

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

# تهیه و شناسایی پلی سایل سزکویی اکسان عامل دار شده با شیف باز جهت تثبیت برخی کمپلکس‌های فلزی و بررسی کاربردهای کاتالیزگری آنها

نگارنده: آذین درویشی

استاد راهنما

دکتر مهدی میرزایی

شهریور ۱۳۹۸

شماره: ۱۴۵۹  
تاریخ: ۲۹/۰۷/۹۷

باسم تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صورتجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم آذین درویشی با شماره دانشجویی ۹۵۳۴۳۳۴ رشته شیمی گرایش معدنی تحت عنوان تهیه و شناسایی پلی سایل سزکوبی اکسان عامل دار شده با شیف باز جهت تثبیت برخی کمپلکسهای فلزی و بررسی کاربردهای کاتالیزگری آنها که در تاریخ ۱۳۹۸/۰۶/۱۳ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام میگردد:

قبول (با درجه: .....):  مردود   
 نوع تحقیق: نظری  عملی

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	دانشیار	دکتر مهدی میرزایی	۱- استاذ انمائی اول
	-	-	۲- استاذ انمائی دوم
	-	-	۳- استاذ مشاور
	دانشیار	دکتر قدمعلی باقریان دهقی	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	استاد	دکتر محمد باخرد	۵- استاذ ممتحن اول
	دانشیار	دکتر بهرام بهرامیان	۶- استاذ ممتحن دوم



نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده: جناب آقای دکتر بهرامیان بهرامیان  
 تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:  
 تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) میتواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

# تقدیم اثر

ماحصل آموخته هایم را تقدیم می کنم به:

پدر و مادرم

آنان که مهر آسمانیشان آرام بخش آلام زمینیم است. که هر چه آموخته ام در مکتب عشق آنان بوده و هر چه بکوشم قطره ای از دریای بیکران مهربانیشان را سپاس نتوانم گفت.

همسر و برادر عزیزم

همراهان همیشگی و پشنوانه های زندگیم بودند.

# مشکر و قدردانی

سپاس، خدایی را که اول و آخر وجود است، بی آنکه اولی بر او پیش بگیرد یا آخری پس از او باشد. خدایی که دست هر چشمی از دامن دیدارش کوتاه است و فهم هر کبوتر تو صیقلی از پرواز در آسمان و صفش عاجز.

خدای را شاکرم که به من فرصتی داد تا بخشی از زندگی ام را با انسان های فریخته سپری کنم. به انجام رسیدن این پایان نامه مرهون راهنمایی و کمک بزرگوارانی است که در مراحل مختلف تحصیل از هیچ کوششی دریغ نوزیدند.

از پدر و مادر عزیزم، که بودند تاج افتخاری است بر سرم و نشان دلیلی است بر بودنم، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار، مایه هستی ام بوده اند و دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگارانم که برایم زندگی پر فراز و نشیب آموختند. آموزگارانم که برایم زندگی بودن و انسان بودن معنا کردند. تقدیم به وجود بارزشتان.

از همسرم، که سایه مهربانش سایه ساز زندگی ام است، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود.

از برادرم، که وجودش شادی، بخش و صفایش مایه آرامش من است و در طول تحصیل تحمل زحمتم بود و تکیه گاه من در مواجهه با مشکلات و وجودش مایه دلگرمی من است.

از استاد با کالات و وسایته، جناب آقای دکتر مهدی میرزایی که در کمال سعه صدر، با حسن خلق فروتنی، از هیچ لگلی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمات راهنمایی این پایان نامه را بر عهده گرفتند.

باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را پاس گوید.

# تعمدنامه

اینجانب آذین درویشی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه تهیه شناسایی پلی سایل سزکویی اکسان عامل دار شده با شیف باز جهت تثبیت برخی کمپلکس های فلزی و بررسی کاربرد های کاتالیزگری آن ها تحت راهنمایی جناب آقای دکتر مهدی میرزایی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه 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 پایان‌نامه 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 می‌باشد 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 پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه ، در مواردی که از موجود زنده ( یا بافتهای آنها ) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، 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 می‌باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود . استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

# چکیده

پلیمرهای ساییل سزکویی اکسان اخیرا به دلیل ویژگیهای منحصر به فرد مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. از جمله ویژگیهای آنها می توان به کشش سطحی و آبگریزی زیاد، انعطاف پذیری بالا در دمای محیط، زیست سازگاری خوب و دمای انتقال شیشه ای مناسب آنها اشاره کرد. در این پژوهش، نوعی پلیمر ساییل سزکویی اکسان با استفاده از پیش ماده ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) و متیل تری متوکسی سیلان (MTMS) به روش سل-ژل تهیه شد و به عنوان یک بستر مناسب بکار گرفته شد. سپس طی یک مرحله با شیف باز هیدروکسی بنزیل آلدئید عامل دار شد. در ادامه، کمپلکس مولیبدن به پلی ساییل سزکویی اکسان عامل دار شده تثبیت و کاتالیزگر ناهمگن Mo-PS تهیه شد. ساختار کاتالیزگر با استفاده از روشهای FT-IR، XRD، ICP، EDX و FE-SEM بررسی شد. کاتالیزگر Mo-PS برای اپوکسایش آلکن های آروماتیک و آلیفاتیک با استفاده از اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) به کار گرفته شد. بیشترین میزان بازدهی ۹۶ درصد بوده که بعد از ۴ مرحله بازیابی، به میزان ۵ درصد کاهش یافت.

واژه های کلیدی: پلی ساییل سزکویی اکسان، کمپلکس مولیبدن، اپوکسایش، شیف باز.

# فهرست مطالب

## فصل ۱: مقدمه ۱

۱-۱ پلی سایل سزکویی اکسانها ..... ۲

۱-۲- تهیه پلی سایل سزکویی اکسانها ..... ۴

۱-۳- کاربردهای پلی سیلوکسان ..... ۵

۱-۴- شیف باز ..... ۵

۱-۵- مولیبدن ..... ۶

۱-۶- اپوکسایش ..... ۶

۱-۷- مروری بر تحقیقات انجام شده در این زمینه ..... ۶

## فصل ۲ تجربی ۱۱

۱-۲- مواد مصرفی ..... ۱۲

۲-۲- دستگاهها ..... ۱۲

۳-۲- تهیه واکنشگرها و کاتالیزگر مولیبدن نشانده شده بر روی بستر دارای گروه آمین ..... ۱۳

۱-۳-۲- تهیه بستر پلی سایل سزکویی اکسان ..... ۱۳

۲-۳-۲- عامل دار کردن بستر با شیف باز ..... ۱۴

۳-۳-۲- تهیه دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن  $(\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{acac})_2)$  (VI) ..... ۱۵

۴-۳-۲- تهیه کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن نشانده شده بر روی بستر دارای گروه آمین ..... ۱۵

۴-۲- بهینه سازی عملکرد کاتالیزگری ..... ۱۶

۱-۴-۲- بررسی اثر نوع حلال ..... ۱۶



۲-۴-۲- بررسی نوع اثر اکسنده ..... ۱۶

۲-۴-۳- بررسی زمان واکنش ..... ۱۶

۲-۴-۴- بررسی مقدار کاتالیزگر ..... ۱۷

۲-۴-۵- بررسی مقدار اکسنده ..... ۱۷

۲-۴-۶- بررسی دما ..... ۱۷

۲-۴-۷- بررسی بازیابی کاتالیزگر ..... ۱۸

۲-۴-۸- بررسی اپوکسایش با سایر آلکن ها ..... ۱۸

### فصل ۳ بحث و نتیجه گیری ۱۹

۳-۱- بررسی نتیجه‌ها ..... ۲۰

۳-۲- شناسایی و بررسی نمونه های تهیه شده ..... ۲۱

۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیزگری Mo-PS در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن ..... ۲۸

۳-۴- نتیجه گیری ..... ۳۹

آینده نگری ..... ۴۱

منابع ۴۲

## فهرست جدول‌ها

- ۱-۳- تعیین وزن نیتروژن موجود در بستر عامل دار شده مولیبدن تثبیت شده بر روی بستر ..... ۲۶
- ۲-۳- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر MO-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۲۹
- ۳-۳- بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۳۱
- ۴-۳- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۳۱
- ۵-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-PS در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۳۲
- ۶-۳- بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۳۳
- ۷-۳- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه ..... ۳۴
- ۸-۳- شرایط بهینه اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به وسیله ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۳۵
- ۹-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به وسیله ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۳۶
- ۱۰-۳- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها متفاوت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS، ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان در مدت زمان‌های متفاوت (با توجه به نوع آلکن) و در نقطه جوش حلال ..... ۳۸
- ۱۱-۳- مقایسه سیستم‌های کاتالیزگری Mo-PS با سیستم کاتالیزگری مشابه ..... ۴۰

# فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱- ساختار پلی سایل سزکویی اکسان ..... ۳
- شکل ۱-۲- قرار گرفتن  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  بر روی بستر MCM-41 عامل دار شده با شیف باز ..... ۷
- شکل ۱-۳- قرار گرفتن  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  بر روی نانو لوله های کربن اصلاح شده ..... ۸
- شکل ۱-۴- قرار گرفتن  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  بر روی سیلیکای عامل دار شده ..... ۹
- شکل ۱-۲- بستر پلیمر سایل سزکویی اکسان ..... ۱۳
- شکل ۲-۲- عامل دار کردن بستر با سالیسیل الدهید ..... ۱۴
- شکل ۲-۳- تثبیت  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  بر روی بستر پلی سایل سزکویی اکسان ..... ۱۵
- شکل ۳-۱- مراحل عامل دار کردن بستر و تثبیت کمپلکس مولیبدن بر روی آن ..... ۲۱
- شکل ۱-۳- آنالیز FTIR (الف) بستر پلی سایل سزکویی اکسان، (ب) بستر عامل دار شده با سالیسیل آلدئید و ج)  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  تثبیت شده بر روی بستر ..... ۲۳
- شکل ۲-۳- آنالیز EDX (الف) بستر عامل دار شده و (ب)  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  تثبیت شده بر روی بستر ..... ۲۴
- شکل ۳-۳- تصویر FE-SEM مربوط به بستر عامل دار شده توسط شیف باز (الف)، تثبیت  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  بر روی بستر عامل دار شده (ب) ..... ۲۴
- شکل ۳-۴- نمودار آنالیز حرارتی بستر ..... ۲۵
- شکل ۳-۵- نمودار آنالیز حرارتی بستر عاملدار شده ..... ۲۵
- شکل ۳-۶- نمودار آنالیز حرارتی کاتالیزگر Mo-PS ..... ۲۶
- شکل ۳-۷- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به بستر پلیمری ..... ۲۸
- شکل ۳-۸- الگوی پراش ایکس مربوط به کاتالیزگر Mo-PS ..... ۲۸
- شکل ۳-۹- اپوکسایش سیکلواکتن ..... ۲۸
- ۳-۹- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر MO-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۳۰
- ۳-۱۰- بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۳۱
- ۳-۱۱- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۳۲
- ۳-۱۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-PS در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال او ۲-دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۳۳

۱۳-۳- بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۳۴

شکل ۳-۱۵- بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به وسیله ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال ..... ۳۶

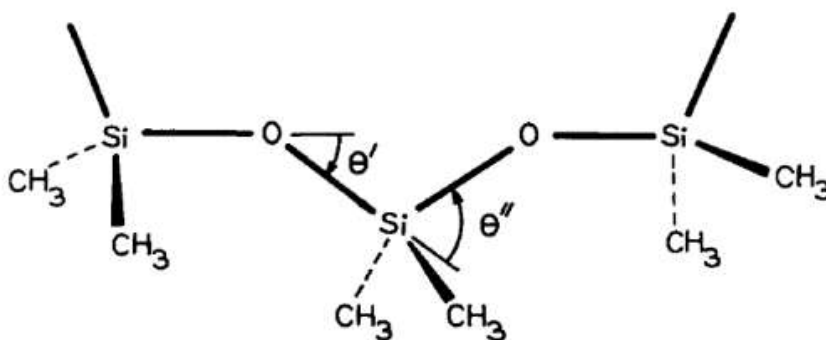
# فصل ۱: مقدمه

## ۱-۱ - پلی سایل سزکویی اکسانها

شیمی پلیمر یکی از مهم‌ترین زمینه‌های علوم مولکولی و مواد است. این زمینه تقریباً در هر جنبه‌ای از زندگی مدرن، از فناوری الکترونیک تا پزشکی وارد شده است چراکه طیف گسترده‌ای از الیاف، فیلم‌ها، الاستومرها و مواد ساختاری را تولید می‌کند که همگان به آن وابسته هستند. پلیمرهای معدنی یکی از پیچیده‌ترین مولکول‌های شناخته‌شده می‌باشند. آن‌ها ممکن است شامل هزاران اتم در زنجیره اصلی و همچنین خوشه‌های پیچیده اتم باشند که گروه‌های جانبی متصل به واحدهای اسکلتی را تشکیل می‌دهند. پلیمرهای معدنی مبتنی بر عناصر سیلیکون و فسفر بیشترین توجه را دریافت کرده‌اند. به‌طور خاص، بیشترین مطالعات بر روی پلی فسفازن‌ها، پلی سایل سزکویی اکسان‌ها و پلی سیلان‌ها انجام می‌گیرد. انتظار می‌رود این پلیمرها به دلیل ویژگی‌های گسترده‌ای که دارند پایه و اساس بسیاری از پیشرفت‌های آینده را فراهم آورند [۱].

