





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

اصلاح برخی شبکه‌های فلزی – آلی (MIL-101) و بررسی

کاربرد آن‌ها در فرایندهای کاتالیستی

آتوسا سربلند

استاد راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

شهریور ۹۳


دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : شیمی  
گروه : شیمی معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم آتوسا سرپلند

تحت عنوان: اصلاح برخی شبکه‌های فلزی - آلی (MIL-101) و بررسی کاربرد آن‌ها در فرایندهای کاتالیزتی

در تاریخ ۹۳/۶/۲۶ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد شیمی معدنی مورد ارزیابی و با درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی : دکتر بهرام بهرامیان
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی : دکتر سید		نام و نام خانوادگی : دکتر مهدی میرزایی
	علینقی طاهری		نام و نام خانوادگی : دکتر اسماعیل سلیمانی
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

تقدیم به:

چشمه های جوشان محبت

جلوه های مهر و عطوفت الهی

لبخندهای پر مهر زندگی

پدر و مادر عزیزم

که در تمام مراحل زندگی، به من راه و رسم درست زیستن را آموختند.

## تشکر و قدردانی

نخستین سپاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دریای بیکران اندیشه، قطره‌ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه‌های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سایه سار بنده نوازی‌هایش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می‌دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاری‌گرشان نبود، هرگز این پایان نامه به انجام نمی‌رسید.

ابتدا از استاد عالی‌قدم جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که در کمال سعه صدر و حسن خلق، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند، کمال سپاس را دارم.

همچنین از زحمات و راهنمایی‌های جناب آقای دکتر مهدی میرزایی سپاس گزارم.

و در پایان از تمامی دوستان و همکلاسی‌های خوم یاد کرده، تشکر می‌کنم و برای ایشان آرزوی شادکامی و موفقیت روزافزون از درگاه خداوند خواستارم.

# تعهد نامه

اینجانب **آتوسا سربلند** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش معدنی. دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **اصلاح برخی شبکه‌های فلزی – آلی (MIL-101)** و بررسی کاربرد آن‌ها در فرایندهای کاتالیستی تحت راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان متعهد می‌شوم .

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه 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 .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

## چکیده

در این تحقیق، شبکه‌های فلزی-آلی به سبب خواص ویژه‌ای که دارند به‌عنوان یک بستر مناسب به‌کار گرفته شدند. شبکه‌ی فلزی-آلی کروم ترفتالات MIL-101 با مساحت سطح  $4100 \text{ m}^2/\text{g}$  و دارای سایت‌های غیراشباع فلزی با روش هیدروترمال تهیه شد. سپس به‌طور مجزا با لیگاندهای دی‌اتیلن‌تری‌آمین و ۲-آمینومتیل‌پیریدین عامل‌دار گردید. کمپلکس وانادیل استیل استونات به‌وسیله‌ی این آمین‌ها بر روی MIL-101 تثبیت شد. این کاتالیزورها با تکنیک‌های FT-IR، CHN، ICP، TG و SEM مورد بررسی قرار گرفتند. سپس در اپوکسایش آلکن‌های مختلف به‌کار گرفته شدند. نتایج با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید و پارامترهای موثر بر واکنش بهینه شدند. برای کاتالیزگر V-DETA-MIL-101، مقدار ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر، ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای  $80^\circ\text{C}$  به‌عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. واکنش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در این شرایط پس از گذشت ۱۵ دقیقه با بیشترین بازده انجام شد. این در حالی است که در شرایط مشابه ۲۰ میلی‌گرم از کاتالیزگر V-AMP-MIL-101 بالاترین بازده را در زمان طولانی‌تر ۶۰ دقیقه به‌دست داد. کاتالیزگر ۴ بار بدون افت بازده، بازیافت شد و به‌کار گرفته شد.

کلمات کلیدی: MIL-101،  $\text{VO}(\text{acac})_2$ ، اپوکسایش، سیکلواکتن

## مقالات برگرفته از پایان نامه

B. Bahramian, A. sarboland, (2014) "Synthesis and analysis of vanadyl acetylacetonate supported on amine functionalized MIL-101 metal-organic framework" 16<sup>th</sup> Iranian Inorganic Chemistry Conference, Bu-Ali Sina University, Hamedan

B. Bahramian, A. sarboland, (2014) "Modification of some metal-organic frameworks (MIL-101) and studying of their catalytic applications" 16<sup>th</sup> Iranian Inorganic Chemistry Conference, Bu-Ali Sina University, Hamedan



## فهرست مطالب

### فصل اول: مقدمه

- ۱ پلیمرهای کوئوردیناسیون..... ۲
- ۱-۱ شبکه‌ی فلزی-آلی..... ۴
- ۱-۱-۱ تاریخچه ترکیبات فلزی-آلی (MOFs)..... ۴
- ۱-۱-۲ لیگاندهای مورد استفاده در تهیه‌ی شبکه‌های فلزی-آلی (MOFs)..... ۶
- ۱-۱-۳ شبکه فلزی-آلی کروم ترفتالات MIL-101(Cr)..... ۷
- ۱-۳-۱-۱ ساختار MIL-101(Cr)..... ۸
- ۱-۳-۱-۲ ویژگی MIL-101(Cr)..... ۹
- ۱-۳-۱-۳ عوامل موثر بر مساحت سطح MIL-101(Cr)..... ۱۰
- ۱-۴ روش‌های سنتز شبکه‌های فلزی-آلی..... ۱۱
- ۲-۱ کاربرد پلیمرهای کوئوردیناسیون..... ۱۱
- ۱-۲-۱ کاربرد MOFs..... ۱۲
- ۱-۱-۲-۱ کاربرد MIL-101(Cr)..... ۱۴
- ۲-۱ هدف..... ۱۸

### فصل دوم: روش تجربی

- ۲ بررسی اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله سیستم کاتالیزوری ناهمگن وانادیم تثبیت شده بر روی شبکه فلزی-آلی MIL-101 (Cr) عامل دار شده..... ۲۰
- ۱-۲ مواد به کار گرفته شده..... ۲۰
- ۲-۲ دستگاه‌های به کار گرفته شده..... ۲۰
- ۱-۲-۲ دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)..... ۲۰
- ۲-۲-۲ دستگاه آنالیز عنصری (CHN)..... ۲۱
- ۳-۲-۲ دستگاه ICP..... ۲۱
- ۴-۲-۲ دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)..... ۲۱
- ۵-۲-۲ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)..... ۲۲

۲۲	۶-۲-۲ کوره الکتریکی
۲۲	۳-۲ تهیه واکنش دهنده‌ها و کاتالیزگرهای وانادیوم تثبیت شده بر روی MIL-101(Cr)
۲۲	۱-۳-۲ تهیه شبکه فلزی-آلی [MIL-101(Cr)]
۲۳	۲-۳-۲ تهیه DETA-MIL-101
۲۳	۳-۳-۲ تهیه کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101(Cr)
۲۳	۴-۳-۲ تهیه AMP-MIL-101
۲۴	۵-۳-۲ تهیه کاتالیزگر ناهمگن V-AMP-MIL-101(Cr)
۲۴	۶-۳-۲ تهیه اکسنده اوره هیدروژن پراکسید
۲۴	۴-۲ اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101(Cr)
۲۵	۱-۴-۲ بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)
۲۵	۲-۴-۲ بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)
۲۶	۳-۴-۲ بررسی اثر زمان با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)
۲۶	۴-۴-۲ بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)
۲۶	۵-۴-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)
۲۷	۶-۴-۲ بررسی اثر مقدار حلال با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)
۲۸	۷-۴-۲ بررسی اثر دما با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)
۲۷	۸-۴-۲ اپوکسایش سایر آلکن‌ها با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)
۲۸	۹-۴-۲ بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101(Cr) در اپوکسایش سیکلواکتن
۲۸	۵-۲ اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-AMP-MIL-101
<b>فصل سوم: بحث و نتیجه گیری</b>	
۳۰	۳ بررسی نتایج
۳۰	۱-۳ بررسی فعالیت کاتالیزوری V-DETA-MIL-101 و V-AMP-MIL-101
۳۰	۱-۱-۳ شواهد تشکیل شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101، DETA-MIL-101، AMP-MIL-101 و کاتالیزگرهای
۳۳	V-AMP-MIL-101 و V-DETA-MIL-101
۳۳	۱-۱-۱-۳ طیف بینی فرسرخ FT-IR

- ۳۸.....۲-۱-۱-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....
- ۳۸.....۳-۱-۱-۳ آنالیز عنصری ICP و CHN.....
- ۳۹.....۴-۱-۱-۳ آنالیز حرارتی (TG/DTA).....
- ۴۰.....۲-۳ بررسی کارایی کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101 در اپوکسایش سیکلواکتن.....
- ۴۱.....۱-۲-۳ اثر حلال.....
- ۴۳.....۲-۲-۳ اثر نوع اکسنده.....
- ۴۴.....۳-۲-۳ اثر زمان.....
- ۴۵.....۴-۲-۳ اثر مقدار اکسنده.....
- ۴۷.....۵-۲-۳ اثر مقدار کاتالیزگر.....
- ۴۸.....۶-۲-۳ اثر مقدار حلال.....
- ۴۹.....۷-۲-۳ اثر دما.....
- ۵۱.....۸-۲-۳ جمع بندی شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101.....
- ۵۲.....۹-۲-۳ اپوکسایش سایر آلکن ها بوسیله ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101.....
- ۵۴.....۱۰-۲-۳ بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101 در اپوکسایش سیکلواکتن با TBHP.....
- ۵۵.....۳-۳ نتایج اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-AMP-MIL-101.....
- ۵۶.....۴-۳ مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101.....
- ۵۷.....۵-۳ نتیجه گیری.....
- ۶۰.....۶-۳ آینده نگری.....

## فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱ نمایشی از ابعاد پلیمرهای کوئوردیناسیون، E : O, N, S, Se..... ۳
- شکل ۲-۱ سلول واحد شبکه‌ی  $[\text{Cu}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4)_n]$ ..... ۵
- شکل ۳-۱ سلول واحد  $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})\text{-}](\text{NO}_3)_2\}_n$ ..... ۵
- شکل ۴-۱ سمت چپ روی کربوکسیلات بر پایه‌ی MOF-5 و سمت راست مس تری کربوکسیلات بر پایه‌ی HKUST-1..... ۶
- شکل ۵-۱ نمونه‌هایی از لیگاندهای به کار رفته در شبکه‌های فلزی-آلی..... ۷
- شکل ۶-۱ واحدهای سازنده‌ی MIL-101(Cr)..... ۹
- شکل ۷-۱ هیدروژن‌دار کردن استایرن با Pd/MIL-101..... ۱۵
- شکل ۸-۱ اپوکسایش سیکلواکتن با MIL-101  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ ..... ۱۵
- شکل ۹-۱ تراکم بنزآلدهید با ED-MIL-101(Cr)..... ۱۷
- شکل ۱۰-۱ اکسایش تترالین با فیلم MIL-101(Cr)..... ۱۷
- شکل ۱۱-۱ واکنش کوپلینگ (جفت شدن) هک با Pd/DETA-MIL-101(Cr)..... ۱۸
- شکل ۱۲-۱ آگیری از الکل‌ها به وسیله‌ی شبکه‌ی کروم ترفتالات..... ۱۹
- شکل ۱-۳ نحوه اتصال دی‌اتیلن‌تری‌آمین و کمپلکس وانادیم به شبکه‌ی MIL-101..... ۳۱
- شکل ۲-۳ نحوه‌ی اتصال ۳-آمینومتیل پیریدین و کمپلکس وانادیم به شبکه‌ی MIL-101..... ۳۲
- شکل ۳-۳ طیف فروسرخ شبکه فلزی-آلی..... ۳۴
- شکل ۴-۳ مقایسه طیف فروسرخ MIL-101 و DETA-MIL-101 سنتز شده..... ۳۵
- شکل ۵-۳ مقایسه طیف فروسرخ DETA-MIL-101 و V-DETA-MIL-101..... ۳۶
- شکل ۶-۳ مقایسه طیف فروسرخ MIL-101، AMP-MIL-101 و V-AMP-MIL-101..... ۳۷
- شکل ۷-۳ تصویر SEM MIL-101(A) و V-MIL-101(B)..... ۳۸
- شکل ۸-۳ نمودار تجزیه حرارتی MIL-101..... ۳۹
- شکل ۹-۳ نمودار تجزیه حرارتی V-DETA-MIL-101..... ۴۰
- شکل ۱۰-۳ بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۲۰ دقیقه با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101..... ۴۲

شکل ۳-۱۱ بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای جوش حلال طی ۲۰ دقیقه با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101.....۴۳

شکل ۳-۱۲ بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101.....۴۵

شکل ۳-۱۳ بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 طی ۱۵ دقیقه.....۴۶

شکل ۳-۱۴ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 ر اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۵ دقیقه.....۴۸

شکل ۳-۱۵ بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۵ دقیقه با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101.....۴۹

شکل ۳-۱۶ بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 طی ۱۵ دقیقه.....۵۰

شکل ۳-۱۷ بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 طی ۱۵ دقیقه.....۵۵

شکل ۳-۱۸ چرخه کاتالیزوری انتقال اکسیژن به سیکلواکتن توسط ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101.....۵۷

## فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲ مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی..... ۲۱
- جدول ۱-۳ بررسی اثر انواع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۲۰ دقیقه با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101..... ۴۲
- جدول ۲-۳ بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای جوش حلال طی ۲۰ دقیقه با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101..... ۴۳
- جدول ۳-۳ بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101..... ۴۴
- جدول ۴-۳ بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 طی ۱۵ دقیقه..... ۴۶
- جدول ۵-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۵ دقیقه..... ۴۷
- جدول ۶-۳ بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۵ دقیقه با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101..... ۴۸
- جدول ۷-۳ بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 طی ۱۵ دقیقه..... ۵۰
- جدول ۸-۳ شرایط بهینه در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر V-DETA-MIL-101..... ۵۱
- جدول ۹-۳ نتایج حاصل از اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول آلکن‌های گوناگون با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر هتروژن V-DETA-MIL-101 ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP در دمای ۸۰°C و در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن..... ۵۳
- جدول ۱۰-۳ بررسی بازیابی کاتالیزور در اپوکسایش در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 طی ۱۵ دقیقه..... ۵۴
- جدول ۱۱-۳ شرایط اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر V-AMP-MIL-101..... ۵۶
- جدول ۱۲-۳ مقایسه سیستم کاتالیزوری V-DETA-MIL-101 با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه..... ۵۹

# فصل اول

---

## مقدمه

## ۱ پلیمرهای کوئوردیناسیون<sup>۱</sup>

پلیمر به هر ترکیبی که دارای واحدهای کوچک تکرارشونده باشد اطلاق می‌شود. واژه پلیمر از دو بخش یونانی "پلی" به معنای بسیار و "مر" به معنی قطعه گرفته شده است. پلیمر کوئوردیناسیون اولین بار توسط شیباتا<sup>۲</sup> در سال ۱۹۱۶ با انواعی از دimer و trimer کبالت (II) آمین نیترات معرفی شد. ترکیب کوئوردیناسیون تشکیل شده از یک یون فلزی در نقش اتم مرکزی که اتم‌ها یا گروه‌ها را در اطراف خود جذب می‌کند و به آن‌ها لیگاند می‌گویند. پلیمر کوئوردیناسیون نیز از تکرار نهادهای کوئوردیناسیون در یک، ۲ یا ۳ بعد حاصل می‌گردد (شکل ۱-۱). عدد کوئوردیناسیون اغلب بین ۲ تا ۱۰ است و در ساختار یک بعدی، اتم مرکزی ۲- کوئوردینه، در ساختار دو بعدی ۴- کوئوردینه و در ساختار سه بعدی ۶- کوئوردینه می‌باشد. در یک دسته‌بندی شبکه‌های کوئوردیناسیون را زیر مجموعه‌ی پلیمرهای کوئوردیناسیون و شبکه‌های فلزی-آلی را زیر مجموعه‌ی شبکه کوئوردیناسیون می‌دانند. شبکه کوئوردیناسیون از بسط ترکیبات کوئوردیناسیون در یک، ۲ یا ۳ بعد، با اتصال‌های عرضی بین دو یا تعداد بیشتر زنجیر و یا حلقه حاصل می‌شوند. شبکه فلزی-آلی نیز یک شبکه کوئوردیناسیون با لیگاندهای آلی که شامل خلل و فرج است. شبکه‌های فلزی-آلی<sup>۳</sup> MOFs یک موضوع میان رشته‌ای بین شیمی آلی، شیمی معدنی و شیمی کوئوردیناسیون است که سریعاً در دو دهه توسعه یافته است و هم اکنون در صنایع شیمیایی توجهات زیادی را به خود جلب کرده است [۲۱].

---

<sup>۱</sup> Coordination polymers

<sup>۲</sup> Shibata

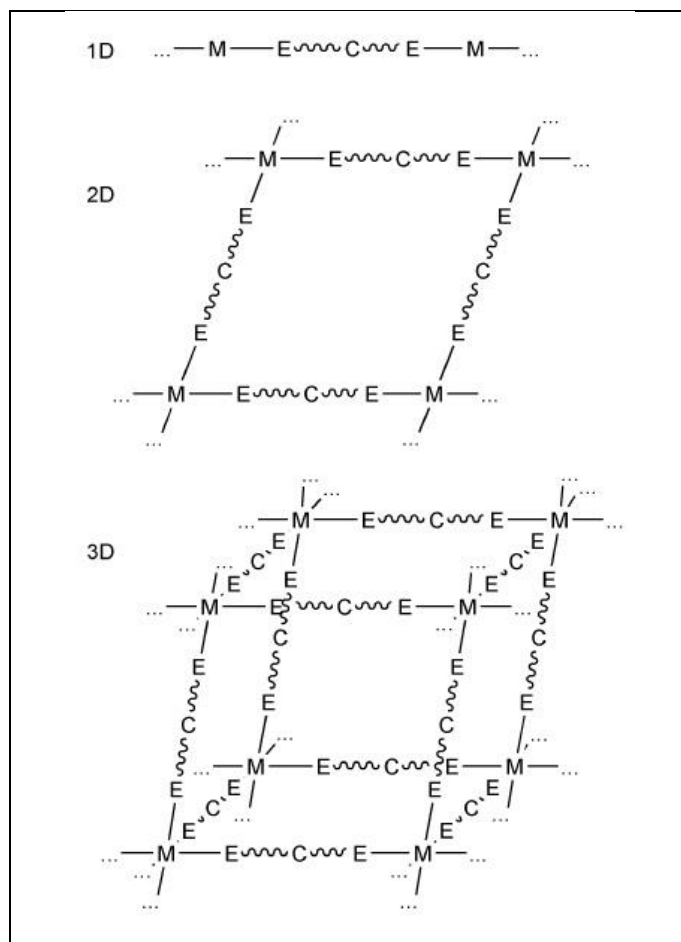
<sup>۳</sup> Metal Organic Framework



جامدات متخلخل شبکه‌های سه بعدی هستند که از تجمع واحدهای ساختمانی ثانویه<sup>۱</sup> (SBU) به همراه فلز تشکیل شده‌اند [۳]. این ترکیب‌ها نیز همان شبکه‌ی کوئوردیناسیون است که به دو دسته جامدات متخلخل هیبریدی و جامدات متخلخل معدنی تقسیم می‌شوند. در جامدات متخلخل معدنی واحدهای ساختمانی ثانویه گونه‌های چهاروجهی از قبیل  $\text{SiO}_4$ ،  $\text{PO}_4$ ،  $\text{AsO}_4$  و  $\text{SO}_4$  به همراه کاتیون‌های فلزی ۴، ۵ یا ۶ کوئوردینه هستند که با پیوند یونی به هم متصل شده‌اند. این در حالی است که در جامدات متخلخل هیبریدی به جای گونه‌های آنیونی جامدات متخلخل معدنی، لیگاندهای آلی جایگزین شده و پیوند در آن از نوع کووالانسی است. شبکه‌های فلزی-آلی (MOFs) جزء دسته‌ی ترکیبات متخلخل هیبریدی هستند [۴ و ۵].

