

به نام فدای فوبم



دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

تهیه و شناسایی هتروپلی اسیدهای نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت عامل دار شده و

بررسی ویژگی های کاتالیزوری آن

دانشجو:

اعظم اشرفیان

اساتید راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

ماحصل آموخته هایم را تقدیر میکنم به او که مهر آسمانی اش آرام بخش آلام زمینی ام است،

"مادرم"

امروز هستی ام به امید توست و فردا کلید باغ بهشتت رضای تو

ره آوردی گران سنگ تر از این نداشتم تا به خاک پایت نثار کنم.

باشد که حاصل تلاشم نسیم کوزه ، غبار فستکیت را بزداید.

بوسه بر دستان پر مهرت

من باور دارم همیشه باید کسانی که صمیمانه دوستشان دارم را با کلمات و عبارات زیبا و دوستانه ترک گویم، شاید دیگر فرصت نداشته باشم...

سپاسگزارم فدای فویم، مثل همیشه کنارم بودی، مثل همیشه لطفت شامل عالم شد. سپاس که تنوایم نگذاشتی.

سپاسگزارم از بهترین استاد دنیا، آقای دکتر مهدی میرزایی، بزرگواری که اندیشیدن را به من آموخت نه اندیشه ها را. بابت همه ی راهنماییها، همه ی زحمتهایی که برایم کشیدید، همه ی وقت هایی که برایم صرف کردید، همه ی انرژی هایی که به من دادید و ناامیدی هایم را به امید بدل ساقطید بی نهایت سپاسگزارم.

استاد ارجمندم، آقای دکتر بهرام بهرامیان، کمک ها و راهنمایی های شما همواره گره از کارم کشود. همیشه راه گشایم بودید. بابت همه ی زحمتهایی که به خاطر بنده ی فقیر متحمل شدید صمیمانه سپاسگزارم.

درد می فرستم به روح پدر بزرگواریم، او که آرزوهایش را ندید اما من همواره حضورش را کنارم حس کردم. رومت آرام پدر قدردانی میکنم از معربان مادرم، او که پاییز شد تا بهاریم کند. به خاطر همه ی دلتنگی هایم، همه ی صبوری هایم و همه ی امیدهایی که به من دادی از آغاز زنده بودنم تا کنون سپاس مادر فویم.

برادری دارم همچون کوه، استوار، تکیه گاهم بوده اند همواره تا به امروز. عمید عزیزم، مهدی فویم و عباس معربانم. یگانه فواهرم فاطمه که بودنش در کنارم همواره نمونه ی بارز لطف فراونگر بوده و هست. سپاس بهترین های زندگی.

اما دوستانم که مثل گندمنده یعنی یک دنیا برکت و نعمت و من چه خوشبختم که فوشه های طلایی گندم در اطرافم موج میزند. بهترین همکلاسی های دنیا، بهترین هم اتاقی های دنیا، بهترین دوستان دنیا هیچ گاه فراموششان نفواهم کرد. نام و یادتان همواره در قلم جاودانه است. سپاس فوب های من.

اعظم اشرفیان

زمستان ۱۳۹۲

تعهد نامه

اینجناب اعظم اشرفیان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی هتروپلی اسیدهای نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت عامل دار شده و بررسی ویژگی های کاتالیزوری آن تحت راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی و آقای دکتر بهرام بهرامیان متعهد می شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

1. M. Mirzaee, B. Bahramian, A. Ashrafian, "Heteropolyacids Supported on Amine Functionalized Nano-Boehmite for Catalytic Epoxidation of Alkyls", 15th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran, September 3-4, 2013.

2. M. Mirzaee, B. Bahramian, A. Ashrafian, "Heteropolyacids Supported on Amine Functionalized Nano-Boehmite for Catalytic Production of Biodiesel", 15th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Hakim Sabzevari University, Sabzevar, Iran, , September 3-4, 2013.

چکیده

هتروپولی‌اسیدها گروهی از پلی‌اکسومتال‌ها هستند که از قرار گرفتن هتروپولی‌انیون در کنار پروتون به عنوان جفت کاتیون تشکیل می‌شوند. ویژگی‌های کاهشی و اسیدی منحصر به فرد، این ترکیبات را به کاتالیزگرهای قدرتمندی تبدیل می‌کند که می‌توان آن‌ها را در سطح اتمی و مولکولی کنترل کرد. با وجود این، مساحت سطح کم هتروپولی‌اسید ($1-5 \text{ m}^2/\text{g}$)، یکی از محدودیت‌های بکارگیری آن‌ها به عنوان کاتالیزگر می‌باشد. بنابراین نشان دادن هتروپولی‌اسیدها روی بسترهای جامد، با افزایش مساحت سطح موثر آن‌ها، کارایی کاتالیزوری این ترکیبات را بهبود می‌بخشد. در این پژوهش، نانوبوهمیت با مساحت سطح بالا ($326 \text{ m}^2/\text{g}$) و دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل سطحی فراوان، بر پایه‌ی روش سل ژل-هیدروترمال با پیش‌ماده‌ی آلومینیوم-۲- بوتواکسید، به عنوان بستر کاتالیزوری تهیه شد و با تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NSiO}_3$)، آمین‌دار گردید (AFNB). سپس گروهی از هتروپولی‌اسیدهای کگین بر بستر بوهمیت آمین‌دار نشانده شد و کاتالیزگرهای ناهمگن HPA/AFNB، تهیه گردید. کاتالیزگرهای تهیه‌شده با بکارگیری روش‌های طیف‌سنجی ارتعاشی، UV-Vis، پراش پرتو X و ICP مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش کاتالیزگرهای تهیه شده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌های مختلف بکار گرفته شد. سپس پارامترهای موثر بر واکنش بهینه گردید. برای کاتالیزگر PMo/AFNB، مقدار ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر، ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP و ۰/۵ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن به‌عنوان حلال، در دمای ۷۷ درجه‌ی سانتیگراد به‌عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. واکنش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در این شرایط پس از گذشت ۱۵ دقیقه با بیشترین بازده انجام شد. کاتالیزگر ناهمگن SiMo/AFNB، توانایی کاتالیزوری کمتری نشان داد و در شرایط مشابه، پس از گذشت ۳۰ دقیقه با بازده یکسانی انجام شد. توانایی کاتالیزگرهای تهیه شده، در واکنش ترانس‌استریفیکاسیون روغن آفتابگردان با اتانول بررسی شد. بعضی ویژگی‌های بیودیزل به‌دست آمده اندازه‌گیری و با نمونه‌های استاندارد مقایسه شد.

کلمات کلیدی: هتروپولی‌اسید، نانوبوهمیت، اپوکسایش، ترانس‌استریفیکاسیون.

فهرست

۱ بخش اول:

- ۱-۱ پلی اکسومتال ها ۲
- ۱-۱-۱ ایزوپلی آنیون ۳
- ۱-۱-۲ هتروپلی آنیون ها ۴
- ۱-۱-۲-۱ ساختار هتروپلی اکسومتال ها (هتروپلی اسیدها) ۵
- ۱-۱-۲-۱-۱ ویژگی اسیدی هتروپلی اسیدها در حالت جامد و محلول ۱۰
- ۱-۱-۲-۱-۳ پایداری گرمایی هتروپلی اسیدها ۱۴
- ۱-۱-۲-۱-۴ هتروپلی اسیدها در محلول ۱۵
- ۱-۱-۲-۱-۵ ویژگی های کاهش هتروپلی اکسومتال ها ۱۶
- ۱-۱-۳ کاربردهای پلی اکسومتال ها ۱۷
- ۱-۱-۳-۱ هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزگر واکنش هیدراسیون آلکن ها ۱۸
- ۱-۱-۳-۲ هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزگر واکنش پلیمریزاسیون تتراهیدروفوران ۱۸
- ۱-۱-۳-۳ هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزگر واکنش اپوکسایش آلکن ها ۱۹
- ۱-۱-۳-۴ هتروپلی اسیدها به عنوان کاتالیزگر واکنش ترانس استریفیکاسیون (فرآیند تولید بیودیزل) ۲۲
- ۱-۱-۴ هتروپلی اسیدهای نشانده شده روی بسترهای معدنی ۲۴
- ۱-۲ نانوبوهمیت ۲۶

۲ بخش دوم:

- ۱-۲ بررسی ویژگی های کاتالیزوری هتروپلی اسید نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت آمین دار شده در

- واکنش اپوکسایش و ترانس استریفیکاسیون ۳۰
- ۱-۱-۲ مواد بکار گرفته شده ۳۰
- ۲-۱-۲ دستگاه‌های بکار گرفته شده ۳۱
- ۱-۲-۱-۲ دستگاه کروماتوگراف گازی (GC) ۳۱
- ۲-۲-۱-۲ دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis) ۳۱
- ۳-۲-۱-۲ دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ۳۲
- ۴-۲-۱-۲ دستگاه طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه ۳۲
- ۵-۲-۱-۲ دستگاه اندازه‌گیری گرانروی ۳۲
- ۶-۲-۱-۲ دستگاه اندازه‌گیری Flash point ۳۲
- ۷-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز حرارتی ۳۲
- ۳-۱-۲ تهیه هتروپلی اسیدها ۳۳
- ۱-۳-۱-۲ تهیه هتروپلی اسید $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ ۳۳
- ۲-۳-۱-۲ تهیه هتروپلی اسید $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ ۳۳
- ۳-۳-۱-۲ تهیه هتروپلی اسید $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ۳۴
- ۴-۳-۱-۲ تهیه هتروپلی اسید $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ۳۴
- ۴-۱-۲ تهیه بستر نانو بوهمیت و کاتالیزگرهای ناهمگن HPA-AFNB ۳۵
- ۱-۴-۱-۲ تهیه بستر نانوبوهمیت ۳۵
- ۲-۴-۱-۲ آمین‌دار کردن نانوبوهمیت ۳۵
- ۳-۴-۱-۲ نشان دادن هتروپلی اسیدهای کگین تهیه شده روی بستر نانوبوهمیت آمین‌دار شده .. ۳۶
- ۵-۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای ناهمگن HPA-AFNB در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها ۳۶
- ۱-۵-۱-۲ بررسی اثر نوع حلال ۳۷

- ۳۷..... ۲-۵-۱-۲ بررسی اثر نوع اکسنده
- ۳۸..... ۳-۵-۱-۲ بررسی اثر زمان
- ۳۸..... ۴-۵-۱-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
- ۳۸..... ۵-۵-۱-۲ بررسی اثر مقدار اکسنده
- ۳۹..... ۶-۵-۱-۲ بررسی اثر مقدار حلال
- ۳۹..... ۷-۵-۱-۲ بررسی اثر دما
- ۳۹..... ۸-۵-۱-۲ بررسی توانایی کاتالیزگر بازیابی شده در اپوکسایش سیکلواکتن
- ۴۰..... ۹-۵-۱-۲ بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر PMo-AFNB
- ۴۰..... ۱۰-۵-۱-۲ بررسی کاتالیزگرهای SiMo-AFNB, SiW-AFNB و PW-AFNB
- ۴۰..... ۶-۱-۲ بررسی توانایی کاتالیزگرهای تهیه شده در واکنش ترانس استریفیکاسیون

بخش سوم

- ۴۴..... ۱-۳ شناسایی و بررسی کاتالیزگرها
- ۴۴..... ۱-۱-۳ شناسایی هتروپلی‌اسیدها
- ۴۸..... ۲-۱-۳ شناسایی بستر نانوبوهمیت و نانوبوهمیت آمین‌دار تهیه شده
- ۵۰..... ۳-۱-۳ بررسی جذب هتروپلی‌اسیدهای تهیه شده روی بستر نانوبوهمیت آمین‌دار
- ۵۳..... ۴-۱-۳ شناسایی کاتالیزگرهای HPA/AFNB و بررسی پایداری گرمایی آن‌ها

۲-۳ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای تهیه شده و بهینه‌سازی عوامل موثر در واکنش

- ۶۶..... اپوکسایش
- ۶۶..... ۱-۲-۳ بررسی اثر نوع حلال
- ۶۸..... ۲-۲-۳ بررسی اثر نوع اکسنده

۷۰	۳-۲-۳ بررسی اثر زمان
۷۲	۴-۲-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۷۳	۵-۲-۳ بررسی مقدار اکسنده
۷۵	۶-۲-۳ بررسی اثر مقدار حلال
۷۶	۷-۲-۳ بررسی اثر دما
۷۸	۸-۲-۳ بازیابی کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن
۷۹	۹-۲-۳ بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزگر PMo/AFNB در اپوکسایش آلکن‌های دیگر ...
۱۰-۲-۳	بررسی توانایی کاتالیزوری کاتالیزگرهای SiMo/AFNB، PW/AFNB و
۸۲	SiW/AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن
۱۱-۲-۳	مکانیسم احتمالی اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر PMo/AFNB در حضور اکسنده‌ی
۸۳	TBHP
۱۲-۲-۳	مقایسه‌ی توانایی کاتالیزگرهای ناهمگن PMo/AFNB و SiMo/AFNB با دیگر
۸۸	کاتالیزگرهای بر پایه‌ی پلی‌اکسومتال‌ها
۳-۳	بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای HPA/AFNB تهیه شده در واکنش ترانس
۸۹	استریفیکاسیون (تولید بیودیزل)
۸۹	۱-۳-۳ شناسایی محصولات واکنش ترانس استریفیکاسیون
۲-۳-۳	بررسی ویژگی‌های فیزیکی و سوختی نمونه‌ی بیودیزل تهیه شده با کاتالیزگرهای
۹۲	HPA/AFNB
۳-۳-۳	مکانیسم پیشنهادی واکنش ترانس استریفیکاسیون کاتالیزوری با کاتالیزگرهای
۹۳	HPA/AFNB
۹۵	۴-۳ آینده نگری

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: ایزوپلی‌انیون‌ها ۳
- شکل ۲-۱: ساختار کگین ۶
- شکل ۳-۱: اتم‌های اکسیژن مختلف در ساختار کگین: (O1) اکسیژن انتهایی (O2) ۷
- شکل ۴-۱: ساختار آندرسون-اوانس ۸
- شکل ۵-۱: ساختار ولز-داوسن ۹
- شکل ۶-۱: ساختار دکستر-سیلورتون ۹
- شکل ۷-۱: (۱) ساختار نوع اول (۲) ساختار نوع دوم (۳) ساختار نوع سوم ۱۰
- شکل ۸-۱: طیف $^{17}\text{O-NMR}$ $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (۱) محلول ۰/۱۲ مولار (۲) $^{17}\text{O MAS-NMR}$ با سرعت چرخش 11kHz ۱۲
- شکل ۹-۱: ساختار پروتون‌ها در فسفوتنگستیک اسید بدون آب ۱۲
- شکل ۱۰-۱: ساختار پروتون‌ها در فسفوتنگستیک اسید آبدار ۱۳
- شکل ۱۱-۱: اپوکسایش دوفازی اولفین کاتالیز شده با پروکسوپلی‌اکسومتال‌ها ۲۰
- شکل ۱۲-۱: واکنش ترانس استریفیکاسیون ۲۲
- شکل ۱۳-۱: مکانیسم ترانس استریفیکاسیون کاتالیزوری با اسیدها ۲۳
- شکل ۱۴-۱: ساختار بوهمیت ۲۷
- شکل ۱-۳: طیف FT-IR هتروپلی‌اسید $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}].n\text{H}_2\text{O}$ ۴۵
- شکل ۲-۳: طیف FT-IR هتروپلی‌اسید $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}].n\text{H}_2\text{O}$ ۴۶
- شکل ۳-۳: طیف FT-IR هتروپلی‌اسید $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}].n\text{H}_2\text{O}$ ۴۷
- شکل ۴-۳: طیف FT-IR هتروپلی‌اسید $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}].n\text{H}_2\text{O}$ ۴۷
- شکل ۵-۳: طیف FT-IR (۱) نانوبوهمیت (۲) نانوبوهمیت آمین‌دار شده ۴۸
- شکل ۶-۳: تصویر احتمالی برهمکنش لیگاند تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌آمین با بستر نانوبوهمیت ۴۹

- شکل ۳-۷: طیف UV-Vis محلول 0.00023 مولار $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ (۱) قبل از واکنش با نانوبوهمیت آمین دار (۲) ۱ ساعت پس از واکنش (۳) ۲ ساعت پس از واکنش (۴) ۳ ساعت پس از واکنش (۵) ۴ ساعت پس از واکنش (۶) ۵ ساعت پس از واکنش (۷) ۶ ساعت پس از واکنش. ۵۰
- شکل ۳-۸: تغییرات شدت جذب $\lambda_{max} = 210 \text{ nm}$ بر حسب زمان. ۵۱
- شکل ۳-۹: طیف UV-Vis محلول 0.00023 مولار $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ (۱) قبل از واکنش (۲) بعد از واکنش. ۵۲
- شکل ۳-۱۰: طیف UV-Vis محلول 0.00023 مولار $H_3[PW_{12}O_{40}]$ (۱) قبل (۲) بعد از واکنش. ۵۲
- شکل ۳-۱۱: طیف UV-Vis محلول 0.00023 مولار $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ (۱) قبل از واکنش (۲) بعد از واکنش. ۵۳
- شکل ۳-۱۲: تصویر احتمالی شیوهی برهمکنش هتروپولی اسید با بستر نانوبوهمیت آمین دار. ۵۵
- شکل ۳-۱۳: طیف FT-IR (۱) نانوبوهمیت آمین دار (۲) کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB (۳) کاتالیزگر ناهمگن SiMo/AFNB (۴) کاتالیزگر ناهمگن PW/AFNB (۵) کاتالیزگر ناهمگن SiW/AFNB ... ۵۶
- شکل ۳-۱۴: الگوی XRD نانوبوهمیت. ۵۸
- شکل ۳-۱۵: الگوی XRD کاتالیزگر PMo/AFNB. ۵۹
- شکل ۳-۱۶: الگوی XRD کاتالیزگر SiMo/AFNB. ۶۰
- شکل ۳-۱۷: الگوی XRD کاتالیزگر PW/AFNB. ۶۱
- شکل ۳-۱۸: الگوی XRD کاتالیزگر SiW/AFNB. ۶۲
- شکل ۳-۱۹: نمودار TG/DSC نانوبوهمیت. ۶۵
- شکل ۳-۲۰: نمودار TG/DTG کاتالیزگر PMo/AFNB. ۶۵
- شکل ۳-۲۱: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش 0.5 میلی مول سیکلواکتن در مدت ۶۰ دقیقه با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB. ۶۷

- شکل ۳-۲۲: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در مدت زمان ۶۰ دقیقه با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ۶۹
- شکل ۳-۲۳: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ۷۱
- شکل ۳-۲۴: بررسی مقدار کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB، در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن ۷۳
- شکل ۳-۲۵: بررسی مقدار اکسنده TBHP، در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB، در زمان ۱۵ دقیقه. ۷۴
- شکل ۳-۲۶: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB در ۱۵ دقیقه. ۷۶
- شکل ۳-۲۷: بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ۷۷
- شکل ۳-۲۸: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری سیکلواکتن ۷۹
- شکل ۳-۲۹: مکانیسم اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ ۸۴
- شکل ۳-۳۰: مکانیسم احتمالی کاتالیزگر PMo/AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن TBHP ۸۶
- شکل ۳-۳۱: طیف FT-IR (۱) روغن (۲) بیودیزل. ۹۰
- شکل ۳-۳۲: طیف FT-IR محصول جانبی ترانس استریفیکاسیون (گلیسرول). ۹۱
- شکل ۳-۳۳: مکانیسم ترانس استریفیکاسیون کاتالیزوری با کاتالیزگرهای اسیدی ۹۳

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۱: ساختار بلوری برای $[H_3PW_{12}O_{40}]_n \cdot H_2O$ با تعداد مختلف مولکول آب ۵
- جدول ۱-۲: ثابت تفکیک هتروپلی‌اسید و اسیدهای معدنی در استیک اسید در دمای محیط و قدرت یونی صفر ۱۱
- جدول ۱-۳: ثابت تفکیک هتروپلی‌اسیدها در استون ۱۴
- جدول ۱-۴: مروری بر پژوهش‌های پیشین ۲۱
- جدول ۱-۵: مروری بر پژوهش‌های پیشین ۲۴
- جدول ۱-۲: ویژگی‌های دستگاه کروماتوگراف گازی ۳۱
- جدول ۱-۳: مقادیر فلز و هتروپلی‌اسید نشانده شده بر بستر در کاتالیزگرهای HPA/AFNB ۵۴
- جدول ۲-۳: مقایسه داده‌های حاصل از XRD کاتالیزگرها با نمونه‌ی نانوبوهمیت ۶۱
- جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ۶۷
- جدول ۳-۴: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ۶۹
- جدول ۳-۵: بررسی اثر زمان در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ۷۱
- جدول ۳-۶: بررسی مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ۷۳
- جدول ۳-۷: بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB ۷۴

جدول ۳-۸: بررسی مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن

PMo/AFNB

۷۶.....

جدول ۳-۹: بررسی اثر دما در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر ناهمگن

PMo/AFNB.....۷۷

جدول ۳-۱۰: بررسی توانایی کاتالیزگر PMo/AFNB بازیابی شده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری

سیکلواکتن.....۷۹

جدول ۳-۱۱: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB در اپوکسایش سایر آلکن -

ها.....۸۱

جدول ۳-۱۲: مقایسه‌ی کاتالیزگرهای ناهمگن PMo/AFNB و SiMo/AFNB با کاتالیزگرهای

مشابه.....۸۸

جدول ۳-۱۳: برخی از ویژگی‌های فیزیکی و سوختی بیودیزل تهیه شده با کاتالیزگرهای ناهمگن

HPA/AFNB و مقایسه با استانداردهای

جهانی.....۹۲

۱ بخش اول:

دیاچه

۱-۱ پلی اکسومتال‌ها

پلی اکسومتال‌ها دسته‌ای از ترکیبات خوشه‌ای دارای پیوند فلز-اکسیژن هستند که بیشتر، از عناصر گروه ۵ و ۶ جدول تناوبی همچون مولیبدن، تنگستن و وانادیم در بالاترین درجه اکسایش تشکیل شده‌اند [۱]. نخستین پژوهش‌ها در زمینه‌ی پلی اکسومتال در سال ۱۸۲۶ توسط برزیلیوس^۱ انجام شد. با پیشرفت روش‌های تجزیه‌ای در شناسایی این ترکیبات، گونه‌های جدیدی از آن‌ها تهیه و شناسایی شد. ده سال پس از برزیلیوس، حدود ۶۰ نوع از این ترکیبات شناسایی شد. بعد از آن طی ۳۰ سال رزنهایم^۲ بیشترین پژوهش را روی این ترکیبات انجام داد [۲]. با استفاده از نظریه‌ی پائولینگ^۳ مشخص شد اتم‌های مولیبدن (VI) و تنگستن (VI) شعاع‌های بلوری مناسبی برای کوئوردیناسیون هشت‌وجهی با اتم‌های اکسیژن دارند و ساختار ۱۲:۱ برای این کمپلکس‌ها پذیرفته شد. اما پائولینگ فقط اشتراک از طریق گوشه را پیش‌بینی کرده بود [۳]، درحالی‌که کگین^۴ در سال ۱۹۳۳ ساختار تعدادی پلی اکسومتال با نسبت ۱۲:۱ از فلز و هترواتم را از طریق مطالعه‌ی اثر پراش اشعه‌ی x کشف کرد.

وی مطالعاتش را بر اساس فسفوتنگستیک اسید ۵آبه ($H_3[PW_{12}O_{40}].5H_2O$) انجام داد. او تأیید کرد که ساختار بر اساس واحدهای هشت‌وجهی WO_6 است و اشتراک از طریق لبه هم وجود دارد [۲]. به وسیله‌ی الگوی پراش پرتو X ساختار تعداد زیادی از پلی اکسومتال‌ها شناخته شد، اما شناسایی ساختار پلی اکسومتال‌ها در حالت محلول به سبب انعطاف‌پذیری بالای ساختار این ترکیبات ممکن نبود. این مشکل با بکارگیری فنون آزمایشگاهی نظیر پلاروگرافی ولتامتری، پراکندگی پرتو X، طیف سنجی الکترونی و طیف‌سنجی ارتعاشی برطرف شد [۳]. امروزه پلی اکسومتال‌ها هم در حالت محلول و هم در حالت جامد قابل شناسایی و بررسی می‌باشند.

^۱ Berzelius

^۲ Rozenhaim

^۳ Pauling

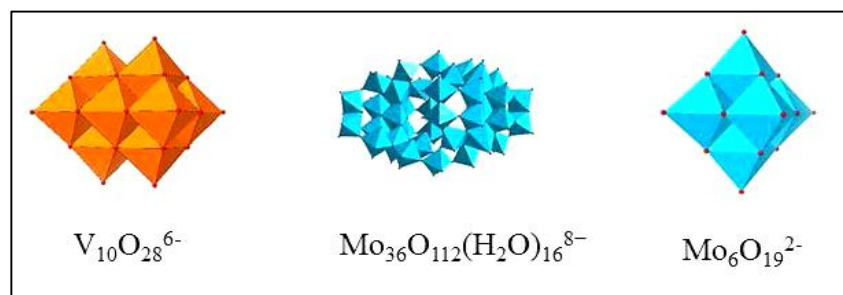
^۴ Keggim

به طور کلی پلی‌اکسومتال‌ها طی یک فرآیند خودتجمعی^۱ در یک محلول آبی اسیدی شکل می‌گیرند و سپس می‌توانند با جفت کاتیون مناسب به حالت جامد از محلول جدا شوند. از دیدگاه ساختاری پلی‌اکسومتال‌ها در دو دسته‌ی کلی شامل ایزوپلی‌آنیون^۲ و هتروپلی‌آنیون^۳ طبقه‌بندی می‌شوند [۲] که در ادامه معرفی کوتاهی از آن‌ها ارائه خواهد شد.

۱-۱-۱ ایزوپلی‌آنیون

ایزوپلی‌آنیون‌ها ترکیباتی شامل یک چارچوب اکسید فلزی می‌باشند که از فلزهای واسطه با آرایش الکترونی d^0 و یون‌های اکسید تشکیل شده‌اند. این دسته از پلی‌اکسومتال‌ها فاقد هترواتم داخلی بوده و اغلب ناپایدارتر از همتای هتروپلی‌آنیون خود هستند. با این وجود ایزوپلی‌آنیون‌ها هم ویژگی‌های جالب توجهی مثل بار زیاد و اکسیژن‌های به شدت بازی دارند که باعث می‌شود واحدهای ساختاری مناسبی در تهیه‌ی ابرمولکول‌های فلزی به شمار آیند [۴].

این گونه‌ها محدوددهی وسیعی از آنیون‌های کوچک نظیر $[V_2O_4]^{4-}$ ، $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ تا آنیون‌های غول‌پیکر نظیر $[Mo_{176}O_{528}H_{16}(H_2O)_8]^{16-} \cdot 400H_2O$ را دربر می‌گیرند [۵]. در شکل ۱-۱ تعدادی از ایزوپلی‌آنیون‌ها نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: ایزوپلی‌آنیون‌ها [۵].

^۱ Self-assembly

^۲ Isopoly anion

^۳ Heteropoly anion

۱-۱-۲ هتروپولی آنیون‌ها

هتروپولی آنیون‌ها به مراتب مهم‌تر و پرکاربردتر هستند. اساس به وجود آمدن هتروپولی آنیون‌ها بر پایه‌ی تشکیل تعدادی هشت‌وجهی در اطراف هترواتم در محیط آبی است. بار مثبت زیاد اتم مرکزی باعث به وجود آمدن جاذبه‌ی شدید بین آن اتم و اتم‌های اکسیژن بیرونی می‌شود. اتم‌های Mo، W و V با اکسیژن انتهای پیوند دوگانه تشکیل می‌دهند. این پیوند دوگانه طول پیوند بین اتم مرکزی و اکسیژن‌های انتهایی را در هشت‌وجهی کاهش می‌دهد. به علت کشیده شدن اتم‌های اکسیژن انتهایی به سمت اتم مرکزی در واحدهای هشت‌وجهی واپیچشی به وجود می‌آید. واپیچش هشت‌وجهی‌ها سبب می‌شود که لایه‌ی بیرونی شامل اکسیژن‌های انتهایی و لایه‌ی زیرین شامل اتم‌های فلزی مرکز هشت‌وجهی به هم نزدیک شده و یک فضای خالی درون اکسوانیون ایجاد شود [۶]. اتم‌های گوناگونی مثل B^{3+} ، Ge^{4+} ، Si^{4+} ، As^{5+} و P^{5+} می‌توانند داخل فضای خالی بین هشت‌وجهی‌ها قرار گیرند و به وسیله‌ی اکسیژن‌ها احاطه شوند [۲].

در ادامه با اسیدی شدن محلول آبی، هتروپولی آنیون‌ها با قرار گرفتن در کنار کاتیون‌های H^+ ، H_3O^+ ، $H_5O_2^+$ خنثی شده و هتروپولی اسیدها^۱ را که مهم‌ترین زیرمجموعه‌ی پلی‌اکسومتال‌ها هستند، تشکیل می‌دهند [۲،۷].

ترکیبات هتروپولی اسید معمولاً به صورت بلورهای یونی هستند که حفره‌های شبکه‌ی آن‌ها با آب تبلور اشغال شده است. تعداد مولکول‌های آب می‌تواند به ۳۰ مولکول هم برسد. این مولکول‌های آب از طریق پیوند هیدروژنی وارد ساختار شبکه شده و به آسانی و با حرارت ۱۰۰-۱۵۰ درجه سانتیگراد حذف می‌شوند. ساختار بلوری ترکیبات هتروپولی با تغییر در تعداد مولکول‌های آب تغییر می‌کند. به عنوان مثال فسفوتنگستیک اسید، $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ، با داشتن تعداد مولکول‌های آب گوناگون در ساختارهای بلوری متفاوتی متبلور می‌شود که در جدول ۱-۱ نشان داده شده است [۲،۸].

^۱ Heteropoly acids

جدول ۱-۱: ساختار بلوری برای $[H_3PW_{12}O_{40}]_n \cdot n H_2O$ با تعداد مختلف مولکول آب.

Hydrate	Crystal System and Space group
$H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 29H_2O$	cubic Fd3m
$H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 21H_2O$	orthorombic Pcca
$H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 14H_2O$	triclinic P1
$H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 6H_2O$	cubic Pn3m

هتروپلی اکسومتال‌ها یا هتروپلی‌اسیدها، اسیدهای برونشند قوی هستند و به عنوان سوپراسید شناخته می‌شوند [۲،۳،۹]. افزون بر این هتروپلی‌اسیدها ویژگی‌های منحصر به فرد زیادی دارند که باعث بکارگیری آن‌ها در زمینه‌های گوناگون می‌شود. در بخش بعد به برخی ویژگی‌های ساختاری و کاربردی آن‌ها اشاره خواهد شد.

۱-۲-۱-۱ ساختار هتروپلی اکسومتال‌ها (هتروپلی‌اسیدها)

میزونو^۱ و همکارانش یک طبقه‌بندی ساختاری ویژه برای ترکیبات هتروپلی اکسومتال گزارش کردند که انعطاف‌پذیری ساختاری این ترکیبات را مشخص می‌کند:

الف - ساختار اولیه^۲:

هریک از واحدهای ساختاری شامل پلی‌انیون، کاتیون و آب تبلور ساختار نوع اول را تشکیل می‌دهند. انواع ساختارهای پلی‌انیون‌ها در ۴ نوع ساختار کگین، آندرسون-اوانس^۳، ولز-داوسن^۴ و دکستر-

^۱ Misuno

^۲ Primary structure

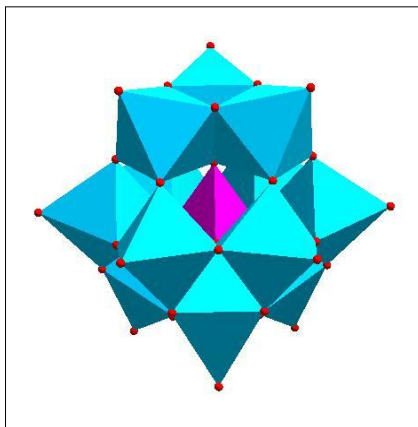
^۳ Anderson-Evans

^۴ Wells-Dawson

سیلورتون^۱ طبقه‌بندی می‌شوند [۲،۵] که در ادامه معرفی خواهند شد.

۱- ساختار کگین:

نخستین و بهترین ساختار شناسایی شده که پلی‌اکسومتال‌های زیادی را در بر می‌گیرد، ساختار کگین است. کگین نخستین کسی بود که در سال ۱۹۳۳ مهم‌ترین نوع هتروپلی‌آنیون‌های ۱۲:۱ را به وسیله-ی مطالعات X-Ray پودر شناسایی کرد. هتروپلی‌آنیون‌های کگین معمولا به شکل $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$ نشان داده می‌شوند که X در اینجا نماد هترواتم، M فلز الحاقی^۲ (که معمولا مولیبدن یا تنگستن است) و X عدد اکسایش فلز می‌باشد. یون‌های فلزی Mo و W می‌توانند با یون‌های فلزی دیگر از قبیل V^{+5} ، Zn^{+2} ، Co^{+2} و ... جایگزین شود. قطر آنیون کگین ۱/۲ نانومتر است و از ۱۲ هشت‌وجهی MO_6 که چهاروجهی مرکزی XO_4 را دربر گرفته‌اند، تشکیل شده است. ۱۲ هشت‌وجهی MO_6 در ۴ گروه M_3O_{13} چیده شده‌اند. هر گروه به وسیله‌ی اشتراک لبه‌های سه هشت‌وجهی، شکل گرفته و یکی از اتم‌های اکسیژن با چهاروجهی مرکزی مشترک است [۲،۵] (شکل ۲-۱).



شکل ۲-۱: ساختار کگین [۱۰]

^۱ Dexter-Silverton

^۲ Addenda metal

اکسیژن‌ها در ساختار کگین ۴ نوع هستند :

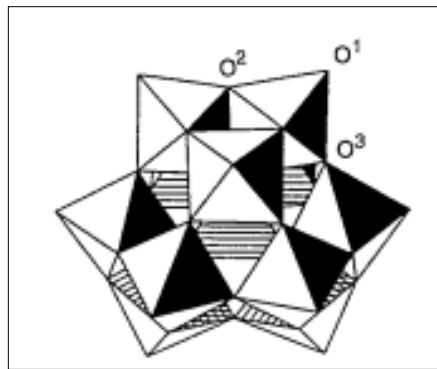
❖ ۱۲ اکسیژن انتهایی^۱ M=O

❖ ۱۲ اکسیژن پل لبه‌ای^۲ M-O-M (مشترک با یکی از M₃O₁₃ ها)

❖ ۱۲ اکسیژن پل گوشه‌ای^۳ M-O-M (متصل به دو گروه M₃O₁₃ مختلف)

❖ ۴ اکسیژن داخلی^۴ X-O-M

در شکل ۳-۱ سه نوع اکسیژن ابتدایی نشان داده شده است. اتم‌های داخلی در تصویر قابل مشاهده نیستند. این اکسیژن‌ها به وسیله ی ^{۱۷}O-NMR تشخیص داده شده‌اند [۲،۸].



