





دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

تثبیت کاتالیزور باز شیف مولیبدن بر روی نگه دارنده ی پلیمری بعنوان کاتالیزور موثر و انتخابی در اپوکسایش آلکنها

دانشجو:

آزاده گل محمدپور

استاد راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

استاد مشاور:

دکتر مهدی میرزایی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تابستان

۱۳۹۰

تقدیم

به پدر مهربانم، که با دستهای زحمتکش و گرمی نگاهش، حامی سرسخت

چون کوه برایم بود و هر آنچه هستم از دعای خیر اوست.

به مادر نازنینم، الهه ی عشق و محبت که در لحظه لحظه زندگیم همراه و

همرازم بود و هر آنچه دارم از اوست.

به خواهران و برادر عزیزم ، که خاطرات خوب زندگی ام را تداعی می

بخشند و همواره مرا لبریز عشق خود کردند.

و همه آنانی که با عشق و محبت مرا همراه و یاور بودند.

靜黑屏尋 侮森鴉

اینجانب آزاده گل محمدپور دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تثبیت کاتالیزور باز شیف مولیبدن بر روی نگهدارنده پلیمری بعنوان یک کاتالیزور موثر و انتخابی در اپوکسایش آلکنها تحت راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان متعهد می شوم .

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

!!!!!!! 侮森鴉

侮森鴉 侮森鴉

侮森鴉 侮森鴉 侮森鴉 侮森鴉

- 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:

موضوع این تحقیق به تهیه‌ی سیستم‌های کاتالیزوری باز شیف مولیبدن {PVC-EN-Schiff base - [MoO₂(acac)] , [MoO₂(acac)] , [Mo(CO)₄]-PVC-EN-Schiff base و PVC-EA-[MoO₂(acac)] متصل به پلی‌وینیل کلرید و بررسی فعالیت کاتالیزوری آنها اختصاص دارد. بر این اساس ابتدا ترکیبات مولیبدن باز شیف از طریق پیوند کووالانسی به پلی‌وینیل کلرید متصل و به وسیله تکنیک‌های اسپکتروسکوپی شناسایی شدند. این سیستم‌ها در اپوکسایش آلکن‌ها در نقش کاتالیزور به کار گرفته شدند. در این بررسی آثار حلال و نوع اکسنده و پارامترهای دیگر در اپوکسایش سیکلواکتن مورد ارزیابی قرار گرفت که با استفاده از این کاتالیزور مناسب‌ترین حلال، تتراکلریدکربن و مناسب‌ترین اکسنده ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) بدست آمد. اپوکسایش سایر آلکن‌ها با این کاتالیزورها با استفاده از اکسنده TBHP و حلال تتراکلریدکربن بررسی شدند و نتایج از فعالیت بالای این کاتالیزورها در اپوکسایش آلکن‌ها حکایت می‌کنند. نتایج حاصل از واکنش کاتالیزور بازیابی شده، حفظ کارایی این کاتالیزور را برای استفاده مجدد در واکنش‌های متوالی و متعدد نشان می‌دهند.

کلمات کلیدی: بازشیف، پلی‌وینیل کلرید، اپوکسایش آلکن، ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، مولیبدن

مقالات برگرفته از پایان نامه

Synthesis, characterization and catalytic properties of heterogeneous hexacarbonyl molybdenum Schiff base Complexes for the epoxidation of alkenes

Synthesis of immobilized molybdenum on polymer supported and study of its catalytic activity in the epoxidation of alkenes

پانزدهمین کنگره شیمی، دانشگاه بو علی سینا همدان، تابستان ۱۳۹۰

Polymer supported molybdenum catalyst as effective, selective in epoxidation of alkenes

Synthesis of immobilized molybdenum on polymer supported and study of its catalytic activity in the epoxidation of alkenes

سیزدهمین سمینار شیمی معدنی ایران، دانشگاه رازی کرمانشاه، تابستان ۱۳۹۰

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه.....
۲	۱-مقدمه ای بر کاتالیزورها.....
۲	۱-۱-تعریف کاتالیزور.....
۲	۱-۲-انواع کاتالیزورها.....
۳	۱-۲-۱-کاتالیزورهای همگن.....
۳	۱-۲-۱-۱-مزایای کاتالیزورهای همگن.....
۳	۱-۲-۱-۲-بازهای شیف.....
۴	۱-۲-۱-۳-معایب کاتالیزورهای همگن.....
5	۱-۲-۲-کاتالیزورهای ناهمگن.....
۷	۱-۲-۲-۱-اشکال کاتالیزورهای ناهمگن.....
۸	۱-۲-۳-کاتالیزورهای آنزیمی.....
۸	۱-۳-۲-۱-آنزیم‌های مولیبدن.....
10	۱-۳-۳-نگهدارنده و خصوصیات آن.....
۱۱	۱-۳-۱-دلایل انتخاب نگهدارنده برای ترکیبات فعال کاتالیزوری.....
۱۲	۱-۳-۲-۱-مایعات یونی.....
12	۱-۳-۳-۱-نگهدارنده‌های آلی.....
14	۱-۳-۴-۱-نگهدارنده‌های هیبریدی.....
14	۱-۳-۵-۱-نگهدارنده‌های معدنی.....

