایش یافته و بیشترین بازده وقتی که نسبت میلی مول اکسنده ترشيو بوتیل هیدروژن پراکسید به سیکلواکتن به مقدار ۲ بود، مشاهده گردید.

در نهایت با توجه با شرایط اعمال شده در این واکنش، در شرایط بهینه، برای اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، به ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۵ میلی لیتر حلال ۱ و ۲- دی کلرواتان، ۱ میلی مول اکسند ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در مدت زمان ۱۵ دقیقه و در دمای رفلاکس حلال نیاز بوده است.

### ۳-۱-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن (Mo-dien-PCMSQs-2) در اپوکسایش سیکلواکتن

نحوه بازیابی کاتالیزگر ناهمگن (Mo-Amine-PCMSQs-2) در بخش (۲-۴) بیان شده و داده ها در جدول (۳-۴) آورده شده است. در اینجا (TOF)<sup>۵۵</sup> به عنوان یک فاکتور که میلی مول آلکن در بازده بر میلی مول کاتالیزگر در زمان را معرفی میکند، می تواند برای مقایسه ی فعالیت کاتالیزگر های مختلف مورد استفاده قرار گیرد. فنگ و همکارانش<sup>۵۶</sup> در پژوهشی، بعد از نشان دادن کمپلکس دی اکسو مولیبدن بر روی یک کوپلیمر آلی، این واکنش کاتالیزوری را با TOF، ۵ بر ساعت انجام دادند [۸۳]. همچنین محمدی کیش و همکارانش<sup>۵۷</sup> این مقدار را ۱۹ بر ساعت برای کاتالیزگر کمپلکس مولیبدن بر روی نانو مگنتیت برای این واکنش کاتالیزوری گزارش کردند [۸۴]. هر دو مقادیر نسبت مقدار

جدول ۳-۴: داده های بازیابی کاتالیزگر ناهمگن (Mo-Amine-PCMSQs-2)

دفعات بازیابی	بازدهی (%) <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup> (h <sup>-1</sup> )	مقدار مولیبدن <sup>d</sup>	
			موجود در محلول (%)	سطح کاتالیزگر (mmol/g)
1	98	48	-	2.73
2	92	45	-	2.71
3	90	44	-	2.70
4	85	42	-	2.68
5	83	41	-	2.67

<sup>55</sup> Turnover frequency =  $\frac{yield \times mmol \text{ alkene}}{time \times mmol \text{ catalyst}}$

<sup>56</sup> Feng et al.

<sup>57</sup> Moahmmadikish et al.

۴۸ بدست آمده در این پژوهش کمتر می باشد.



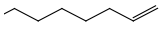
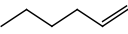



در این راستا، جدول (۳-۴) فعالیت کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن (Mo-Amine-PCMSQs-2) را پس از ۵ بار استفاده نشان می دهد. بازده واکنش طی مراحل بازیابی بعد از ۵ مرحله، ۱۶ درصد کاهش یافته است. این کاهش بازده را می توان به تغییراتی که روی کاتالیزگر رخ می دهد، مانند جذب آب روی سطح کاتالیزور یا جدا شدن فلز از بستر نسبت داد که نیاز به بررسی بیشتر و دقیقتر دارد.

### ۳-۱-۴- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن ها با کاتالیزگر ناهمگن (Mo-dien-PCMSQs-2)

در این فرآیند ۶ آلکن مختلف برای واکنش اپوکسایش، طبق روش گفته شده در بخش (۲-۴-۱) مورد استفاده قرار گرفت. همه واکنش ها با نیم میلی مول آلکن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، یک میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و یک و نیم میلی لیتر حلال ۲-دی کلرو اتان انجام شد. داده های به دست آمده در جدول (۳-۵) آورده شده است.

مطابق نتایج حاصل از جدول، آلکن های انتهایی در مدت زمان طولانی تری واکنش اپوکسایش را انجام می دهند که این افزایش زمان را می توان به ویژگی الکترون دوستی آلکن نسبت داد. هرچه آلکن الکترون دهنده تر باشد در واکنش اپوکسایش راحت تر شرکت می کند [۸۵]. از آن جایی که آلکن های انتهایی ویژگی الکترون دهندگی کمتری دارند از این رو، واکنش های اپوکسایش را در مدت زمان طولانی تری انجام می دهند. همچنین کاهش مقدار بازدهی سیکلو هگزن نسبت به سیکلو اکتن را می توان به کنفورماسیون مناسب سیکلو اکتن دانست که منجر به کاهش انرژی فعال سازی این واکنش می شود [۸۱].

✓ جدول ۳-۵: داده های حاصل از اپوکسایش آلکن های گوناگون با کاتالیزگر ناهمگن Mo-dien-PCMSQ-2

شماره نمونه	نوع آلکن	Mo-dien-PCMSQ-2 <sup>a</sup>		
		بازدهی (%) <sup>b</sup>	اپوکسید <sup>b</sup> (واکنش در مقیاس بیشتر) (%) <sup>c</sup>	زمان (min)
1		98	98 (93)	15
2		97 <sup>d</sup>	88 (83)	15
3		70	70 (66)	60
4		71	71 (68)	60
5		83	77 (71)	45
6		91	82 (78)	45
8		72	72	60

✓ a: ۱ میلی مول اکسنده TBHP؛ ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر؛ ۱/۵ میلی لیتر حلال C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> تحت شرایط

رفلاکس؛ زمان ۱۵ دقیقه

✓ b: محاسبه براساس مقدار سیکلواکتن

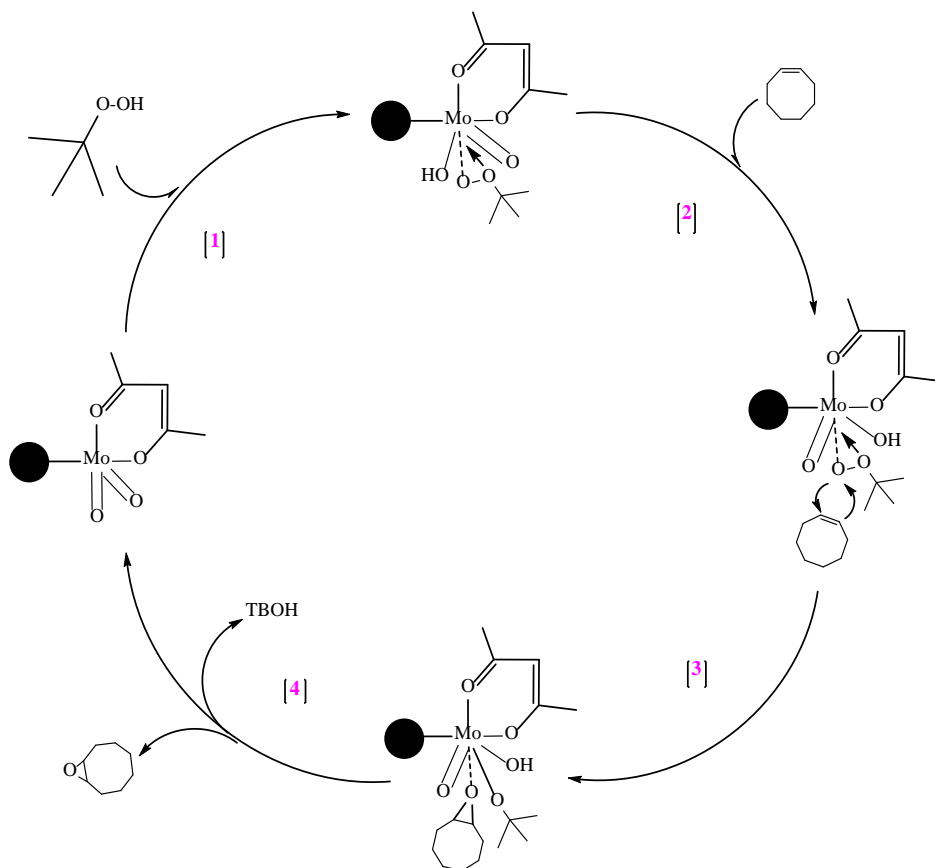
✓ c: میلی مول سیکلواکتن در بازده بر میلی مول کاتالیزگر در زمان

✓ d: نتایج حاصل از آنالیز پلاسمای جفت شده القایی

### ۳-۱-۵- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر (Mo-dien)

(PCMSQs-2)

مکانیسم احتمالی اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در شکل (۳-۱۴) آورده شده است. در مرحله اول پروتون اکسنده TBHP به اکسیژن کمپلکس حاوی فلز مولیبدن متصل به پلیمر اضافه می شود. این فرایند منجر به کوئوردینه شدن آنیون TBHP به مرکز فلزی مولیبدن که ویژگی اسید لوویس داشته، می شود. سپس در مرحله دوم آلکن مورد نظر به عنوان یک نوکلئوفیل وارد چرخه کاتالیزوری شده و همزمان با مرحله سوم با ایجاد پیوند با اکسیژن انتهایی اکسنده موجب تسهیل انتقال آن به مرکز فلزی می شود. بدین سبب تفاوت سرعت واکنش کاتالیزوری در آلکنهای متعدد می تواند به دلیل ویژگی دهندگی مختلف الکترون از ناحیه آنها باشد. در ادامه در مرحله آخر اکسیژن دورتر اکسنده، یک لیگاند ترک کننده مناسب به شکل  $C_4H_9-O$  را تشکیل داده و در نتیجه آنیون ترشیو بوتیل پراکسید به آنیون ترشیو بوتوکسید تبدیل می شود. سپس بعد از اینکه فرآورده اپوکسید تولید، کاتالیزگر به همان شکل نخست بازیابی شده و چرخه کاتالیزوری با اضافه شدن مجدد اکسنده TBHP به مرکز فلزی ادامه پیدا می کند.



شکل ۳-۱۴: مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس Mo-dien-PCMSQs-2

و اکسنده TBHP

۳-۱-۶- بهره مندی از رویه سطح پاسخ<sup>۵۸</sup> به روش باکس-بنکن<sup>۵۹</sup> در بررسی فعالیت

کاتالیزوری اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر (Mo-dien-PCMSQs-2)

روش‌شناسی سطح پاسخ (RSM)، مجموعه‌ای از روش‌های ریاضی است که رابطه‌ی بین یک یا چند متغیر پاسخ را با چندین متغیر مستقل (مورد مطالعه) تعیین می‌کند. روش سطح پاسخ به عنوان یکی از روش‌های مدل‌سازی تجربی نیز مطرح است. روش سطح پاسخ، یکی از رویکردهای بررسی در طراحی آزمایشها و علوم وابسته است. در این روش سعی می‌شود تا با استفاده از یک طرح آزمایش مناسب، راهی برای تخمین برهمکنش‌ها<sup>۶۰</sup>، اثرات درجه دوم مورد مطالعه یافت شود. انجام روش سطح پاسخ بدون داشتن اطلاعات در مورد فرایند و متغیرهای مؤثر بر آن، می‌تواند گمراه‌کننده باشد. متداول‌تر است که قبل از انجام مراحل روش سطح پاسخ، فرایند مورد مطالعه به خوبی بررسی شود و در ابتدا از یک طرح آزمایش غربال برای شناسایی اثر ورودی‌ها بر فرایند مورد مطالعه استفاده گردد. در نتیجه در اینجا بعد از تعیین نقطه‌ی بهینه فرایند کاتالیزوری در قسمت قبل به طور موفق، این پرسش مطرح می‌شود که آیا با استفاده از یک روش تئوری می‌شود تعداد واکنشها را کاهش و در نتیجه در وقت و هزینه صرفه جویی کرد؟

در پاسخ به این پرسش و از آنجاییکه در اکثر روشهای تئوری غربالگری ابتدایی به منظور تعیین عوامل موثر انجام می‌گیرد، در اینجا ما با استناد به نتایج بخش قبلی بدون مداخله روش تئوری، برخی از فاکتورها از جمله مقدار و نوع حلال، نوع اکسنده را به عنوان عوامل غیر مهم و ثابت و سه فاکتور زمان، مقدار کاتالیزگر و مقدار اکسنده را به عنوان عوامل مهم مورد بررسی قرار دادیم. سطح بالا و پایین انتخابی برای این سه فاکتور نیز با اطلاعات تجربی بدست آمده در قسمت قبل تعیین و در جدول (۳-۶) ارائه شده است. با توجه به شرایط عمومی برای کلیه‌ی واکنشها با حلال ۱و۲- دی کلرواتان (۱/۵)

<sup>58</sup> Response Surface Methodology

<sup>59</sup> Box-behnken

<sup>60</sup> Interactions



میلی لیتر)، اکسنده ترشید بوتیل هیدروژن پراکساید و استفاده از آلکن سیکلو اکتن (۰/۵ میلی مول) در شرایط دمای رفلاکس واکنشها پیگیری گردید.

طراحی باکس-بنکن (BBD) در نرم افزار Minitab 16، با سه فاکتور و ۵ تکرار نقطه مرکزی اجرا گردید. در این راستا با استفاده از این نرم افزار تعداد ۱۸ آزمایش طراحی شده که جدول (۳-۷) ماتریس و نتایج مربوط به بازدهی اپوکسایش را نمایش می دهد.

بعد از تحلیل واریانسیون که برای این آنالیز انجام گرفت این نتیجه حاصل شد که اثرات زمان، مقدار کاتالیزگر و مقدار اکسنده دارای مقدار  $p$  کمتر از ۰/۰۵ بوده؛ لازم به ذکر است این فاکتور برای تعیین اهمیت فاکتورهای مشخص شده در پاسخ یا به عبارت دیگر، بازدهی واکنش ضروری می باشد که در اینجا به طور آماری معنی دار بوده و نشان دهنده ی اهمیت فاکتورهای انتخابی می باشد. اما علاوه بر فاکتور  $p$ ، فاکتورهایی مثل  $R^2$  یا ضریب تعیین نیز برای تعیین دقت این ارزیابی و یا به عبارت دیگر اهمیت استفاده از این روش برای اینگونه آزمایشها مطرح است. این مقدار برای این مدل استفاده شده مقدار ۸۸ درصد بوده و از آنجاییکه مقادیر بالاتر از این مقدار و نزدیک ۱۰۰ ارزش پیگیری دارد، در نتیجه در این بخش به این گزارش بسنده و پیگیری های بیشتر در این مورد انجام نگرفت. یکی از دلایل چنین نتیجه ای در مورد این دسته از واکنشهای کاتالیزوری این بوده که در این واکنشها امکان ایجاد شرایط یکسان بری واکنشها امکان پذیر نبوده و هرچند دقت لازم در بکاربردن وسایل یکسان و در نتیجه تعیین شرایط مساوی برقرار باشد امکان داشتن نتایج مشابه امکان پذیر نیست. همچنین از آنجاییکه در بکار بردن روش تئوری، لازم به انجام تعداد بیشتری واکنش بوده و با توجه به صرفه جویی در وقت و هزینه، پیگیری های بیشتر در این مورد خاص یعنی ارزیابی شرایط بهینه واکنش برای واکنشهای کاتالیزوری به این شکل انجام نشد.

جدول ۳-۶: فاکتورها و سطوح تعیین شده برای آنها

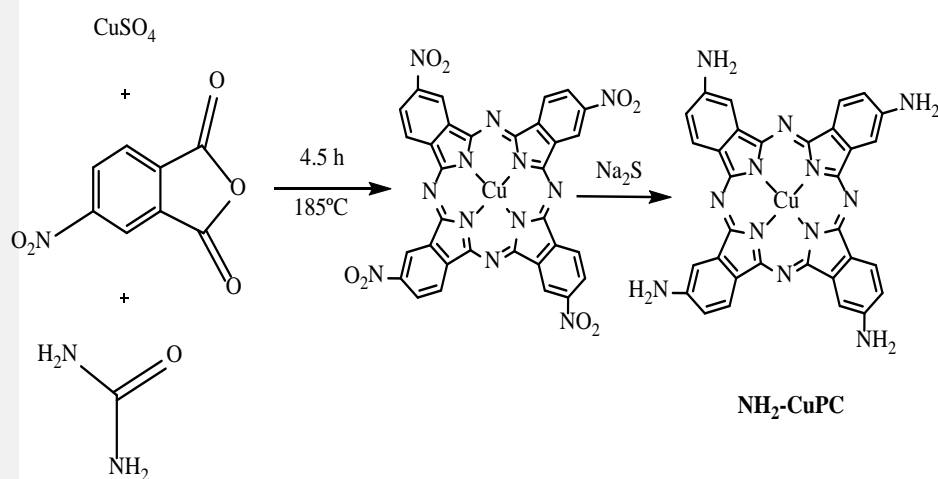
فاکتور	سطح بالا(+۱)	سطح میانی(۰)	سطح پایین(-۱)
A: مقدار کاتالیزگر (mg)	۱۵	۱۰	۵
B: مقدار اکسنده (ml)	۰/۴	۰/۳	۰/۲
C: زمان (min)	۲۰	۱۵	۵

جدول ۳-۷: طراحی واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور Mo-dien-PCMSQs-2 به روش باکس-بنکن

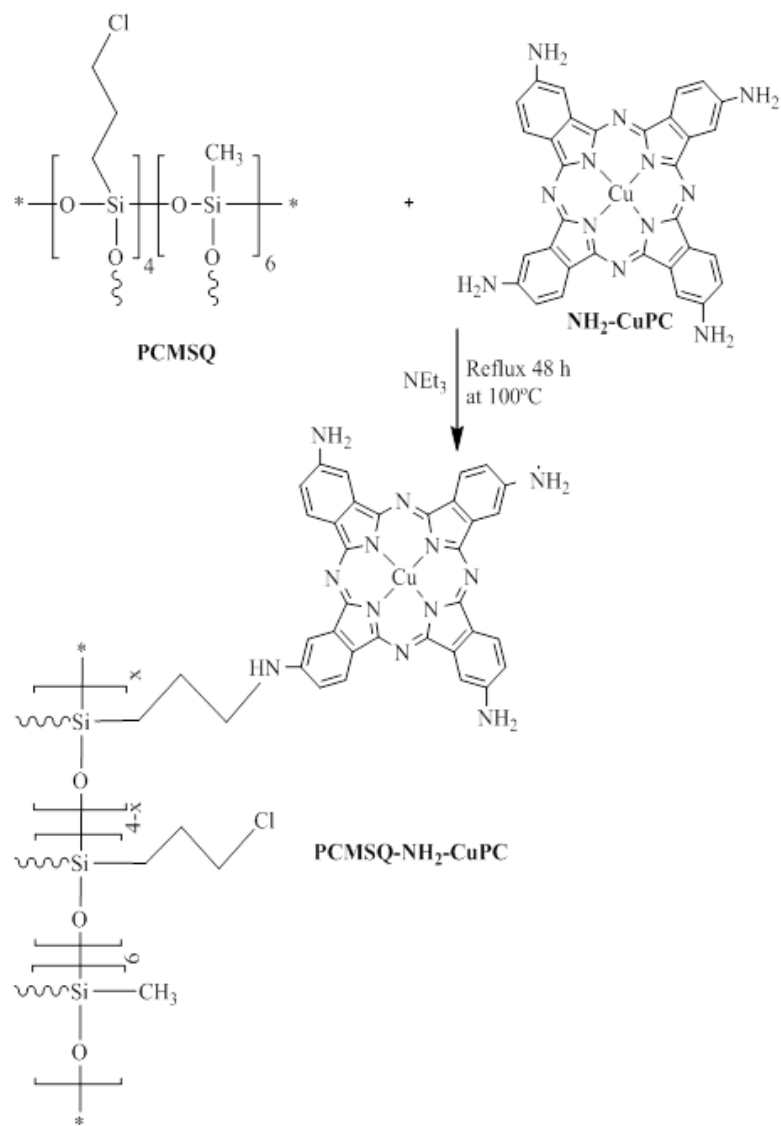
شماره آزمایش	فاکتورها			بازدهی اپوکسایش (%) <sup>a</sup>
	مقدار کاتالیزگر (mg)	مقدار اکسنده (mmol)	زمان واکنش (min)	
1	10	1.5	15	78
2	10	1.5	15	80
3	10	1.0	20	53
4	10	1.5	15	75
5	5	1.5	10	60
6	10	2.0	20	84
7	10	2.0	10	76
8	5	2.0	15	79
9	5	1.5	20	76
10	15	1.5	20	81
11	10	1.5	15	75
12	5	1.5	15	45
13	15	1.5	10	61
14	15	1.0	15	49
15	10	1.5	15	73
16	10	1.5	15	74
17	10	1.0	10	44
18	15	2.0	15	83

### ۳-۲- تهیه ی کاتالیزگر (PCMSQs-NH<sub>2</sub>-CuPC)

در این پژوهش، برای تهیه کاتالیزگر (PCMSQs-NH<sub>2</sub>-CuPC)، بستر پلیمری PCMSQs-2 تهیه شده در بخش (۲-۳) با کمپلکس تترا آمینو مس فتالوسیانین (NH<sub>2</sub>-CuPC) تهیه شده در بخش (۲-۳) عامل دار گردید (شکل ۳-۱۵ و ۱۶). در این واکنش، گروههای کلر پلیمر PCMSQs-2 با گروههای آمین تترا آمین مس فتالوسیانین جابه جا گردید. بررسی این جابجایی با آنالیز FT-IR از بستر های پلیمری و بستر پلیمری عامل دار شده با فتالوسیانین انجام شد (شکل ۳-۱۷). همچنین مقدار مس در ساختار کاتالیزور با استفاده از آنالیز پلاسمای جفت شده القایی (ICP) ۰/۴ میلی مول بر گرم تعیین شد. به منظور بررسی بیشتر بستر پلیمری، قبل از تثبیت کمپلکس فتالوسیانین، تصویر برداری SEM و XRD بر روی پلیمر مورد نظر انجام گرفت.