شکل ۳-۱: اتم‌های اکسیژن مختلف در ساختار کگین: (O1) اکسیژن انتهایی (O2)

اکسیژن پل لبه‌ای (O3) اکسیژن پل گوشه‌ای [۸].

در سال ۱۸۴۶ مریجن^۵ دو شکل گوناگون از ۱۲-تنگستوسیلیسیک اسید، H₄[SiW₁₂O₄₀], را مشاهده کرد که بعدها با نام ایزومر α و β نامگذاری شد. ایزومر α همان ساختار شناسایی شده توسط کگین بود که برای تنگستوفسفریک اسید، H₃[PW₁₂O₄₀], شناسایی شد و ایزومر β در سال ۱۹۷۳ برای

^۱ Terminal Oxygen

^۲ Edge-bridging Oxygen

^۳ Corner-bridging Oxygen

^۴ Internal

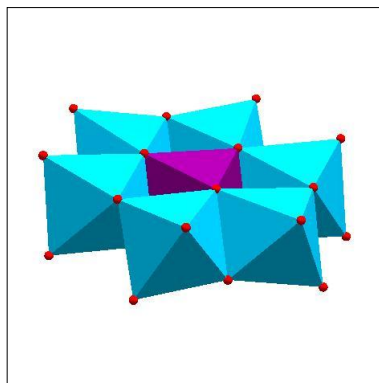
^۵ Marigne

نمک پتاسیم هتروپلی آنیون $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ گزارش شد [۷،۱۱].

چرخش یکی از گروه‌های M_3O_{13} حول محور C_3 ، ایزومر α را به ایزومر β تبدیل می‌کند. چرخش دو، سه یا همه‌ی ۴ گروه M_3O_{13} به ترتیب ایزومرهای γ ، δ و ϵ را به وجود خواهد آورد که البته این ایزومرها نسبت به ایزومرهای α و β ناپایدارتر هستند [۲،۷،۱۱].

۲- ساختار آندرسون-اوانس

در سال ۱۹۴۸ اوانس ساختار نوع گسترده‌ی دیگری از آنیون‌های هتروپلی (سری ۶:۱) را به وسیله‌ی آنالیز X-Ray تک‌بلور مربوط به نمک‌های $[\text{Te}^{+6}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ شناسایی کرد. این ساختار شامل هشت-وجهی‌های Mo_6 می‌باشد که به صورت نیمه مسطح اطراف هشت‌وجهی مرکزی چیده شده‌اند. هترواتم، هشت‌وجهی مرکز حلقه را اشغال می‌کند [۲،۱۰] (شکل ۴-۱).



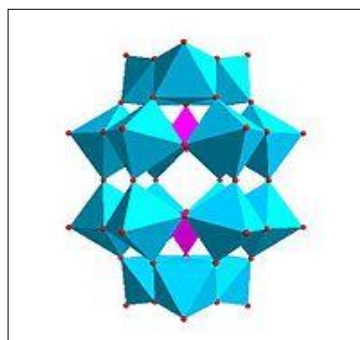
شکل ۴-۱: ساختار آندرسون-اوانس [۱۰].

۳- ساختار ولز-داوسن:

داوسن در سال ۱۹۵۳ ساختار جدیدی از هتروپلی آنیون $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ را با نسبت ۱۸:۲ گزارش کرد. آنیون ولز-داوسن از دو گونه‌ی سه حفره‌ای^۱ کگین α - $[\text{XM}_9]$ تشکیل شده است (شکل ۵-۱). ساختار ولز-داوسن شامل دو گروه M_3O_{13} می‌باشد. چرخش ۶۰ درجه‌ای

^۱ Trivacant

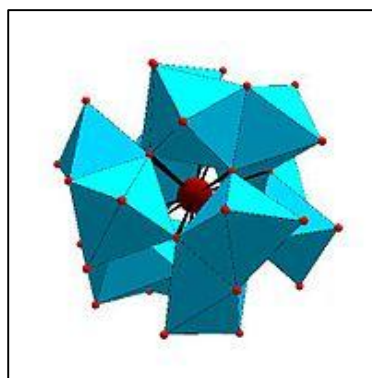
یکی از این گروه‌ها، ایزومر β را به وجود می‌آورد [۲].



شکل ۱-۵: ساختار ولز-داوسن [۱۰].

۴- ساختار دکستر-سیلورتون

دکستر و سیلورتون در سال ۱۹۶۸ ساختار هتروپلی‌آنیون $[Ce^{4+}Mo_{12}O_{42}]^{8-}$ را گزارش کردند. هتروپلی‌آنیون‌هایی با این نوع ساختار کمتر یافت می‌شوند. با پژوهش‌های دکستر و سیلورتون مشخص شد که هترواتم بزرگ Ce توسط ۱۲ اتم اکسیژن که تشکیل یک بیست‌وجهی را داده‌اند، احاطه شده است. هشت‌وجهی‌های MO_6 به صورت جفت‌هایی که در وجه مشترک هستند، اطراف این بیست‌وجهی چیده شده‌اند [۲، ۵] (شکل ۱-۶).



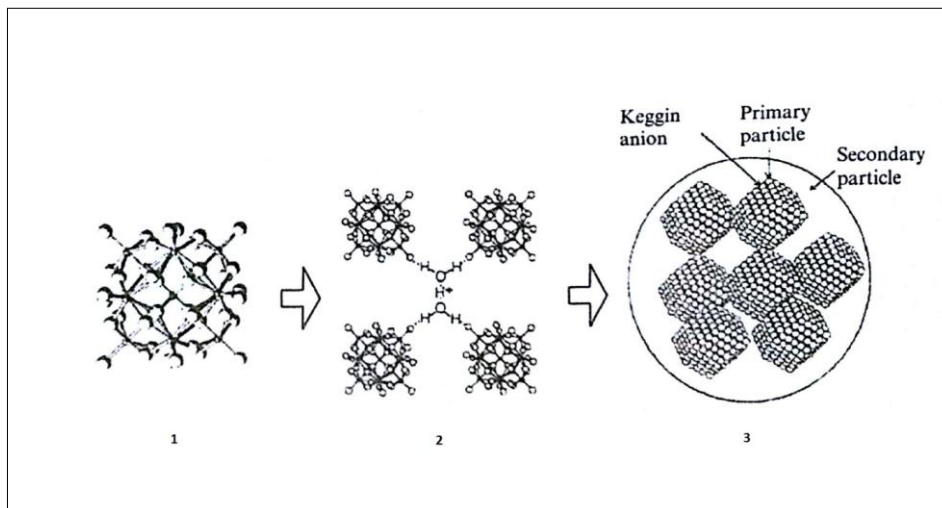
شکل ۱-۶: ساختار دکستر-سیلورتون [۵].

ب- ساختار نوع دوم^۱:

ساختار سه بعدی حاصل از کنار هم قرار گرفتن کاتیون، آنیون و آب تبلور ساختار نوع دوم را تشکیل می‌دهد. ذرات بلوری پلی‌اکسومتال‌ها در این ساختار مطرح می‌شوند [۲].

ج- ساختار نوع سوم^۲:

شکل حفره‌ها توزیع پروتون‌ها در سطح ذره و مساحت سطح تشکیل‌دهنده‌ی ساختار نوع سوم هستند. ویژگی کاتالیزوری هتروپلی‌اسیدها در حالت جامد تحت تاثیر این ساختار است [۲،۳]. در شکل ۷-۱ هر سه نوع ساختار نشان داده شده است.



شکل ۷-۱: (۱) ساختار نوع اول (۲) ساختار نوع دوم (۳) ساختار نوع سوم [۲].

۲-۲-۱-۱ ویژگی اسیدی هتروپلی‌اسیدها در حالت جامد و محلول

تعداد زیادی از هتروپلی‌اسیدهای خانواده‌ی کگین و ولز-داوسن اسیدهای برونشده قوی هستند و به عنوان سوپراسید شناخته می‌شوند. این ترکیبات از سایر اسیدهای معدنی مثل آلومینوسیلیکات‌ها،

^۱ Secondary structure

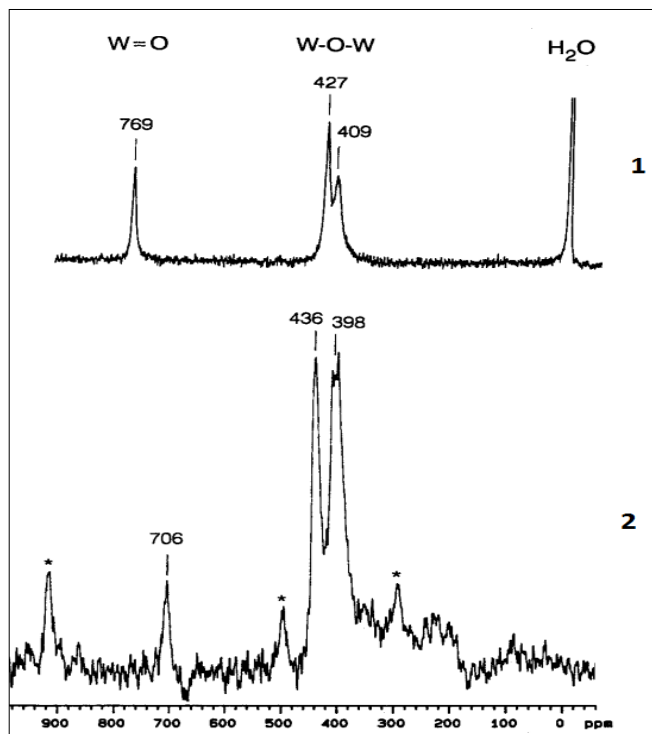
^۲ Tertiary structure

زئولیت‌های HX و HY، هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید، پرکلریک اسید و نیتریک اسید قوی‌تر هستند [۲،۸] (جدول ۲-۱).

جدول ۲-۱: ثابت تفکیک هتروپلی‌اسید و اسیدهای معدنی در استیک اسید در دمای محیط و قدرت یونی صفر [۲].

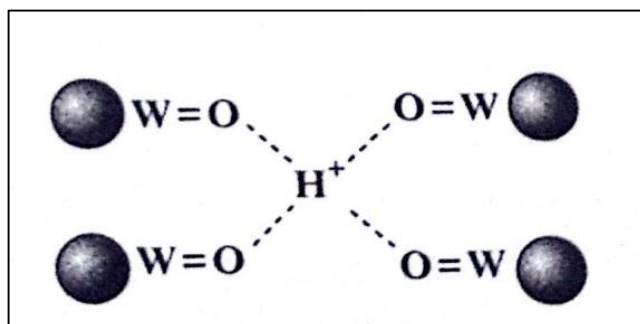
Acid	H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	HClO ₄	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃
pK ₁	1.6	4.9	7.0	8.4	10.1

تعیین موقعیت اسیدی این ترکیبات بسیار مهم است. دو نوع پروتون در ساختار هتروپلی‌اسید وجود دارد که عبارت‌اند از: پروتون‌های آب پوشیده یا $[H(H_2O)_n]^+$ که تحرک بالایی دارند و پروتون غیر آبپوشیده که به اتم‌های اکسیژن متصل است. همان‌طور که در قسمت‌های پیشین ذکر شد آنیون‌های کگین دو نوع اتم اکسیژن بیرونی دارند (اکسیژن پل و اکسیژن انتهایی) که ممکن است مراکز پروتونه شدن با پروتون‌های غیرآبپوشیده باشند. با بررسی‌های X-Ray و پراش نوترونی ثابت شد که پروتون‌های آب پوشیده در ساختار H₃[PW₁₂O₄₀].6H₂O به اکسیژن‌های انتهایی متصل می‌شوند. گواه دیگر برای پروتونه شدن اکسیژن‌های انتهایی در این ساختار مقایسه‌ی طیف ¹⁷O-NMR ترکیب در حالت محلول و جامد می‌باشد. در مورد این هتروپلی‌اسید نوار جامد و محلول مربوط به اکسیژن انتهایی حدود ۶۰ ppm اختلاف دارند درحالی‌که نوار مربوط به اکسیژن‌های پل در هر دو حالت محلول و جامد بدون تغییر باقی می‌مانند [۲،۸] (شکل ۸-۱).



شکل ۸-۱: طیف ^{13}C -NMR $[\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ (۱) محلول ۰/۱۲ مولار (۲) ^{13}C MAS-NMR با سرعت چرخش 11 kHz [۲].

یکی دیگر از این پژوهش‌ها، در سال ۱۹۹۸ توسط کوژونیکو^۱ انجام شد. وی ساختاری را برای $[\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]]$ پیشنهاد کرد که پروتون‌ها به سرعت بین چهار اتم اکسیژن انتهایی جابه‌جا می‌شوند. به نظر می‌رسد این ساختار از دی‌هیدراته شدن هتروپلی‌های آبدار شکل می‌گیرد [۲، ۵] (شکل ۹-۱).

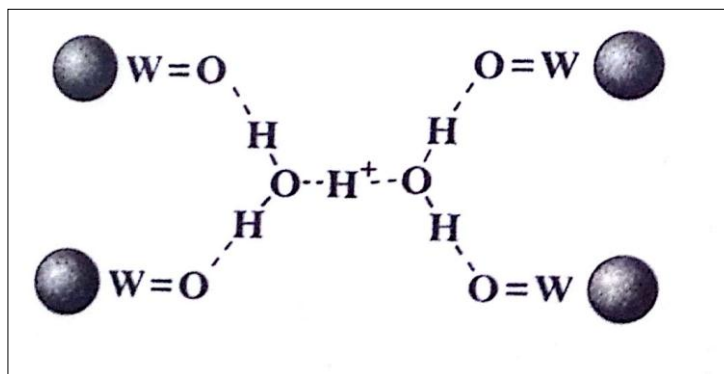


شکل ۹-۱: ساختار پروتون‌ها در فسفوتنگستیک اسید بدون آب [۸].

کوژونیکو همچنین ساختاری برای پروتون‌های آب‌پوشیده ارائه داد. این پروتون‌ها به اکسیژن‌های

^۱ Kozhevnikov

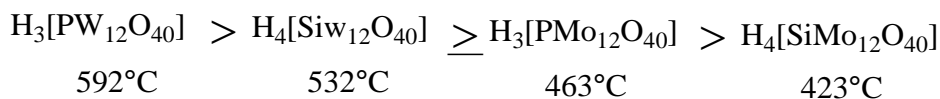
انتهایی چهار هتروپلی آنیون مجاور از طریق پیوندهای هیدروژنی متصل می‌شود [۲،۷] (شکل ۱-۱۰).



شکل ۱-۱۰: ساختار پروتون‌ها در فسفوتنگستیک اسید آبدار [۲].

اما پس از مشخص شدن موقعیت پروتون‌های اسیدی مقایسه‌ی قدرت اسیدی هتروپلی‌اسیدها نکته‌ی قابل توجهی است که پژوهشگران زیادی را به مطالعه در این زمینه واداشته است.

ایزومی^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۳ بر اساس واجذب برنامه‌دار دمایی^۲ (TPD) آمونیاک قدرت اسیدی چند هتروپلی‌اسید را بررسی کردند و به ترتیب زیر دست یافتند [۲].



این رده‌بندی با ترتیب قدرت اسیدی هتروپلی‌اسیدها در محلول که در سال ۱۹۸۷ توسط کوزونیکو گزارش شد سازگار است [۲،۸]. نتایج این مطالعه در جدول ۱-۳ نشان داده شده است.

^۱ Izumi

^۲ Temperature-programmed desorption

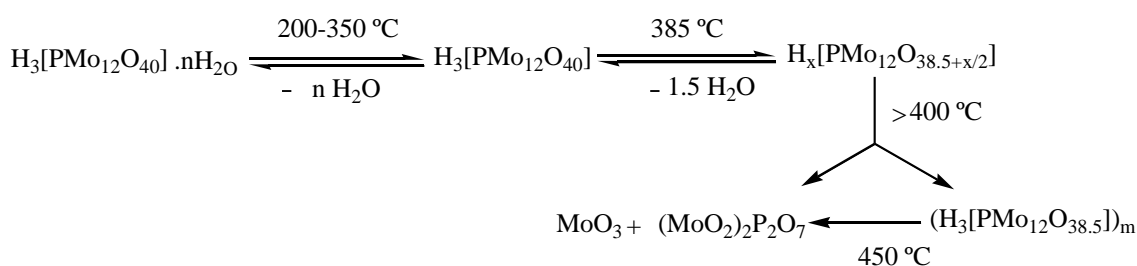
جدول ۱-۳: ثابت تفکیک هتروپلی اسیدها در استون [۸].

Acid	pK ₁	pK ₂	pK ₃
H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	1.6	3.0	4.0
H ₃ [PW ₁₁ VO ₄₀]	1.8	3.2	4.4
H ₄ [SiW ₁₂ O ₄₀]	2.0	3.6	5.3
H ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]	2	3.6	5.3
H ₄ [PMo ₁₁ VO ₄₀]	2.1	3.7	5.6

۱-۲-۳ پایداری گرمایی هتروپلی اسیدها

پایداری گرمایی ترکیبات هتروپلی اسید در بکارگیری آنها به عنوان کاتالیزگر بسیار مهم است. برخی از آنها تا حدودی پایدار هستند و در دماهای بالا تا حدود ۳۵۰-۳۰۰ °C به عنوان کاتالیزگر بکارگرفته می‌شوند.

تجزیه‌ی پلی‌اکسومتال‌ها یک فرآیند چند مرحله‌ای پیچیده است. همچون تجزیه‌ی گرمایی H₃[PMo₁₂O₄₀].n H₂O که بر پایه‌ی تعادلات زیر انجام می‌شود:

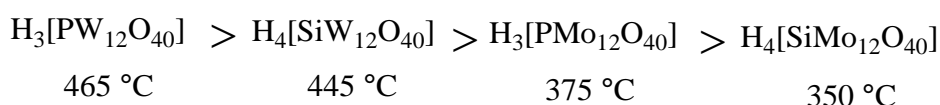


پایداری گرمایی هتروپلی اسیدها با روش‌های TGA، DTA و DSC تعیین می‌شود اما به طور ساده تیسیدیانوز^۱ یک روش آسان برای تخمین پایداری گرمایی ترکیبات هتروپلی اکسومتال‌ها پیشنهاد کرد. در این شیوه حرارت دادن همراه با یک تست حلالیت انجام می‌شود. اگر بعد از حرارت دادن

^۱ Tsigidinos

ترکیب در آب محلول بود، این گونه فرض می‌شود که ساختار بدون تغییر باقی مانده در غیر این صورت ترکیب تجزیه شده است.

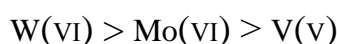
بررسی‌ها نشان می‌دهد از میان پلی‌اکسومتال‌های گوناگون، ترکیبات هتروپلی نوع کگین پایدارتر هستند. دمای تخریب بیشتر هتروپلی‌اسیدهای کگین به وسیله‌ی نمودار TGA تعیین شده و به صورت زیر می‌باشد [۲]:



۴-۲-۱-۱ هتروپلی‌اسیدها در محلول

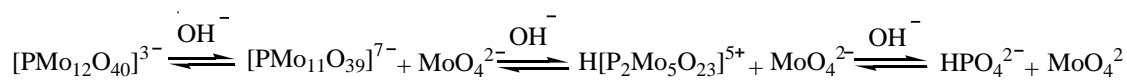
از آنجایی که هتروپلی‌اسیدها انرژی شبکه‌ی کمی دارند به خوبی در آب و حلال‌های قطبی مثل الکل‌ها، اترها و استون حل می‌شوند. حلالیت این ترکیبات به شدت به نوع کاتیون وابسته است. به طوریکه نمک‌های کاتیون‌های کوچک مثل Li^+ و Na^+ به خوبی در آب حل می‌شوند. در حالی که نمک‌های کاتیون‌های بزرگ مثل K^+ ، NH_4^+ و Cs^+ در آب حل نمی‌شوند [۲،۳،۹].

بررسی‌های زیادی نشان می‌دهد که هتروپلی‌اسیدها و به ویژه هتروپلی‌های نوع کگین، ساختار خود را در محلول (حداقل در یک غلظت بالا) حفظ می‌کنند. اما با توجه به نتایج IR، XRD و ^{17}O -NMR مشخص شد که به هر حال در محلول‌های رقیق (کمتر از یک صدم مولار) ساختار تخریب می‌شود. در پژوهش‌های بعدی روند پایداری ساختار با توجه به نوع اتم فلز به ترتیب زیر بدست آمد:



پایداری ساختار در محلول به pH محلول نیز وابسته است. به طور مثال ۱۲-مولیبدو-فسفات، $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ، آبدار در $\text{pH} < 5$ پایدار است اما با افزایش pH هیدرولیز قلیایی پلی‌آنیون به

صورت زیر اتفاق می افتد:



همانطور که در واکنش‌های تعادلی بالا مشخص می‌شود، ساختار پلی‌آنیون از یک pH خاص به بعد، به ساختارهای حفره‌دار تبدیل شده و با بالا رفتن pH بتدریج تخریب خواهد شد.

۵-۲-۱-۱ ویژگی‌های کاهشی هتروپلی‌اکسومتال‌ها

شیمی مربوط به کاهش پلی‌اکسومتال‌ها بسیار گوناگون بوده و مبنای شمار بسیاری از پژوهش‌ها به-ویژه در زمینه‌ی شیمی تجزیه و اکسیداسیون‌های کاتالیزوری می‌باشد. بر پایه‌ی بررسی‌های پاپ^۱ و همکارانش پلی‌اکسومتال‌ها از نظر ویژگی‌های کاهشی به دو گروه تک اکسیژنه و دو اکسیژنه تقسیم می‌شوند. این دسته‌بندی بر پایه‌ی شمار اتم‌های اکسیژن انتهایی متصل به هر اتم الحاقی است. به عنوان مثال پلی‌آنیون‌های کگین و ولز-داوسن و مشتقات آن‌ها در گروه نخست جای می‌گیرند، در ساختار این پلی‌اکسومتال‌ها یک اتم اکسیژن انتهایی به ازای هر اتم الحاقی وجود دارد. در حالیکه برای پلی‌اکسومتال‌های دکستر-سیلورتون که مثالی از گروه دوم می‌باشد، دو اتم اکسیژن انتهایی در موقعیت سیس روی هر اتم الحاقی دیده می‌شود.

در هر هشت‌وجهی MO_6 گروه اول، پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی (LUMO)، یک اوربیتال غیر-پیوندی فلز مرکزی می‌باشد در حالیکه برای گروه دوم LUMO، یک اوربیتال ضدپیوندی مربوط به پیوند M-O انتهایی می‌باشد. در نتیجه پلی‌اکسومتال‌های گروه اول آسان‌تر کاهش می‌یابند. از این رو، این ترکیبات به ویژه پلی‌اکسومتال‌های کگین برای واکنش‌های اکسایش کاتالیزوری مناسب‌ترند [۲، ۵].

^۱ Pop

۱-۱-۳ کاربردهای پلی اکسومتال‌ها

امروزه شیمی پلی اکسومتال‌ها در حال گسترش است و طراحی‌های پیچیده‌ی مولکولی [۴] و ابزار نوری دقیق، پیشرفت‌های داروسازی، ساخت پوشش‌های مقاوم و فرآیندهای کاتالیزوری بسیاری را ممکن می‌سازد [۱۲].

مهم‌ترین کاربرد پلی اکسومتال‌ها بکارگیری آن‌ها به عنوان کاتالیزگر می‌باشد. حدود ۸۵-۸۰٪ از پژوهش‌های مربوط به پلی اکسومتال‌ها به بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آن‌ها می‌پردازد [۲].

این کاتالیزگرهای اسیدی نسبت به سایر اسیدهای معدنی اثرهای منفی زیست محیطی کمتری دارند و در زمینه‌ی شیمی سبز مطالعه می‌شوند. قدرت اسیدی این اسیدهای جامد در واکنش‌های شیمی آلی بین ۱۰۰-۱۰۰۰ برابر سولفوریک اسید است. این ویژگی هتروپولی‌اسیدها باعث می‌شود واکنش در غلظت کمتر کاتالیزگر و در دمای پایین‌تر انجام شود. افزون بر این واکنش‌های کاتالیزوری با هتروپولی-اسیدها، با واکنش‌های جانبی از قبیل سولفوناسیون^۱، کلریناسیون^۲ و نیتراسیون^۳، که با اسیدهای معدنی اتفاق می‌افتد، همراه نیستند [۲،۳].

سیستم‌های کاتالیزوری مربوط به پلی اکسومتال‌ها یک زمینه‌ی مهم در حال رشد است. در سال‌های گذشته چندین فرآیند صنعتی بر اساس هتروپولی‌اسیدها توسعه پیدا کرد و تجاری شد. از آن جمله می‌توان به هیدراسیون پروپن و پلیمریزاسیون تتراهیدروفوران (THF) اشاره کرد [۸،۲].

تا کنون کارایی این ترکیبات به‌طور وسیع در سه سیستم کاتالیزوری همگن^۴، دوفازی^۵ و ناهمگن^۶ در واکنش‌های گوناگونی بررسی شده است. در ادامه به بررسی گزیده‌ای از کاربرد هتروپولی‌اسیدها در

^۱ Sulfonation

^۲ Chlorination

^۳ Nitration

^۴ Homogeneous

^۵ Biphasic

^۶ Heterogeneous

واکنش‌های گوناگون خواهیم پرداخت.

۱-۳-۱-۱-۱ هتروپولی‌اسیدها به عنوان کاتالیزگر واکنش هیدراسیون آلکن‌ها

واکنش هیدراسیون^۱ آلکن‌های C₃-C₄ (واکنش ۱-۱) یک واکنش مهم صنعتی است.



در این واکنش یک محلول غلیظ از هتروپولی‌اسید به عنوان کاتالیزگر بکارگرفته می‌شود. بررسی‌ها نشان داد که توانایی کاتالیزوری هتروپولی‌اسیدها ۲-۴ برابر بیشتر از توانایی کاتالیزوری اسیدهای معدنی در این واکنش است.

پژوهش‌های ایزومی و همکارانش در مورد هیدراسیون کاتالیزوری آلکن‌ها با هتروپولی‌اسید نشان داد که سرعت این واکنش به غلظت هتروپولی‌اسید وابسته است. براین اساس یک مکانیسم دوقسمتی پیشنهاد می‌شود که با توجه به این مکانیسم سرعت هیدراسیون ایزوبوتن به صورت زیر بیان می‌شود:

$$r = k_1[\text{Olefin}][\text{H}_3\text{O}^+] + k_2[\text{Olefin}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{HPA}^{n-}]$$

از واکنش‌های دیگری که در این زمینه با هتروپولی‌اسیدها انجام شده است می‌توان به هیدراسیون فنیل‌استایرن، هیدراسیون و استیلاسیون α -پینن و β -پینن اشاره کرد [۲، ۸].

۱-۳-۱-۱-۲ هتروپولی‌اسیدها به عنوان کاتالیزگر واکنش پلیمریزاسیون تتراهیدروفوران

پلیمریزاسیون^۲ تتراهیدروفوران واکنشی است که برای تهیه‌ی پلی‌اکسی تترامتیلن گلیسول^۳ (PTMG) انجام می‌شود. PTMG یک محصول صنعتی است که برای ساخت فیبرهای اسپندکس^۴ و پلی‌اورتان-ها^۵ به کار گرفته می‌شود. این واکنش در صنعت در دو مرحله شامل باز شدن حلقه با استیک‌انیدرید در

^۱Hydration

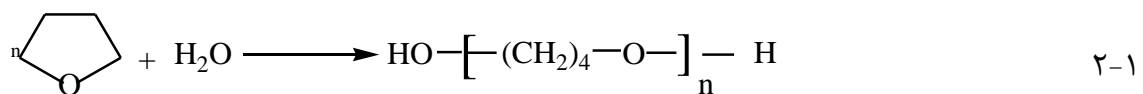
^۲ polymerisation

^۳ Polyoxy tetramethylen glycol

^۴ Spandex fibres

^۵ Polyurethanes

کنار HClO_4 به عنوان کاتالیزگر و در ادامه هیدرولیز گروه‌های استات انتهایی در پلیمر انجام می‌شود. ایزومی و همکارانش در سال ۱۹۹۷ توانایی کاتالیزوری بیشتری برای هتروپلی‌اسید نسبت به HClO_4 در این واکنش گزارش کردند. پس از آن اوشیما^۱ یک فرآیند تک‌مرحله‌ای را برای تهیه‌ی مستقیم PTMG با هتروپلی‌اسید پیشنهاد کرد (واکنش ۱-۲). بر اساس این واکنش، باز شدن حلقه تتراهیدروفوران با آب در حضور کاتالیزگر $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ در دمای 60°C انجام می‌شود [۲، ۸].



۳-۳-۱-۱ هتروپلی‌اسیدها به عنوان کاتالیزگر واکنش اپوکسایش آلکن‌ها

تا کنون کاربردهای زیادی از اپوکسیدها گزارش شده است که صنایع رنگ، رزین‌های اپوکسی، مواد پوشاننده و حتی کاربردهای دارویی از آن جمله‌اند [۱۳]. از این رو اپوکسایش^۲ آلکن‌ها یکی از واکنش‌های مهم در صنعت و آزمایشگاه به حساب می‌آید.

طی دهه‌های گذشته تلاش‌های بسیاری برای جایگزین کردن فرآیندهای اپوکسایش غیرکاتالیزوری کلرین و دی‌کرومات با فرآیندهای اپوکسایش کاتالیزوری در حضور هیدروپراکسیدها انجام شده است. زمان زیادی از کشف ویژگی‌های کاتالیزوری فلزاتی مثل مولیبدن و تنگستن می‌گذرد، اما هنوز تلاش‌ها جهت بهبود این فرآیند ادامه دارد [۱۴]. یکی از پیروزی‌های مهم در این زمینه پژوهش‌های ونتورللو^۳ و ایشی^۴ بود که نشان داد پلی‌اکسومتال‌های حاوی مولیبدن و تنگستن کاتالیزورهای مناسبی برای اپوکسایش آلکن‌ها در حضور هیدروژن پراکسیدها می‌باشند. از آن پس سیستم‌های اکسیداسیونی

^۱ Aoshima

^۲ Epoxidation

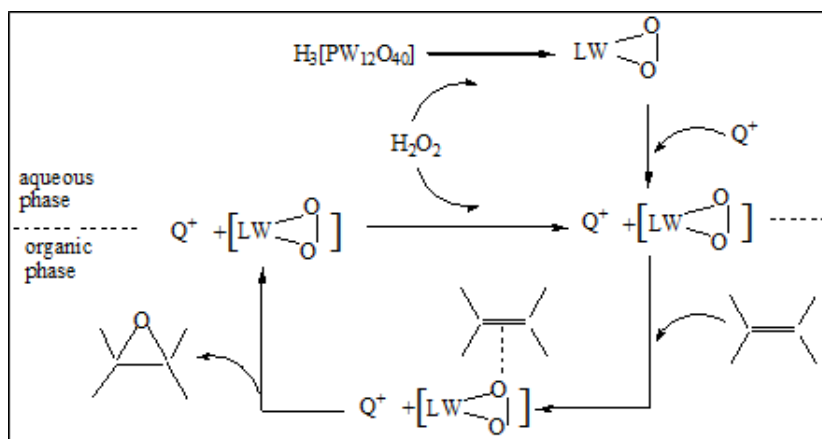
^۳ Venturello

^۴ Ishii

شامل پلی‌اکسومتال‌ها با نام ونتورللو و ایشی شناخته می‌شوند [۲،۱۳].

در سیستم‌های کاتالیزوری ونتورللو و ایشی اکسیداسیون شمار بسیاری از مواد آلی با هیدروژن‌پراکسید در فاز همگن یا در یک سیستم دوفازی همراه با کاتالیزگر انتقال فاز به خوبی قابل انجام است [۲].

بر پایه‌ی مکانیسم پیشنهاد شده توسط ایشی و همکارانش، اپوکسایش دو فازی الکن‌ها با H_2O_2 در حضور $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ به عنوان کاتالیزگر به وسیله‌ی برهم‌کنش هتروپلی‌آنیون کگین با هیدروژن پراکسید و تشکیل یک پروکسوپلی‌اکسومتال^۱ انجام می‌شود. سپس این کمپلکس پروکسو به وسیله‌ی کاتالیزگر انتقال فاز به داخل فاز آلی انتقال می‌یابد. واکنش به طور موثر در فاز آلی از طریق انتقال اتم اکسیژن پروکسوپلی‌اکسومتال به الکن انجام می‌شود [۲] (شکل ۱-۱۱).


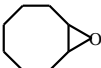

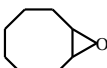
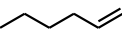
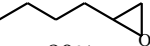
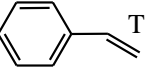
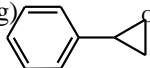
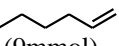
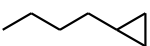

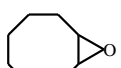
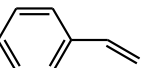
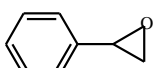


شکل ۱-۱۱: اپوکسایش دوفازی اولفین کاتالیزشده با پروکسوپلی‌اکسومتال‌ها [۲].

پس از ونتورللو و ایشی گروه‌های پژوهشی بسیاری در این زمینه فعالیت نموده‌اند که برخی از این مطالعات در جدول ۴-۱ نشان داده شده است.

^۱ Peroxo polyoxometalate

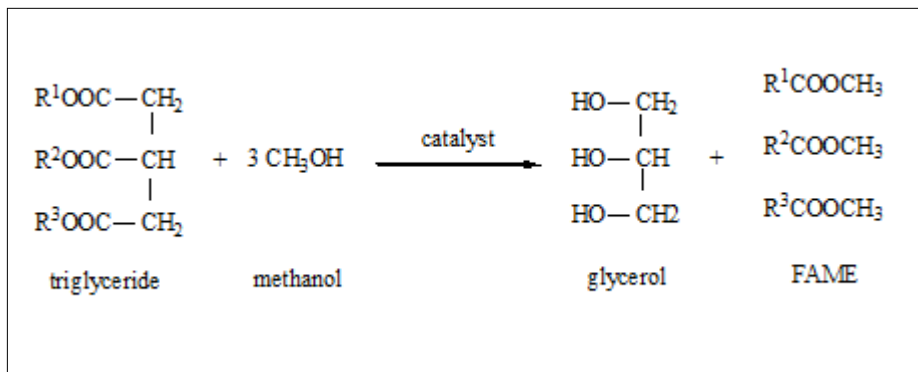
جدول ۱-۴: مروری بر پژوهش‌های پیشین.