پلی سایلوکسان‌ها در بین پلیمرهای معدنی منحصربه‌فرد هستند. آن‌ها تاکنون بسیار مورد مطالعه شده و تنها پلیمر معدنی هستند که به تولید و کاربرد تجاری رسیده است؛ بنابراین، تعجب‌آور نیست که تعداد زیادی از مقالات در خصوص توصیف سنتز، خواص و کاربرد این مواد هستند. پیوند Si-O در این پلیمرها ویژگی‌های جالب‌توجهی به ارمغان می‌آورد [۲]. قدرت این پیوند، پلیمرهای سایلوکسان را به میزان قابل توجهی در مقابل حرارت پایدار می‌کند که برای استفاده از آن‌ها در درجه حرارت بالا بسیار مهم است [۱].

### ۱-۱-۱- ویژگی ساختاری پلی سایل سزکویی اکسان



شکل ۱-۱- ساختار پلی سایل سزکویی اکسان

سایل اکسان ها دارای انعطاف پذیری بالایی هستند. به دلیل ماهیت پیوند، پیوند Si-O دارای طول (۱.۶۴Å) به طور قابل توجهی بزرگتر از پیوند C-C (۱.۵۳Å) است. در نتیجه ازدحام فضایی در سایل اکسان ها کاهش می یابد. این شرایط برای پلیمر های معدنی، غیر معدنی به طور کلی درست است.

در پلی سایل اکسان ها اکسیژن گروه انبی ندارد و کوچک ترین سایز اتمی است که می تواند بعنوان اتصال دهنده باشد که این ویژگی انعطاف پذیری ساختار را بیشتر می کند.

زاویه Si-O-Si در سایل اکسان ها ۱۴۳ درجه است. سیلیسیوم حول اکسیژن می تواند زاویه اش را عوض کند و روی انعطاف پذیری دینامیکی و تعادلی تاثیر گذارد. انعطاف پذیری تعادلی فشردگی زنجیر را تحت کنترل قرار می دهد و باعث می شود مارپیچ فشرده داشته باشیم.

## ۱-۱-۲ پلی سایل اکسان ها در طبیعت

در طبیعت، زمانی که نیترات وارد جریان آب های زیر زمینی می شود باعث آلودگی آن می شود. وجود نیترات در آب باعث می شود بتواند گونه فعال هیدروکسی را تولید کند. و این گونه ها می تواند به تجزیه سایل اکسان ها کمک کند.

در هوا یکی از آلاینده های مشکل ساز، اوزون است. اوزون در لایه های بالا جو بسیار مفید است. به جذب UV کمک می کند ولی اگر در سطح زمین قرار بگیرد آلاینده است و اکسیژن رادیکالی تولید می کند که منبع تخریب همه چیز است.

در خاک، انواع نمک وجود دارد که وجود نیترات در خاک اجتناب ناپذیر است. گونه هیدروکسی موجود در خاک سبب تخریب سایل اکسان ها می شود.

مسئله ای که بسیار حائز اهمیت است، در آب و خاک و هوا محصول نهایی تجزیه این ها  $\text{SiO}_2$  است. که به فراوانی در طبیعت وجود دارد و آلوده کننده محیط زیست نیست.

## ۱-۱-۳ آنالیز پلی سایل اکسان ها

طیف سنجی مادون قرمز و ماوراءبنفش اغلب برای تعیین پلیمر های سایل اکسان و مخلوط سایل اکسان و سیلیکات با گونه های دیگر مورد استفاده قرار می گیرند. علاوه بر این  $\text{NMR}^{13}\text{C}$  ،  $\text{NMR}^{29}\text{Si}$  مورد استفاده قرار می گیرد.

## ۱-۲- تهیه پلی سایل سزکویی اکسان ها

یکی از روشهای موثر برای تهیه پلیمرهای سایلوکسان از جمله پلیمرهای سایل سزکویی اکسان، استفاده از روش سل-ژل است که در این روش پلیمر در دمای پایین از الکوآکسید سیلیسیم و در مجاورت یک کاتالیزگر بازی و یا اسیدی تهیه می شود. در این روش که یک پلیمریزاسیون تراکمی رخ می دهد اولین مرحله شامل تهیه یک محلول همگن است. برای این کار پیش ماده (مونومر) در حلال (آب یا الکل) حل می شود تا محلول همگن بدست آید. پس از تهیه این محلول همگن باید آن را به سل تبدیل کرد. در این مرحله پیش ماده هیدرولیز شده تا سل کلئیدی بدست آید که عبارتست از ذرات جامد پراکنده شده در حلال که به علت کوچکی ذرات جامد، قادر است برای مدتی پایدار بماند و ته نشین نشود.



### ۱-۳- کاربردهای پلی سایلوکسان

کاربردهای متعددی برای پلیمرهای سایلوکسان در حوزه پزشکی وجود دارد که برای مثال می توان به پروتزها و اندامهای مصنوعی پوست مصنوعی، لنزهای تماسی و سیستمهای تحویل دارو اشاره نمود که با بهره گیری از نفوذ، ثبات و قابلیت شکل پذیری پلی سایلوکسان ها تهیه شده اند [۴۳]. کاربردهای معمول غیرپزشکی نیز عبارتند از: الاستومر ها با کارایی بالا، مواد ضد حریق، چسب، پوشش های محافظ [۵]، مواد قالب سازی، پوشش ها، لایه ها در ورقه های با فناوری بالا و انتقال هیدرولیکی، انتقال حرارت و مایعات دی الکتریک [۷۶]. این کاربردها بر اساس خواص مشابه پلی سایلوکسان ها و همچنین توانایی آن ها در اصلاح سطح است [۹۸].

### ۱-۴- شیف باز

کمپلکس های شیف باز فلزات واسطه به دلیل خواص جالبی که دارند کاربردهای وسیعی در زمینه های مختلف دارند. کمپلکس های شیف باز می توانند به مولکول های کوچک، الیگومرها یا پلیمرها اضافه شوند و مواد کاربردی جدیدی با خواص مفید مکانیکی، کاتالیزگری، حرارتی، شیمیایی و الکترونیکی را تولید کنند [۱۰].

بستر کاتالیزگر پلی سایل سزکویی اکسان می تواند به عنوان بستری برای تثبیت کاتالیزگرها استفاده شود که سبب افزایش سطح کاتالیزگر و در نتیجه افزایش واکنش پذیری می شود [۱۱]. در دو دهه اخیر لیگاندهای شیف باز نقش اساسی را در شیمی کوئوردیناسیون فلزات گروه اصلی و واسطه ایفا کرده اند. علت اینکه لیگاندهای شیف باز بیشتر مورد توجه هستند، خواص الکترونی و حلالیت مناسب آن ها و دسترسی راحت تر به مواد اولیه است. این لیگاندها می توانند کمپلکس های پایدار با اغلب یون های واسطه ایجاد کنند [۱۲].

## ۱-۵- مولیبدن

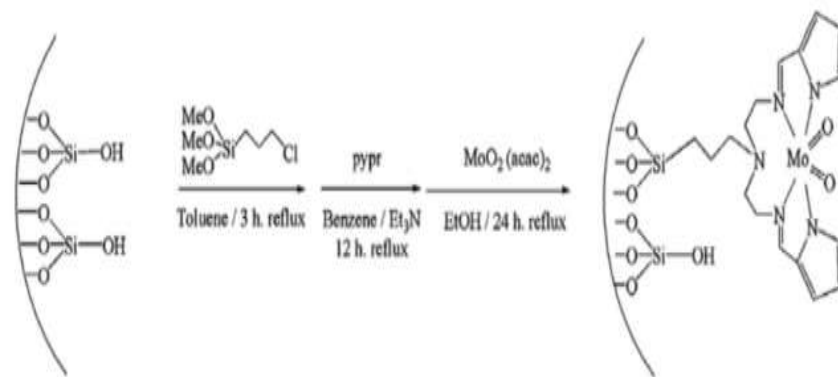
فلز مولیبدن به دلیل داشتن گستره‌ای از اعداد کئوردیناسیون ۴ تا ۸ و اعداد اکسایش متنوع از II تا VI انواع بسیار زیادی از حالت‌های تجمع را نشان می‌دهد. حالت‌های اکسایش بالاتر معمولاً در ترکیباتی که مولیبدن با اتم الکترونگاتیو مانند اکسیژن و هالوژن پیوند دارد، شناسایی شده است. مولیبدن به عنوان یک فلز با رفتار اسیدی بالا، کاندیدای مناسبی جهت پیشبرد واکنش کاتالیزگری است [۱۳].

## ۱-۶- اپوکسایش

اپوکسیدها ارزشمندترین ماده اولیه برای تولید مواد شیمیایی مهم تجاری مانند داروهای شیمیایی، آفت‌کش‌ها، مواد شوینده، رنگ پروکسی، مواد شیمیایی زراعی، پلیمرهای مختلف، سورفکتانت‌ها، عوامل ضد خوردگی، روغن‌های روان‌کننده، منسوجات، شیرینی، لوازم‌آرایش و عطرها هستند. آن‌ها معمولاً به وسیله اکسیداسیون ملایم آلکن‌ها مشتق می‌شوند و حضور کاتالیزگرهای مبتنی بر فلز برای حفظ این وضعیت حیاتی است. به‌طور کلی، اپوکسید شدن سیکلواکتن به‌عنوان یک مدل برای بررسی و مقایسه فعالیت کاتالیزگرهای جدید مناسب است [۱۴]. بدین ترتیب کمپلکس‌های مولیبدن، به‌عنوان کاتالیزگر اپوکسایش، نقش مهمی در تولید مواد تجاری ایفا می‌کنند [۱۵].

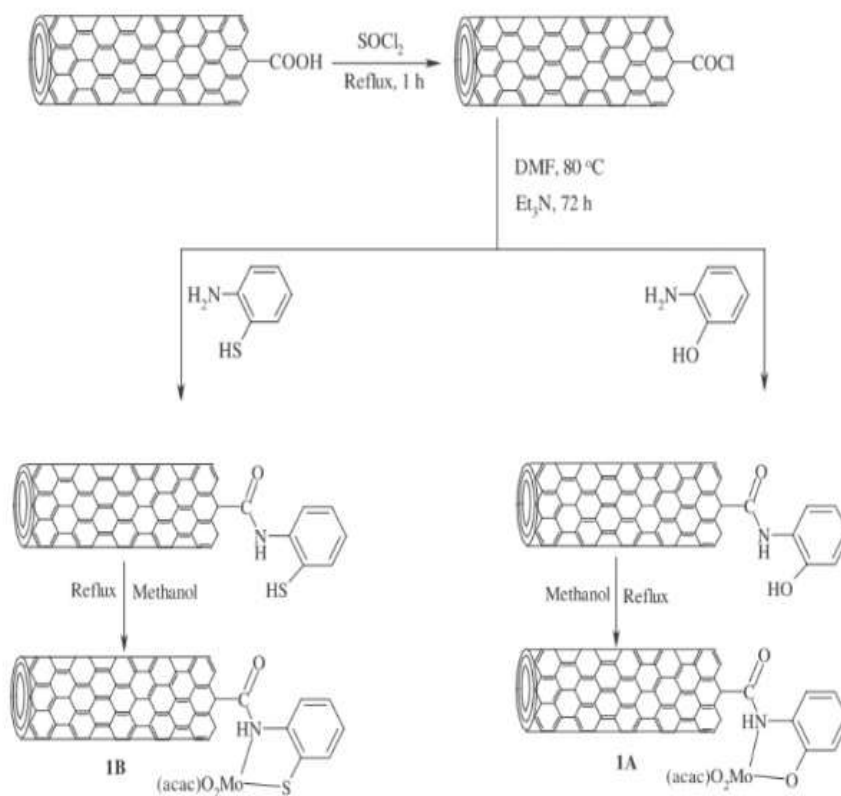
## ۱-۷- مروری بر تحقیقات انجام‌شده در این زمینه

در سال ۲۰۰۷ فراهانی و همکارانش با نشان دادن مولیبدن روی بستر MCM-41 عامل دار شده با یک لیگاند شیف باز، کاتالیزگری تهیه کردند که در حضور اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید با حلال کلروفرم، اپوکسیداسیون اولفین‌ها را به‌صورت انتخابی انجام می‌داد [۱۶].



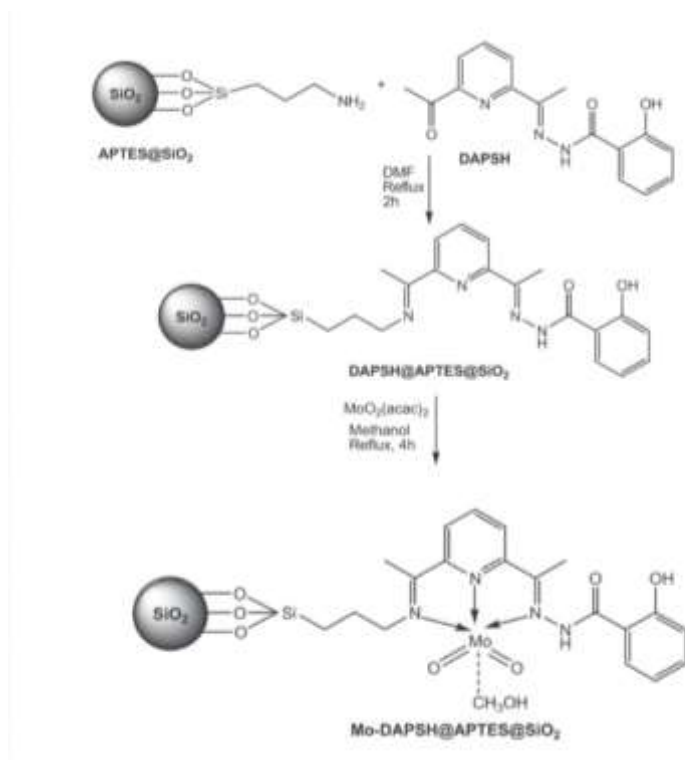
شکل ۱-۲- قرار گرفتن  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  بر روی بستر MCM-41 عامل دار شده با شیف باز

در سال ۲۰۱۲ نیز اثنی عشری و همکارانش فعالیت کatalیزگری  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  بر روی نانولوله‌های کربن اصلاح شده با ۲-آمینو فنول و ۲-آمینوتیوفنل را بررسی کردند. این کatalیزگر برای اپوکسایش آلکنها با ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید در حلال ۱ و ۲- دی کلرو اتان به کار گرفته شد. این سیستم کatalیزگری کارایی بالایی در اپوکسایش آلکن هانشان داده و بازیابی آن در چندین فرایند پی‌درپی بدون کاهش کارایی کatalیزگری گزارش شده است [۱۷].