- 15.....۱-۳-۵-۱-آلومینا.
- ۱۶.....۱-۳-۵-۲-خاک رس وزئولیت.
- 16۱-۳-۵-۳-روش‌های تثبیت کمپلکس‌های هموزن روی جامدات معدنی.....
- 18۱-۳-۵-۴-کپسوله کردن، درج کردن در لابلای لایه‌ها، به دام اندازی.....
- 18۱-۳-۵-۴-الف-کپسوله کردن کاتالیزور.....
- 20۱-۳-۵-۴-ب-درج کردن کاتالیزور در لابلای لایه‌ها.....
- 20.....۱-۳-۵-۴-ج-کاتالیزورهای بدام انداخته شده.....
- 21.....۱-۳-۵-۵-الحاق کاتالیزور به تکیه گاه عامل دار شده.....
- 23.....۱-۳-۵-۵-الف-پیوند مستقیم(تثبیت بوسیله برهمکنش الکترواستاتیکی).....
- 25.....۱-۳-۵-۵-ب-روش پیوند خوردن غیرمستقیم(تثبیت بوسیله برهم کنش کوالانسی).....
- 27۱-۴-۱-اپوکسیداسیون اولفین‌ها.....
- 28۱-۴-۱-اپوکسایش کاتالیز شده فلزی با آلکیل هیدروپراکسیدها: سینتیک و مکانیسم.....
- 30۱-۵-۱-مکانیسم انتقال اکسیژن.....
- 32۱-۶-۱-اپوکسیداسیون آلکن‌ها بوسیله کاتالیزورهای حاوی مولیبدن.....
- 39۱-۷-۱-کاربرد اپوکسیدها.....
- 40.....۱-۸-۱-هدف.....

42 فصل دوم: بخش تجربی
43 ۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله سیستم کاتالیزوری شیف باز مولیبدن هتروژن
43 ۲-۱- مواد و معرف‌های مورد استفاده
44 ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده
46 ۲-۳- تهیه مواد اولیه و کاتالیزورهای هتروژن مولیبدن
46 ۲-۳-۱- واکنش لیگاند اتیلن دی آمین با پلی وینیل کلرید
46 ۲-۳-۲- واکنش لیگاند اتیلن دی آمین تثبیت شده بر روی PVC با لیگاند سالیسیل آلدهید
47 ۲-۳-۳- سنتز دی اکسو بیس (۲ و ۴ پنتان دی اوناتو) مولیبدنیوم
48 ۲-۳-۴- سنتز کاتالیزور بازشیف قرار گرفته بر روی PVC. [PVC-SchiffbaseMoO ₂ (acac)]
48 ۲-۳-۵- سنتز کاتالیزور هتروژن PSMh, [PVC-Schiff base-Mo(CO) ₄]
49 ۲-۳-۶- سنتز کاتالیزور هتروژن قرار گرفته بر روی PVC بوسیله اتصال دهنده اتانول آمین
49 ۲-۳-۶-۱- واکنش لیگاند اتانول آمین با پلی وینیل کلرید
50 ۲-۳-۶-۲- سنتز کاتالیزور هتروژن [PVC-ET-MoO ₂ (acac) ₂]
50 ۲-۳-۷- سنتز اکسنده اوره-هیدروژن پراکسید
51 ۲-۴- سیستم کاتالیزوری هتروژن باز شیف MoO ₂ (acac) ₂ , [PSM], در اپوکسایش آلکن‌ها
51 ۲-۴-۱- انتخاب حلال مناسب
51 ۲-۴-۲- انتخاب اکسنده مناسب
52 ۲-۴-۳- بررسی مقدار کاتالیزور
52 ۲-۴-۴- بررسی مقدار اکسنده

- 53.....۲-۴-۵-بررسی اثر زمان.....
- 53.....۲-۴-۶-بررسی مقدار حلال.....
- ۵۴.....۲-۴-۷-بررسی اثر دما.....
- ۵۴.....۲-۴-۸-روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها در حضور کاتالیزور هتروژن.....
- ۵۵.....۲-۴-۹-اپوکسایش ترانس استیلین بوسیله TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن PSM.....
- ۵۵.....۲-۴-۱۰-اپوکسایش سیس استیلین.....
- 56.....۲-۴-۱۱-بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن در اپوکسایش سیکلواکتن.....
- 57.....۲-۵-۵-سیستم کاتالیزوری هتروژن بازشیف $\text{Mo}(\text{CO})_6$ در اپوکسایش آلکن ها.....
- 57.....۲-۵-۱-اثر حلال.....
- 57.....۲-۵-۲-اثر اکسنده.....
- 58.....۲-۵-۳-اثر مقدار کاتالیزور.....
- 59.....۲-۵-۴-اثر مقدار اکسنده.....
- 59.....۲-۵-۵-اثر زمان.....
- 59.....۲-۵-۶-اثر دما.....
- 60.....۲-۵-۷-روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن ها در حضور کاتالیزور هتروژن PSMh.....
- 60.....۲-۵-۸-اپوکسایش ترانس استیلین بوسیله TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن PSMh.....
- ۶۱.....۲-۵-۹-اپوکسایش سیس استیلین.....
- ۶۲.....۲-۵-۱۰-بررسی بازیابی.....
- 63.....۲-۶-۶-سیستم کاتالیزوری هتروژن $[\text{PVC-EA-MoO}_2(\text{acac})_2]$ در اپوکسایش آلکن ها.....
- 63.....۲-۶-۱-اثر حلال.....