Reaction Condition		Ref
 (1mmol)	$\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN}(6\text{ml}), 24\text{h}]{\text{H}_2\text{O}_2(1\text{mmol}), [\text{TBA}]_4[\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2](8\mu\text{mol})}$  99%	15
 (0.8mmol)	$\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN}(5\text{ml}), 12\text{h}]{\text{H}_2\text{O}_2(1\text{ml}), \text{Na}_5[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}].14\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2(2.86\mu\text{mol})}$  85%	16
 (1mmol)	$\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN}(6\text{ml}), 12\text{h}]{\text{H}_2\text{O}_2(1\text{mmol}), [\text{TBA}]_4[\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2](8\mu\text{mol})}$  80%	15
 (0.05mol)	$\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN}(20\text{ml}), 5\text{h}]{\text{TBHP}(15\text{ml}), [\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]_2[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}](2\text{g})}$  48%	17
 (9mmol)	$\xrightarrow[\text{CHCl}_3(20\text{ml}), 24\text{h}]{\text{H}_2\text{O}_2(20\text{mmol}), \text{Na}_3[\text{PW}_9\text{Mo}_3\text{O}_{40}](0.052\text{mmol})}$  31%	18
 (18mmol)	$\xrightarrow[\text{[QCl]}(0.078\text{mmol}), \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2(10\text{ml}), 5\text{h}]{\text{H}_2\text{O}_2(36\text{mmol}), \text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}](0.026\text{mmol})/}$  16%	19
 (9mmol)	$\xrightarrow[\text{CHCl}_3(20\text{ml}), 10\text{h}]{\text{H}_2\text{O}_2(20\text{mmol}), \text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}](0.052\text{mmol})}$  3%	18

۱-۳-۴ هتروپولی‌اسیدها به عنوان کاتالیزگر واکنش ترانس‌استریفیکاسیون (فرآیند

تولید بیودیزل)

افزایش روزافزون مصرف سوخت‌های فسیلی و آلودگی ناشی از آن یکی از دلایلی است که توجه پژوهشگران صنعت را به سوی بیودیزل^۱ به عنوان سوختی پاک جلب کرده است. بیودیزل فرآورده‌ی واکنش ترانس‌استریفیکاسیون^۲ است. ترانس‌استریفیکاسیون واکنشی است که در آن یک مولکول تری-گلیسرید با دست‌کم سه مولکول متانول یا اتانول در حضور کاتالیزگر اسیدی یا بازی یا آنزیمی واکنش می‌دهد و متیل استر یا اتیل استر بدست می‌آید. گلیسرول محصول جانبی این فرآیند است. در واکنش‌های کلاسیکی که برای این فرآیند به ثبت رسیده است، تری‌گلیسرید با الکل مخلوط شده و با کاتالیزگر همگن سدیم‌متوکسید یا سدیم‌هیدروکسید واکنش پیش می‌رود (شکل ۱-۱۲). در پایان واکنش، فاز قطبی شامل الکل و گلیسرول از فاز غیر قطبی شامل استر و تری‌گلیسرید واکنش نداده جدا می‌شود [۲۰-۲۲].



شکل ۱-۱۲: واکنش ترانس‌استریفیکاسیون [۲۳].

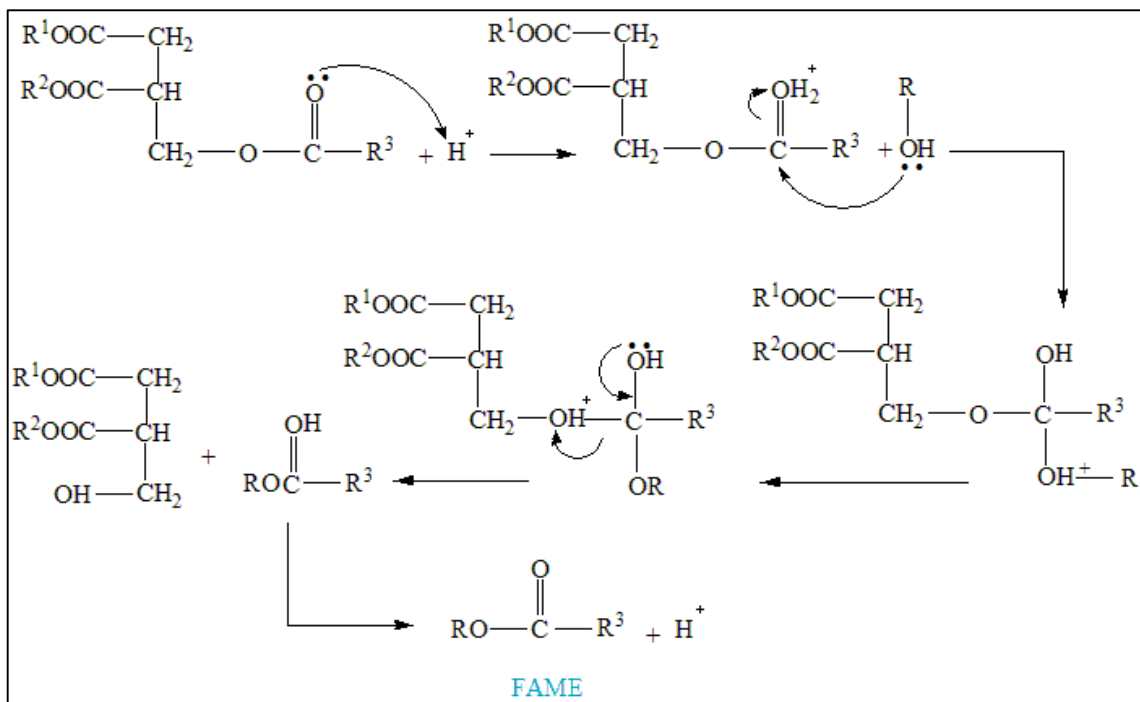
یکی از مشکلات بکارگیری کاتالیزگرهای بازی این است که اسیدهای چرب آزاد (FFA) موجود در مخلوط واکنش موجب پدیده‌ی صابونی شدن، غیر فعال‌سازی کاتالیزگر و در نهایت کاهش بازده

^۱Biodiesel

^۲Transestrification

فرآیند می‌شوند. از این رو کاتالیزگرهای اسیدی مانند زئولیت‌ها، آمبرلیت‌ها و هتروپولی‌اسیدها مطرح شدند. از میان این کاتالیزگرها بهترین گزینه هتروپولی‌اسیدها هستند که برای تبدیل هر دو گونه‌ی اسیدهای چرب آزاد و تری‌گلیسیریدها به متیل یا اتیل‌استر مناسب می‌باشند [۲۴].

ترانس‌استریفیکاسیون کاتالیزوری با اسید طبق مکانیسم نشان داده شده در شکل ۱-۱۳ پیش می‌رود.



شکل ۱-۱۳: مکانیسم ترانس‌استریفیکاسیون کاتالیزوری با اسیدها [۲۵].

برای اولین بار چی^۱ استفاده از نمک پلی‌اکسومتال کگین $CS_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ را به‌عنوان کاتالیزگر غیرهمگن برای تولید بیودیزل از روغن اروکا^۲ گزارش کرد. در این بررسی مشخص شد توانایی این کاتالیزگر با کاتالیزگر همگن سدیم هیدروکسید و سولفوریک اسید در واکنش ترانس‌استریفیکاسیون برابری می‌کند [۲۶].

^۱ Chai

^۲ Eruca

از آن زمان تا کنون پژوهشگران زیادی ترانس استریفیکاسیون کاتالیز شده با هتروپلی اسید را مورد بررسی قرار داده اند که جزئیات این پژوهش ها در جدول ۱-۵ نشان داده شده است.

جدول ۱-۵: مروری بر پژوهش های پیشین.

Catalyst	catalyst weight of oil (wt%)	reaction temprature	alkohol to oil molar ratio	reaction time	yeild (%)	Ref
$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	0.185	55	5.3 : 1	45 min	99	26
Cs-TPA/SBA-15	–	60	6.9 : 1	1.4 h	88.3	27
$H_3[PW_{12}O_{40}]/ZrO_2$	3	180	20 : 1	5 h	80	28
$(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}/ZrO_2$	3	180	20 : 1	5 h	73	28
$H_4[SiW_{12}O_{40}]/ZrO_2$	3	180	20 : 1	5 h	71	28
$H_4[PNbW_{11}O_{40}]/Nb_2O_5$	11	100	15 : 1	8 h	58	28

۱-۱-۴ هتروپلی اسیدهای نشانده شده روی بسترهای معدنی

اگرچه هتروپلی اسیدها گزینه‌ی مناسبی برای کاربردهای کاتالیزوری هستند، اما محدودیت‌هایی هم دارند. یکی از این محدودیت‌ها مساحت سطح کم این ترکیبات ($5-1 m^2/g$) می‌باشد [۲] و مشکل جدی دیگر این است که آن‌ها در جریان واکنش‌های آلی به سبب تشکیل ته‌مانده‌ی کربن روی سطح کاتالیزگر، غیر فعال می‌شوند که از بین بردن آن به دمایی حدود $550-500^\circ C$ نیاز دارد. در حالیکه پایداری گرمایی هتروپلی اسیدها برای این کار کافی نیست. این محدودیت‌ها با نشاندن هتروپلی اسید روی یک بستر مناسب رفع می‌شود [۹]. از این‌رو در سال‌های گذشته پژوهش‌های زیادی به نشاندن هتروپلی اسیدها روی بسترهای مختلف اختصاص پیدا کرده است.

بیشترین پژوهش‌ها مربوط به بستر سیلیکا می‌باشد [۲۹]. بستر سیلیکا (SiO_2) تقریباً نسبت به هتروپلی‌اسید بی‌اثر بوده و ساختار هتروپلی‌اسیدهای نشانده شده روی این بستر، دست‌کم در مقادیر بالای آن حفظ می‌شود. در مقادیر کم هتروپلی‌اسید، به‌سبب برهم‌کنش‌های قوی با گروه‌های سیلانول تخریب ساختار هتروپلی‌اسید اتفاق می‌افتد. بررسی‌ها نشان داد که در مقادیر بالای بارگذاری شده، توانایی کاتالیزوری هتروپلی‌اسید نشانده شده روی این بستر با توانایی هتروپلی‌اسید به‌صورت توده‌ای و همگن یکسان است [۲،۸].

یکی دیگر از بسترهای به‌کارگرفته‌شده به منظور ناهمگن کردن هتروپلی‌اسیدها بستر MCM-41 با مساحت سطح $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد که تهیه و به وسیله‌ی تکنیک‌های XRD، FT-IR و TEM شناسایی شد [۳۰]. ترکیب PW/MCM-41 با مقادیر ۵۰-۱۰٪ از هتروپلی‌اسید، حفره‌های یک شکل و یک اندازه‌ی ۳۰ آنگستروم تشکیل می‌دهد. هیچ دگرگونی ساختاری تا میزان ۵۰٪ هتروپلی‌اسید روی بستر، مشاهده نشده است. بررسی‌های بیشتر نشان داد PW/MCM-41 در شرایط یکسان توانایی کاتالیزوری بهتری در مقایسه با کاتالیزگر همگن هتروپلی‌اسید و H_2SO_4 نشان می‌دهد [۲،۸].

در بررسی‌های دیگری از این دست هتروپلی‌اسید روی کربن فعال نشانده شد. این بررسی‌ها نشان داد هتروپلی‌اسید به خوبی روی سطح کربن فعال جذب می‌شود. با این وجود نتایج بررسی‌های میکروکالریمتری مشخص کرد که توانایی اسیدی PW پس از نشانده شدن روی کربن فعال کاهش می‌یابد. به وسیله‌ی تکنیک‌های IR و $^{31}\text{P-NMR}$ ثابت شد که $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ و $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ در مقادیر بیشتر از ۵٪ ساختار کگین خود را حفظ می‌کنند.

بسترهای دیگری مثل آلومینا نیز برای ناهمگن کردن هتروپلی‌اسیدها بکار گرفته شد، که از طریق برهم‌کنش با گروه‌های هیدروکسیل سطحی جذب بستر می‌شوند. مساحت سطح بستر آلومینا با توجه به روش تهیه‌ی آن در محدوده‌ی $1-200 \text{ m}^2/\text{g}$ متغیر است. در پژوهشی در این زمینه، هتروپلی‌اسید $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ بر بستر Al_2O_3 تهیه شده به روش

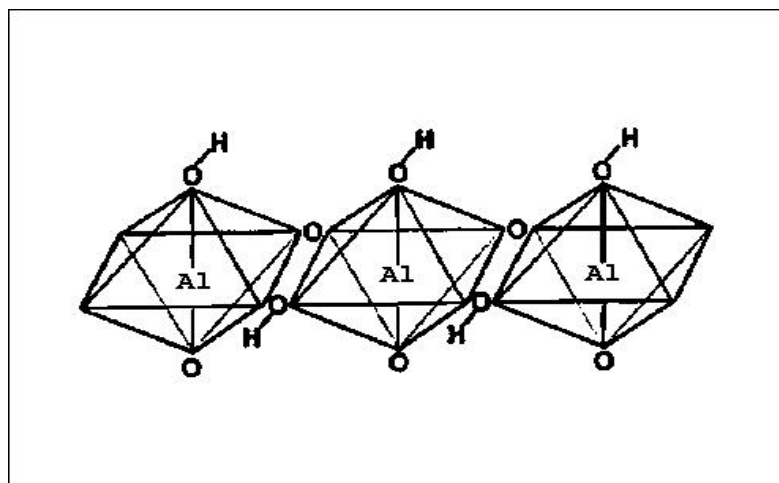
سل-ژل، نشانده شد و با طیف‌سنجی IR و $^{31}\text{P-NMR}$ ثابت شد که در مقادیر کمتر از ۱۰ درصد ساختار هتروپلی اسید به دو جزء $[\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{24}]$ و HPO_4^{2-} تجزیه می‌شود [۳].

یکی دیگر از بسترهای مناسب برای رفع محدودیت‌های هتروپلی‌اسیدها در کارکرد آن‌ها به عنوان کاتالیزگر، بستر نانوبوهمیت می‌باشد که به سبب داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد در این پژوهش بکار گرفته شد. در ادامه شرح کوتاهی راجع به آن ارائه خواهد شد.

۲-۱ نانوبوهمیت

بوهمیت با فرمول شیمیایی AlOOH (اکسید هیدروکسید آلومینیوم) یک کانی طبیعی است و نام آن از نام یک زمین‌شناس به نام بوهم^۱ گرفته شده است. این کانی در طبیعت طی یک فرآیند هیدروترمال تولید می‌شود. کانی بوهمیت از نظر شکل بلوری، منشوری، پهن و کوتاه می‌باشد. نیمه شفاف است و در سیستم اورتورومبیک متبلور می‌شود [۳۱]. نانوبوهمیت از هشت وجهی‌های انحراف-یافته $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ یا $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ تشکیل شده است که با پیوندهای هیدروژنی کنار هم قرار گرفته‌اند. سلول واحد آن دارای آرایش hcp از آنیون‌های اکسیژن است که آلومینیوم تمامی حفره‌های اکتاهدرال را پر کرده است [۳۲] (شکل ۱-۱۴).

^۱ Bohm



شکل ۱-۱۴: ساختار بوهمیت [۳۳].

در سال‌های اخیر پژوهشگران توانستند این ترکیب را در اندازه‌ی نانومتر تولید کنند. نانوبوهمیت معمولاً با سه روش تبدیل هیدروترمال گیسیت (محصول میانی فرآیند بایر در دماهای بالا در اتوکلاو)، رسوب‌گیری از محلول بازی یا اسیدی نمک‌های آلومینیوم و هیدرولیز آلکوکسیدهای آلومینیوم در شرایط هیدروترمال تولید می‌شود [۳۳].

دکتر پورامینی و همکارانش در سال ۲۰۰۵ توانستند با بکارگیری آلکوکسیدهای آلومینیوم به عنوان پیش‌ماده، نانوبوهمیت را به روش سل‌ژل-هیدروترمال تولید کنند [۳۴، ۳۵]. برتری این روش عدم ارتباط مستقیم آب با آلکوکسیدهای فلزی و در نتیجه کاهش سرعت هیدرولیز است که سبب می‌شود نانوپودرهای کروی یکنواختی بدست آید. مساحت سطح نانوبوهمیت تهیه شده با این روش $326 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد و اندازه‌ی ذرات آن حدود ۶ نانومتر است [۳۲].

امروزه گسترش شیمی سبز یکی از مهم‌ترین اهداف در تمام رشته‌های علم شیمی به حساب می‌آید. در این راستا اجرای فرآیندهای کاتالیزوری با کاتالیزگرهای بی‌خطر، ناهمگن کردن کاتالیزگرها و در نهایت کاهش ورود پسماند به محیط یکی از اصلی‌ترین برنامه‌هاست. از این رو تثبیت کاتالیزگرهای همگن

فعال روی بسترهای جامد به منظور بازیابی آسان و بکارگیری مجدد کاتالیزگر، تعداد زیادی از پژوهش‌ها را به خود اختصاص داده است. یکی از کاتالیزگرهای فعال در بیشتر واکنش‌های آلی هتروپلی‌اسیدها هستند. این ترکیبات خوشه‌ای دارای پیوند فلز-اکسیژن به سبب داشتن ویژگی‌هایی همچون اسیدیته‌ی بالا، اندازه و شکل انعطاف‌پذیر و پتانسیل کاهشی مناسب، برای شمار بسیاری از واکنش‌ها، کاتالیزگرهای جذابی به شمار می‌آیند. از طرفی هتروپلی‌اسیدها علی‌رغم دارا بودن مراکز فراوان فلزی، از بیشتر کمپلکس‌های کربونیل‌دار فلزی، کم‌خطرتر هستند. هدف از انجام این پژوهش بکارگیری این کاتالیزگرهای قدرتمند به صورت ناهمگن در واکنش اپوکسایش اولفین‌ها و ترانس-استریفیکاسیون اسیدهای چرب می‌باشد. از این رو نانوبه همیت به سبب داشتن گروه‌های هیدروکسیل سطحی فراوان و توانایی برقراری پیوند با گونه‌های کارآمد، به عنوان بستر کاتالیزوری انتخاب شد. پس از آمین‌دار کردن این بستر، هتروپلی‌اسیدهای گوناگون روی آن نشانده شد تا نانوکاتالیزگرهای ناهمگن HPA/AFNB بدست آید. به این منظور هتروپلی‌اسیدهای $[H_3[PMO_{12}O_{40}]$ ، $[H_4[SiMO_{12}O_{40}]$ ، $[H_3[PW_{12}O_{40}]$ ، $[H_4[SiW_{12}O_{40}]$ با هترواتم و اتم‌های فلزی متفاوت، که پایداری گرمایی، قدرت اسیدی و سایر ویژگی‌های آن‌ها را تحت تاثیر قرار می‌دهد، به کار گرفته شدند. پس از شناسایی کاتالیزگرهای تهیه‌شده، ویژگی‌های کاتالیزوری آن‌ها در واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها و ترانس‌استریفیکاسیون اسیدهای چرب مورد بررسی قرار گرفت.

۲ بخش دوم

تجربہ

۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری هتروپولی‌اسید نشانده شده بر بستر

نانو بوهمیت آمین‌دار شده در واکنش اپوکسایش و ترانس

استریفیکاسیون

در این پژوهش ابتدا کاتالیزگرهای ناهمگنی از نشاندن هتروپولی‌اسیدها بر روی نانوبوهمیت تهیه شدند. در مرحله بعد اثر هر کدام از کاتالیزگرهای تهیه شده در واکنش اپوکسایش چند آلکن و ترانس استریفیکاسیون بررسی شد. همچنین برای واکنش اپوکسایش اثر حلال، دما، اکسنده و زمان بهینه شد.

۱-۱-۲ مواد بکارگرفته شده

مواد بکار گرفته شده شامل تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، سدیم تنگستات ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، سدیم دی هیدروژن فسفات ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، دی سدیم هیدروژن فسفات ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، کلرید جیوه (HgCl_2) و آلکن‌ها (سیکلوآکتن، سیکلوهگزن، ا-هگزن، ا-اکتن، α -متیل استایرن و استایرن)، ترشیو بوتیل هیدروژن پروکساید ۷۰٪، دی اتیل اتر و دیگر حلال‌ها از شرکت Merck تهیه شدند. سدیم مولیبدات ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) از شرکت BDH تهیه و بکار گرفته شد.

حلال‌های به‌کار گرفته شده عبارتند از: ۲-بوتانول ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)، استونیتریل (CH_3CN)، تتراکلریدکربن (CCl_4)، کلروفرم (CHCl_3)، دی‌کلرومتان (CH_2Cl_2)، استون ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، تولوئن (C_7H_8).

روغن بکار گرفته شده برای واکنش ترانس استریفیکاسیون از فروشگاه‌های محلی خریداری شد.

۲-۱-۲ دستگاه‌های بکار گرفته شده

۱-۲-۱-۲ دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)

فرآورده‌های اپوکسایش به وسیله مقایسه‌ی زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی شدند، مقدار آن‌ها بدست آمد و میزان پیشرفت واکنش‌ها ارزیابی شد. به این منظور دستگاه کروماتوگرافی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون Silicon DC-200، ساخت شرکت طیف گستر بکار گرفته شد که ویژگی‌های آن در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

جدول ۱-۲: ویژگی‌های دستگاه کروماتوگراف گازی.

N ₂	گاز حامل
۲ bar	فشار N ₂
۱۵۰ mol/min	سرعت O ₂
۳۰ ml/min	سرعت H ₂
FID	نوع آشکارساز
SE-30	نوع ستون
۶۰-۱۸۰°C	دما بر حسب نوع آلکن

۲-۲-۱-۲ دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis)

برای ثبت طیف‌های جذبی در ناحیه‌ی مرئی و فرابنفش دستگاه شیمادزو مدل UV-160 و سل کوارتز بکار گرفته شد.

۳-۲-۱-۲ دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری به وسیله دستگاه STOE با لامپ مس ثبت شد.

۴-۲-۱-۲ دستگاه طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه

تمامی طیف‌های IR با دستگاه Rayleigh WQF-500 FT-IR و با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شد.

۵-۲-۱-۲ دستگاه اندازه‌گیری گرانروی

به منظور تعیین گرانروی محصول فرآیند ترانس استریفیکاسیون (بیودیزل) دستگاه ویسکومتر استابینگر (Stabinger Viscometer) مدل SVM-3000 از شرکت آنتون پار بکار گرفته شد.

۶-۲-۱-۲ دستگاه اندازه‌گیری Flash point

نقطه‌ی شعله‌ور شدن بیودیزل تهیه شده به وسیله‌ی دستگاه Flash point مدل SLHP شرکت گرابنر تعیین شد.

۷-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز حرارتی

به منظور بررسی پایداری حرارتی کاتالیزگرهای تهیه شده، دستگاه آنالیز حرارتی مدل Takin Elmer, Pyris Diamond بکار گرفته شد.

۸-۲-۱-۲ دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

جهت تعیین ساختار کاتالیزگرها و تعیین اندازه آن‌ها دستگاه TEM مدل CM30 از شرکت فیلیپس آمریکا بکار گرفته شد.

۳-۱-۲ تهیه هتروپلی اسیدها

همه‌ی هتروپلی اسیدها بر پایه‌ی شیوه‌های گزارش شده در مرجع [۲] تهیه شدند.

۱-۳-۱-۲ تهیه هتروپلی اسید $H_3[PMo_{12}O_{40}]$

۰/۰۴ مول سدیم‌مولیبدات ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس ۰/۰۱ مول سدیم‌دی‌هیدروژن‌فسفات ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) به این محلول اضافه شد. محلول موردنظر تا رسیدن به نقطه‌ی جوش با هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. ۸ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به‌آرامی به محلول در حال جوش اضافه شد. محلول زردرنگ حاصل پس از سرد شدن دوبار و هر بار با ۱۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر به‌وسیله‌ی قیف جداکننده استخراج گردید. پایین‌ترین فاز که شامل کمپلکس هتروپلی‌اترات بود در مجاورت هوای محیط قرار داده شد تا اتر از شبکه هتروپلی اسید خارج شود. پس از چند روز بلورهای زردرنگ پدیدار شد. برای شناسایی این بلورها، طیف‌سنجی ارتعاشی بکار گرفته شد. نتایج بدست‌آمده از بررسی بلورها با مراجع [۲،۷] هم‌خوانی دارد.

IR(KBr, cm^{-1}) : 1067 (P-O), 963 (Mo=O), 870 (Mo-Oc-Mo), 810 (Mo-Oe-Mo)

۲-۳-۱-۲ تهیه‌ی هتروپلی اسید $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$

به این منظور ۰/۴۲ مول سدیم‌مولیبدات ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$) در ۴۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. محلول سدیم‌مولیبدات تا دمای ۸۰ درجه‌ی سانتیگراد گرم و سپس ۴ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به آن اضافه شد. پس از آن ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۹ مولار (۰/۰۰۹ مول) سدیم‌متاسیلیکات ($Na_2Si_2O_3$) در طول ۶ دقیقه به محلول ابتدایی اضافه شد. در این مرحله دوباره ۱۶ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ به‌آرامی به محلول اضافه گردید. این محلول پس از سرد شدن به قیف جداکننده منتقل شد. با افزودن ۲۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر در دو مرحله همراه با تکان دادن شدید پایین‌ترین فاز شامل کمپلکس هتروپلی‌اترات استخراج شد و در مجاورت هوا قرار گرفت. پس از گذشت چند روز بلورهای زردرنگی تشکیل شد. این ترکیب نیز با بکارگیری طیف‌سنجی ارتعاشی مورد

بررسی قرار گرفت. با مقایسه‌ی طیف‌ها با داده‌های موجود در مراجع [۲،۷] تهیه‌ی هتروپولی‌اسید تایید شد.

IR(KBr, cm^{-1}): 957 (Mo=O), 904 (Si-O), 855 (Mo-O_c-Mo), 770 (Mo-O_e-Mo)

۳-۳-۱-۲ تهیه‌ی هتروپولی‌اسید $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$

۰/۰۳ مول از سدیم‌تنگستات ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به همراه ۰/۰۰۷۳ مول دی‌سدیم‌هیدروژن‌فسفات ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و تا رسیدن به نقطه‌ی جوش همراه با هم‌خوردن با هم‌زن مغناطیسی گرم شد. سپس ۸ میلی‌لیتر هیدروکلریدریک اسید غلیظ قطره قطره به محلول در حال جوش اضافه شد. محلول سفیدرنگ حاصل به وسیله‌ی قیف جداکننده دو بار و هر بار با ۱۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر استخراج گردید. پایین‌ترین فاز جدا شد و در معرض هوا قرار گرفت. پس از خارج‌شدن دی‌اتیل‌اتر و تشکیل بلورها، طیف‌سنجی IR برای تایید تشکیل هتروپولی‌اسید بکارگرفته شد. نتایج با داده‌های موجود در مراجع [۲،۷] هم‌خوانی دارد.

IR(KBr, cm^{-1}): 1080 (P-O), 990 (W=O), 890 (W-O-W), 810 (W-O-W)

۴-۳-۱-۲ تهیه‌ی هتروپولی‌اسید $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$

برای تهیه‌ی این هتروپولی‌اسید ۰/۰۳۵ مول سدیم‌تنگستات ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. ۳/۹ میلی‌لیتر از محلول ۰/۹ مولار (۰/۰۰۳۵ مول) سدیم‌متاسیلیکات ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_3$) به محلول ابتدایی اضافه شد. سپس محلول تا رسیدن به نقطه‌ی جوش گرم شد. در این مرحله ۶ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ در طول ۴۵ دقیقه، قطره قطره به محلول در حال جوش اضافه شد. مقدار ناچیز اسیدسیلیسیک صاف شد و به محلول زیر صافی ۴ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ اضافه گردید. پس از انتقال محلول به قیف جداکننده با افزودن ۱۰ میلی‌لیتر در دو مرحله فاز روغنی-شکل پایین جدا شد و در مجاورت هوا قرار گرفت. بلورهای تشکیل‌شده پس از خشک شدن با طیف‌سنجی IR مورد بررسی قرار گرفتند.

IR(KBr, cm⁻¹) : 981 (W=O), 928 (Si-O), 880 (W-O-W), 785 (W-O-W)

۴-۱-۲ تهیه‌ی بستر نانو بوهمیت و کاتالیزگرهای ناهمگن HPA-AFNB

ابتدا نانوبوهمیت بر پایه‌ی شیوه‌ی گزارش شده [۳۳،۳۴] تهیه شد و به دنبال آن با تری‌متوکسی-سیلیل‌پروپیل‌آمین، آمین‌دار گشت [۳۶]. در مرحله‌ی آخر هتروپولی‌اسیدهای تهیه شده روی بستر نانوبوهمیت آمین‌دار شده نشانده شدند و به این ترتیب کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شدند.

۱-۴-۱-۲ تهیه‌ی بستر نانوبوهمیت

طبق روش گزارش شده در مراجع [۳۳،۳۴]، ۰/۴ مول آلومینیوم با ۱/۲ مول ۲-بوتانول به همراه نمک جیوه (II) کلرید (HgCl₂) به عنوان کاتالیزگر در ۱۰۰ میلی‌لیتر تولوئن به مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلکس قرار گرفت. پس از کامل شدن زمان واکنش، بوتواکسید آلومینیوم (Al(O^S-Bu)₃) در فشار کاهش یافته‌ی حدود ۵ میلی‌متر جیوه، در دمای ۱۷۰°C تقطیر شد. سپس یک محلول ۲ مولار از آلکوکسید حاصل در ۲-بوتانول تهیه شد. ۳۰ میلی‌لیتر از این محلول در ۳ بشر ۲۵ میلی‌لیتری ریخته شد و به یک راکتور ۳۰۰ میلی‌لیتری منتقل گشت. تمامی این نقل و انتقالات در گاز N₂ و دور از هوا و رطوبت انجام شد. سپس راکتور در آن در دمای یکنواخت ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به مدت ۵ ساعت قرار داده شد. پس از سرد شدن راکتور بشرهای حاوی ژل تولیدشده، خارج شد. سپس ژل تشکیل شده در دمای ۱۰۰ درجه خشک شد. طیف IR بدست آمده از پودر سفیدرنگ با داده‌های گزارش شده [۳۳،۳۴] هم‌خوانی دارد. مساحت سطح نانوبوهمیت تهیه شده با این روش ۳۲۶ m²/g و اندازه‌ی ذرات آن حدود ۶ نانومتر می‌باشد [۳۴].

IR (KBr, cm⁻¹): 3085, 3313 (O-H)_s, 1072, 1139 (O-H)_b, 769 (Al-O)_s, 486 (Al-O)_b

۲-۴-۱-۲ آمین‌دار کردن نانوبوهمیت

آمین‌دار کردن بستر نانوبوهمیت بر پایه‌ی شیوه‌ی گزارش شده در مرجع [۳۶] انجام شد. به این ترتیب

که ۱ گرم از نانوبوهمیت تهیه شده در مرحله‌ی قبل با ۰/۳۵ میلی‌مول از لیگاند تری‌متوکسی‌سیلیل- پروپیل‌آمین ($C_6H_{17}NSiO_3$) در ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک در شرایط رفلکس قرار گرفت. پس از گذشت ۲۴ ساعت رسوب سفیدرنگ حاصل با سانتریفوژ جدا شد و چندبار با تولوئن شستشو داده شد. رسوب جداشده (AFNB) پس از خشک شدن برای تهیه‌ی کاتالیزگر جمع‌آوری شد و با طیف‌سنجی IR مورد بررسی قرار گرفت. مقدار لیگاند قرارگرفته روی بستر با این روش ۰/۳۳ میلی‌مول بر گرم می‌باشد [۳۶].

IR (KBr, cm^{-1}): 3089, 3311 (O-H)_s, 1553 (N-H)_b, 1073, 1155 (O-H)_b, 736 (Al-O)_s, 484 (Al-O)_b.

۳-۴-۱-۲ نشان‌دهنده‌ی هتروپلی‌اسیدهای کگین تهیه شده روی بستر نانوبوهمیت آمین‌دار

شده

به این منظور در ۴ بالن ۵۰ میلی‌لیتری، ۰/۳۵ میلی‌مول از هتروپلی‌اسیدهای تهیه‌شده به همراه ۱ گرم نانوبوهمیت آمین‌دارشده و ۳۰ میلی‌لیتر اتانول به عنوان حلال در شرایط رفلکس به مدت ۴ ساعت واکنش داده شد. رسوب‌های به‌دست‌آمده پس از سرد شدن مخلوط واکنش با سانتریفوژ جدا شدند و چند بار با اتانول شستشو داده شدند. هر کدام از رسوب‌ها پس از خشک شدن به عنوان کاتالیزگر ناهمگن HPA-AFNB جمع‌آوری گردید.

۵-۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای ناهمگن HPA-AFNB

در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها

به این منظور، پارامترهایی همچون نوع و مقدار حلال، دما، زمان، نوع و مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن، با کاتالیزگر ناهمگن PMO-AFNB مورد بررسی قرار گرفت. سپس به منظور

مقایسه‌ی کاتالیزگرها، واکنش در شرایط بهینه با کاتالیزگرهای ناهمگن SiW-AFNB، SiMo-AFNB و PW-AFNB مورد بررسی قرار گرفت.

همچنین کاتالیزگر ناهمگن PMo-AFNB برای اپوکسایش آلکن‌های دیگری مانند استایرن، α -متیل استایرن، ۱-اکتن، ۱-هگزن و سیکلوهگزن بکارگرفته شد. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگراف گازی بررسی شد.

۲-۱-۵-۱ بررسی اثر نوع حلال

۵ بالن ۱۰ میلی‌لیتری انتخاب شد. سپس به هر بالن ۲ میلی‌لیتر از حلال‌های تتراکلرید کربن، کلروفرم، دی‌کلرومتان، تولوئن و استونیتریل به همراه ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر PMo-AFNB، ۱/۴ میلی‌مول ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید (۰/۵ میلی‌لیتر) به عنوان اکسنده و ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن اضافه شد. هر کدام از بالن‌های حاوی مخلوط واکنش برای مدت زمان ۶۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفت. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۲۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج حلال تتراکلرید کربن به عنوان بهترین حلال انتخاب شد و در مراحل بعد برای بهینه‌کردن عوامل دیگر بکارگرفته شد.

۲-۱-۵-۲ بررسی اثر نوع اکسنده

در این بخش اثر سه اکسنده‌ی ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید، اوره‌هیدروژن‌پراکسید و هیدروژن-پراکسید مورد بررسی قرار گرفت. در سه بالن ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۱/۴ میلی‌مول از هر کدام از اکسنده‌ها، با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر و ۲ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفت. در سه بالن ۱۰ میلی‌لیتری دیگر، واکنش‌ها با همان مقادیر ذکرشده این‌بار با حلال استونیتریل مورد بررسی قرار گرفتند. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگراف گازی بررسی شد و نتایج در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است. بنابر

نتایج بدست آمده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن به عنوان مناسب ترین اکسنده برگزیده و در مراحل بعد بکار گرفته شد.