شکل ۱-۳- قرار گرفتن MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> بر روی نانو لوله های کربن اصلاح شده

همچنین در سال ۲۰۱۲ نیز شرما و همکارانش خاصیت کاتالیزگری MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> بر روی سیلیکای عامل دار شده در حضور اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید مورد بررسی قرار دادند که گزینش پذیری، کارایی و ثبات بالایی از خود نشان داده و با چندین بار بازیابی خاصیت کاتالیزگری آن بدون هیچ کاهش کارایی حفظ شده است [۱۸].



شکل ۱-۴- قرار گرفتن  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  بر روی سیلیکای عامل دار شده

#### ۱-۸- هدف

تا به امروز بسیاری از مواد متخلخل بر پایه ترکیبات شیف باز تولید و مطالعه شده است. شیف بازها به عنوان لیگاندهای کی لیت کننده، یک نقش کلیدی را در کوئوردیناسیون فلزات واسطه و همچنین فلزات گروه اصلی، ایفا کرده‌اند. این لیگاندها می‌توانند به راحتی، کمپلکس‌های پایدار را با اغلب یون‌های فلزات واسطه ایجاد کنند. این لیگاندها اغلب از مسیرهای سنتزی مستقیم با بازده خوب و درجه خلوص بالا حاصل می‌شوند. علت اینکه این لیگاندها بیشتر از سایر لیگاندها مورد توجه شیمی کوئوردیناسیون می‌باشند به ویژگی‌های الکترونی و تنوع ساختاری گسترده‌ای ترکیبات مربوط می‌شود [۱۹]

در این پژوهش از پلی سایل سزکویی اکسان به عنوان بستر استفاده شد و آنگاه در یک فرآیند با سالیسیل آلدئید عامل دار شد. در پایان فلز مولیبدن بر روی بستر عامل دار نشانده و ویژگی کاتالیزگری آن در اپوکسایش سیکلواکتن بررسی شد.



## فصل ۲ تجربی

## ۲-۱- مواد مصرفی

آلکن ها، حلال ها و دیگر مواد موردنیاز از شرکت مرک خریداری شده اند که عبارت اند از: ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES)، متیل تری متوکسی سیلان (MTMS)، محلول هیدروکسید آمونیوم (NH<sub>4</sub>OH)، آمونیاک (NH<sub>3</sub>)، آمونیوم پارا مولیبدات ۴ آبه (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>7.4</sub>H<sub>2</sub>O، ۲- هیدرو کسی بنزالدهید (HOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO)، استیل استون (۲ و ۴- پنتادی اون) (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)، نیتریک اسید (HNO<sub>3</sub>)، ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید ۷۰٪ (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>)، آب اکسژنه (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)، آلفا-پنین (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)، ۱-اکتن (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>)، سیکلوهگزن (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>)، استایرن (C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)، آلفا-متیل استایرن (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>)، ۱ و ۲-دی کلرواتان (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>)، استونیتریل (CH<sub>3</sub>CN)، دی کلرومتان (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)، تترا کلرید کربن (CCl<sub>4</sub>)، کلروفرم (CHCl<sub>3</sub>)، سیکلو اکتن (C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>).

## ۲-۲- دستگاه ها

طیف های فرسرخ با دستگاه FT-IR مدل WQF-510 a Rayleigh در محدوده ۱-۴۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> با قرص KBr ثبت شد. تعیین میزان پیشرفت واکنش های کاتالیزگری با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) مدل میکرو پارس با آشکارساز یونش شعله ای ستون DC-200 Silicon ساخت شرکت طیف گستر انجام گرفت. درصد فلز نشانده بر روی ایمین نشانده شده بر بستر به وسیله دستگاه ICP مدل Optima 7300DV از شرکت PerkinElmer آمریکا مشخص شد. نمونه ها تحت اتمسفر اکسیژن در محدوده دمایی ۰ تا ۶۰۰ درجه سلسیوس مورد آنالیز حرارتی (TGA/DTA) با مشخصات (STA 1500 از شرکت Rheometric Scientific) ساخت کشور آمریکا، قرار گرفتند. الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های تهیه شده با استفاده از دستگاه XRD مدل X' Pert Pro ساخت کشور Panalytical ثبت گردید. اندازه ذرات موجود در نمونه به وسیله دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) با مشخصات SIGMA VP ساخت شرکت ZEISS آلمان با دکتور EDS و Mapping

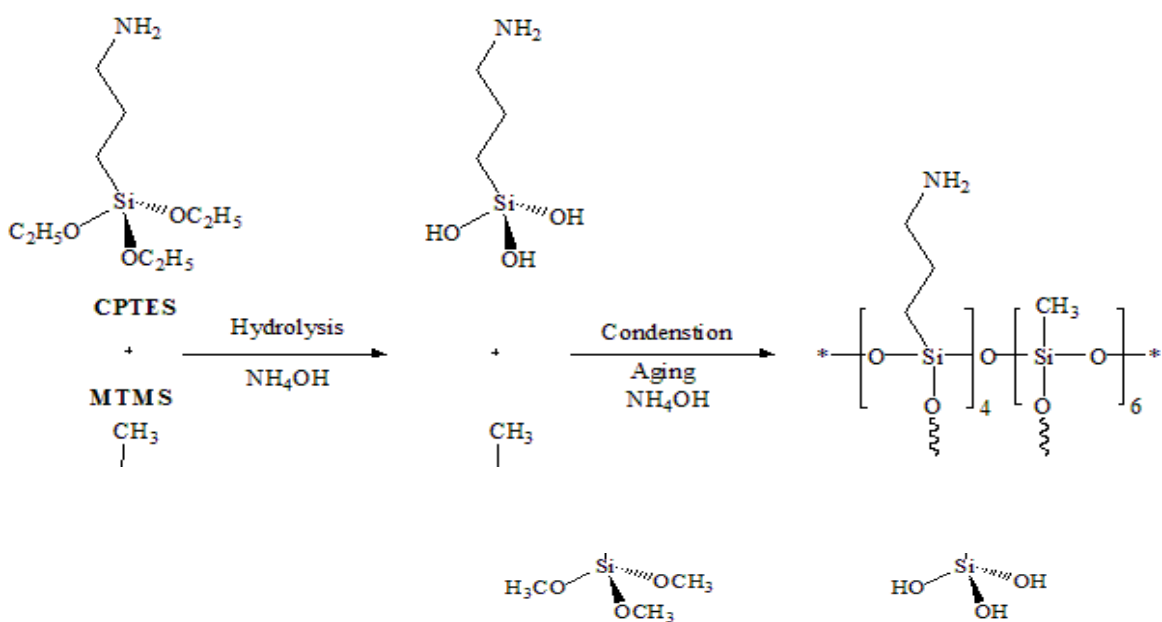


ساخت شرکت Oxford Instrument انگلستان مورد بررسی قرار گرفت. برای تعیین مقدار عناصر موجود از دستگاه آنالیز عنصری CHN با مشخصات مدل ۹۳۲ ساخت شرکت Leco کشور آمریکا انجام گرفت.

## ۲-۳- تهیه واکنشگرها و کاتالیزگر مولیبدن نشانده شده بر روی بستر دارای گروه آمین

### ۲-۳-۱- تهیه بستر پلی سایل سزکویی اکسان

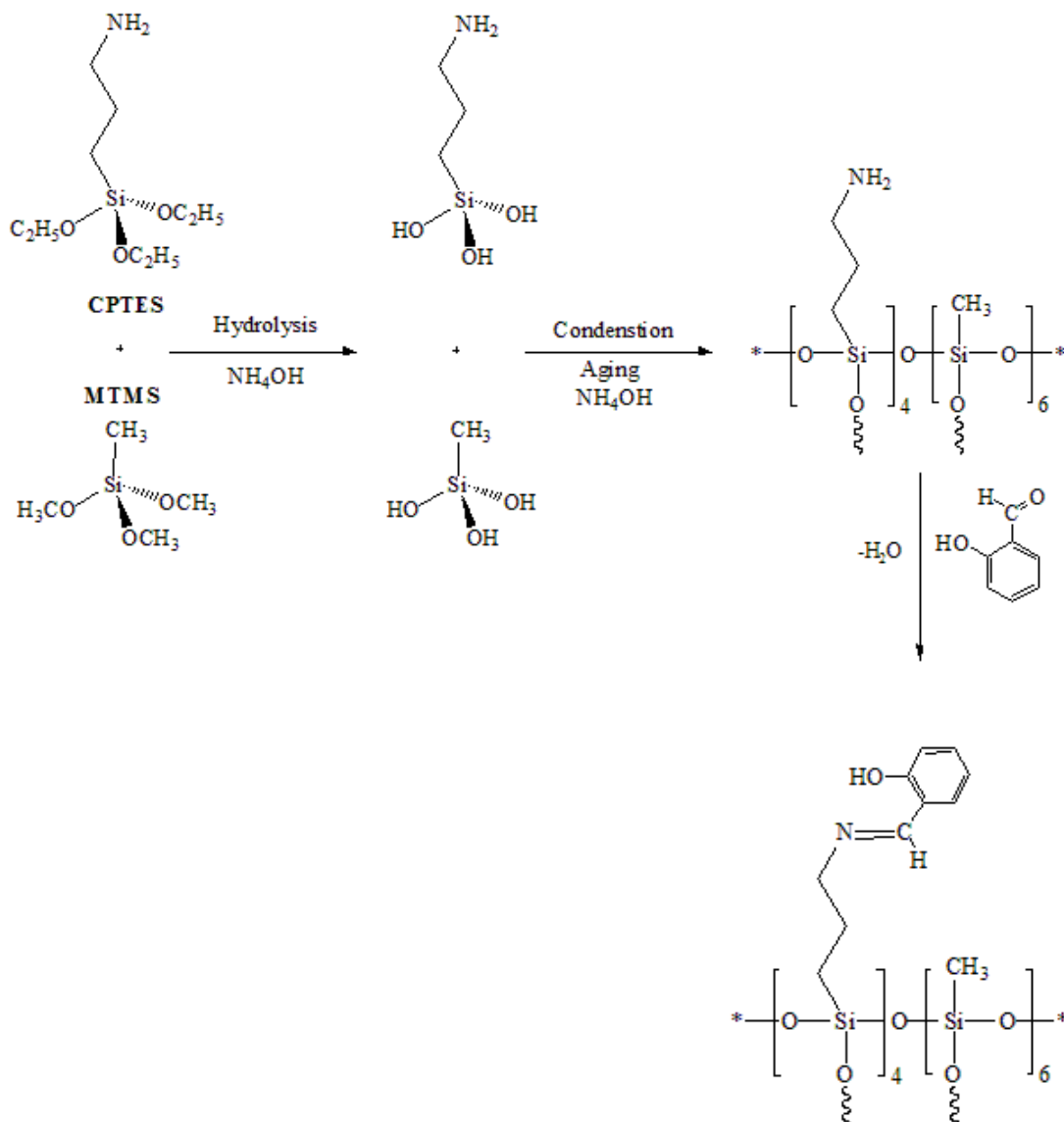
درون بالن ۱۰۰ میلی لیتری ۳۶ میلی لیتر آب مقطر ریخته و دو محلول ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان و میتل تری متوکسی سیلان با نسبت مولی ۱ به ۲ درون بالن که به شدت هم میخورد به صورت آهسته ریخته که به صورت محلول سفید رنگی به دست آمد. بعد از ۳۰ دقیقه، ۱۵ قطره آمونیاک ۲۵٪ به مخلوط واکنش اضافه گردید و به وسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق به مدت ۱۲ ساعت همزده شد تا محلول سفید بدست آمد. پس از اتمام واکنش، مخلوط حاصل بوسیله سانتریفیوژ جدا و چند بار با اتانول شست شو داده شده و سپس رسوب حاصل در دمای ۵۰ درجه سلسیوس در آون خشک گردید. [۲۰]



شکل ۲-۱- بستر پلیمر سایل سزکویی اکسان

## ۲-۳-۲- عامل دار کردن بستر با شیف باز

۰/۵ گرم از بستر بدست آمده شده به همراه ۱/۵ گرم هیدروکسی بنزآلدهید (سالسیل آلدهید) در یک بالن ۵۰ میلی لیتری با ۲۰ میلی لیتر حلال اتانول مخلوط گردیده و به مدت ۱۲ ساعت رفلکس گردید. پس از انجام واکنش مخلوط واکنش با سانتریفیوژ صاف و چند بار با آب و اتانول شسته شد و در آن در دمای ۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت خشک گردید.