---

<sup>۱</sup> Secondary building units



شکل ۱-۱ نمایشی از ابعاد پلیمرهای کوئوردیناسیون، E : O, N, S, Se [۶]

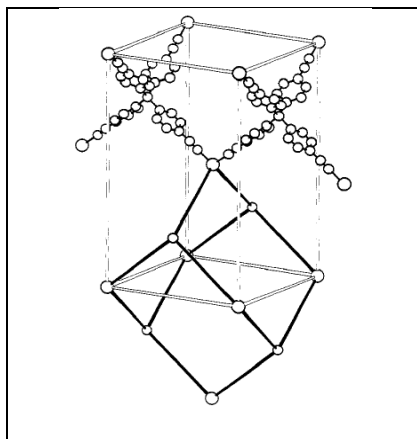
## ۱-۱ شبکه‌ی فلزی-آلی

شبکه‌ی فلزی-آلی (MOFs) ترکیباتی هستند شامل یون‌های فلزی یا کلاسترهایی که به مولکول‌های آلی کوئوردینه شده‌اند و ساختارهای یک، دو و یا سه بعدی متخلخل تشکیل می‌دهند. این ترکیب‌ها به دلیل ساختارهای جدید هماهنگ، توپولوژی‌های مختلف و کاربرد بالقوه در ذخیره‌سازی گازها، جداسازی اجزاء، فرایندهای کاتالیزوری، دارورسانی، شناسایی مولکولی، لومینسانس، مغناطیس و رسانایی توجه زیادی را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده‌اند. برخی از آن‌ها به طور باورنکردنی سبک و بسیار متخلخل‌اند به طوری که یک گرم از آن می‌تواند سطح زمین بازی فوتبال یا بسکتبال را پوشش

دهد. در میان انواع شبکه‌های شناخته شده از MOF ها خانواده MIL-n<sup>۱</sup> در ابتدا توسط گروه جرارد فری تهیه شد و بعد به دلیل پایداری در برابر رطوبت و تخلخل بالای شان مورد توجه قرار گرفتند [۷۴].

### ۱-۱-۱ تاریخچه ترکیبات فلزی-آلی (MOFs)

MOFs اولین بار توسط گروه رابسن<sup>۲</sup> در سال ۱۹۸۹ با سنتز شبکه‌ی  $[Cu(C(C_6H_4CN)_4)]_n$  کشف شدند. این شبکه‌ی سه بعدی شامل مراکز چهاروجهی است که به وسیله‌ی واحدهای میله مانند به هم متصل شده‌اند (شکل ۱-۲). حفرات آن شبیه آدامانتان است و به صورت منظم آرایش یافته‌اند. ویژگی برجسته‌ی آن، حفرات با اندازه‌ی نسبتاً بزرگ است [۹۸]. فوجیتا<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۴ شبکه‌ی فلزی-آلی دوبعدی  $\{[Cd(4,4'-bpy)](NO_3)_2\}_n$  تهیه کردند. این شبکه دارای حفرات مربعی است که به وسیله‌ی لیگاندهای 4,4'-bpy احاطه شده است (شکل ۱-۳). از این شبکه برای جداسازی ایزومر ترکیبات آروماتیک استفاده می‌کنند [۱۱۰].

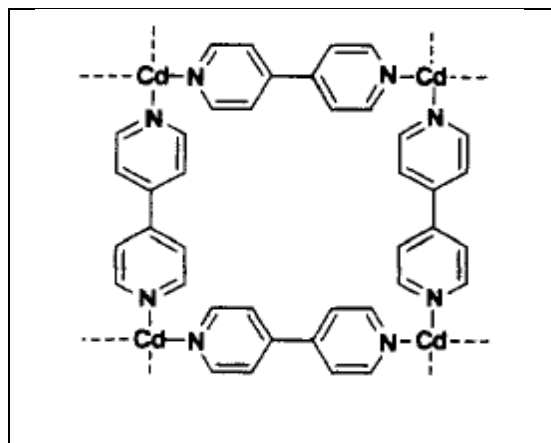


شکل ۱-۲ سلول واحد شبکه‌ی  $[Cu(C(C_6H_4CN)_4)]_n$  [۸]

<sup>۱</sup> Material Institut Lavoisier

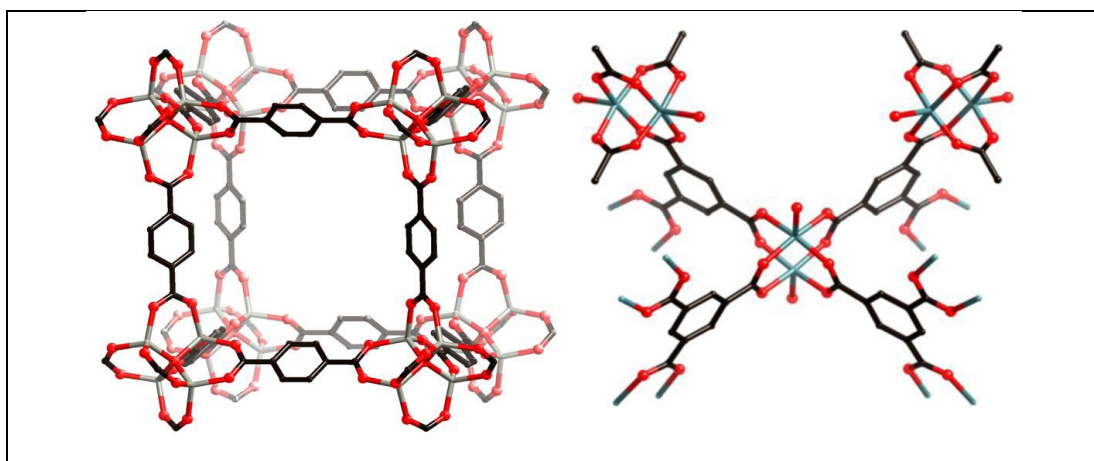
<sup>۲</sup> Robson

<sup>۳</sup> Fujita



شکل ۳-۱ سلول واحد  $\{[Cd(4,4'-bpy) \sim](NO_3)_2\}_n$  [۱۱]

MOFs با سنتز HKUST-1 و MOF-5 (شکل ۴-۱) در سال ۱۹۹۹ به ترتیب توسط گروه ویلیامز<sup>۱</sup> و یاقی<sup>۲</sup> معروف شدند [۱۲]. در سال ۲۰۰۲ فری و همکارانش شبکه‌های فلزی-آلی MIL-53، MIL-88 و MIL-47 که دارای منافذ انعطاف‌پذیر بود را گزارش کردند [۱۳]. MIL-101 (Cr) یکی از متخلخل‌ترین شبکه‌های فلزی-آلی است که توسط فری و همکارانش در سال ۲۰۰۵ سنتز شد [۱۴].



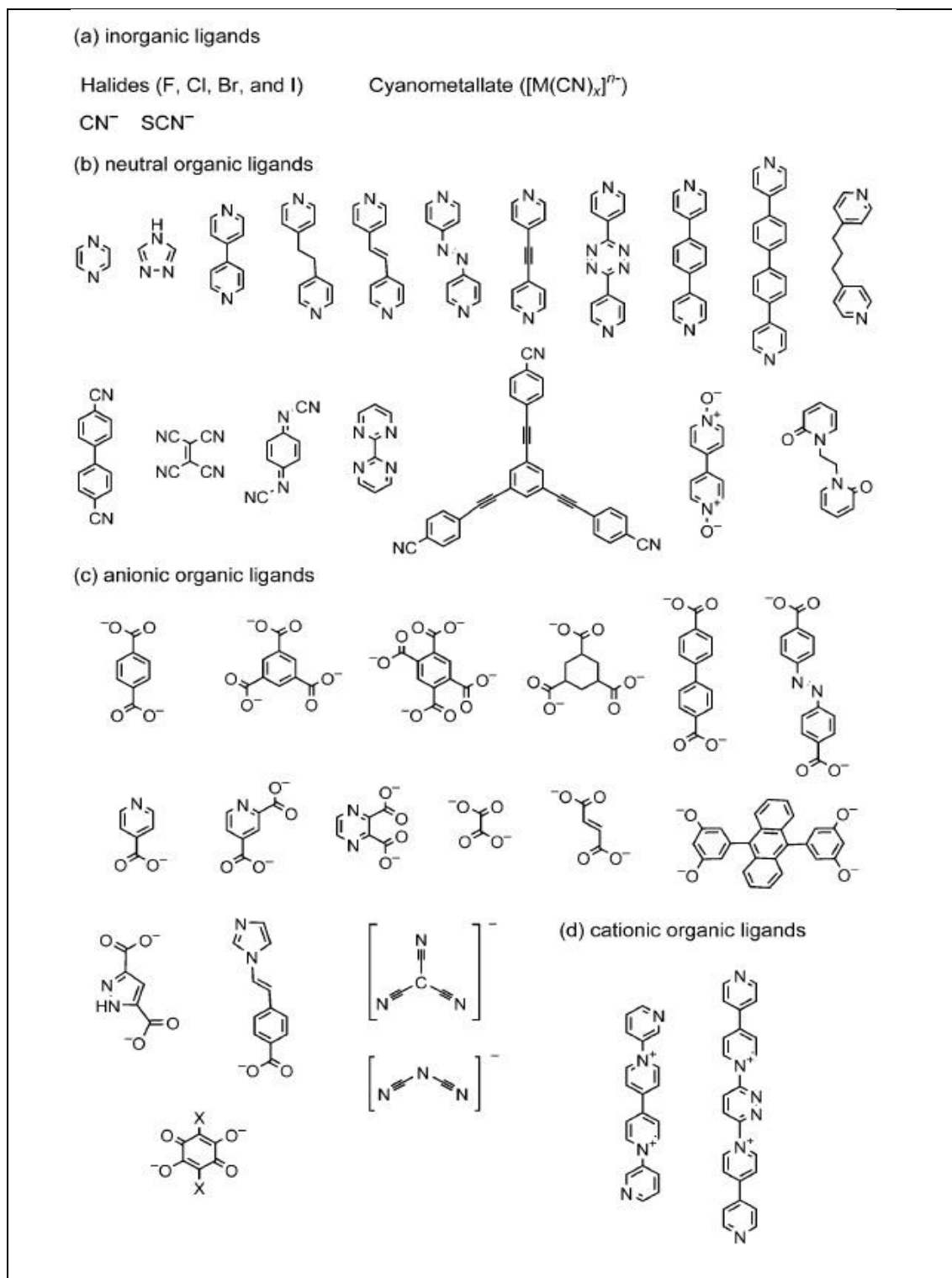
شکل ۴-۱ سمت راست مس تری‌کربوکسیلات بر پایه‌ی HKUST-1 و سمت چپ روی کربوکسیلات بر پایه‌ی MOF-5

<sup>۱</sup> Williams

<sup>۲</sup> Yaghi

## ۱-۱-۲ لیگاندهای مورد استفاده در تهیهی شبکه‌های فلزی-آلی (MOFs)

در ساخت شبکه‌های فلزی-آلی معمولاً از لیگاندهای چنددندانه با اتم‌های دهنده نیتروژن و اکسیژن استفاده می‌شود (شکل ۱-۵)، این لیگاندها بین یون‌های فلزی پل می‌شوند. هالیدها کوچکترین و ساده‌ترین نوع لیگاندها هستند که در کنار لیگاندهای آلی خنثی به کار می‌روند. یون‌های سیانید و تیوسیانید شبیه هالیدها عمل می‌کنند. دی، تری، تترا و هگزا کربوکسیلات، اتصال دهنده‌های آنیونی هستند [۱۵]. با انتخاب دقیق لیگاندهای آلی می‌توان برای تهیهی MOFs با اهداف خاص مانند کاتالیزوری، رسانایی الکتریکی، لومینسانس و مغناطیسی استفاده کرد. با این حال تلاش‌های فراوان برای تهیهی لیگاندهای جدید همچنان در دست اقدام است [۵].



شکل ۱-۵ انواعی از لیگاندهای به کار گرفته شده در شبکه‌های فلزی-آلی [۱۵]

### ۳-۱-۱ شبکه فلزی-آلی کروم ترفتالات MIL-101(Cr)

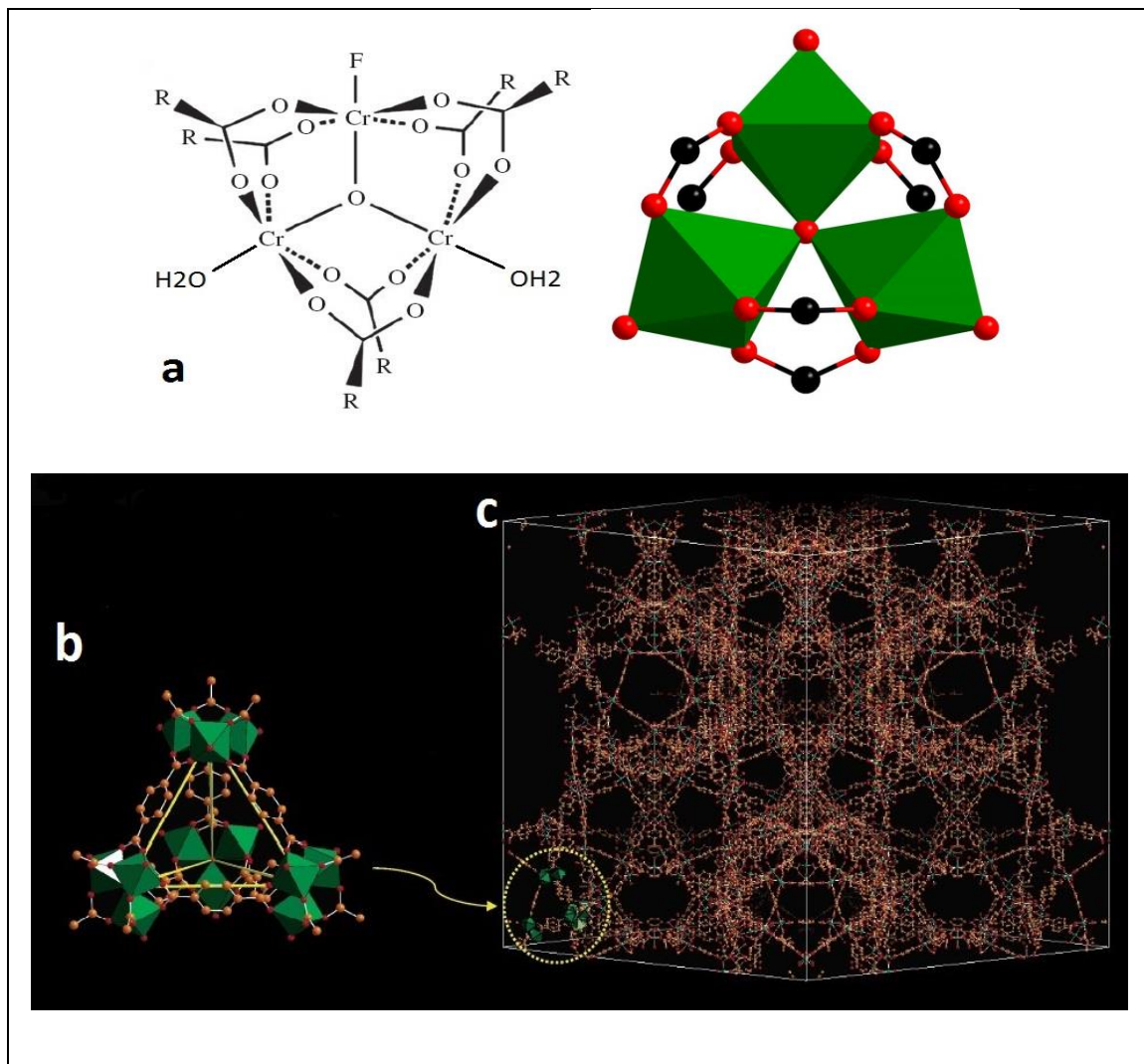
کروم ترفتالات MIL-101(Cr) با فرمول  $[Cr_3F(H_2O)_2O(BDC)_3] \cdot nH_2O$  ( $n \approx 25$ ) دارای مساحت

سطح  $4100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  و حفرات ریز با قطر داخلی ۲۹ و ۳۴ آنگستروم است. سایت‌های کروم غیراشباع در کنار خواص جذب عالی ناشی از مساحت سطح بالا و حجم تخلخل بزرگ، آن را برای اهداف کاتالیزوری گزینه‌ی بسیار مناسبی کرده است [۱۶].

### ۱-۳-۱-۱ ساختار MIL-101(Cr)

با انتخاب نوع فلز و نوع لیگاند، MOFs را می‌توان مطابق با کاربرد موردنظر طراحی کرد، فلزات با توجه به عددکوئوردیناسیون در اندازه و شکل حفرات موثر هستند.

هر واحد MIL-101(Cr) از ۶ لیگاند ترفتالیک اسید (۱۴-بنزن‌دی‌کربوکسیلیک‌اسید) و سه اتم کروم در محیط هشت‌وجهی با یک اتم اکسیژن  $\mu_2$  که در مرکز ۳ هشت‌وجهی قرار گرفته، تشکیل شده است. هر سه کروم دو به دو به وسیله‌ی ۴ اتم اکسیژن ترفتالیک اسید به هم وصل و دو اتم آب به دو اتم کروم متصل شده و یک گروه فلوئورید نیز به یک کروم وصل شده است [۷۲]. در شکل ۱-۶ از اتصال چهار واحد a، یک شبکه چهاروجهی b ایجاد و در نهایت از به هم پیوستن تعداد زیادی از شبکه‌های چهاروجهی یک شبکه‌ی بسیار بزرگ مکعبی c حاصل می‌گردد.



شکل ۱-۶ واحدهای سازندهی MIL-101(Cr) [۱۷]

### ۱-۳-۲ ویژگی MIL-101(Cr)

سطح خارجی ذرات MOF دارای سایت‌های فلزی و لیگاندهای انتهایی است که به ترتیب نقش اسید لوویس و باز لوویس را بازی می‌کنند و فعالیت بسیار خوب کاتالیزوری آن‌ها به دلیل سایت‌های فعال‌شان است [۶]. وجود بخش‌های آلی و معدنی در شبکه‌ی فلزی-آلی کروم ترفتالات این اجازه را می‌دهد که قسمت‌های آب‌گریز و آب‌دوست بین منافذ در کنار هم قرار گیرند و در بهبود خواص جذب موثر باشند [۱۶]. MOFs در مقایسه با زئولیت‌ها مساحت سطح داخلی بزرگتر، تخلخل وسیع‌تر و درجه‌ی



بلورینگی بیشتری دارند. همچنین اندازه‌ی منافذشان بزرگ بوده و خاصیت انعطاف‌پذیری و برگشت‌پذیری دارند و همین‌ها آن‌ها را از زئولیت‌ها متمایز کرده است [۹ و ۱۸]. پایداری شیمیایی و همچنین پایداری در برابر رطوبت از دیگر ویژگی‌های MIL-101(Cr) است [۱۹]. مشکل اصلی MOFs پایداری حرارتی ضعیف آن‌ها است، به‌ندرت پایداری‌شان به بیش از  $500^{\circ}\text{C}$  می‌رسد. معمولاً پایداری حرارتی‌شان بین  $350$  الی  $400^{\circ}\text{C}$  محدود می‌گردد و به‌همین خاطر در دماهای بالاتر به کار گرفته نمی‌شوند [۱۶ و ۲].

### ۱-۳-۳ عوامل موثر بر مساحت سطح MIL-101(Cr)

در سنتز هیدروترمال MIL-101(Cr) دمای واکنش در سرعت تغلیظ و بلوری شدن کلاسترهای کروم موثر است. لیساً<sup>۱</sup> و فری اظهار کردند که فلونور می‌تواند مانند یک عامل معدنی منجر به افزایش تبلور ذرات MOF گردد [۲۰]. با کاهش نسبت مولی F/Cr، مساحت سطح MIL-101(Cr) از  $2800$  به  $3630 \text{ m}^2/\text{g}$  افزایش می‌یابد. از طرفی ترفتالیک اسیدهای واکنش نداده در سنتز MIL-101(Cr)، بین منافذ MIL-101 قرار گرفته و مساحت سطح و حجم منافذ را کاهش می‌دهند. ترفتالیک اسید واکنش نداده را می‌توان با قرار دادن در اتانول  $70^{\circ}\text{C}$  طی یک شبانه روز از حفرات MIL-101 خارج نمود [۲].