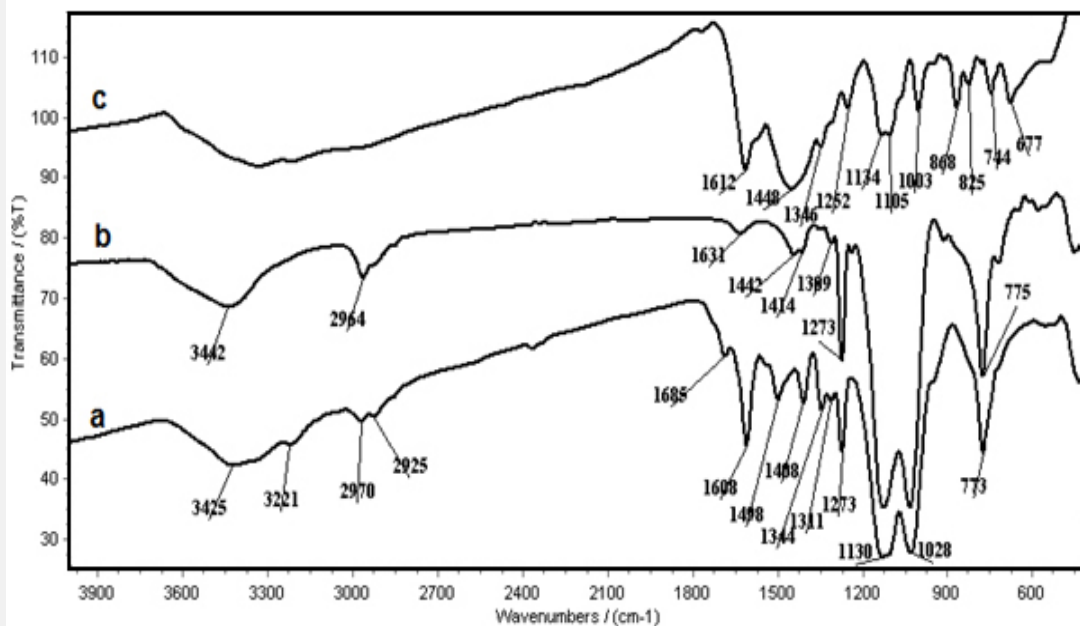
شکل ۳-۱۵: تهیه کمپلکس تترا آمینو مس فتالوسیانین NH<sub>2</sub>-CuPC.



شکل ۳-۱۶: نشان دادن کمپلکس تترا آمینو مس فتالوسیانین بر روی بستر PCMSQ.

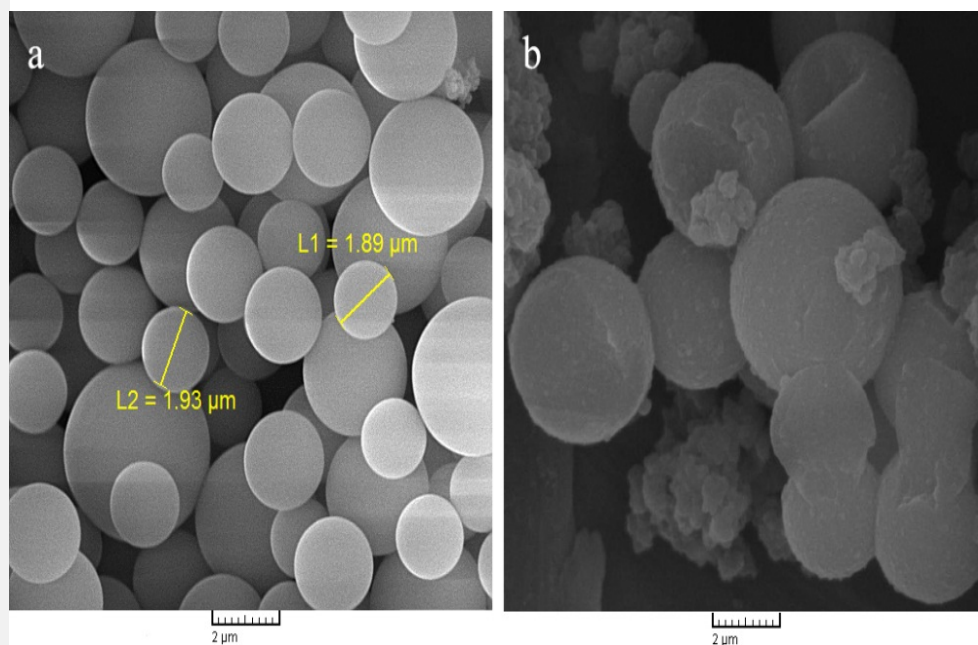
طیف فرسرخ کمپلکس  $\text{NH}_2\text{-CuPC}$  و  $\text{PCMSQ-NH}_2\text{-CuPC}$  در شکل (۳-۱۷) ارائه شده است همچنین به منظور مقایسه لازم طیف ترکیب  $\text{PCMSQ-2}$ ، نیز در این بخش مجدد ارائه شده است.

برای بستر پلیمری  $\text{PCMSQ}$ ، همانطور که در قبل به آن پرداخته شده است، نوار ناحیه  $1\text{-cm}^{-1}$   $3400$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{O-H}$  در گروههای سیلانول سطحی بستر و یا آب جذب شده به صورت فیزیکی است. ارتعاش کششی گروه  $\text{C-H}$  متیل و ایزو پروپیل بستر پلیمری در ناحیه  $1\text{-cm}^{-1}$   $2800\text{-}3000$  نمایان است. ارتعاش دوتایی در ناحیه  $1\text{-cm}^{-1}$   $1035$  و  $1129\text{-cm}^{-1}$  در هر دو طیف مربوط به پیوند  $\text{Si-O-Si}$  است. همچنین نوارهای  $1\text{-cm}^{-1}$   $1273$  و  $774\text{-cm}^{-1}$  نیز به ترتیب مربوط به پیوند  $\text{C-H}$  و  $\text{C-Si}$  در این بستر می باشند [۴۰]. در کمپلکس  $\text{NH}_2\text{-CuPC}$  و  $\text{PCMSQ-NH}_2\text{-CuPC}$  نوارهای  $1\text{-cm}^{-1}$   $1300\text{-}1700$  مربوط به اسکلت ساختاری کمپلکس فتالوسیانین است که همراه با نوارهای مربوط به بستر پلیمری ظاهر شده است [۷۲]. مقایسه طیف فرسرخ بستر پلیمری و کاتالیزگر  $\text{PCMSQ-NH}_2\text{-CuPC}$  نشان می دهد که نوارهای مربوط به ترکیب  $a$  بعد از اتصال با کمپلکس فتالوسیانین جابجایی چندانی نداشته است و نشان دهنده پایداری پیوندهای بستر پلیمری علیرغم قرار گرفتن این پلیمر در شرایط رفلاکس  $48$  ساعته با دمای  $100$  درجه سلسیوس برای سنتز این ترکیب است.

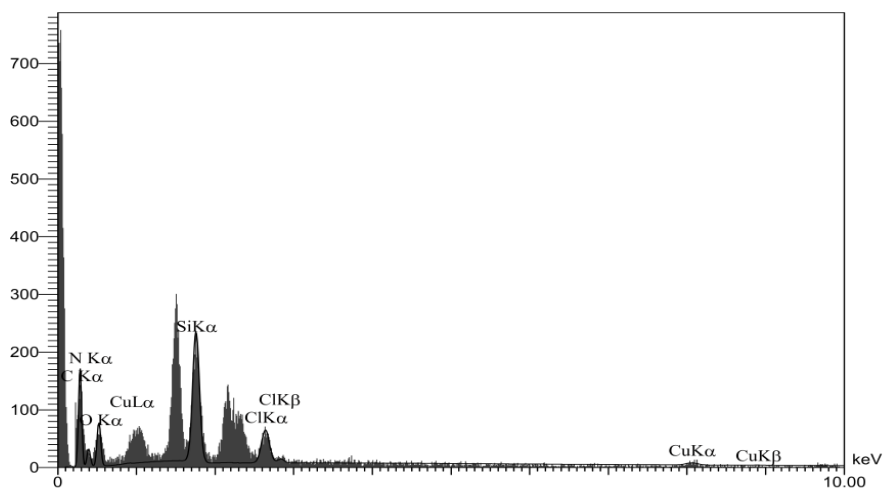


شکل ۳-۱۷: طیف FT-IR (a) PCMSQ-NH<sub>2</sub>-CuPC، (b) PCMSQ و (c) NH<sub>2</sub>-CuPC.

تصویر FESEM بستر پلیمری سنتز شده در شکل (۳-۱۸) ارائه شده است. همان طور که در این تصویر مشخص است، ذرات بدست آمده کروی با ابعاد ۱ تا ۴ میکرومتر و از یکنواختی نسبتاً خوبی در اندازه ذرات برخوردار است. آنالیز EDS (طیف سنج توزیع انرژی پرتو ایکس) نیز وجود عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن، سیلیسیم، کلر و مس را در PCMSQ-NH<sub>2</sub>-CuPC نشان داده و تایید کننده تثبیت کمپلکس فتالوسیانین بر بستر پلیمری PCMSQ است (شکل ۳-۱۹).



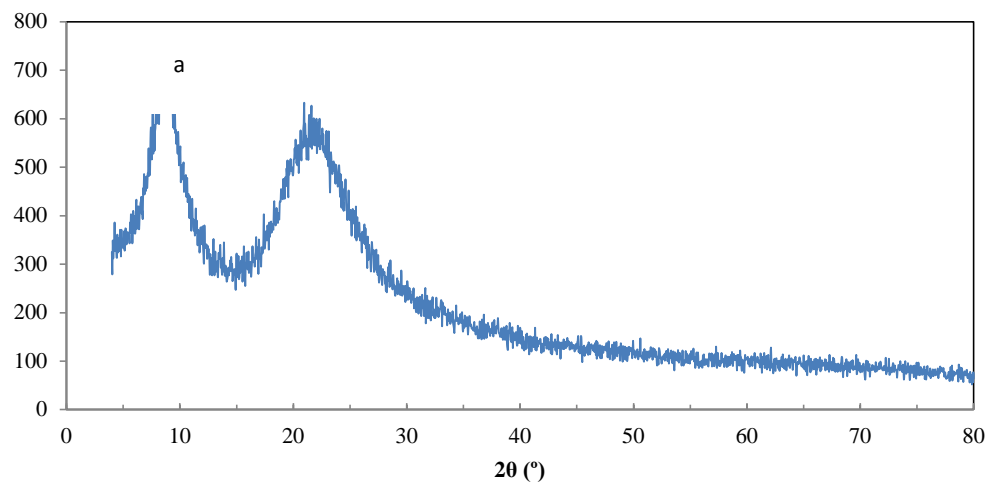
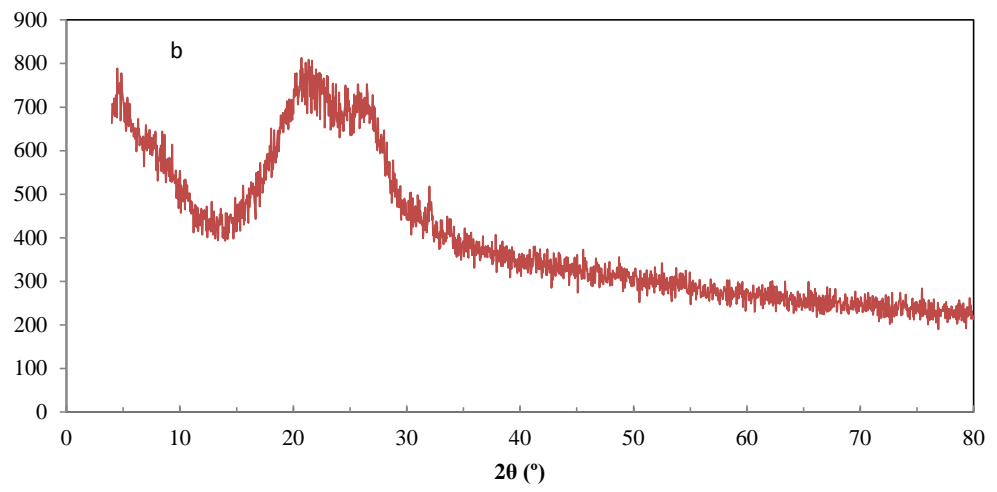
شکل ۳-۱۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (a) PCMSQ و (b) PCMSQ-NH<sub>2</sub>-CuPC.



شکل ۳-۱۹: طیف EDS کاتالیزگر PCMSQ-NH<sub>2</sub>-CuPC.



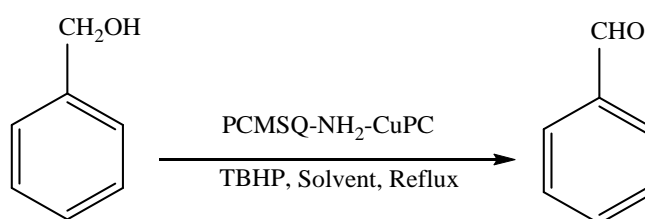
الگوی پراش پرتو ایکس بستر پلیمری PCMSQ-2 در شکل (۳-۹) در بخش (۳-۱-۱) ارائه و توضیحات لازم در آن بخش از جهت معرفی نوارها و فاصله صفحات در مناطق منظم آن داده شده است. اما نشان دادن کمپلکس مس- فتالوسیانین بر بستر پلیمری تغییرات چشمگیری در این مقادیر ایجاد می کند شکل (۳-۲۰). نخست اینکه نوار پهن مربوط به فاصله زنجیره های پلیمری به زاویه کمتر از ۴ درجه جابه جا شده است که نشان دهنده افزایش فاصله بین زنجیره ها به بیش از ۲۰ آنگسترم است و این پدیده می تواند به اتصال کمپلکس حجیم مس- فتالوسیانین به زنجیره های پلیمری نسبت داده شود. دوم اینکه نوار نشان دهنده فاصله درون زنجیره ها به دو نوار شکافته شده است که یکی نسبت به بستر پلیمری تغییر محسوسی ندارد اما دیگری در زاویه بالاتر ظاهر شده است. در توجیه این پدیده می توان گفت در قسمت هایی که کمپلکس مس- فتالوسیانین به زنجیره پلیمری متصل شده است، فاصله منظم درون زنجیره ها به حدود ۳ آنگسترم کاهش یافته است. در حالی که در مناطق دیگر زنجیره، تغییری در این فاصله ایجاد نشده است. در پی این بی نظمی ایجاد شده، متوسط اندازه مناطق منظم نیز براساس رابطه شرر از ۲۵ آنگسترم در بستر پلیمری به ۱۶ آنگسترم، پس از اتصال کمپلکس مس فتالوسیانین، کاهش یافته است.



شکل ۳-۲: الگوی پراش پرتو ایکس (a) PCMSQ و (b) PCMSQ-NH<sub>2</sub>-CuPC.

۳-۲-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری اکسایش بنزیل الکل با کاتالیزگر PCMSQs-NH<sub>2</sub> (CuPC)

اکسایش بنزیل الکل به عنوان یک مدل برای بررسی فعالیت کاتالیزگر تهیه شده انتخاب گردید شکل (۳-۲۱). روند واکنش و بهینه سازی این فرایند با بررسی نوع حلال، مقدار کاتالیزگر، دمای واکنش، نوع اکسنده و زمان واکنش انجام گرفت. نکته قابل توجه تک محصوله بودن این واکنش بوده که نشان دهنده ی انتخاب پذیری بالای این دو کاتالیزگر در تهیه محصول بنزالدهید بود لذا تمامی راندمان های گزارش شده بر اساس مقدار محصول بنزالدهید به مقدار بنزیل الکل می باشد. انتخاب اکسنده براساس تغییر ماهیت کاتالیزگر مورد نظر طی فرایند اکسایش صورت گرفت. اما مشاهده شد که آب اکسیژنه و اکسیژن مولکولی (هوا) سبب تخریب این کاتالیزگر شده بدین دلیل اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکساید (TBHP) به عنوان اکسنده ی مطلوب مورد استفاده قرار گرفت. علاوه بر آن این اکسنده امکان انتخاب پذیری بهتر محصول را فراهم می کند [۶۹]. در نهایت محصول فرایند بعد گذشتن زمان مشخص جدا، و با روش گاز کروماتوگرافی و با مقایسه با مقادیر استاندارد میزان محصولات و مواد اولیه تعیین گردید.



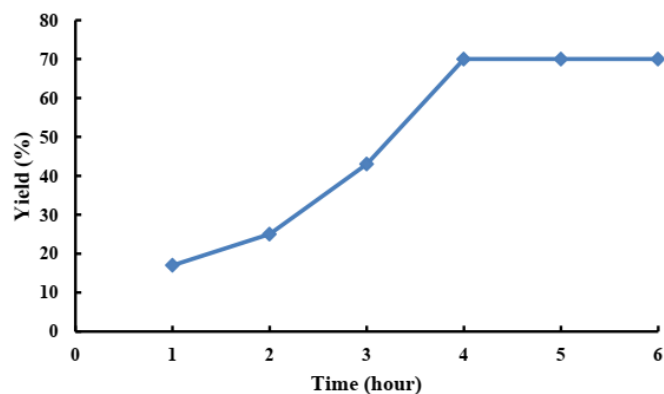
شکل ۳-۲۱: بررسی کارایی کاتالیزگر PCMSQ-NH<sub>2</sub>-CuPC در اکسایش بنزیل الکل.

با توجه به ماهیت کاتالیزگر، واکنش اکسایش به صورت هتروژن انجام می‌گیرد لذا می‌بایست حلال مناسب جهت واکنش از بین حلال‌های مرسوم انتخاب شوند. با توجه به نتایج به دست آمده در جدول (۳-۸) ردیف ۱ تا ۳، این حلال به عنوان حلال مناسب برای اکسایش بنزیل الکل در مقایسه با حلال ۱ و ۲ دی‌کلرو اتان در نظر گرفته شد. قابل توجه است که حلال استونیتریل از سمیت کمتری نسبت به سایر حلالها برخوردار است و واکنشهای که در این حلالها انجام می‌گیرد از اهمیت بالایی برخوردار است. سپس مقدار کاتالیزگر در واکنش بهینه شد (جدول ۳-۸، ردیف ۳-۷) بدین منظور مقادیر متفاوتی از کاتالیزگر در واکنش به کار برده شد و بهترین نتیجه با مقدار ۴۰ میلی گرم از کاتالیزگر یا ۰/۰۱۶ میلی مول Cu در کاتالیزگر PCMSQs-NH<sub>2</sub>-CuPC بود. دما به عنوان پارامتر بعدی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور واکنش در سه دمای ۲۰، ۴۵ و ۸۲ درجه سلسیوس (دمای رفلکس حلال استونیتریل) انجام گرفته (جدول ۳-۸، ردیف ۹، ۸، ۳) و با توجه به بازدهی واکنش، با دمای ۸۲ درجه سلسیوس بهترین نتیجه بدست آمد. نسبت مولی اکسنده به الکل نیز دیگر پارامتر مورد بررسی بود که داده‌های جدول ۳-۸، ردیف‌های ۳، ۱۰ و ۱۱، نشان از مناسب بودن نسبت ۲ دارد. در پایان پیشرفت واکنش در گذر زمان نیز بررسی گردید (شکل ۳-۲۲). که نشان از افزایش بازده تا ۴ ساعت داشته و پس از آن واکنش پیشرفت محسوسی نداشت. به این ترتیب زمان مناسب برای انجام واکنش نیز ۴ ساعت در نظر گرفته شد.

جدول ۳-۸: اکسایش ۵ میلی مول بنزیل الکل با ۱۰ میلی مول TBHP در ۱۰ میلی لیتر حلال با

کاتالیزگر PCMSQ-NH<sub>2</sub>-CuPC پس از ۴ ساعت رفلکس.

ردیف	مقدار کاتالیزگر (میلی گرم)	نوع حلال	دمای واکنش (درجه سلسیوس)	نسبت مولی اکسنده به واکنشگر	بازده اکسایش (درصد)
۱	۴۰	متانول	۶۵	۲	۱۶
۲	۴۰	۱،۲-دی کلرو اتان	۸۲	۲	۴۰
۳	۴۰	استونیتریل	۸۲	۲	۷۰
۴	۳۰	استونیتریل	۸۲	۲	۵۵
۵	۲۰	استونیتریل	۸۲	۲	۵۲
۶	-	استونیتریل	۸۲	۲	-
۷	۵۰	استونیتریل	۸۲	۲	۴۶
۸	۴۰	استونیتریل	۲۰	۲	۲۲
۹	۴۰	استونیتریل	۴۵	۲	۴۶
۱۰	۴۰	استونیتریل	۸۲	۱/۵	۳۵
۱۱	۴۰	استونیتریل	۸۲	۱	۳۰



شکل ۳-۲۲: اکسایش ۵ میلی مول بنزیل الکل با ۱۰ میلی مول TBHP با ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر-PCMSQ-PCMSQ-PCMSQ در حلال استونیتریل در شرایط رفلکس.

بدین ترتیب مشخص شد که به کارگیری این کاتالیزگر در اکسایش بنزیل الکل با TBHP پس از ۴ ساعت، تنها فرآورده بنزآلدئید را با بازده ۷۰ درصد به دست می دهد که نسبت به کمپلکس مس-فتالوسیانین نشانده شده بر بستر MCM-41 توسط حمزه و همکارش [۸۶] در سال ۲۰۰۹ در شرایط مشابه (با بازده ۴۷/۵ درصد) بسیار بهتر است. این در حالی است که عملکرد کمپلکس کبالت - فتالوسیانین که به شکل هموزن در اکسایش بنزیل الکل توسط آکتاش و همکاران در سال ۲۰۱۴ به کار گرفته شده است کمی بالاتر از کاتالیزگر این پژوهش بوده و بازده ۸۲ درصد را به دست داده است [۸۷]. همینطور بازده این فرایند بسیار نزدیک به نیتراتهای فلزی به کار گرفته شده برای اکسایش بنزیل الکل به صورت هموزن در شرایط بدون حلال که توسط کلوری و همکارش در سال ۱۳۹۱ گزارش شده است می باشد [۸۸].