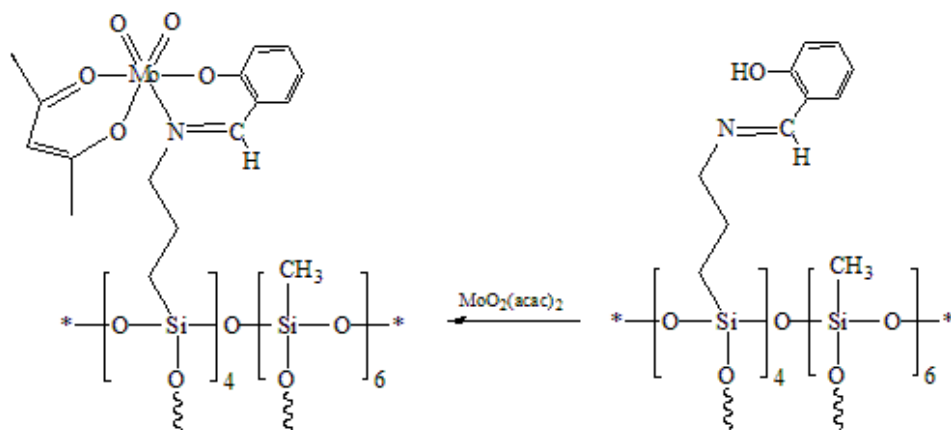
شکل ۲-۲- عامل دار کردن بستر با سالسیل الدهید

### ۲-۳-۳- تهیه دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن (VI) ( $\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{acac})_2$ )

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، ۶ میلی لیتر محلول آمونیاک ۱۵٪ به ۳ گرم (۲/۴ میلی مول) آمونیوم پارامولیدات اضافه شد. سپس به مخلوط واکنش ۷ میلی لیتر ۲ و ۴-پنتان دی اون اضافه گردیده و به وسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق به مدت ۷ ساعت همزده شد تا محلول زرد روشن به دست آمد. سپس ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ، آرام آرام به محلول اضافه گردید و همزمان به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد تا در نهایت محلول زرد رنگ متمایل به سبز حاصل شد. سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق قرار داده شد تا سرد گردد. رسوب به وسیله قیف بوختر جدا شده، با آب و اتانول شستشو داده شد و در جریان هوای محیط خشک گردید.

### ۲-۳-۴- تهیه کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن نشانده شده بر روی بستر دارای گروه آمین

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۰/۳۶ گرم از بستر عامل دار شده با سیف بازو ۱۵ میلی لیتر اتانول به همراه ۰/۱ گرم  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{acac})_2$  به مدت ۶ ساعت رفلکس گردید. پس از اتمام واکنش، مخلوط حاصل بوسیله سانتریفیوژ جدا و چندین بار با اتانول شستشو داده شد و طی ۴ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس در اون خشک گردید. مقدار فلز مولیبدن قرار گرفته بر روی بستر، با استفاده از آنالیز ICP تعیین شد که مقدار آن ۰.۳ میلی مول بر گرم می باشد.



شکل ۲-۳- تثبیت  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{acac})_2$  بر روی بستر پلی سایل سزکویی اکسان

## ۲-۴- بهینه سازی عملکرد کاتالیزگری

بررسی پارامترهای مختلف در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن Mo-PS تمام واکنش‌ها در هر مرحله، در شرایط یکسان انجام گرفت.

### ۱- ۲-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال

در ۶ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر حلال (۱ و ۲-دی کلرو اتان، اتانول، دی کلرو متان، کلروفرم، تولوئن، متانول)، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) به‌عنوان اکسنده، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS با هم مخلوط شده و به مدت ۱۸۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۹ گزارش شده است.

### ۲- ۲-۴-۲- بررسی نوع اثر اکسنده

در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرو اتان (حلال)، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) (۰/۴ میلی لیتر)، هیدروژن پراکسید (۰/۰۷۵ میلی لیتر)، ۰/۵ میلی مول (۰/۰۶۴ میلی لیتر) سیکلواکتن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS با هم مخلوط شده و به مدت ۱۸۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش به‌وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۰ آورده شد.

### ۳- ۲-۴-۳- بررسی زمان واکنش

در ۱ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرو اتان به‌عنوان حلال، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) (اکسنده)، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS با هم مخلوط شده و به مدت ۱۸۰ دقیقه

در شرایط رفلکس قرار گرفتند. این واکنش در زمان ۶۰، ۱۲۰، ۲۴۰ دقیقه نیز انجام شد. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۵ و شکل ۱۱-۳ ذکر شده است.

#### ۲-۴-۴- بررسی مقدار کاتالیزگر

در ۴ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان (حلال)، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید (TBHP) به عنوان اکسنده، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن و مقادیر ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS (در هر بالن) باهم مخلوط شده و به مدت ۱۸۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۶ و شکل ۱۲-۳ ذکر شده است.

#### ۲-۴-۵- بررسی مقدار اکسنده

در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان به عنوان حلال، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) (اکسنده)، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS باهم مخلوط شده و به مدت ۱۸۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفتند. واکنش بالا با مقادیر ۰/۱۲۵، ۰/۰۷۵، ۰/۰۵ و ۰/۱ میلی لیتر ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) نیز انجام شد. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۷ و شکل ۱۳-۳ آورده شده است.

#### ۲-۴-۶- بررسی دما

در ۳ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان (حلال)، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید (TBHP) (اکسنده)، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS باهم مخلوط شده و به مدت ۱۸۰ دقیقه در شرایط

رفلاکس قرار گرفتند. واکنش در سه دمای ۲۵ (دمای محیط)، ۴۵ و ۸۵ درجه سلسیوس انجام شد. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۸ و شکل ۳-۱۴ گزارش شده است.

#### ۷-۴-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر

در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان (حلال)، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید (TBHP) (اکسنده)، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS باهم مخلوط شده و به مدت ۱۸۰ دقیقه رفلاکس انجام گرفت. سپس رسوب را توسط سانتریفیوژ جدا و با حلال شستشو داده شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه در آون در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک گردید. کاتالیزگر خشک شده در واکنش مشابه قرار داده شد. مراحل بالا ۳ مرتبه دیگر در شرایط یکسان انجام گرفت. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۵ آورده شده است.

#### ۸-۴-۲- بررسی اپوکسایش با سایر آلکن ها

در ۶ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان (حلال)، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید (TBHP) به عنوان اکسنده، ۰/۵ میلی مول آلکن (۱-اکتن، ۱-هگزن، استایرن، آلفا-پینن، آلفا-متیل استایرن و سیکلو هگزن) و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS باهم مخلوط شده و رفلاکس شدند. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۱ گزارش شده است.

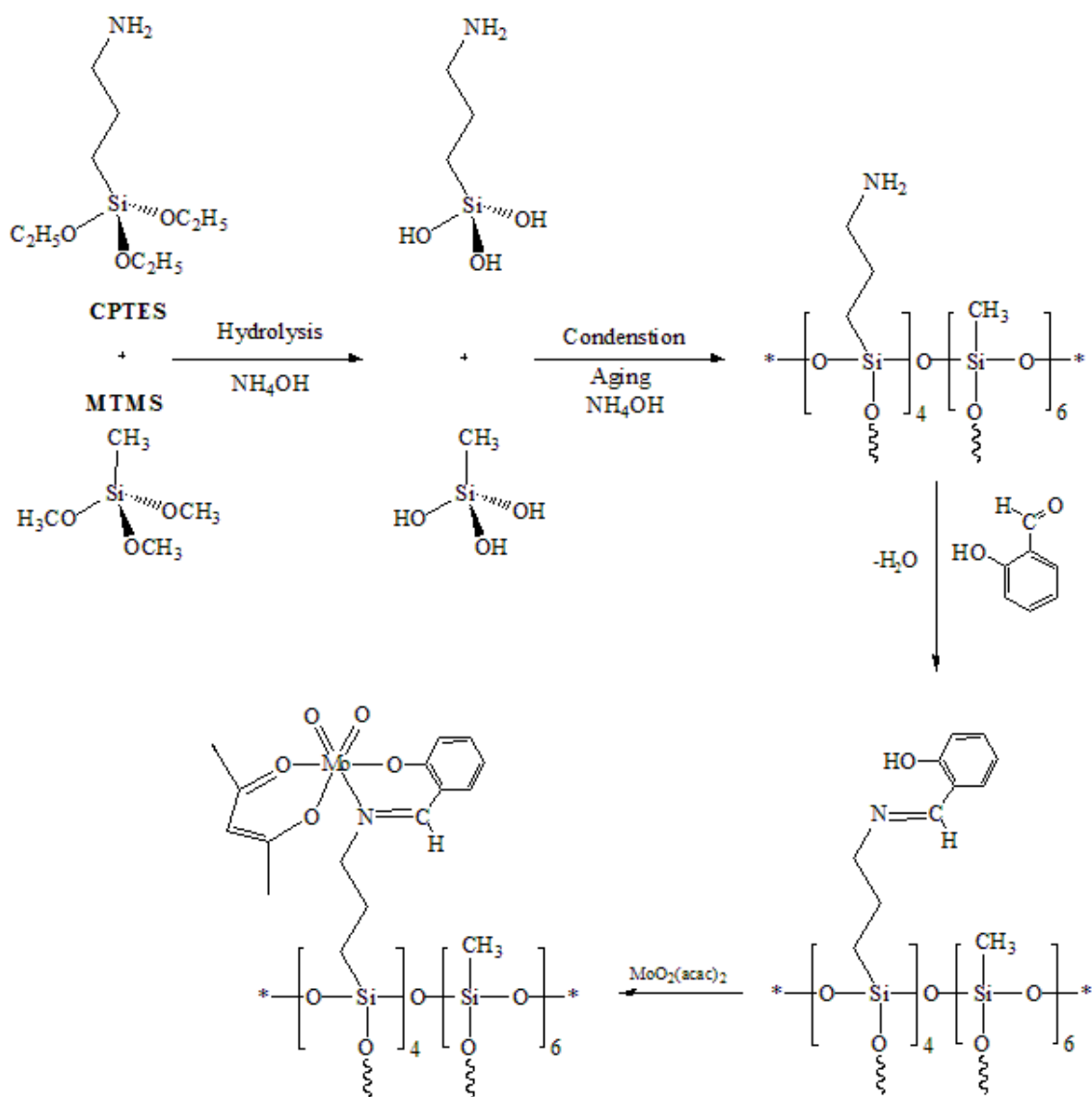
# فصل ۳ بحث و نتیجه گیری

### ۳-۱- بررسی نتیجه‌ها

اپوکسایش آلکن‌ها به اپوکسیدهای مربوطه یکی از موضوعات مهم در تهیه مواد شیمیایی گوناگون و از مهم‌ترین واکنش‌های مطالعه شده است. کاتالیز کردن این واکنش‌ها به وسیله کمپلکس‌های فلزی در چند دهه اخیر بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است. این کمپلکس‌ها شامل ترکیبات حاوی فلزات  $V(IV)$ ،  $Ti(IV)$ ،  $Mo(IV)$ ،  $W(IV)$ ،  $Mn(III)$  می‌باشند. در این میان، کمپلکس‌های مولیبدن موثرترین کاتالیزگرها برای اپوکسایش انتخابی آلکن‌ها می‌باشند. از طرفی مشکلات جداسازی و استفاده مجدد از کاتالیزگر و خالص سازی فرآورده‌های واکنش در مورد کاتالیزگرهای همگن موجب شده تا کمپلکس فلزات واسطه بر روی سطح جامد تثبیت شوند.

یکی از روش‌های بهبود کارایی ترکیبات کاتالیزگری، تثبیت کردن آن‌ها بر روی بسترهایی است که با افزایش سطح کاتالیزگر سبب افزایش سرعت و بهبود پیشرفت فرآیند‌های کاتالیزگری شود. به علاوه با استفاده از بسترهای ناهمگن می‌توان عملیات جدا سازی کاتالیزگر از محیط واکنش جهت حذف ناخالصی‌ها را انجام داد که این کار بازیابی آن را آسان تر و کم هزینه تر می‌کند. در این پژوهش، با تثبیت کمپلکس  $MoO_2(acac)_2$  بر روی بستر عامل دار شده خاصیت کاتالیزگری آن در واکنش اپوکسایش برخی از آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.





شکل ۳-۱- مراحل عامل دار کردن بستر و تثبیت کمپلکس مولیبدن بر روی آن

### ۳-۲- شناسایی و بررسی نمونه های تهیه شده

برای شناسایی و بررسی ساختار نمونه های تهیه شده، تکنیک های FT-IR، EDX، FE-SEM،

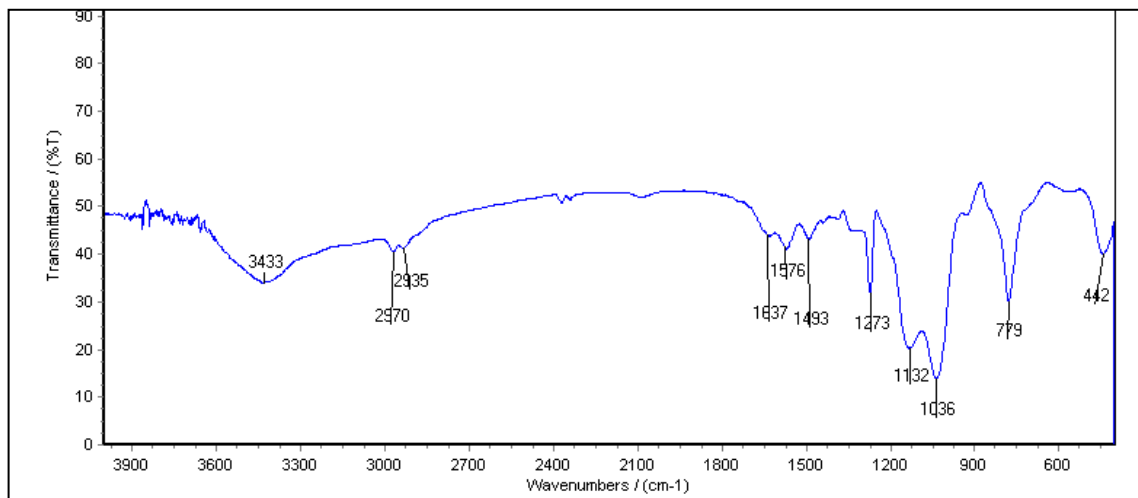
XRD، CHN، TGA/DTA و ICP به کار گرفته شد.