۳-۵-۱-۲ بررسی اثر زمان

به منظور بررسی اثر زمان، ۸ آزمایش به شرح زیر انجام شد:

در هر آزمایش، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در یک بالن ۱۰ میلی لیتری در زمانهای ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار داده شد. پیشرفت واکنشها با دستگاه کروماتوگراف گازی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۲۴ پس از ۱۵ دقیقه واکنش به طور کامل انجام شد.

۴-۵-۱-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی بهترین مقدار کاتالیزگر، مقادیر ۰، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر مورد آزمایش قرار گرفت. هر آزمایش در یک بالن ۱۰ میلی لیتری شامل ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP، ۲ میلی لیتر تتراکلرید کربن به عنوان حلال و ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به مدت ۱۵ دقیقه در شرایط رفلاکس انجام شد. نتایج بدست آمده از دستگاه کروماتوگراف گازی (جدول ۳-۶ و شکل ۳-۲۵) نشان داد که با ۲۵ میلی گرم از کاتالیزگر واکنش با بازده بالایی انجام می شود و این مقدار به عنوان مقدار بهینه ی کاتالیزگر برگزیده شد.

۵-۵-۱-۲ بررسی اثر مقدار اکسنده

به این منظور مقادیر ۱/۴-۰/۲۸ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید مورد آزمایش قرار گرفت. در هر مورد ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر به بالن مورد آزمایش اضافه شد. هر کدام از واکنشها به مدت ۱۵ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. پس از آن پیشرفت

واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگراف گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۲۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده به عنوان بهترین مقدار انتخاب شد.

۲-۱-۵-۶ بررسی اثر مقدار حلال

به منظور بهینه‌کردن مقدار تتراکلریدکربن به عنوان حلال بهینه، در ۴ بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۴ آزمایش به شرح زیر انجام شد:

به بالن‌ها مقادیر ۰/۵، ۱، ۲ و ۳ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن اضافه شد. ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید و ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر، دیگر اجزای واکنش‌ها را تشکیل دادند. نتایج بدست آمده از این بررسی در جدول ۳-۸ و شکل ۳-۲۷ نشان داد که همه‌ی واکنش‌ها تقریباً به طور کامل انجام شده‌اند. بنابراین مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر حلال به عنوان بهترین مقدار برگزیده شد.

۲-۱-۵-۷ بررسی اثر دما

برای بررسی اثر دما، سه واکنش در سه بالن ۱۰ میلی‌لیتری شامل مقدار ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به عنوان اکسنده و ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن در دمای محیط، دمای ۴۰ °C و دمای جوش حلال (شرایط رفلاکس)، انجام شد. نتایج این بررسی در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۲۸ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، دمای جوش حلال به عنوان بهترین دما انتخاب شد.

۲-۱-۵-۸ بررسی توانایی کاتالیزگر بازیابی شده در اپوکسایش سیکلواکتن

به منظور بازیابی کاتالیزگر، واکنش در شرایط بهینه (۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید، ۰/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن، ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر و مدت زمان ۱۵ دقیقه) انجام شد. بعد از هر واکنش کاتالیزگر با سانتریفوژ جدا شد و با حلال تتراکلرید

کربن شسته شد. سپس کاتالیزگر خشک شد و در واکنش بعدی دوباره بکار گرفته شد. این کاتالیزگر ۴ بار بازیابی شد و نتایج هر کدام از واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگراف گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۲۹ نشان داده شده است.

۹-۵-۱-۲ بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر PMo-AFNB

به ۴ بالن ۱۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰,۵ میلی‌مول از آلکن‌های α -متیل‌استایرن (۶۴/۸ میکرولیتر)، استایرن (۵۷ میکرولیتر)، ۱-اکتن (۷۵ میکرولیتر)، ۱-هگزن (۶۴ میکرولیتر)، سیکلوهگزن (۵۰/۷ میکرولیتر) به همراه ۱/۱۲ میلی‌مول اکسندهی TBHP و ۰/۵ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن اضافه شد. واکنش‌ها با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر انجام شد. مدت زمان واکنش برای همه‌ی آلکن‌ها به جز α -متیل-استایرن و سیکلوهگزن، که ۱۵ دقیقه رفلاکس شد، ۳۰ دقیقه بود. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگراف گازی بررسی شد و نتایج در جدول ۳-۱۱ نشان داده شده است.

۱۰-۵-۱-۲ بررسی کاتالیزگرهای PW-AFNB و SiW-AFNB, SiMo-AFNB

به منظور مقایسه‌ی سایر کاتالیزگرهای تهیه شده با کاتالیزگر PMo-AFNB، توانایی این کاتالیزگرها در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت.

۶-۱-۲ بررسی توانایی کاتالیزگرهای تهیه شده در واکنش ترانس-

استریفیکاسیون

براساس روش‌های ارائه شده در مرجع [۳۷] کاتالیزگرهای PMo-AFNB، SiMo-AFNB، PW-AFNB و SiW-AFNB در واکنش ترانس‌استریفیکاسیون به کار گرفته شدند.

برای هر واکنش مقدار ۰/۰۴۳ مول روغن به نسبت ۱:۸ با ۰/۳۴ مول اتانول صنعتی ۹۶٪ در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر مخلوط شد. ۰/۵ درصد وزنی نسبت به روغن از هر کدام از کاتالیزگرها به مخلوط واکنش اضافه شد. سپس بشر داخل راکتور ۳۰۰ میلی‌لیتری قرار

داده شد. به منظور یکنواخت کردن گرما، اطراف راکتور با فویل پوشانده شد. سپس واکنش روی هم‌زن مغناطیسی با دور ۱۰۰۰ rpm/min و دمای ۸۰ درجه سانتیگراد انجام شد. بعد از گذشت ۴ ساعت و سرد شدن راکتور، مخلوط واکنش با ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر گرم شسته شد. به کمک قیف جداکننده فاز آبی شامل آب، اتانول و گلیسرول از فاز آلی شامل بیودیزل و روغن واکنش نداده جدا شد. هرکدام از فازها به طور جداگانه تقطیر شد. اتیل-استر (بیودیزل) در فشار کاهش یافته‌ی حدود ۵ میلی‌متر جیوه در دمای ۱۷۰ درجه‌ی سانتیگراد خارج شد و با طیف‌سنجی IR مورد تایید قرار گرفت. نتایج با طیف‌های موجود در مراجع [۳۸] (شکل ۱ پیوست) هم‌خوانی دارد. سپس فاز آلی در فشار محیط تقطیر شد. آزنوتروپ آب و الکل در دمای ۹۰ از فاز آلی خارج شد. باقیمانده‌ی این تقطیر گلیسرول می‌باشد که محصول جانبی فرآیند محسوب می‌شود. بررسی طیف IR این ترکیب و نتایج حاصل از آن گواه این ادعا است (شکل ۲ پیوست).

۳ بخش سوم

بحث و نتیجه‌گیری

۱-۳ شناسایی و بررسی کاتالیزگرها

تهیه‌ی نانوبوهمیت به عنوان بستر کاتالیزوری، آمین‌دار کردن آن با لیگاند تری‌متوکسی-سیلیل‌پروپیل‌آمین و سپس نشان دادن هتروپلی‌اسیدهای $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ ، $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ ، $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ و $H_3[PW_{12}O_{40}]$ به منظور تهیه‌ی کاتالیزگرهای ناهمگن HPA/AFNB، به ترتیب بر پایه‌ی شیوه‌های گزارش شده در بخش‌های ۱-۴-۱-۲، ۲-۴-۱-۲ و ۳-۴-۱-۲، انجام شد.

مراحل تهیه‌ی کاتالیزگرها با تکنیک‌های طیف‌سنجی ارتعاشی، پراش پرتو X و ICP مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی پایداری گرمایی کاتالیزگرهای تهیه شده، آنالیز حرارتی بکار گرفته شد.

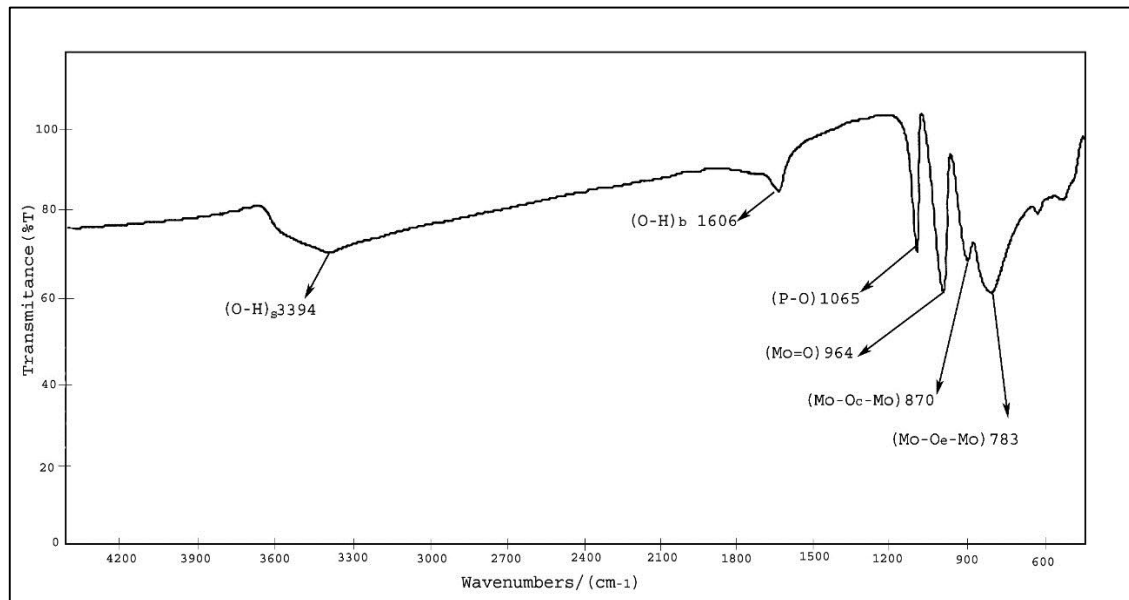
۱-۱-۳ شناسایی هتروپلی‌اسیدها

هتروپلی‌اسیدهای $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ ، $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ ، $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ، $H_3[PW_{12}O_{40}]$ بر پایه‌ی شیوه‌های گزارش شده به ترتیب در بخش‌های ۱-۳-۱-۲ تا ۴-۳-۱-۲ تهیه شدند و با طیف‌سنجی ارتعاشی به ترتیب در شکل‌های ۱-۳ تا ۴-۳ مورد بررسی قرار گرفتند که با داده‌های گزارش شده در منابع هم‌خوانی کامل دارند [۲،۷].

در تمام طیف‌ها، نوار مشاهده شده در ناحیه‌ی $3400-3000\text{ cm}^{-1}$ ، به پیوند O-H مولکول‌های آب موجود در ساختار بلوری هتروپلی‌اسیدها مربوط می‌شود. ارتعاش خمشی این پیوند در ناحیه‌ی $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ ، مشاهده می‌شود.

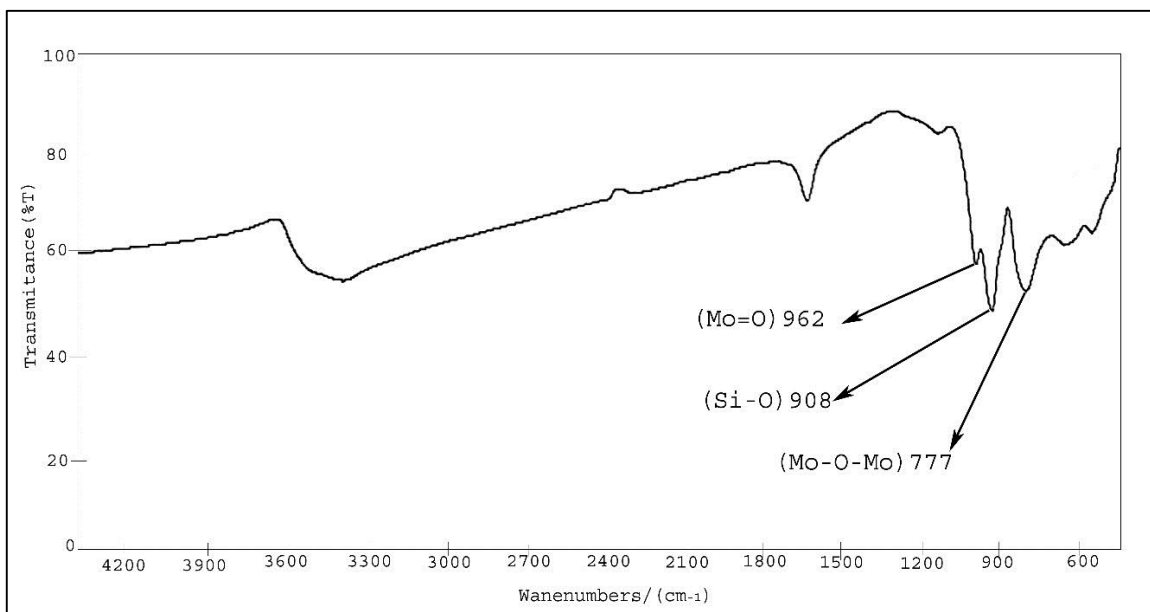
در طیف FT-IR هتروپلی‌اسید $H_3[PMo_{12}O_{40}].nH_2O$ تهیه‌شده، (شکل ۱-۳)، نوار مشاهده شده در 1065 cm^{-1} ، مربوط به پیوند P-O است. ارتعاش پیوند Mo-O_c-Mo، با نوار مشاهده شده در 870 cm^{-1} تایید می‌شود. نوار مشاهده شده در 964 cm^{-1} ، حاصل ارتعاش پیوند

Mo=O می باشد. نوار مشاهده شده در 783 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش پیوند Mo-O_e-Mo می باشد.



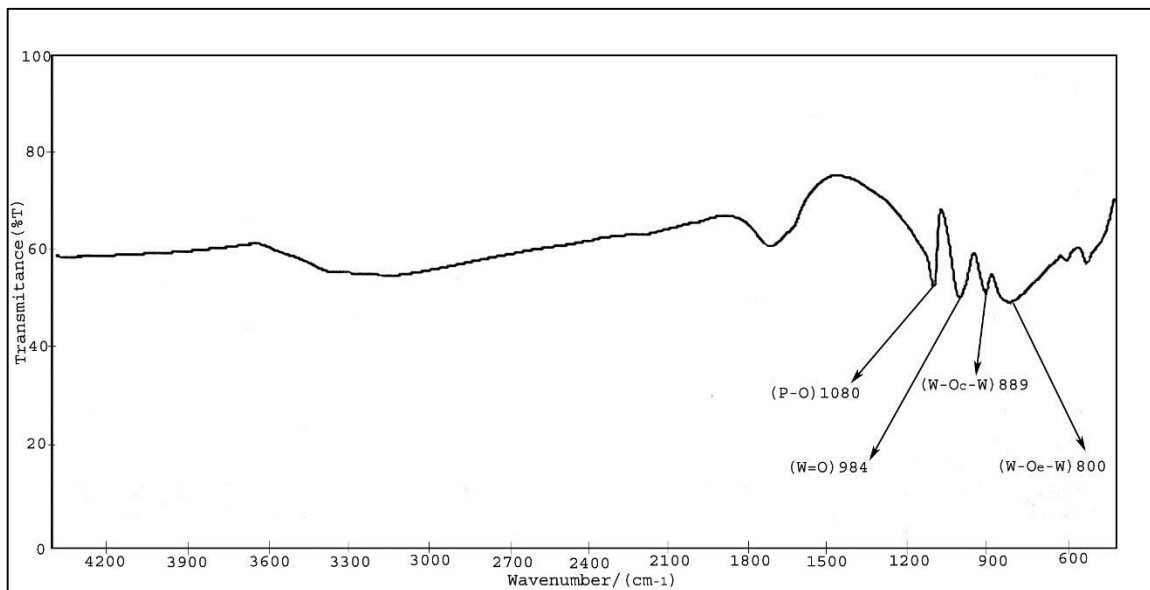
شکل ۳-۱: طیف FT-IR هتروپلی اسید $\text{H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}].n\text{H}_2\text{O}$.

اما در طیف FT-IR هتروپلی اسید $\text{H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}].n\text{H}_2\text{O}$ (شکل ۳-۲)، نوار مشاهده شده در 908 cm^{-1} ، ارتعاش مربوط به پیوند Si-O را نشان می دهد. ارتعاش پیوند Mo=O با نوار ضعیفی که در 962 cm^{-1} ، مشاهده می شود، تایید می گردد. نوار مشاهده شده در 777 cm^{-1} به ارتعاش پیوند Mo-O-Mo نسبت داده می شود.



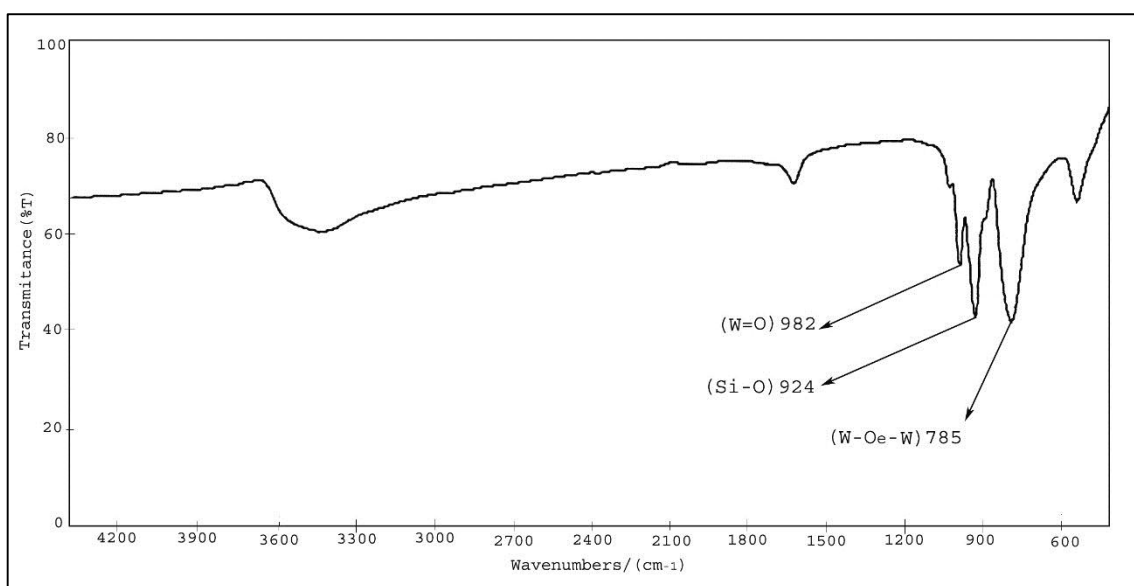
شکل ۲-۳: طیف FT-IR هتروپولی اسید $H_4[SiMo_{12}O_{40}].nH_2O$.

شکل ۳-۳ طیف FT-IR هتروپولی اسید $H_3[PW_{12}O_{40}].nH_2O$ را نشان می‌دهد. چهار نوار اصلی مشاهده شده در ناحیه $800-1100\text{ cm}^{-1}$ تاییدکننده‌ی هتروپولی اسید تهیه شده می‌باشند. نوار مشاهده شده در 1080 cm^{-1} نشان‌دهنده‌ی ارتعاش پیوند P-O می‌باشد. ارتعاش مربوط به پیوند W=O در 984 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای مشاهده شده در 889 cm^{-1} و 800 cm^{-1} نیز به ترتیب به ارتعاش پیوند W-O_c-W و W-O_c-W نسبت داده می‌شود.



شکل ۳-۳: طیف FT-IR هتروپولی اسید $H_3[PW_{12}O_{40}].nH_2O$.

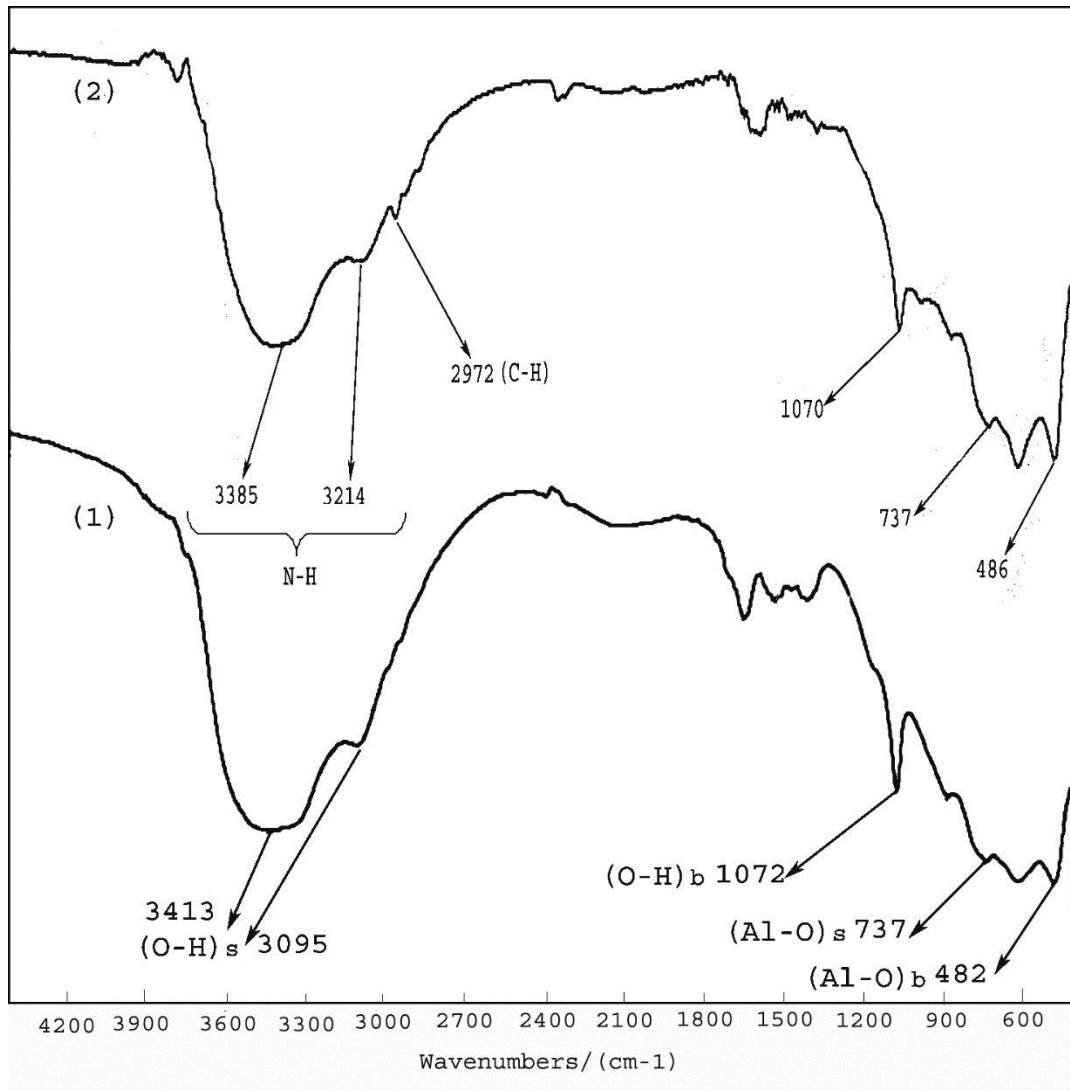
طیف FT-IR هتروپولی اسید $H_4[SiW_{12}O_{40}].nH_2O$ در شکل ۴-۳ نشان داده شده است. نوار مربوط به ارتعاش پیوند Si-O در 924 cm^{-1} ظاهر شده است. نوار مشاهده شده در 982 cm^{-1} ، به ارتعاش پیوند W=O نسبت داده می شود. نوار مشاهده شده در 785 cm^{-1} ، به پیوند W-Oe-W مربوط می شود.



شکل ۴-۳: طیف FT-IR هتروپولی اسید $H_4[SiW_{12}O_{40}].nH_2O$.

۲-۱-۳ شناسایی بستر نانوبوهمیت و نانوبوهمیت آمین دار تهیه شده

طیف‌های FT-IR نانوبوهمیت و نانوبوهمیت آمین دار شده در شکل ۳-۵، نشان داده شده است.

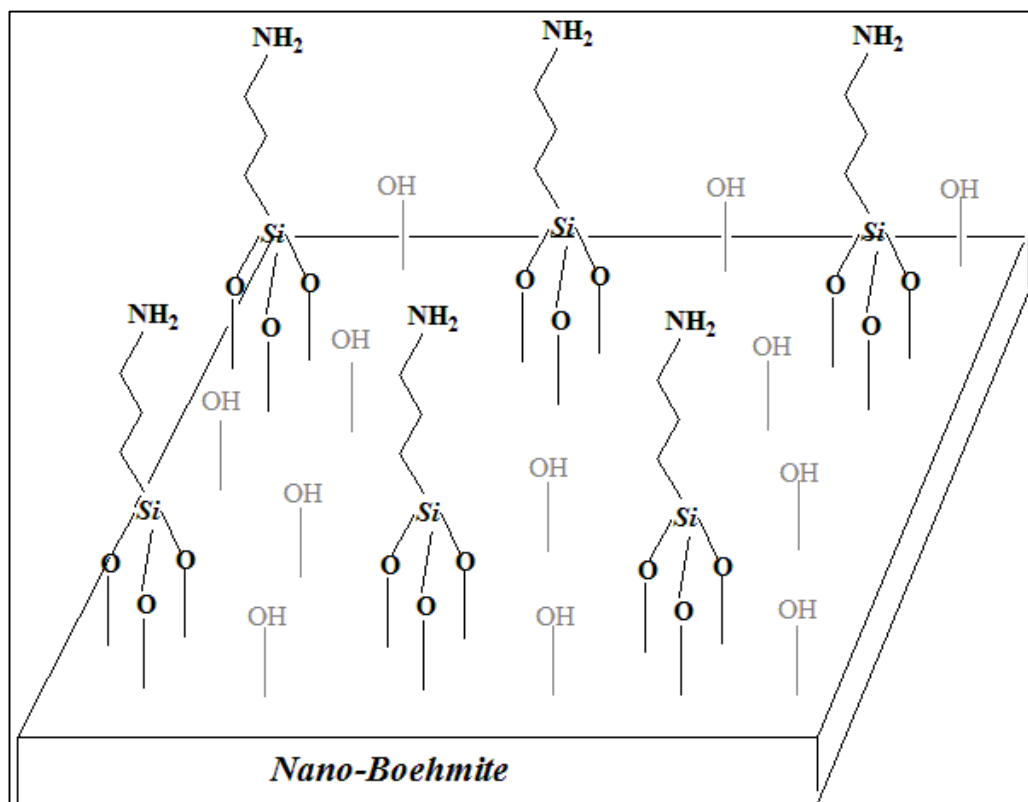


شکل ۳-۵: طیف FT-IR (۱) نانوبوهمیت (۲) نانوبوهمیت آمین دار شده.

نتایج با داده‌های گزارش شده هم‌خوانی دارد [۳۲،۳۶]. در طیف FT-IR نانوبوهمیت، نوارهای مشاهده شده در 3413 cm^{-1} و 3095 cm^{-1} ، به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن و متقارن پیوند O-H متصل به اتم‌های آلومینیوم در ساختار نانوبوهمیت می‌باشد. ارتعاش‌های خمشی مربوط به این پیوند در 1072 cm^{-1} و 737 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نوار ظاهر شده در 737 cm^{-1} ، به ارتعاش کششی پیوند Al-O نسبت داده می‌شود که ارتعاش خمشی آن در 482 cm^{-1} ظاهر شده است. مقایسه‌ی

طیف نانوبوهمیت و نانوبوهمیت آمین‌دار، گواه خوبی بر حفظ شدن ساختار بوهمیت پس از آمین‌دار کردن می‌باشد. ظاهر شدن نوار ضعیفی در 972 cm^{-1} در طیف نانوبوهمیت آمین‌دار را می‌توان به ارتعاش کششی پیوند C-H موجود در ساختار لیگاند نسبت داد. نوار مربوط به پیوند N-H باید در ناحیه $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شود که به احتمال قوی با نوارهای مربوط به O-H بوهمیت هم‌پوشانی کرده است و قابل مشاهده نیست.

میزان نیتروژن موجود در بستر نانوبوهمیت آمین‌دار شده، با بکارگیری تکنیک CHN، 0.46% برابر با 0.33 mmol/gr تعیین شده است [۳۶]. تصویر احتمالی برهم‌کنش لیگاند تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌آمین با بستر نانوبوهمیت در شکل ۳-۶ نشان داده شده است.

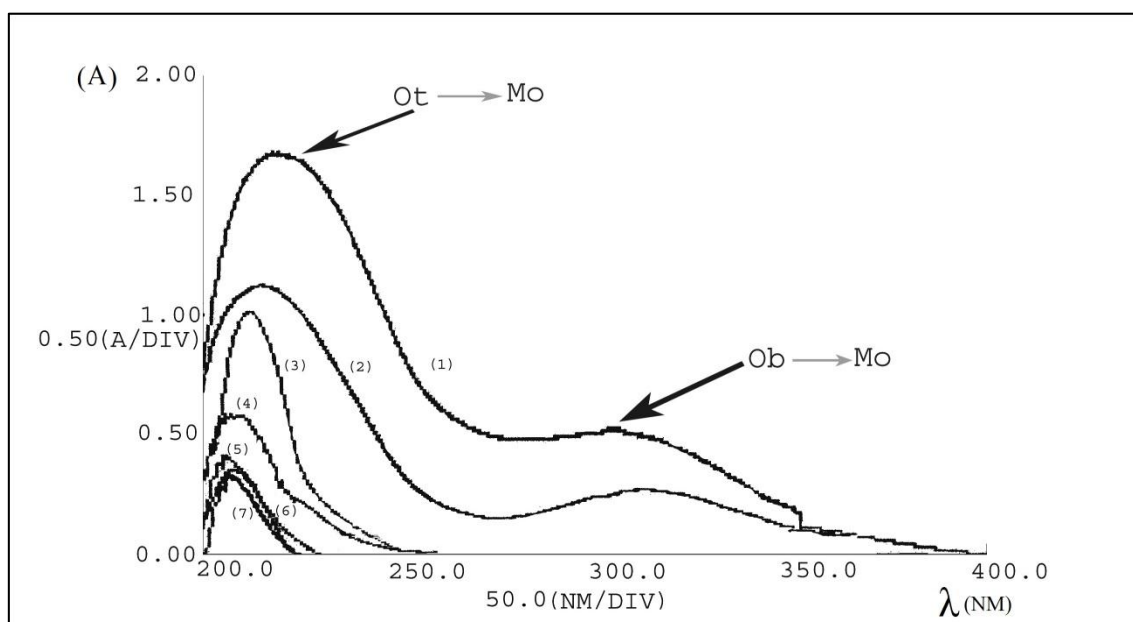


شکل ۳-۶: تصویر احتمالی برهم‌کنش لیگاند تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌آمین با بستر نانوبوهمیت.

۳-۱-۳ بررسی جذب هتروپولی‌اسیدهای تهیه‌شده روی بستر نانوبوهمیت

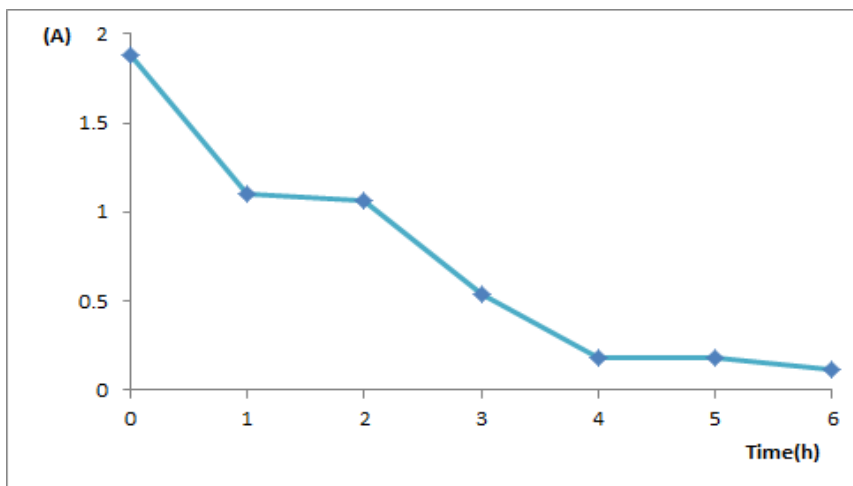
آمین‌دار

با توجه به اینکه در طیف UV-Vis تمام پلی‌اکسومتال‌ها (هتروپولی‌آنیون و ایزوپولی‌آنیون) در ناحیه‌ی ۲۰۰-۴۰۰ nm دو نوار مربوط به انتقالات الکترونی لیگاند به فلز (LMCT) مشاهده می‌شود، به‌منظور بررسی زمان کامل شدن جذب هتروپولی‌اسید روی بستر AFNB، محلول ۰/۰۰۰۰۲۳ مولار از هتروپولی‌اسید $H_3[PMO_{12}O_{40}]$ ، با رقیق کردن ۰/۱۶ میلی‌لیتر محلول ۰/۰۰۳۵ مولار آن با اتانول در بالن حجمی ۲۵ میلی‌لیتر ساخته شد. پس از گذشت زمان‌های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵، ۶ ساعت از شروع جذب هتروپولی‌اسید با بستر نانوبوهمیت آمین‌دار، همان حجم از محلول روی رسوب، در بالن ۲۵ میلی‌لیتر با اتانول رقیق شد و جذب محلول‌ها با طیف‌سنجی UV-Vis بررسی شد. نتایج این بررسی در شکل ۳-۷ نشان داده شده است.



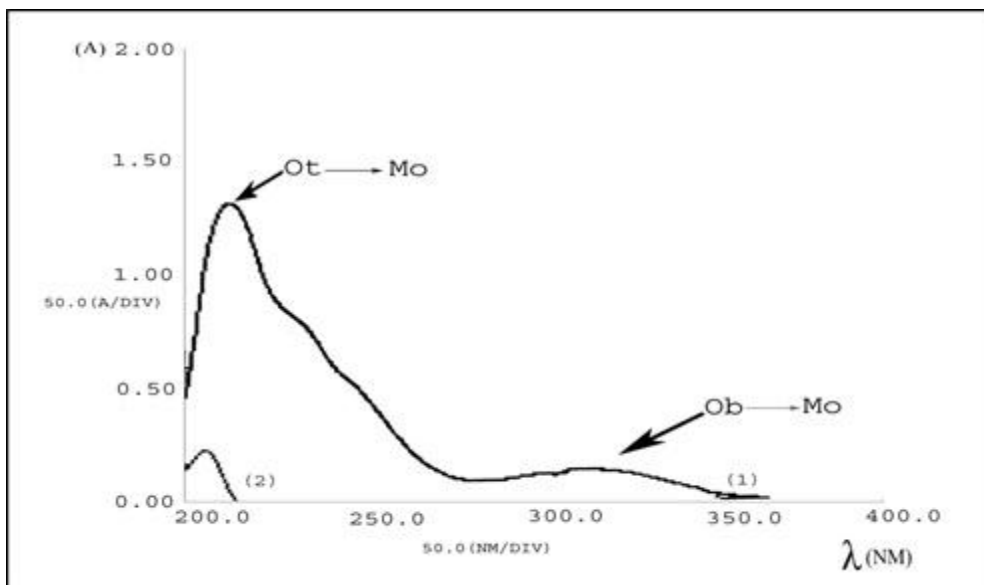
شکل ۳-۷: طیف UV-Vis محلول ۰/۰۰۰۰۲۳ مولار $H_3[PMO_{12}O_{40}]$ (۱) قبل از واکنش با نانوبوهمیت آمین‌دار (۲) ۱ ساعت پس از واکنش (۳) ۲ ساعت پس از واکنش (۴) ۳ ساعت پس از واکنش (۵) ۴ ساعت پس از واکنش (۶) ۵ ساعت پس از واکنش (۷) ۶ ساعت پس از واکنش.