۳-۲-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری اکسایش بنزیل الکل با کاتالیزگر  $\text{PCMSQs-NH}_2$  (CuPC)

بازیابی کاتالیزورها یکی از هدف های تثبیت آن ها بر روی بسترهای جامد می باشد، از اینرو در این پژوهش بازیابی کاتالیزگر تهیه شده در اکسایش بنزیل الکل نیز بررسی گردید که نتایج آن در جدول (۳-۹) آورده شده است. این بررسی نشان می دهد که پس از ۳ بار بازیابی کاتالیزگر، تنها ۶ درصد بازده کاهش می یابد.

جدول ۳-۹: بازیابی کاتالیزگر  $\text{PCMSQ-NH}_2$ -CuPC در اکسایش ۵ میلی مول بنزیل الکل با ۱۰ میلی مول TBHP در ۱۰ میلی لیتر استونیتریل با ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر پس از ۴ ساعت رفلاکس.

بازده (%)	شماره بازیابی
۷۰	۰
۶۹	۱
۶۶	۲
۶۴	۳

### ۳-۳- تهیه ی بستر پلی متیل-مرکاپتوپروپیل سایل-سزکویی-اکسان (PMMSQ)

بستر پلی متیل-مرکاپتوپروپیل سایل-سزکویی-اکسان (PMMSQ) طبق روش ارائه شده در بخش (۱-۳-۲) تهیه شد شکل (۳-۲۳). این پلیمر با سه نسبت مولی از دو پیش ماده ی ۳-مرکاپتوپروپیل سیلان (MPTES)<sup>۶۱</sup> و متیل تری متوکسی سیلان (MTMS)<sup>۶۲</sup> در مخلوط مساوی از حلال آب و متانول در حضور کاتالیزگر آمونیاک تهیه

جدول ۳-۱۰: ترکیب شیمیایی و شرایط واکنش تهیه ی پلیمر (PMMSQ).

پلیمر	نسبت مولی MTMS:MPTES	آنالیز عنصری			
		تجربی		تئوری	
		%C	%S	%C	%S
PMMSQ-1	5:5	18.05	12.15	22.86	15.22
PMMSQ-2	4:6	18.14	13.29	23.79	17.28
PMMSQ-3	3:7	23.72	17.32	24.63	19.13

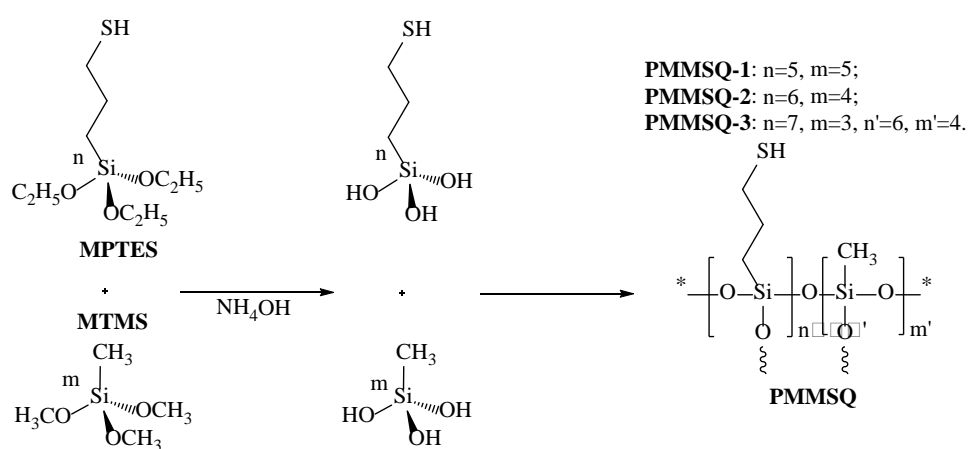
گردید. به منظور ارزیابی بیشترین بازدهی، ترکیبات تهیه شده بوسیله ی آنالیز عنصری مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج آنالیز عنصری در جدول (۳-۱۰) نوشته شده است. طبق مقایسه نتایج تئوری و تجربی، بیشترین بازدهی با توجه به در نظر گرفتن مقادیر کربن و گوگرد مربوط به پلیمری با درصد ۳ از مونومر MTMS و ۷ از مونومر MPTES می باشد. از طرفی با در نظر گرفتن این نکته که در نسبتهایی که مقدار پیش ماده متیل تری متوکسی سیلان بیشتر از این مقدار بوده، پودری هیدروفوب بدست می آید و این مسئله با عملکرد نهایی فوتوکاتالیزگر در حلال آب مغایرت دارد. همچنین مقادیر خیلی پاینتر از نسبت ۳ که منجر به افزایش نسبت مونومر تیول دار بیشتر از نسبت ۷ شده می تواند منجر به ژل شدن پلیمر بدست آمده شود و لذا در نهایت کاربرد مورد نظر از پلیمر بدست آمده قابل

<sup>61</sup> 3-mercaptopropyltriethoxysilane

<sup>62</sup> methyltrimethoxysilane

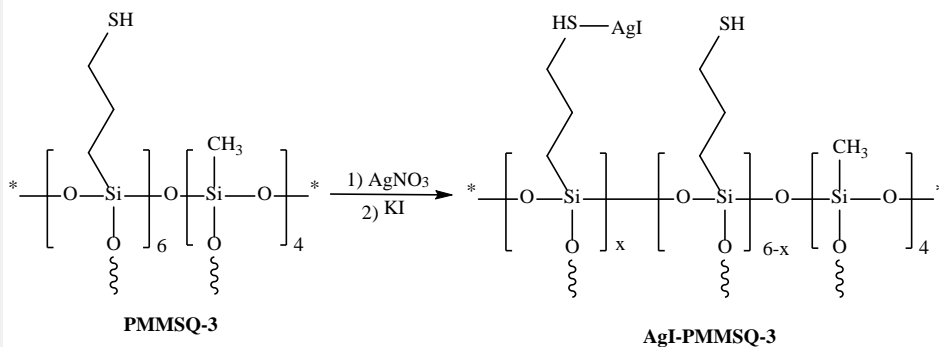


انتظار نیست. در نهایت با در نظر گرفتن این شرایط، پلیمر پلی سایل-سزکویی-اکسان با گروه‌های تیول و متیل (PMMSQ) با نسبت مولی ۳ به ۷ از دو پیش ماده ی ۳-مرکاپتوپروپیل سیلان و متیل تری متوکسی سیلان به عنوان گزینه مورد توجه انتخاب و مابقی روش‌های شناسایی برای آن اعمال گردید (شکل ۳-۲۳).



شکل ۳-۲۳: تهیه ی پلیمر (PMMSQ-3).

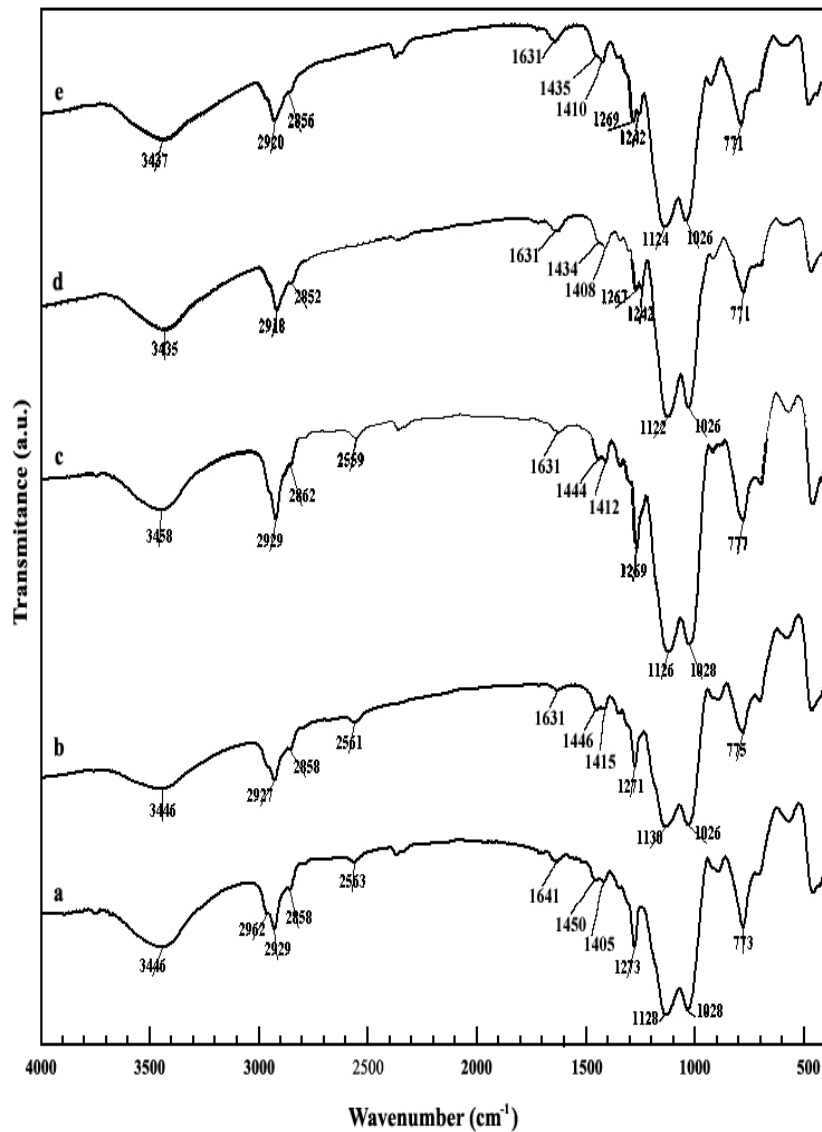
پلیمر تهیه شده (PMMSQ-3) در مرحله بعد به منظور استفاده از ظرفیت گروه تیول بر روی آن با یک مرحله با نقره نیترات و سپس با پتاسیم یدید عامل دار گردید که در نهایت منجر به عامل دار شدن بستر پلیمری با نقره یدید می شود؛ شمای کلی واکنش در شکل (۳-۲۴) نمایش داده شده است. آنالیز پلاسمای جفت شده ی القایی برای کاتیون نقره مقدار آن را ۱/۵۲ میلی مول برای یک گرم



شکل ۳-۲۴: تهیه ی پلیمر (AgI-PMMSQ-3).

بستر PMMSQ-3 تایید کرده است.

شکل (۳-۲۵) طیف فرسرخ نمونه های پلیمر و پلیمر عامل دار شده را نمایش میدهد. در همه ی آنها نوار ناحیه  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کشش گروه مربوط به آب جذب سطحی شده بر روی پلیمر

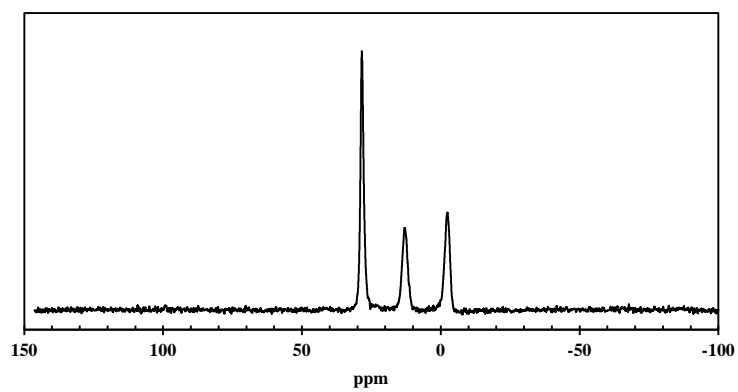


شکل ۳-۲۵: طیف فرسرخ پلیمرهای (a) PMMSQ-1, (b) PMMSQ-2, (c) PMMSQ-3, (d) AgI-PMMSQ-3, (e) AgI

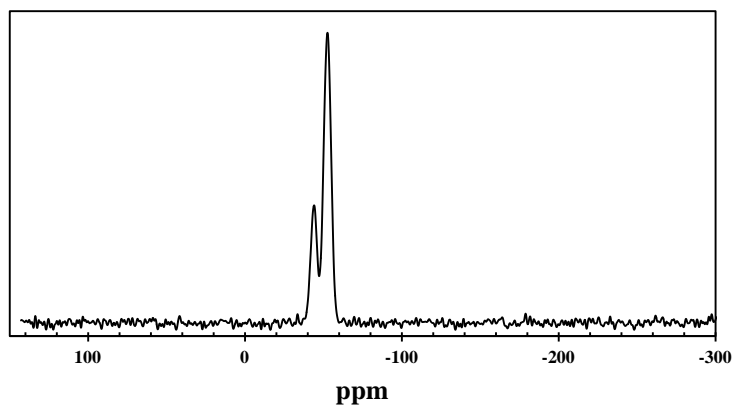
PMMSQ-3 بعد از سه مرحله بازیابی

بوده که نوار خمشی آن در ناحیه ۱۶۳۵ مشخص شده است. ارتعاش کشش پیوند C-H در گروههای متیل و پروپیل در ناحیه  $2800$  تا  $3000$   $\text{cm}^{-1}$  مشخص شده است. در این طیف ها، نوار ناحیه ی  $\text{cm}^{-1}$  ۱۴۱۰ و ۱۴۴۵ مربوط به تغییر موقعیت متقارن گروههای Si-R می باشد [۷۳]. ارتعاش متقارن و نامتقارن پیوند Si-O-Si به طور یک نوار قوی در ناحیه ی  $1030$  و  $1125$  تایید شد و همچنین پیوند های S-H، C-H و C-Si به ترتیب در نواحی  $2560$ ،  $1270$  و  $770$  نمایان می شود [۷۴]. در این طیف ها نوارهایی مبنی بر حضور گروههای متوکسی و اتوکسی وجود نداشته و تایید کننده هیدرولیز کامل این گروهها از بدنه سیلان های مورد نظر می باشد [۷۵]. علاوه بر آن در طیف (d-۱) حذف نوار مربوط به پیوند S-H در ناحیه  $2560$   $\text{cm}^{-1}$  که در طیف پلیمر وجود داشته و بعد از تثبیت نقره یدید ناپدید می شود می تواند تایید کننده جدا شدن پروتون از گروه تیولی و تثبیت نقره یدید باشد [۸۹].

طیف رزونانس مغناطیس هسته برای هسته ی کربن ۱۳ شکل (۳-۲۶) موقعیت سه نوار را نمایش می دهد. نوارهایی با جابه جایی شیمیایی ۲/۴- و ۱۳ را به ترتیب می توان به کربن در حالت های  $\text{CH}_2\text{-Si}$  و  $\text{CH}_3\text{-Si}$  و نوار  $28/4$  ppm را می توان به  $\text{CH}_2\text{-}$  و  $\text{SH-CH}_2\text{-}$  مرتبط دانست. در این طیف سیگنال کربن در پیوند C-O در حوالی ۵۰ تا ۶۰ دیده نشده و تایید کننده هیدرولیز گروههای متوکسی و اتوکسی از مونومر های ابتدایی در طی واکنش تهیه پلیمر می باشد [۷۶-۷۸]. دو نوار در طیف رزونانس مغناطیس هسته برای هسته سیلیسیم ۲۹ شکل (۳-۲۷) در جابه جایی شیمیایی ۵۲/۶- و ۴۴/۱- می توان به ترتیب به سیلیکون با شکل  $T^2$  و  $T^3$  دانست.

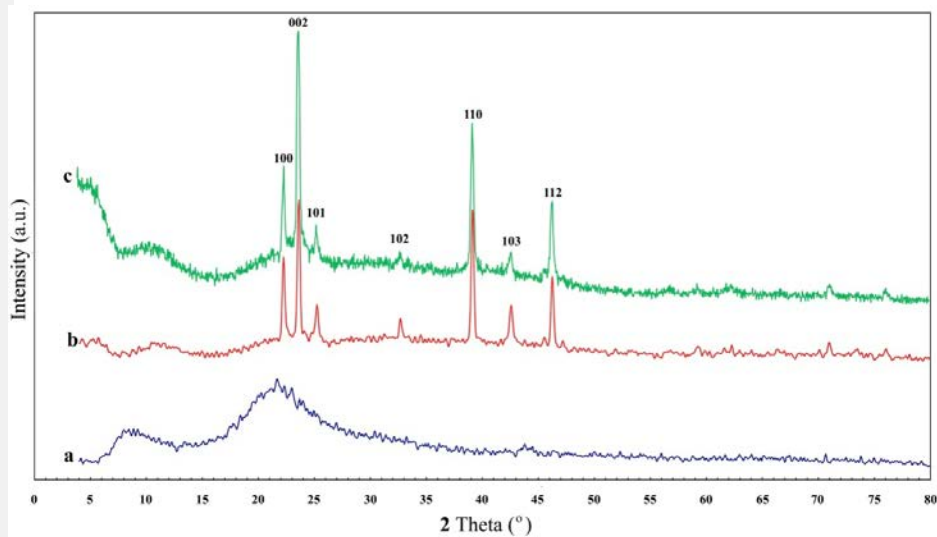


شکل ۳-۲۶: طیف رزونانس مغناطیس هسته های کربن ۱۳ در پلیمر ۳-PMMSQ.



شکل ۳-۲۷: طیف رزونانس مغناطیس هسته های سیلیسیم ۲۹ در پلیمر ۳-PMMSQ.

شکل (۳-۲۸) الگوی پراش اشعه ایکس را نمایش می‌دهد. در این شکل نوارهای مربوط به پلیمر در تطابق با اطلاعات داده شده برای پلیمر سایلوکسان که به طور اختصاصی برای پلیمر PCMSQ در بخش (۳-۱-۱) توضیحات لازم داده شد، می‌باشد. در این راستا دو نوار در این طیف مربوط به پراش اشعه ایکس در برخورد با صفحات درونی و بیرونی زنجیره پلیمری می‌باشد و تفاوت آنها فقط در متوسط اندازه برای مناطق منظم این شبکه (طبق معادله شرر) که در اینجا ۱۷ آنگسترم می‌باشد، است. در این طیف بعد از تثبیت نقره یدید بر روی شبکه پلیمری دو نوار مربوط به شبکه پلیمری با کمی جابه‌جایی به ترتیب از زاویه پراش ۸/۵ به ۱۱ و از زاویه پراش ۲۱/۵ به ۲۴ جابه‌جا شده و نشان دهنده پرشدن این منافذ درونی و بیرونی شبکه پلیمری با نقره یدید می‌باشد. همچنین در



شکل ۳-۲۸: الگوی پراش پرتو ایکس (a) PMMSQ-3، (b) AgI-PMMSQ-3 و (c) AgI-PMMSQ-3 بعد از سه مرحله بازیابی

اینجا می توان مقدار فاکتور  $d$  را به ترتیب برای این منافذ درونی و بیرونی ۸ و ۳/۵ آنگسترم تعیین کرد. بعلاوه بعد از تثبیت نقره یدید نوارهایی مینی بر تایید حضور آن طبق گزارش-01 (JCPDS: 083-2043)<sup>۶۳</sup> دیده شده که مربوط به نقره یدید به فرم بتا با شبکه هگزاگونال فشرده<sup>۶۴</sup> بوده که از لحاظ کارایی برای کاربرد فوتوکاتالیزوری می تواند از فرم آلفا بهتر عمل کند [۹۰]. در آخر طیف C فوتو کاتالیزگر تهیه شده را بعد از سه مرتبه بازیابی نمایش می دهد و حضور آنها و عدم جابه جایی نوارهای نقره یدید می تواند تاییدی بر مقاومت این کاتالیزگر تهیه شده در این پژوهش دانست.

در شکل (۳-۲۹) طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۶۵</sup> همراه با تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۶۶</sup> از سه نمونه ی پلیمر، پلیمر عامل دار شده با نقره یدید و پلیمر عامل دار بعد از سه بار بازیابی فرایند فوتوکاتالیزتی، ارائه شده است. در این طیفها تمامی عناصر قابل انتظار برای هر نمونه از جمله گوگرد، سیلیسیم، اکسیژن و کربن برای پلیمر و علاوه بر آنها نقره و یدید برای دو نمونه دیگر مشاهده شد. تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی کروی بودن نمونه ها در اندازه ۱ تا ۲ میکرون را نشان داده و همچنین برای نمونه نقره یدیددار توزیع یکنواخت نقره یدید و عدم کلوخه شدن بر روی سطح کروی پلیمر که مطلوب مورد نظر این پژوهش بوده دیده شده است.