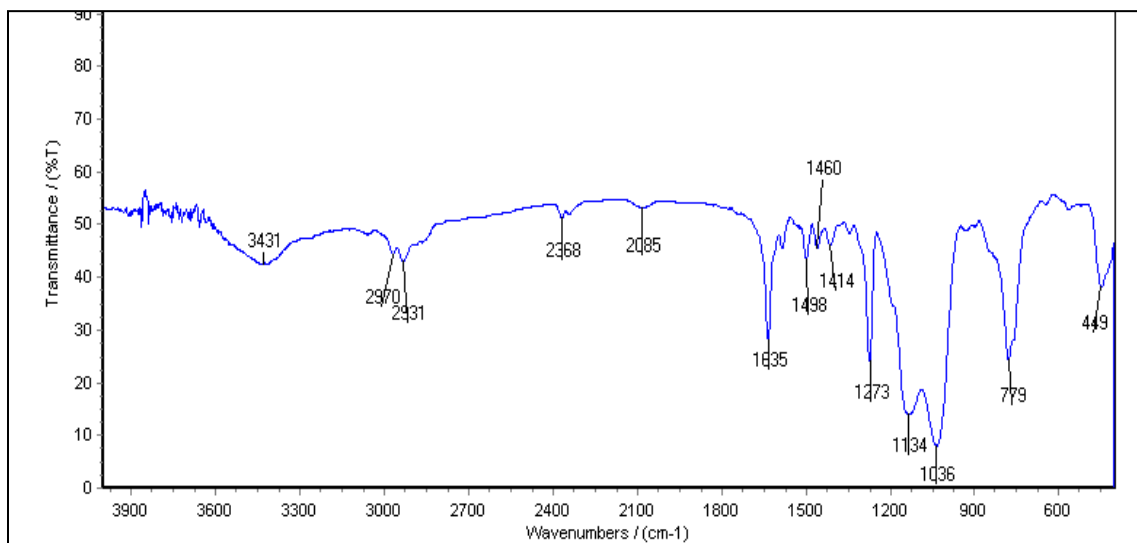
ساختار پلیمر، پلیمر عامل دار شده و کاتالیزگر Mo-PS به وسیله طیف بینی ارتعاشی FT-IR مورد

بررسی قرار گرفت شکل (۳-۱). در طیف FT-IR پلیمر، نوار مربوط به ارتعاش کششی و خمشی پیوند

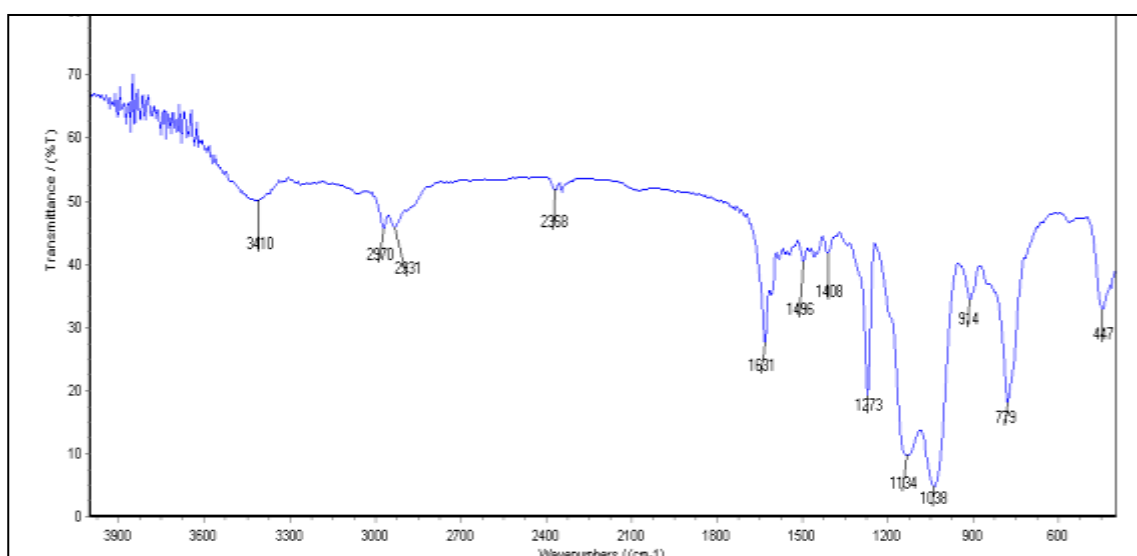
O-H که عمدتاً مربوط به آب جذب شده در بستر نمونه و سیلانول های باقی مانده می باشد، به ترتیب در  $3400\text{ cm}^{-1}$  و  $1637\text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده است. در این طیف نوارهای محدوده  $2800$  تا  $3000$  را می توان مربوط به ارتعاشات کشش پیوند C-H مرتبط دانست. همچنین تغییر شکل متقارن گروه  $\equiv\text{Si-R}$   $1493\text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده است. دو نوار قوی در فرکانسهای  $1132\text{ cm}^{-1}$  و  $1036$  که در اغلب ترکیبات پلی سایلوکسان ظاهر شده و مربوط به اتصال Si-O-Si می باشد، نیز در پلیمر مشاهده می شود. همچنین در طیف FT-IR بستر عامل دار شده نوار در  $1635\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات پیوند C=N می باشد و همچنین در طیف FT-IR کاتالیزگر نوار  $914\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کمپلکس مولیبدن علاوه بر نوارهای بستر پلیمری مشاهده شده است.

(الف)





(ب)



(ج)

شکل ۱-۳۳- آنالیز FTIR الف) بستر پلی سایلیکون اکسان، ب) بستر عامل دار شده با سالیسیل آلدئید و ج)  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  تثبیت شده بر روی بستر

در شکل (۲-۳) آنالیز EDX ارائه شده است. در این طیفها عناصر قابل انتظار برای هر نمونه یعنی نیتروژن، سیلیسیم، اکسیژن، کربن برای نمونه پلیمری عامل دار شده با شیف باز و علاوه بر عناصر عنوان شده نوار مربوط به عنصر مولیبدن نیز در طیف مربوط به بستر کاتالیزوری مشاهده شده است.

(الف)

(ب)

شکل ۲-۳- آنالیز EDX الف) بستر عامل دار شده و ب)  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  تثبیت شده بر روی بستر

در شکل (۳-۳) آنالیز FE-SEM ارائه شده است. که تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی کلوخه ای بودن هر دو نمونه را نشان می دهد. همچنین اندازه ذرات به ترتیب برای دو نمونه در بازه ۳۶-۷۰ و ۵۶-۹۶ نانومتر است.

(الف)

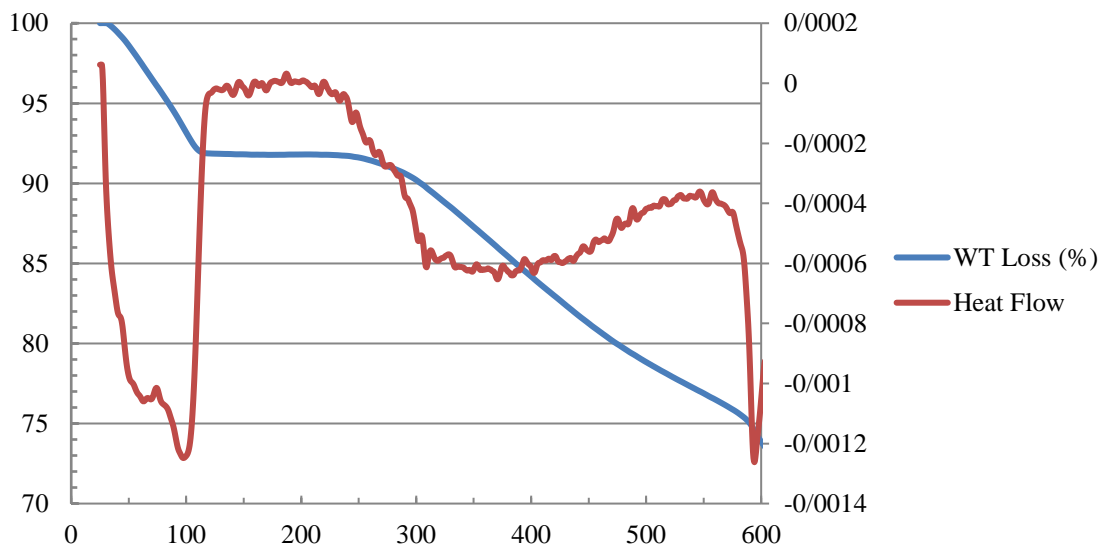
(ب)

شکل ۳-۳- تصویر FE-SEM مربوط به بستر عامل دار شده توسط شیف باز (الف)، تثبیت  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  بر روی بستر عامل دار شده (ب)

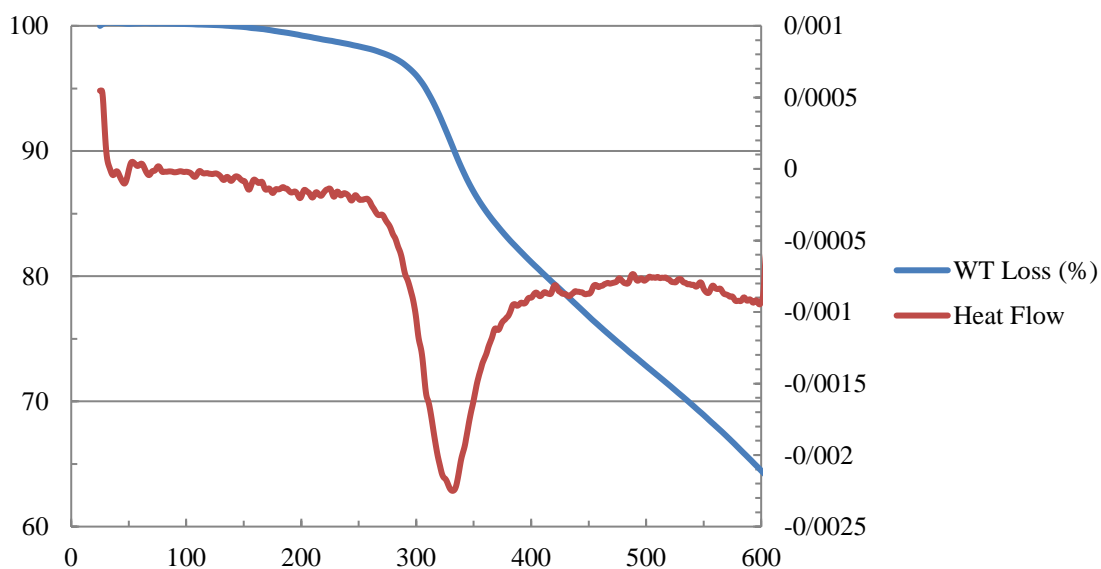
در ادامه آنالیز حرارتی (TG/DTA) بستر (شکل ۳-۴)، بستر عامل دار شده (شکل ۳-۵) و بستر عامل دار شده پس از تثبیت مولیبدن بر روی آن (شکل ۳-۶) انجام شد.

همانطور در شکل ۳-۳ مشخص است یک ناحیه تغییرات در نمودار TG وجود دارد که با نوار گرماگیر در DTA همراه است و احتمالاً مربوط به خروج آب است با حدود ۷/۵٪ افت جرم و تا ۱۲۵ درجه سلسیوس ادامه پیدا کرده است. در مرحله بعدی نوار گرماگیر دیگری قبل از ۶۰۰ درجه سلسیوس با ۲۲/۵٪ افت جرم دیده می شود که احتمالاً مربوط به تجزیه حرارتی گروه‌های آلی است.

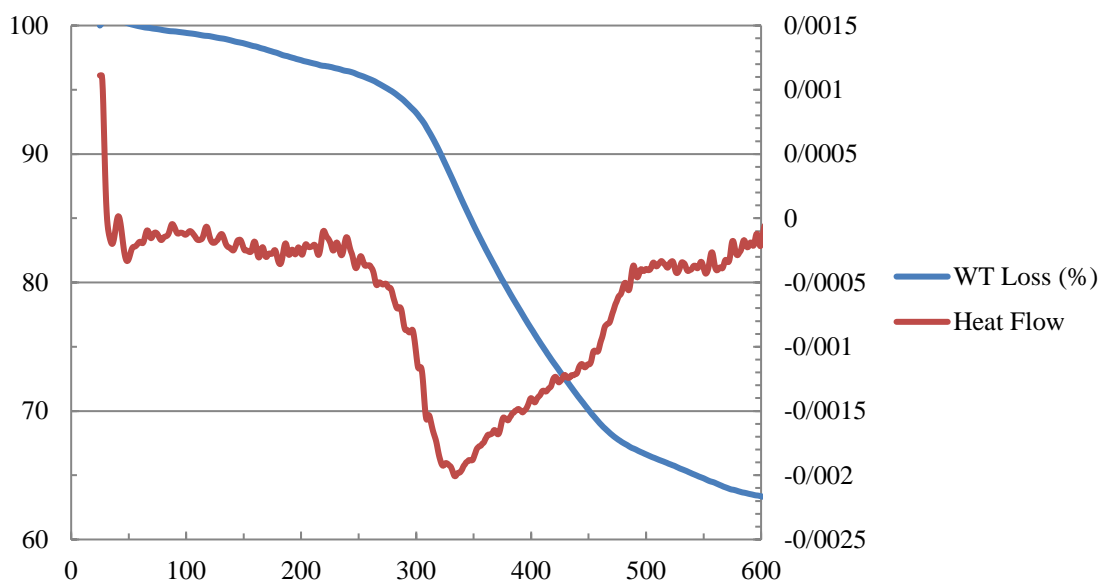
در شکل ۳-۳ و ۳-۴ نیز تنها یک پیک گرما گیر در حدود ۳۵۰ درجه سلسیوس در منحنی DTA وجود دارد که میزان افت وزن آن در TG حدود ۲۵٪ است و احتمالاً مربوط به تجزیه حرارتی گروه آلی است.