- 63.....۲-۶-۲ اثر اکسنده
- 64.....۳-۶-۲ اثر مقدار کاتالیزور
- 64.....۴-۶-۲ اثر مقدار اکسنده
- 65.....۵-۶-۲ اثر زمان
- ۶۵۶-۶-۲ اثر دما
- 66۷-۶-۲ روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکنها در حضور کاتالیزور هتروژن PEM
- 66.....۸-۶-۲ اپوکسایش ترانس استیلین بوسیله TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن PEM
- 67.....۹-۶-۲ اپوکسایش سیس استیلین
- 68.....10-6-2- بررسی بازیابی

69 فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

70۳-بررسی نتایج

71۱-۳-بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور هتروژن PSM

76۱-۱-۳ اثر حلال

78.....۲-۱-۳ اثر اکسنده

80.....۳-۱-۳ اثر مقدار کاتالیزور

81.....۴-۱-۳ اثر مقدار اکسنده

83۵-۱-۳ اثر زمان

84.۶-۱-۳ اثر دما

- 86.....۷-۱-۳ اثر مقدار حلال
- 87 ۸-۱-۳ اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن PSM
- 90..... ۹-۱-۳ بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن PSM در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله TBHP
- 91.....۱۰-۱-۳ مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به آلکن
- 93.....۲-۳ بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور هتروژن PSMh
- 96 ۱-۲-۳ اثر حلال
- 98 ۲-۲-۳ اثر اکسنده
- 99.....۳-۲-۳ اثر مقدار کاتالیزور
- 101 ۴-۲-۳ بررسی اثر مقدار اکسنده
- 102 ۵-۲-۳ بررسی اثر زمان
- 104.....۶-۲-۳ بررسی اثر دما
- 105 ۷-۲-۳ نتایج اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن PSMh
- 108.....۸-۲-۳ بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن
- 109.....۹-۲-۳ مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن
- 110 ۳-۳ بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور هتروژن $PVC-C_2H_5ONH[MoO_2(acac)]$
- 113 ۱-۳-۳ نتایج بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور PSM
- 115 ۲-۳-۳ بررسی اثر اکسنده
- 116.....۳-۳-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزور
- 118 ۴-۳-۳ بررسی اثر مقدار اکسنده
- 119.....۵-۳-۳ بررسی اثر زمان

120.....	۶-۳-۳- بررسی اثر دما.....
121	۷-۳-۳- نتایج اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن PEM
125.....	۸-۳-۳- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن.....
126	۹-۳-۳- نتیجه گیری.....
128	آینده نگری.....
۱۴۶.....	منابع.....

فهرست جداول

صفحه	عنوان
	<u>فصل دوم</u>
۴۵.....	۱-۲- خصوصیات فیزیکی PVC.....
۵۵.....	۲-۲- داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ ترانس استیلین و محصول اپوکسایش آن
۵۶.....	۳-۲- داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ سیس استیلین و محصول اپوکسایش آن
۶۱.....	۴-۲- داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ ترانس استیلین و محصول اپوکسایش آن
۶۲.....	۵-۲- داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ سیس استیلین و محصول اپوکسایش آن
۶۷.....	۶-۲- داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ ترانس استیلین و محصول اپوکسایش آن
۶۸.....	۷-۲- داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ سیس استیلین و محصول اپوکسایش آن
۹۳	فصل سوم
۹۴.....	۱-۳- نتایج بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور PSM
۹۶	۲-۳- بررسی اثر اکسنده.....

۹۷	۳-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور.....
۹۹	۳-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده.....
۱۰۰	۳-۵- بررسی اثر زمان.....
۱۰۲	۳-۶- بررسی اثر دما.....
۱۰۳	۳-۷- بررسی اثر مقدار حلال.....
	۳-۸- نتایج اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن PSM
	106.....
۱۰۷	۳-۹- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن.....
۱۰۹	۳-۱۰- شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن PSM.....
۱۱۴	۳-۱۱- نتایج بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور PSMh.....
۱۱۵	۳-۱۲- بررسی اثر اکسنده.....
۱۱۷	۳-۱۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور.....
۱۱۸	۳-۱۴- اثر مقدار اکسند.....
۱۲۰	۳-۱۵- اثر زمان.....
۱۲۱	۳-۱۶- اثر دما.....
۱۲۴	۳-۱۷- اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله TBHP بوسیله کاتالیزور هتروژن [Mo(co) ₄]-Sali-EN-PVC.....
۱۲۵	۳-۱۸- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن PSMh روی PVC در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله TBHP.....
۱۲۶	۳-۱۹- مقادیر بهینه.....
۱۳۱	۳-۲۰- اثر حلال.....
۱۳۲	۳-۲۱- اثر اکسنده.....
۱۳۴	۳-۲۲- اثر مقدار کاتالیزور.....
۱۳۵	۳-۲۳- اثر مقدار اکسنده.....

۱۳۶اثر زمان	۳-۲۴
۱۳۸اثر دما	۳-۲۵
۱۴۱	PVC-C ₂ H ₅ ONH کاتالیزور هتروژن TBHP بوسیله	۳-۲۶
	[MoO ₂ (acac)]	
۱۴۲ TBHP در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله	۳-۲۷
۱۴۳ مقادیر بهینه	۳-۲۸

فهرست اشکال

صفحه

فصل اول

۴۱-۱-واکنش کلی تشکیل بازهای شیف
۱۸۲-۱-قرار دادن کاتالیزور همگن در لایه نازکی از حلال از طریق رسوب دادن بر روی سطح جامد
۲۰۳-۱-تهیه کمپلکس سالن کایرال محصور شده درون زئول
۲۱۴-۱-تهیه کمپلکس های درج شده در لابلای لایه ها
۲۳۵-۱-الحاق کمپلکس بر روی پلی استایرن از طریق بی پیریدین
۶-۱-نمونه ای از الحاق یک کمپلکس باز شیف بر روی پلی استایرن از طریق اتمهای دهنده ی نیتروژن و اکسیژن
۲۳
۲۴۷-۱-شماتیک روش های پیوند خوردن مستقیم و غیر مستقیم
۸-۱-پیوند خوردن مستقیم $CICpMo(CO)_3$ بر روی زئولیت های شامل آلومینیوم و زئولیت های بدون آلومینیوم
۲۵
۹-۱-هتروژن کردن کمپلکس های شامل گروه های سیلوکسان بر روی MCM
۲۷
۲۸۱۰-۱-سه روش تثبیت کمپلکس سالن روی سطح MCM بوسیله پیوند کوالانسی