با توجه به ثابت شدن شدت جذب نوارهای مشاهده شده پس از ۴ ساعت، این زمان برای تهیهی کاتالیزورها انتخاب شد. تغییرات جذب λ_{\max} بر حسب زمان در شکل ۳-۸ نشان داده شده است.

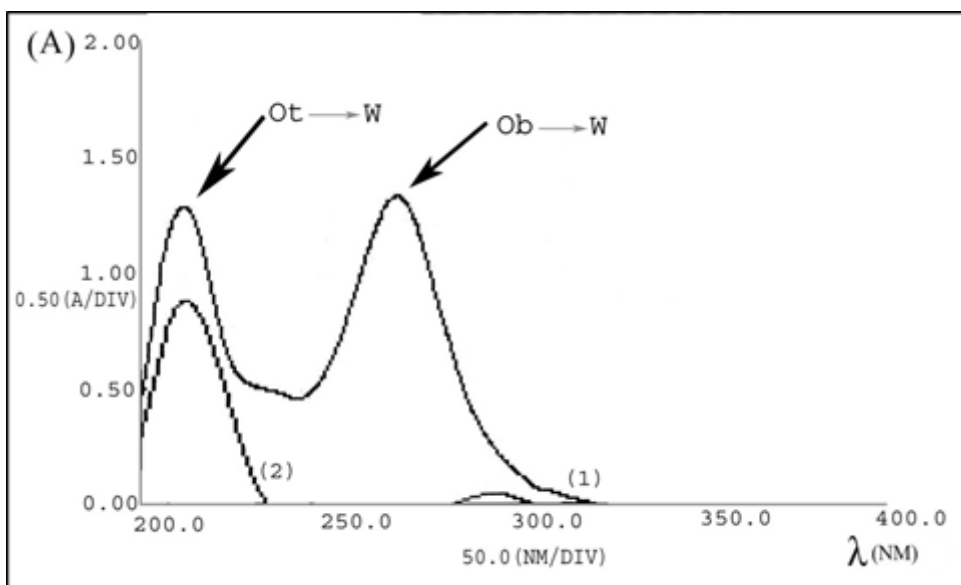


شکل ۳-۸: تغییرات شدت جذب $\lambda_{\max} = 210 \text{ nm}$ بر حسب زمان.

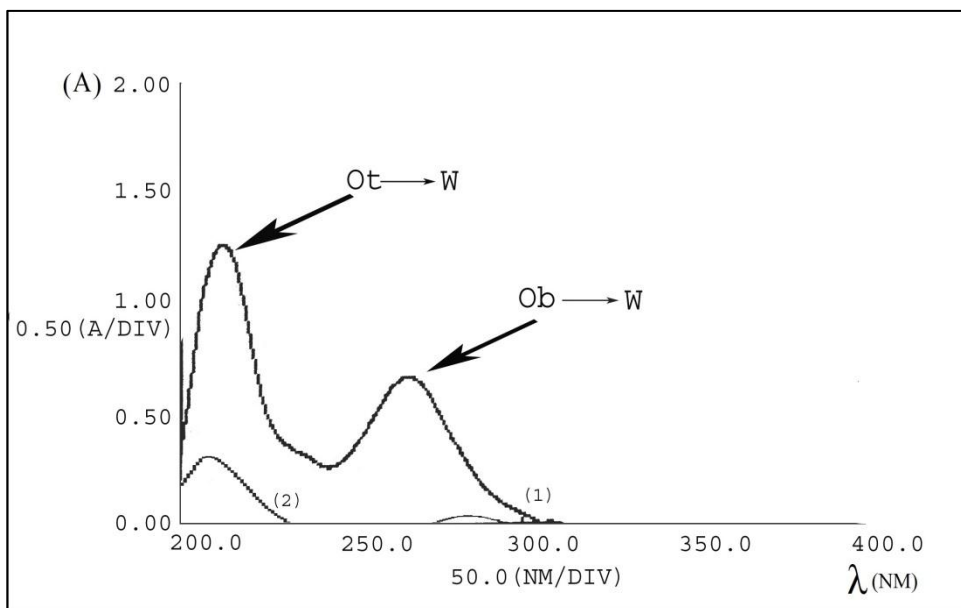
بنابراین به منظور تهیه سایر کاتالیزگرهای HPA/AFNB، هتروپلی‌اسید مربوطه با بستر نانوبوهمیت آمین‌دار به مدت ۴ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفت. طیف‌های UV-Vis مربوط به این هتروپلی-اسیدها، قبل و بعد از واکنش با بستر در شکل‌های شکل ۳-۱۰، شکل ۳-۱۱ و شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است. در تمامی طیف‌ها، نوار اول مربوط به انتقال الکترون از اکسیژن انتهایی به فلز می‌باشد و نوار دوم به انتقال الکترون از اکسیژن پل به فلز مرکزی نسبت داده می‌شود [۳۹].



شکل ۳-۹: طیف UV-Vis محلول 0.00023 مولار $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ (۱) قبل از واکنش (۲) بعد از واکنش.



شکل ۳-۱۰: طیف UV-Vis محلول 0.00023 مولار $H_3[PW_{12}O_{40}]$ (۱) قبل از واکنش (۲) بعد از واکنش.



شکل ۳-۱۱: طیف UV-Vis محلول ۰/۰۰۰۰۰۲۳ مولار $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ (۱) قبل از واکنش (۲) بعد از واکنش.

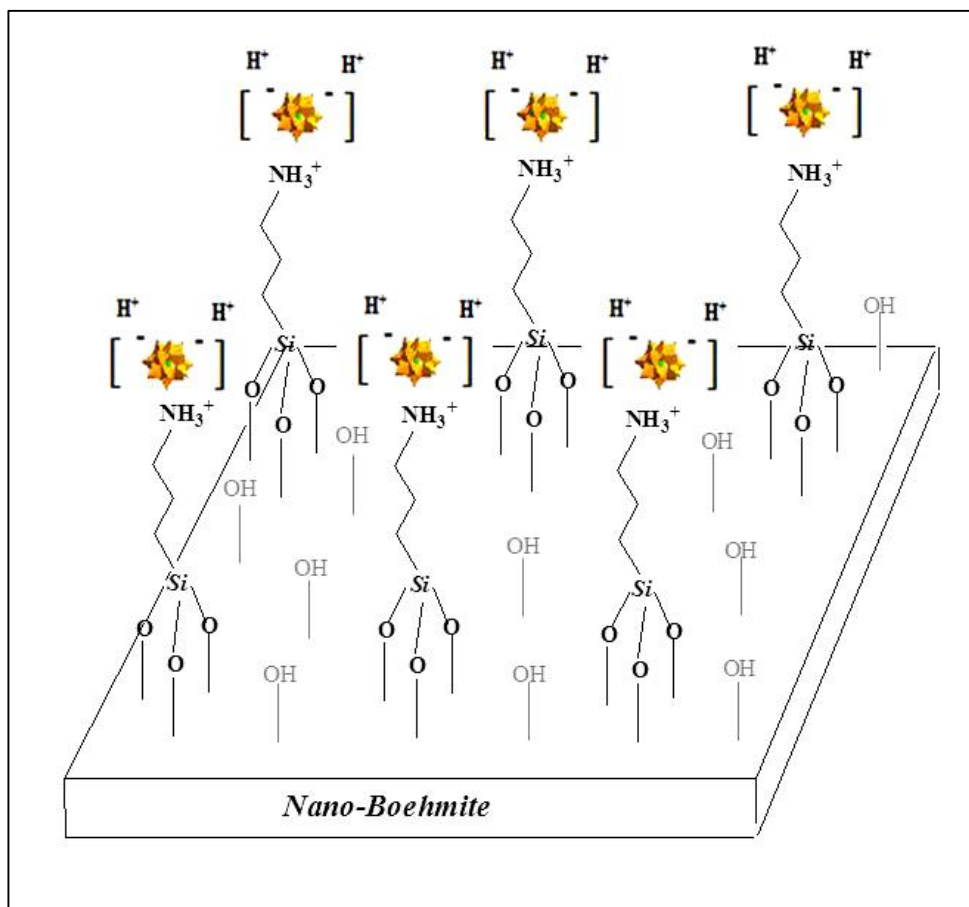
۴-۱-۳ شناسایی کاتالیزگرهای HPA/AFNB و بررسی پایداری گرمایی آنها

پس از تهیهی کاتالیزگرها بر پایه‌ی روش شرح داده شده در بخش ۲-۱-۴-۳، میزان هتروپلی‌اسید نشانده شده بر بستر با بکارگیری تکنیک ICP مشخص شد. با توجه به داده‌های ICP، مقدار فلز و هتروپلی‌اسید، محاسبه شد. نتایج این بررسی در جدول ۳-۱ نشان داده شده است.

جدول ۱-۳: مقادیر فلز و هتروپولی‌اسید نشانده شده بر بستر در کاتالیزگرهای HPA/AFNB.

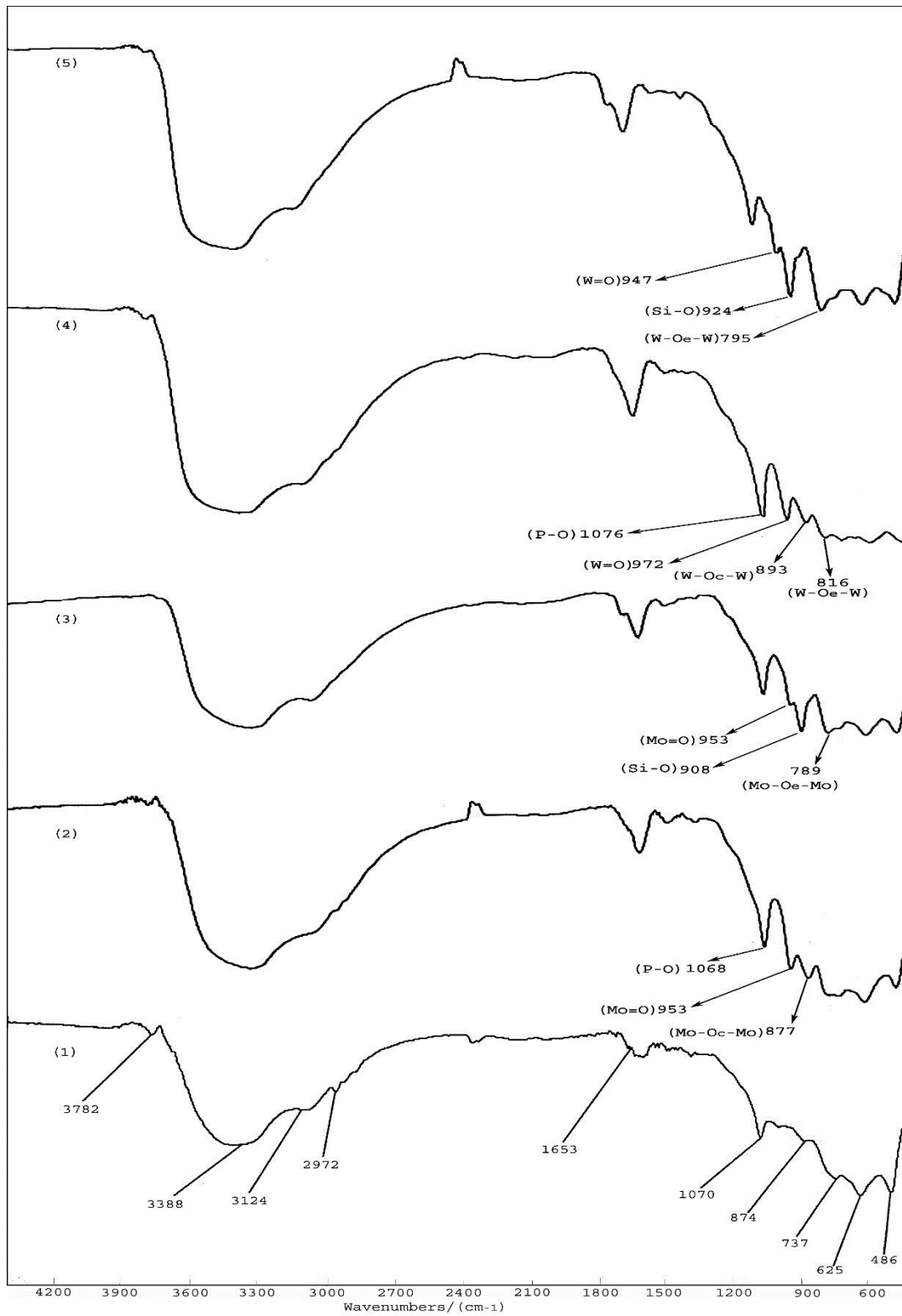
Catalyst	M (mmol/g)	HPA (mmol/g)	HPA/NH ₂ (%)
PMo/AFNB	3.76	0.3136	95.03
SiMo/AFNB	3.78	0.3155	95.60
PW/AFNB	3.88	0.3200	97.05
SiW/AFNB	3.18	0.2650	80.30

در بررسی مقدار هتروپولی‌اسید نشانده شده بر بستر، همانطور که از ستون آخر جدول مشخص می‌شود، مقدار هتروپولی‌اسید موجود در هر گرم از کاتالیزگر کمی کمتر از مقدار آمین قرار گرفته بر هر گرم بستر بوهمیت (۰/۳۳ میلی‌مول) می‌باشد. بنابراین می‌توان احتمال داد که هتروپولی‌اسید و لیگاند آمین‌دار بر پایه‌ی برهم‌کنش‌های اسید و باز، با نیروهای جاذبه‌ی الکترواستاتیک، کنار هم قرار گرفته‌اند. تصویر فرضی از این برهم‌کنش‌ها در شکل ۱۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۲: تصویر احتمالی شیوهی برهم کنش هتروپلی اسید با بستر نانوبوهمیت آمین دار.

کاتالیزگرهای تهیه شده با طیفسنجی ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفتند. در شکل ۳-۱۳، تغییرات ایجاد شده در طیف بستر نانوبوهمیت آمین دار پس از نشان دادن هتروپلی اسیدها نشان داده شده است. این بررسی نشان می‌دهد که ساختار نانوبوهمیت در این مرحله نیز دستخوش تغییر محسوسی نشده است.



شکل ۳-۱۳: طیف FT-IR (۱) نانوبوهمیت آمین دار (۲) کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB (۳) کاتالیزگر ناهمگن SiMo/AFNB (۴) کاتالیزگر ناهمگن PW/AFNB (۵) کاتالیزگر ناهمگن SiW/AFNB.

در طیف FT-IR مربوط به کاتالیزگر PMo/AFNB (شکل ۳-۱۳(۲))، نوار جدیدی در 953 cm^{-1} ظاهر شده است که مربوط به ارتعاش $\text{Mo}=\text{O}$ موجود در ساختار هتروپلی‌اسید نشانده شده بر بستر AFNB، می‌باشد. نوار مربوط به ارتعاش پیوند P-O، باید در 1065 cm^{-1} ظاهر شود که احتمالاً به سبب هم‌پوشانی با نوار موجود در 1070 cm^{-1} مربوط به نانوبوهمیت آمین‌دار، به صورت یک نوار قوی در 1068 cm^{-1} مشاهده می‌شود. نواری که در 877 cm^{-1} مشاهده می‌شود نیز مربوط به ارتعاش پیوند $\text{Mo}-\text{O}_e-\text{Mo}$ موجود در ساختار هتروپلی‌اسید می‌باشد.

در طیف کاتالیزگر ناهمگن SiMo/AFNB (شکل ۳-۱۳(۳))، ظاهر شدن نوار جدیدی در 908 cm^{-1} ، به ارتعاش پیوند Si-O، نسبت داده می‌شود. نوار ضعیف مشاهده شده در 953 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش پیوند $\text{Mo}=\text{O}$ می‌باشد. نوار ضعیف دیگری نیز در 789 cm^{-1} ، ظاهر شده است که حاصل ارتعاش پیوند $\text{Mo}-\text{O}_e-\text{Mo}$ می‌باشد.

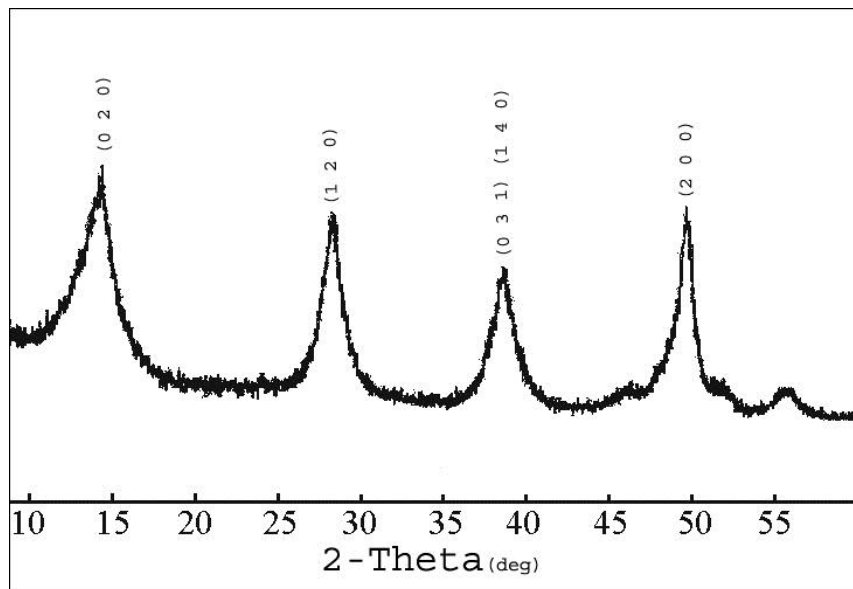
در طیف مربوط به کاتالیزگر PW/AFNB (شکل ۳-۱۳(۴))، نوار مشاهده شده در 1076 cm^{-1} ، به ارتعاش پیوند P-O، نسبت داده می‌شود که معمولاً در ناحیه $1075-1080\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود و احتمالاً با نوار موجود در 1070 cm^{-1} ، مربوط به نانوبوهمیت آمین‌دار هم‌پوشانی می‌کند و هر دو نوار به صورت یک نوار تیز در 1076 cm^{-1} ، ظاهر می‌شوند. نوار دیگری که نشستن هتروپلی‌اسید بر بستر را تایید می‌کند، در 972 cm^{-1} ظاهر شده است و مربوط به پیوند $\text{W}=\text{O}$ می‌باشد. نوارهای مشاهده شده در 893 cm^{-1} و 816 cm^{-1} نیز، به ترتیب مربوط به ارتعاش پیوندهای $\text{W}-\text{O}_e-\text{W}$ و $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ می‌باشد و گواه دیگری بر وجود هتروپلی‌اسید در ساختار کاتالیزگر می‌باشند.

مقایسه‌ی طیف FT-IR مربوط به کاتالیزگر SiW/AFNB با طیف نانوبوهمیت آمین‌دار، (شکل ۳-۱۳(۵)) به خوبی وجود هتروپلی‌اسید $\text{H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ را در ساختار کاتالیزگر تهیه شده، تایید می‌کند. نوار جدیدی که در 974 cm^{-1} ظاهر شده است، به ارتعاش پیوند $\text{W}=\text{O}$ مربوط می‌شود. ارتعاش پیوند Si-O با یک نوار قوی در 924 cm^{-1} تایید می‌شود و گواه

خوبی بر وجود هتروپولی‌اسید در ساختار کاتالیزگر می‌باشد. نواری که در 795 cm^{-1} ظاهر شده است نیز نشان‌دهنده پیوند W-O_e-W می‌باشد.

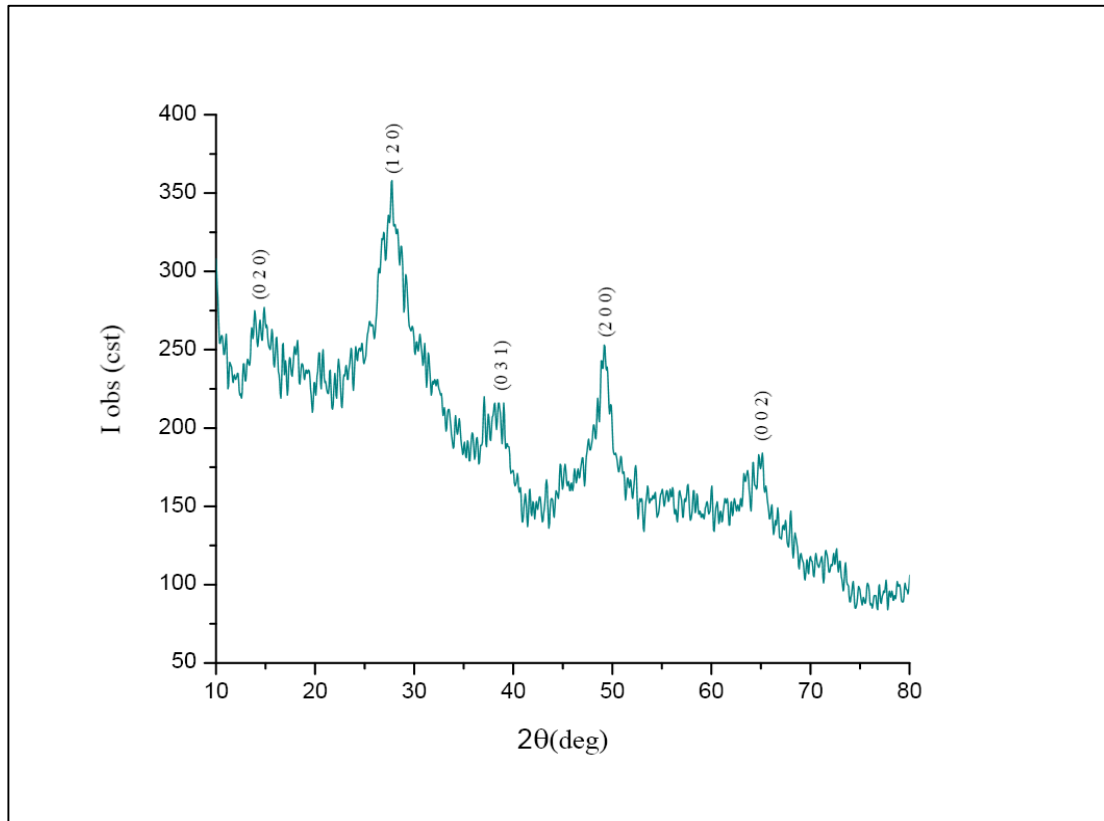
جابجایی نوارهای مربوط به هتروپولی‌اسیدها در طیف FT-IR مربوط به کاتالیزگرهای تهیه شده نسبت به نوارهای موجود در طیف FT-IR هتروپولی‌اسیدها که در بخش‌های قبلی نشان داده شد را می‌توان به برهمکنش‌های بین هتروپولی‌اسیدها و بستر نسبت داد. از طرفی هیچ نوار جدیدی که مربوط به پیوند کووالانسی اتم نیتروژن با یکی از اتم‌های موجود در ساختار هتروپولی‌اسید باشد، در طیف ارتعاشی کاتالیزگرهای تهیه شده به چشم نمی‌خورد و گواه دیگری بر اتصال هتروپولی‌اسید به بستر آمین‌دار با برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک می‌باشد.

بررسی داده‌های حاصل از پراش پرتو X کاتالیزگرهای تهیه شده و مقایسه‌ی آن‌ها با الگوی XRD نانوبوهمیت نیز حفظ شدن ساختار آن را تایید می‌کند. الگوی پراش پرتو X نانوبوهمیت در شکل ۱۴-۳ نشان داده شده است.



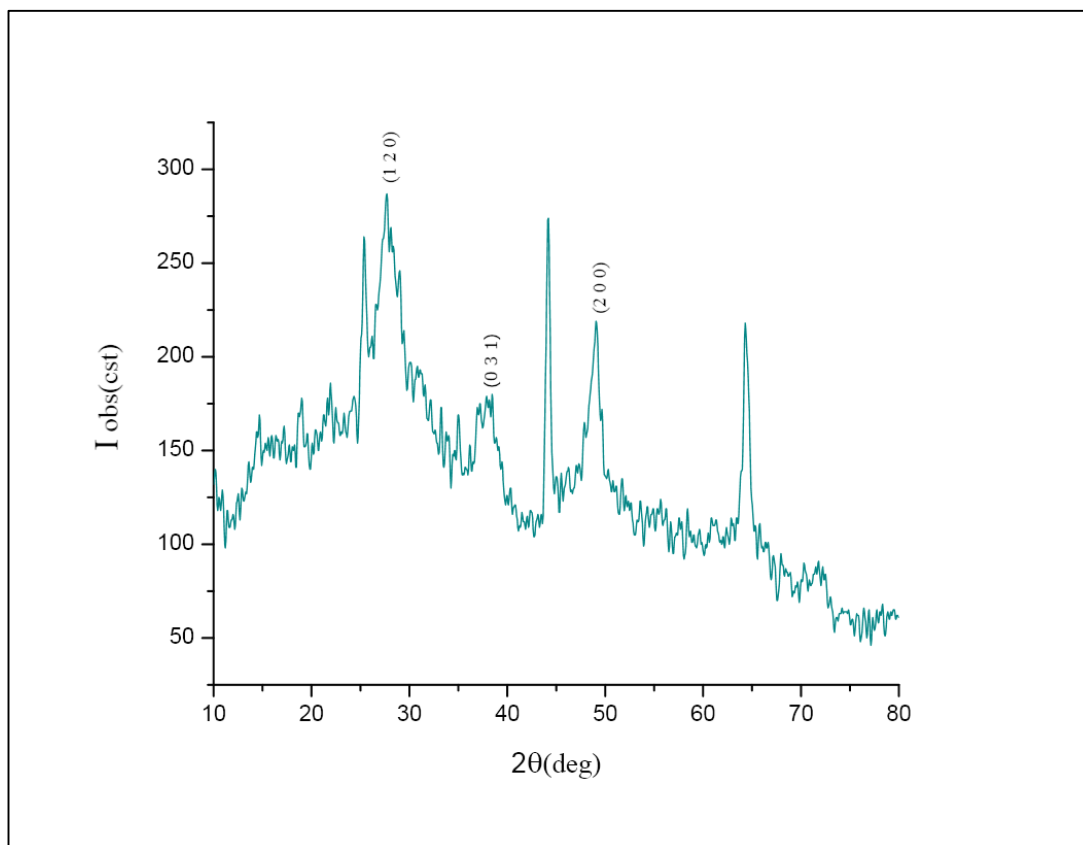
شکل ۱۴-۳: الگوی XRD نانوبوهمیت [۳۲]

الگوی XRD مربوط به کاتالیزگر PMo/AFNB در شکل ۳-۱۵ قابل مشاهده می‌باشد. نوارهای حاصل از پراش پرتو X از صفحات براگ موجود، حفظ شدن ساختار نانوبوهمیت را پس از آمین‌دار کردن و نشانیدن هتروپلی‌اسید بر آن، تایید می‌کنند.



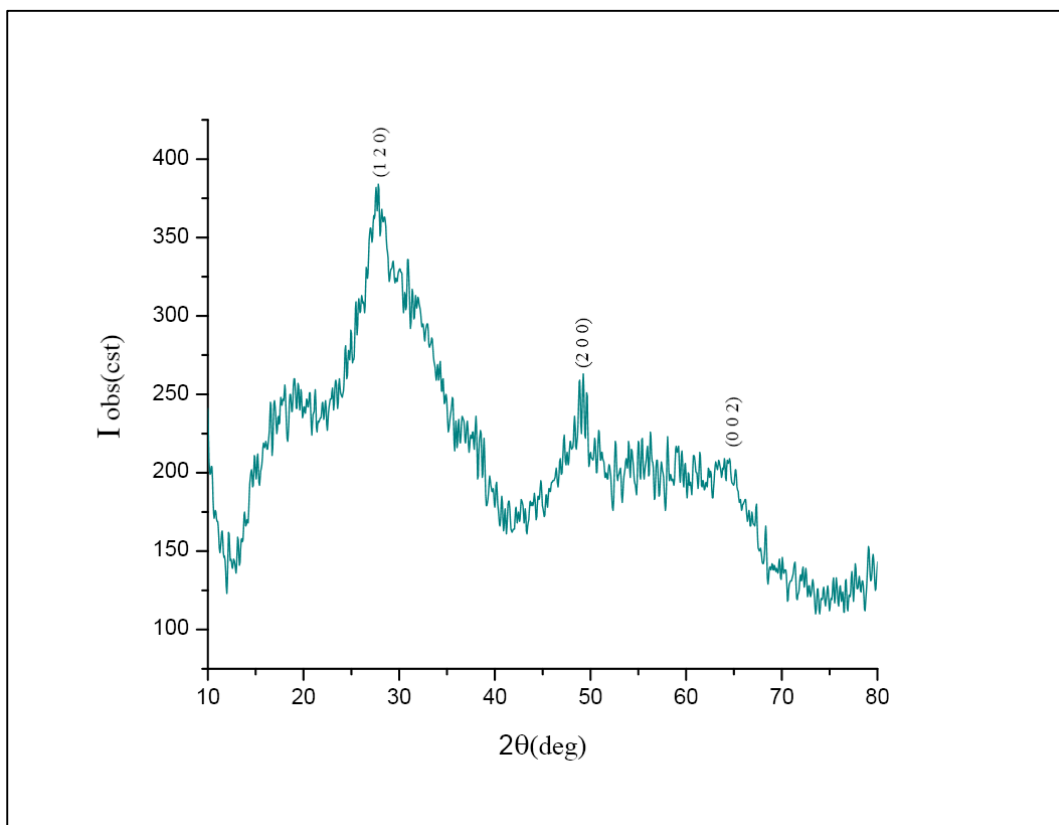
شکل ۳-۱۵: الگوی XRD کاتالیزگر PMo/AFNB.

الگوی حاصل از داده‌های مربوط به پراش پرتو X کاتالیزگر SiMo/AFNB در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است. با بررسی داده‌های حاصل از پراش پرتو X کاتالیزگر، اطلاعات مربوط به صفحات براگ موجود در ساختار استخراج شد. نوارهای قوی مشاهده شده در 2θ برابر با ۴۴ و ۶۵ درجه، مربوط به ظرف نمونه می‌باشد که به سبب کمبودن مقدار نمونه در الگوی XRD این کاتالیزگر ظاهر شده است. سایر نوارهای مشخص شده گواه حفظ ساختار نانوبوهمیت، طی واکنش‌های تهیه‌ی کاتالیزگر می‌باشند.



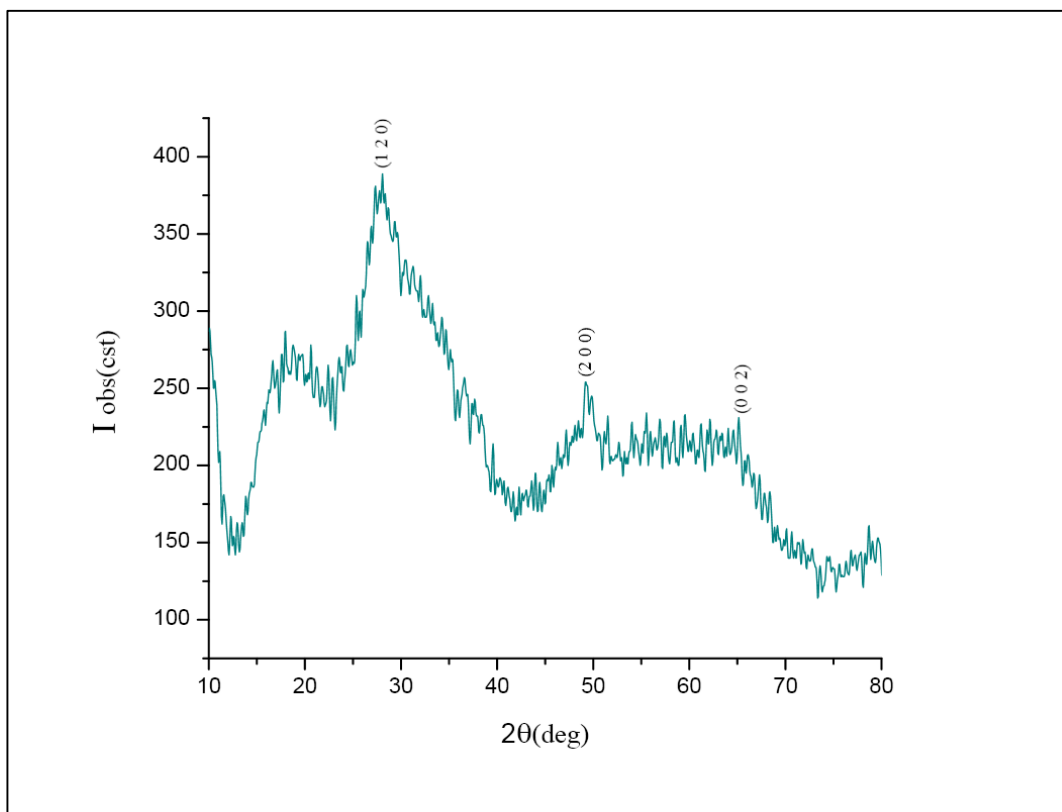
شکل ۳-۱۶: الگوی XRD کاتالیزگر SiMo/AFNB.

نوارهای حاصل از پراش پرتو X کاتالیزگر PW/AFNB، در الگوی XRD ترسیم شده‌ی کاتالیزگر در شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. داده‌های بدست‌آمده از این بررسی نیز به خوبی حفظ شدن ساختار نانوبوهمیت را در جریان واکنش‌های تهیه‌ی کاتالیزگر تایید می‌کنند.



شکل ۳-۱۷: الگوی XRD کاتالیزگر PW/AFNB.

الگوی حاصل از پراش پرتو X کاتالیزگر SiW/AFNB در شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است. جزئیات مربوط به صفحات براگ موجود در ساختار کاتالیزگر مشخص می‌کند که ساختار نانوبوهمیت در جریان واکنش‌های تهیه‌ی این کاتالیزگر نیز حفظ شده است.