---

<sup>۱</sup> Liseau

## ۱-۱-۴ روش‌های سنتز شبکه‌های فلزی-آلی

MOFs با روش‌های هیدروترمال<sup>۱</sup> / سولوترمال<sup>۲</sup>، میکروویو<sup>۳</sup>، سونوشیمیایی<sup>۴</sup>، الکتروشیمیایی<sup>۵</sup>، شیمی مکانیکی<sup>۶</sup>، مایع یونی<sup>۷</sup>، میکروسیال<sup>۸</sup> و ژل خشک<sup>۹</sup> تهیه می‌شوند [۱۹]. روش سنتز هیدروترمال / سولوترمال به دلیل سادگی و آسان بودن بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد. این روش از طبیعت الهام گرفته شده به طوری که در دما و فشار خاصی ترکیب مورد نظر را تهیه می‌کنند. اولین بار نی<sup>۱۰</sup> و مس<sup>۱۱</sup> برای تهیه MOFs روش میکروویو را به کار گرفتند. روش میکروویو به خاطر سرعت بالا در سنتز (مدت زمان ۵ تا ۴۰ دقیقه) توجه زیادی را به خود جلب کرده است. روش الکتروشیمیایی اولین بار توسط مولر<sup>۱۲</sup> و همکارانش در شرکت باسف<sup>۱۳</sup> آلمان به عنوان مسیر جدید برای تولید MOFs در مقیاس کیلوگرم پیشنهاد شد، آن‌ها برای اولین بار MOF-5 را به مقدار ۵۰ گرم تولید کردند [۲۱-۲۳].

## ۱-۲ کاربرد پلیمرهای کوئوردیناسیون

کمپلکس‌های ورنر،  $[\beta\text{-M}(4\text{-methylpyridyl})_4(\text{NCS})_2]$  (M=Ni(II) or Co(II))، ترکیبات آبی پروس، کمپلکس‌های هافمن و مشتقاتشان، شبکه‌هایی هستند که با اتصال دهنده‌های سیانیدی بین صفحات مربعی یا واحدهای چهاروجهی تتراسیانوفلزها و یا واحدهای هشت‌وجهی فلزی به یکدیگر کوئوردینه

---

<sup>۱</sup> Hydrothermal

<sup>۲</sup> Solvothermal

<sup>۳</sup> Microwave

<sup>۴</sup> Sonochemical

<sup>۵</sup> Electrochemical

<sup>۶</sup> Mechanochemical

<sup>۷</sup> Ionic Liquids

<sup>۸</sup> Microfluidic

<sup>۹</sup> Dry-gel

<sup>۱۰</sup> Ni

<sup>۱۱</sup> Masel

<sup>۱۲</sup> Mueller

<sup>۱۳</sup> Basf

شده‌اند و با جذب برگشت‌پذیر مولکول‌های کوچک شناخته شدند. پلیمر کوئوردیناسیون متخلخل  $[Cu(NO_3)(adiponitrile)_2]_n$  با لیگاندهای پل آلی به صورت شبکه الماس مانند تهیه شد اما رفتار جذبی از آن گزارش نشد. پیش از سال ۱۹۹۰ تحقیقات در مورد پلیمرهای کوئوردیناسیون متخلخل همچنان ادامه داشت، کم‌کم نمونه‌هایی از میکرومتخلخل‌های عامل‌دار یافت شدند، تا این‌که رابسن و همکارانش پلیمر کوئوردیناسیون متخلخل مستعد تبادل آنیون را گزارش کردند. سپس در سال ۱۹۹۴ فوجیتا و همکارانش خواص کاتالیزوری پلیمر کوئوردیناسیون با شبکه دوبعدی از کادمیم (II) بیس بای‌پیریدین را مورد مطالعه قرار دادند. کمی بعد در سال ۱۹۹۵ یاقی و مور<sup>۱</sup> جذب سطحی مولکول‌های مهمان را بر روی این کاتالیزگر بررسی کردند. در سال ۱۹۹۷ کیتاگاوا<sup>۲</sup> و همکارانش جذب گازهای متان، نیتروژن و اکسیژن را در دمای  $25^\circ C$  بر سطح این کاتالیزگر گزارش کردند [۱۵].

## ۱-۲-۱ کاربرد MOFs

**جذب و ذخیره هیدروژن.** کاهش منابع سوخت فسیلی محققان را به فکر سوخت دیگری رهنمون ساخت. چگالی انرژی بالاتر هیدروژن نسبت به بنزین و عدم انتشار دی‌اکسید کربن هنگام سوختن، آن را گزینه‌ای مناسب جهت جایگزینی منابع انرژی کربنی کرده است. برای مثال در سلول‌های سوختی خودروهای هیدروژنی از ترکیبات هیدروژن‌دار مانند اتانول استفاده می‌کنند اما به دلیل چگالی بالای آن‌ها، گرمای زیادی هنگام انتقال هیدروژن آزاد می‌شود و محدودیت شدیدی در صنایع ایجاد می‌کند اما جالب است که MOFs با چگالی کم‌شان این محدودیت را ندارند و مقدار زیادی هیدروژن را در خود ذخیره می‌کنند [۲۴ و ۲۵].

**توانایی در جداسازی گازها.** با مطالعه‌ی میزان آنتالپی جذب و بررسی مواد که قابلیت ذخیره مولکول‌های گاز را دارند، شبکه‌های فلزی-آلی متخلخل بهترین گزینه جهت جذب و آزادسازی

<sup>۱</sup> Moore

<sup>۲</sup> Kitagawa

مولکول‌های گاز در دما و فشار معمول هستند. آن‌ها در سطح داخلی غنی از هیدروکربن و گروه‌های آروماتیک هستند که در نقش گروه‌های جاذب مولکول‌های مهمان عمل می‌کنند. حفره‌های مورد نیاز برای جذب مولکول‌های گاز مختلف از جمله  $\text{CO}_2$ ،  $\text{C}_2\text{H}_4$  و  $\text{O}_2$  از لحاظ اندازه، شکل و ماهیت شیمیایی متفاوت هستند، از این رو می‌توان در جداسازی گازها از آن‌ها بهره برد [۲۶].

**کاربرد الکتریکی و نوری.** MOFs با توپولوژی و لیگاندهای گوناگون خواص نوری و الکتریکی از خود بروز می‌دهند. آلندروف<sup>۱</sup> و همکارانش لومینسانس MOFs را بررسی کردند. آن‌ها انواع راه‌هایی که MOFs می‌توانند نور ساطع کنند را توصیف کردند. از جمله کاربرد آن‌ها شامل شبکه‌های فلزی-آلی می‌شود که خاصیت رسانندگی داشته و در دیودهای نشرکننده‌ی نور در LEDs، ابزارهای نوری غیرخطی و حسگرها به کار می‌روند [۲۱].

**کاربرد کاتالیزوری.** اولین کاربرد کاتالیستی MOFs، سیانوژن‌دار کردن آلدهید بوده که به‌وسیله‌ی کاتالیزگر ناهمگن  $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})\text{-}(\text{NO}_3)_2]_n\}$  توسط فوجیتا و همکارانش در سال ۱۹۹۴ انجام پذیرفت. این شبکه دارای ساختار دوبعدی همانند گرافیت است که لایه‌ها بر روی یکدیگر قرار گرفته‌اند. دیبسون<sup>۲</sup> و همکارانش MOF بر پایه‌ی روی و لیگاندهای ترفتالیک اسید و لاکتات تهیه و در اکسایش تیواتر به سولفوکسید استفاده کردند [۲۷]. سیانوژن‌دار<sup>۳</sup> کردن، واکنش دیلز-آلدر<sup>۴</sup>، هیدروژن‌دار کردن، استری شدن<sup>۵</sup>، واکنش فریدیل-کرافتس<sup>۶</sup> بنزآلدهید و اکسایش کربونیل از دیگر کاربردهای کاتالیزوری MOFs است [۱۶، ۲۸ و ۲۹].

تامسون<sup>۷</sup> و همکارانش با پراکنده کردن پالادیم و پلاتین فوسفونات در حفرات MOF، کاتالیزگر فعالی

---

<sup>۱</sup> Allendorf

<sup>۲</sup> Dybtsev

<sup>۳</sup> Cyanosilylation

<sup>۴</sup> Diels-Alder

<sup>۵</sup> Esterification

<sup>۶</sup> Friedel-Crafts

<sup>۷</sup> Thompson

جهت تهیه  $H_2O_2$  از گازهای  $H_2$  و  $O_2$  تولید کردند [۳۰ و ۳۱]. فیشر<sup>۱</sup> و همکارانش نانوذرات پالادیم و مس را در منافذ MOF-5 کپسوله کردند و با این کاتالیزگر هیدروژن‌دار کردن سیکلواکتن را مورد بررسی قرار دادند [۳۲].

### ۱-۲-۱ کاربرد MIL-101(Cr)

ذخیره‌سازی گازها. دی‌اکسیدکربن و متان دو گاز گلخانه‌ای هستند که هر دو با افزایش گرمای جهانی و متان با کاهش انرژی رابطه‌ی مستقیم دارند، از طرفی متان یک سوخت فسیلی است که از منابع تجدیدنپذیر بدست می‌آید. منافذ شبکه‌های فلزی-آلی پایدارند و با حذف مولکول‌های حلال می‌توانند برای ذخیره‌سازی دی‌اکسیدکربن و دیگر گازها مورد استفاده قرار گیرند. منافذ بزرگ MIL-101(Cr) می‌تواند مقدار زیادی از متان و دی‌اکسیدکربن را با فشار نسبتاً بالا در دمای  $30^\circ C$  جذب کند. جذب سریع هیدروکربن‌ها مانند بنزن (تحقیقات نشان داده است منجر به سرطان خون می‌شود) در فشار پایین و زدودن ترکیب‌های فرار آلی (از قبیل بخارات حلال‌ها، رنگ، رزین و چسب) با شبکه‌های فلزی-آلی از جمله کروم ترفتالات انجام پذیرفته است [۳۳]. در سال ۲۰۰۹ هامن<sup>۲</sup> و همکارانش  $H_2S$  را در منافذ MIL-101(Cr) به دام انداختند و با این روش به خالص‌سازی گاز طبیعی پرداختند [۳۴].

دارو رسانی. MOFs پتانسیل حمل دارو برای کاربردهای پزشکی را نیز دارند. تحویل دارو به هدف با سایت‌های ویژه کنترل و از پخش بی‌جا جلوگیری می‌کند [۳۵]. اولین نمونه از مولکول داروی ضد درد ایبوپروفن<sup>۳</sup> به‌وسیله‌ی فری و همکارانش در سال ۲۰۰۶ در MIL-101 و MIL-100 کروم کپسوله و مورد بررسی قرار گرفت [۳۶ و ۲].

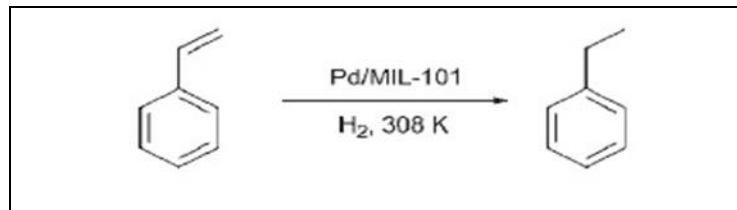
---

<sup>۱</sup> Fischer

<sup>۲</sup> Hamon

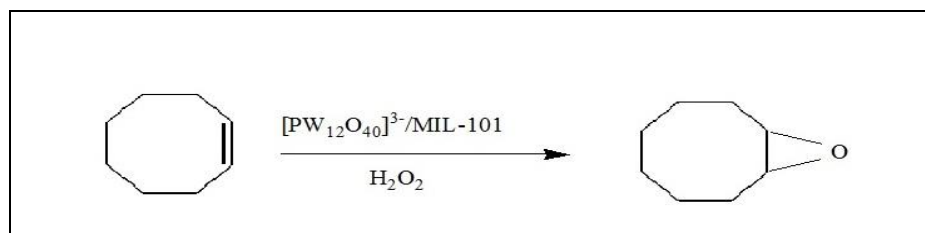
<sup>۳</sup> Ibuprofen

کاربرد کاتالیزوری. کاسکل<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۷ با تثبیت پالادیم در حفرات MIL-101(Cr)، کاتالیزگری تهیه کردند که استایرن در حضور گاز هیدروژن در دمای ۳۰۸ K به اتیل بنزن تبدیل شد (شکل ۷-۱) [۳۷].



شکل ۷-۱ هیدروژن دار کردن استایرن با Pd/MIL-101 [۳۷]

ماکسیمچوک<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۸ پلی اکسوتیتانیم و پلی اکسوکبالت را در MIL-101 کپسوله کردند و از آن در اکسایش  $\alpha$ -پینن<sup>۳</sup>، کریوفیلین<sup>۴</sup> و سیکلوهگزن<sup>۵</sup> در حضور  $O_2$  و  $H_2O_2$  به کار گرفتند. این کاتالیزگر با سایر کاتالیزگرهای همگن مقایسه و عملکرد آن بهتر گزارش شد [۲۱ و ۷]. سپس همین شخص به همراه همکارانش در سال ۲۰۰۹ پلی اکسوتنگستات را در پنج درصد حفرات MIL-101(Cr) به دام انداخته و با آب اکسیژنه دست به اپوکسایش سیکلواکتن و استایرن زدند (شکل ۸-۱) [۳۸].



شکل ۸-۱ اپوکسایش سیکلواکتن با  $[PW_{12}O_{40}]^{3-}/MIL-101$  [۳۸]

<sup>۱</sup> Kaskel

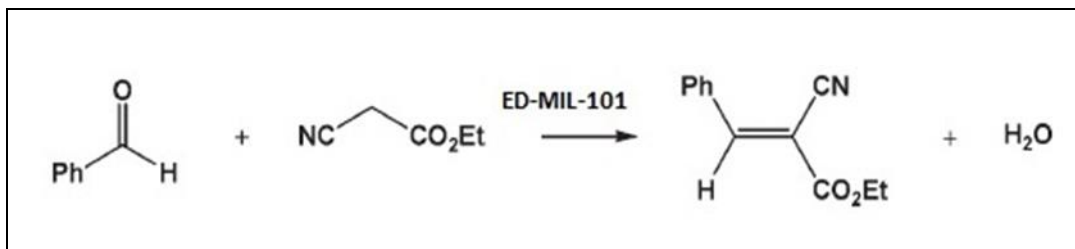
<sup>۲</sup> Maksimchuk

<sup>۳</sup>  $\alpha$ -pinene

<sup>۴</sup> Caryophyllene

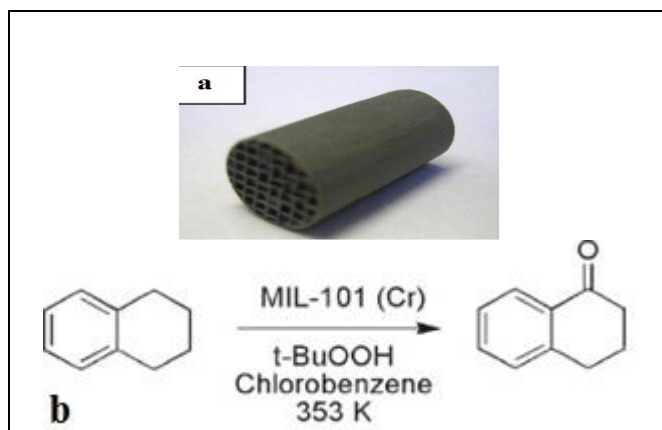
<sup>۵</sup> Cyclohexene

چانگ<sup>۱</sup> و همکارانش نیز در همین سال تراکم بنزآلدهید را با اتیل سیانوآستات به وسیله ی کاتالیزگر MIL-101(Cr) عامل دار شده با اتیلن دی آمین گزارش کردند. (شکل ۹-۱) [۷].



شکل ۹-۱ تراکم بنزآلدهید با ED-MIL-101(Cr) [۳]

رامز-فرناندز<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۰ از فیلم MIL-101(Cr) در نقش کاتالیزگر استفاده کردند و آن‌ها MIL-101(Cr) را بر سطح ترکیب مزوپور استوانه‌ای به صورت یکپارچه پوشش دادند و از آن برای اکسایش تترالین استفاده کردند (شکل ۱۰-۱) [۳۹].

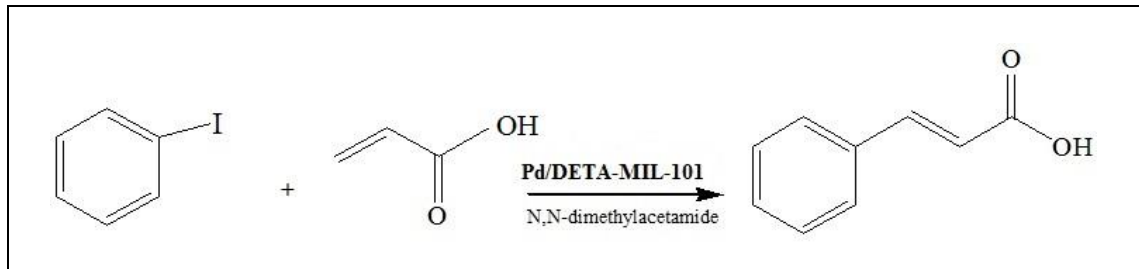


شکل ۱۰-۱ a. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مزوپور استوانه‌ای و b. اکسایش تترالین با فیلم MIL-101(Cr) [۳۹]

<sup>۱</sup> Chang

<sup>۲</sup> Ramos-Fernandez

کیم<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۱ MIL-101(Cr) را با دی‌اتیلن‌تری‌آمین عامل‌دار کردند سپس با تثبیت پالادیم کلرید بر سطح آن جهت واکنش کوپلینگ (جفت شدن) هک<sup>۲</sup> مورد استفاده قرار دادند (شکل ۱۱-۱) [۴۰].



شکل ۱۱-۱ واکنش کوپلینگ هک با Pd/DETA-MIL-101(Cr) [۴۰]

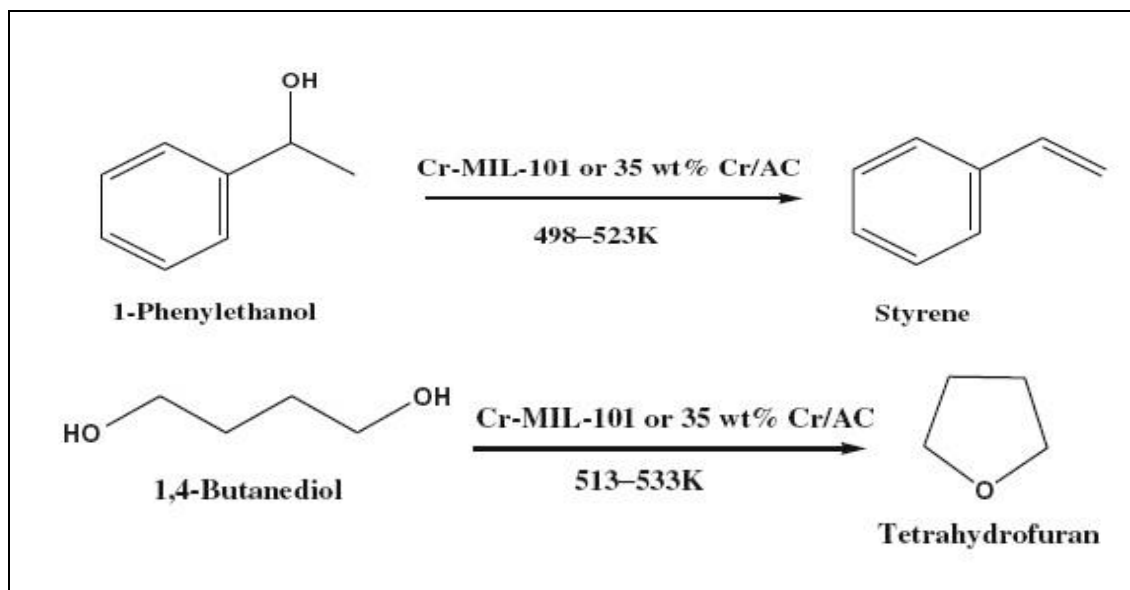
سرینیواسو<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۴ فعالیت کاتالیستی MIL-101(Cr) و 35 wt% Cr/AC (کروم تثبیت شده بر سطح کربن فعال) را به‌طور جداگانه در آب‌گیری ۱-۴ بوتان دی‌ال و ۱-فنیل اتانول به‌ترتیب در دمای ۵۳۳-۵۱۳K و ۴۹۸K-۵۲۳K مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱۲-۱) [۴۱].