- ۱۱-۱- اپوکسیداسیون استایرن با پربنزوئیک اسید به استایرن اکسید..... ۳۱
- ۱۲-۱- واکنش های اپوکسیداسیون..... ۳۲
- ۱۳-۱- ساختار ۱..... ۳۳
- ۱۴-۱- ساختار ۲..... ۳۴
- ۱۵-۱- مکانیسم شلدون در اپوکسیداسیون آلکن ها..... ۳۴
- ۱۶-۱- مکانیسم شارپلس در اپوکسیداسیون آلکن ها..... ۳۵
- ۱۷-۱- چرخه کاتالیزوری انتقال اکسیژن به اولفین ها با TBHP بوسیله ترکیبات مولیبد..... ۳۷
- ۱۸-۱- قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (IV) بر روی MCM-41..... ۳۹
- ۱۹-۱- قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (VI) بر روی ZSPP از طریق گروه های پلی اتیلن گلیکول..... ۴۰
- ۲۰-۱- قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (VI) بر روی خاک مونت موریلونیت k10..... ۴۱
- ۲۱-۱- قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (۰) بر روی نانو لوله های multi-wall carbon..... ۴۲
- ۲۲-۱- قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (۰) بر روی پلی استایرن..... ۴۳

فصل سوم

- ۱-۳- تثبیت لیگاند بازشیف بر روی پلی وینیل کلرید..... ۸۹
- ۲-۳- تهیه کاتالیزور هتروژن [MoO₂(acac)]-PVC-EN-Sali قرار گرفته روی پلی وینیل کلرید..... ۸۹
- ۳-۳- بررسی اثر نوع حلال در کاتالیزور هتروژن..... ۹۴
- ۴-۳- بررسی اثراکسنده در کاتالیزور هتروژن..... ۹۶
- ۵-۳- نتایج بررسی مقدار کاتالیزور..... ۹۷

۹۹.....	۳-۶- بررسی اثر مقدار اکسنده در کاتالیزور هتروژن
۱۰۱.....	۳-۷- بررسی اثر زمان.....
۱۰۲.....	۳-۸- بررسی اثر دما.....
۱۰۳.....	۳-۹- بررسی اثر مقدار حلال.....
۱۰۸.....	۳-۱۰- بررسی اثر بازیابی.....
۱۰۹.....	۳-۱۱- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از TBHP به آلکن.....
۱۱۰.....	۳-۱۲- تهیه کاتالیزور هتروژن [Mo(co)۴]-Sali-EN-PVC.....
۱۱۴.....	۳-۱۳- بررسی اثر نوع حلال.....
۱۱۶.....	۳-۱۴- بررسی اثر اکسنده.....
۱۱۷.....	۳-۱۵- بررسی اثر مقدار کاتالیزور.....
۱۱۹.....	۳-۱۶- بررسی اثر مقدار اکسنده.....
۱۲۰.....	۳-۱۷- بررسی اثر نوع حلال.....
۱۲۱.....	۳-۱۸- بررسی اثر دما.....
۱۲۶.....	۳-۱۹- بررسی اثر دما.....
۱۲۷.....	۳-۲۰- مکانیسم میمن در اپوکسایش پروپیلن کاتالیز شده با کمپلکس مولیبدن.....
۱۲۸.....	۳-۲۱- تثبیت لیگاند اتانول آمین بر روی پلی وینیل کلرید.....
۱۲۸.....	۳-۲۲- تهیه کاتالیزور هتروژن PVC-EA-MoO ₂ (acac) قرار گرفته بر روی پلی وینیل کلرید.....
۱۳۱.....	۳-۲۳- اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور اکسنده TBHP بوسیله کاتالیزور هتروژن PEM تحت شرایط رفلاکس.....
۱۳۳.....	۳-۲۴- بررسی اثر نوع اکسنده.....
۱۳۴.....	۳-۲۵- بررسی اثر مقدار کاتالیزور.....
۱۳۵.....	۳-۲۶- بررسی اثر مقدار اکسنده.....

- ۳-۲۷- بررسی اثر زمان..... ۱۳۷
- ۳-۲۸- بررسی اثر دما..... ۱۳۸
- ۳-۲۹- بررسی اثر بازیابی..... ۱۴۲
- ۳-۳۰- طیف IR پلی وینیل کلرید..... ۱۲۹
- ۳-۳۱- طیف آنالیز حرارتی PVC..... ۱۳۰
- ۳-۳۲- تصویر SEM پلی وینیل کلرید..... ۱۳۱
- ۳-۳۳- طیف IR لیگاند اتیلن دی آمین تثبیت شده بر روی بستر پلی وینیل کلرید..... ۱۳۲
- ۳-۳۴- طیف IR لیگاند باز شیف تثبیت شده بر روی پلی وینیل کلرید..... ۱۳۳
- ۳-۳۵- تصویر SEM لیگاند باز شیف نشسته بر روی پلی وینیل کلرید..... ۱۳۴
- ۳-۳۶- طیف IR کاتالیزور هتروژن PSM..... ۱۳۵
- ۳-۳۷- طیف آنالیز حرارتی کاتالیزور هتروژن PSM..... ۱۳۶
- ۳-۳۸- تصویر SEM کاتالیزور هتروژن PSM..... ۱۳۷
- ۳-۳۹- طیف IR کاتالیزور هتروژن PSMh..... 138
- ۳-۴۰- تصویر SEM کاتالیزور هتروژن PSMh..... ۱۳۹
- ۳-۴۱- طیف IR لیگاند اتانول آمین قرار گرفته بر روی پلی وینیل کلرید..... ۱۴۰
- ۳-۴۲- طیف IR کاتالیزور هتروژن PEM..... ۱۴۱
- ۳-۴۳- طیف های ¹HNMR (مربوط به a) ترانس- استیلین (b) سیس- استیلین..... ۱۴۲
- ۳-۴۴- طیف ¹HNMR مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین بوسیله کاتالیزور PSM..... ۱۴۳