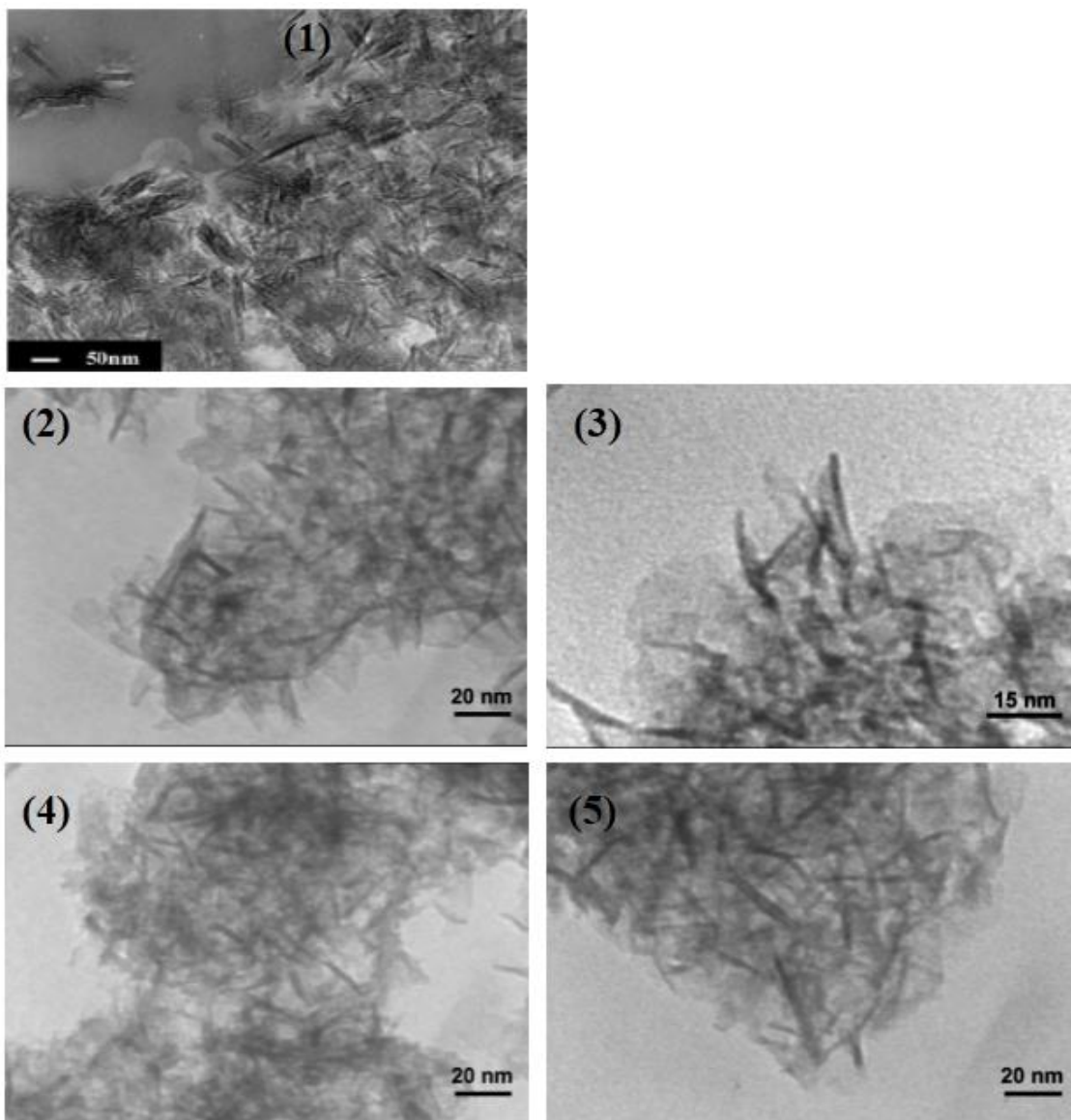
شکل ۳-۱۸: الگوی XRD کاتالیزگر SiW/AFNB.

جزئیات مربوط به فاصله‌ی صفحات مربوط به ساختار همهی کاتالیزگرهای تهیه شده در جدول ۳-۲ نشان داده شده است. حفظ ساختار نانوبوهمیت در همهی کاتالیزگرها به احتمال قوی به کم بودن مقدار آمین و هتروپلی‌اسید نشانده شده بر بستر برمی‌گردد. مشاهده نشدن نوار شاخصی مربوط به ساختار بلوری هتروپلی‌اسیدها در الگوی XRD کاتالیزگرها را نیز می‌توان به همین کم بودن مقدار هتروپلی‌اسید موجود در ساختار کاتالیزگر نسبت داد. دلیل دیگر مشاهده نشدن این نوارها این است که ذرات بلوری پلی‌آنیون شامل ساختار سه‌بعدی حاصل از کنار هم قرارگرفتن واحدهای هتروپلی-آنیون، کاتیون و مولکول‌های آب موجود در ساختار می‌باشند که احتمالاً در اثر برهم‌کنش با بستر آمین‌دار اینگونه باقی نخواهند ماند.

جدول ۳-۲: مقایسه داده‌های XRD کاتالیزگرهای ناهمگن HPA/AFNB تهیه شده با نمونه استاندارد بوهمیت

h k l	<i>JCPDS Card (Boehmite)</i>	<i>NB Sample</i>	<i>PMo/AFNB</i>	<i>SiMo/AFNB</i>	<i>PW/AFNB</i>	<i>SiW/AFNB</i>
	D					
0 2 0	6.10	6.122	6.129	6.050	5.986	6.11
1 2 0	3.16	3.161	3.217	3.226	3.222	3.185
0 3 1	2.34	2.341	2.338	2.355	2.352	2.378
2 0 0	1.85	1.851	1.852	1.856	1.857	1.850
0 0 2	1.43	1.434	1.434	1.440	1.443	1.431

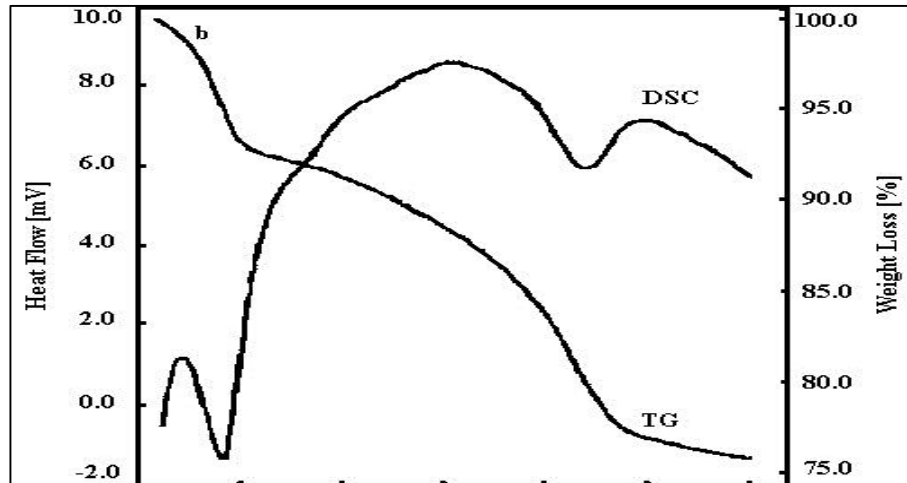
در تصاویر TEM هر چهار نمونه تنها ساختار میله ای نانو ذرات بوهمیت به چشم می خورد و به دلیل کم بودن مقدار هتروپلی اسید نشانه شده بر بستر، ساختارهای کگین قابل مشاهده نیستند. تصاویر TEM هر چهار کاتالیزگر به همراه تصویر نانوبوهمیت در شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است. از مقایسه ی تصاویر مربوط به کاتالیزگرها با تصویر TEM نانوبوهمیت کاملاً واضح است که ساختار نانوبوهمیت در همه ی کاتالیزگرها حفظ شده است و سایز نانوذرات بین ۱۵-۲۰ نانومتر می باشد.



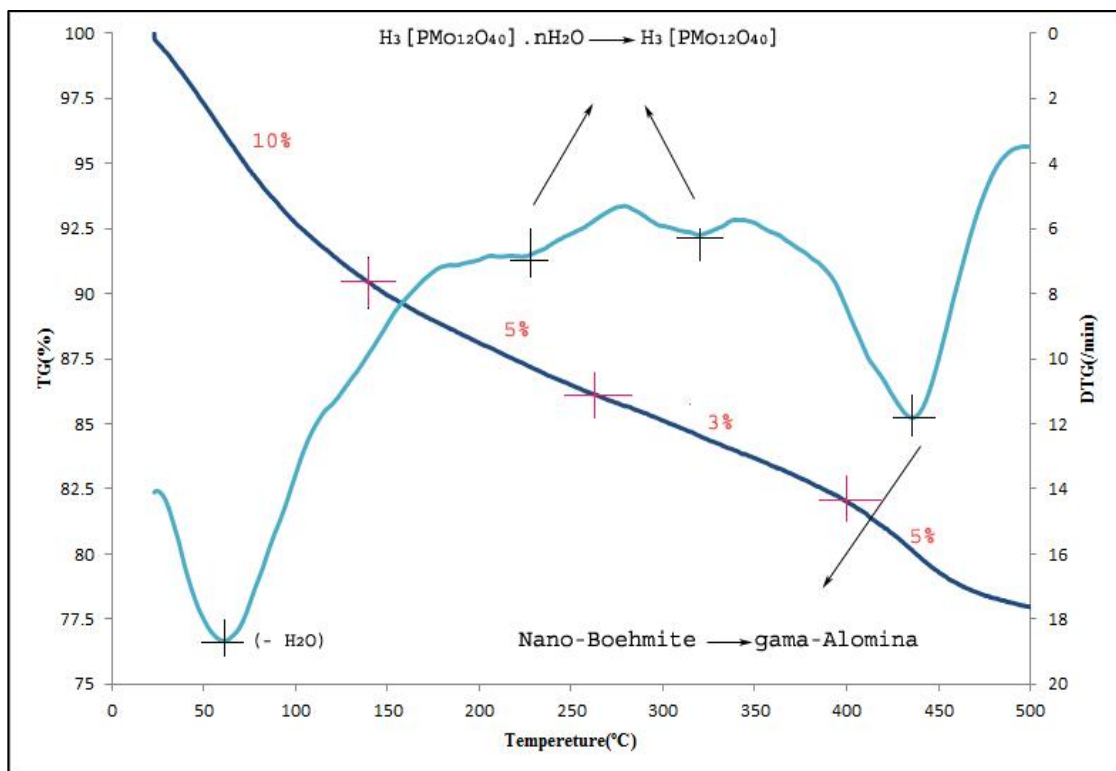
شکل ۳-۱۹: تصاویر TEM نمونه‌ها (۱) نانو بوهمیت (۲) PMo/AFNB (۳) SiMo/AFNB (۴) PW/AFNB

(۵) SiW/AFNB

به منظور بررسی پایداری گرمایی کاتالیزگرهای تهیه‌شده، آنالیز حرارتی بکار گرفته شد. نمودار آنالیز حرارتی نانوبوهمیت و کاتالیزگر PMo/AFNB، به ترتیب در شکل ۳-۲۰ و شکل ۳-۲۱، نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۰: نمودار TG/DSC نانوبوهمیت [۳۲].



شکل ۳-۲۱: نمودار TG/DTG کاتالیزگر PMo/AFNB.

نوار گرماگیر مشاهده شده در حدود 60°C ، در نمودار DTG، که با یک کاهش جرم ۱۰٪ در نمودار TG، همراه است، می‌تواند مربوط به حذف مولکول‌های آب جذب شده به صورت فیزیکی می‌باشد. نوارهای گرماگیر مشاهده شده در 220°C و 230°C در نمودار DTG، که به ترتیب با کاهش جرم ۵٪ و ۳٪ در نمودار TG همراه است به احتمال قوی، مربوط به حذف چند مرحله‌ای مولکول‌های آب موجود در ساختار هتروپولی‌اسید می‌باشد. نوار گرماگیر دیگر در نمودار DTG، که در حدود 440°C مشاهده می‌شود و با کاهش جرم ۵ درصدی در نمودار TG همراه است، می‌بایست مربوط به حذف گروه‌های هیدروکسیل و تبدیل نانوبوهمیت به γ -آلومینا باشد. تجزیه‌ی هتروپولی‌اسید در 375°C رخ می‌دهد که در این نمودار با توجه به نزدیک بودن به دمای هیدروکسیل‌زدایی بوهمیت که نواری پهن و قوی دارد و همچنین به سبب کم‌بودن مقدار هتروپولی‌اسید نشانده شده بر بستر، قابل مشاهده نیست. از این رو دیگر کاتالیزگرهای تهیه شده با تکنیک TG/DTG، بررسی نشدند.

۲-۳ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای تهیه شده و بهینه -

سازی عوامل موثر در واکنش اپوکسایش

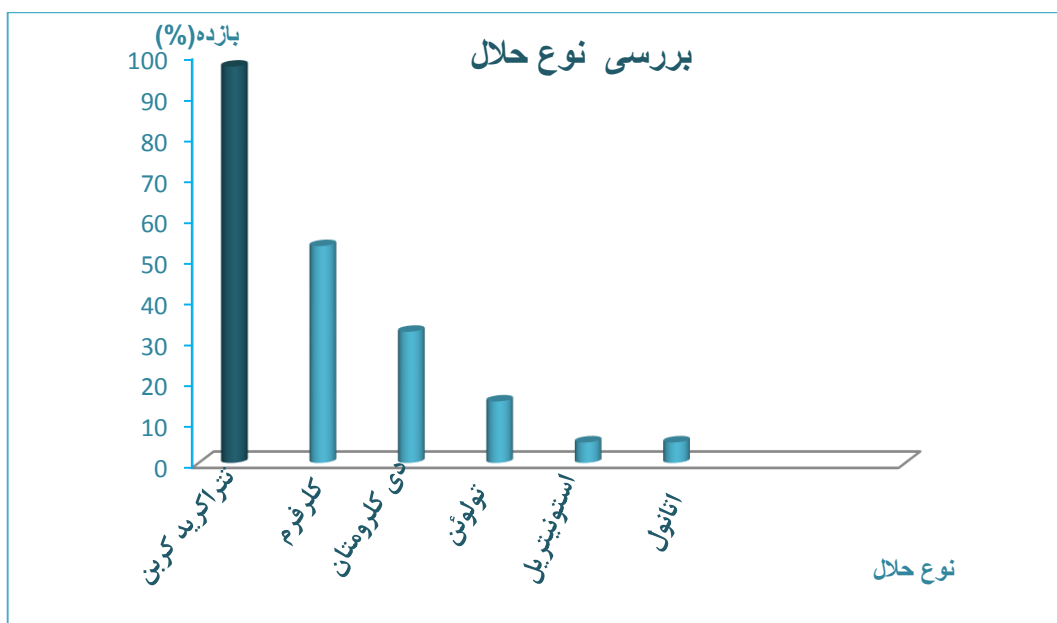
در بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزگرهای تهیه شده در واکنش اپوکسایش، ابتدا عوامل موثر بر واکنش اپوکسایش در حضور کاتالیزگر PMo/AFNB، بهینه شد. سپس در شرایط بهینه ویژگی کاتالیزگرهای SiMo/AFNB، PW/AFNB و SiW/AFNB مورد بررسی قرار گرفت.

۱-۲-۳ بررسی اثر نوع حلال

اثر حلال بر پایه‌ی شیوه‌ی گزارش شده در بخش ۱-۲-۱-۵-۱ بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۲۲-۳ نشان داده شده است.

جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، در حضور ۱/۴ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده و ۲ میلی لیتر حلال، در مدت ۶۰ دقیقه با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB.

نوع حلال	بازده (%)
تتراکرید کربن	۹۸
کلر فرم	۵۳
دی کلرومتان	۳۲
تولوئن	۱۵
استونیتریل	۵
اتانول	۵



شکل ۳-۲۲: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، در حضور ۱/۴ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده و ۲ میلی لیتر حلال، در مدت ۶۰ دقیقه با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB.

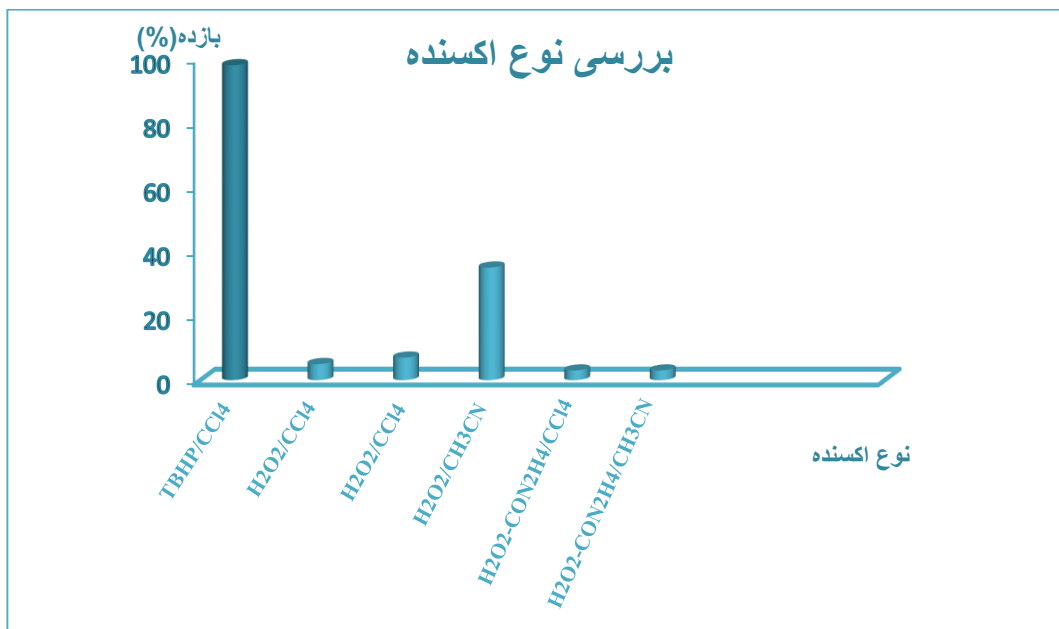
در بررسی اثر حلال در اپوکسایش کاتالیزوری اولفین‌ها با فلزات واسطه، در حضور هیدروپراکسیدهای آلی به عنوان اکسنده، عوامل گوناگونی همچون قدرت کوئوردینه‌شوندگی حلال، قطبیت حلال و نقطه‌ی جوش حلال تاثیرگذارند [۴۰، ۴۱]. در بیشتر پژوهش‌ها، هیدروکربن‌های کلردار، حلال انتخابی این‌گونه واکنش‌ها هستند [۴۲]. مکانیسم واکنش اپوکسایش کاتالیزوری با فلزات واسطه، معمولاً از مسیر تشکیل کمپلکس هیدروپراکسید-فلز پیش می‌رود. از این‌رو حلال‌های کوئوردینه‌شونده که قادرند سایت‌های کوئوردیناسیونی فلز را اشغال کنند، مانع تشکیل کمپلکس آلکیل‌هیدروپراکسید-کاتالیزگر می‌شوند. بنابراین سرعت واکنش در حضور این حلال‌ها کم می‌شود. از طرف دیگر حلال باید تا حدی قطبی باشد تا محیط مناسبی برای برهم‌کنش کاتالیزگر و اکسنده فراهم شود. حلال‌هایی همچون اتانول و استونیتریل با وجود قطبیت مناسب، به سبب توانایی کوئوردینه‌شدن به کاتالیزگر فلزی مانع پیشرفت واکنش می‌شوند. تولوئن یک حلال غیر قطبی است و به این سبب محیط مناسبی برای تشکیل کمپلکس بین TBHP و کاتالیزگر فراهم نمی‌کند. همه‌ی حلال‌های کلردار از نظر قطبیت مناسب هستند، از طرف دیگر این حلال‌ها غیر کوئوردینه می‌باشند، اما از بین این حلال‌ها، تتراکلرید کربن با وجود قطبیت کمتر بازده بیشتری نشان می‌دهد. در اینجا اثر دما مطرح می‌شود. دما یکی از مهم‌ترین عوامل موثر در واکنش اپوکسایش است. نقطه‌ی جوش تتراکلرید کربن از دو حلال دیگر بیشتر است و واکنش در این حلال با سرعت بیشتری پیش می‌رود، چون حلال تا دمای بیشتری می‌تواند به صورت مایع باشد و محیط مناسبی برای برهم‌کنش واکنش‌دهنده‌ها فراهم آورد [۴۰، ۴۱].

۲-۲-۳ بررسی اثر نوع اکسنده

در بخش ۲-۱-۵-۲، اثر سه اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروپراکسید، اوره هیدروژن پراکسید و هیدروژن پراکسید در حلال‌های استونیتریل و تتراکلرید کربن بررسی شد. نتایج این بررسی‌ها در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است.

جدول ۳-۴: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۶۰ دقیقه با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB.

حلال	اکسنده	بازده (%)
تتراکلرید کربن	TBHP	۹۸
استونیتریل	TBHP	۵
تتراکلرید کربن	H ₂ O ₂	۵
استونیتریل	H ₂ O ₂	۳۵
تتراکلرید کربن	H ₂ O ₂ -CON ₂ H ₄	۵
استونیتریل	H ₂ O ₂ -CON ₂ H ₄	۷



شکل ۳-۲۳: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۶۰ دقیقه با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB.

نخستین پژوهش‌ها در زمینه‌ی اپوکسایش اولفین‌ها با آلکیل‌هیدروپراکسیدها و H_2O_2 ، با هتروپلی-اسیدهای شامل فلزات واسطه همچون Cr، Mo و W به عنوان کاتالیزگر، توسط اسمیت^۱، در سال ۱۹۵۶ گزارش شد. پژوهش‌های کولار^۲، در این زمینه نشان داد که کمپلکس‌های دارای مولیبدن با اکسندهای آلی همچون ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید و اتیل‌بنزن‌هیدروپراکسید سازگارتر هستند و واکنش با این اکسندها با سرعت بیشتری پیش می‌رود. در سال‌های اخیر واکنش‌های زیادی نیز با هیدروژن‌پراکسید انجام شده است. اما در مورد کمپلکس‌های مولیبدن این اکسنده بسیار ضعیف‌تر از آلکیل‌هیدروپراکسیدها عمل می‌کند [۱۳].

نتایج حاصل از پژوهش حاضر نیز با پژوهش‌های پیشین هم‌خوانی دارد و همانطور که از داده‌های جدول مشخص می‌شود در مورد کاتالیز ناهمگن PMo/AFNB، اکسنده‌ی ترشیوبوتیل‌هیدروژن-پراکسید در حلال تتراکلرید کربن با بیشترین بازده، به عنوان بهترین اکسنده انتخاب شد و در مراحل بعد بکارگرفته شد.

۳-۲-۳ بررسی اثر زمان

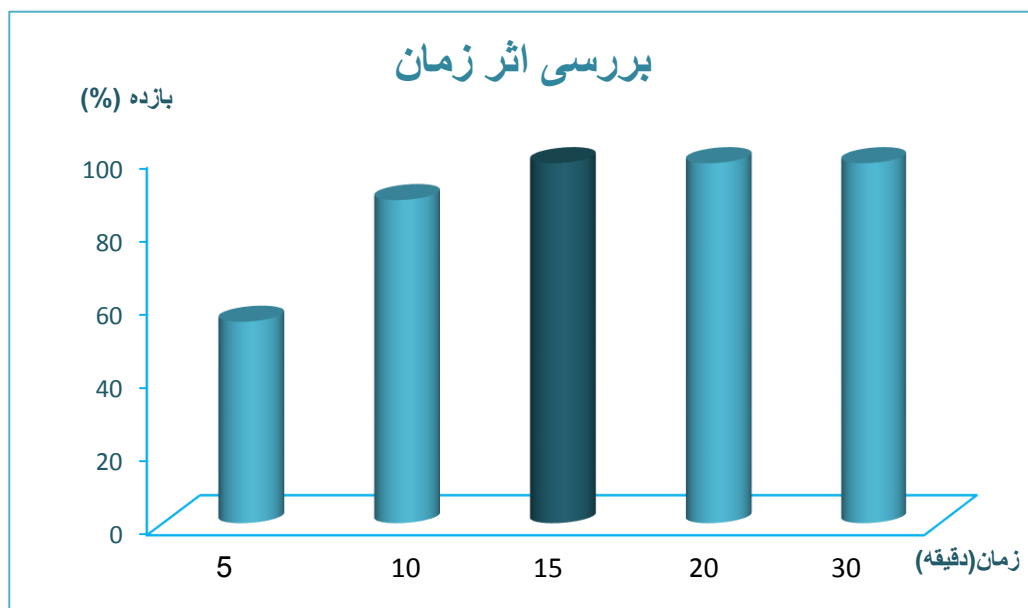
بر پایه‌ی روش شرح داده در بخش ۳-۲-۱-۳، اثر زمان بر اپوکسایش کاتالیزوری سیکلواکتن بررسی شد. نتایج این بررسی در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است. با توجه به این نتایج، واکنش در ۱۵ دقیقه با بازده ۹۸٪ به‌طور کامل انجام شده است.

^۱ Smith

^۲ Kollar

جدول ۳-۵: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل‌هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، در ۲ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB.

زمان (دقیقه)	بازده (%)
۵	۵۵
۱۰	۸۸
۱۵	۹۸
۲۰	۹۸
۳۰	۹۸



شکل ۳-۲۴: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل‌هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، در ۲ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB.

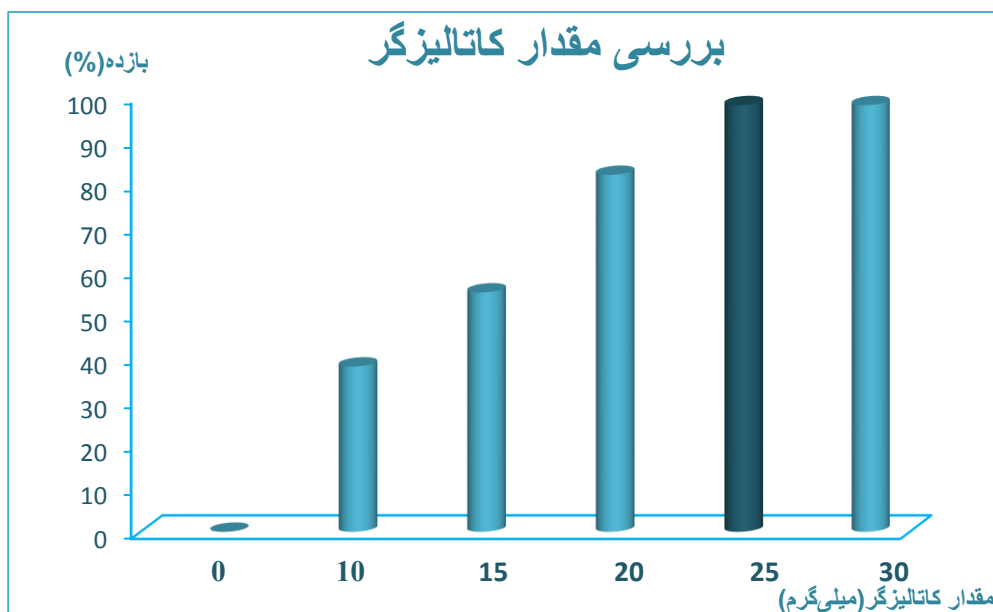
زمان کوتاه یکی از برتری‌های بسیار مهم این کاتالیزگر در مقایسه با سیستم‌های کاتالیزوری با کمپلکس‌های فلزهای واسطه می‌باشد. ویژگی اسیدلویسی فلز یک موضوع اساسی در فعالسازی اکسنده برای واکنش‌های انتقال اکسیژن است. به این سبب پلی‌اکسومتال‌ها با داشتن بیشترین تعداد فلز و دارا بودن ساختار چندهسته‌ای از فلزات، در زمان کوتاه‌تری واکنش را به‌طور کامل پیش می‌برند [۴۳].

۴-۲-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

روش بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در بخش ۲-۱-۵-۴، شرح داده شد. پیشرفت واکنش‌ها با کروماتوگرافی گازی دنبال شد و در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۲۵ نشان داده شده است.

جدول ۳-۶: بررسی مقدار کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB، در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلوآکتن در حضور ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در مدت زمان ۱۵ دقیقه.

مقدار کاتالیزگر (میلی‌گرم)	بازده (%)
۰	۰
۱۰	۳۸
۱۵	۵۵
۲۰	۸۲
۲۵	۹۸
۳۰	۹۸



شکل ۳-۲۵: بررسی مقدار کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB، در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در مدت زمان ۱۵ دقیقه.

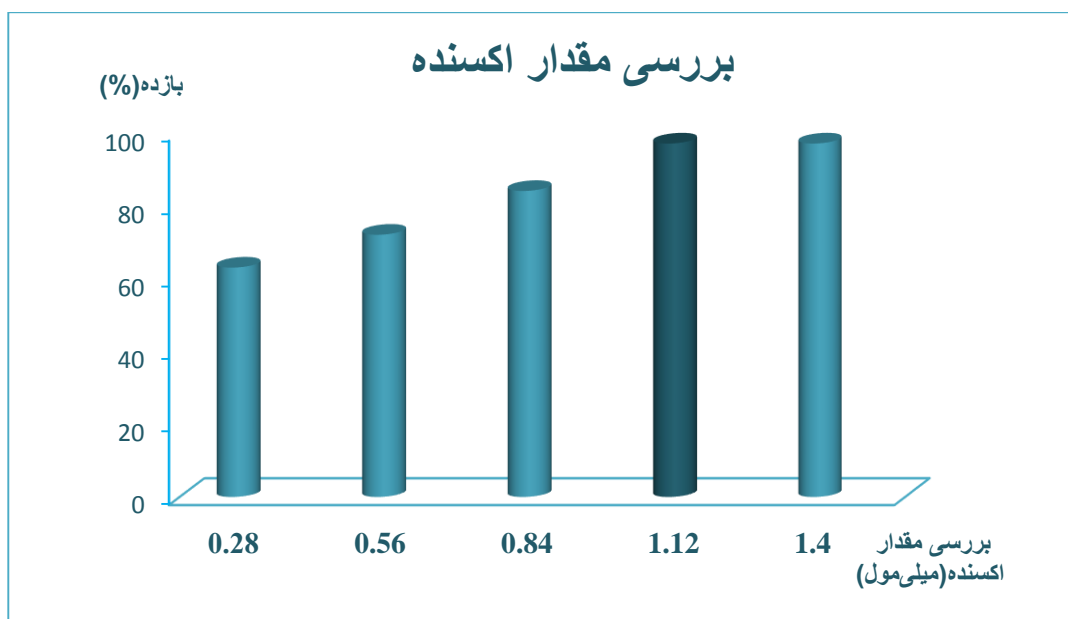
با توجه به داده‌های بدست‌آمده از این بررسی، اپوکسایش سیکلواکتن بدون کاتالیزگر پیش نمی‌رود. به این سبب که هیدروپراکسید برای حمله به پیوند دوگانه‌ی آلکن، به اندازه‌ی کافی الکترون‌دوست نیست. نقش فلز در کاتالیزگر، فعال کردن هیدروپراکسید یا آلکیل‌هیدروپراکسید به عنوان اکسنده می‌باشد [۱۳]. واکنش با مقادیر مختلف از کاتالیزگر پیش می‌رود تا با مقدار ۲۵ میلی‌گرم به بیشترین بازده می‌رسد.

۳-۲-۵ بررسی مقدار اکسنده

بررسی مقدار اکسنده به عنوان یکی از عوامل موثر در واکنش، بر پایه‌ی شیوه‌ی گزارش شده در بخش ۲-۱-۵-۵، انجام شد. نتایج این بررسی در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۲۶ نشان داده شده است.

جدول ۳-۷: بررسی مقدار اکسندهی TBHP، در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB، در زمان ۱۵ دقیقه.

مقدار اکسنده (میلی مول)	بازده (%)
۰/۲۸	۶۳
۰/۵۶	۷۲
۰/۸۴	۸۴
۱/۱۲	۹۸
۱/۴	۹۸



شکل ۳-۲۶: بررسی مقدار اکسندهی TBHP، در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB، در زمان ۱۵ دقیقه.

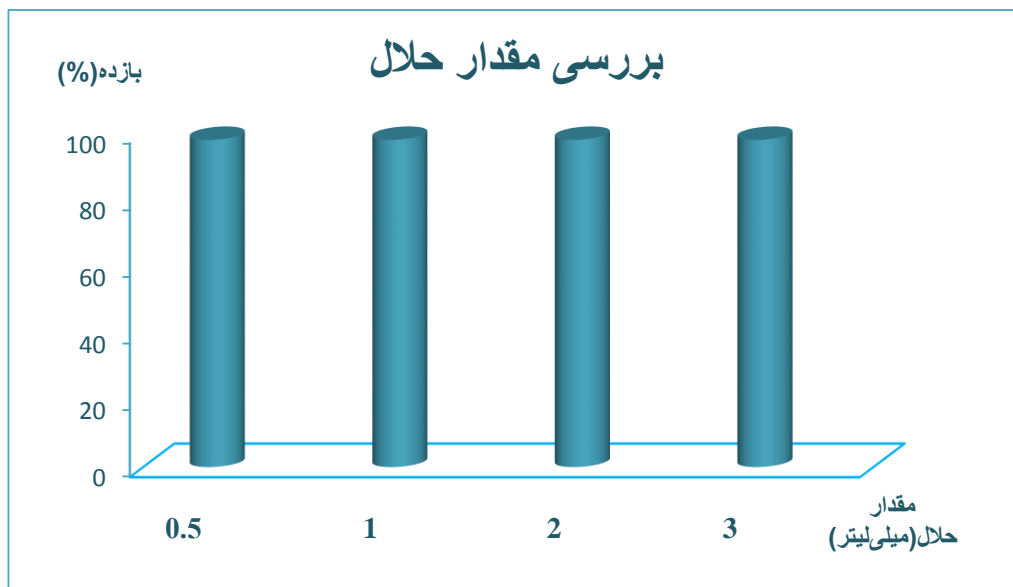
با توجه به نتایج بدست آمده واکنش با مقدار ۱/۱۲ میلی مول اکسنده به ازای ۰/۵ میلی مول آلکن با بیشترین بازده انجام می شود که با نسبت حدود ۲:۱ اکسنده به آلکن گزارش شده در بیشتر سیستم- های کاتالیزوری با TBHP هم خوانی دارد.

۶-۲-۳ بررسی اثر مقدار حلال

بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش کاتالیزوری سیکلواکتن با کاتالیزگر PMo/AFNB، بر پایه‌ی روش شرح داده شده در بخش ۲-۱-۵-۶، انجام شد. نتایج بدست آمده از این بررسی در جدول ۳-۸ و شکل ۳-۲۷ نشان داده شده است. با توجه به این نتایج، مقدار حلال بر این واکنش اثری ندارد. بنابراین با توجه به اثرات زیست محیطی منفی حلال های کلردار، مقدار ۰/۵ میلی لیتر تتراکلرید کربن به عنوان مقدار بهینه‌ی حلال انتخاب شد.