<sup>۱</sup> Kim

<sup>۲</sup> Coupling Heck

<sup>۳</sup> Srinivasu





شکل ۱-۱۲ آبگیری از الکل‌ها به وسیله‌ی شبکه‌ی کروم ترفتالات [۴۱]

### ۳-۱ هدف

بیشتر فراورده‌های شیمیایی به کمک کاتالیزورها تهیه می‌شود. در این پژوهش شبکه‌ی فلزی-آلی کروم ترفتالات به دلیل مساحت سطح بالا به روش هیدروترمال سنتز و جداگانه با دو لیگاند آمین‌دار عامل‌دار گردید. سپس کمپلکس وانادیل استیل استونات بر سطح آن‌ها تثبیت و در نهایت رفتار کاتالیزوری آن‌ها در اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.



فصل دوم

---

# بخش تجربي

## ۲ بررسی اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله‌ی سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن

### وانادیم تثبیت شده بر روی شبکه فلزی-آلی (Cr) MIL-101 عامل دار شده

کاتالیزگرهای ناهمگن V-DETA-MIL-101 و V-AMP-MIL-101 با عامل دار کردن شبکه فلزی-آلی کروم و سپس نشان دادن فلز بر روی آن تهیه شد و با روش‌های طیف سنجی ساختار آن شناسایی شد. این کاتالیزگرها در اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شدند و عوامل گوناگونی مانند نوع حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزور، دما و زمان بررسی و بهینه شدند.

### ۱-۲ مواد به کار گرفته شده

مواد به کار گرفته شده شامل نیترات کروم ۹ آب  $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ، ترفتالیک اسید  $(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4)$ ، اسید فلئوریدریک  $(\text{HF})$ ، وانادیل استیل استونات  $\text{VO}(\text{acac})_2$ ، دی اتیلن تری آمین  $(\text{C}_4\text{H}_{13}\text{N}_3)$ ، ۲-آمینومتیل پیریدین  $(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)$  و آلکن‌ها: شامل سیکلواکتن  $(\text{C}_8\text{H}_{16})$ ، سیکلوهگزن  $(\text{C}_6\text{H}_{10})$ ،  $\alpha$ -پینن  $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})$ ، ۱-هگزن  $(\text{C}_6\text{H}_{11})$ ، استایرن  $(\text{C}_8\text{H}_8)$ ،  $\alpha$ -متیل استایرن  $(\text{C}_9\text{H}_{10})$  و ۱-اکتن  $(\text{C}_8\text{H}_{16})$ ، اکسنده‌ها: ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید ۷۰٪  $(\text{TBHP})$ ، اوره هیدروژن پراکسید  $(\text{urea-})$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، آب اکسیژنه ۳۲٪  $(\text{H}_2\text{O}_2)$ ، سدیم پریدات  $(\text{NaIO}_4)$  و حلال‌ها: استونیتریل  $(\text{CH}_3\text{CN})$ ، تتراکلرید کربن  $(\text{CCl}_4)$ ، کلروفرم  $(\text{CHCl}_3)$ ، دی کلرومتان  $(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ ، استون  $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})$ ، اتانول  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ ، تولوئن  $(\text{C}_7\text{H}_8)$  است، که تمامی این مواد از شرکت Merck و Fluka خریداری و در فرایند سنتز و بهینه سازی به کار گرفته شدند.

### ۲-۲ دستگاه‌های به کار گرفته شده

#### ۱-۲-۲ دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)

محصولات اپوکسایش با مقایسه‌ی زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی شدند و بازده آن‌ها تعیین و میزان پیشرفت واکنش‌ها ارزیابی شد. بدین منظور دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل

میکروپارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون Silicon DC-200، ساخت شرکت طیف گستر به کار گرفته شد که مشخصات دستگاه در جدول (۱-۲) آورده شده است.

جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی.

N <sub>2</sub>	گاز حامل
2 bar	فشار N <sub>2</sub>
150 ml/min	سرعت O <sub>2</sub>
30 ml/min	سرعت H <sub>2</sub>
FID	نوع دتکتور
SE-30	نوع ستون
60-180 °C	دما بر حسب نوع آلکن

#### ۲-۲-۲ دستگاه آنالیز عنصری (CHN)

آنالیز عنصری به وسیله‌ی دستگاه Tru spec CHN از شرکت Teco USA انجام گرفت.

#### ۳-۲-۲ دستگاه ICP

با دستگاه simultaneous ICP-OES مدل VISTA-PRO ساخت شرکت varian استرالیا درصد

فلز بر سطح بستر فلزی-آلی تعیین شد.

#### ۴-۲-۲ دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

تمامی طیف‌های IR مربوط به دستگاه Rayleigh WQF-500 FT-IR و با استفاده از قرص پتاسیم

برمید (KBr) خشک گرفته شد.

## ۵-۲-۲ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

دستگاه SEM مورد استفاده مدل Hitachi-4160 و با پرتو الکترونی 20kV است.

## ۶-۲-۲ کوره الکتریکی

برای سنتز شبکه فلزی-آلی MIL-101 از کوره با مشخصات Electric furnace Raypa HM-9 استفاده شد.

## ۳-۲ تهیه واکنشگرها و کاتالیزگرهای وانادیوم تثبیت شده بر روی

### MIL-101(Cr)

## ۱-۳-۲ تهیه شبکه فلزی-آلی [MIL-101(Cr)]

شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101(Cr) به روش هیدروترمال مطابق روش کار گزارش شده توسط فری و همکارانش تهیه شد [۱۴]. مقدار ۰/۸ گرم (۱/۹۹ میلی‌مول) نیترات کروم ۹ آبه ( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) و ۰/۳۲ گرم (۱/۹۲ میلی‌مول) ترفتالیک اسید ( $\text{H}_2\text{BDC}$ ) با ۱۰ میلی لیتر آب مقطر در یک ظرف تفلون ۱۵ میلی لیتری به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد تا نیترات کروم و تا حدی ترفتالیک اسید حل شوند. سپس ۰/۰۶۹ میلی لیتر (۳/۹۶ میلی‌مول) هیدروفلوئوریک اسید به محلول اضافه شد. ظرف تفلون به راکتور استیل منتقل و راکتور به مدت ۸ ساعت در دمای  $220^\circ\text{C}$  داخل کوره قرار داده شد. پس از اتمام زمان واکنش، راکتور در دمای محیط سرد شد. در این حالت ترفتالیک اسیدهای واکنش نداده به صورت بلورهای سوزنی شکل روی دیواره ظرف تفلون، از محصول جدا شده و رسوب سبز رنگ به دست آمده به وسیله‌ی سانتریفیوژ جدا شد و به مدت یک ساعت در  $110^\circ\text{C}$  خشک شد. سپس پودر حاصل در اتانول به مدت دو ساعت در دمای  $70^\circ\text{C}$  با همزن مغناطیسی هم خورد تا ترفتالیک اسید اضافی در اتانول حل و از محصول جدا شد. محلول دوباره سانتریفیوژ شد و رسوب به مدت ۴۵ دقیقه در دمای

۱۰۰°C خشک گردید. در مرحله آخر برای حذف کامل ترفتالیک اسید موجود در حفره‌های شبکه، پودر به دست آمده از مرحله قبل در دی‌متیل فرمامید (DMF) معلق شد و به مدت نیم ساعت در اولتراسونیک قرار گرفت، سپس محلول سانتریفیوژ و به مدت یک ساعت در دمای ۱۵۰°C قرار گرفت تا خشک گردید. طیف FT-IR، تصویر SEM و TG به ترتیب در شکل‌های (۳-۳)، (۷-۳) و (۸-۳) نشان داده شده است.

### ۲-۳-۲ تهیه DETA-MIL-101

عامل‌دار کردن شبکه فلزی-آلی MIL-101(Cr) مطابق روش کار کیم و همکارانش انجام شد [۴۰]. در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری مقدار ۰/۱ گرم MIL-101(Cr) با ۱۰ میلی‌لیتر تولوئن و ۰/۵ میلی‌لیتر (۴/۶ میلی‌مول) دی‌اتیلن‌تری‌آمین (DETA)، به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۱۰°C در شرایط رفلاکس قرار گرفت. بعد از اتمام واکنش مخلوط سانتریفیوژ و با تولوئن سه بار شستشو داده شد. سپس به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۲۰°C خشک شد. طیف FT-IR آن در شکل (۴-۳) نشان داده شده است.

### ۳-۳-۲ تهیه کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101(Cr)

مقدار ۰/۰۵ گرم (۰/۱۸۸ میلی‌مول)  $VO(acac)_2$  در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری ریخته و ۰/۰۵۹ گرم DETA-MIL-101 به همراه ۱۰ میلی‌لیتر اتانول به آن اضافه شد. این مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰°C در رفلاکس قرار گرفت. بعد از اتمام واکنش مخلوط سانتریفیوژ و رسوب ۳ بار با اتانول شستشو داده و در دمای ۱۰۰°C خشک شد. طیف FT-IR، تصویر SEM و آنالیز TG به ترتیب در شکل‌های (۵-۳)، (۷-۳) و (۹-۳) نشان داده شده است.

### ۴-۳-۲ تهیه AMP-MIL-101

برای عامل‌دار کردن شبکه فلزی-آلی MIL-101(Cr) در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری مقدار ۰/۱ گرم MIL-101(Cr) با ۱۰ میلی‌لیتر تولوئن و ۰/۵ میلی‌لیتر (۴/۸ میلی‌مول) ۲-آمینومتیل‌پیریدین (AMP)،

به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  در شرایط رفلکس قرار گرفت. بعد از اتمام واکنش مخلوط سانتریفیوژ و رسوب با تولوئن سه بار شستشو داده شد. سپس به مدت ۳ ساعت در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  خشک شد. طیف FT-IR آن در شکل (۳-۶) نشان داده شده است.

### ۵-۳-۲ تهیه کاتالیزگر ناهمگن V-AMP-MIL-101(Cr)

مقدار  $0.045$  گرم ( $0.17$  میلی مول)  $\text{VO}(\text{acac})_2$  در یک بالن  $25$  میلی لیتری ریخته شد و  $0.059$  گرم AMP-MIL-101 به همراه  $10$  میلی لیتر اتانول به آن اضافه شد. این مخلوط به مدت  $12$  ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  در شرایط رفلکس قرار گرفت. بعد از اتمام واکنش مخلوط سانتریفیوژ و رسوب  $3$  بار با اتانول شستشو داده و در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  خشک شد. طیف FT-IR آن در شکل (۳-۶) نشان داده شده است.

### ۶-۳-۲ تهیه اکسنده اوره هیدروژن پراکسید

مقدار  $4/8$  گرم ( $0.08$  مول) اوره در  $10$  میلی لیتر هیدروژن پراکسید ( $30\%$  وزنی-حجمی) با گرم کردن در حمام آب  $40^{\circ}\text{C}$  حل شد. محلول شفاف حاصل را به مدت  $30$  دقیقه در دمای  $10-5^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. بلورهای سفید رنگ اوره هیدروژن پراکسید حاصل صاف و به مدت یک شبانه روز در هوا خشک گردید [۴۲].

### ۴-۲ اپوکسایش آلکنها با کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101(Cr)

برای این منظور، پارامترهای گوناگونی مثل اثر نوع و مقدار حلال، دما، زمان، نوع و مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101 مورد بررسی قرار گرفت. همچنین کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101 برای اپوکسایش آلکنهای دیگری مانند  $\alpha$ -پینن، استایرن،  $\alpha$ -متیل استایرن، ۱-اکتن، ۱-هگزن و سیکلوهگزن به کار گرفته شد. پیشرفت واکنشها با



دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد.

## ۱-۴-۲ بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)

به این منظور ۵ واکنش همسان برای اپوکسایش سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101، ۵۶ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید اضافه گردید. سپس ۲ میلی لیتر استونیتریل، اتانول، دی کلرومتان، کلروفرم و تتراکلرید کربن به مخلوط واکنش اضافه گردید. سپس در حمام روغن در دمای مورد نیاز (نقطه ی جوش حلال) در فشار اتمسفر به مدت ۲۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. نتایج واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۱-۳) و شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. براساس داده های به دست آمده تتراکلرید کربن به عنوان بهترین حلال جهت ادامه بررسی ها انتخاب گردید.

## ۲-۴-۲ بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)

جهت بررسی اثر نوع اکسنده، ۴ واکنش همسان برای اپوکسایش سیکلواکتن انجام شد. در هر بالن ۱۰ میلی لیتری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101 و ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با هم مخلوط شدند، سپس به هر بالن یکی از اکسنده های زیر اضافه گردید: ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۰۷۵ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) هیدروژن پراکسید، ۰/۱۰۵ گرم (۱/۱۲ میلی مول) اوره هیدروژن پراکسید، ۰/۲۳۸ گرم (۱/۱۲ میلی مول) سدیم پریدات. تمامی واکنش ها به مدت ۲۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری دیگر مقادیر ذکر شده واکنشگرها این بار با حلال استونیتریل مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش ها به وسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۲) و شکل (۳-۱۱) نشان داده شده است. بنابر نتایج به دست آمده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن مناسب ترین اکسنده انتخاب شد و در مراحل بعد به کار گرفته شد.

## ۲-۴-۳ بررسی اثر زمان با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)

برای بررسی اثر زمان ۶ آزمایش همسان به شرح زیر انجام شد. در هر آزمایش مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101، ۲ میلی لیتر تتراکلریدکربن و ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به یک بالن ۱۰ میلی لیتری اضافه و به مدت ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار داده شد. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج، واکنش در زمان ۱۵ دقیقه به طور کامل انجام می‌شود. نتایج واکنش در جدول (۳-۳) و شکل (۱۲-۳) آورده شده است.

## ۲-۴-۴ بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)

به منظور بررسی مقدار اکسنده مقادیر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ میلی لیتر ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید مورد آزمایش قرار گرفت. در هر مورد ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 به بالن آزمایش اضافه شد. هر کدام از واکنش‌ها به مدت ۱۵ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. پیشرفت هر یک از واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج مقدار ۰/۴ میلی مول (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده به عنوان بهترین مقدار اکسنده تعیین شد. نتایج در جدول (۴-۳) و شکل (۱۳-۳) آورده شده است.

## ۲-۴-۵ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)

جهت بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-DETA-MIL-101، مقادیر ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر مورد آزمایش قرار گرفت. هر آزمایش در یک بالن ۱۰ میلی لیتری با مقدار ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۲ میلی لیتر تتراکلریدکربن و ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به مدت ۱۵ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر به عنوان مقدار بهینه تعیین شد. نتایج در جدول (۵-۳) و شکل (۱۴-۳) آورده شده است.

## ۶-۴-۲ بررسی اثر مقدار حلال با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)

به منظور بهینه کردن مقدار تتراکلریدکربن به عنوان حلال در ۳ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۳ آزمایش به شرح زیر انجام شد. به بالن‌ها مقادیر ۱، ۲ و ۳ میلی لیتر تتراکلریدکربن به همراه ۰/۵ میلی مول سیکلو-اکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 و ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید اضافه شد. تمامی واکنش‌ها طی ۱۵ دقیقه در دمای ۸۰°C در شرایط رفلکس قرار گرفت. نتایج واکنش‌ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. با توجه به نتایج مقدار یک میلی لیتر حلال به عنوان مقدار مناسب تعیین و در مراحل بعدی به کار گرفته شد. نتایج در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۵) آورده شده است.

## ۷-۴-۲ بررسی اثر دما با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)

جهت تعیین بهترین دمای واکنش، ۳ واکنش همزمان مورد مطالعه قرار گرفت. در هر واکنش مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101(Cr)، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و یک میلی لیتر تتراکلریدکربن به مدت ۱۵ دقیقه در دماهای ۲۵، ۴۰، ۸۰ درجه سانتی گراد در شرایط رفلکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت که بر این اساس دمای ۸۰°C به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. نتایج در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۶) نشان داده شده است.

## ۸-۴-۲ اپوکسایش سایر آلکن‌ها با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101(Cr)

در ۶ بالن ته‌گرد ۱۰ میلی لیتری، به طور همزمان ۰/۵ میلی مول از ۶ آلکن مختلف (۱-اکتن، ۱-هگزن، سیکلوهگزن،  $\alpha$ -پینن، استایرن،  $\alpha$ -متیل استایرن) با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن

V-DETA-MIL-101(Cr) ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و یک میلی لیتر تتراکلرید کربن در دمای ۸۰°C در مدت زمان های متفاوت در شرایط رفلاکس قرار گرفتند و نتایج واکنش ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۹) نشان داده شده است.

## ۹-۴-۲ بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101(Cr) در

### اپوکسایش سیکلواکتن

این بررسی در شرایط بهینه به دست آمده، انجام شد. به این صورت که در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101(Cr) ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و یک میلی لیتر تتراکلرید کربن اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۸۰°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس مخلوط واکنش صاف شد، کاتالیزگر شستشو داده شد و پس از خشک کردن دوباره در واکنش مشابه مورد استفاده قرار گرفت. این کاتالیزگر ۴ بار در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن به کار رفت و پیشرفت هر واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۷) آمده است.

## ۵-۲ اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-AMP-MIL-101

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AMP-MIL-101 ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر تتراکلرید کربن اضافه شد و به مدت یک ساعت در دمای ۸۰°C تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۱۱) آمده است.