۳-۴۵- طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش سیس استیلبن بوسیله کاتالیزور PSM.....۱۴۳

۳-۴۶- طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلبن بوسیله کاتالیزور PSMh.....۱۴۴

۳-۴۷- طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش سیس استیلبن بوسیله کاتالیزور PSMh.....۱۴۴

۳-۴۸- طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلبن بوسیله کاتالیزور PEM.....۱۴۵

۳-۴۹- طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش سیس استیلبن بوسیله کاتالیزور PEM.....۱۴۵

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱- مقدمه‌ای بر کاتالیزورها

واکنش‌های کاتالیزوری بخش بزرگی از صنایع شیمیایی را تشکیل می‌دهند. در حدود ۹۰٪ واکنش‌های شیمیایی از نوع کاتالیزوری هستند. از این رو شناخت دقیق مکانیسم واکنش‌های کاتالیزوری امری ضروری است. در این مورد از اواسط دهه‌ی ۷۰ با پیشرفت علم و تکنولوژی و دستیابی به فشارهای بسیار پائین، امکان بررسی دقیق سطح کاتالیزورها فراهم شد و به این ترتیب دیدگاه جدیدی با نام علم سطح، جهت بررسی کاتالیزورهای جامد بنا شد [۱].

۱-۱- تعریف کاتالیزور

کاتالیزور به ماده‌ای گفته می‌شود که ساختار آن قبل و بعد از واکنش یکی است، البته هنگام واکنش ممکن است ماهیت آن تغییر کند ولی بعد از تکمیل چرخه‌ی کاتالیزوری به همان شکلی است که در ابتدای واکنش بود. کاتالیزورها قادرند میل ترکیبی نهفته در درون واکنشگرها را تنها با حضورشان و بدون میل ترکیبی خودشان، بیدار کنند و نیروهای معمولی را که از واکنش‌های مولکول‌ها جلوگیری می‌کنند، کاهش دهند. در کل می‌توان گفت: کاتالیزورها سینیتیک واکنش را تغییر می‌دهند اما روی ترمودینامیک آن‌ها اثری ندارند [۳و۲].

۱-۲- انواع کاتالیزورها

سیستم‌های کاتالیزوری به ۳ دسته تقسیم می‌شوند: همگن، ناهمگن و گروه حدواسط که شامل است بر کاتالیزورهای زیستی (آنزیم‌ها) و کاتالیزورهای همگن - ناهمگن شده و گروه آخر کاتالیزورهای هیبریدی نامیده می‌شوند [۴].

۱-۲-۱- کاتالیزورهای همگن

برخی کاتالیزورها با مواد واکنش دهنده در یک فاز قرار دارند و فصل مشترک فازی بین کاتالیزور و سایر اجزای واکنش وجود ندارد. بهترین مثال برای نشان دادن اثر این دسته از کاتالیزورها، واکنش فاز گازی تولید SO_2 از مخلوط O_2 و SO_2 در مجاورت کاتالیزور NO است. این واکنش یکی از مراحل تولید اسید سولفوریک است که در دمای $300^\circ C$ درجه کلوین انجام می‌گیرد. مخلوط O_2 و SO_2 در درجه حرارت اتاق کاملاً پایدار است و واکنش، بسیار کند صورت می‌گیرد. این واکنش اهمیت اقتصادی بسیاری دارد، از این رو، تلاشهای گسترده‌ای برای یافتن کاتالیزور مناسب روی این واکنش صورت گرفته است [۵].

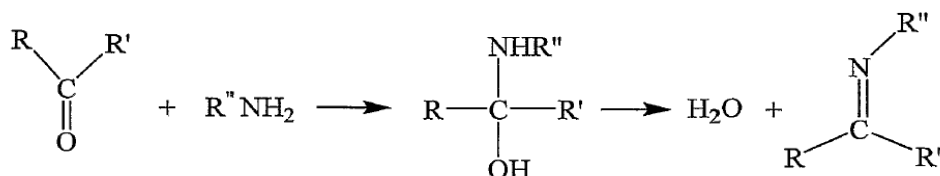
۱-۲-۱- مزایای کاتالیزورهای همگن

کاتالیزورهای همگن انتخابگری و فعالیت بالاتری نسبت به کاتالیزورهای ناهمگن دارند و با تغییر نوع لیگاند و حلال می‌توان انتخابگری آنرا تغییر داد. در کاتالیزورهای همگن فعالیت و انتخابگری بالا بوده و کل سیستم در نقش کاتالیزور رفتار می‌کند در حالیکه در کاتالیزورهای ناهمگن فقط سطح کاتالیزور فعال است برای مثال از بازهای شیف و پورفیرین‌ها برای کاتالیزورهای همگن در اپوکسایش ترکیبات آلی استفاده شود [۷۶].