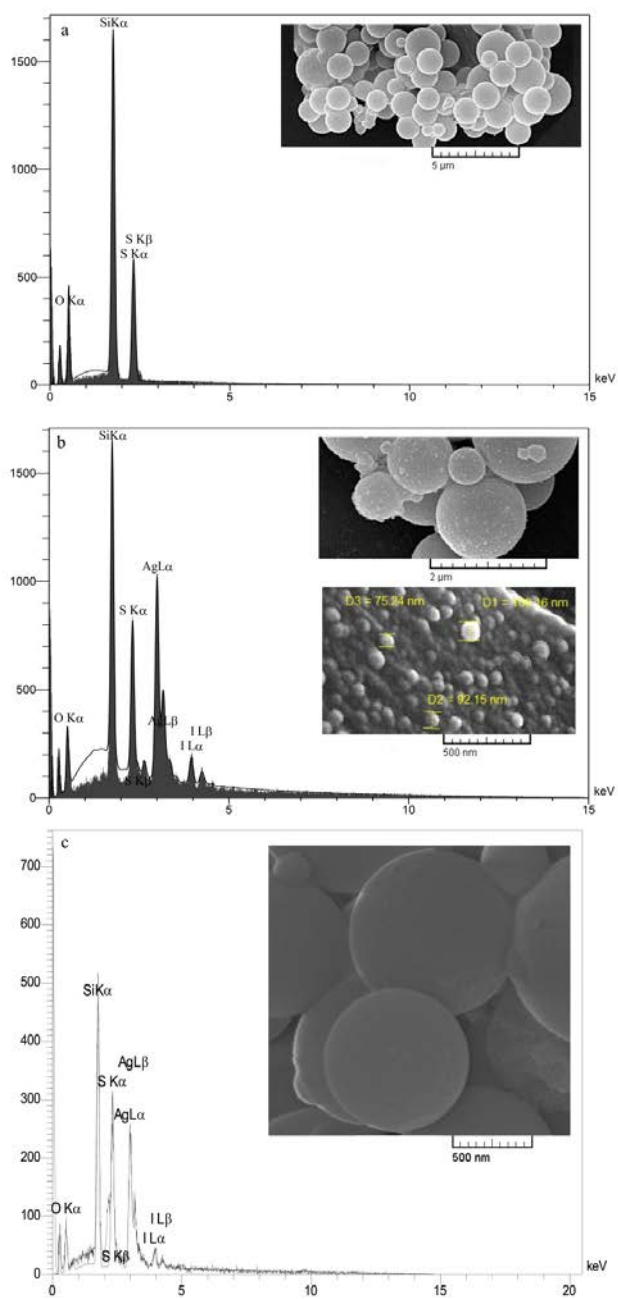
---

<sup>63</sup> Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

<sup>64</sup> Hexagonal close-packed (hcp)

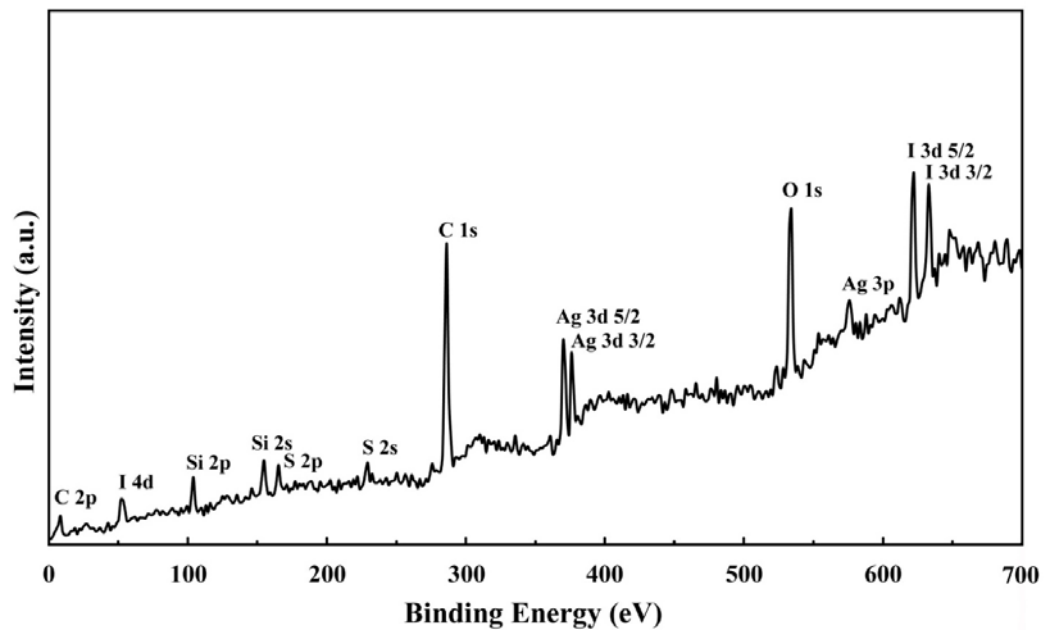
<sup>65</sup> energy dispersive X-ray spectroscopy

<sup>66</sup> Scanning electron microscope



شکل ۳-۲۹: الگوی آنالیز عنصری EDX و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (a) PMMSQ-3، (b) AgI-PMMSQ-3 و (c) AgI-PMMSQ-3 بعد از سه مرحله بازیابی

روش طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس<sup>۶۷</sup> که پیشتر در بخش (۳-۱-۱) در مورد عملکرد آن توضیحاتی داده شده برای بررسی سطوح این پلیمر عامل دار از نقطه نظر عناصر موجود بر روی سطح آن نیز به کار برده شد. در این طیف شکل (۳-۳۰) ریز حالت‌های مربوط به نقره یدید که شامل Ag 3d<sub>5/2</sub>, Ag 3d<sub>3/2</sub>, Ag 3p, I 4d, I 3d<sub>5/2</sub> و I 3d<sub>3/2</sub> بوده به ترتیب در ۳۶۹، ۳۷۵، ۵۲، ۵۷۵ و ۶۲۱ و ۶۳۲ الکترون ولت ظاهر شده است. همچنین ریز حالت‌های مربوط به عناصر بستر پلیمری از جمله Si 2s، Si 2p، S 2p، S 2s، C 2p، C 1s و O 1s به ترتیب در ۱۰۳، ۱۵۴، ۱۶۴، ۲۲۸، ۷، ۵۳۳ و ۵۳۳ الکترون ولت ظاهر شده که انطباق مناسبی با پژوهش‌های گذشته در مورد این دسته از مواد دارد [۱۹].

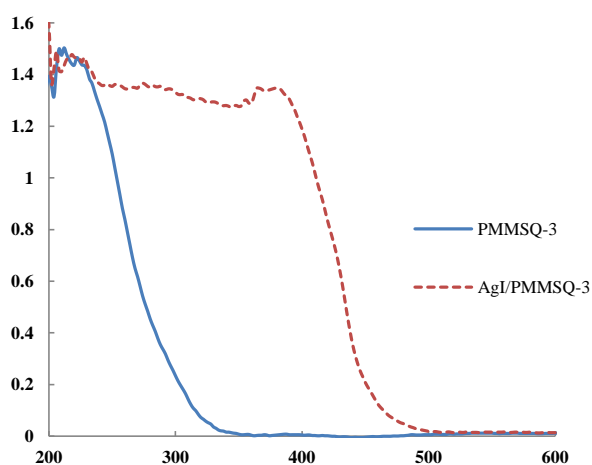


شکل ۳-۳۰: آنالیز XPS کاتالیزگر AgI-PMMSQ-3

<sup>67</sup> X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)



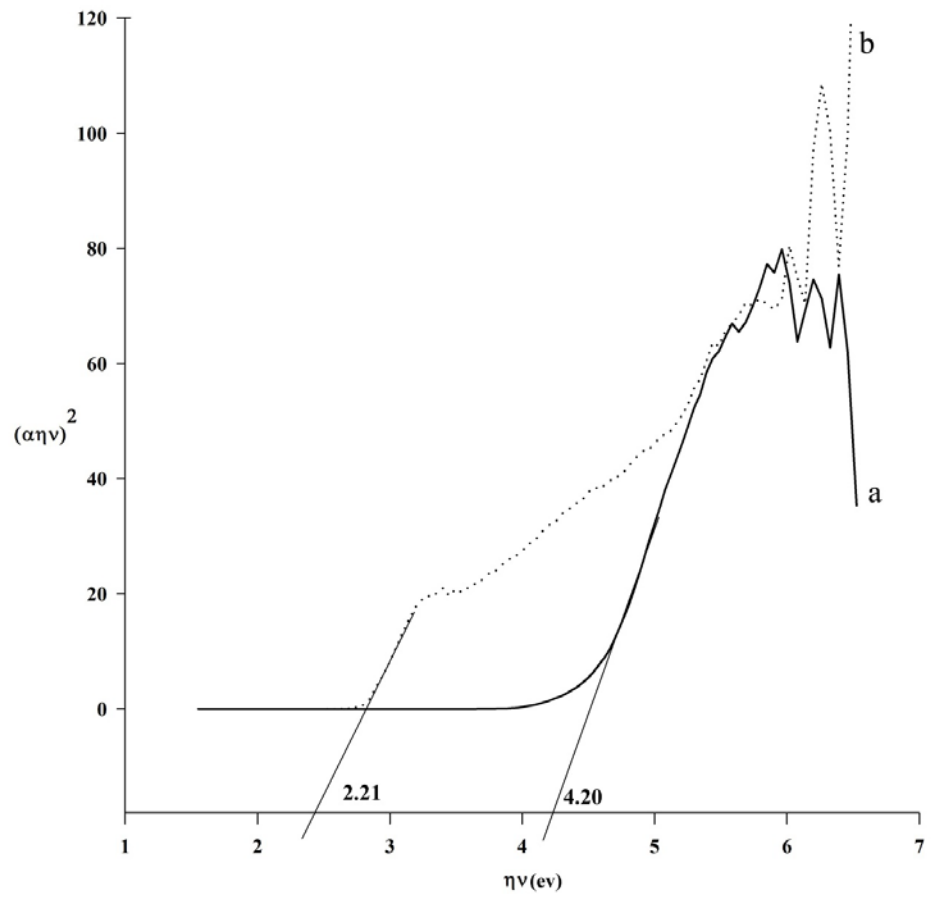
طیف سنجی بازتاب نفوذی ماوراء بنفش-مرئی<sup>۶۸</sup> برای سطح پلیمر و پلیمر عامل دار شده با نقره یدید به منظور بررسی عملکرد فوتوکاتالیزور انجام شد. در شکل (۳-۳۱) لبه ی جذب برای پلیمر ۲۲۰ نانومتر و برای پلیمر عامل دار ۴۰۰ نانومتر تعیین شده است. همچنین محاسبات گاف انرژی برای دو ماده با استفاده از نرم افزار سیگما پلات<sup>۶۹</sup> که یک نرم افزار پیشرفته برای رسم نمودار و پردازش داده ها می باشد انجام گرفته که نتایج آن در شکل (۳-۳۲) نمایش داده شده که در آن  $(\alpha h\nu)^2$  را برحسب انرژی فوتون ( $h\nu$ ) به طور نمودار نمایش داده می شود. طبق نتیجه بدست آمده، گاف انرژی برای پلیمر ۴/۲ الکترون ولت و برای پلیمر عامل دار ۲/۲۱ الکترون ولت بوده و این اختلاف می تواند دلیلی بر جذب نور مرئی از طرف پلیمر عامل دار باشد. و لذا این ماده می تواند نور مرئی را جذب و عملکرد فوتو کاتالیزوری داشته باشد.



شکل ۳-۳۱: بازتاب نفوذی PMMSQ-3 و AgI-PMMSQ-3

<sup>68</sup> UV-vis diffuse reflectance spectroscopy(DRS)

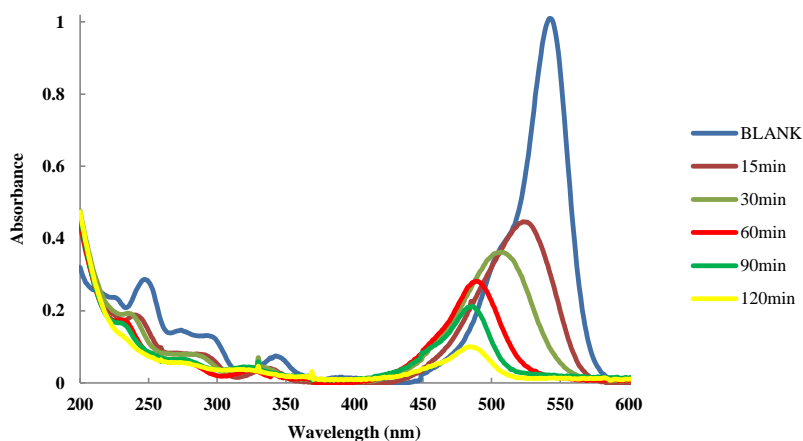
<sup>69</sup> Sigma Plot



شکل ۳-۲۲: محاسبه گاف انرژی (a) PMMSQ-3 و (b) AgI-PMMSQ-3

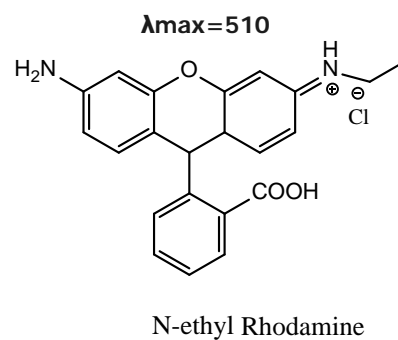
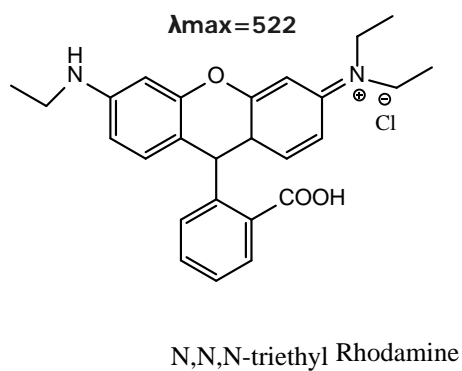
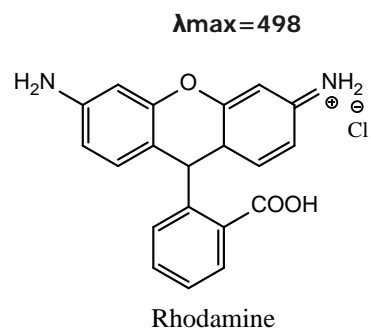
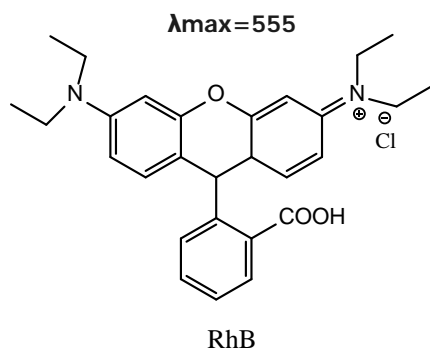
### ۳-۳-۱- بررسی فعالیت فوتوکاتالیزوری (AgI-PMMSQ) در تخریب رنگ رودامین B

در این بخش ارزیابی کاتالیزگر AgI-PMMSQ در فعالیت فوتوکاتالیزوری تخریب رنگ رودامین B انجام گرفت. طبق بررسی صورت گرفته، کاتالیزگر به طور موثری می‌تواند در طی مدت ۱۲۰ دقیقه از ابتدای شروع فعالیت غلظت رودامین (5 ppm) را تحت نور مرئی تا حد زیادی کاهش دهد (شکل ۳-۳۳). نکته مهم در این فعالیت شیفت به مناطق با طول موج پایینتر بوده که در توجیه این اثر می‌توان به تولید رادیکال OH در طی این فرایند اشاره کرد که این رادیکال می‌تواند با حذف اتیل‌های رنگ، آن را به طور کامل تخریب کند. همچنین ترکیبات تهیه شده در طی فرایند، ماکسیمم جذب متفاوت و کمتری داشته و در نتیجه منجر به این جابه‌جایی طول موج شوند. محصولات احتمالی این واکنش در شکل (۳-۳۴) نمایش داده شده است [۹۱].



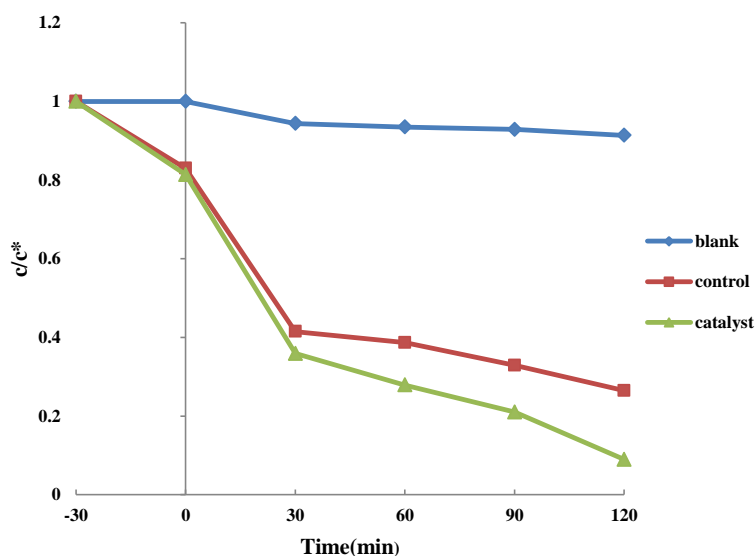
شکل ۳-۳۳: طیف فرابنفش-مرئی فرایند فوتوکاتالیزوری با کاتالیزگر AgI-PMMSQ-3

- ✓ رنگ رودامین B با غلظت 5ppm
- ✓ کاتالیزگر به مقدار ۵۰ میلی گرم بر ۵۰ میلی لیتر محلول رنگ
- ✓ تحت تابش نور مرئی (LED)



شکل ۳-۳۴: محصولات احتمالی واکنش فوتوکاتالیزوری تخریب رنگ رودامین B [۹۱].

همچنین فعالیت کاتالیزوری دو نمونه ی شاهد که فاقد کاتالیزگر و نمونه ی کنترل که مخلوط فیزیکی پلیمر و نقره یدید بوده نیز انجام گرفت که در هر دو مورد فعالیت از پلیمر عامل دار کمتر و گواهی بر عملکرد مناسب این ماده در فرایند فوتوکاتالیزوری بود شکل (۳-۳۵).



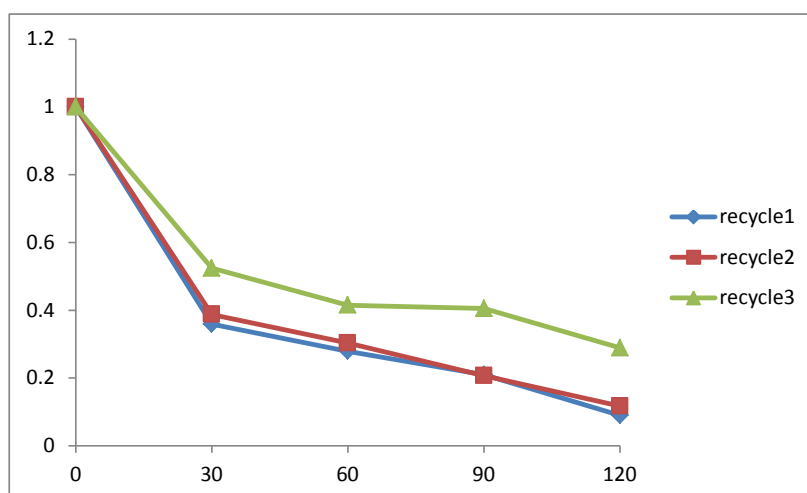
شکل ۳-۳۵: مقایسه عملکرد فوتوکاتالیزوری تخریب رنگ رودامین B با

کاتالیزگر [AgI-PMMSQ-3] (catalyst)، بدون کاتالیزگر (blank) و مخلوط فیزیکی نقره یدید و

بستر پلیمری [PMMSQ-3 و AgI] (control)

همچنین بازیابی فوتو کاتالیزگر تهیه شده در این پژوهش بعد از چهار مرحله آزمایش مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۳-۳۶) و جدول (۱-۱۱) گزارش شده است. در ادامه بعد از بررسی بازیابی کاتالیزگر، نمونه ی بازیابی شده با روشهای پراش اشعه ایکس شکل (۳-۲۸) و میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳-۲۹). در تصویر پراش اشعه ایکس در نمونه ی بازیابی شده، نوارهای نقره یدید طی فرایند فوتوکاتالیزوری تغییری نکرده و علاوه بر آنها نوارهایی که دال بر

کاهش نقره کاتیونی به نقره فلزی در طی این فرایند باشد، دیده نشده است. در نتیجه تثبیت مناسب نقره یدید و همچنین مقاومت بالای فوتو کاتالیزگر را در طی فرایند فوتو کاتالیزوری نشان می دهد.



شکل ۳-۲۶: بررسی بازیابی واکنش فوتوکاتالیزوری تخریب رنگ رودامین B با کاتالیزگر AgI-PMMSQ-3

همچنین بعد از بازیابی کاتالیزگر مورد نظر، سطح آن به نظر صاف میرسد و محتمل است که مقداری از نقره یدید ها از سطح جدا شده باشند. این احتمال با استفاده از آنالیز پلاسمای جفت شده القایی که از سطح پلیمر قبل و بعد از چهار مرحله بازیابی و همچنین محلول مورد ارزیابی گرفت. بعد از بررسی های صورت گرفته، این مسئله تایید و نشان دهنده ورود مقدار کمی از نقره یدید ها به داخل محلول بوده و که در نتیجه منجر به کاهش عملکرد فوتو کاتالیزوری شده است.