جدول ۳-۸: بررسی مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده، با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB در ۱۵ دقیقه.

بازده (%)	مقدار حلال (میلی لیتر)
۹۸	۰/۵
۹۸	۱
۹۸	۲
۹۸	۳



شکل ۳-۲۷: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده، در حضور کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB در ۱۵ دقیقه.

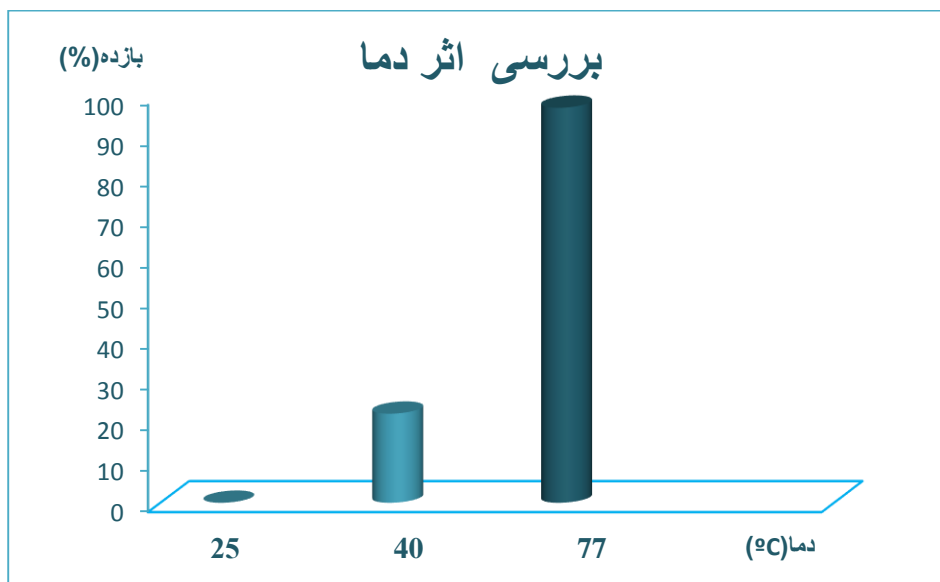
۷-۲-۳ بررسی اثر دما

یکی از فاکتورهای مهم در فرآیند اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگرهای دارای فلز واسطه، دما می باشد. در بررسی هایی که به این منظور انجام شد، محدوده دمای بهینه برای کمپلکس های وانادیم $60-90^{\circ}\text{C}$ ، ترکیبات مولیبدن $90-120^{\circ}\text{C}$ و برای ترکیبات دارای تنگستن حدود 150°C می باشد [۱۳].

در این پژوهش اثر دما بر پایه ی شیوه ی گزارش شده در بخش ۲-۱-۵-۷، در دمای محیط، دمای 40°C و دمای 77°C (نقطه جوش تتراکلرید کربن)، بررسی شد. نتایج این بررسی در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۲۸ نشان داده شده است.

جدول ۳-۹: بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB.

بازده (%)	دما (°C)
۰	۲۵
۲۲	۴۰
۹۸	۷۷



شکل ۳-۲۸: بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB.

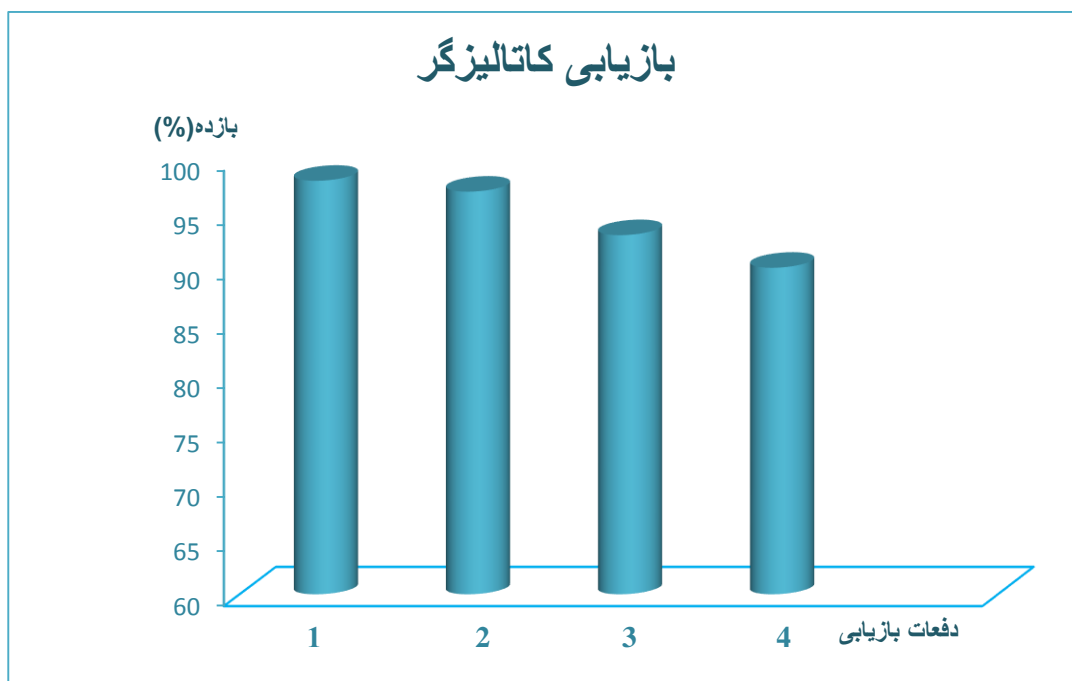
با توجه به نتایج، نقطه‌ی جوش حلال (شرایط رفلکس)، با بیشترین بازده به عنوان دمای بهینه واکنش انتخاب شد، که از گستره‌ی دمایی تعیین شده برای کمپلکس‌های مولیبدن پایین تر است.

۸-۲-۳ بازیابی کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن

بر پایه‌ی روش شرح داده شده در بخش ۲-۱-۵-۸، توانایی کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB، پس از بازیابی آن بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۲۹ نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست‌آمده از این بررسی، مشخص شد که کاتالیزگر PMo/AFNB، پس از چهار مرحله بازیابی واکنش را با بازده خوبی پیش می‌برد و این یکی از برتری‌های کاتالیزگر به شمار می‌آید که در انجام واکنش در مقیاس صنعتی دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشد.

جدول ۳-۱۰: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به عنوان اکسنده در ۰/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۱۵ دقیقه.

بازده (%)	مرتب‌بازیابی
۹۸	۱
۹۷	۲
۹۳	۳
۹۰	۴



شکل ۳-۲۹: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۱۵ دقیقه.

۹-۲-۳ بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن PMo/AFNB در



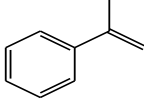
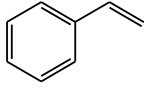

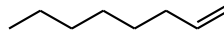
اپوکسایش آلکن‌های دیگر

بر پایه شیوهی گزارش شده در بخش ۲-۱-۵-۹، اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌های سیکلوهگزن، استایرن، α -متیل استایرن، ۱-هگزن و ۱-اکتن با کاتالیزگر PMo/AFNB مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۱۱ نشان داده شده است.

با توجه به داده‌های بدست آمده از این بررسی، واکنش برای آلکن‌های خطی با سرعت کمتری پیش می‌رود و بازده کمتری دارد. این موضوع به الکترون‌دهندگی کمتر آلکن‌های خطی نسبت داده می‌شود. به این سبب بهره‌ی واکنش برای آلکن‌های آروماتیک بیشتر از آلکن‌های خطی است [۴۱]. در میان آلکن‌های خطی اولفین‌های با زنجیره‌ی کوتاهتر به سبب اثرات فضایی کمتر واکنش‌پذیرترند.

بازده بیشتر α -هگزن نسبت به β -اکتن را می‌توان به این موضوع نسبت داد [۴۲]. از طرف دیگر، با جایگزینی هیدروژن‌های پیوند دوگانه با یک گروه الکترون‌دهنده، واکنش‌پذیری آلکن افزایش می‌یابد. گواه این موضوع، بررسی فاصله‌ی بین باند دوگانه و گروه مورد نظر است که مشخص کرد این اثرها با افزایش فاصله بین باند دوگانه و گروه الکترون‌دهنده یا کشنده، کاهش می‌یابد [۴۱]. به احتمال قوی بهره‌ی بیشتر واکنش α -متیل استایرن نسبت به استایرن، به وجود گروه متیل جایگزین شده روی پیوند دوگانه برمی‌گردد.

جدول ۳-۱۱: بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزگر PMo/AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول از سایر آلکن‌ها با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده، در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۱۵ دقیقه.

آلکن	ساختار	زمان (دقیقه)	بازده (%)
سیکلواکتن		۱۵	۹۸
سیکلوهگزن		۱۵	۹۶
α -متیل استایرن		۱۵	۹۰
استایرن		۳۰	۸۳
۱-هگزن		۳۰	۴۳
۱-اکتن		۳۰	۳۵

۱۰-۲-۳ بررسی توانایی کاتالیزوری کاتالیزگرهای SiMo/AFNB، PW/AFNB و

SiW/AFN در اپوکسایش سیکلواکتن

به این منظور، واکنش در شرایط بهینه با کاتالیزگرهای مختلف بر پایه‌ی شیوه‌ی گزارش شده در بخش ۱۰-۵-۱-۲ انجام شد. بررسی نتایج نشان داد که کاتالیزگر SiMo/AFNB بیشترین بازده را پس از گذشت ۳۰ دقیقه از شروع واکنش بدست می‌دهد. این نتیجه در بیشتر بررسی‌های مربوط به مقایسه‌ی هتروپلی‌اسیدها گزارش شده است. اگرچه اثر اتم مرکزی به اندازه‌ی اتم الحاقی اهمیت ندارد، ولی در اکثر پژوهش‌ها، توانایی کاتالیزوری بیشتری از هتروپلی‌اسیدهای بر پایه‌ی فسفر نسبت به نوع سیلیکونی آن‌ها گزارش شده است [۲، ۱۳]. این نتایج در حالی بدست آمد که دو کاتالیزگر PW/AFNB و SiW/AFNB، با این سیستم کاتالیزوری هیچ عملکرد مناسبی حتی تا زمان ۱۸۰ دقیقه از خود نشان ندادند.

با توجه به این نکته که سیستم‌های اپوکسایش کاتالیزوری با تنگستن، با اکسنده‌ی هیدروژن پراکسید رایج‌تر است، چندین سیستم کاتالیزوری دیگر با اکسنده‌ی هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزگرهای PW/AFNB و SiW/AFNB مورد بررسی قرار گرفت اما در هیچ‌یک از سیستم‌های بررسی شده توانایی کاتالیزوری چندانی مشاهده نشد. عدم توانایی کاتالیزوری هتروپلی‌اسیدهای شامل تنگستن در سیستم‌های بررسی شده با برخی پژوهش‌های پیشین هم‌خوانی دارد [۴۴].

بر پایه‌ی پژوهش‌های خولدوا، هتروپلی‌اسید $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ، در حضور اکسنده‌ی TBHP، به سبب ناپایدار بودن کمپلکس فعال هیدروپراکسید-پلی‌اکسومتال، توانایی کاتالیزوری ناچیزی دارد [۴۴].

با پژوهش‌های انجام شده توسط میزونو و همکارانش مشخص شد که در واکنش اپوکسایش بر اساس مکانیسم تشکیل کمپلکس پروکسو از هتروپلی‌آنیون، اتم‌های تنگستن توانایی کاتالیزوری چندانی ندارند. این پژوهش‌ها بر اساس طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته‌های W و V انجام شد. در این

بررسی‌ها مشخص شد که در اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ ، اتم‌های تنگستن هیچ نقشی ندارند و $\text{VO}-(\mu\text{-OH})_2\text{-VO}$ ، به عنوان هسته‌ی فعال برای اپوکسایش در حضور H_2O_2 ، ایفای نقش می‌کند. از طرف دیگر در این بررسی‌ها مشخص شد که واکنش در مخلوط حلال-ها پیش می‌رود و در حضور اکسنده TBHP، هیچ پیشرفتی نخواهد داشت [۴۵].

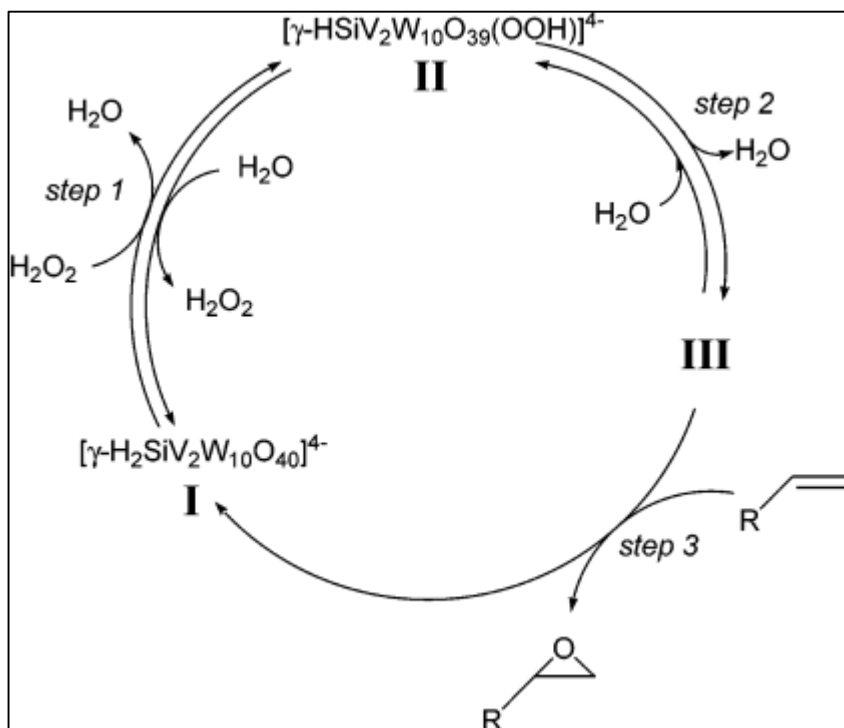
در تمامی پژوهش‌های انجام شده، هتروپولی‌اسیدهای تنگستن به صورت توده‌ای در سیستم‌های دوفازی، توانایی کاتالیزوری نسبتاً خوبی نشان می‌دهند [۲]. چون در یک سیستم دوفازی شامل یک فاز آبی و یک فاز آلی، ابتدا پروکسوپولی‌اکسومتال در فاز آبی (فاز قطبی‌تر) به راحتی تشکیل می‌شود. در مرحله‌ی بعد به کمک کاتالیزگر انتقال فاز که معمولاً یک نمک آمونیوم چهارتایی از کلرید یا برومید است، پروکسوپولی‌اکسومتال به فاز آلی منتقل می‌شود. چون واکنش آلکن با این کمپلکس در فاز آبی پیش نخواهد رفت. در فاز آلی واکنش به راحتی پیش رفته و محصول جدا می‌شود. کاتالیزگر با واکنش دوباره با H_2O_2 ، در فاز قطبی‌تر به پروکسوپولی‌اکسومتال تبدیل شده و واکنش ادامه می‌یابد [۴۵، ۴۶]. اما تمامی واکنش‌های بررسی شده با هتروپولی‌اسیدهای دارای فلز تنگستن، در این پژوهش در سیستم‌های تک فازی استونیتریل انجام شد.

۳-۲-۱۱ مکانیسم احتمالی اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها با کاتالیزگر

PMo/AFNB در حضور اکسنده TBHP

با وجود انجام پژوهش‌های زیادی پیرامون مکانیسم انتقال کاتالیزوری اتم اکسیژن از اکسنده به آلکن، این موضوع بحث و بررسی‌های زیادی را می‌طلبد. در طی سال‌های گذشته، بسیاری از این پژوهش‌ها توسط میزونو و همکارانش انجام شده است. در این پژوهش‌ها یکی از ایزومرهای نوع γ کگین، به عنوان کاتالیزگر انتخاب شد و مکانیسم اپوکسایش کاتالیزوری با هتروپولی‌اسیدها بر اساس آن مورد بررسی قرار گرفت.

میزونو بر اساس بررسی‌های انجام شده با هتروپلی‌آنیون (I) $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$ ، یک مکانیسم سه مرحله‌ای پیشنهاد کرد (شکل ۳-۳۰). در مرحله‌ی اول، ترکیب بیس μ -پراکسو (I)، به صورت برگشت پذیر با هیدروژن پراکسید واکنش می‌دهد و گونه‌ی μ -هیدروکسو- μ -هیدروپروکسو، تشکیل می‌شود. این ترکیب، (II) $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OOH})]^{4-}$ ، با از دست دادن یک مولکول آب به گونه‌ی دارای اکسیژن فعال شده (III)، تبدیل می‌شود. ساختار دقیق این ترکیب شناخته نشده است اما برپایه‌ی فرضیات میزونو، این ترکیب دارای یک هسته‌ی فعال به صورت $\text{VO}-(\mu\text{-OH})_2\text{VO}$ ، می‌باشد. پس از واکنش این هسته‌ی فعال با آلکن، اپوکسید بدست می‌آید و هتروپلی‌آنیون (I)، بازیابی می‌شود.

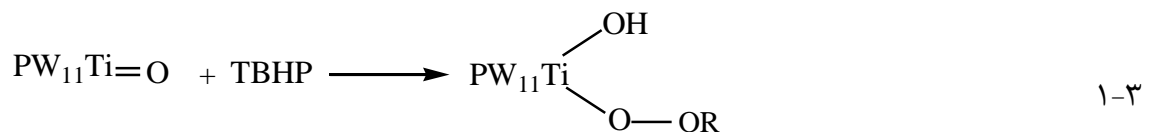


شکل ۳-۳۰: مکانیسم اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگر $[\gamma\text{-H}_2\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{4-}$. [۴۵]

در بررسی‌های دیگری از این دست، که توسط خولدوا^۱ و همکارانش انجام شد، گروهی از

^۱ Kholdeva

پلی اکسومتال‌ها با ساختار کگین مورد بررسی قرار گرفتند. این هتروپلی‌اسیدها با جایگزین کردن یکی از اتم‌های فلز موجود در ساختار هتروپلی‌اسید ۱:۱۲، با یک فلز واسطه به صورت $[PW_{11}MO_{40}]^{n-}$ تهیه شدند. هتروپلی‌اسیدهای تهیه شده، به عنوان کاتالیزگر واکنش اپوکسایش ترانس‌استیلبن مورد بررسی قرار گرفتند. سپس با بکارگیری طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته و UV-Vis، مکانیسم تشکیل کمپلکس هیدروپروکسید-پلی اکسومتال در حضور TBHP، و انجام فرآیند اپوکسایش کاتالیزوری با آن مورد بررسی قرار گرفت. در این پژوهش‌ها، تغییرات طیفی ایجاد شده، به تشکیل کمپلکس حاصل از کوئوردیناسیون TBHP به هتروپلی‌اسید، نسبت داده شد. تشکیل کمپلکس فعال هیدروپروکسید-پلی اکسومتال طبق واکنش زیر پیش‌بینی شد:

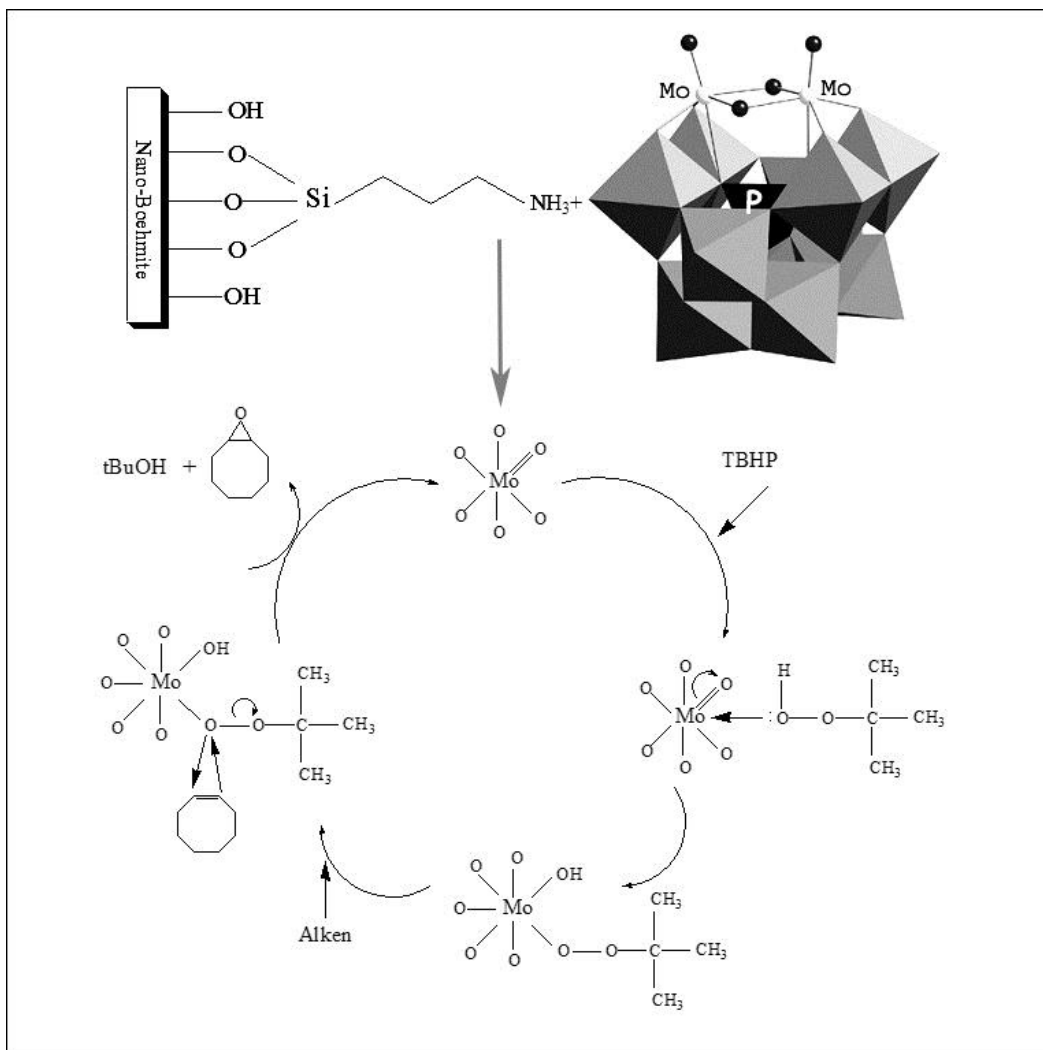


برپایه‌ی نتیجه‌گیری‌های خولدوا، توانایی اسیدلوییسی فلز تیتانیوم در ساختار هتروپلی‌اسید، نسبت به کمپلکس‌های رایج آن بیشتر است. از این‌رو کوئوردینه شدن TBHP به فلز Ti، به آسانی انجام شده و ویژگی الکترون دوستی آن افزایش می‌یابد. در این مرحله طی یک واکنش حمله‌ی الکترون دوستی، کمپلکس فعال، از اکسیژن نزدیک‌تر به فلز، به پیوند دوگانه‌ی آلکن نزدیک شده و اپوکسید حاصل می‌شود. سپس الکل به عنوان محصول جانبی جدا خواهد شد [۴۴].

در این پژوهش، با توجه به بررسی‌های انجام‌شده در زمینه‌ی عوامل موثر بر پیشرفت واکنش، مکانیسم احتمالی اپوکسایش به ترتیب زیر پیش خواهد رفت:

ابتدا از واکنش هتروپلی‌اسیدهای نشانده شده بر بستر با TBHP، یک کمپلکس هیدروپروکسید-پلی اکسومتال تشکیل می‌شود. در مرحله‌ی بعد، این کمپلکس با داشتن

اکسیژن‌های فعال، با حمله‌ی الکترون‌دوستی به آلکن، واکنش را در جهت تولید اپوکسید مربوطه و الکل به عنوان محصول جانبی پیش خواهد برد. مکانیسم احتمالی اپوکسایش با کاتالیزگر PMo/AFNB، در شکل ۳-۳۱ نشان داده شده است.



شکل ۳-۳۱: مکانیسم احتمالی کاتالیزگر PMo/AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده‌ی TBHP

اتم مولیبدن در این واکنش به عنوان یک اسید لوئیس عمل می‌کند و با حذف بار جزئی متمرکز شده روی پیوند O-O، تفکیک این پیوند را تسهیل می‌کند. در نتیجه اتم اکسیژن نزدیکتر به مرکز فلزی برای حمله به پیوند دوگانه‌ی اولفین فعال می‌شود. بنابراین اکسیداسیون الکترون دوستی به وسیله‌ی

اکسیژن دارای بار جزئی مثبت انجام می‌شود. اکسیژن دورتر یک لیگاند ترک کننده‌ی مناسب به شکل OR را تشکیل می‌دهد.

نتایج بدست آمده در بررسی توانایی کاتالیزوری و اثر پارامترهای مختلف با مکانیسم پیشنهادی کاملاً سازگار است و از طرفی گواهی برای پذیرفتن این مکانیسم می‌باشد.

با توجه به نتایج بررسی اثر حلال، مشخص شد که واکنش در حضور حلال‌های کوئوردینه شونده و حلال‌های غیر قطبی پیش نمی‌رود. حلال‌های کوئوردینه شونده با اشغال یکی از سایت‌های کوئوردیناسیونی فلز با اکسنده رقابت می‌کنند و مانع تشکیل کمپلکس هیدروپروکسید-پلی‌اکسومتال خواهند شد. از طرفی حلال‌های غیر قطبی همچون تولوئن، نیز محیط مناسب جهت تشکیل این کمپلکس را ایجاد نخواهند کرد. بنابراین حلال‌های دارای قطبیت مناسب و غیر کوئوردینه برای واکنش انتخاب شدند. این اثر گواهی بر تایید پیشرفت واکنش از مسیر تشکیل کمپلکس هیدروپروکسید-پلی‌اکسومتال می‌باشد.

عدم انجام واکنش بدون حضور اکسنده یا کاتالیزگر، با مشخص کردن نقش کمپلکس دارای اکسیژن فعال گواه دیگری بر مکانیسم احتمالی می‌باشد.

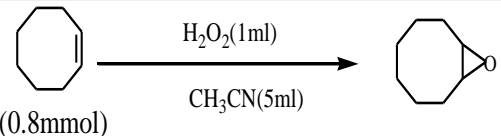
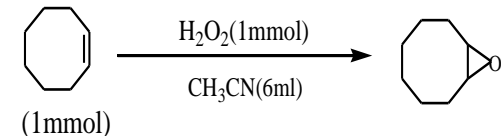
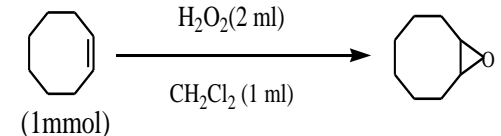
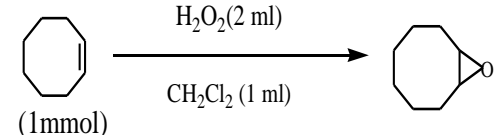
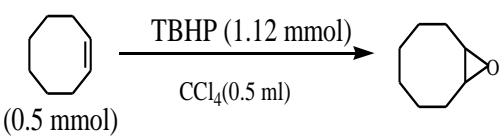
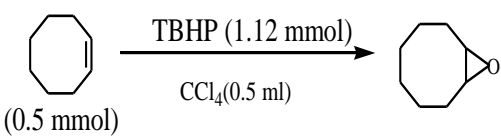
از طرفی با توجه به داده‌های بررسی آلکن‌های مختلف، هر چه دانسیته‌ی الکترون روی پیوند دوگانه بیش‌تر باشد، بهره‌ی واکنش بیشتر خواهد بود. این موضوع نیز تایید کننده‌ی حمله الکترون دوستی کمپلکس فعال به آلکن می‌باشد. بنابراین تمام نتایج بدست آمده با مکانیسم پیشنهادی مطابقت دارد.

۱۲-۲-۳ مقایسه‌ی توانایی کاتالیزگرهای ناهمگن PMo/AFNB و SiMo/AFNB

با دیگر کاتالیزگرهای بر پایه‌ی پلی‌اکسومتال‌ها

با مقایسه‌ی شرایط اپوکسایش انجام گرفته با کاتالیزگرهای تهیه شده در این پژوهش، با سیستم‌های اپوکسایش پژوهش‌های پیشین بر پایه‌ی پلی‌اکسومتال‌ها، نتایج جالبی بدست آمد که نشان دهنده‌ی برتری این کاتالیزگرها می‌باشد. نتایج این بررسی در جدول ۱۲-۳ نشان داده شده است. مهم‌ترین ویژگی سیستم‌های کاتالیزوری با کاتالیزگرهای تهیه شده در این پژوهش کوتاه بودن زمان واکنش در مقایسه با سیستم‌های مشابه می‌باشد.

جدول ۱۲-۳: مقایسه‌ی کاتالیزگرهای PMo/AFNB و SiMo/AFNB با کاتالیزگرهای مشابه

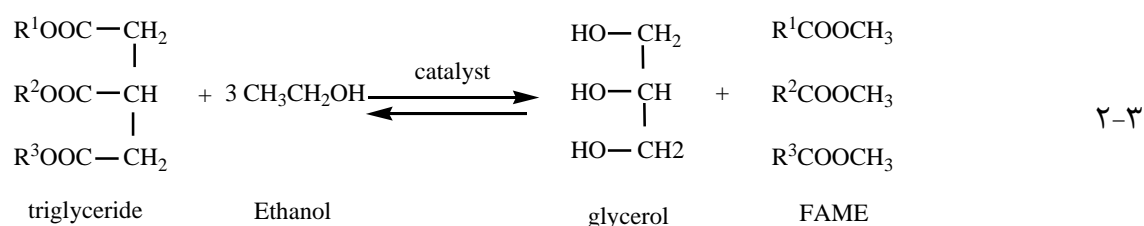
Catalyst	Reaction Condition	Time	yeild (%)	TOF (h ⁻¹)	Ref
Na ₅ [PV ₂ Mo ₁₀ O ₄₀].14H ₂ O/TiO ₂ (2.86 μmol)	 (0.8mmol)	12 h	85	19.8	16
[TBA] ₄ [SiW ₁₀ O ₃₄ (H ₂ O) ₂] (8 μmol)	 (1mmol)	24 h	93	4.84	15
SBA/HMPAMo ^a 25 mg (1.88 μmol)	 (1mmol)	12 h	71	31.47	49
SBA/HPMAW ^b 25 mg (1.88 μmol)	 (1mmol)	12 h	59	26.15	49
PMo/AFNB 25 mg (7.75 μmol)	 (0.5 mmol)	15 min	98	280	-
SiMo/AFNB 25 mg (7.75 μmol)	 (0.5 mmol)	30 min	98	140	-

a: hexamethylphosphoramide/H₃PMo₁₂O₄₀; b: hexamethylphosphoramide/H₃PW₁₂O₄₀

۳-۳ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای HPA/AFNB تهیه

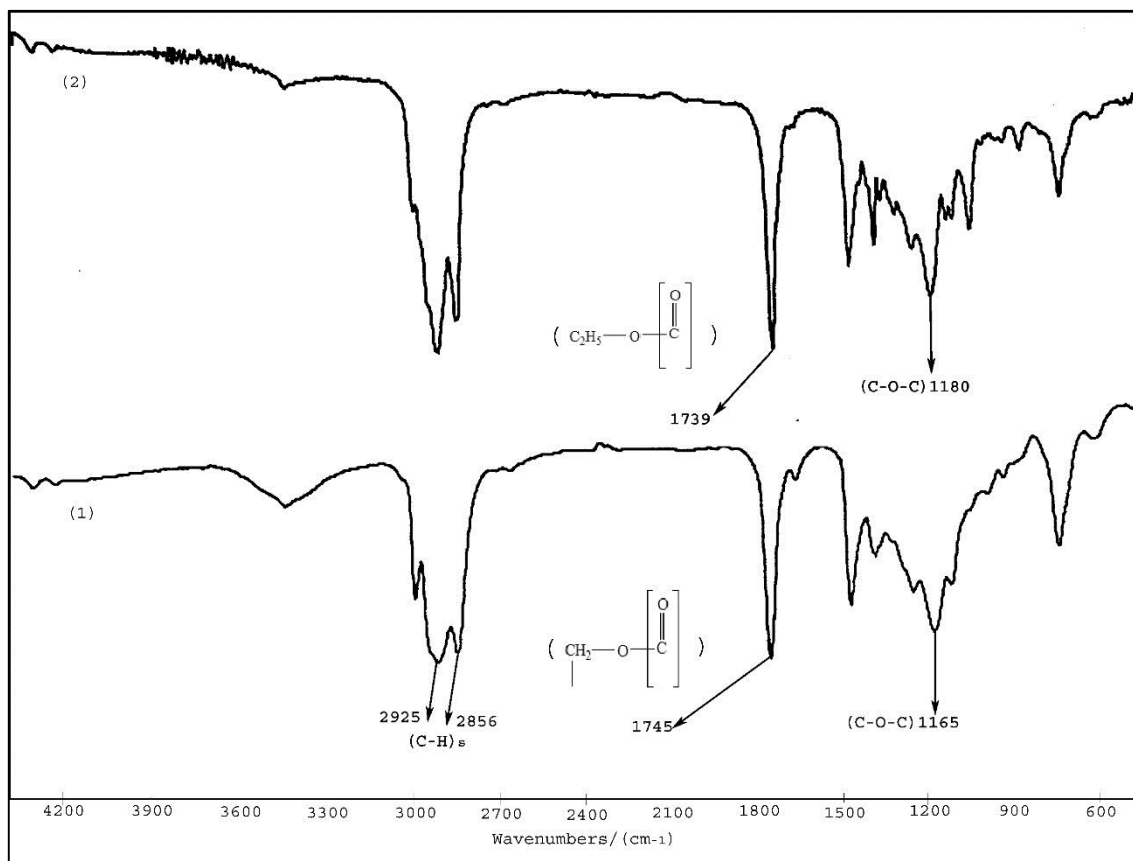
شده در واکنش ترانس استریفیکاسیون (تولید بیودیزل)

واکنش ترانس استریفیکاسیون کاتالیزوری با کاتالیزگرهای HPA/AFNB، برپایه‌ی روش گزارش شده در بخش ۲-۱-۶ انجام شد (واکنش ۲-۳). هرکدام از فازهای آبی و روغنی حاصل از استخراج جداگانه تقطیر شد و محصول برای بررسی و شناسایی بیشتر جمع‌آوری گردید.



۱-۳-۳ شناسایی محصولات واکنش ترانس استریفیکاسیون

محصول اصلی واکنش پس از تقطیر فاز روغنی ابتدا با طیف سنجی ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفت. طیف FT-IR محصول بیودیزل به همراه طیف FT-IR روغن اولیه در شکل ۳-۳۲ نشان داده شده است. که با داده‌های موجود در منابع [۳۸] هم‌خوانی دارد.