شکل ۳-۴- نمودار آنالیز حرارتی بستر



شکل ۳-۵- نمودار آنالیز حرارتی بستر عامل دار شده



شکل ۶-۳- نمودار آنالیز حرارتی کاتالیزگر Mo-PS

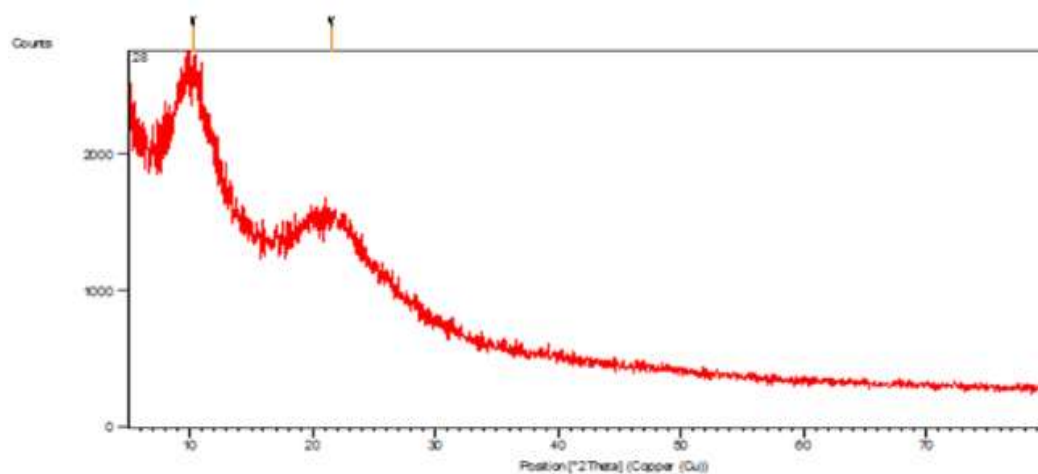
بررسی نتایج ICP نشان می‌دهد که مقدار مولیبدن روی بستر عامل دار شده برابر ۰/۴ میلی مول بر گرم است. بررسی آنالیز CHN نشان می‌دهد که وزن معین عنصر نیتروژن در بستر عامل دار شده برابر ۳/۶۶ میلی مول بر گرم و وزن معین نیتروژن در کمپلکس مولیبدن تثبیت شده بر روی آن برابر ۳ میلی مول می باشد.

۳-۱- تعیین وزن نیتروژن موجود در بستر عامل دار شده مولیبدن تثبیت شده بر روی بستر

نمونه	(٪ وزنی)	(میلی مول بر گرم)
نیتروژن موجود در بستر عامل دار شده	۵/۱۲	۳/۶۶
نیتروژن موجود در کمپلکس مولیبدن تثبیت شده	۴/۲۰	۳

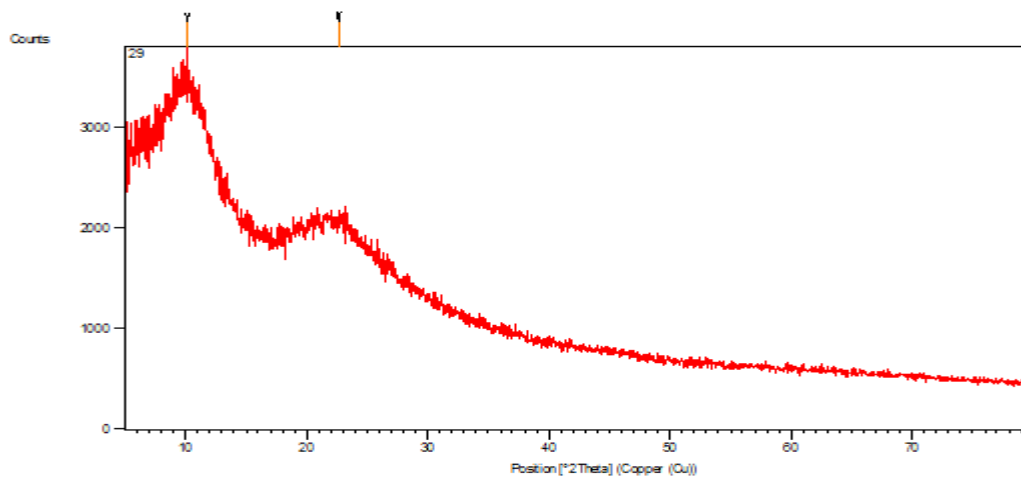
الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) برای بستر پلیمری و کاتالیزگر Mo-PS در شکل‌های (۳-۸ و ۳-۹) نشان داده شده است. در گزارشات صورت گرفته در مورد این دسته از ترکیبات، به سبب تخمین ساختار

نردبانی برای آنها، نوار ناحیه ی ۱۰ درجه ( $2\theta$ ) جهت تخمین فاصله درونی یا ضخامت زنجیره<sup>۱</sup> (a) و حدود ۲۰ درجه ( $2\theta$ ) برای تخمین فاصله بیرونی یا طول این زنجیره<sup>۲</sup> (b) می باشد [۲۰]. در مقایسه با داده های گزارش شده در نتیجه دو نوار در ناحیه ی ۱۰ و ۲۲ درجه ( $2\theta$ ) را در طیف مذکور می توان به ترتیب مربوط به پراش از فاصله های عنوان شده دانست. این دو نوار بعد از تثبیت کمپلکس مولیبدن جابجایی نداشته و نشان دهنده حفظ ساختار آمورف در پلیمر مذکور می باشد.



<sup>1</sup> inter-chain distance  
<sup>2</sup> intra-chain distances

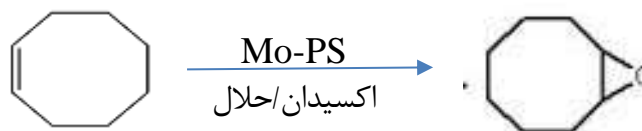
شکل ۳-۷- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به بستر پلیمری



شکل ۳-۸- الگوی پراش ایکس مربوط به کاتالیزگر Mo-PS

### ۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیزگری Mo-PS در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن

اپوکسایش سیکلواکتن به عنوان یک واکنش مدل برای بررسی فعالیت کاتالیزگری کاتالیزگرهای جدید به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است؛ بنابراین، از این واکنش برای نشان دادن و بهینه سازی فعالیت کاتالیزگری Mo-PS استفاده گردید.



شکل ۳-۹- اپوکسایش سیکلواکتن



به منظور دستیابی به شرایط بهینه واکنش، اپوکسایش سیکلواکتن با تغییر پارامتر های مختلف از جمله حلال، اکسنده، مقدار کاتالیزگر، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفت.

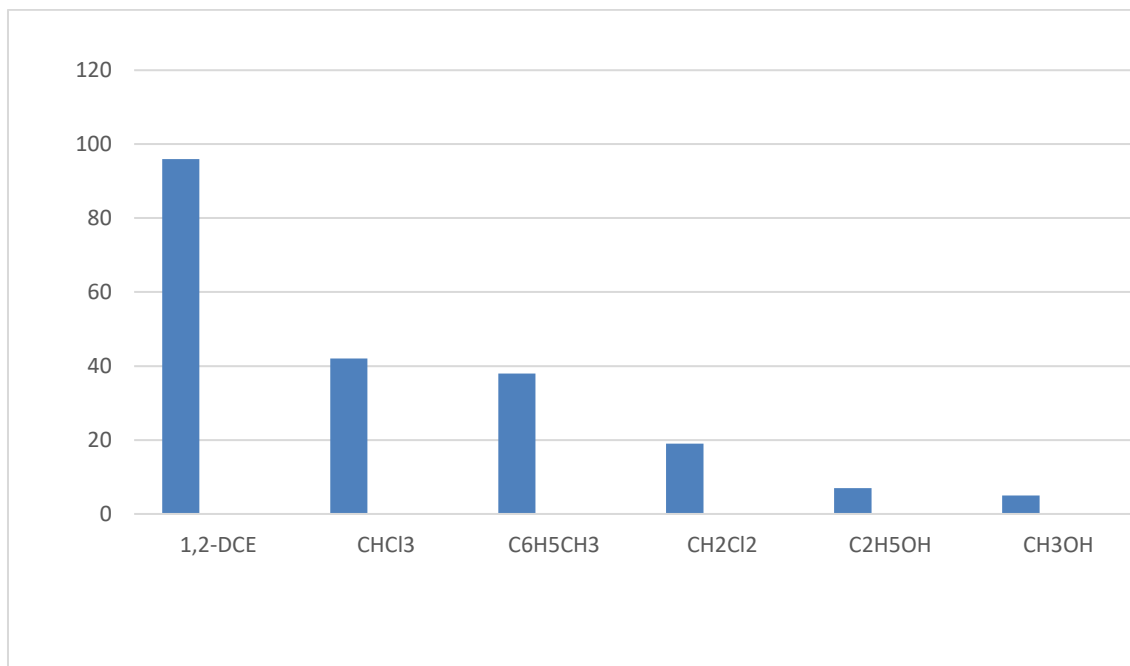
### ۱-۲-۳- نوع حلال

نوع حلال پارامتری است که مورد بررسی قرار گرفت و برخی حلال های قطبی و غیر قطبی با قدرت کوئوردینه کنندگی متفاوت در اپوکسایش سیکلواکتن با ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید استفاده شد.

با توجه به نتایج ذکر شده در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۹، ۱ و ۲ دی کلرو اتان حلال بهتری نسبت به حلال های دیگر است. واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال هایی مانند متانول و اتانول بازده ناچیزی دارد. به این دلیل که در حلال هایی با قدرت کوئوردینه شونده بالا، حلال به فلز مرکزی کوئوردینه می شود و از این طریق با واکنشگر رقابت نموده و مانع اتصال واکنشگر به فلز می شود؛ از این رو پیشرفت واکنش کند می گردد. در حلال های هیدروکربنی کلردار به دلیل ناتوان بودن این حلال ها در کوئوردینه شدن به فلز مرکزی، پیشرفت واکنش افزایش می یابد. با توجه به دلایل بیان شده، واکنش در حضور حلال ۱ و ۲-دی کلرو اتان بیشترین بازده را داشته است. از جمله دلایلی که موجب افزایش بازده این حلال می شود می توان به نقطه جوش بالای حلال اشاره کرد.

۳-۲- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر MO-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

حلال	بازده واکنش (درصد)
دی کلرو اتان	۹۶
تولوئن	۳۸
کلروفرم	۴۲
دی کلرومتان	۱۹
اتانول	ناچیز
متانول	ناچیز



۳-۹- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسندۀ ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر MO-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

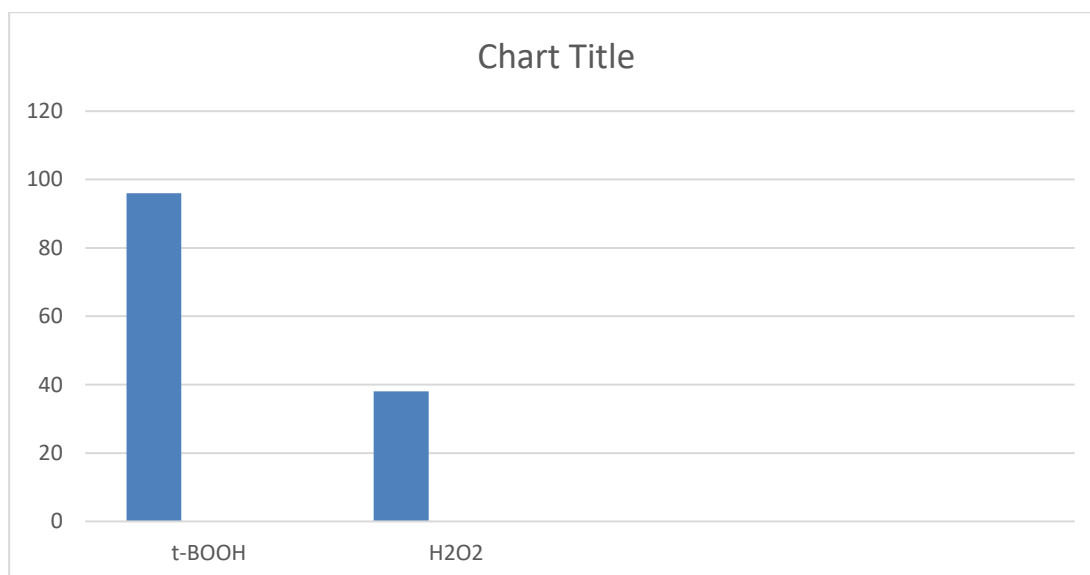
### ۳-۳-۲- نوع اکسندۀ

نتایج جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۰ نشان می‌دهد که با این کاتالیزگر، ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید تنها سیستم اکسید کننده ای است که در اپوکسایش سیکلو اکتن در ۱ و ۲-دی کلرواتان برتری دارد. و سایر منابع اکسیژن مانند هیدروژن پر اکسید در ۱ و ۲-دی کلرواتان عملکرد قابل توجهی نشان نمی‌دهد؛ زیرا نحوه انتقال اکسیژن از این اکسندۀ ها به وسیله فلز مرکزی به آلکن ها از مکانیسم های متفاوتی تبعیت می کند و انتقال اکسیژن از ترشیوبوتیل هیدروژن پر اکسید به آلکن ها به وسیله کمپلکس مولیبدن در حلال غیر قطبی نسبت به دیگر اکسندۀ ها راحت تر صورت میگیرد زیرا به انرژی فعال سازی کمتری نیاز دارد.