فصل سوم

---

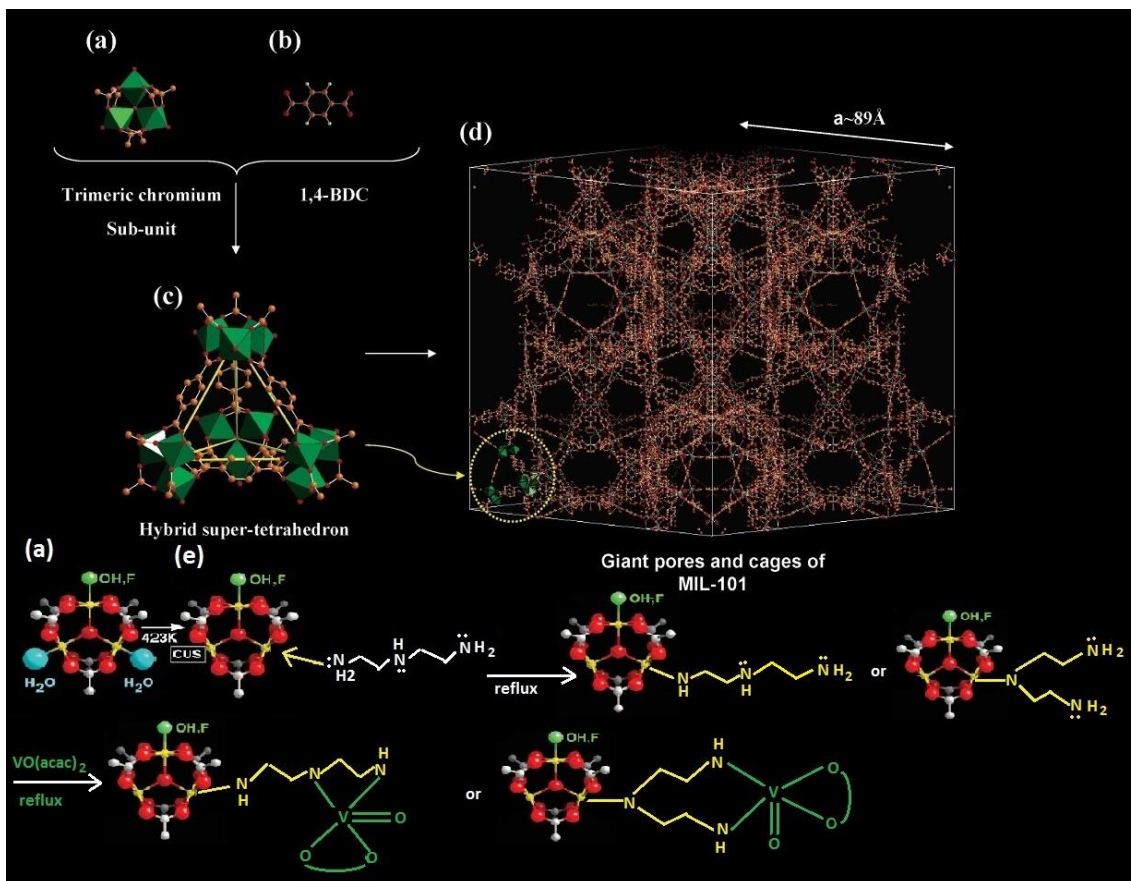
# بحث و نتیجه گیری

### ۳ بررسی نتایج

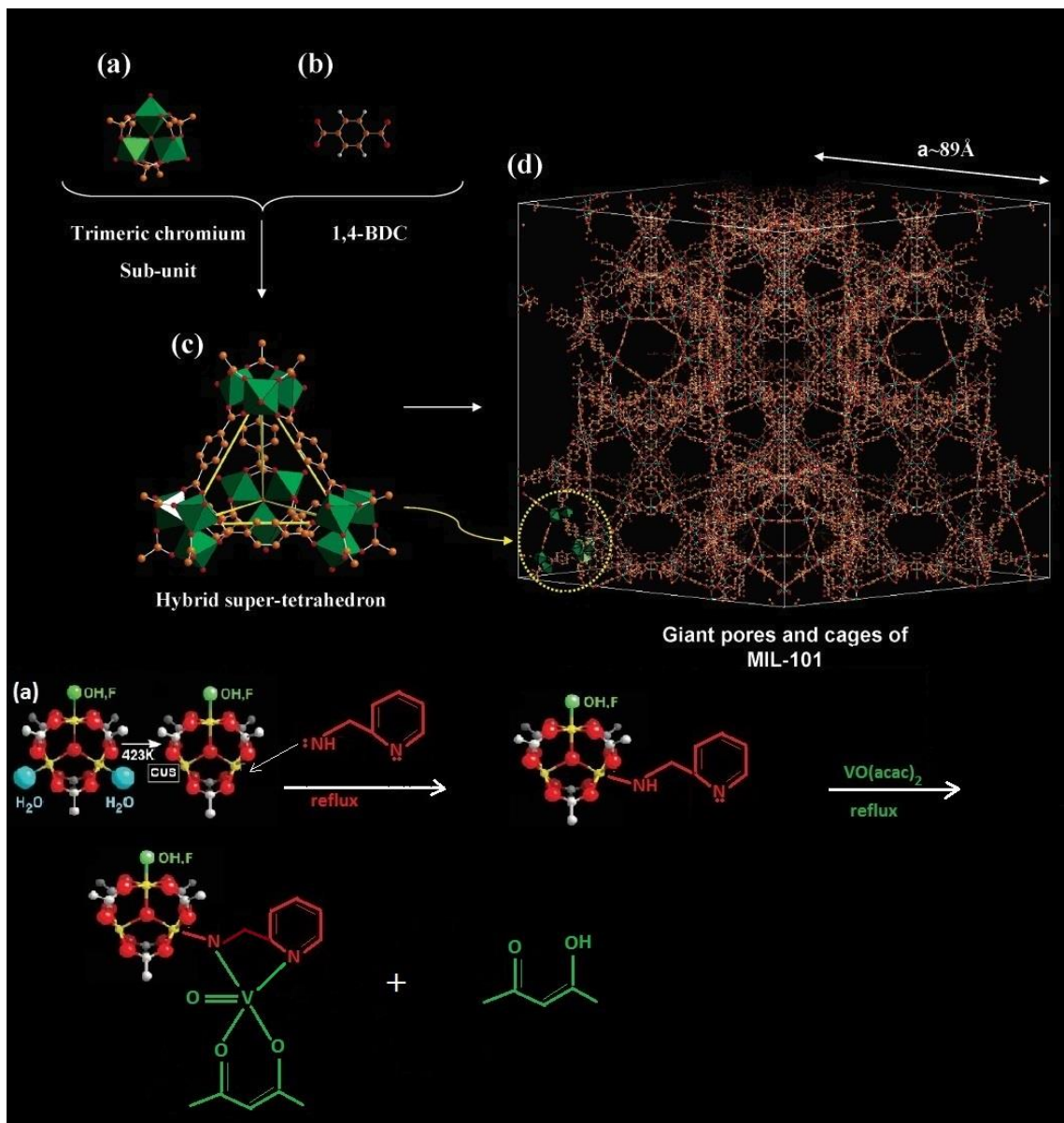
اپوکسیدها ترکیب‌های با ارزشی هستند که در واکنش‌دهنده‌های واسطه به کار می‌روند. آن‌ها به محدوده وسیعی از واکنش‌دهنده‌هایی مربوط می‌شوند که در شیمی آلی و دارویی کاربرد دارند. محصولات آنها در نرم کننده‌ها، شوینده‌ها، عوامل پوشش سطح و مواد زیست فعال کاربرد دارند [۴۳]. کمپلکس‌های فلزی وانادیم، تنگستن، منگنز، مولیبدن و مس در اپوکسایش آلکن‌ها موفق بوده‌اند. کاتالیزگر، اتم اکسیژن فعال برای انتقال به پیوند دوگانه ندارد و اتم اکسیژن پراکسید نیز به اندازه کافی بار مثبت ندارد تا بتواند به پیوند دوگانه آلکن حمله کند.  $V^{5+}$  با لایه d خالی یک الکترون از یکی از اتم‌های اکسیژن پراکسید را جذب نموده و سپس اکسیژن با بار مثبت توانایی حمله به پیوند دوگانه آلکن را پیدا می‌کند. در طی فرایند اپوکسایش تغییری در ایزومری سیس و ترانس آلکن ایجاد نمی‌شود. در سیستم کاتالیزوری این تحقیق، شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101 با مکان‌های آزاد فلزی نیازی به فعال‌سازی برای جذب آمین ندارد و این از برتری‌های MIL-101 نسبت به سایر شبکه‌های فلزی-آلی است. از ویژگی‌های جالب شبکه فلزی-آلی کروم ترفتالات مساحت سطح بالا و تخلخل فراوان آن است که موجب می‌شود مقدار آمین و در پی آن فلز بیشتری به آن متصل شود. در نتیجه مقدار کم کاتالیزگر واکنش را پیش می‌برد و از طرفی در مدت زمان اندک واکنش کامل می‌شود.

### ۳-۱ بررسی فعالیت کاتالیزوری V-DETA-MIL-101 و V-AMP-MIL-101

سنتز شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101، اتصال دی‌اتیلن‌تری‌آمین و کمپلکس وانادیل استیل استونات بر روی سطح آن و تشکیل کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 در بخش ۲-۳-۱ و ۲-۳-۲ و ۳-۳-۲ توضیح داده شده است. همچنین اتصال ۲-آمینومتیل پیریدین بر سطح MIL-101 و تشکیل کاتالیزگر V-AMP-MIL-101 در بخش ۲-۳-۴ و ۲-۳-۵ توضیح داده شده است. نحوه‌ی اتصال دی‌اتیلن‌تری‌آمین و کمپلکس وانادیم بر سطح بستر در شکل (۳-۱) و نحوه‌ی اتصال ۲-آمینومتیل پیریدین و کمپلکس وانادیم بر بستر در شکل (۳-۲) نشان داده شده است.



شکل ۱-۳ نحوه اتصال دی‌اتیلن‌تری‌آمین و کمپلکس وانادیم به شبکه‌ی MIL-101



شکل ۲-۳ نحوه‌ی اتصال ۲-آمینومتیل پیریدین و کمپلکس وانادیم به شبکه‌ی MIL-101



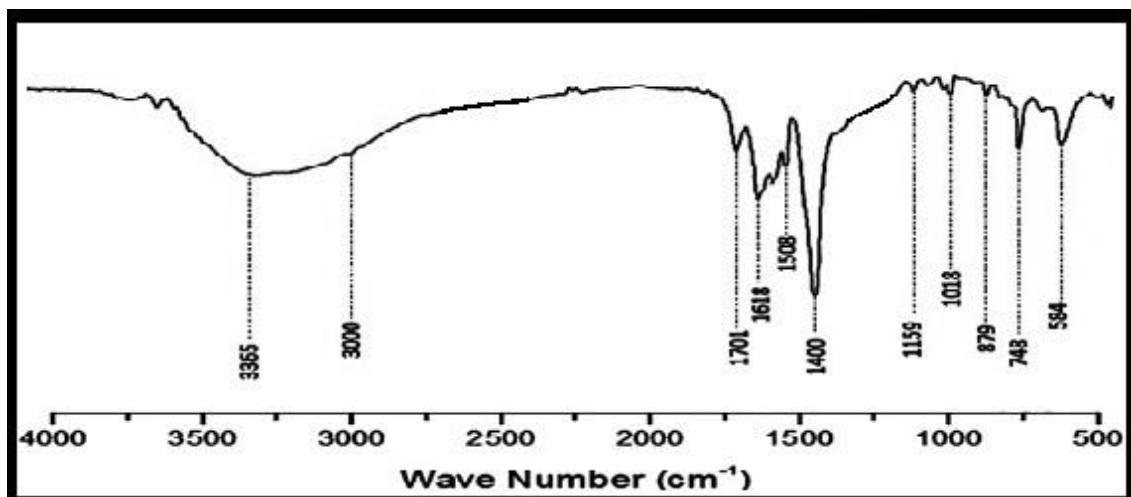
### ۳-۱-۱ شواهد تشکیل شبکه‌های فلزی-آلی MIL-101, DETA-MIL-101

#### AMP-MIL-101 و کاتالیزگرهای V-DETA-MIL-101 و

#### V-AMP-MIL -101

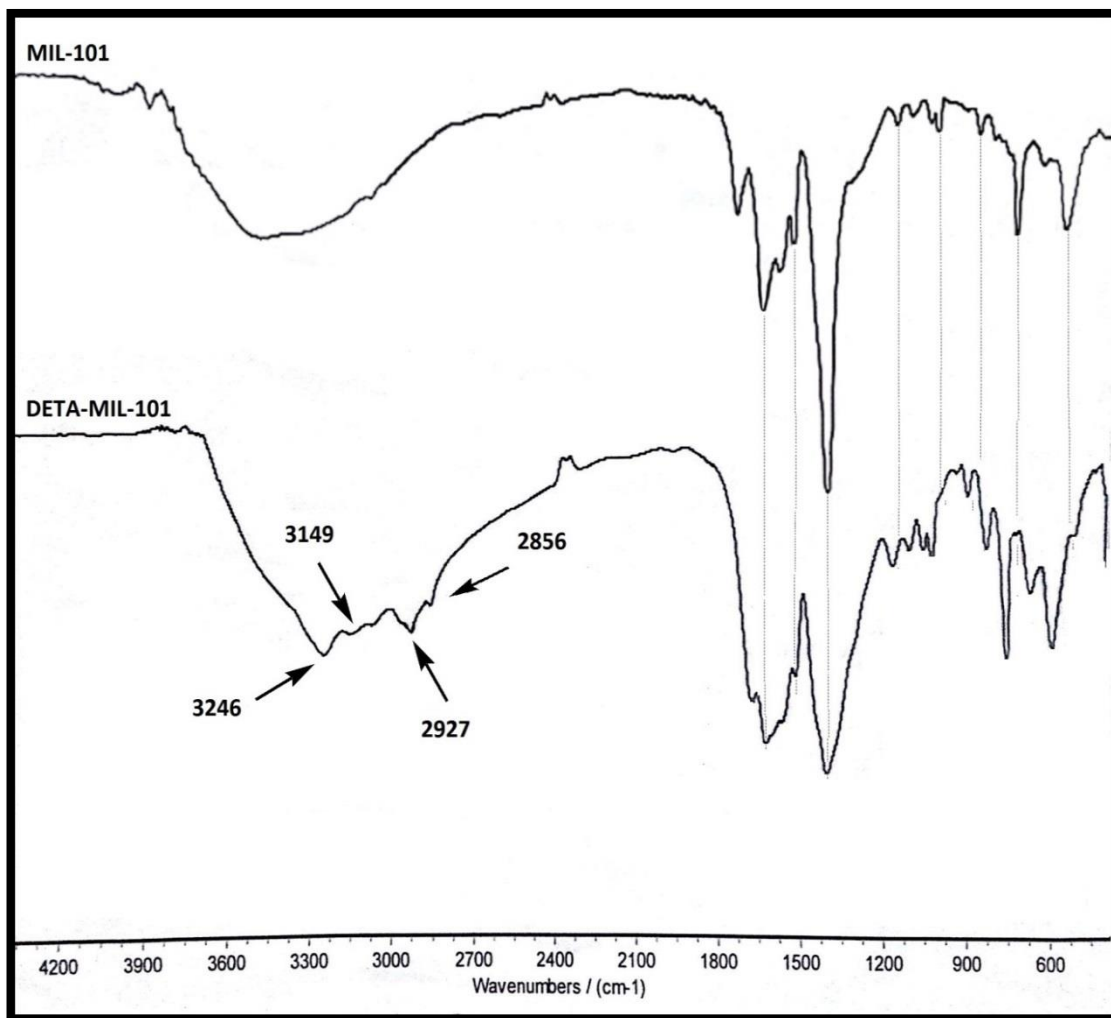
#### ۳-۱-۱-۱ طیف بینی فرورسرخ (FT-IR)

طیف بینی فرورسرخ (FT-IR) اطلاعاتی در مورد گروه‌های عاملی موجود در ساختار به دست می‌دهد. با توجه به اینکه تنها لیگاند آلی مورد استفاده در این شبکه ترفتالیک اسید (۱ و ۴-بنزن دی کربوکسیلیک اسید) است و تنها اتم‌های اکسیژن کربوکسیلیک اسید درگیر پیوند با کروم هستند، نوارهای مشخصه حلقه بنزن باید در طیف MIL-101 وجود داشته باشند. نوار C-H ارتعاش کششی حلقه آروماتیک می‌بایست در ناحیه  $3100-3000\text{ cm}^{-1}$  دیده شود که به دلیل همپوشانی با نوار آب موجود در شبکه واضح نبوده و تنها نوار کوچکی در ناحیه  $3000\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. نوارهای ارتعاش کششی C-H حلقه در طول موج‌های  $1159$ ،  $1018$ ،  $879$  و  $748\text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند. نوارهای موجود در ناحیه  $700-400\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی O-C-O است. نوارهای موجود در ناحیه  $1618$ ،  $1508\text{ cm}^{-1}$  مربوط به کششی حلقه و نوار  $1400\text{ cm}^{-1}$  ارتعاش کششی متقارن O-C-O است. نوار موجود در ناحیه  $1700\text{ cm}^{-1}$  نیز ارتعاش کششی C=O است و احتمالاً مربوط به مولکول‌های H<sub>2</sub>BDC واکنش نداده است که درون حفره‌های محصول باقی مانده است. یکسان بودن طیف به دست آمده با نمونه استاندارد تاییدی بر تشکیل ساختار است که در شکل ۳-۳ نشان داده شده است [۴۴].



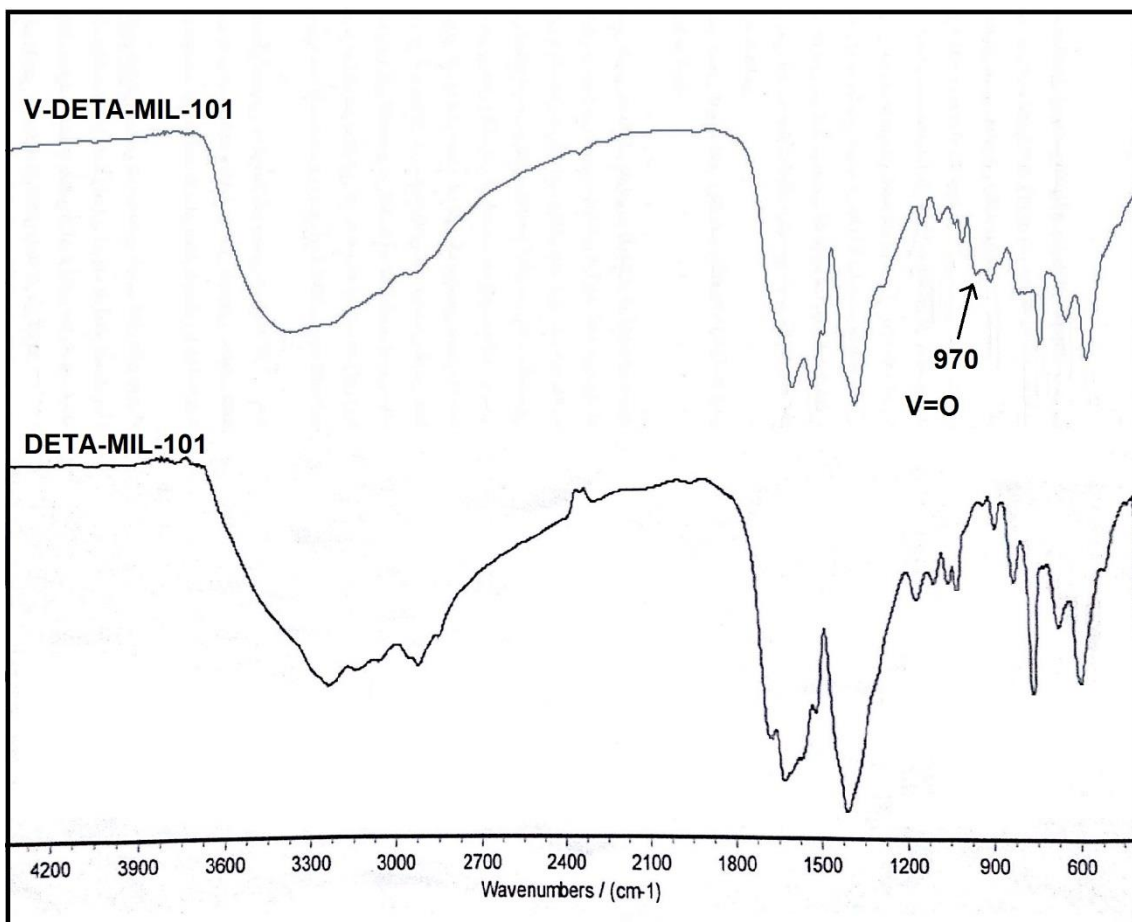
شکل ۳-۳ طیف فرسرخ شبکه فلزی-آلی [۴۴]

مقایسه طیف MIL-101 با DETA-MIL-101 در شکل ۳-۴ نشان می‌دهد پس از آمین‌دار کردن MIL-101، دو دسته نوار جدید مربوط به دی‌اتیلن‌تری‌آمین در طیف FT-IR ظاهر می‌شوند. یک دسته از آنها نوارهای موجود در ناحیه  $2856\text{ cm}^{-1}$  و  $2927\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-H لیگاند دی‌اتیلن‌تری‌آمین هستند و دسته دیگر نوارهای موجود در  $3246\text{ cm}^{-1}$  و  $3149\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی N-H این لیگاند است به‌علاوه موقعیت نوارها در ناحیه  $1800-600$  تغییر نکرده و تنها کمی پهن‌شدگی در آنها مشاهده می‌شود [۴۰].



شکل ۳-۴ مقایسه طیف فرسرخ MIL-101 و DETA-MIL-101 سنتز شده

در طیف FT-IR V-DETA-MIL-101 (شکل ۳-۵) نوارهای مربوط به ارتعاش کششی C-H آمین وجود دارند. این در حالی است که نوارهای مربوط به ارتعاشهای کششی N-H ضیف تر شده‌اند و این پدیده می‌تواند مربوط به اتصال کمپلکس وانادیم به آمین بر روی بستر MIL-101 باشد. در ضمن ارتعاشات کششی و خمشی پیوندهای C-H، C-O و C-C استیل استونات مربوط به کمپلکس وانادیم متصل به بستر با نوارهای مربوط به لیگاندهای ترفتالیک اسید و دی‌اتیلن‌تری‌آمین همپوشانی می‌کند و دیده نمی‌شوند. به‌علاوه نوار جدید مشاهده شده در حدود  $970\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند وانادیم-اکسو باشد که آن نیز تأییدکننده‌ی قرار گرفتن فلز وانادیم بر روی بستر MIL-101 است [۴۵].