جدول ۳-۱۱: بررسی بازیابی با کاتالیزگر AgI-PMMSQ-1

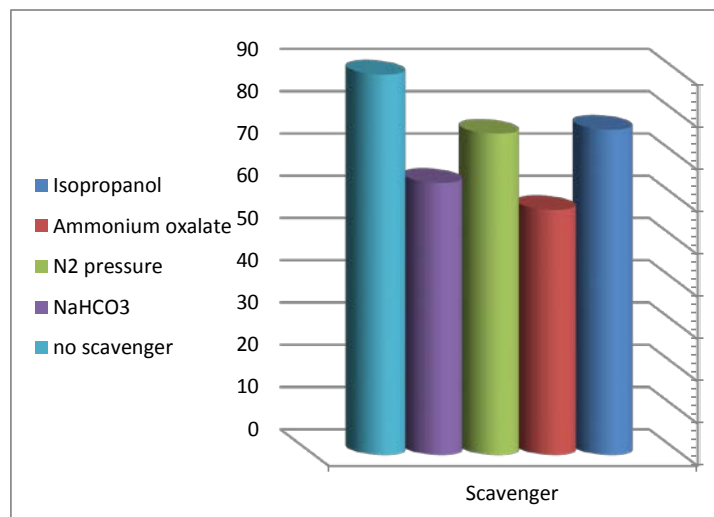
دفعات	AgI-PMMSQ-1 catalyst <sup>a</sup>		
	بازیابی	Ag <sup>c</sup>	
		بازدهی تخریب (%) <sup>b</sup>	موجود در محلول d (ppm)
1	90	-	1.52
2	90	-	1.51
3	88	-	1.48
4	78	1.89	1.33

- ✓ a: واکنش فوتوکاتالیزوری با ۵۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۵۰ میلی لیتر رنگ RB با غلظت 5ppm و تحت نور مرئی
- ✓ b: محاسبه براساس تغییرات غلظت رنگ
- ✓ c: تعیین با استفاده از آنالیز پلاسمای جفت شده القایی
- ✓ d: جدا شده از سطح محلول
- ✓ e: باقی مانده بر روی سطح کاتالیزگر

### ۳-۳-۲- بررسی گونه های فعال در فعالیت فوتوکاتالیزوری (AgI-PMMSQ)

در طی فرایند فوتوکاتالیزوری تخریب رنگ رودامین B پارامترهای میزان جذب و طول موج ، بعد از طی مدت ۱۲۰ دقیقه کاهش یافته است. با توجه به بررسی های به عمل آمده، تغییر موقعیت جذب رنگ از طول موج ۵۵۰ نانومتر به طول موجهای پایین تر را می توان جدا شدن گروههای اتیلنی از ساختار رنگ دانست. علاوه بر آن تغییر مقدار جذب که همزمان با این جابجایی اتفاق می افتد مربوط به تخریب حلقه آروماتیکی رنگ بوده که در نهایت اثر دو عامل موردنظر منجر به تخریب رنگ مورد نظر با کاتالیزگر AgI-PMMSQ شده است در این راستا برای تایید این موضوع و تعیین گونه های

فعال در این فرایند از ترکیباتی به نام به دام انداز<sup>۷۰</sup> استفاده گردید شکل (۳-۳۷). در این راستا با توجه به اینکه هر کدام از مواد اضافه شده می تواند برخی از گونه های موردنظر فعال در این فرایند را غیر فعال کند می توان به مکانسیم این واکنش پی برد. لذا در این بخش گونه های رادیکال هیدروکسیل ( $\bullet\text{OH}$ )، رادیکال سوپراکسید ( $\bullet\text{O}_2$ ) و حفره هایی که در سطوح انرژی الکترونی رنگ ایجاد می شود (+h) به ترتیب با به کار بردن بدام اندازهای ایزوپروپیل الکل [۹۲]، بنزوکینون و سدیم هیدروژن کربنات [۹۰] مورد بررسی قرار گرفت. همچنین برای بررسی بیشتر



شکل ۳-۳۷: تعیین اثر بازدارنده های مختلف در واکنش فوتوکاتالیزوری تخریب رنگ RB بعد از طی مدت ۱۲۰ دقیقه

و تعیین نقش اکسیژن مولکولی از یک فشار گاز نیتروژن نیز بهره برده شد که نتیجه آنها در شکل (۳-۳۷) نمایش داده شده است. همانطور که نمایان است، اضافه کردن ایزوپروپانول به منظور به دام انداختن رادیکال هیدروکسیل ( $\bullet\text{OH}$ ) نسبت به سایر موارد تاثیر کمتری در تغییر میزان تخریب رنگ دارد. درحالیکه بنزوکینون با به دام انداختن رادیکال سوپراکسید تاثیر بسزایی در تغییر میزان تخریب

<sup>70</sup> Scavenger



ایفا می کند که این مسئله با وارد شدن گاز نیتروژن و در پی آن کاهش مقدار اکسیژن مولکولی نیز تایید گردید. همچنین با اضافه کردن سدیم هیدروژن کربنات به محلول رنگ در حین فرایند کاتالیزوری، از میزان تخریب کاسته و این را می توان مربوط به از بین رفتن حفره های موجود در سطح الکترونی رنگ از ناحیه آن دانست. بنابراین گونه های بررسی شده در فرایند فوتوکاتالیزوری با ترتیب  $^*OH > h^+ > O_2^*$  می توانند فعالیت فوتوکاتالیزوری تخریب رنگ رودامین B با کاتالیزگر AgI-PMMSQ تحت تاثیر قرار داده که مطابق با گزارش های صورت گرفته در این زمینه نیز می باشد [۹۲].

### ۳-۳-۳- نتیجه گیری

در این بخش، فوتوکاتالیزور AgI-PMMSQ-3 از انباشت نقره یدید بر روی پلیمر PMMSQ-3 تهیه و سپس در فعالیت فوتوکاتالیزوری تخریب رنگ رودامین B تحت نور مرئی بکار برده شد. استفاده از لامپ LED در فرایند فوتوکاتالیزوری علاوه بر حفظ ساختار پلیمری بعد از فعالیت، یکی از جنبه های قابل اهمیت در این بخش دانست. چراکه مطابق با مقایسه های به عمل آمده، لامپهای زنون [۹۳-۹۵] و هالید تنگستن [۹۶] در پژوهشها مشابه به کار برده شده که هر دو مورد از شدت بالاتری از نوردهی در مقایسه با لامپ LED برخوردار هستند. جنبه ی دیگر قابل بررسی در این بخش زمان فرایند فوتوکاتالیزوری تخریب بوده که در مقایسه دو ترکیب نقره یدید هگزانگونال [۹۳] و نقره یدید تثبیت شده بر روی گرافن اکساید [۵۶] در طی زمان کمتر انجام گرفته است. با این حال ترکیبات  $AgI/ZnO$  [۹۲]،  $AgI-YVO_4$  [۹۴]،  $AgI/Bi_2MoO_6$  [۹۵] به ۱۴۰ تا ۱۸۰ دقیقه زمان برای انجام فعالیت فوتوکاتالیزوری نیاز دارند. بعلاوه مقدار فوتوکاتالیزگر مورد نیاز در طی این فرایند در برخی از پژوهشها بین دو تا سه برابر بیشتر از پژوهش اخیر می باشد [۹۳-۹۵].

۳-۴- تهیه ی بسترهای پلی آمینو- متیل-مرکاپتو پروپیل سایل سزکویی اکسان PAMMSQ

(NSM) و پلی آمینو-مرکاپتو پروپیل سایل سزکویی اکسان (NS) PAMPSQ

بعد از تهیه ی دو نوع پلیمر سایل سزکویی اکسان در دو بخش قبل و بررسی فعالیت‌های کاتالیزوری و فوتوکاتالیزوری آنها، در این بخش بر آن شدیم که به سبب مقایسه ی عملکرد گروه فعال و تاثیر نسبت‌های مولی های مختلف بر فعالیت پلیمر، نمونه های پلیمری دیگری تهیه و فعالیت آنها را مقایسه کنیم. با این تفاوت که هدف در این بخش دستیابی به پلیمری با قابلیت بالای تثبیت نقره فلزی بوده که در نتیجه بتوان از ویژگیهای منحصر به فرد این فلز در مواردی مثل واکنش کاهش ترکیب ۴- نیتروفنل و فعالیت ضد قارچی بهره گرفت.

در این راستا ابتدا بستر پلی آمینوپروپیل-مرکاپتو پروپیل- متیل سایل سزکویی اکسان PAMMSQ (NSM) با نسبت مولی ۴ از مونومر مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان و نسبت ۳ از هرکدام از مونومرهای آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان و متیل تری متوکسی سیلان تهیه گردید. بعلاوه به جهت تعیین تاثیر گروه متیل در ساختار پلیمر و همچنین عملکرد قابل انتظار از آن، بستر پلی آمینو-مرکاپتو پروپیل سایل سزکویی اکسان (NS) PAMPSQ با نسبت مولی مساوی از دو مونومر مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان و مونومر آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان تهیه گردید.

در کنار پلیمرهای تهیه شده و برای مقایسه عملکرد در نظر گرفته شده از جهت تعیین اهمیت دو گروه تیول و آمین در تثبیت نقره، یکی از محصولات پلیمری تهیه شده در بخش قبل به نام پلی مرکاپتوپروپیل- متیل-سایل-سزکویی-اکسان (SM) PMMSQ با درصد مساوی از مونومر مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان و مونومر متیل تری متوکسی سیلان نیز تهیه گردید. همچنین پلیمر پلی آمینو پروپیل- متیل-سایل-سزکویی-اکسان (NM) PAMSQ با نسبت ۴ به ۶ از مونومر آمینو

پروپیل تری اتوکسی سیلان به مونومر متیل تری متوکسی سیلان طبق گزارش شین لو<sup>۷۱</sup> و همکاران [۴۰] نیز تهیه شد. ترکیب درصد ترکیبات تهیه شده در جدول (۳-۱۲) نمایش داده شده است.

جدول (۳-۱۲): ترکیب درصد پلیمرهای تهیه شده در بخش (۱)

مونومر پلیمر	MPTMS	APTES	MTMS
NSM	۴۰	۳۰	۳۰
NS	۵۰	۵۰	---
SM	۵۰	---	۵۰
NM	---	۴۰	۶۰

✓ APTES: آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان؛

✓ MPTMS: مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان؛

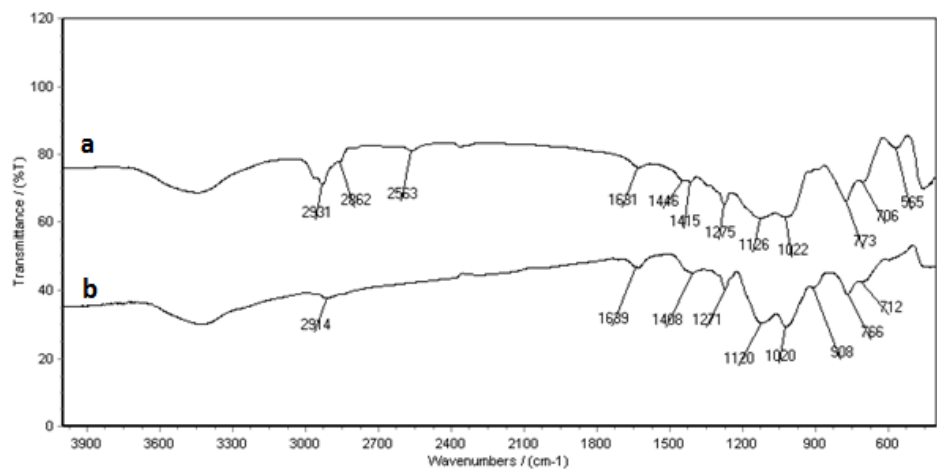
✓ MTMS: متیل تری متوکسی سیلان

چهار دسته پلیمر تهیه شده به دلیل داشتن ماهیت پودری و همچنین گروههای فعال قابلیت تثبیت فلزات مختلفی از جمله نقره را دارند. بدین جهت طبق روش ارائه شده در بخش (۲-۳-۵) چهار پلیمر با یک نسبت یکسان نقره دار شد. هر پلیمر با توجه به تعداد گروههای فعال خود قابلیت جذب مقداری نقره را داشته و در نتیجه ی ویژگی های متفاوتی در اثر آن ایجاد می شود. به جهت وجود نقره دو عملکرد کاهش ترکیب ۴- نیتروفنل و خاصیت ضد قارچی مورد بررسی قرار گرفت.

پلیمرهای عامل دار شده با روشهای FT-IR<sup>۷۲</sup>، EDX<sup>۷۳</sup>، SEM<sup>۷۴</sup> و XRD<sup>۷۵</sup> مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۳-۳۸) طیف فرسرخ نمونه ی پلیمر SM و پلیمر SM@Ag را نمایش میدهد. درپلیمر SM

<sup>71</sup> Xin Lu

نوار ناحیه  $3400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کشش گروه مربوط به آب جذب سطحی شده بر روی پلیمر بوده که نوار خمشی آن در ناحیه حدود  $1635\text{ cm}^{-1}$  مشخص شده است. ارتعاش کشش پیوند C-H در گروههای متیل و پروپیل در ناحیه  $2800$  تا  $3000\text{ cm}^{-1}$  مشخص شده است. در این طیف ها، نوار ناحیه  $1410$  و  $1445\text{ cm}^{-1}$  مربوط به تغییر فرم پیوند  $\equiv\text{Si-R}$  می باشد [۱۰]. اتصال پیوندی Si-O-Si به طور یک نوار قوی در ناحیه  $1022$  و  $1126\text{ cm}^{-1}$  تایید شد.



شکل (۳-۳): طیف فروسرخ (a) پلیمر SM (b) SM@Ag

همچنین پیوند های S-H ، C-H و C-Si در نواحی  $2563$ ،  $1275$  و  $773\text{ cm}^{-1}$  نمایان می شود [۱۶]. در پلیمر SM@Ag تمامی نوارها با کمی جابجایی دیده شده و نشان دهنده ی حفظ اسکلت ساختاری بعد از نقره دار شده می باشد. از طرفی نقره دار شدن را می توان با حذف نوار مربوط به پیوند S-H که در پلیمر نقره دار دیده نشده است اثبات نمود.

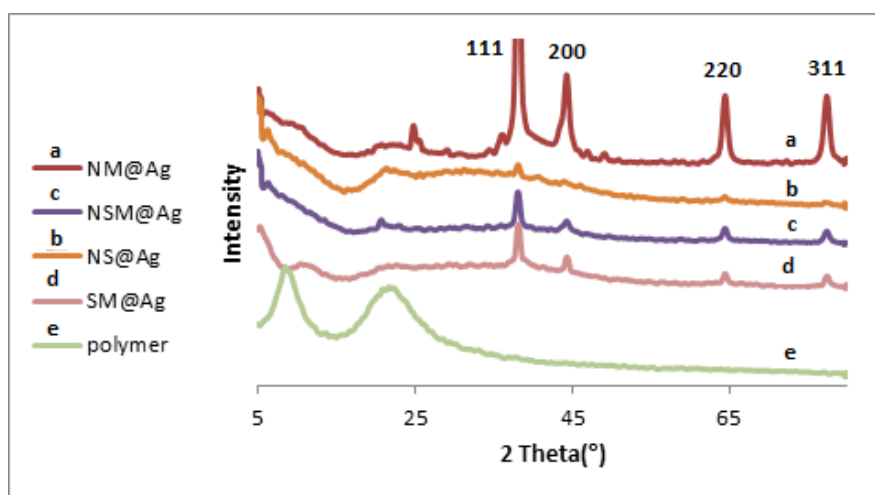
<sup>72</sup> Fourier-transform infrared spectroscopy

<sup>73</sup> Energy dispersive X-ray analysis

<sup>74</sup> Scanning electron microscope

<sup>75</sup> X-ray diffraction pattern

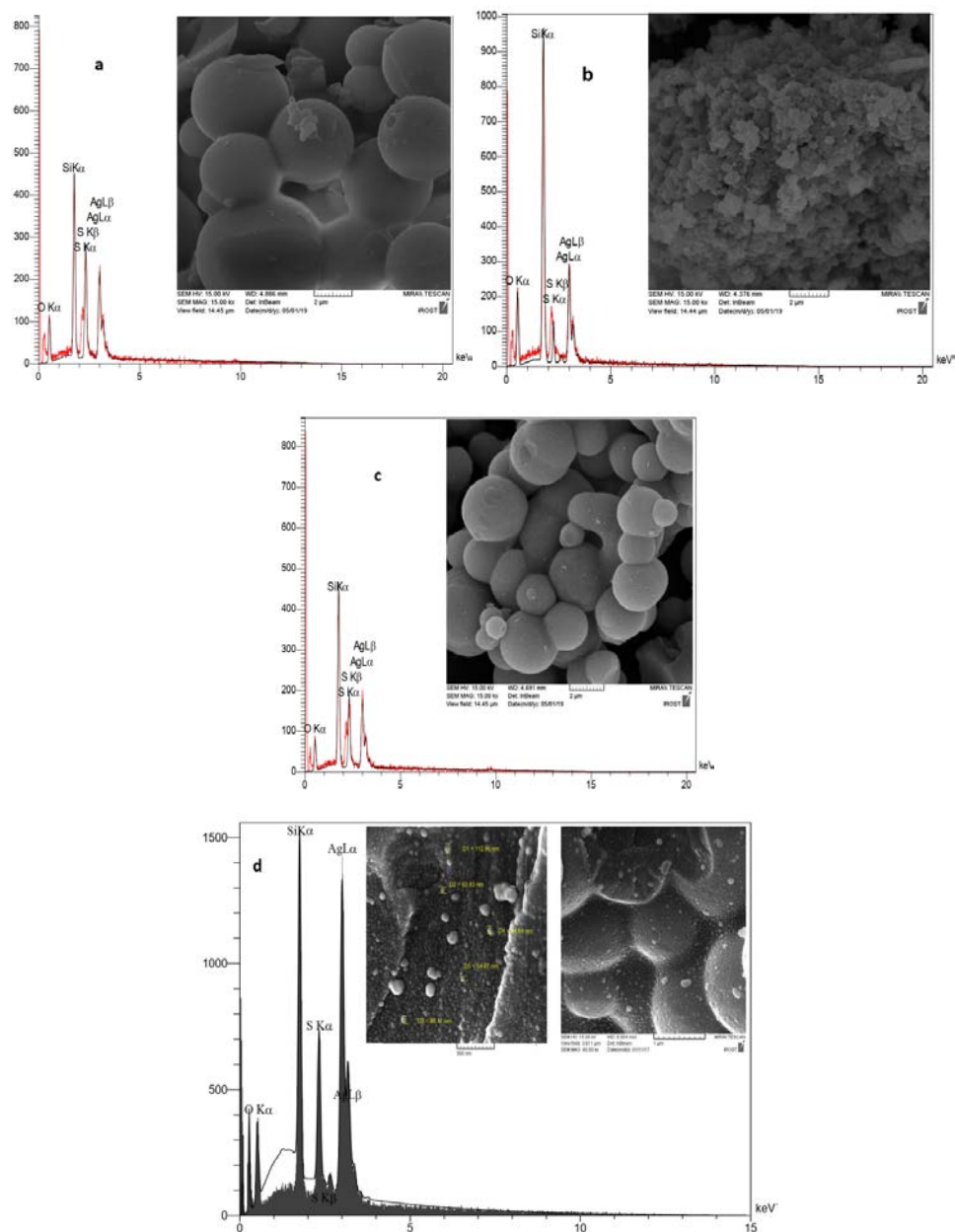
شکل (۳-۳۹) الگوی پراش اشعه ایکس را برای پلیمر SM و پلیمرهای SM@Ag ، NM@Ag ، NS@Ag و NSM@Ag نمایش می‌دهد. ساختار پلیمری سایلوکسان پلیمر SM با بررسی الگوی پراش آن در بخش (۳-۲) مورد ارزیابی قرار گرفت. همانطور که پیشتر در مورد پلیمرهای سایلوکسان اشاره شد در این شکل نوارهای مربوط به پلیمر، منطبق با اطلاعات داده شده بوده و بعد از نقره دار شدن علاوه بر نوارهای تایید کننده ساختار پلیمری با مقداری جابجایی، صفحات بلوری ۱۱۱، ۲۰۰، ۲۲۰ و ۳۱۱ به طور نوارهای مجزا که تایید کننده نقره فلزی بوده در پلیمرهای نقره دار نیز دیده شد. جابجایی نوارهای مربوط به بدنه پلیمری را می‌توان به پر شدن فضای درونی و بیرونی پلیمرها در اثر اضافه شدن نقره مرتبط دانست که به طور مفصل در بخش قبل برای جاگذاری نقره دیده در بدنه پلیمری اشاره شد. نکته حائز اهمیت در این طیفها میزان بلورینگی نقره در آنها بوده که در پلیمر NM@Ag در بیشترین مقدار آن است.



شکل (۳-۳۹): الگوی پراش اشعه ایکس پلیمر SM و کاتالیزگرهای SM@Ag ، NM@Ag ، NS@Ag و

NSM@Ag

در شکل (۳-۴۰) طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس همراه با تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه‌ها ارائه شده است. در این طیفها عناصر قابل انتظار برای هر نمونه یعنی گوگرد، سیلیسیم، اکسیژن، کربن و نقره مشاهده شد. تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی کروی بودن تمامی نمونه‌ها بجز نمونه ی  $NM@Ag$  با اندازه ۱ تا ۲ میکرون را نشان می‌دهد. مورفولوژی کلوخه ای برای نمونه  $NM@Ag$  علی‌رغم وجود مقدار قابل توجهی نقره بر روی بدنه پلیمری (۱/۷۵ میلی گرم نقره بر یک گرم کاتالیزگر) در مقایسه با سایر کاتالیزگرها ( $NS@Ag$  (۱/۹۵ mg/g),  $SM@Ag$  (۲/۷۱ mg/g),  $NSM@Ag$  (۱/۶۳mg/g) به دلیل کاهش سطح در دسترس آن، محدودیت ایجاد نموده و این نتیجه گیری با بررسی فعالیت کاتالیزوری کاهش ۴- نیتروفلن و مورد بررسی و تایید قرار خواهد گرفت.

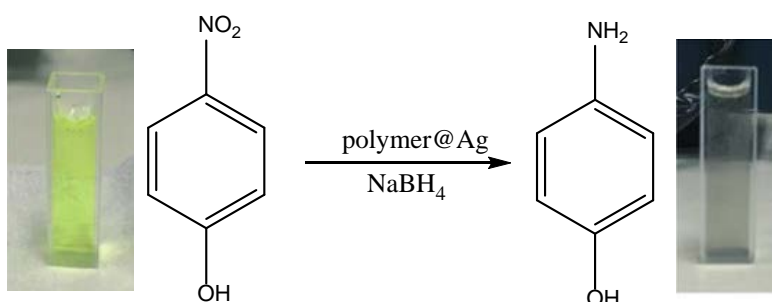


شکل (۳-۴۰): آنالیز EDX و میکروسکوپ الکترونی کاتالیزگرهای Ag@NS. a)

d)SM@Ag, c)NSM@Ag, b)NM@Ag

### ۳-۴-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاهش ترکیب ۴- نیتروفنل (4-NP)

در این بخش واکنش کاهش ترکیب ۴- نیتروفنل (شکل ۳-۴۱) به ۴- آمینو فنل بوسیله ی بستری پلیمری نقره دار تهیه شده در بخش قبل در حضور ترکیب سدیم بوروهیدرید مورد بررسی قرار گرفت.