۱-۲-۱- بازهای شیف

بازهای شیف ترکیباتی هستند که به وسیله واکنش تراکمی بین گروه کربونیل و آمین نوع اول تشکیل می‌شوند. این ترکیبات با داشتن جفت الکترون‌های ناپیوندی بر روی نیتروژن، خصلت بازی دارند و در نقش لیگاند با اسیدهای لوئیس که اغلب یونهای فلزی هستند واکنش می‌دهند. فرمول عمومی شیف بازها به صورت

RR' C N = R'' هستند که گروه R''، آلکیل یا آلیل است که سبب پایداری باز شیف در نقش یک ایمین می‌شود. در شکل (۱-۱) واکنش کلی تشکیل بازهای شیف را نشان می‌دهد [۹].



شکل ۱-۱: واکنش کلی تشکیل بازهای شیف [9]

در سیستمی که اینجا بررسی شده، از اتیلن دی آمین در نقش آمین و از سالیسیل آلدهید در نقش آلدهید استفاده شده است تا از ترکیب آن‌ها یک پیوند ایمینی به وجود آید که به تشکیل یک لیگاند باز شیف منجر می‌شود.

۱-۲-۱-۳- معایب کاتالیزورهای همگن

به دلیل قیمت بالای کاتالیزور و مشکل بازیابی و استفاده‌ی مجدد از آن عملاً استفاده از کاتالیزور همگن اقتصادی نیست. مشکل دیگر کاتالیزورهای همگن، باقی ماندن مقدار کمی از آن در محصولات است که به خصوص در مورد محصولات داروئی قابل قبول نیست. ناهمگن کردن کاتالیزورهای همگن، مشکلات ناشی از بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزور را حل می‌کند. با صاف کردن و سانتریفیوژ کردن به راحتی می‌توان کاتالیزور ناهمگن را از مخلوط واکنش جدا و مجدداً استفاده کرد [۸].

۱-۲-۲- کاتالیزورهای ناهمگن

کاتالیزورهای همگن انتخاب گری و فعالیت نسبتا بالایی در شرایط نسبتا ملایم دارند و فعالیت و انتخابگری آنها را با تغییر نوع لیگاند های متصل به فلز و نیز حلال می توان تغییر داد. بر خلاف سیستم های ناهمگن که در آنها فقط اتم ها یا مولکول های سطحی در دسترس هستند در این سیستم ها هر مولکول کاتالیزوری (کمپلکس) به راحتی برای کاتالیزور واکنش در دسترس است. این مزیت ها باعث شده که تقریبا در ۲۰ فرایند صنعتی از کمپلکس های عناصر واسطه در نقش کاتالیزورهای همگن استفاده شود. کاتالیزورهای ناهمگن همچون سطوح فلزی یا اکسیدهای فلزی، اغلب فعالیت یا انتخاب گری پائینی دارند. با این حال آنها به راحتی از واکنش دهنده ها و محصولات جدا می شوند. یک کاتالیزور ایده آل کاتالیزوری خواهد بود که عاری از معایب دو نوع کاتالیزور فوق بوده در حالیکه مزیت های آن دو را داراست. یک استراتژی این است که کاتالیزورهای همگن به یک بستر جامد اتصال یابند. این بسترهای جامد می توانند پلیمرهای آلی یا بسترهای معدنی باشند. بنابراین کمپلکس فلزی از یک طرف به یک بستر جامد متصل است و از طرفی دیگر مولکول های حلال و واکنشگرها به راحتی در کنار کمپلکس فلزی (کاتالیزور) قرار می گیرند. بسترها یا تکیه گاه های آلی، معمولا پلیمرهایی نظیر پلیمرهای استایرن، پلی (آمینواسید) ها، پلیمرهای اکریلیک و... نیز بسترهای معدنی معمولا شیشه، سیلیکا، آلومینا، زئولیت ها و خاک رس^۱ هستند.

پلیمرهای آلی مورد استفاده، معمولا به ۳ دسته ی کلی تقسیم می شوند: دسته اول: رزین هایی با درجه تخلخل بالا^۲ و درصد اتصال عرضی بالا از دی وینیل بنزن (DVB) هستند که مساحت سطحی بالایی

دارند. برای مثال رزین های استایرن-دی وینیل بنزن با محتوای اتصالات عرضی^۳ ۲۰٪، ۴۰٪، ۶۰٪. دسته دوم:

رزین هایی با درجه تخلخل پایین^۴ با درصد اتصالات عرضی پائین هستند، نظیر رزین های استایرن با

¹ - clays

² --macroporous

درصد اتصالات عرضی ۱ تا ۲٪ از DVB. دسته سوم: پلیمرهای محلول هستند که در این گونه موارد برای جدا کردن پلیمر از مخلوط واکنش از یک غیر حلال^۵ جهت رسوب دادن پلیمر و جدا کردن آن استفاده می‌شود [۱۰].

بسیاری از کمپلکس‌های فلزی در بیشتر واکنش‌های آلی فعال هستند اما یکی از مسائل مهم در مورد این کاتالیزورها مشکلات مربوط به بازیابی آن‌ها از محیط واکنش است. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای توسعه روش‌های بازیابی کمپلکس‌های همگن صورت گرفته است. استفاده از کاتالیزورهای قرار گرفته بر روی نگه دارنده‌ها در شیمی آلی شدیداً مورد علاقه‌ی محققان این رشته قرار گرفته و از میان آن‌ها طراحی بسترهای عامل دار حاوی اجزای فلزی فعال کاتالیزوری از جذابیت خاصی برخوردار است. قرار دادن عوامل فلزی بر روی بستر و تهیه کاتالیزورهای ناهمگن نسبت به سیستم‌های همگن دارای مزیت‌هایی است که عبارتند از: سهولت جداسازی کاتالیزور از واکنشگرها و محصولات واکنش، کاهش فرارپذیری و سمیت به ویژه برای عوامل و فلزات سمی، سادگی روش‌های بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزورها به ویژه برای کاتالیزورهای گران قیمت، کاهش مسیرهای غیرفعال شدن از طریق جداسازی محل‌های فعال و سهولت نگهداری کاتالیزورها [۱۱]- [۱۵].