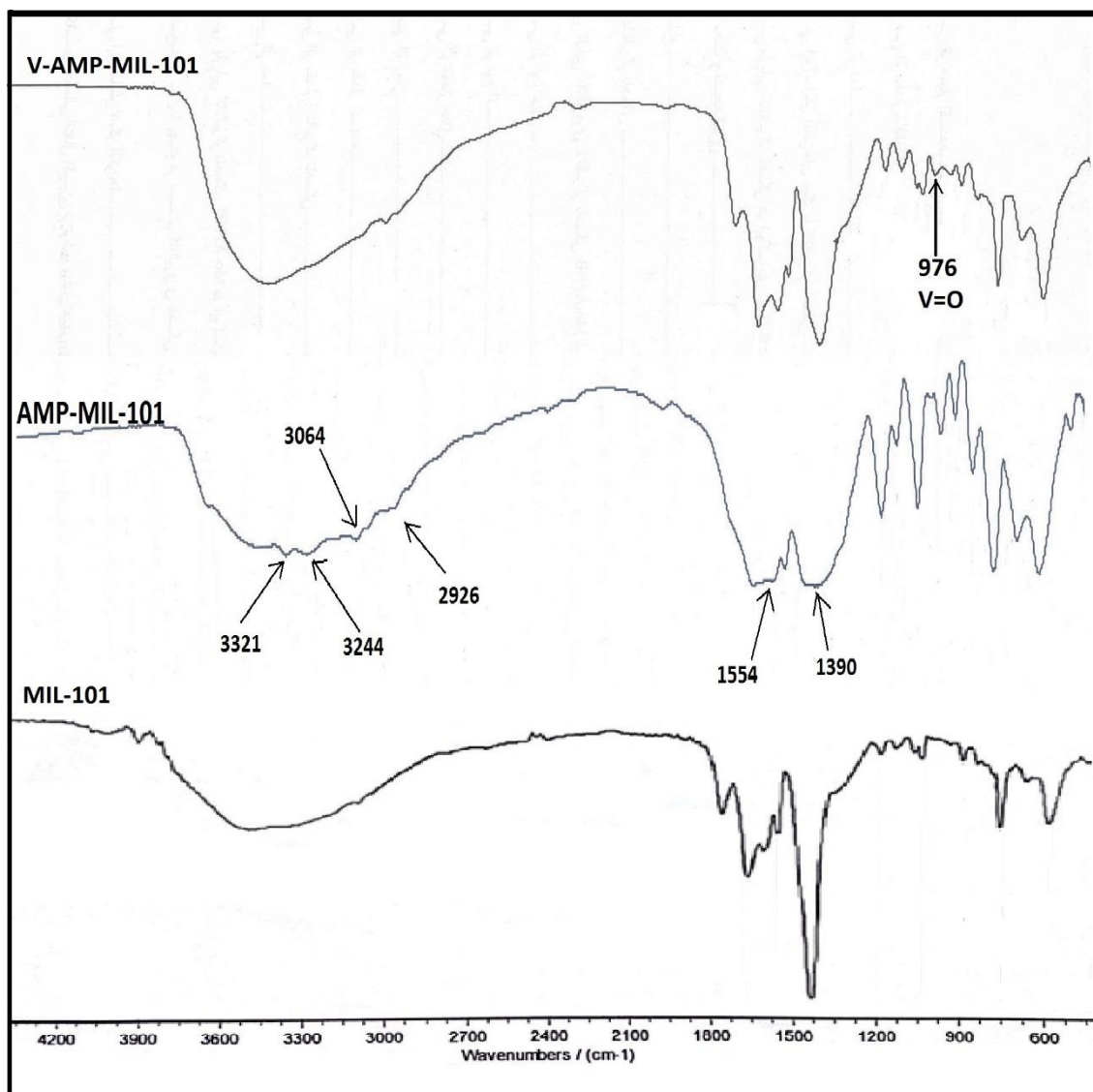


شکل ۳-۵ مقایسه طیف فرسرخ DETA-MIL-101 و V-DETA-MIL-101

مقایسه طیف MIL-101 با AMP-MIL-101 در شکل ۳-۶ نیز نشان می‌دهد پس از آمین‌دار کردن MIL-101، دو دسته نوار جدید مربوط به ۲-آمینومتیل پیریدین در طیف FT-IR ظاهر می‌شوند. یک دسته از آنها نوارهای موجود در ناحیه  $2926\text{ cm}^{-1}$  و  $3064\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-H لیگاند ۲-آمینومتیل پیریدین هستند و دسته دیگر نوارهای موجود در  $3244\text{ cm}^{-1}$  و  $3321\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی N-H این لیگاند است به‌علاوه در موقعیت نوارها، در ناحیه  $1560-1640$  پهن‌شدگی مشاهده می‌شود که می‌توان به ارتعاش خمشی N-H لیگاند ۲-آمینومتیل پیریدین نسبت داد که با نوارهای C=C مربوط به MIL-101 تداخل کرده است [۴۴].

در طیف FT-IR V-AMP-MIL-101 (شکل ۳-۶) نوارهای مربوط به ارتعاش کششی C-H آمین

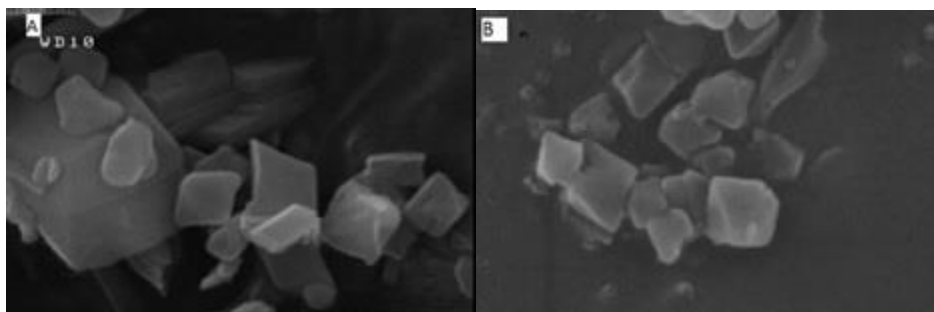
ضعیف شده است. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی N-H نیز مشاهده نمی‌شود و این پدیده می‌تواند مربوط به اتصال کمپلکس وانادیم به آمین بر روی بستر MIL-101 باشد. در ضمن ارتعاشات کششی و خمشی پیوندهای C-H، C-O و C-C استونات مربوط به کمپلکس وانادیم متصل به بستر با نوارهای مربوط به لیگاندهای ترفتالیک اسید و دی‌اتیلن‌تری‌آمین همپوشانی می‌کند و دیده نمی‌شوند. به‌علاوه نوار جدید مشاهده شده در حدود  $976\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند وانادیم-اکسو باشد که آن نیز تأییدکننده‌ی قرار گرفتن فلز وانادیم بر روی بستر AMP-MIL-101 است [۴۵].



شکل ۳-۶ مقایسه طیف فرسرخ MIL-101، AMP-MIL-101 و V-AMP-MIL-101

### ۲-۱-۱-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی مورفولوژی، اندازه، شکل و ضخامت ساختار از دستگاه میکروسکوپ الکترونی که قابلیت عکس برداری از سطوح با بزرگ‌نمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیک ۳ تا ۱۰۰ نانومتر دارد، استفاده می‌شود. از این‌رو تصاویر SEM، از MIL-101 و V-EDTA-MIL-101 گرفته شد و مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در شکل ۳-۷ نشان داده شده است، ساختار ذرات هشت‌وجهی است و در طی فرایند آمین‌دار و فلزدار کردن تغییری در شکل و مورفولوژی آن به‌وجود نمی‌آید.



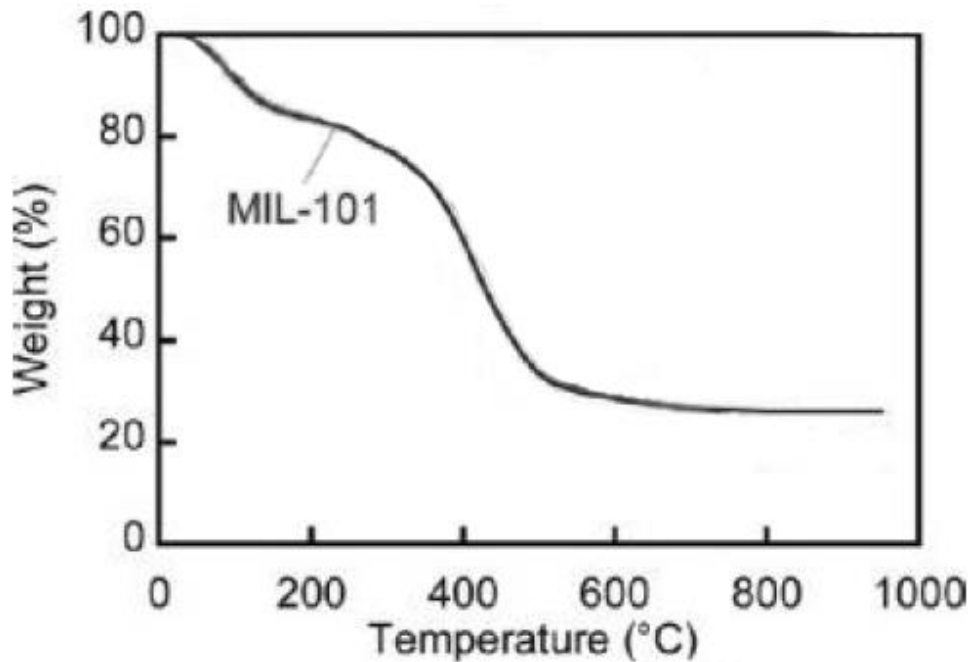
شکل ۳-۷ تصویر SEM MIL-101(A) و V-MIL-101(B).

### ۳-۱-۱-۳ آنالیز عنصری ICP و CHN

با تکنیک آنالیز عنصری مقدار نیتروژن قرار گرفته بر روی بستر DETA-MIL-101 (۱۶/۵۷٪ (معادل ۳/۹۴ میلی‌مول لیگاند) بدست آمد و میزان وانادیم موجود در نمونه V-DETA-MIL-101 به‌وسیله تکنیک ICP ۵/۰۴۴۵٪ (۰/۹۹ میلی‌مول) تعیین شد. با توجه به این داده‌ها تنها ۲۵٪ از آمین‌های متصل به بستر به‌وسیله فلز اشغال شده است. میزان نیتروژن قرار گرفته بر روی بستر AMP-MIL-101 ۶/۱۳٪ (معادل ۲/۱۹ میلی‌مول لیگاند) به‌دست آمد و میزان وانادیم موجود در نمونه V-AMP-MIL-101 به‌وسیله تکنیک ICP ۲/۷۹٪ (۰/۵۴۹ میلی‌مول) حاصل شد. بنابراین وانادیم ۲۵٪ از آمین‌های متصل به بستر AMP-MIL-101 را اشغال کرده است.

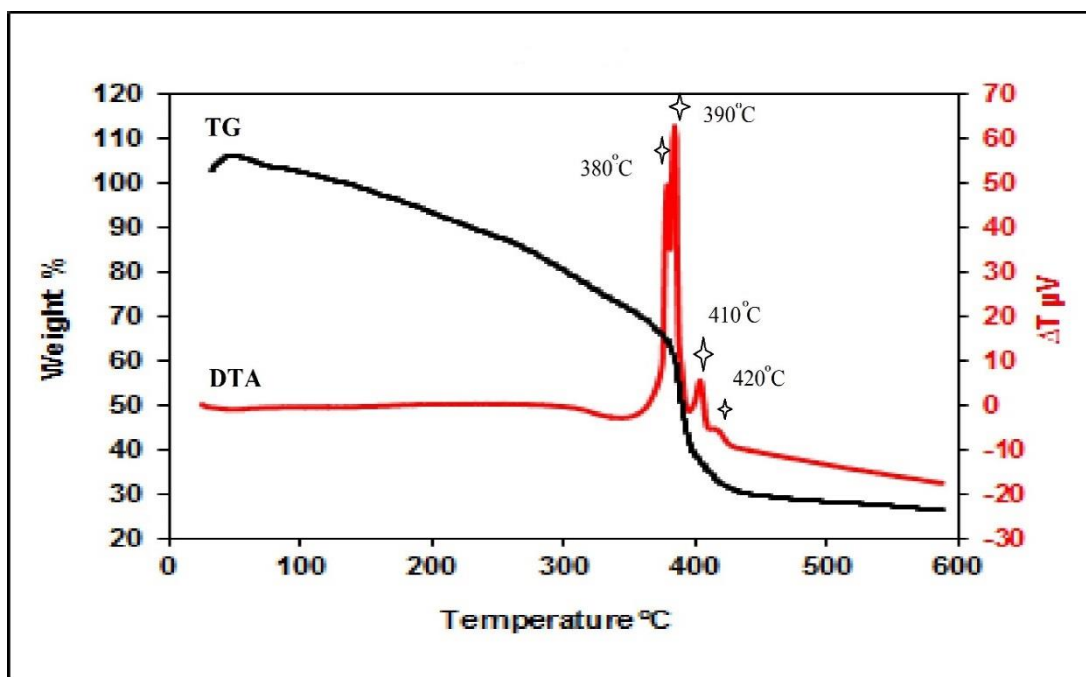
### ۴-۱-۱-۳ آنالیز حرارتی (TG/DTA)

جهت بررسی پایداری گرمایی نمونه V-DETA-MIL-101 و مقایسه آن با MIL-101، آنالیز حرارتی TG/DTA به کار گرفته شد که در شکل های ۳-۸ و ۳-۹ نشان داده شده است.



شکل ۳-۸ نمودار تجزیه حرارتی MIL-101.

همانطور که در نمودار شکل ۳-۸ نشان داده شده است MIL-101 دارای دو مرحله کاهش وزن است، یکی در محدوده دمایی زیر ۲۰۰°C است که دارای کاهش وزنی معادل ۲۷ درصد است و مربوط به از دست دادن مولکول های آب درون حفرات است. مرحله ی بعد در محدوده دمایی ۳۵۰-۵۰۰°C است که با ۴۹ درصد کاهش وزن همراه بوده و مربوط به تخریب شبکه و احتمالاً سوختن لیگاندهای آلی است که در نهایت ماده جامد اکسید کروم ( $Cr_2O_3$ ) برجای می ماند. این نمودار پایداری حرارتی شبکه MIL-101 را تا دمای ۳۵۰°C نشان می دهد [۷].



شکل ۳-۹ نمودار تجزیه حرارتی (TG/DTA) V-DETA-MIL-101

نمودار شکل ۳-۹ مربوط به تجزیه حرارتی V-DETA-MIL-101 است و دارای دو مرحله کاهش وزن است. مرحله اول کاهش وزن تا دمای  $370^{\circ}\text{C}$  مشاهده شده که  $35\%$  افت وزن را شامل می‌شود و مربوط به آبزدایی از شبکه است، در این محدوده نوار گرماگیر DTA مشاهده نشده است. به احتمال قوی آبزدایی بسیار آهسته اتفاق افتاده و در حد حساسیت دستگاه نبوده است. از دمای  $370^{\circ}\text{C}$  تا  $430^{\circ}\text{C}$  چهار نوار گرمازا با شدت‌های متفاوت مشاهده شده که در مجموع  $39\%$  کاهش وزن را شامل می‌شود و مربوط به سوختن ترفتالیک اسید و دی‌اتیلن‌تری‌آمین است که منجر به واپاشی شبکه می‌گردد.  $26\%$  باقی مانده از وزن ترکیب مربوط به اکسید کروم و اکسید وانادیوم است.



## ۲-۳ بررسی کارایی کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101 در اپوکسایش

### سیکلواکتن

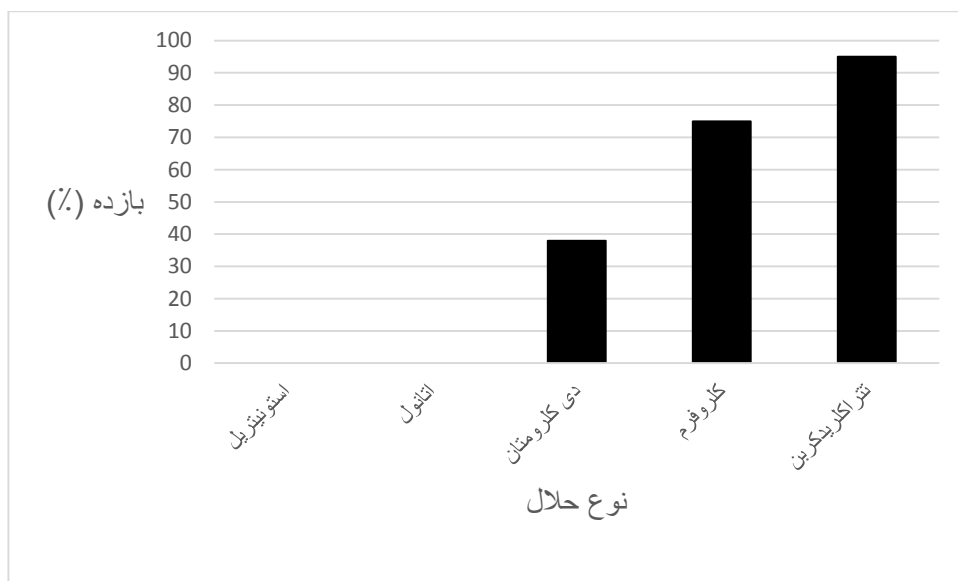
کارایی کاتالیزوری V-DETA-MIL-101 در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. سیکلواکتن به عنوان آلکن پایه به کار گرفته شد و عوامل گوناگون مانند نوع حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار کاتالیزور، دما و زمان بهینه گردید و سپس برای سایر آلکن‌ها به کار برده شد.

### ۱-۲-۳ اثر حلال

در بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۴-۱، در حلال‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بررسی اثر حلال‌های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101 با اکسنده TBHP در جدول ۱-۳ و شکل ۳-۱۰ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که این واکنش با حلال‌های قطبی همچون اتانول و استونیتریل پیشرفتی ندارد. چون که حلال‌هایی با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه الکل‌ها و آب با کوئوردینه شدن به فلز مرکزی با واکنشگر رقابت کرده و مانع از فعال شدن اکسنده به وسیله کاتالیزگر می‌شوند و از این جهت مانع پیشرفت واکنش می‌شوند [۴۶]. در حالی که با حلال‌های کلردار مانند دی‌کلرومتان، کلروفرم و تتراکلریدکربن بازده خوبی بدست می‌آید چون این حلال‌ها قابلیت کوئوردینه‌شوندگی ندارند. بنابراین مناسب‌ترین حلال‌ها، حلال‌های هیدروکربن کلردار هستند که توانایی کوئوردینه شدن و رقابت با اکسنده را ندارند. بر این اساس مناسب‌ترین حلال، تتراکلریدکربن است که بیشترین بازده را داشت و به‌عنوان بهترین حلال در مراحل بعد به کار گرفته شد.

جدول ۱-۳ بررسی اثر انواع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسند TBHP در دمای جوش حلال طی ۲۰ دقیقه با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101

حلال	بازده واکنش (%)
استونیتریل	ناچیز
اتانول	ناچیز
دی کلرومتان	۳۸
کلروفرم	۷۵
تتراکلریدکربن	۹۶



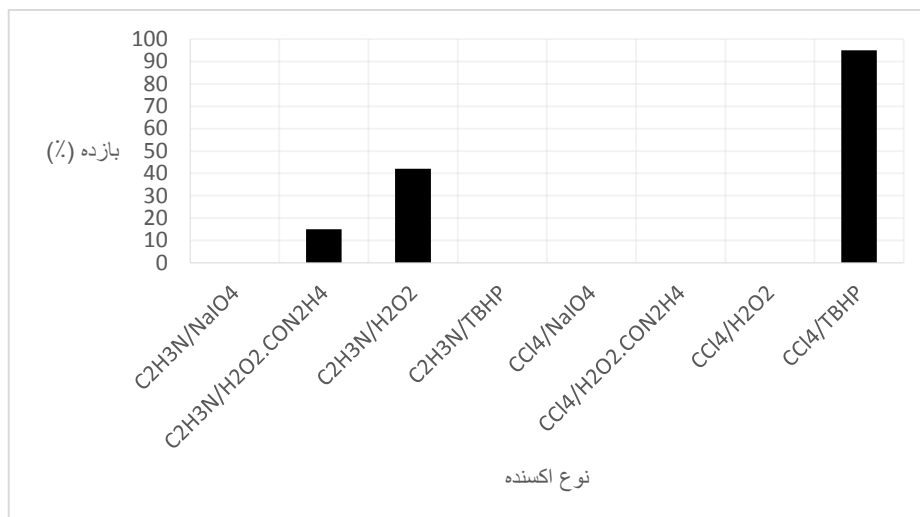
شکل ۱۰-۳ بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسند TBHP در دمای جوش حلال طی ۲۰ دقیقه با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101

### ۲-۲-۳ اثر نوع اکسنده

طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۲ اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بررسی شد. نتایج جدول ۲-۳ و شکل ۳-۱۱ نشان می‌دهد که ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به همراه حلال تتراکلرید کربن بازده بیشتری نسبت به اوره هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات دارد. هیدروژن پراکسید و اوره هیدروژن پراکسید در حضور  $VO(acac)_2$  ترکیبی با ساختار  $VO_2OL$  ایجاد می‌کنند که برای اپوکسایش فعال نیست. بنابراین مناسب‌ترین اکسنده TBHP است که بالاترین بازده اپوکسید (۹۶ درصد) را به دست می‌دهد [۴۷].