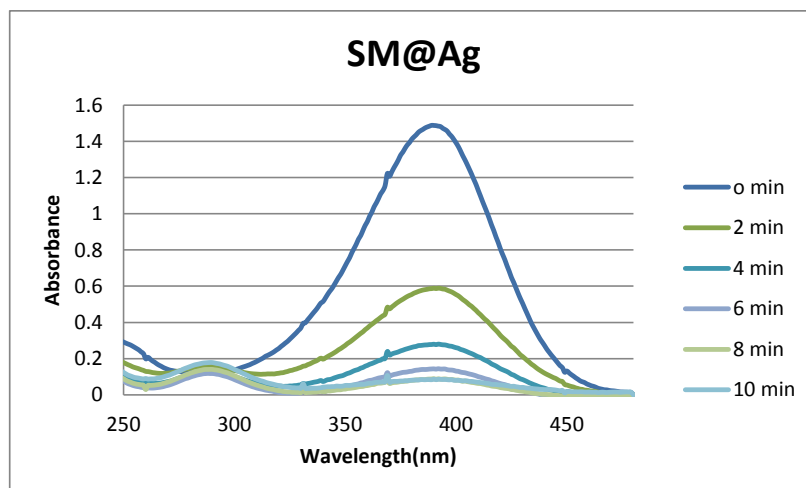


شکل (۳-۴۱): واکنش کاهشی ترکیب ۴- نیتروفنل در حضور کاتالیزگر polymer@Ag و سدیم بوروهیدرید

بدین منظور در بخش (۲-۷) روش این فرایند کاهش ارائه شده است. به طور خلاصه، ۲۵ میلی لیتر محلول (۱۲ میلی مولار) از ۴-نیتروفنل با محلول تازه تهیه شده سدیم بوروهیدرید (۱۰ میلی لیتر، ۶۰ میلی مولار) در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری در حضور ۷ میلی گرم از هر کدام از کاتالیزورها هم زده شد. بعد از اضافه کردن سدیم بوروهیدرید نواری با بیشترین مقدار جذب ترکیب ۴-نیتروفنل از ۳۰۸ به ۳۸۸ نانومتر شیفیت پیدا کرده که این جابجایی همراه با تغییر رنگ محلول از زرد کم رنگ به زرد پررنگ به دلیل تشکیل یونهای ۴- نیترو فنلات می باشد [۶۲].

این محلول بعد از قرارگیری در معرض پلیمرهای نقره دار بسته به نوع کاتالیزگر بیرنگ شده که نشان دهنده ی انجام واکنش کاهش می باشد. چهار ترکیب SM@Ag، NM@Ag، NSM@Ag و NS@Ag به عنوان کاتالیزگر این واکنش انتخاب و با برداشتن محلول با فاصله ی زمانی ۲ دقیقه و در بیشینه ی طول موج ۳۸۸ نانومتر این واکنش کاهش مورد سنجش قرار گرفته و نتایج حاصل از آن در شکل‌های (۳-۴۲)(۳-۴۳)(۳-۴۴)(۳-۴۵) و جدول (۳-۱۴) ارائه شده است.

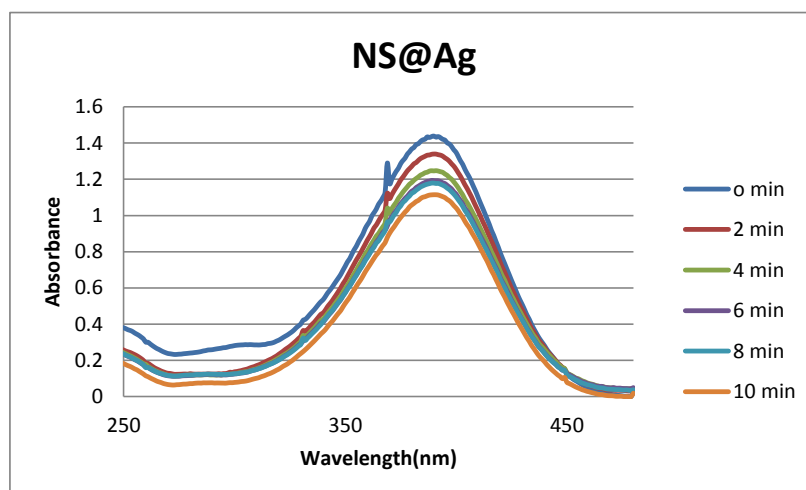




شکل (۳-۴): نمودار کاهش ۲۵ میلی لیتر ترکیب ۴- نیترو فنل (۱۲ میلی مولار) در حضور ۷ میلی گرم

کاتالیزگر SM@Ag و ۱۰ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید (۶۰ میلی مولار)

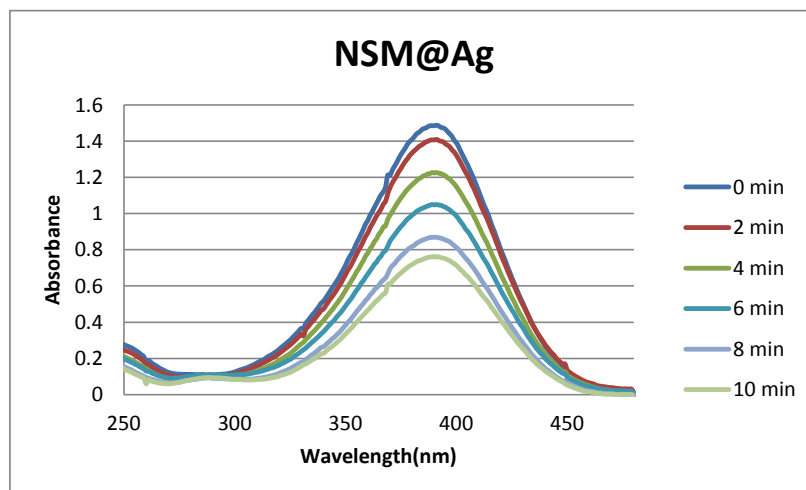
با طیف سنجی مرئی-فرابنفش



شکل (۳-۴): نمودار کاهش ۲۵ میلی لیتر ترکیب ۴- نیترو فنل (۱۲ میلی مولار) در حضور ۷ میلی گرم

کاتالیزگر NS@Ag و ۱۰ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید (۶۰ میلی مولار)

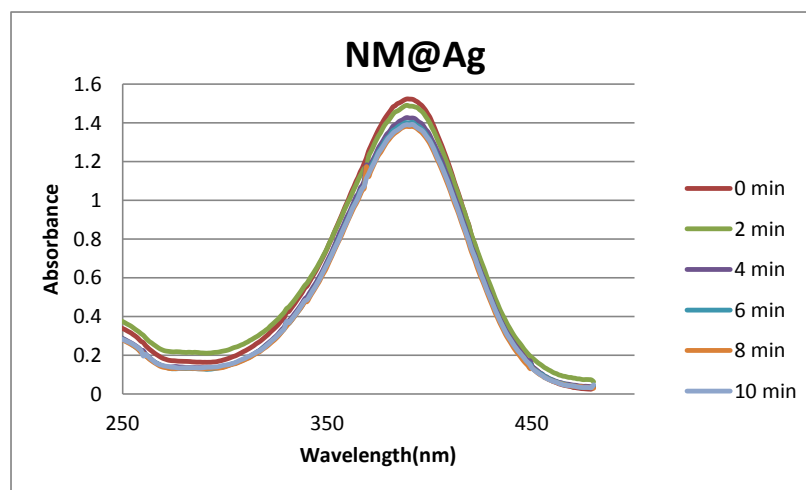
با طیف سنجی مرئی-فرابنفش



شکل (۳-۴): نمودار کاهش کاهش ۲۵ میلی لیتر ترکیب ۴- نیترو فنل (۱۲ میلی مولار) در حضور ۷ میلی گرم

کاتالیزگر NSM@Ag و ۱۰ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید (۶۰ میلی مولار)

با طیف سنجی مرئی-فرا بنفش



شکل (۳-۴): نمودار کاهش کاهش ۲۵ میلی لیتر ترکیب ۴- نیترو فنل (۱۲ میلی مولار) در حضور ۷ میلی گرم

کاتالیزگر NM@Ag و ۱۰ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید (۶۰ میلی مولار)

با طیف سنجی مرئی-فرا بنفش

در ابتدا به دلیل تعیین میزان کاهش و در نتیجه مقایسه منطقی تر کاتالیزورها، تعدادی محلول استاندارد مطابق جدول (۳-۱۳) تهیه و ارتباطی بین مقدار جذب و غلظت آنها ترسیم شد. سپس با استفاده از این نمودار غلظت نهایی فرایند کاهش کاتالیزورها تعیین و با مقایسه ی غلظت اولیه، میزان درصد کاهش تعیین گردید.

جدول (۳-۱۳) غلظت و مقدار جذب محلول های استاندارد ۴-نیتروفنل

غلظت (mM)	۰/۵	۱	۲	۴	۶	۸	۱۰	۱۲	۱۴
مقدار جذب	۰/۰۳۴۷	۰/۰۴۸۸	۰/۱۰۶۲	۰/۱۶۷۹	۰/۲۹۳۵	۰/۴۷۳۲	۱/۱۶۳	۱/۴۶۸	۱/۷۲۶

جدول (۳-۱۴): درصد کاهش ترکیب ۴-نیتروفنل در حضور پلیمرهای کاتالیزگر مختلف

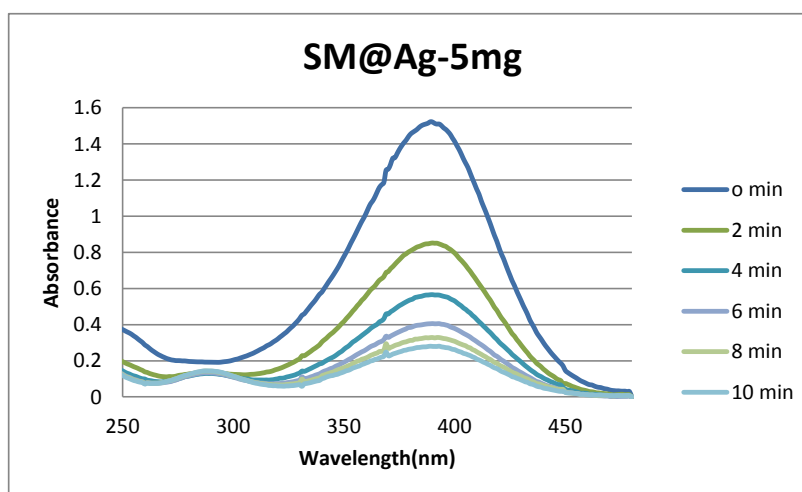
کاتالیزگر	مقدار جذب	غلظت (میلی مولار)	میزان کاهش بعد از مدت زمان ۱۰ دقیقه (درصد)*
NM@Ag	۱/۳۲۸۵	۱۱/۴	۵
SM@Ag	۰/۱۶۳	۲/۹	۷۵
NSM@Ag	۰/۷۵	۷/۲	۳۹
NS@Ag	۱/۱۰۳۹	۹/۸	۱۸

\* ۲۵ میلی لیتر محلول ۴-نیتروفنل (۱۲ میلی مولار) در حضور ۷ میلی گرم از کاتالیزگرها و ۱۰ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید (۶۰ میلی مولار) در بیشینه طول موج ۳۸۸ نانومتر در بررسی بعمل آمده طبق

جدول (۳-۱۴) بیشترین میزان کاهش مربوط به کاتالیزگر SM@Ag و کمترین مربوط به کاتالیزگر NM@Ag می باشد. تفاوت چشمگیر وجود آمده در میزان کارایی کاتالیزگر SM@Ag با مابقی کاتالیزگرها از دوجنبه قابل بررسی است. اول، بیشترین مقدار تثبیت نقره بر روی آن (۲/۷۱ میلیگرم بر یک گرم کاتالیزگر) و دوم، مورفولوژی کروی آن که امکان افزایش سطح در دسترس نقره برای فعالیت کاتالیزوری فراهم شده است؛ چراکه مورفولوژی کلوخه ای در نمونه ی NM@Ag منجر به کمترین میزان فعالیت کاتالیزوری گردیده است. کمتر شدن میزان فعالیت کاتالیزوری در دو نمونه ی NSM@Ag و NS@Ag را می توان به کمتر بودن میزان بارگیری نقره نسبت به نمونه SM@Ag مرتبط دانست. همچنین اختلاف وجود آمده در فعالیت کاتالیزوری این دو کاتالیزگر را می تواند به دلیل بلورینگی کمتر نقره برای نمونه ی NS@Ag باشد.

با توجه به موارد در نظر گرفته شده از جهت میزان بارگیری و بلورینگی نقره، و همچنین نتیجه به دست آمده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی، ترکیب SM@Ag به عنوان کاتالیزگر مناسب انتخاب و بهینه سازی مقدار و همچنین بازبایی کاتالیزگر برای آن انجام گرفت. بعد از انتخاب کاتالیزگر SM@Ag، فرایند کاهش با دو مقدار ۵ و ۱۰ میلی گرم کاتالیزگر انجام گردید شکل (۳-۴۶) و (۳-۴۷).

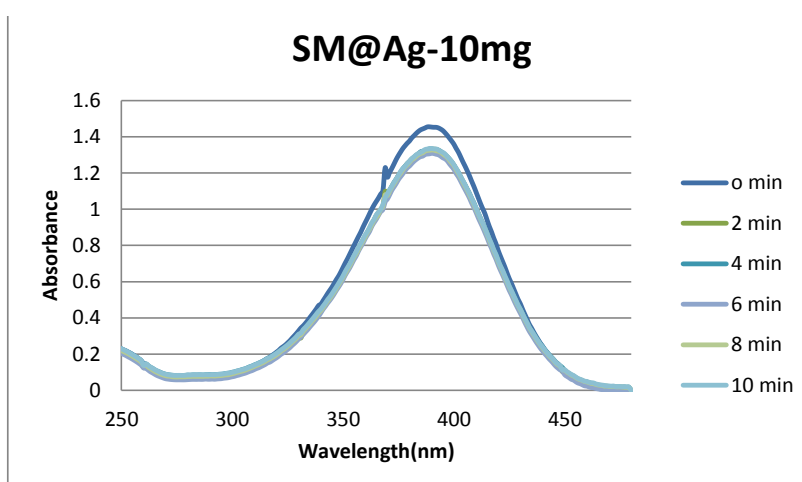
طبق نتایج حاصل، در مقدار ۱۰ میلی گرم کاتالیزگر مقدار حباب ایجاد شده در طی فرایند افزایش می‌یابد و در نتیجه پاسخ مناسبی در قبال عملکرد کاتالیزگر ایجاد نمی‌شود. همچنین در مقدار ۵ میلی گرم نیز، مقدار کاتالیزگر به اندازه کافی نبوده و درصد کاهش ۶۷ درصد به دست آمده است، لذا مقدار ۷ میلی گرم از کاتالیزگر SM@Ag برای رسیدن به درصد کاهش ۷۵ درصد در نهایت انتخاب گردید.



شکل (۳-۴): نمودار کاهش ۲۵ میلی لیتر ترکیب ۴- نیترو فنل (۱۲ میلی مولار) در حضور ۵ میلی گرم

کاتالیزگر SM@Ag و ۱۰ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید (۶۰ میلی مولار)

با طیف سنجی مرئی-فرا بنفش



شکل (۳-۴۷): نمودار کاهش ۲۵ میلی لیتر ترکیب ۴- نیترو فنل (۱۲ میلی مولار) در حضور ۱۰ میلی گرم

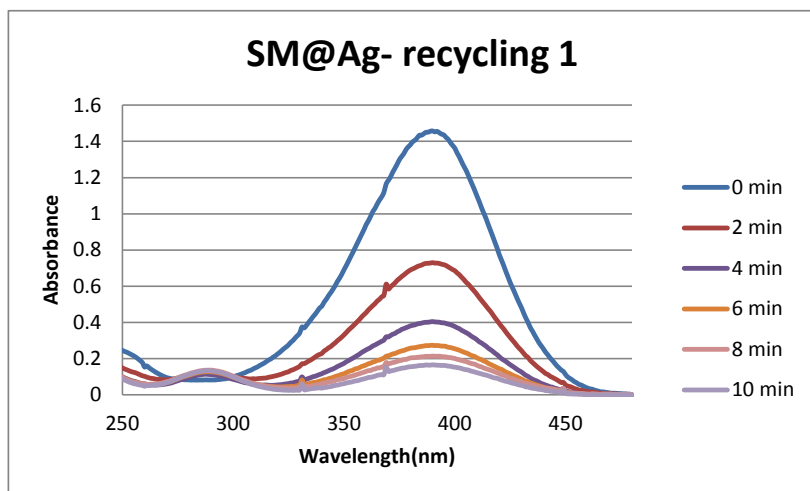
کاتالیزگر SM@Ag و ۱۰ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید (۶۰ میلی مولار)

در مرحله ی بعد کاتالیزگر SM@Ag طی دو مرحله

مورد بازیابی قرار گرفت شکل (۳-۴۸)(۳-۴۹) که در

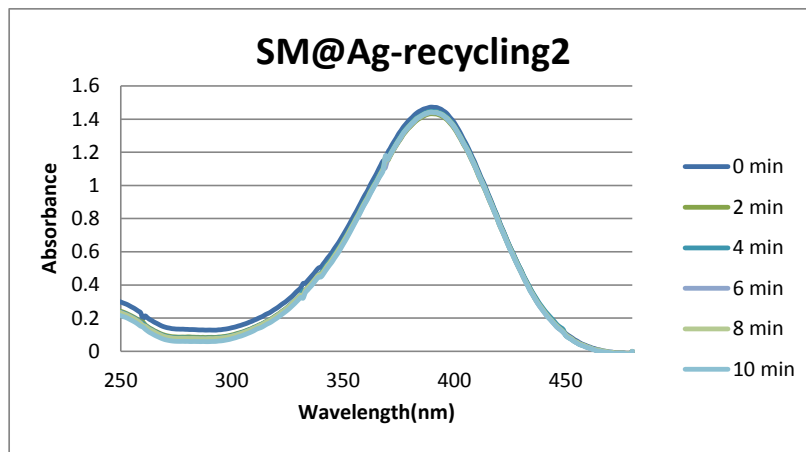
مرحله ی اول بازیابی درصد کاهش بدون تغییر و با ۷۵ درصد و در مرحله دوم این مقدار به طور قابل

توجهی کاهش یافت.



شکل (۳-۴۸): نمودار بازیابی مرحله اول کاهش ۲۵ میلی لیتر ترکیب ۴- نیترو فنل (۱۲ میلی مولار) در حضور ۷

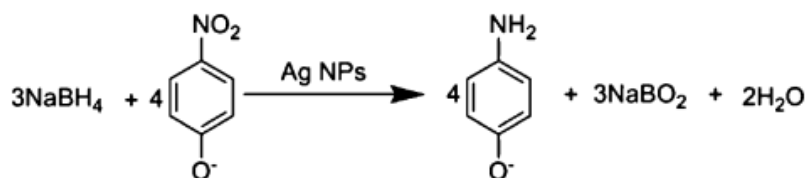
میلی گرم کاتالیزگر SM@Ag و ۱۰ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید (۶۰ میلی مولار)



شکل (۳-۴۹): نمودار بازیابی مرحله دوم کاهش ۲۵ میلی لیتر ترکیب ۴- نیترو فنل (۱۲ میلی مولار) در حضور ۷ میلی گرم کاتالیزگر SM@Ag و ۱۰ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید (۶۰ میلی مولار)

۳-۴-۱- تعیین معادله سرعت و بررسی مکانسیم فعالیت کاتالیزوری کاهش ترکیب ۴-

نیترو فنل (4-NP)



شکل (۳-۵۰): واکنش کاهش ۴-نیتروفنل

با توجه به واکنش کاهش (شکل ۳-۵۰)، امکان تاثیر بیش از یک عامل در فرایند مورد نظر محتمل است. با توجه به اینکه مقدار سدیم بورو هیدرید (۶۰ میلی مولار) در این فرایند به مقدار بیشتر و یا در واقع مازاد بر مقدار ۴-نیتروفنل (۱۲ میلی مولار) بوده لذا عدم تاثیر گذاری آن در قانون سرعت محتمل است. بدین سبب، تعیین قانون سرعت برای این نتیجه گیری می تواند کمک کننده باشد. لذا برای این واکنش و برای مقادیر مختلف کاتالیزگر نمودار مربوط به واکنشهای درجه اول و دوم با توجه به معادله های سرعت درجه اول {معادله (۱ تا ۶)} و درجه دوم {معادله (۷ تا ۱۲)} ترسیم شد شکل (۳-۵۱) و (۳-۵۲).

با توجه به مقدار فاکتور ضریب تعیین ( $R^2$ ) که نزدیکی آن به عدد یک نشان میدهد چند درصد تغییرات متغیر وابسته به وسیله متغیر مستقل تبیین شده و صحت فرضیه را تایید می کند می توان به این نکته پی برد که تاثیر بیش از یک عامل در سرعت واکنش می تواند منطقی تر بوده و در نتیجه طبق قانون سرعت تعیین شده دو عامل می تواند در سرعت واکنش تاثیر گذار باشد. همچنین طبق شکل (۳-۵۲) که مربوط به واکنشهای درجه دوم بوده، شیب نمودار (مقدار ثابت  $k$ ) در نظر گرفته برای کاتالیزگر با مقادیر مختلف، متفاوت بوده و بیشترین سرعت مربوط به مقدار ۷ میلی گرم از کاتالیزگر می باشد.