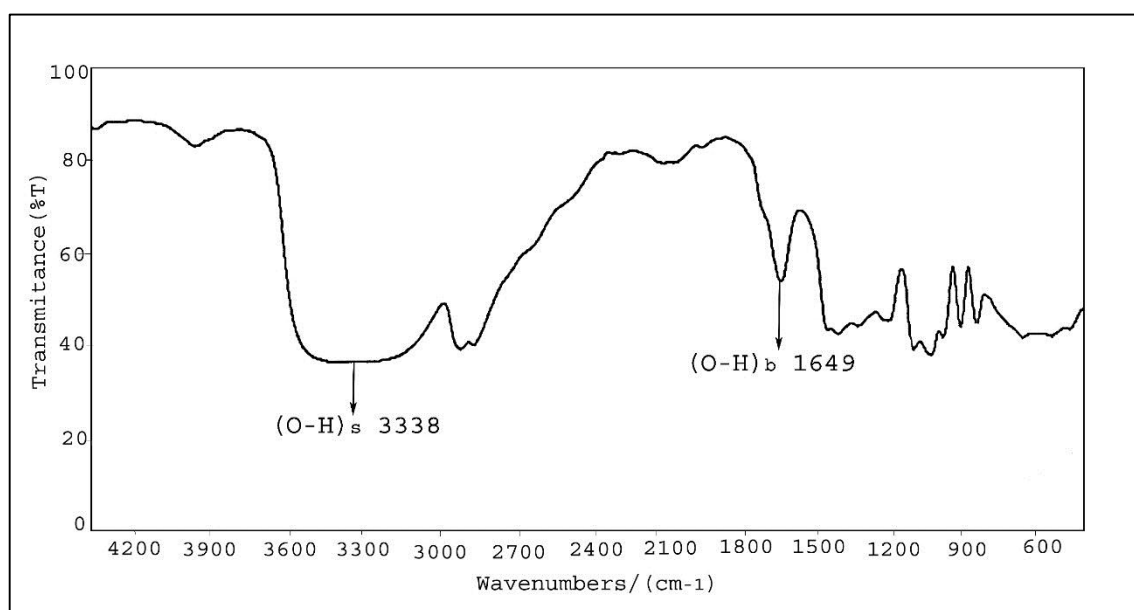
شکل ۳-۳۲: طیف FT-IR (۱) روغن (۲) بیودیزل.

مقایسه‌ی طیف ارتعاشی ماده‌ی اولیه با طیف ارتعاشی محصول، گواه دیگری بر جابجایی گروه استری است. نوار مربوط به کربونیل روغن در 1745 cm^{-1} ، ظاهر شده است و با جابجایی گروه گلیسرول با اتانول، این نوار به اندازه‌ی 6 cm^{-1} ، جابجا می‌شود. همچنین نوار مربوط به ارتعاش پیوند C-O-C استر از 1165 cm^{-1} در ماده اولیه به 1180 cm^{-1} در محصول جابجا شده و تایید دیگری بر تعویض گروه استری با الکل می‌باشد.

در طیف مربوط به بیودیزل دو نوار قوی مشاهده شده در 2925 cm^{-1} و 2854 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش کششی نا متقارن و متقارن پیوند C-H گروه CH_2 موجود در ساختار مربوط می‌شوند. نوار مشاهده شده در 1739 cm^{-1} ، به ارتعاش کششی گروه کربونیل اتیل استر نسبت داده می‌شود. نواری

که در 1180 cm^{-1} ، ظاهر شده است، مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند C-O-C، می‌باشد. ارتعاش کششی نامتقارن این پیوند در 1036 cm^{-1} مشاهده می‌شود. ارتعاش خمشی پیوند C-H مربوط به گروه متیل نیز در 1360 cm^{-1} ظاهر شده است.

محصول تقطیر فاز آبی نیز با طیف سنجی ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفت. طیف FT-IR مربوط به محصول جانبی در شکل ۳-۳۳ نشان داده شده است. نوارهای مشاهده شده و ظاهر کلی طیف با داده‌های موجود در مراجع برای گلیسرول (شکل ۲ پیوست) هم‌خوانی دارد. نوارهای مربوط به ارتعاش پیوند O-H در ناحیه $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ ، گواه خوبی بر تشکیل گلیسرول به عنوان محصول جانبی و پیشرفت واکنش می‌باشند.



شکل ۳-۳۳: طیف FT-IR محصول جانبی ترانس استریفیکاسیون (گلیسرول).

۲-۳-۳ بررسی ویژگی‌های فیزیکی و سوختی نمونه‌ی بیودیزل تهیه شده

با کاتالیزگرهای HPA/AFNB

به منظور مقایسه‌ی بیودیزل تولیدشده با نمونه‌های استاندارد، برخی از ویژگی‌های فیزیکی و سوختی نمونه همچون دانسیته، گرانروی سینماتیک و نقطه‌ی اشتعال مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده به همراه داده‌های گزارش شده برای نمونه‌های استاندارد [۳۸] در جدول ۱۲-۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد نمونه‌ی تولید شده در پژوهش حاضر با استانداردهای جهانی کاملاً هم‌خوانی دارد.

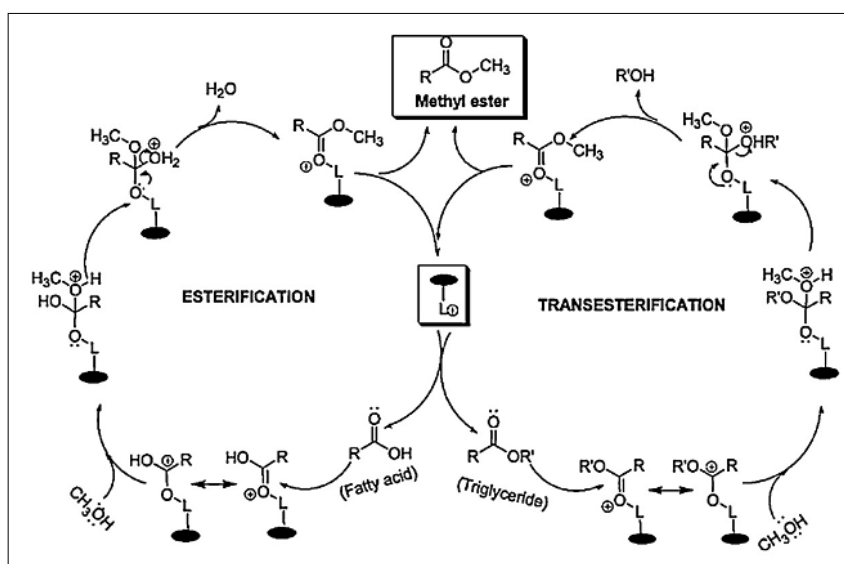
جدول ۱۲-۳: برخی از ویژگی‌های فیزیکی و سوختی بیودیزل تولید شده از ترانس استریفیکاسیون کاتالیزوری با کاتالیزگرهای HPA/AFNB و مقایسه با استانداردهای جهانی.

CHINA GB/T 20828-2007	EUROPE.EN 1404	USA ASTM 6551	نمونه‌ی بیودیزل سنتز شده	ویژگی‌های بررسی شده
۰/۸۲-۰/۹	۰/۸۶-۰/۹۰۱	۰/۸۲-۰/۹	۰/۸۵۸۲	دانسیته (۲۰ °C) (gr/cm ³)
۱/۶-۹	۲/۵۲-۷/۵	۱/۶-۹	۴/۱۷۳۵	گرانروی سینماتیک (۲۰ °C) (mpa/s)
۱۳۰≤	۱۲۰≤	۱۳۰≤	۱۷۰	نقطه‌ی اشتعال (min)

۳-۳-۳ مکانیسم پیشنهادی واکنش ترانس استریفیکاسیون کاتالیزوری با

کاتالیزگرهای HPA/AFNB

واکنش های ترانس استریفیکاسیون و استریفیکاسیون کاتالیزوری با کاتالیزگرهای اسیدی، در دو گروه شامل کاتالیزگرهای اسیدی برونشند و کاتالیزگرهای اسیدی لوییسیس، طبقه بندی می شوند. که در بسیاری از موارد هر دو نوع آن ها در واکنش کاتالیزوری ایفای نقش می کنند. تشخیص اهمیت نسبی هر کدام از این سایت های فعال در مکانیسم واکنش کار دشواری است. بر اساس پژوهش های انجام شده توسط لیو^۱، مشخص شد که بیشتر واکنش های ترانس استریفیکاسیون کاتالیزوری با کاتالیزگرهای اسیدی برونشند یا لوییسیس، از مسیر حمله ی هسته دوستی الکل به کربن گروه کربونیل پیش می رود. نقش پروتون در اسیدهای برونشند یا اتمهای دارای خاصیت اسید لوییسیس، افزایش بار جزئی مثبت روی اتم کربن گروه کربونیل است. در این گونه واکنش ها، کاتالیزگرهای اسیدی واکنش ترانس استریفیکاسیون تری گلیسیرید و استریفیکاسیون اسیدهای چرب آزاد را به طور هم زمان پیش می برند [۴۸]. این مکانیسم در شکل ۳-۳۴ نشان داده شده است.

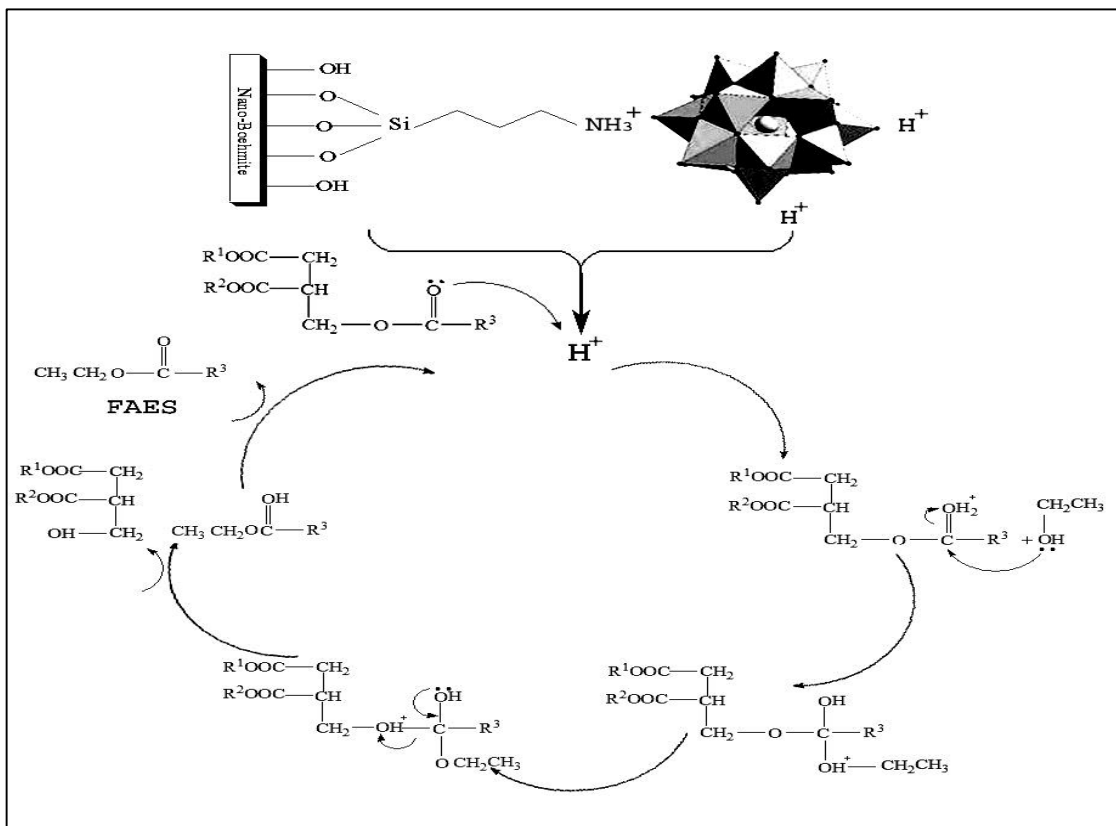


شکل ۳-۳۴: مکانیسم ترانس استریفیکاسیون و استریفیکاسیون کاتالیزوری با کاتالیزگرهای اسیدی [۴۹].

^۱ Liu

تفاوت اساسی واکنش کاتالیزوری با اسید لوییس و اسید برونشتد در مرحله ی تعیین کننده ی سرعت آشکار می گردد. در مورد اسیدهای لوییس، مرحله تعیین کننده ی سرعت به قدرت اسیدی کاتالیزگر وابسته است. در صورتی که قدرت اسیدی اسید لوییس بالا باشد، محصول تشکیل شده از سطح کاتالیزگر واجذب نشده و با غیر فعال سازی کاتالیزگر واکنش متوقف می شود [۴۸].

اکنون با توجه به قدرت اسید لویسی فلزات موجود در ساختار هتروپلی اسید با آرایش الکترونی d^0 در لایه ی ظرفیت، احتمال پیشرفت واکنش با ویژگی اسید لویسی فلزهای موجود در ساختار هتروپلی اسید رد می شود و تنها مکانیسم محتمل برای واکنش ترانس-استریفیکاسیون انجام شده با کاتالیزگرهای HPA/AFNB، از طریق عملکرد H^+ موجود در سطح هتروپلی اسید با تشکیل یک گونه ی الکترون دوست پذیرفته می شود. مکانیسم پیشنهادی در شکل ۳-۳۵ نشان داده شده است.



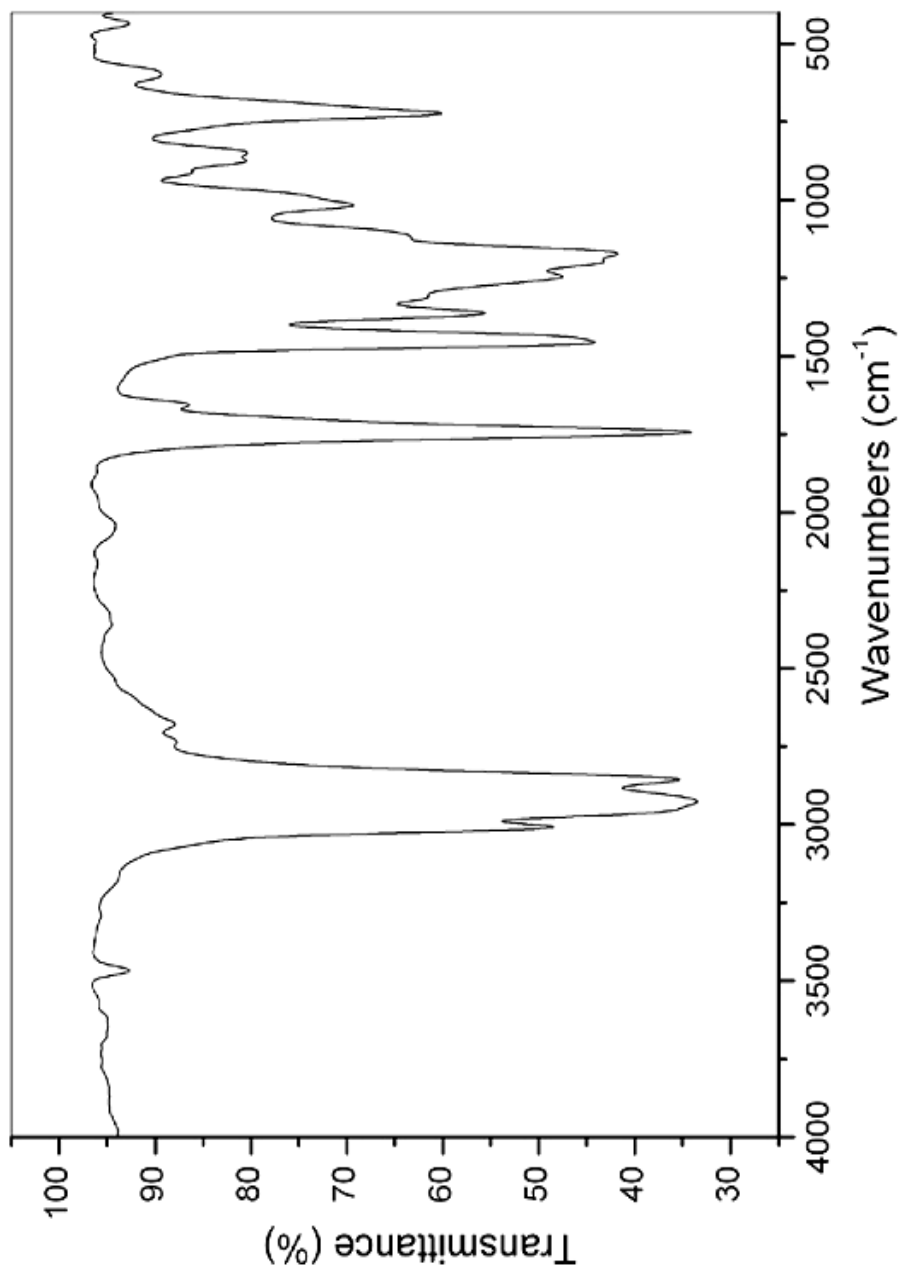
شکل ۳-۳۵: مکانیسم احتمالی واکنش ترانس استریفیکاسیون تری گلیسرید با کاتالیزگرهای ناهمگن HPA/AFNB.

۳-۴ آینده نگری

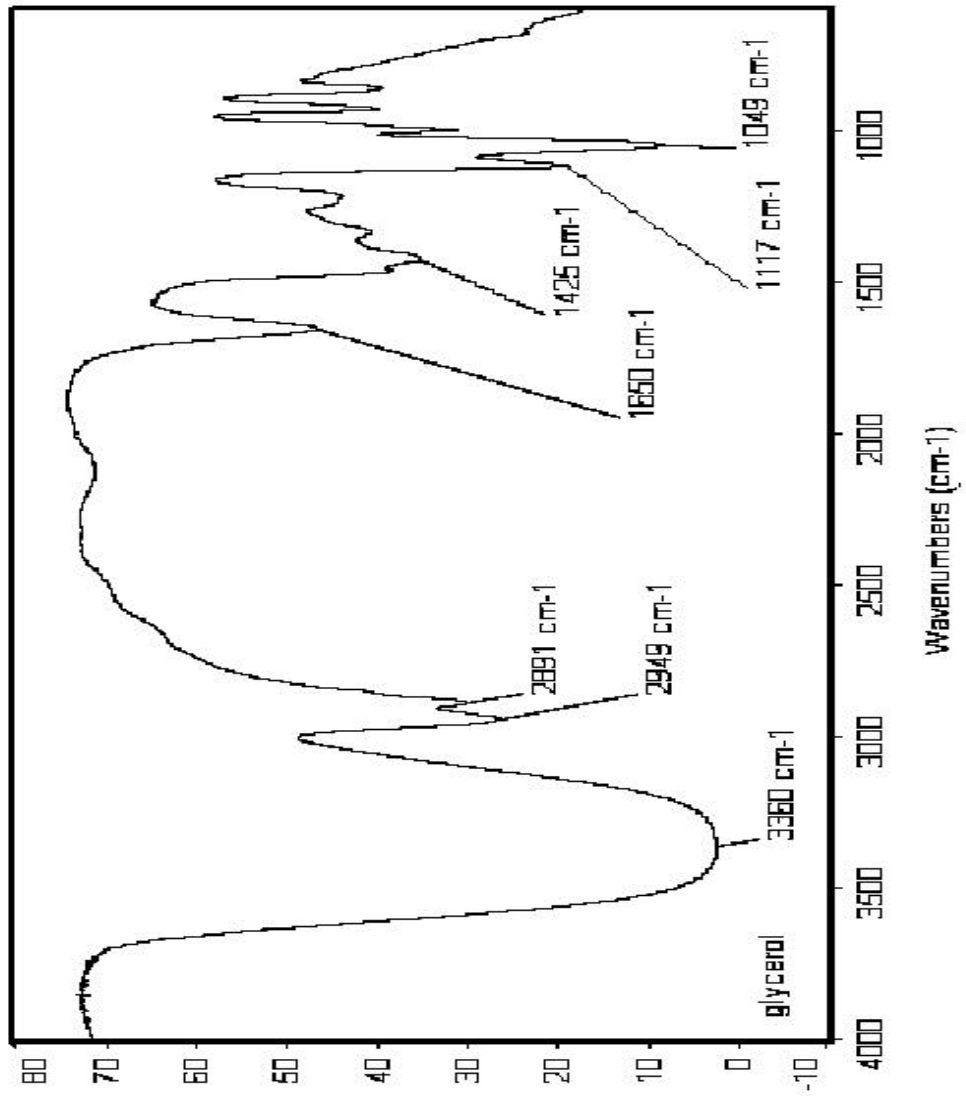
اپوکسیدها ترکیبات مهمی هستند که در صنایع گوناگون، در بسیاری از واکنش‌ها به عنوان پیش‌ماده بکارگرفته می‌شوند. بنابراین بکارگیری کاتالیزگرهای تهیه شده در این پژوهش برای تولید سایر اپوکسیدها همچون اپوکسید ترانس‌استیلین که به سبب دارا بودن ویژگی‌های شبه استروژنی در صنعت داروسازی کاربرد دارد، می‌تواند ایده‌ی مناسبی برای پژوهش در این زمینه باشد. همچنین بکارگیری پلی‌اکسومتال‌های دیگر با ساختارهایی همچون ولز-داوسن در تهیه‌ی کاتالیزگرهای ناهمگن با بستر نانوبوهمیت یکی دیگر از ایده‌های پیشنهادی می‌باشد که امکان مقایسه‌ی توانایی کاتالیزوری این ساختارها را با هتروپلی‌اسیدهای کگین بکاررفته در این پژوهش فراهم می‌کند. در زمینه‌ی توانایی کاتالیزگرهای تهیه شده در واکنش ترانس‌استریفیکاسیون (تولید بیودیزل)، بهینه کردن شرایط موثر بر واکنش، ایده‌ی مناسبی برای بررسی کامل‌تر این کاتالیزگر و بکارگیری آن در مقیاس صنعتی می‌باشد.

پیوست

شکل ۱: طیف FT-IR بیودیزل [۳۸]



شکل ۲: طیف FT-IR گلیسرول



محاسبات:

درصد نیتروژن بدست آمده CHN = ۰/۴۶٪

$$\frac{? \text{ mmol N}}{1 \text{ g AFNB}} = \frac{0.46 \text{ g}}{100 \text{ g AFNB}} \text{ N} \times \frac{1 \text{ mol}}{14 \text{ g}} \text{ N} \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \text{ N} = 0.33 \text{ mmol N} / 1 \text{ g AFNB}$$

غلظت فلز Mo موجود در کاتالیزگر PMo/AFNB بدست آمده از ICP = ۷۲۲ ppm

$$\begin{aligned} \frac{? \text{ mmol HPA}}{1 \text{ g PMo/AFNB}} &= \frac{722 \text{ mg}}{1 \text{ Lit}} \text{ Mo} \times 0.05 \text{ Lit} \times \frac{1 \text{ mmol}}{96 \text{ mg}} \text{ Mo} \times \frac{1 \text{ mmol HPA}}{12 \text{ mmol Mo}} \\ &= 0.3136 \text{ mmol H}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}] / 1 \text{ g PMo/AFNB} \end{aligned}$$

غلظت فلز Mo موجود در کاتالیزگر PMo/AFNB بدست آمده از ICP = ۷۲۶ ppm

$$\begin{aligned} \frac{? \text{ mmol HPA}}{1 \text{ g SiMo/AFNB}} &= \frac{726 \text{ mg}}{1 \text{ Lit}} \text{ Mo} \times 0.05 \text{ Lit} \times \frac{1 \text{ mmol}}{96 \text{ mg}} \text{ Mo} \times \frac{1 \text{ mmol HPA}}{12 \text{ mmol Mo}} \\ &= 0.3155 \text{ mmol H}_4[\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}] / 1 \text{ g SiMo/AFNB} \end{aligned}$$

غلظت فلز W موجود در کاتالیزگر PW/AFNB بدست آمده از ICP = ۱۴۱۱ ppm

$$\begin{aligned} \frac{? \text{ mmol HPA}}{1 \text{ g PW/AFNB}} &= \frac{1411 \text{ mg}}{1 \text{ Lit}} \text{ W} \times 0.05 \text{ Lit} \times \frac{1 \text{ mmol}}{183.85 \text{ mg}} \text{ W} \times \frac{1 \text{ mmol HPA}}{12 \text{ mmol W}} \\ &= 0.3200 \text{ mmol H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] / 1 \text{ g PW/AFNB} \end{aligned}$$

غلظت فلز W موجود در کاتالیزگر SiW/AFNB بدست آمده از ICP = ۱۱۷۰ ppm

$$\begin{aligned} \frac{? \text{ mmol HPA}}{1 \text{ g SiW/AFNB}} &= \frac{1170 \text{ mg}}{1 \text{ Lit}} \text{ W} \times 0.05 \text{ Lit} \times \frac{1 \text{ mmol}}{183.85 \text{ mg}} \text{ W} \times \frac{1 \text{ mmol HPA}}{12 \text{ mmol W}} \\ &= 0.2650 \text{ mmol H}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}] / 1 \text{ g SiW/AFNB} \end{aligned}$$

- [1] A. Bielanski, A. Lubanska, A. M. Ilnicka, J. Pozniczek, *Coord. Chem. Rev.*, 2005, **249**, 2222-2231.
- [2] I. V. Kozhevnicov, "Catalysts for Fine Chemical Synthesis", *John Wiley and Sons*, University of Liverpool, UK, 2002.
- [3] A. Tarlani, "Preparation and Investigation of Tungsten Heteropolyacids Supported on Metallic and Nonmetallic Oxids and Catalytic Activity of Some of Them in Homogeneous and Heterogeneous Phase", Ph.D. Thesis, Tehran University, Tehran, 2005.
- [4] D. L. Long, R. Tsunashima and L. Cronin, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2010, **49**, 1736-1758.
- [5] M. T. Pope and A. Muller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1991, **30**, 34-48.
- [6] M. Khosravi, "Preparation and Characterization of Catalytic Beds Supported with Heteropolyacid and Their Application in Catalytic Reactions", M.S. Thesis, Shahrood University of Technology, Shahrood, 2011.
- [7] M. T. Pope and A. Muller, "Polyoxometalate Chemistry from Topology via a Self-Assembly to Applications", *Kluwer Academic Publishers*, Georgetown University, Washington, U.S.A, 2002.
- [8] I.V. Khozhevnikov, *Chem. Rev.*, 1998, **98**, 171-198.
- [9] A. Zurowski, "Cesium and Rubidium Salts of Keggin-type Heteropolyacids as Stable Meso-Microporous Matrix for anod Catalyst for H₂/O₂ Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Direct Ethanol Fuel Cell", Ph.D. Thesis, Camerino University, Italy, 2008.
- [10] P. Putaj and F. Lefebvre, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, **255**, 1624-1685.
- [11] X. Lopez, J. M. Maestre, C. Bo and J. M. Poblet, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 9571-9576.
- [12] K. C. Dey and Sharma, *Chem Technol.*, 2010, **2**, 368-375.

- [13] S. T. Oyama, "Mechanism in homogeneous and heterogeneo Epoxidation Catalysis", *Elsevier*, 2008.
- [14] N. Mizuno, K. Yamaguchi and K. Kamata, *Coord. Chem. Rev*, 2005, **249**, 1944-1956.
- [15] Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi and N. Mizuno, *Angew. Chem. Int. Ed*, 2005, **44**, 5136–5141.
- [16] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor, E. Shams, H. Salavati, *Catal. Commun*, 2008, **9**, 1001–1009.
- [17] A. N. Kharat, M. M. Amini and M. Abedini, *React. Kinet. Catal. Lett*, 2005, **84**, 37-43.
- [18] R. Tayebee, *Asian J. Chem*, 2008, **20**, 8-14.
- [19] M. N. Timofeeva, Z. P. Pai, A. G. Tolstikov, K. P. Brylyalov, A. B. Shangina and V. A. Utkin, *Russ. Chem. Bull*, 2003, **152**, 480-488.
- [20] K. Wilson and A. F. Lee, *Catal. Sci. Technol*, 2012, **2**, 884-897.
- [21] A. Sivasamy, K. Yoocheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev and S. Miortus, *Chem. Sus. Chem*, 2009, **2**, 278-300.
- [22] A. K. Endalew, and Y. Kiros, R. Zanzi, *Biomass. Bioenerg*, 2011, **35**, 3787-3809.
- [23] D. Y. Leung, X.Wu, and M.K.H.Leung, *Appl. Energ*, 2010, **87**, 1083-1095.
- [24] A. M. Soha, and J. Sello, *Org. Biomol. Chem*, 2010, **8**, 4753-4756.
- [25] M. K. Lam, K. T. Lee, A. R. Mohamed, *Bio. Technol. Adv*, 2010, **28**, 500-518.
- [26] F. Chai, F. Cao, F.Zhai, Y. Chen, X. Wang, and Z. Su, *Adv. Synth. Catal*, 2007, **349**, 1057-1065.
- [27] A. Anitha, *Int. J. Bio. Eng. Sci. Technol*, 2011, **2**, 85-90.
- [28] G. Sunita, B. M. Derassy, A.Vinu, D. P. Sawant, V. V. Balasubramanian, and S. B. Halligudi, *Catal. Commun*, 2008, **9**, 696-702.

- [29] W. Qi, H. Li, and L. Wu, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 8257–8263.
- [30] A. Tarlani, M. Abedini, A. Nemati, M. Khabaz, M. M. Amini, *J. Colloid. Interface. Sci.* 2006, **303**, 32–38
- [۳۱] س. م. رضوی، "کانی‌شناسی غیر سیلیکات‌ها"، انتشارات دانشگاه تربیت معلم، تهران، ۱۳۸۷.
- [32] M. Mirzaee, Ph.D. Thesis, "Preparation, Stabilization and Characterization of Some Metal Alkoxides and Investigations of Their Hydrolysis by Hydrothermal Assisted Sol-gel Processing", Shahid Beheshti University, Tehran, 2007.
- [33] A. Amoli, "Preparation and Characterization of Schiff Base Molybdenum and Vanadium Complexes Supported on Nano-Boehmite and Investigation of Their Catalytic Application", M.S.Thesis, Shahrood University of Technology, Shahrood, 2012.
- [34] M. Mirzaee, M. M. Amini, M. Sadeghi, F. Y. Mousavi, M. Sharbatdaran, *Ceram. Silikaty*, 2005, **49**, 40-47.
- [35] M. M. Amini, and M. Mirzaee, *Sol-Gel. Sci. Technol*, 2005, **36**, 19–23.
- [36] M. Mirebrahimi, "Preparation and Characterization of Hexacarbonyl Molybdenum Complexes Supported on Functionalized Nano-Boehmite and Investigation of Their Catalytic Application", M.S.Thesis, Shahrood University of Technology, Shahrood, 2012.
- [37] S. N. Shah, A. Joshi, A. Patel, V. P. Brahmkhatri, *Energ. Power. Eng*, 2013, **3**, 7-11.
- [38] F. Qiu, Y. Li, D. Yang, X. Li, and P. Sun, *Appli. Energ*, 2011, **88**, 2050–2055.
- [39] S. Farhadi, R. Zareisahamieh, M. Zaidi, *Braz. Chem. Soc*, 2011, **22**, 1323-1332.
- [40] R. A. Sheldon, J. A.V. Doorn, C. W. A. Schram, and A. J. Jong, *J. Catal*, 1973, **31**, 438-443.
- [41] J. Sobczak, and J. J. Ziolkowski, *J. Mol. Catal*, 1981, **13**, 11-42.
- [42] M. Bagherzadeh, and S. G. Esfahani, *Chem. Chem. Eng*, 2010, **17**, 131-138.

- [43] A. Rezaeifard, R.Haddad, M. Jafarpour, and M. Hakimi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 1-4.
- [44] O. A. Kholdeva, G. M. Maksimov, M. A. Fedotov, and V. A. Grigoriev, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1994, **53**, 331-337.
- [45] Y. Nakagawa, and N. Mizuno, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 1727-1736.
- [46] N. V. Mksimchuk, K. A. Kovalenko, S. S. Arzumanov, Y. A. Chesalov, V. P. Fedin, and O. A. Kholdeva, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 2920-2930.
- [47] Z. Karimi, A. R. Mahjoub, S. M. Harati, *Inorg. Chim. Acta*, 2011, **376**, 1–9.
- [48] M. D. Serio, R. Tesser, L. Pengmei, and E. Santacesaria, *Energ. Fuel*, 2008, **22**, 207–217.
- [49] Y. M. Sani, W. M. Ashri, W. Daud, and A. R. A. Aziz, *Appli. Catal*, 2014, **470**, 140-161.

Abstract

Heteropolyacids are a class of polyoxometalates which their counterions were replaced by protons. Among numerous applications of heteropoly acids, homogeneous catalysis is by far the most important. The oxidation and acidic properties of polyoxometalates are of great importance in catalysis, because these properties could be controlled at atomic or molecular levels. Moreover, surface area is an important property for catalytic systems and unfortunately it is very low for heteropolyacids (1-5 m²/g). So supporting the heteropolyacids on solid beds with high surface area could improve their catalytic properties in various catalytic systems. In the present study, nanoboehmite with high surface area (326 m²/g) and high degree of surface hydroxyl groups was prepared via hydrothermal assisted sol-gel processing of aluminium 2-butoxide, as catalytic bed. Then, this inorganic bed was covalently functionalized with 3-(tri-methoxysilyl)propyl amine (AFNB). The AFNB was then supported with some of Keggin heteropolyacids (HPA/AFNB) and they were characterized by FT-IR, UV-Vis, XRD and ICP techniques. In this research, the catalytic properties of HPA/AFNB were investigated in the epoxidation of various olefins with TBHP. The catalytic procedure was optimized for different parameters. It was found that the optimized condition with over 98% yield for the epoxidation of cis-cyclooctene in the presence of PMo/AFNB was 25 mg of catalyst, 0.5 ml CCl₄ as solvent, and 1.12 mmol t-butyl-hydro-peroxide as oxidant at 77°C after 15 min. . In addition, recycling experiments revealed that the nano-catalyst can be repeatedly applied for nearly complete epoxidation of alkenes for at least five successive cycles. SiMo/AFNB catalysts have shown lower catalytic activity and it was achieved 98% yield after 30 min. HPA/AFNB catalyst was also used for transesterification of Sunflower oil and EtOH. Some characteristic properties of the product were analyzed and compared to standard samples.

Keyword: Heteropolyacid, Nano-Boehmite, Epoxidation, Transesterification.



Shahrood University of Technology
Faculty of Chemistry

Preparation and Characterization of Heteropoly_Acids Supported
on Functionalized Nano_Boehmit and Investigation of Their
Catalytic Application.

Azam Ashrafian

Supervisors:

Dr. M.Mirzaee

Dr. B.Bahramian

February 2014