جدول ۲-۳ بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای جوش حلال طی ۲۰ دقیقه با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101.

حلال	اکسنده	بازده واکنش (%)
استونیتریل	سدیم پریدات	۰
استونیتریل	اوره هیدروژن پراکسید	۱۵
استونیتریل	هیدروژن پراکسید	۴۲
استونیتریل	ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید	۰
تتراکلرید کربن	سدیم پریدات	۰
تتراکلرید کربن	اوره هیدروژن پراکسید	۰
تتراکلرید کربن	هیدروژن پراکسید	۰
تتراکلرید کربن	ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید	۹۶



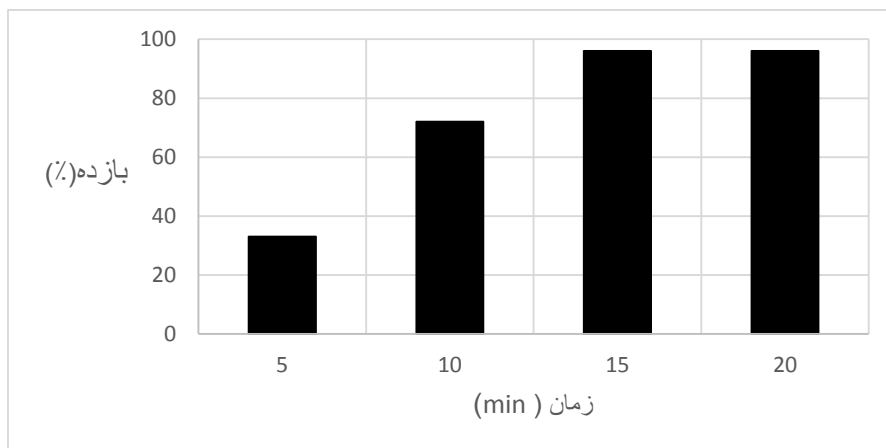
شکل ۳-۱۱ بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال طی ۲۰ دقیقه با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101.

### ۳-۲-۳ اثر زمان

پارامتر زمان نیز با واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 مطابق روش گفته شده در بخش ۲-۴-۳ در مدت زمان‌های ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ دقیقه بررسی شد. نتایج جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۲ نشان می‌دهد واکنش در مدت زمان اندک ۱۵ دقیقه به‌طور کامل انجام شده است و بعد از این زمان بازده ثابت شده است. بنابراین بهترین زمان واکنش ۱۵ دقیقه به‌دست آمد.

جدول ۳-۳ بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101

زمان (min)	بازده واکنش (%)
۵	۳۳
۱۰	۷۲
۱۵	۹۶
۲۰	۹۶



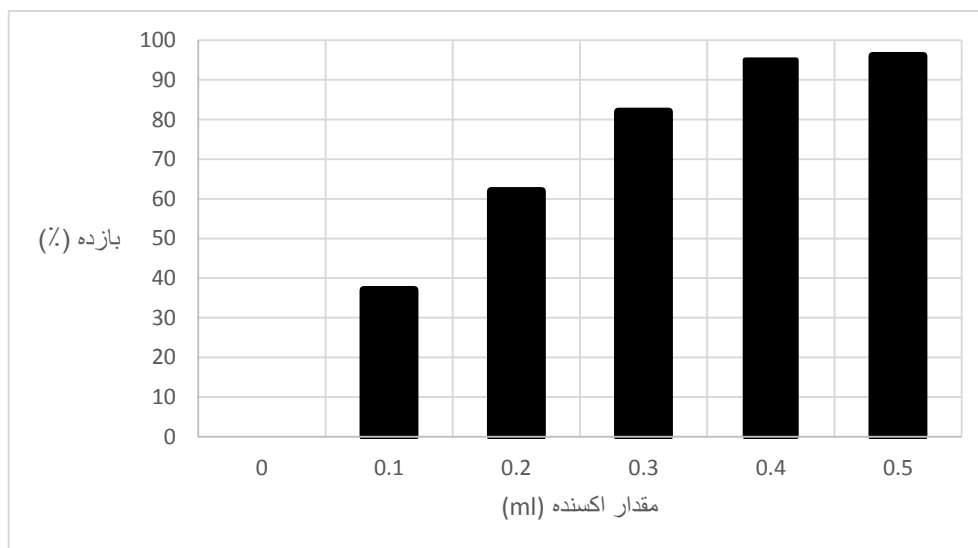
شکل ۳-۱۲ بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V- DETA-MIL-101

### ۴-۲-۳ اثر مقدار اکسنده

برپایه روش گفته شده در بخش ۲-۴-۴ اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر V- DETA-MIL-101 مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۳ آمده است. مقدار اکسنده نقش مهمی در انجام واکنش اپوکسایش دارد و در غیاب اکسنده واکنش پیشرفتی ندارد. با افزایش مقدار اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید بازده افزایش یافت تا اینکه با ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده بیشترین بازده به دست آمد.

جدول ۳-۴ بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 طی ۱۵ دقیقه

مقدار اکسنده		نسبت اکسنده به سیکلواکتن	بازده واکنش (%)
ml	Mmol		
۰	۰	۰	۰
۰/۱	۰/۲۸	۰/۵۶	۳۷
۰/۲	۰/۵۶	۱/۱۲	۶۲
۰/۳	۰/۸۴	۱/۶۸	۸۲
۰/۴	۱/۱۲	۲/۲۴	۹۶
۰/۵	۱/۴	۲/۸	۹۶



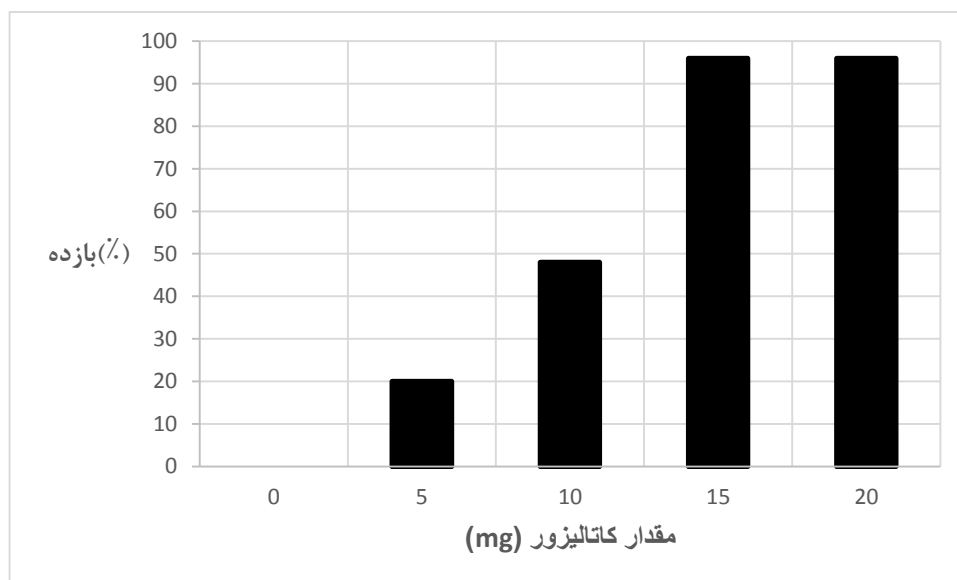
شکل ۳-۱۳ بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 طی ۱۵ دقیقه

### ۵-۲-۳ اثر مقدار کاتالیزگر

براساس روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۵ اثر مقدار کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۴ نشان می‌دهد با افزایش مقدار کاتالیزگر، فعالیت کاتالیزوری ابتدا افزایش یافته و در ادامه ثابت می‌ماند. اپوکسایش سیکلواکتن بدون حضور کاتالیزگر انجام‌پذیر نیست، از این جهت که هیدروپراکسید برای حمله به پیوند دوگانه‌ی آلکن به اندازه کافی الکترون‌دوست نیست. نقش فلز در کاتالیزور فعال کردن هیدروپراکسید به عنوان اکسنده می‌باشد [۴۷]. مقدار ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۵ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۵ دقیقه.

مقدار کاتالیزور (mg)	بازده واکنش (%)
۰	۰
۵	۲۳
۱۰	۴۸
۱۵	۹۶
۲۰	۹۶



شکل ۳-۱۴ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 ر اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۵ دقیقه.

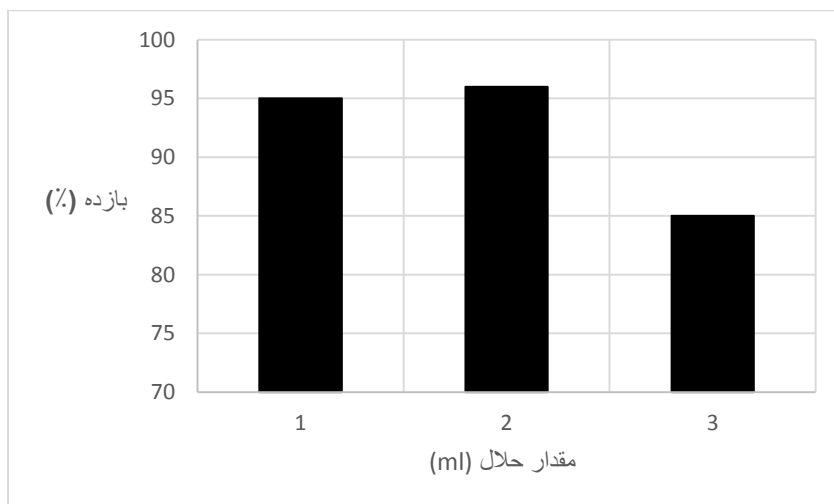
### ۳-۲-۶ اثر مقدار حلال

بر اساس روش گفته شده در بخش ۲-۴-۶، واکنش اپوکسایش با مقادیر گوناگون از حلال تتراکلرید کربن انجام شد. داده‌ها در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۵ نشان می‌دهد که مقدار حلال تاثیر چندانی بر بازده ندارد. اما مقادیر کمتر حلال (بین ۱ تا ۲ میلی لیتر) بهترین بازده را داشته است و با توجه به مضر بودن حلال‌های کلردار برای محیط زیست مقدار یک میلی لیتر برای اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 مناسب است. مقدار بیشتر از دو میلی لیتر به دلیل پراکنده شدن و کاهش غلظت کاتالیست منجر به کاهش بازده شده است.



جدول ۳-۶ بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۵ دقیقه با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101

مقدار حلال (ml)	بازده واکنش (%)
۱	۹۶
۲	۹۶
۳	۸۵



شکل ۳-۱۵ بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۵ دقیقه با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101

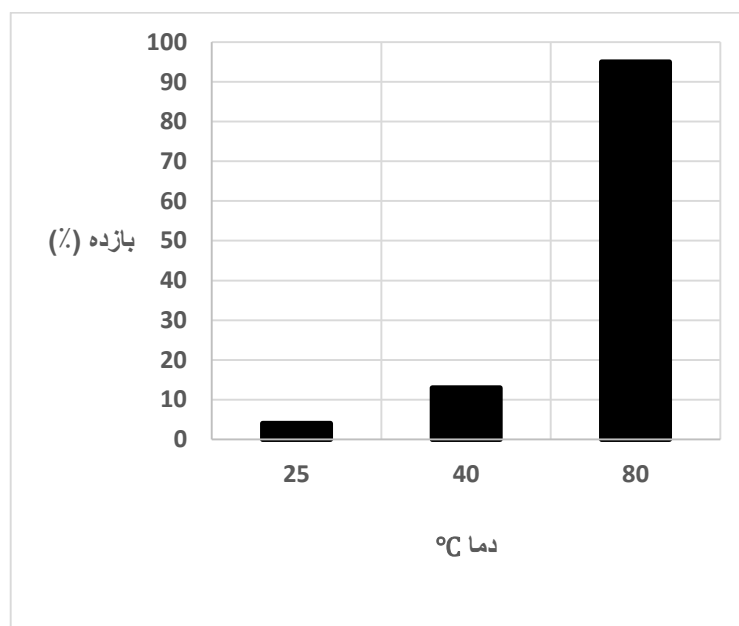
### ۷-۲-۳ اثر دما

پارامتر دما بر اساس روش گفته شده در بخش ۲-۴-۷ برای اپوکسایش سیکلواکتن در دماهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج حاصل در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۶ نشان می‌دهد که فعالیت این کاتالیزگر رابطه‌ی مستقیمی با دما دارد. از آنجایی که واکنش اپوکسایش در شرایط رفلاکس انجام می‌شود و بهترین دما برای هر واکنشی در شرایط رفلاکس نقطه‌ی جوش حلال است،

بنابراین دمای ۸۰°C نقطه جوش تتراکلریدکربن بیشترین بازده به دست آمد.

جدول ۳-۷ بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 طی ۱۵ دقیقه.

بازده واکنش (%)	دما (°C)
ناچیز	۲۵
۱۶	۴۰
۹۶	۸۰



شکل ۳-۱۶ بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 طی ۱۵ دقیقه

### ۳-۲-۸ جمع بندی شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن

#### V-DETA-MIL-101

با توجه به جدول (۳-۸) شرایط مناسب برای اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن به عنوان حلال در مدت زمان ۱۵ دقیقه می باشد.

جدول ۳-۸ شرایط بهینه در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر

V-DETA-MIL-101


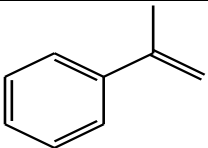
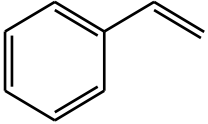
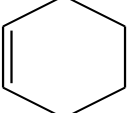

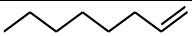
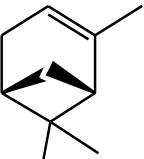
تتراکلرید کربن، ۱ میلی لیتر	نوع و مقدار حلال
TBHP، ۱/۱۲ میلی مول	نوع و مقدار اکسنده
۱۵ میلی گرم	مقدار کاتالیزگر
۸۰ درجه سانتی گراد	دما
۱۵ دقیقه	زمان

## ۸-۲-۳ اپوکسایش سایر آلکن‌ها بوسیله ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید با

### کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101

بر پایه روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۸ اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101 مورد بررسی قرار گرفت. تمام واکنش‌ها با ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید انجام شد. در این سیستم استایرن ۸۶ درصد محصول اپوکسید،  $\alpha$ -متیل استایرن ۹۳ درصد،  $\alpha$ -پینن ۸۷ درصد، ۱-اکتن ۵۳ درصد، ۱-هگزن ۶۵ درصد و سیکلو هگزن ۹۲ درصد محصول اپوکسید داشتند. استایرن، ۱-اکتن و ۱-هگزن در مدت زمان ۱ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفتند و ۳ آلکن دیگر در مدت زمان کمتر رفلاکس شدند. همان‌طور که داده‌ها نشان می‌دهد، آلکن‌های خطی زمان طولانی‌تری نسبت به زمان بهینه‌ی به‌دست آمده برای سیکلواکتن نیاز دارند که این پدیده را می‌توان به الکترون‌دهندگی کمتر آلکن‌های خطی نسبت داد. بازده ۱-هگزن از ۱-اکتن بیشتر است به این دلیل که در بین آلکن‌های خطی اولفین‌هایی با زنجیره‌ی کوتاه‌تر به دلیل اثرات فضایی کمتر واکنش‌پذیرترند. بازده واکنش  $\alpha$ -متیل استایرن از استایرن بیشتر است چرا که به احتمال زیاد با جایگزینی متیل که یک گروه الکترون‌دهنده است به جای هیدروژن واکنش‌پذیری  $\alpha$ -متیل استایرن افزایش می‌یابد. بنابراین آلکن‌های حلقوی کارایی مناسب‌تری نسبت به آلکن‌های خطی از خود نشان می‌دهند [۴۸ و ۴۹].

جدول ۳-۹ نتایج حاصل از اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن‌های گوناگون با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-DETA-MIL-101 ۱/۱۲ میلی مول TBHP در دمای ۸۰°C و در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن

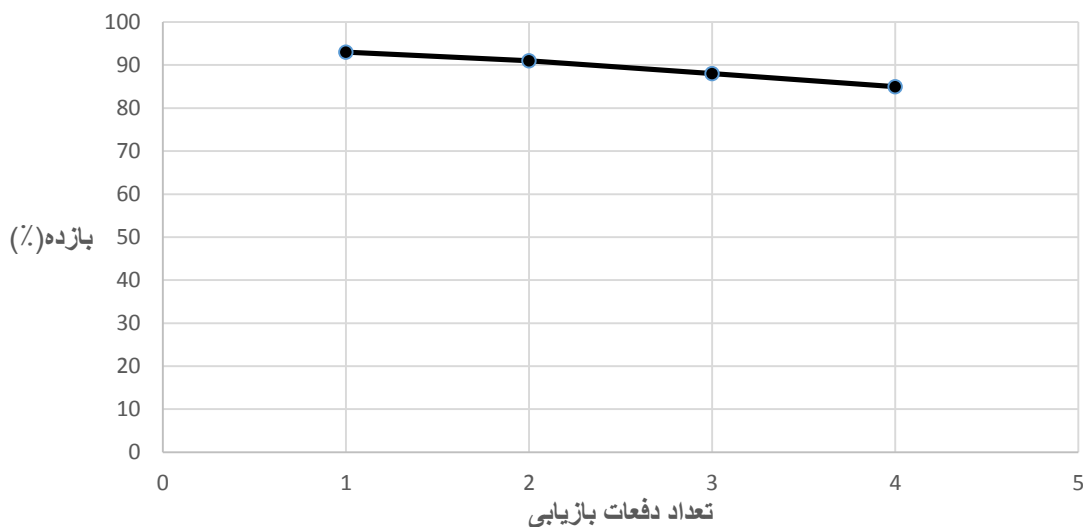
آلکن	ساختار	زمان (دقیقه)	بازده (%)
سیکلوآکتن		۱۵	۹۶
$\alpha$ -متیل استایرن		۲۰	۹۳
استایرن		۶۰	۸۶
سیکلوهگزن		۱۵	۹۲
۱-هگزن		۶۰	۶۵
۱-اکتن		۶۰	۵۳
$\alpha$ -پینن		۳۰	۸۷

### اپوکسایش سیکلواکتن با TBHP

روش بازیابی کاتالیزگر ناهمگن در بخش ۲-۴-۹ شرح داده شده است. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۷ آورده شده است. در بیشتر تحقیقاتی که در سال‌های اخیر در مورد کاتالیزگرهای جدید انجام شده است، محققین به دنبال یافتن کاتالیزگرهایی با فعالیت بالا و قابلیت بازیابی و به کارگیری دوباره طی مراحل متوالی هستند. در این تحقیق نیز، پس از هر بار انجام واکنش اپوکسایش با کاتالیزگر مورد نظر، مخلوط واکنش صاف گردید و کاتالیزگر خشک شد و دوباره در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با در نظر گرفتن همان نسبت‌های مولی واکنش اولیه به کار گرفته شد. این کار تا چهار مرحله بررسی گردید، نتایج نشان می‌دهد که این کاتالیزگر حتی پس از ۴ بار استفاده متوالی هنوز ویژگی کاتالیزوری خود را حفظ کرده است. این رفتار نشان‌دهنده اتصال قوی و محکم کمپلکس وانادیم بر بستر است و کاتالیزگر پایداری بالایی دارد. بنابراین می‌توان این کاتالیزگر را به‌عنوان یک کاتالیزگر کارآمد در اپوکسایش آلکن‌ها با قابلیت بازیافت مناسب معرفی نمود.