$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (1)$$

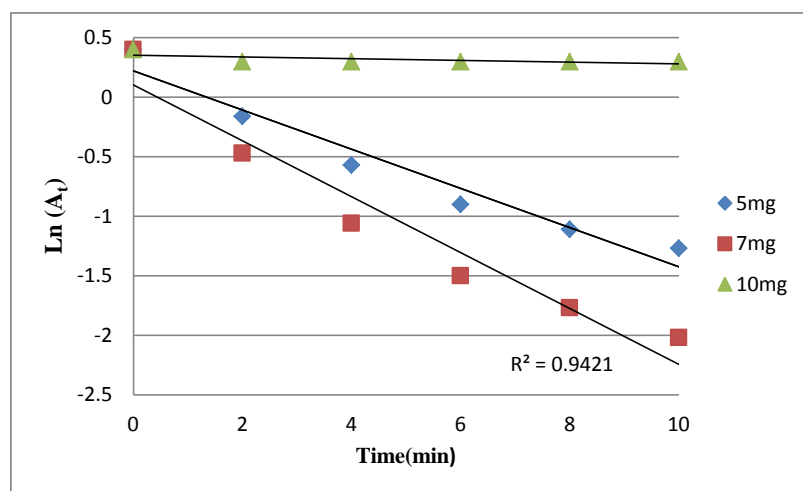
$$\frac{-dc}{c} = kt \quad (2)$$

$$-\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{c} = \int_0^t k dt \quad (3)$$

$$-\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = kt \quad (4)$$

$$A = ac \quad (5)$$

$$k = \frac{\ln\left(\frac{A_0}{A_t}\right)}{t} = \left(\frac{\ln A_0 - \ln A_t}{t}\right) \quad (6)$$



شکل (۳-۵۱): تعیین قانون سرعت درجه اول کاهش ۲۵ میلی لیتر ترکیب ۴- نیتروفلن (۱۲ میلی مولار) در حضور ۵، ۷ و ۱۰ میلی گرم کاتالیزگر SM@Ag و ۱۰ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید (۶۰ میلی مولار)

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (7)$$

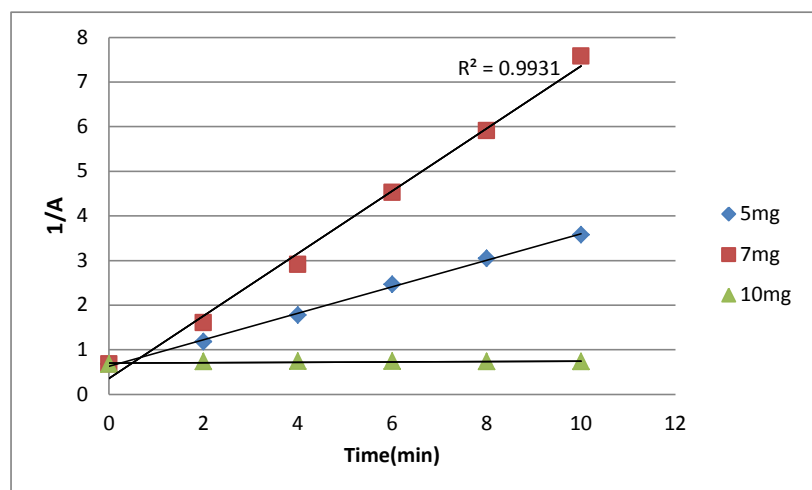
$$\frac{-dc}{c^2} = kt \quad (8)$$

$$-\int_{c_0}^{c_t} \frac{dc}{c^2} = \int_0^t k dt \quad (9)$$

$$-\left\{\left(\frac{1}{c_0} - \frac{1}{c_t}\right)\right\} = kt \quad (10)$$

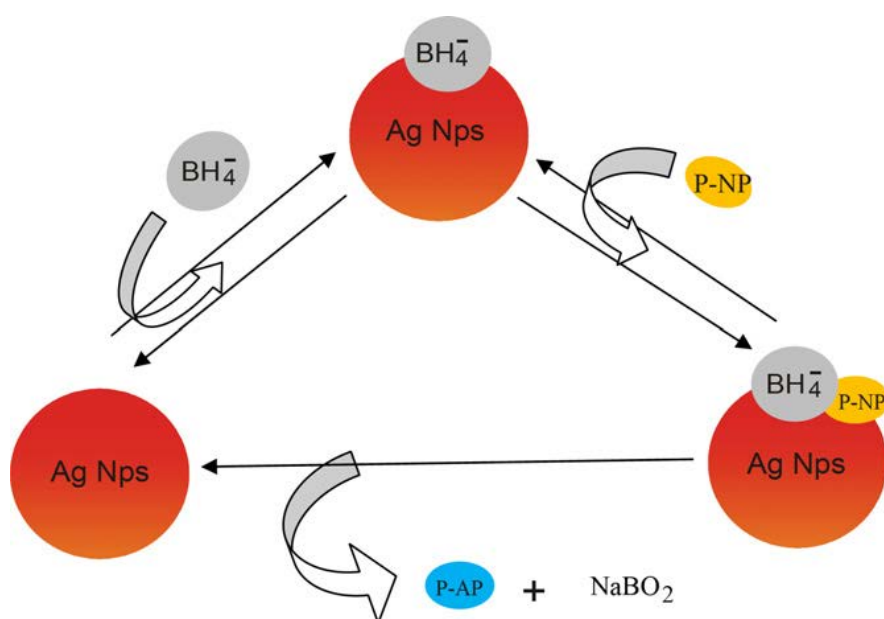
$$\left\{\frac{1}{c_t} - \frac{1}{c_0}\right\} = kt \quad (11)$$

$$\left\{\frac{1}{A_t} - \frac{1}{A_0}\right\} = kt \quad (12)$$



شکل (۳-۵۲): تعیین قانون سرعت درجه دوم کاهش ۲۵ میلی لیتر ترکیب ۴- نیتروفنل (۱۲ میلی مولار) در حضور ۵، ۷ و ۱۰ میلی گرم کاتالیزگر SM@Ag و ۱۰ میلی لیتر سدیم بوروهیدرید (۶۰ میلی مولار)

طبق مکانیسم لانگمیر-هینشلوود<sup>۷۷</sup>؛ در این واکنش، سدیم بوروهیدرید به  $\text{BH}_4^-$  یونیزه شده و این یون می تواند به عنوان تامین کننده هیدروژن های واکنش باشد. هیدروژن های تولید شده ابتدا به سطوح فعال کاتالیزگر منتقل و سپس به ترکیب ۴-نیتروفنل انتقال و آن را به ترکیب ۴-آمینوفنل کاهش می دهد شکل (۳-۵۳) [۹۶].



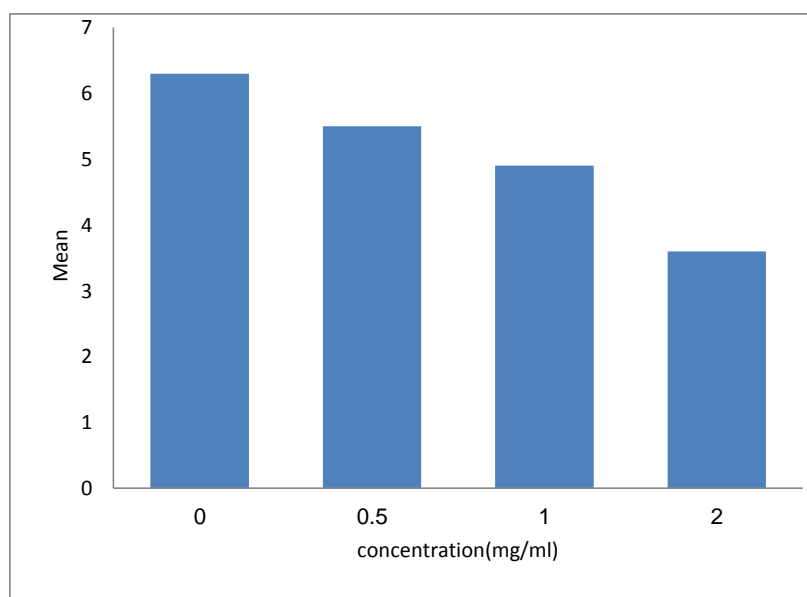
شکل (۳-۵۳): مکانیسم واکنش کاهش ۴-نیتروفنل در حضور سدیم بوروهیدرید و نانو ذرات نقره [۹۶].

<sup>77</sup> Langmuir-Hinshelwood

### ۳-۴-۲- بررسی خاصیت ضد قارچی

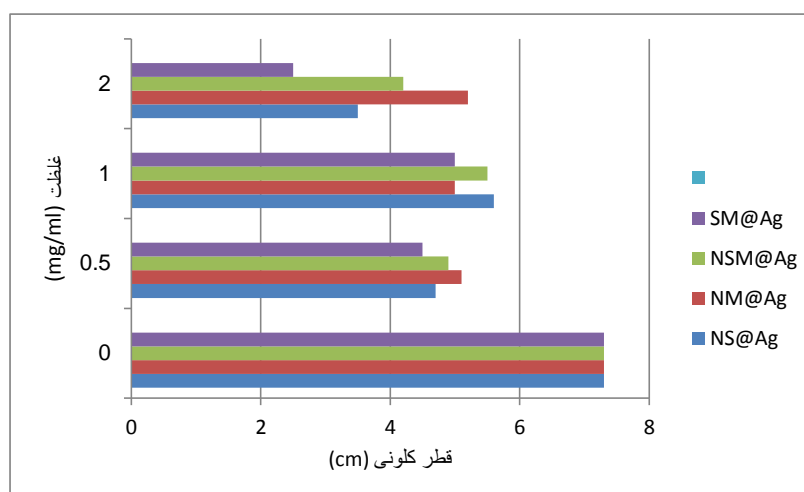
اثر مهار کنندگی چهار ترکیب حاوی نقره NS@Ag و NSM@Ag، NM@Ag، SM@Ag در غلظت های مختلف شامل ۰،۵، ۱ و ۲ میلی گرم بر میلی لیتر در برابر قارچ ماکروفومینا و ۰، ۱، ۳ و ۹ میلی گرم بر میلی لیتر از این کاتالیزورها در برابر قارچ فوزاریوم اگزیسپوروم در طی دوره های مختلف انکوباسیون بررسی شد. بررسی رشد قارچ ها در حضور این ترکیبات با افزایش مدت انکوباسیون در مقایسه با گروه شاهد (بدون نانو ذره) نشان داد که، رشد قارچ ها با افزایش غلظت نانو ذرات نقره مهار شده است. چراکه اندازه کلونی ها با افزایش غلظت نانو ذرات حاوی نقره کاهش یافته است. به گونه ای که در هر دو قارچ بیشترین مقدار بازدارندگی مربوط به بیشترین غلظت بوده است.

تجزیه و تحلیل واریانس داده ها و مقایسه میانگین قطر کلونی ها در جدول ۱ و ۲ (پیوست ۳) و شکل های (۳-۵۴) (۳-۵۵) (۳-۵۶) (۳-۵۷) آورده شده است. تجزیه و تحلیل واریانس داده ها نشان داد که درمان به طور قابل توجهی در سطح احتمال P کمتر و مساوی ۰/۰۰۰۱ بوده که نشان دهنده تاثیر فاکتورهای موثر و و دقت اندازه گیری می باشد. همچنین با توجه به اطلاعات آماری بدست آمده، اختلاف موثری بین غلظت های اعمال شده بوده و با در نظر گرفتن این اختلاف و کمترین مقدار میانگین که در واقع کمترین مقدار رشد هاله قارچی و در نتیجه بیشترین میزان بازدهی را سبب می شود می توان به این نتیجه رسید که بیشترین غلظت برای کلیه ی مواد می تواند بهترین گزینه باشد. همچنین با توجه به نمودار ستونی شکل (۳-۵۷) و (۳-۵۹) کمترین میزان رشد و یا در واقع بیشترین بازدهی برای قارچ ماکروفومینا و فوزاریوم اکسیسپوروم مربوط به ترکیب SM@Ag در بیشترین غلظت و با بالاترین میزان بارگیری نقره (۲/۷۱ mg/g) می باشد.

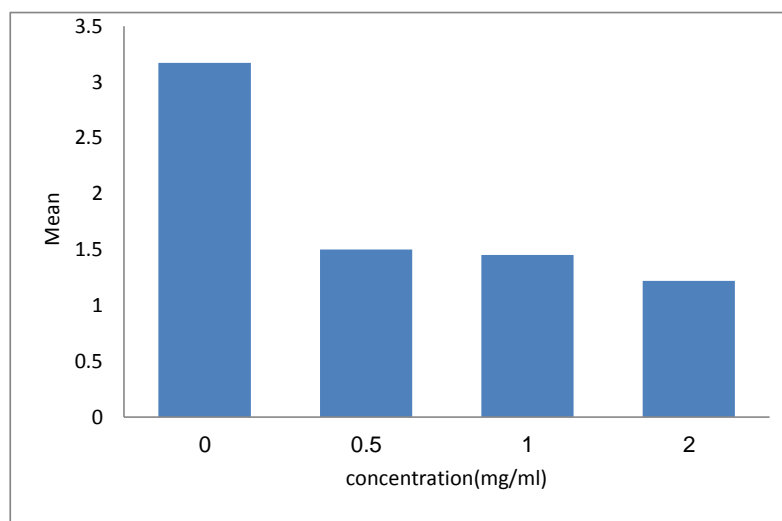


شکل (۳-۵۴): ارتباط بین میانگین داده ها و غلظت های اعمال شده برای SM@Ag, NM@Ag.

NSM@Ag و NS@Ag برای قارچ ماکروفومینا

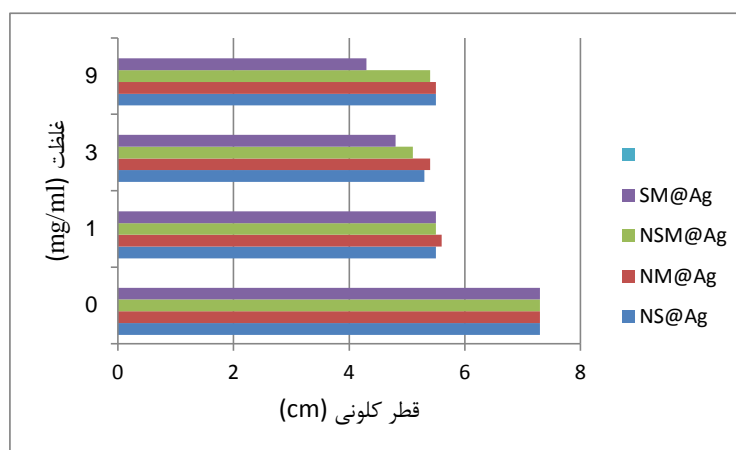


شکل (۳-۵۵): مقایسه قطر کلونی قارچ ماکروفومینا در دو فاکتور غلظت و نوع ماده



شکل (۳-۵۶): ارتباط بین میانگین داده ها و غلظت های اعمال شده برای SM@Ag.

NSM@Ag، NM@Ag و NS@Ag برای قارچ فوزاریم اکسیسپروم در روز چهارم



شکل (۳-۵۷): مقایسه قطر کلونی قارچ فوزاریم اکسیسپروم در دو فاکتور غلظت و نوع ماده

## پیوست ۱: محاسبات

محاسبه اندازه ذرات به کمک معادله شرر:

$$D = k\lambda / (BM - BS) \cos \theta$$

D : اندازه متوسط کریستالیت (بر حسب نانومتر)، k: ضریب شکل بلور (۴/۸۳) ، λ: طول موج تیوب تولید کننده پرتو ایکس (بر حسب نانومتر) (اگر از تشعشع  $K\alpha$  مس استفاده شده باشد، 0.154 نانومتر)، B : پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) ، θ: زاویه پراش (بر حسب درجه) می باشند. در رابطه شرر k و  $\cos \theta$  بدون دیمانسیون هستند و دیمانسیون B ، λ و D نیز باید از یک جنس (واحد طول) باشد. برای تبدیل دیمانسیون B از درجه به واحد طول از فرمول زیر استفاده می شود:

$$\frac{B \times 2 \times 3.1416}{360}$$

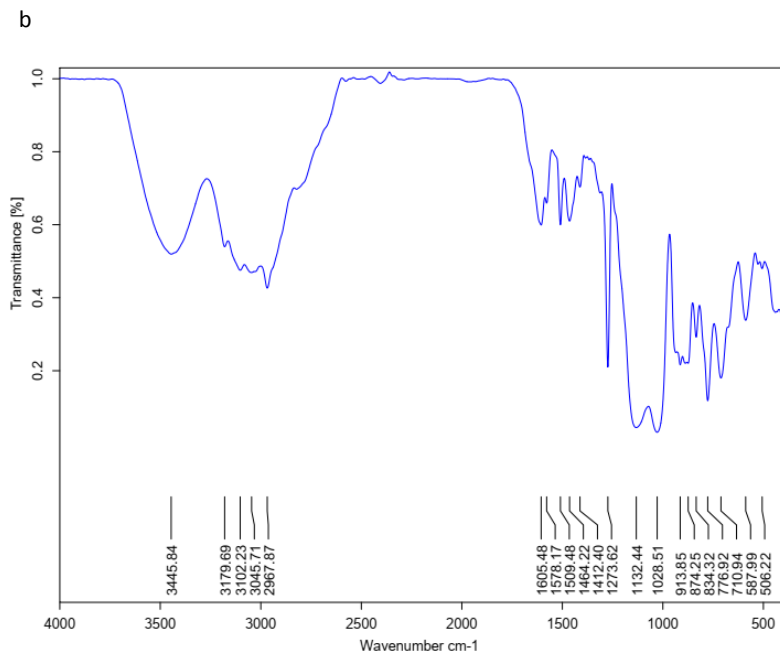
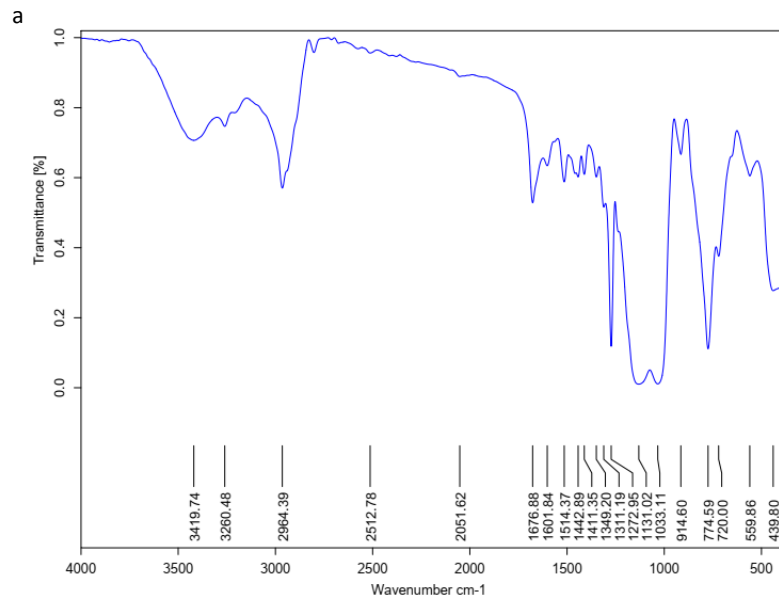
پلیمر SM@Ag:

$$2\theta = 38.146, B_M = 0.402, B_S = 0.253$$

$$\frac{0.89 \times 0.1540.0026}{0.0026 \times \cos 19.073} = 56.08 \text{ nm}$$

پیوست ۲: طیف FT-IR مربوط به ترکیبات dien-PCMSQs-2 و

b).Mo-dien-PCMSQs-2





## پیوست ۳: جدول تجزیه واریانس حاصل از آنالیز آماری

جدول (۱): تجزیه واریانس داده های تیمار شده قارچ ماکروفومینا با SM@Ag, NM@Ag, NSM@Ag و

NS@Ag

Source of variation	Degree of freedom	Mean Square
Factor A	۳	۰/۵۷۷**
Factor B	۳	۱۳/۱۱
AB	۹	۰/۵۶۶
Error	۳۲	۰/۰۳۴۰۱
CV(%)		۳/۶

\*\*Significant  $P \leq 0/0001$  . CV: Coeffocant of Variation

جدول (۲): تجزیه واریانس داده های تیمار شده قارچ فوزاریوم آکسیسپروم با SM@Ag, NM@Ag, NSM@Ag و

NS@Ag

Source of variation	Degree of freedom	Mean Square
Factor A	۳	0.391**
Factor B	۳	16.15
AB	۹	0.48
Error	۳۲	0.0225
CV(%)		1.904