قابلیت بازیابی و امکان استفاده‌ی مجدد برای یک کاتالیزور می‌تواند یکی از خواص بسیار مهم بشمار آید. با توجه به اینکه تهیه‌ی اغلب کمپلکس‌های فلزی مشکل و گران است لذا استفاده از تکنیک قرار دادن کمپلکس‌ها بر روی بسترهای مناسب پلیمری یا معدنی بسیار حائز اهمیت است. از طرف دیگر سمیت برخی از کمپلکس‌های فعال کاتالیزوری و اثرات محیطی ناشی از آن‌ها باعث شده که تکنیک استفاده از بسترها یا نگهدارنده‌ها در این زمینه بیشتر توسعه یابد.

³ - cross-linked dextrants

⁴ - microporous

⁵ -non-Solvent

در این تکنیک کاتالیزورهای مورد استفاده به راحتی پس از اتمام واکنش با یک تصفیه‌ی ساده از مخلوط واکنش جدا می‌شوند و برای دفعات بعدی استفاده می‌شوند. در بیشتر تحقیقات سال‌های اخیر در مورد کاتالیزورهای ناهمگن جدید یعنی کاتالیزورهای قرار داده شده بر روی بسترها یا تکیه گاه‌ها انجام می‌شوند و محققان به دنبال یافتن کاتالیزورهایی با فعالیت بالا و نیز قابلیت بازیابی و استفاده مجدد طی مراحل متوالی طولانی هستند؛ لذا ناهمگن نمودن کاتالیزورهای فعال فلزی، زمینه مطالعاتی جذابی است که تحقیقات وسیعی بر روی آن همچنان ادامه دارد [۱۶-۲۰].

۱-۲-۲-۱- اشکال کاتالیزورهای ناهمگن

کاتالیزورهای ناهمگن شکل‌های گوناگونی دارند که در زیر آمده است [۲۱]:

۱- فلزات، فلزات کلوئیدی، اسفنج‌ها یا دوده‌های فلزی، فلزات اسکلتی، پودرهای فلزی، فیلم‌های فلزی بخار شده، سیم‌ها، ورقه‌ها و تورها.

۲- فلزات به اضافه اجزا سازنده دیگر، اکسیدها، سولفیدها، نیتريد‌ها، کاربیدها، بوریدها و آلیاژها و شیشه‌های فلزی، الک‌های مولکولی^۶، نمک‌ها و اسیدها.

۳- فلزات تثبیت شده و فلزات به اضافه اجزا دیگر ساچمه‌ای، ستون‌های سنگی یک پارچه، دانه‌ای، لوله‌ای پیوسته و شکل‌های خاص دیگر.

۴- بسترها (حمل کننده).

۱-۲-۳- کاتالیزورهای آنزیمی

کاتالیزورهای زیستی یا بیو کاتالیزورها دسته سوم کاتالیزورها هستند که به عنوان گروه حد واسط هستند یعنی نه همگن هستند و نه ناهمگن و توسط سلول‌های زیستی تولید می‌شوند. آنزیم‌ها که جز این دسته هستند

⁶ - Molecular Sieves

مولکول‌های بزرگ و پیچیده آلی می‌باشند که کلئید حلال دوست تشکیل می‌دهند و در سیستم‌های بیولوژیکی فعال هستند و پر بازده‌ترین کاتالیزورها محسوب می‌شوند و تحت شرایط متعادلی از فشار و دما به طور انتخابی عمل می‌کنند [۲۲]. به عنوان مثال آنزیم‌های فلز دار حاوی آهن، مس، روی، مولیبدن و... که به آنزیم‌های مولیبدن در ذیل اشاره می‌گردد.

۱-۲-۳-۱- آنزیم‌های مولیبدن

مولیبدن تنها عنصر ردیف دوم سری واسطه است که دارای نقش زیستی است. مولیبدن از سال ۱۹۳۰ به دلیل نقش آن در سیستم‌های آنزیم‌های تثبیت کننده نیتروژن شناخته شده است و برای بعضی از جنبه‌های متابولیسم در دامنه وسیعی از موجودات زنده ضروری می‌باشد. در ۵ سال اخیر بیش از ۲۰ آنزیم جدید که هم شامل مولیبدن و هم تنگستن هستند ثبت شده‌اند و اجزا خانواده آنزیم‌های تنگستن و مولیبدن توسط کریستالوگرافی مشخص شده است [۲۳]. آنزیم‌هایی که دارای نقش‌های متفاوتی هستند ردکتازها، دهیدروژنازها، هیدراناازها، سولفید اکسیدازها و سولفید اگزانتین^۷ می‌باشند. در بعضی حیوانات اکسید شدن اگزانتین به اسید اوره از طریق آنزیم‌های حاوی مولیبدن اتفاق می‌افتد و میزان فعالیت اکسید اگزانتین بستگی به میزان مولیبدن دارد. میزان غلظت مولیبدن هم چنین بر روی سنتز پروتئین‌ها و متابولیسم آن‌ها تاثیر گذار است. آنزیم‌های مولیبدن در آغازیان، قارچ‌ها، گیاهان و حیوانات برای جذب کربن و نیتروژن ضروری می‌باشند. در باکتری‌ها آنزیم‌های حاوی مولیبدن برای متابولیسم‌های بی هوازی،

⁷ - exantine

استفاده از نیترات‌ها، دی متیل سولفوکسیدها، آمید اکسیدها، گوگرد، کربوکسیلاتها و دی اکسید کربن به عنوان پذیرنده الکترون نهایی ضروری هستند. جذب نیتروژن توسط گیاهان، جلبک‌ها، قارچ‌ها، باکتری‌ها در یک قسمت توسط ردوکتاز⁸ نیترات آنزیم مولیبدن آسان‌تر انجام می‌شود.