جدول ۳-۱۰ بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 طی ۱۵ دقیقه

مرتبه بازیابی	بازده واکنش (%)
اول	۹۳
دوم	۹۱
سوم	۸۸
چهارم	۸۵



شکل ۳-۱۷ بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 طی ۱۵ دقیقه

### ۳-۳ نتایج اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-AMP-MIL-101

مطابق روش شرح داده شده در بخش ۲-۵ نوع و مقدار حلال، نوع و مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، دما و زمان با کاتالیزگر V-AMP-MIL-101 مورد بررسی قرار گرفت و خلاصه‌ی بهینه‌ی آن در جدول ۳-۱۱ آورده شده است. طبق شرایط ذکر شده، بازده اپوکسایش ۹۵ درصد برای این کاتالیزگر مشاهده شد.

جدول ۳-۱۱ شرایط بهینه در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر

V-AMP-MIL-101

تتراکلریدکربن، ۲ میلی لیتر	نوع و مقدار حلال
TBHP، ۱/۱۲ میلی مول	نوع و مقدار اکسنده
۲۰ میلی گرم	مقدار کاتالیزگر
۸۰ درجه سانتی گراد	دما
۶۰ دقیقه	زمان

۳-۴ مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن

V-DETA-MIL-101

مکانیسم احتمالی برای اپوکسایش آلکن ها با اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در طرح شماتیک در شکل ۳-۱۸ آورده شده است [۵۰].

۱- انتقال اتم هیدروژن TBHP به عامل اکسیژن متصل به وانادیم و تبدیل شدن اکسیژن به عامل

هیدروکسیدی

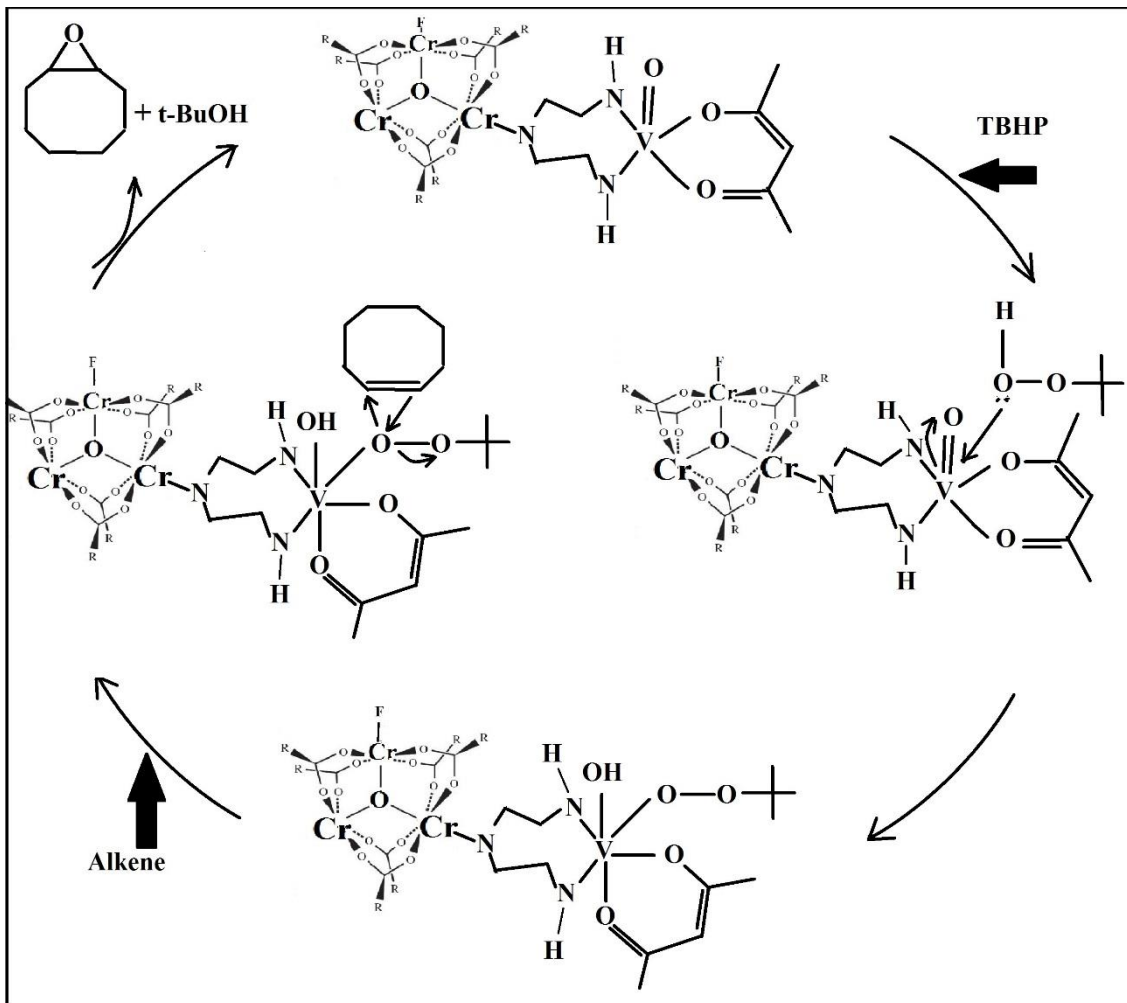
۲- اتصال  $t\text{-BuOO}^-$  به فلز وانادیم

۳- حمله آلکن به اکسیژن فعال شده متصل به وانادیم

۴- برگشت جفت الکترون غیرپیوندی اکسیژن به صورت پیوند دوگانه به فلز و آزادسازی هیدروژن و

اتصال آن به  $t\text{-BuO}^-$  و تولید  $t\text{-BuOH}$  و در نهایت تولید محصول اپوکسیدی





شکل ۳-۱۸ چرخه کاتالیزوری انتقال اکسیژن به سیکلواکتن توسط ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر  
ناهمگن V-DETA-MIL-101

### ۵-۳ نتیجه گیری

نتایج حاصل از بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس وانادیم (IV) تثبیت شده بر DETA-MIL-101 در اپوکسایش آلکن‌ها به صورت زیر است.

۱- مساحت سطح بالای شبکه و جذب بیشتر آمین و فلز یکی از مهم‌ترین برتری‌های این روش است. مقدار کم کاتالیزگر توانایی بالایی برای اپوکسایش آلکن‌ها دارد.

۲- مناسب‌ترین حلال جهت اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن کمپلکس وانادیم (IV)

تتراکلریدکربن است و به مقدار ۱ میلی لیتر است.

۳- مناسب ترین اکسنده جهت اپوکسایش آلکن ها با این کاتالیزگر اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید است و به مقدار ۱/۱۲ میلی مول است.

۴- دما بر روی فعالیت کاتالیزوری این کاتالیزگر تاثیر زیادی دارد که بهترین حالت برای آن دمای جوش حلال است.

۵- مقدار بهینه برای کاتالیزگر، اکسنده و مدت زمان لازم برای سیستم کاتالیزوری V-DETA-MIL-101 به ترتیب ۱۵ میلی گرم، ۱/۱۲ میلی مول و ۱۵ دقیقه است.

۶- از ویژگی های بسیار خوب این کاتالیزگر تثبیت کمپلکس وانادیم بر DETA-MIL-101 است که قابلیت بازیابی و به کارگیری دوباره را دارد و در مدت زمان اندک واکنش را پیش می برد. در مقایسه سیستم کاتالیزوری تهیه شده در این پژوهش با سیستم های کاتالیزوری مشابه که در سال های گذشته مورد بررسی قرار گرفته اند می توان به نتایج زیر اشاره کرد:

جدول ۳-۱۲ مقایسه سیستم کاتالیزوری V-DETA-MIL-101 با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه

منبع	مقدار کاتالیزور (mmol)	زمان	بازده %	مقدار سیکلواکتن (mmol)	لیگاند	کاتالیزور	TOF <sup>۱</sup>
[۵۱]	۵	۱۲ ساعت	۸۷	۱۱۵	-	V@Bipyridine-Based Polyureas	۰/۵
[۵۲]	۰/۰۱۳	۴ ساعت	۶۹	۰/۵	C <sub>2</sub> NH <sub>7</sub> Cl <sub>2</sub>	V <sup>IV</sup> OL <sub>2</sub> (L=N-salicylidin-2-chloroethylimine)	۶/۶۳
[۵۳]	۰/۰۱۵	۲/۵ ساعت	۸۱	۰/۵	(2-aminometyl) Furan	[VOL <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (L = (5-bromo-hydroxybenzyl-2-furylmethyl)imine)	۱۰/۸
[۵۴]	۰/۰۰۲۹	۲۴ ساعت	۹۰	۴/۵	(3-aminopropyl) triethoxysilane	V/Si- MCM-41	۵۸/۱۸
[۵۵]	۰/۰۱	۶ ساعت	۹۳	۷/۶۷	-	VC <sub>12</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O	۱۱۸/۸
-	۰/۰۱۰۹۸	۱ ساعت	۹۵	۰/۵	(2-aminometyl) pyridine	V-AMP-MIL-101	۴۳/۲۶
-	۰/۰۱۴۸۵	۱۵ دقیقه	۹۶	۰/۵	DETA	V-DETA- MIL-101	۱۲۹/۰۳

با توجه به TOFهای (میلی مول آلکن در بازده بر میلی مول کاتالیست بر زمان) نشان داده شده در جدول ۳-۱۱ و مقایسه‌ی سیستم کاتالیزوری V-DETA-MIL-101 با سایر سیستم‌های کاتالیزوری پیشین نتایج جالبی حاصل شد. این نتایج نشان داد که این کاتالیزگر با داشتن TOF بیشتر، کارایی بالاتری نسبت به سایر سیستم‌های کاتالیزوری مشابه دارد. در پنج مورد از کاتالیست‌های سایر پژوهش‌ها، زمان واکنش کمتر از ۲/۵ ساعت گزارش نشده است این در حالی است که سیستم کاتالیزوری V-DETA-MIL-101 در زمان اندک ۱۵ دقیقه تقریباً واکنش را به سمت کامل شدن پیش می‌برد، این عامل از مهم‌ترین ویژگی‌های این کاتالیزگر است. کاتالیزگر V-DETA-MIL-101 در مقایسه با V-AMP-MIL-101 TOF بالاتری دارد و در یک چهارم زمان کاتالیزگر V-AMP-MIL-101، واکنش

<sup>۱</sup> Turn Over Factor

را پیش می‌برد. با این حال کاتالیزگر V-AMP-MIL-101 نسبت به کاتالیزگرهای ۱ تا ۳ جدول ۳-۱۲ از کارایی بهتری برخوردار است.

### ۳-۶ آینده نگری

اپوکسایش اولفین‌ها در چندین سال اخیر بسیار مورد توجه بوده است و نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون آلی و دارویی داشته است. از این رو ایده‌ی تولید سایر اپوکسیدها به‌وسیله‌ی این کاتالیزگرها می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. با عامل‌دار کردن بستر MIL-101 با استفاده از سایر لیگاندهای آمین‌دار (گلایسین و ۴-۴-بای پیریدین) و تثبیت دیگر کمپلکس‌های فلزی (تیتانیم، زیرکونیم، نیکل و نقره) بر روی MIL-101 عامل‌دار شده می‌توان خاصیت کاتالیزوری آن‌ها را بسط داد. همچنین می‌توان اکسیداسیون برخی از ترکیبات آلی را به‌وسیله‌ی این سیستم‌های کاتالیزوری بررسی کرد.

- [1] S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. G. Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O'Keeffe, M. P. Suh and J. Reedijk, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 3001–3004
- [2] S. R. Batten, N. R. Champness, X. M. Chen, J. G. Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O'Keeffe, M. P. Suh and J. Reedijk, *Pure Appl. Chem*, **2013**, 85, 1715–1724
- [3] W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, “Atlas of zeolite structure types”, *Intern. Zeoli. Assoc*, 4th edn, **1996**
- [4] G. Ferey, *Chem. Soc. Rev*, **2008**, 37, 191–214
- [5] M. MA, “Preparation and Characterization of Metal-Organic Frameworks for Biological Applications”, Ph.D. thesis, Shandong University, Shandong, **2011**
- [6] C. Janiak, *Dalton Trans*, **2003**, 2781 – 2804
- [7] D. Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Ferey, and J. S. Chang, *Adv. Funct. Mater*, **2009**, 19, 1537-1552
- [8] B. F. Hoskins and R. Robson, *J. Am. Chem. Soc*, **1989**, 111, 5962-5964
- [9] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Ferey, R. E. Morris and C. Serre, *Chem. Rev*, **2012**, 112, 1232–1268
- [10] M. Yoon, R. Srirambalaji, and K. Kim, *Chem. Rev*, **2012**, 112, 1196–1231
- [11] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, And K. Ogura, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 1151-1152
- [12] J. Lincke, D. Lassig, J. Moellmer, C. Reichenbach, A. Puls, A. Moeller, R. Glaser, G. Kalies, R. Staudt, H. Krautscheid, *Microporous. Mesoporous. Mater*, **2011**, 142, 62–69
- [13] N. Stock and S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 933–969
- [14] G. Ferey, C. M. Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surble and I. Margiolaki, *Science*, **2005**, 309, 2040-2042
- [15] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.I. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2004**, 43, 2334–2375
- [16] S. Biswas, S. Couck, M. Grzywa, J. F. M. Denayer, D. Volkmer, and P. V. D. Voort, *Eur. J. Inorg. Chem*, **2012**, 2481-2486
- [17] O. I. Lebedev, F. Millange, C. Serre, G. V. Tendeloo, and G. Ferey, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 6525-6527
- [18] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. V. Duyne, and J. T. Hupp, *Chem. Rev*, **2012**, 112, 1105–1125

- [19] Y. Lee, Y. Kim, W. Ahn. *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, 1-11
- [20] T. Loiseau, G. Ferey, *J. Fluorine Chem.*, **2007**, 128, 413-422
- [21] S. T. Meek, J. A. Greathouse, and M. D. Allendorf, *Adv. Mater.*, **2011**, 23, 249–267
- [22] U. Mueller, M. Schuber, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastre, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 626-636
- [23] Z. Ni , R. I. Masel , *J. Am. Chem. Soc.* **2006** , 128 , 12394-12395
- [24] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, *Microporous. Mesoporous. Mater.*, **2004**, 73, 3-14
- [25] F. Schuth, B. Bogdanovitch and M. Felderhoff, *Chem. Commun.*, **2004**, 2249-2258
- [26] A. U. Czaja, N. Trukhan and U. Muller, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1284–1293
- [27] D. N. Dybtsev, A. L. Nuzhdin, H. Chun, K. P. Bryliakov, E. P. Talsi, V. P. Fedin and K. Kim, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, 45, 916–920
- [28] B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero and N. Snejko, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 2429–2432.
- [29] O. R. Evans, H. L. Ngo and W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 10395–10396
- [30] H. Byrd, A. Clearfield, D. Poojary, K. P. Reis and M. E. Thompson, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 2239-2246
- [31] A. Dokoutchaev, V. V. Krishnan and M. E. Thompson, *J. Mol. Struct.*, **1998**, 470, 191-205
- [32] S. Hermes, M.K. Schroter, R. Schmid, L. Jhodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer and R. A. Fischer, *Angew. Chem, Int. Ed.*, **2005**, 44, 6237-6241
- [33] Z. Zhao, X. Li, S. Huang, Q. Xia, and Z. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 2254–2261
- [34] L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Ferey and G. D. Weireld, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 8775–8777
- [35] A. C. Mckinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Ferey, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 6260-6266
- [36] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Ferey, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 5974-5978
- [37] A. Henschel, K. Gedrich, R. Kraehnertb and S. Kaskel, *Chem. Commun.*, **2008**, 4192–4194
- [38] N. V. Maksimchuk, K. A. Kovalenko, S. S. Arzumanov, Y. A. Chesalov, M. S. Melgunov, A. G. Stepanov, V. P. Fedin and O. A. Kholdeeva, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 2920–2930

- [39] E. V. Ramos-Fernandez, M. Garcia-Domingos, J. Juan-Alcaniz, J. Gascon, F. Kapteijn, *Appl. Catal*, **2011**, 391, 261–267
- [40] S-N.Kim, S-T.Yang, J. Kim, J-E. Park, W-S. Ahn, *CrystEngComm*, **2012**, 14, 4142-4147
- [41] M. Suresh, B. D. Raju, K. S. Rama Rao, K. R. Reddy, M. L. Kantam and P. Srinivasu, *J. Chem. Sci*, **2014**, 126, 527–532
- [42] C.S. Lu , E. W. Hughes , P. A. Giguere, *J. Am. Chem. Soc*, **1941**, 63, 1507–1513
- [43] Y. Mahha, L. Salles, J.Y. Piquemal, E. Briot, A. Atlamsani and J.M. Bregeault, *Sci. Dir. J. Catal*, **2007**, 249, 338
- [44] N.V. Maksimchuk, M.N. Timofeeva, M.S. Melgunov, A.N. Shmakova, Yu.A. Chesalov, D.N. Dybtsev, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, *J. Catal*, **2008**, 257, 315–323
- [45] E. V. Fedorova, V. B. Rybakov, V. M. Senyavin, A. V. Anisimov, and L. A. Aslanov, *CryRp*, **2005**, 50, 256-261
- [46] E. khodakaram, “Preporation and Characterization of some metalo-organic frameworks MOFs and investigation of their catalytic applications”, MSc. Thesis, Shahrood University of Technology, Shahrood, **2014**
- [47] S. T. Oyama, “Mechanisms in homogeneous and heterogeneous Epoxidation catalysis”, Elsevier, **2008**
- [48] J. Sobczak and J. J. Ziolkowski, *J. Mol. Catal*, **1981**, 13, 11-42
- [49] M. Bagherzadeh and S. G. Esfahani, *Chem. Chem. Eng*, **2010**, 17, 131-138
- [50] F. Farzaneh, E. Zamanifar, C. D. Williams, *J. Mol. Catal*, **2004**, 218, 203–209
- [51] K. Zhang, G. S. Kumar and D. C. Neckers, *J. Poly. Sci*, **1985**, 23, 1213-1220
- [52] Gh. Grivani, G. Bruno, H. A. Rudbari, A. D. Khalaji and P. Pourteimour, *Inorg. Chem. Commun*, **2012**, 18, 15–20
- [53] Gh. Grivani, Sh. Delkhosh, K. Fejfarova, M. Dusek, A. D. Khalaji, *Inorg. Chem. Commun*, **2013**, 27, 82–87
- [54] S. Bhunia and S. Koner, *J. Poro. Mater*, **2011**, 18, 399–407
- [55] S. Rayati, N. Torabi, A. Ghaemi, S. Mohebbi, A. Wojtczak and A. Kozakiewicz, *Inorg. Chim. Acta*, **2008**, 361, 1239–1245





## Abstract

In this research two modified metal-organic frameworks were used as catalyst support due to their special properties. Chromium terephthalate (MIL-101) with high surface area (up to 4100 m<sup>2</sup>/g) contains many unsaturated metal sites. It was prepared by hydrothermal processing (MIL-101) and then it was functionalized with diethylenetriamine (DETA-MIL-101) or 2-aminomethylpyridine (AMP-MIL-101). After that, vanadyl acetylacetonate was stabilized on pending amine groups and FT-IR, CHN, ICP, TG and SEM techniques were used for the characterization of both V-DETA-MIL-101 and V-AMP-MIL-101 catalysts. Then they were used in epoxidation of cis-cyclooctene and the yields of product were investigated by GC. The catalytic procedure was optimized for different parameters. It was found that the optimized condition with over 96% yield for epoxidation 0.5 mmol of cis-cyclooctene in the presence of V-DETA-MIL-101 was 15 mg of catalyst, 1 ml CCl<sub>4</sub> as solvent, and 1.12 mmol t-butyl-hydro-peroxide as oxidant at 80°C after 15 min. But V-AMP-MIL-101 catalyst, showed lower activity and it was needed 20 mg catalysts to achieve 96% yield after 60 min. In addition, recycling experiments revealed that V-DETA-MIL-101 catalyst can be repeatedly applied for nearly complete epoxidation of alkenes for at least four successive cycles.

Keyword: MIL-101, VO(acac)<sub>2</sub>, epoxidation, cis-cyclooctene





**Shahrood University of Technology**  
Faculty of Chemistry  
M. Sc. Thesis in Inorganic Chemistry

**Modification of Some Metallo-Organic Frameworks (MIL-101) and  
Investigation of Their Catalytic Applications**

**Atoosa Sarboland**

Supervisor:  
**Dr. B. Bahramian**

**September 2014**