با توجه به نتایج بدست آمده و دلایل گفته شده، اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید در حلال ۱ و ۲-دی کلرو اتان به عنوان اکسنده مناسب به منظور ادامه مراحل بهینه سازی واکنش اپوکسایش انتخاب شد.

۳-۳- بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

حلال	اکسنده	بازده واکنش (درصد)
۱ و ۲-دی کلرواتان	t-BOOH	۹۶
۱ و ۲-دی کلرواتان	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۳۸



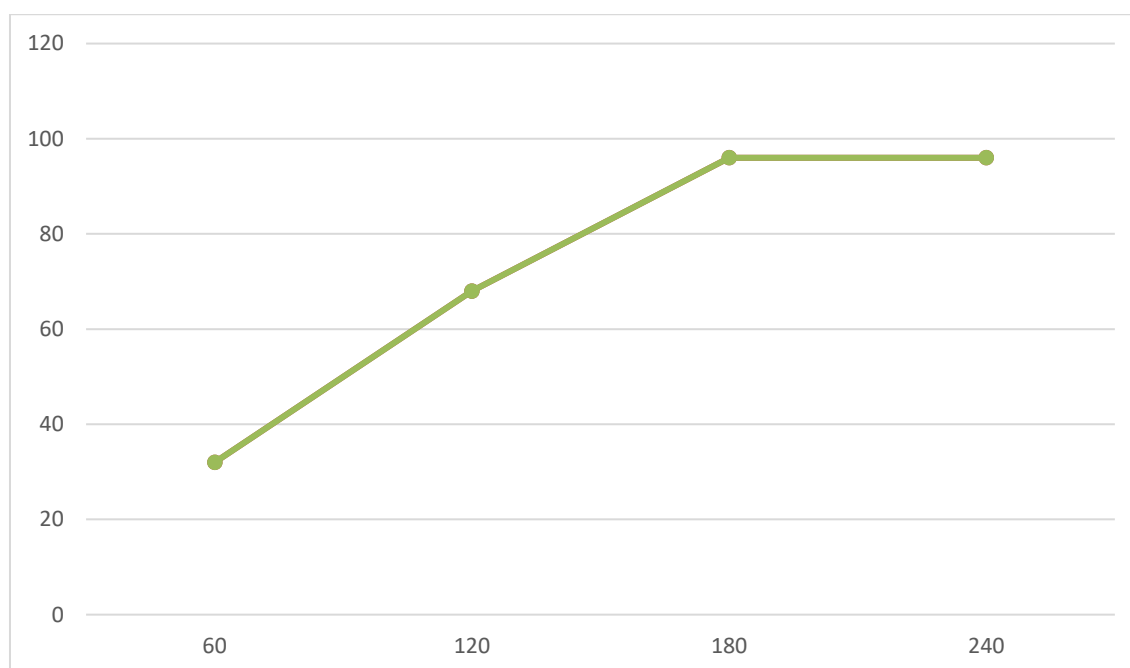
۳-۱۰- بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

۳-۳-۳- زمان واکنش

اثر زمان واکنش نیز در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بررسی شد. با توجه به نتایج آورده شده در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۱، با افزایش زمان واکنش بازده افزایش می یابد و در ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۹۶ درصد می رسد و سپس ثابت می ماند.

۳-۴- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

زمان (دقیقه)	بازده واکنش (درصد)
۶۰	۳۲
۱۲۰	۶۸
۱۸۰	۹۶
۲۴۰	۹۶



زمان واکنش (دقیقه)

۱۱-۳- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

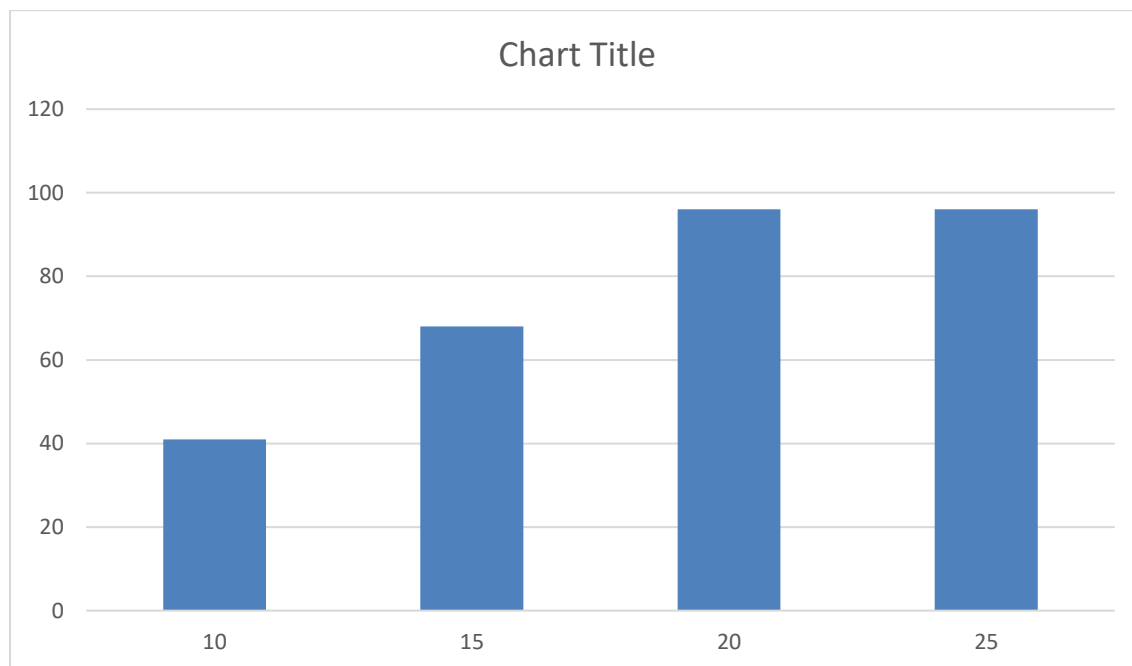
#### ۳-۳-۴- مقدار کاتالیزگر

مقدار کاتالیزگر مورد استفاده در اپوکسایش سیکلواکتن با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید نیز مورد بررسی قرار گرفت. جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۲ تأیید می کند که افزایش مقدار کاتالیزگر تا ۲۰ میلی گرم باعث افزایش بازده اپوکسایش سیکلواکتن می شود.

۵-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-PS در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

مقدار کاتالیزگر (میلی گرم)	بازده واکنش (درصد)
----------------------------	--------------------

۴۱	۱۰
۶۸	۱۵
۹۶	۲۰
۹۶	۲۵



مقدار کاتالیزگر (میلی گرم)

۳-۱۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-PS در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرو اتان با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

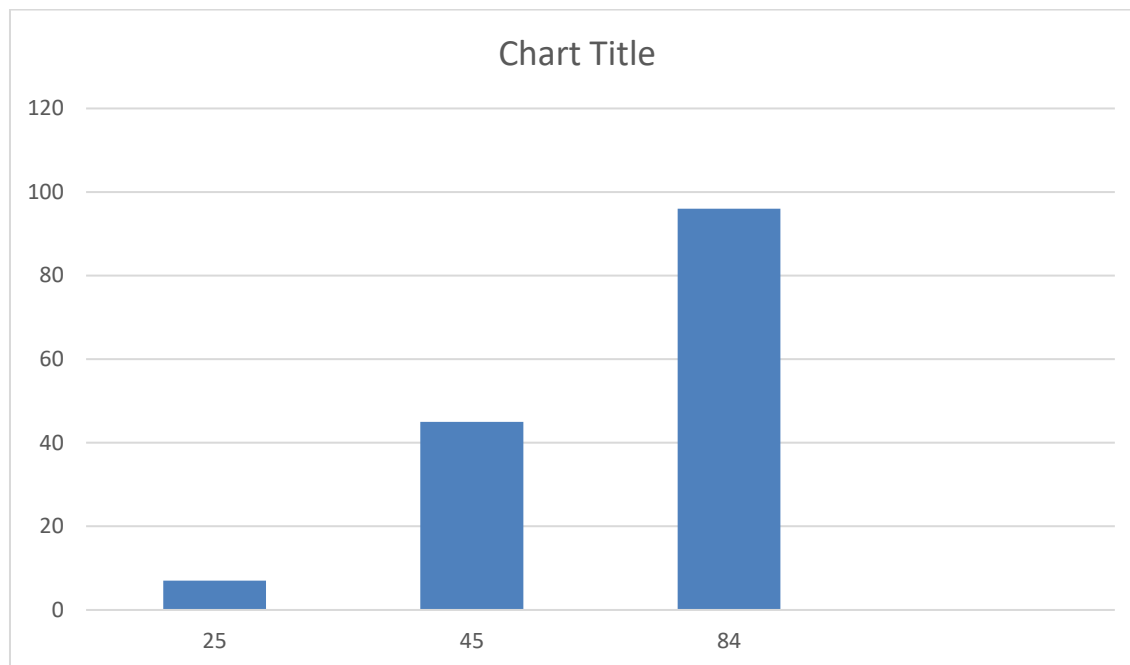
۳-۳-۵- مقدار اکسنده

به‌عنوان پارامتر دیگر، مقدار اکسنده (ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید) در اپوکسایش سیکلواکتن در حلال ۱ و ۲-دی کلرو اتان تغییر کرد. نتایج در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۳ نشان می‌دهد که افزایش مقدار اکسنده تا ۱ میلی مول باعث افزایش بازده اپوکسایش سیکلواکتن می‌شود.

۳-۶- بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرو اتان با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

بازده واکنش (درصد)	مقدار اکسنده (میلی لیتر)
۹۶	۰/۱
۷۱	۰/۰۷۵
۶۷	۰/۰۵

۳۷	۰/۰۲۵
----	-------



مقدار اکسنده (میلی مول)

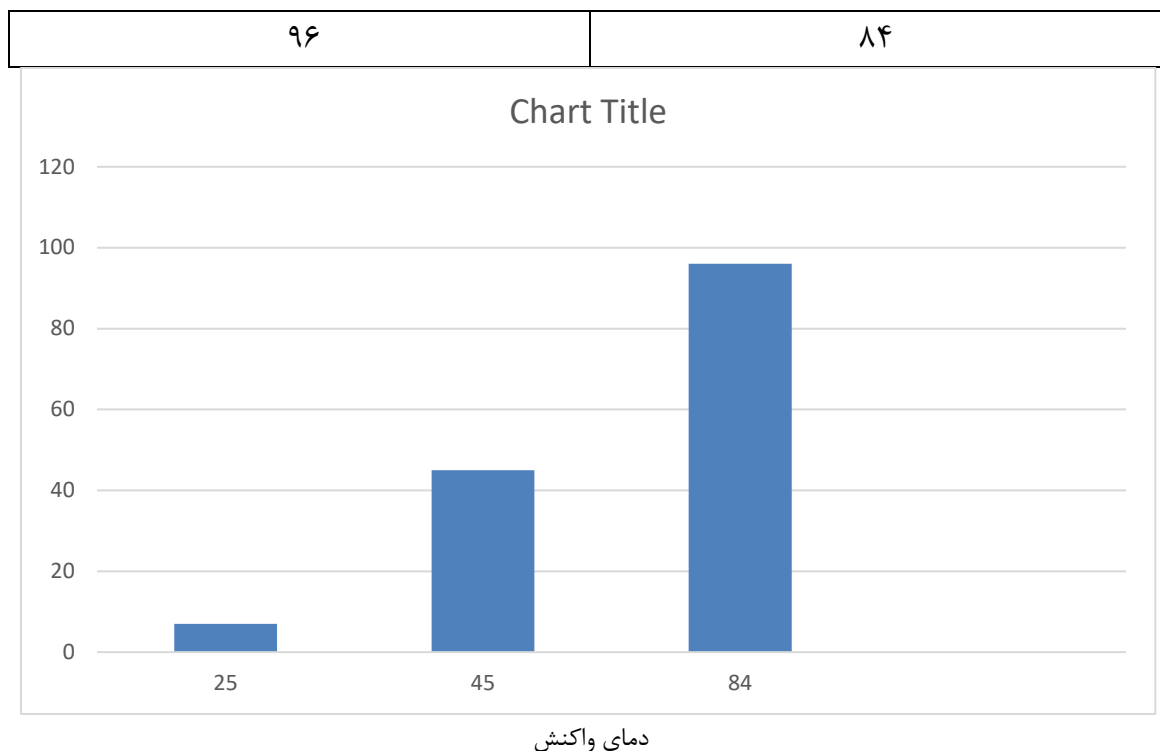
۳-۱۳- بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

۳-۳-۶-دما

دمای واکنش از دیگر پارامتر هایی است که به منظور بهینه سازی در اپوکسایش سیکلواکتن با ترشيو بوتيل هیدروژن پراکسید مورد بررسی قرار می گیرد. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول ۳-۸ و شکل ۳-۱۴ با افزایش دمای واکنش، بازده واکنش افزایش می یابد و این نشان دهنده رابطه مستقیم فعالیت کاتالیزگر با دمای واکنش است. در نقطه جوش (۸۴ درجه سلسیوس) بیشترین بازده واکنش مشاهده می شود.

۳-۷- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه

بازده واکنش (درصد)	دمای واکنش (درجه سلسیوس)
۷	۲۵
۴۵	۴۵



شکل ۳-۱۴- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS به مدت ۱۸۰ دقیقه

۳-۳-۷- شرایط بهینه اپوکسایش با توجه به نتایج آورده شده در جدول ۳-۹ به منظور انجام واکنش اپوکسایش ۰.۵ میلی مول سیکلواکتن، به ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، ۰.۱ میلی لیتر اکسندۀ ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS و دمای ۸۴ درجه سلسیوس (نقطه جوش حلال) در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه نیاز داریم.