\*\*Significant  $P \leq 0/0001$  . CV: Coeffocant of Variation

---

# منابع

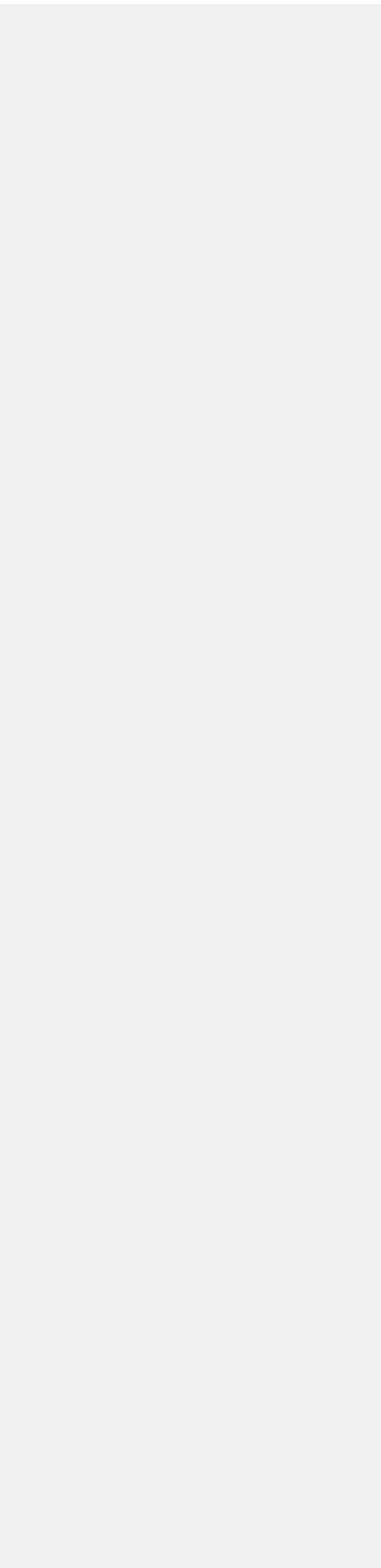
1. Issa M., El-Nahal, (2007) "A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: Synthesis, characterization and applications" **J. Organomet. Chem.**, **692**, pp **2861**.
2. Rahimi A., Shokrolahi P., (2001) "Application of inorganic polymeric materials I. Polysiloxanes" **Int. J. Inorg. Mater.**, **3**, pp **843**.
3. Emel Y., Iskender Y. (2014) "Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications" **Prog. Polym. Sci.**, **39**, pp **1165**.
4. Ronald H. B., Maki I. (1995) "Silsesquioxanes" **Chem. Rev.**, **95**, pp **1409**.
5. Yoshiro K. (2012) "Silsesquioxanes: Recent Advancement and Novel Applications" **Int. J. Polym. Sci.** pp **2**.
6. Guido K. (2014) "Silsesquioxanes" **Struct Bond**, **155**, pp1.
7. Donald W. S. (1940) "Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes" **68**, pp **358**.
8. Arthur J. Barry W. (1954) "Crystalline Organosilsesquioxanes" **77**, pp **4248**.
9. Alan R. Bassindale (2004) "A higher yielding route to octasilsesquioxane cages using tetrabutylammonium fluoride, Part 2: further synthetic advances, mechanistic investigations and X-ray crystal structure studies into the factors that determine cage geometry in the solid state" **J. Organomet. Chem.**, **689**, pp **3287**.
10. Frank J. Feher (1988) "Silsesquioxanes as Models for Silica Surfaces" **J. Am. Chem. Soc.**, **111**, pp **1741**.
11. Joseph D. (1955) "Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes: Building Blocks for Silsesquioxane-Based Polymers and esquioxane-Based Polymers and Hybrid Materials" **Inorg. Chem.**, **2**, pp **115**.
12. Pradyot A. A. (1991) "New Synthetic Route to the Hydridospherosiloxanes  $O_h\text{-H}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$ " **Inorg. Chem.**, **30**, pp **2707**.
13. Philip G. (1997) "Preparation and Characterization of Octasilsesquioxane Cage Monomers" **Main Group Metal Chemistry**, **20**, pp **515**.
14. Enock O. Dare (2004) "Organic-Inorganic Hybrid Material. I. Synthesis, Characterization, and Thermal Property of a Novel Polyhedral Cubic Silsesquioxane" **J. of Appl. Poly. Sci.**, **93**, pp **907**.
15. Seung-Sock Choi (2015) "Structural Control of Fully Condensed Polysilsesquioxanes: Ladderlike vs Cage Structured Polyphenylsilsesquioxanes" **Macromolecules**, **48**, pp **6063**.
16. JOHN F. Brown (1960) "Double chain polymers of phenylsilsesquioxane" **J. Am. Chem. Soc.**, **82** pp **6194**.
17. Ping Xie (1997) "Functionalization and Application of Ladder-like Polysilsesquioxanes" **Polym. Adv. Technol.**, **8**, pp **649**.
18. Rongben Z. (1999) "A glance at the relation of stepwise coupling polymerization to supramolecular chemistry" **Mater. Sci. Eng.c**, **10**, pp **13**.
19. K. J. Shea (2001) "Bridged Polysilsesquioxanes. Molecular-Engineered Hybrid Organic-Inorganic Materials" **Chem. Mater.**, **13**, pp **3306**.
20. Xin Du, Xiaoyu Li, Lin Xiong (2016) "Mesoporous silica nanoparticles with organo-bridged silsesquioxane framework as innovative platforms for bioimaging and therapeutic agent delivery" **Biomater.**, **91**, pp **90**.
21. Larry L. (1990) "The Sol-Gel Process" **Chem. Rev.**, **90** pp **33**.
22. Khatib R.V. (1989) "Insoluble ligands and their applications I. A comparison of silica-immobilized ligands and functionalized polysiloxanes" **J. Organomet. Chem.**, **369**, pp **9**.
23. I.M. El-Nahhal (1993) "insoluble ligands and their applications III. Polysiloxane diaminoethane derivatives" **J. Organomet. Chem.**, **452**, pp **19**.
24. I. Ahmed (1993) "Insoluble ligands and their applications IV Polysiloxane-bis( 2-aminoethyl) amine ligands and some derivatives" **J. Organomet. Chem.**, **452**, pp **23**.
25. G. Stephen C. (1988) "Structural Characterization of (3-Aminopropyl)triethoxysilane-Modified Silicas by Silicon-29 and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance" **Anal. Chem.**, **60**, pp **1776**.

26. El Nahhal I M, Chehimi M M, Cordier C, Dodin G (2000) "XPS, NMR and FTIR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligand systems". **J Non-Cryst Solids**, **275**, pp142.
27. Jane Jie Yang (1996) "Synthesis and solid-state NMR structural characterization of some functionalized polysiloxanes". **J Non-Cryst Solids**, **204**, pp105.
28. Issa M. El-Nahhal , Jane Jie Yang (1996) "Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized thiol and thiol-amine ligands". **J Non-Cryst Solids**, **208**, pp105.
29. Frédéric Blanc (2005) "Reactivity differences between molecular and surface silanols in the preparation of homogeneous and heterogeneous olefin metathesis catalysts" **J. Organomet. Chem.**, **690**, pp 5014.
30. Joseph M. Mabry (2008) "Fluorinated Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (F-POSS)" **Angew. Chem. Int. Ed.**, **47**, pp 4137.
31. Vikram K. Daga (2011) "Hydrogen Bond Assisted Assembly of Well-Ordered Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Block Copolymer Composites" **Macromolecules** **47**, pp 6793.
32. Ye Peng (2011) "A covalently-linked microporous organic-inorganic hybrid framework containing polyhedral oligomeric silsesquioxane moieties" **Dalton Trans.**, **40**,pp 2720.
33. Dapeng Shang (2018) "A novel polyhedral oligomeric silsesquioxane based ionic liquids (POSS-ILs) polymer electrolytes for lithium ion batteries" **Solid State Ionics** ,**319**,pp 247.
34. Zhongjie Ren (2016) "Polysiloxanes for Optoelectronic Applications" **Prog. Mater. Sci.**, **83**, pp 383.
35. Vincent B Tucci, (2007), **PhD. thesis**, "Polysiloxane for flame retardant applications", **chem. depart. Massachusetts University**.
36. I.S. Khatib (1989) "Insoluble ligands and their applications I. A comparison of silica-immobilized ligands and functionalized polysiloxanes" **J. Organomet. Chem.**, **369**, pp 9.
37. I.M.El-Nahhal (1993) "insoluble ligands and their applications III \*. Polysiloxane di aminoethane derivatives" **J. Organomet. Chem.**, **452**, pp 19.
38. Farid R. Zaggout (2007) "Uptake of divalent metal ions (Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup>) by polysiloxane immobilized diamine ligand system" **Analytical Letters**, **34**, pp 247.
39. Issa M. El-Nahhal(2002) "Polysiloxane-Immobilized Triamine Ligand System, Synthesis and Applications" **Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements**, **177**, pp 741.
40. Lu X, Yin Q, Xin Z, Li Y, Han T (2011)" Synthesis of poly(aminopropyl/methyl)silsesquioxane particles as effective Cu(II) and Pb(II) adsorbents". **J Hazard Mater**, **196**, pp 234.
41. Lu X, Yin Q, Xin Z, Zhang Z (2010) "Powerful adsorption of silver(I) onto thiol-functionalized polysilsesquioxane microspheres" **Chem Eng Sci** ,**65**, pp 6471.
42. Eduardo G. Vieira (2017) "Epoxidation of olefins using a novel synthesized tungsten dendritic catalyst" **Mater. Chem. Phys.**, **201**, pp 262.
43. Grivani Gh., Halili A. (2014) "Polymer-supported diimine molybdenum carbonyl complexes as highly reusable and efficient pre-catalysts in epoxidation of alkenes" **J Iran Chem Soc.**, **11**, pp 163.
44. Changliang H. (2011) "Porous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Synthesis and application in catalyzing epoxidation of styrene" **J. Colloid Interface Sci.**, **364**, pp 298.
45. Thammanoon S. (2005) "Catalysis of nanocrystalline mesoporous TiO<sub>2</sub> on cyclohexene epoxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Effects of mesoporosity and metal oxide additives" **J. Mol. Catal. A: Chem.**, **241**, pp 23.

46. Azadeh A.(2010)“Catalytic performance of  $Mn_3O_4$  and  $Co_3O_4$  nanocrystals prepared by sonochemical method in epoxidation of styrene and cyclooctene” **Appl. Surf. Sci.**, **256**, pp **6678**.
47. Alireza A.(2017)“Synthesis of nanostructured  $NiO/Co_3O_4$  through thermal decomposition of a bimetallic (Ni/Co) metal-organic framework as catalyst for cyclooctene epoxidation” **J. Mol. Struct.**, **1133**, pp **458**.
48. Fu Yang, BangBang W.(2017) “Micropore-enriched CuO-based silica catalyst directly prepared by anionic templateinduced method and its boosting catalytic activity in olefins epoxidation” **Microporous Mesoporous Mater.**, **246**, pp **215**.
49. N. Jose (2011) “Optimization of oxidative desulfurization of thiophene using Cu/titanium silicate-1 by box-behnken design” **Fuel**, **90**, pp **626**.
50. M.I. Mat Kandar (2016) “Application of Design of Experiment (DoE) for Parameters Optimization in Compression Moulding for Flax Reinforced Biocomposites” **Procedia Chem.**, **19**, pp **433**.
51. H. Beygi, E.Z. Karimi (2016) “A statistical approach to synthesis of functionally modified silica nanoparticles” **J. Alloys Compd.**,**654**, pp **308**.
52. B. Ohtani (2010) “Photocatalysis A to Z—What we know and what we do not know in a scientific sense” **J. Photochem. Photobiol., C**, **11**, pp **157**.
53. D. Amaranatha Reddy (2015) “Green synthesis of AgI-reduced graphene oxide nanocomposites: Toward enhanced visible-light photocatalytic activity for organic dye removal” **Appl. Surf. Sci.**, **341**, pp **175**.
54. Shirin S.A.(2015)“Facile one-pot method for preparation of AgI/ZnO nanocomposites as visible-light-driven photocatalysts with enhanced activities” **Mater. Sci. Semicond. Process.**, **34**, pp **74**.
55. Bin Xue (2015) “AgI/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: Ultrasound-assisted preparation, visible-light induced photocatalytic degradation of methyl orange and antibacterial activity” **Ultrason. Sonochem.** **22**, pp **1**.
56. D. Amaranatha Reddy (2015) “Green synthesis of AgI-reduced graphene oxide nanocomposites: Toward enhanced visible-light photocatalytic activity for organic dye removal” **Appl. Surf. Sci.**, **341**, pp **175**.
57. M.V. Morales (2017) “Development of highly efficient Cu versus Pd catalysts supported on graphitic carbon materials for the reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol at room temperature” **Carbon**, **111**, pp **150**.
58. Akbar R.V. (2016) “Green synthesis of perlite supported silver nanoparticles using Hamamelis virginiana leaf extract and investigation of its catalytic activity for the reduction of 4-nitrophenol and Congo red” **J. Alloys Compd.**, **680**, pp **309**.
59. Sadaf L., Malak H. (2017) “Green synthesis of palladium nanoparticles mediated by black tea leaves (Camellia sinensis) extract: Catalytic activity in the reduction of 4-nitrophenol and Suzuki-Miyaura coupling reaction under ligand-free conditions” **J. Colloid Interface Sci.**, **485**, pp **223**.
60. Mahmoud N., Mojtaba B. (2016) “Preparation, Characterization and Catalytic Activity of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as a Magnetically Recoverable Catalyst for Selective Oxidation of Benzyl Alcohol to Benzaldehyde and for Reduction of Organic Dyes” **J. Colloid Interface Sci.**, **465**, pp **271**.
61. Yue Chi, Jinchun Tu (2014) “One-pot synthesis of ordered mesoporous silver nanoparticle/carbon composites for catalytic reduction of 4-nitrophenol” **J. Colloid Interface Sci.**, **423**, pp **54**.
62. Man Wang, Di Tian(2013) “Synthesis of micron-SiO<sub>2</sub>@nano-Ag particles and their catalytic performance in 4-nitrophenol reduction” **Appl. Surf. Sci.**,**283**, pp **389**.

63. Fahimeh T., Saeid A. (2016) "Green and simple synthesis of Ag nanoparticles loaded onto cellulosic fiber as efficient and low-cost catalyst for reduction of 4-nitrophenol" **J. Mol. Liq.**, **214**, pp 270.
64. Kevin J. Waldron (2009) "How do bacterial cells ensure that metalloproteins get the correct metal?" **Nat. Rev. Microbiol.**, **6**, pp 25.
65. James A. Imlay (2003) "Pathways of oxidative damage" **Annu. Rev. Microbiol.**, **57**, pp 395.
66. Lemire JA., Harrison, J. J., Turner R.J. (2013) "Antimicrobial activity of metals: mechanisms, molecular targets and applications" **Nat Rev Microbiol.**, **11**, pp 371.
۶۷. زینلی ن (۱۳۹۴)، پایان نامه ارشد: "اصلاح سطح گرافن و کاربرد آن در فرایند کاتالیزوری (اپوکسایش آلکن ها) و بررسی خاصیت ضدباکتری آن"، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.
68. Jose Ruben M (2005) "The bactericidal effect of silver nanoparticles" **Nanotechnology**, **16**, pp 2346.
69. Alexander B. S (2013) "Phthalocyanine Metal Complexes in Catalysis" **Chem. Rev.**, **113**, pp 8152.
70. Mojtaba M. Ahmad S (2014) "Graphene oxide-iron phthalocyanine catalyzed aerobic oxidation of alcohols" **Appl. Catal., A**, **469**, pp 524.
71. A.B. Sorokin (2001) "Encapsulation of iron phthalocyanine in sol-gel materials" **Microporous Mesoporous Mater.**, **46**, pp 87.
72. B. N. Aachar (1987) "Synthesis and structural studies of metal (II) 4,9,16,23-phthalocyanine tetraamines" **polyhedron**, **6**, pp 1463.
73. Arkhireeva A. (2003) "Synthesis of sub-200 nm silsesquioxane particles using a modified Stober sol-gel route" **J. Mater. Chem.**, **13**, pp 3122.
74. Wenshi M. (2013) "Highly monodisperse polysilsesquioxane spheres: Synthesis and application in cotton fabrics" **J. of Colloid and Interface Sci.**, **392**, pp 194.
75. Philip J. Launer (2008) "Infrared Analysis of Organsilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations" **Silicon Compounds: Silanes and Silicones**, pp 175.
76. Issa M. El Nahhal (2000) "XPS, NMR and FTIR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligand systems" **Journal of Non-Crystalline Solids**, **275**, pp 142.
77. Jane Jie Y (1997) "Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligands and their metal complexes" **Journal of Non-Crystalline Solids**, **209**, pp 19.
78. A. Van blaaderen (1993) "Synthesis and characterization of monodisperse colloidal organo silica spheres" **J. of Colloid and Interface Sci.**, **156**, pp 1.
79. Luis A.S. DE A. Prado (2000) "Poly (phenylsilsesquioxane): Structural and Morphological Characterization" **J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chemistry**, **38**, pp 1580.
80. Mirzaee M. Bahramian B., Mirebrahimi M. (2016) "Amine functionalized boehmite nanoparticle supported molybdenum and vanadium complexes: Efficient catalysts for epoxidation of alkenes" **Chin. J. Catal.**, **37** pp 1263.
81. 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" **Chem. Eng. J.**, **308**, pp 160.
82. Mirzaee M., Bahramian B., Amoli A. (2015) "Schiff base-functionalized boehmite nanoparticle-supported molybdenum and vanadium complexes: efficient catalysts for the epoxidation of alkenes" **Appl. Organometal. Chem.**, **29**, pp 593.
83. Fan W, Shi D, Feng B (2016) "Immobilizing of oxo-molybdenum complex on cross-linked copolymer and its catalytic activity for epoxidation reactions" **Catal Commun.**, **74**, pp 1.
84. Mohammadikish M, Masteri-Farahani M, Mahdavi S (2014) "Immobilized molybdenum thiosemicarbazide Schiff base complex on the surface of magnetite nanoparticles as a new nanocatalyst for the epoxidation of olefins" **J Magn Magn Mater**, **354**, pp 317.
85. Kozhevnicov IV (2002) "Catalysts for fine chemical synthesis" **volume 2, catalysis by polyoxometalates. Wiley, Liverpool.**
86. Hamza A., Srinivas D. (2009) "Selective Oxidation of Benzyl Alcohol Over Copper Phthalocyanine Immobilized on MCM-41" **Catal Lett.**, **128**, pp 434.
87. Ayşe Aktaş, İrfan Acar (2014) "Synthesis, electrochemistry of metal-free, copper, titanium phthalocyanines and investigation of catalytic activity of cobalt, iron phthalocyanines on benzyl

- alcohol oxidation bearing 4-{2-[3-trifluoromethyl)phenoxy]ethoxy} groups" **Synth. Met.**, **198**, pp **212**.
۸۸. ا. کلوری، م. میرزاییان، دانشگاه سمنان، مجله شیمی کاربردی (اندیشه علوم) شماره ۷ (۱۳۹۱) ص ۴۳.
89. Xin Lu, Qiangfeng Y. (2010) "Powerful adsorption of silver(I) onto thiol-functionalized polysilsesquioxane microspheres" **Chem. Eng. Sci.**, **65**, pp **6471**.
  90. Wen Jiang, Changhua An (2014) "Facile aqueous synthesis of  $\beta$ -AgI nanoplates as efficient visible-light-responsive photo catalyst" **Dalton Trans.**, **43**, pp **300**.
  91. Chronopoulos D. D., Karousis N.(2014) "Photocatalytic application of nanosized CdS immobilized onto functionalized MWCNTs" **Dalton Trans.**, **43**, pp **7429**.
  92. Xinjun W., Xiaoli W. (2014) "Facile fabrication of highly efficient AgI/ZnO heterojunction and its application of methylene blue and rhodamine B solutions degradation under natural sunlight" **Applied Surface Science** **321**, pp **10**.
  93. Sheng Feng a, Hui Xu b, Ling Liu(2012)"Controllable synthesis of hexagon-shaped -AgI nanoplates in reactable ionic liquid and their photocatalytic activity" **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, **410**, pp **23**.
  94. K. Vignesh, A. Suganthi(2014) "Designing of  $YVO_4$  supported  $\beta$ -AgI nano-photocatalyst with improved stability" **RSC Adv.**, **5**, pp **576**.
  95. Ming Xu, Wei-De Zhang (2016) "Facile Preparation of AgI/Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> Heterostructured Photocatalysts with Enhanced Photocatalytic Activity" **Eur. J. Inorg. Chem.**, pp **826**.
  96. Dipak Kumar Bhui (2012) "Synthesis of worm like silver nanoparticles in methyl cellulose polymeric matrix and its catalytic activity" **Carbohydr. Polym.** **89**, pp **830**.

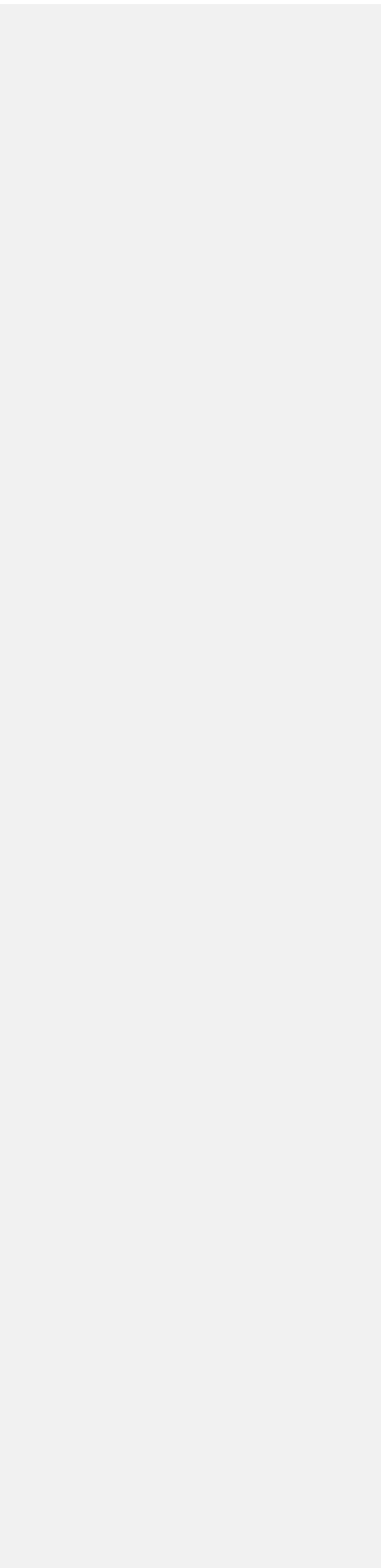




**Abstract**

In this research, some supported polysilsesquioxanes with different functional groups have been prepared for using in catalytic reactions. Poly-chloropropylmethylsilsesquioxanes have been prepared by different ratio of methyl-tri-methoxy-silane and chloropropyle-tri-ethoxy-silane. The best ratio has been chosen upon different characterization methods and it was used for substitution of its chlorine atoms by different amines. These amine functionalized polymers were used to support  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  complex and applied to the epoxidation of different alkenes. The selected polymer was also used to support a copper phthalocyanine complex and it was used to catalyse oxidation of benzyl alcohol reaction. Then Poly-mercaptopropylmethylsilsesquioxanes have been prepared by different ratio of methyl-tri-methoxy-silane and mercaptopropyle-tri-methoxy-silane. The best ratio has been chosen upon different characterization methods and it was used for grafting Silver iodide. This functionalized polymer has been used in photo-catalytic degradation of Rhodamine B dye in aqueous solution under visible light irradiation. Finally, due to the comparison of the performance of amine and thiol groups along with the methyl group, polymeric some samples were prepared by different ratio of methyl-tri-methoxy-silane, mercaptopropyle-tri-methoxy-silane and aminopropyle-tri-ethoxy-silane. These polymers have been used to support silver nano-particles and after characterization, they were used in reduction of 4-nitrophenol as catalyst. In addition, the antifungal activities of these metallic silver supported polymers were investigated against macrophomina and fuzarium oxysporum fungi.

*Keywords: Poly-silsesquioxane, Epoxidation of alkenes, Oxidation of benzyl alcohol, photo-catalytic degradation of Rhodamine B, Reduction of 4-nitrophenol, anti-fungal activity .*





Faculty of Chemistry

Ph.D Thesis in Inorganic Chemistry

**Preparation of functionalized polysiloxane and its use as  
adsorbent and heterogeneous catalyst**

By : Masoomeh Faghani

Supervisors:

Dr. Mahdi Mirzaee

Advisore:

Dr. Naser Safary

May 2019