۳-۸- شرایط بهینه اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید به وسیله ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

	پارامتر
۱ و ۲-دی کلرواتان (۲ میلی لیتر)	حلال (مقدار حلال)
ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید (۱/۱۲ میلی مول)	اکسندۀ (مقدار اکسندۀ)
۲۰ میلی گرم	مقدار کاتالیزگر
۱۸۰ دقیقه	زمان واکنش

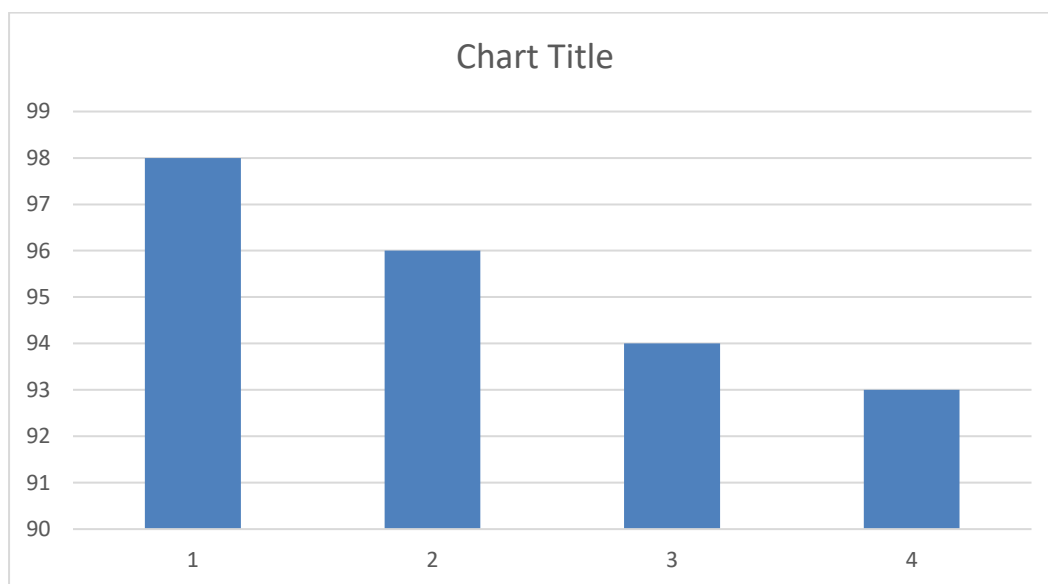
دمای واکنش	۸۴ درجه سلسیوس
------------	----------------

### ۸-۳-۳-بازیابی کاتالیزگر

بازیابی کاتالیزگر در شرایط بهینه انجام شده است. با توجه به شرایط بهینه ذکر شده در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۵ بازیابی کاتالیزگر طی ۴ مرتبه انجام گرفت که پس از آخرین مرتبه بازیابی، کاتالیزگر همچنان فعالیت بالایی از خود نشان داده است. این پدیده می‌تواند دلیلی بر پایداری بسیار بالای کاتالیزگر مورد استفاده باشد. بازده واکنش طی مراحل بازیابی ۵ درصد کاهش یافته است. این کاهش بازده را می‌توان به جذب رطوبت یا مواد دیگری نسبت داد.

۹-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به وسیله ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال

مرتبه بازیابی	بازده واکنش (درصد)
۱	۹۸
۲	۹۶
۳	۹۴
۴	۹۳



مرتبه بازیابی


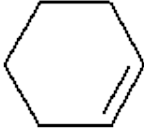
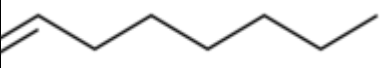

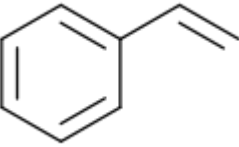
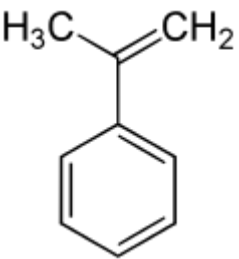

۳ شکل ۳-۱۵- بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به وسیله ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS در ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال



۹-۳-۳-اپوکسایش با سایر آلکن ها

واکنش اپوکسایش با توجه به شرایط ذکر شده در فصل ۲ برای ۷ آلکن انجام گرفت. با این تفاوت که زمان انجام واکنش متفاوت است که در جدول ۳-۱۱ آورده شده است. طبق نتایج ارائه شده در جدول ۳-۱۱، آلکن های انتهایی واکنش اپوکسایش را مدت زمان طولانی تری انجام می دهند. زمان طولانی واکنش را می توان به ویژگی الکترون دوستی آلکن نسبت داد. هرچه آلکن الکترون دهنده تر باشد، در واکنش اپوکسایش راحت تر شرکت می کند. بنابراین می توان گفت آلکن های انتهایی به دلیل داشتن ویژگی الکترون دهنده کمتری، واکنش های اپوکسایش را در مدت زمان طولانی تری انجام می دهند.

۱۰-۳- بررسی اپوکسایش آلکن ها متفاوت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-PS، ۵/۰ میلی مول آلکن، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان در مدت زمان های متفاوت (با توجه به نوع آلکن) و در نقطه جوش حلال

بازدهی (محصول اپوکسید)	زمان (دقیقه)	ساختار	آلکن
۹۶	۱۸۰		سیکلواکتن
۹۰	۶۰		سیکلوهگزن
۲۸	۱۲۰		۱-اکتن
۳۸	۱۲۰		۱-هگزن
۸۰	۱۲۰		استایرن
۸۳	۹۰		آلفا-متیل استایرن
۸۱	۹۰		آلفا-پینن

### ۳-۴- نتیجه گیری

کاتالیزگر تهیه شده در این پژوهش کارایی بالایی در اپوکسایش آلکن ها از خود نشان داد. این مطلب با نگاهی به نتایج جمع آوری شده در جدول (۱۳-۳) که عملکرد کاتالیزگر Mo-PS را با کاتالیزگر های مشابه مقایسه می کند، قابل تصدیق است.

بر اساس نتایج بدست آمده از بررسی فعالیت کاتالیزگری Mo-PS در مقایسه با نتایج سایر پژوهش های انجام شده دارای فعالیت کاتالیزگری برتری می باشد. همانطور که مشاهده می شود، در نمونه اول ویژگی کاتالیزگری فلز مولیبدن نشانده شده روی بستر عامل دار بررسی شده، با اینکه بازده واکنش بالا است، اما میزان آلکن استفاده شده و زمان انجام واکنش بالاست. در نمونه دوم واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن را با استفاده از ۰/۰۱۷ میلی مول کاتالیزگر در ۴ میلی لیتر حلال تترا کلریدکربن در ۶ ساعت به انجام رسانده است. در حالی که در این پژوهش تنها از ۰/۰۰۴ میلی مول کاتالیزگر و ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان در واکنش اپوکسایش استفاده شد. در نمونه بعدی مربوط به کاتالیزگر شیف باز وانادیوم است. این کاتالیزگر واکنش اپوکسایش را در زمان ۸ ساعت و مقدار آلکن آن ۰/۳ انجام داده است، در حالی که کاتالیزگر ما این کار را در زمان ۳ ساعت و با مقدار آلکن آن ۰/۵ انجام داد.

۳-۱۱- مقایسه سیستم های کاتالیزگری Mo-PS با سیستم کاتالیزگری مشابه

Ref	بازده (درصد)	زمان (ساعت)	نسبت مولی اکسنده به آلکن (میلی مول)	مقدار کاتالیزگر (میلی مول)	بستر	کاتالیزگر
۲۱	۹۴	۹	۲:۱	۱/۶	MCM-41-SB	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>
۲۲	۵۶	۶	۲:۱	۰/۰۱۷	نانو لوله کربن	Mo(CO) <sub>6</sub>
۲۳	۹۴	۸	۳:۱	۰/۱۵	-MCM 41	باز شیف VO
این تحقیق	۹۶	۳	۲:۱	۰/۰۰۴	پلی سایل اکسان	Mo-PS

## آینده‌نگری

- تثبیت سایر کمپلکس‌های مولیبدن و همچنین کمپلکس‌های روتنیم و نقره بر روی ایمین نشانده شده بر بستر
- انجام واکنش اکسایش الکل‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-PS
- انجام واکنش احیای نیترو فنل با کاتالیزگر ناهمگن Mo-PS

- 1) James E. Mark (2005), "Inorganic polymer", Oxford University Press.
- 2) Mark, J. E. (2003) "In Physical Properties of Polymers" Cambridge University Press: Cambridge.
- 3) Giordano, G. G.; Refojo, M. F. (1998) Prog. Polym. Sci., 23, pp 509.
- 4) Warrick, E. L.; Pierce, O. R.; Polmanteer, K. E.; Saam, J. C. (1979) Rubber Chem. Technol. 52, pp 437.
- 5) Zhang, S. L.; Tsou, A. H.; Li, C. M. (2002) J. Polym. Sci., Polym. Phys., 40, pp 1530.
- 6) Arkles, B. (1999) CHEMTECH, 29, pp 7.
- 7) Perry, R. J. (1999) CHEMTECH, 29, pp 39
- 8) Liles, D. T.; Morita, Y.; Kobayashi, K. (2002) Polym. News, 27, pp 406.
- 9) Z. Karimi, A. R. Mahgoub, S. M. Harati, (2011) Inorg. Chim. Acta, 376, pp 1.
- 10) Hu A., Yee G. t. and Lin W. (2005) "Magnetically Recoverable Chiral Catalysts Immobilized on Magnetite Nanoparticles for Asymmetric Hydrogenation of Aromatic Ketones", J. Am. Chem. Soc., 127, 36, pp 12486.
- 11) Ghorbani-Choghamarani A., Darvishnagad Z. and Tahmasbi B. (2015) "Schiff base complexes of Ni, Co, Cr, Cd and Zn supported on magnetites: as efficient and recyclable catalysts for the oxidation of sulfides and oxidative coupling of thiols", Inorg. Chem Acta, 435, pp 223.
- 12) Udmaier M. E., Holzer C., Volpe M. and Mosch-zanetti N. C. (2012) "Molybdenum(VI) Dioxo Complexes Employing Schiff Base Ligands with an Intramolecular Donor for Highly Selective Olefin Epoxidation", Inorg. Chem. 51, pp 9956.
- 13) N. Narkhede, S. Singh, A. Patel, (2011) Green Chem. Acta, 17, pp 89.
- 14) Pisk J. (2012) "Charged dioxomolybdenum(VI) complexes With pyridoxal thiosemicarbazone ligands as molybdenum(V) precursors in oxygen atom transfer process and epoxidation (pre) catalysts", Polyhedron, 33, pp 441.

- 15) M. Masteri-Farahani, F. Farzaneh, M. Ghandi, (2007) *J. Catal.* **8**, pp **6**.
- 16) Fariba Esnaashari, Majid Moghadam, Valiollah Mirkhani, Shahram Tangestaninejad, Iraj Mohammadpoor-Baltork, Ahmad Reza Khosropour, Maryam Zakeri, (2012) *j.matchemphys.*137,pp 69
- 17) R.K. Sharma, Amit Pandey, Shikha Gulati, (2012) *Polyhedron.* 45, pp 86.
- 18) Y. Wei, B. Han, X. Hu, Y. Lin, X. Wang and X. Deng, (2012) *Procedia. Eng.*, 27,pp 63.
- 19) A. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, (2011) *Biomass Bionergy*, 35,pp 3787.
- 20) Wenshi M. (2013) " Highly monodisperse polysilsesquioxane spheres: Synthesis and application in cotton fabrics " *J. of Colld. Interfacesci.*, 392, pp 194
- 21) Arzoumanian, H. *Coord. Chem. Rev.* 1998, 178-180, 191-220.
- 22) Moghadam, M. Tangestaninejad, Sh. Mirkhani, V . Mohammadpoor - Baltork, I. Mirjafari, A. Mirbagheri , *N S. J. Mol. Catal.* 329 (2010) 44.
- 23) Luts, T. Frank, R. Suprum, W. Fritzs, S. Hawkinns, E.H. Papp, *H. J. Mol. Catal .A: Chem.* (2007), 273, 250-258.

# Abstract

Recently, polysiloxanes have been attracted to researchers because of their unique properties. Their properties include high surface tension and hydrophobicity, high flexibility at ambient temperature, good biocompatibility and good glass transition temperature. In the present study, a kind of polysiloxane was prepared using sol-gel method using 3-amino propyltriethoxy silane (APTES) and methyltrimethoxy silane (MTMS). Then, it reacted with hydroxyl benzyl aldehyde in one step. Subsequently, the molybdenum complex was immobilized on it and a heterogeneous Mo-PS catalyst. FT-IR, TG/DTA, SEM, XRD, CHN and ICP techniques were utilized, in order to confirm each synthesis step having been successfully done, and also to study the characteristics of compounds. This catalyst was found as an efficient catalyst for epoxidation of wide variety of alkenes, including aromatic and aliphatic alkenes using tert-butyl hydroperoxide as oxidant. This new heterogenized catalyst could be recovered and reused four consecutive times and only 5% of its catalytic activity fell.

Keywords: polysiloxane, Schiff base, molybdenum complex, epoxidation.





**Shahrood University of Technology**

**Faculty of Chemistry**

**M.Sc. Thesis in Inorganic Chemistry**

**Preparation and characterization of Schiff base  
functionalized polysilsesquioxane supported some metal  
complexes and investigation of their catalytic  
applications**

By:Azin Darvishi

Supervisor:  
Dr. Mahdi Mirzaee

January2019