در گیاهان آبسسیک اسید⁹ هورمونی که رشد دانه‌ها و ریزش برگ‌ها و دیگر اعمال گیاه را کنترل می‌کند از آلدئیدهای مربوط توسط اکسیداز حاوی مولیبدن تولید می‌شود. هم چنین در باکتری‌های متالوژنیک و کربوکسی دباکتری، احیا و اکسیداسیون CO₂ و CO توسط آنزیم‌های حاوی مولیبدن انجام می‌شود.

آنزیم دیگری از مولیبدن می‌توان به اکسیداز آرسنیت اشاره کرد که اکسیدشدن آرسنیت¹⁰ به آرسنات¹¹ را کاتالیز می‌کند که مراحل از آن عامل تعیین کننده‌ای در رشد خزه دریایی می‌باشد. در حیوانات تولید آنتی اکسندها (مثل اوریک اسید) اکسیداسیون سم‌هایی مثل بی سولفیت، توسط آنزیم‌های حاوی مولیبدن کاتالیز می‌شوند که این فرایندها نقش مهمی در متابولیسم معدنی دارند. اختلال‌هایی در بدن انسان چون نفرس، اگرما و کمبود اکسیدازها به عملکرد آنزیم‌های مولیبدن مربوط می‌باشد.

در تعداد قابل توجهی از واکنش‌های اکسایش و کاهش که توسط آنزیم‌های مولیبدن کاتالیز می‌شوند از اکسیژن به طور غیر مستقیم برای انتقال الکترون استفاده می‌شود. محققین دریافتند که کمبود مولیبدن در اقیانوس‌ها از عوامل ایجاد محدودیت در طول عمر قارچ‌ها و ذرات ریز دریایی می‌باشد و کمبود مولیبدن در اقیانوس‌ها باعث کمبود اکسیژن در اقیانوس‌ها بوده است.

پتانسیل ردوکس مرکز مولیبدن در تعدادی از آنزیم‌ها توسط تیتراسیون پتانسیومتری بدست آمده است. اگرچه واکنش‌های واکنش دهنده شیمیایی نیاز به مرکز فلزی برای مشارکت در واکنش‌های اکسایش دو الکترونی خالص دارند. ولی واکنش انتقال ساده الکترون مکان فعال در مراکز یک الکترونی شامل زوج Mo(V)/

⁸ - Reductase

⁹ - Abscic acid

¹⁰ - arsenit

¹¹ - arsenat

Mo(IV) و Mo(IV)/Mo(V) اتفاق می‌افتد. تعدادی از آنزیم‌های مولیبدن مطالعه شده دارای زوج Mo(V)/Mo(IV) و Mo(IV)/Mo(V) هستند که کمتر از ۴۰mv اختلاف دارد.

نیترات ردکتاز جذب کننده در گیاهان، قارچ‌ها و جلبک‌ها در اولین مرحله نیتروژن دخیل است و دارای یک مرکز مولیبدن می‌باشد که در حدود صفر میلی ولت فعالیت می‌کند. نیترات ردکتاز دفع کننده که توسط باکتری در فرایندهای تولید انرژی مورد استفاده قرار می‌گیرد دارای یک مرکز مولیبدن می‌باشد که در حدود ۲۰۰ میلی ولت فعالیت می‌کند. اگرچه پتانسیل مکان فلز عامل تعیین کننده واکنش‌های کاتالیز شده توسط آنزیم مولیبدن می‌باشد اما نیروی محرک ترمودینامیکی برای واکنش‌ها توسط فرایند ردوکس کلی فراهم می‌شود. انجام واکنش و تولید مجدد مکان مولیبدن به طور کلی بستگی به توانایی گروه‌های پروتیک در آنزیم-ها برای انجام دادن واکنش‌های احیا و اکسایش که برای تبدیلات کاتالیزوری نیاز است دارد. عمل آنزیم‌های مولیبدن از نظر مفهومی شبیه به سلول‌های الکتروشیمیایی هستند که در آن‌ها نیمه واکنش‌ها در الکترودهای متفاوتی رخ می‌دهند. در آنزیم‌ها نیمه واکنش‌ها در گروه‌های پروتیک متفاوتی رخ می‌دهند و انتقال الکترون داخلی پروتئین اجازه می‌دهد که واکنش‌ها جفت شوند. اگرچه تمامی واکنش‌های جایگزینی آنزیم‌های مولیبدن از لحاظ ترمودینامیکی مطلوب هستند اما در هر واکنش برای انجام آن با سرعت معین به یک کاتالیزور نیاز است. ارگانوسم‌های متعددی قادرند ماهیت ترمودینامیکی واکنش را تغییر دهند و از آنزیم‌های مولیبدن تنها به عنوان کاتالیزور برای واکنش‌های شیمیایی خاص استفاده می‌شود [23].

۳-۱-نگهدارنده و خصوصیات آن

از آنجایی که انجام یک عمل کاتالیزوری ناهمگن بر حسب فعالیت، گزینش پذیری و طول عمر کاتالیزور ارزیابی می‌شود [۲۴و۲۵] نه تنها انتخاب موادی که دارای خواص کاتالیزوری مطلوب هستند حائز اهمیت است، بلکه ساخت کاتالیزور با ساختمان و پایداری مناسب نیز از اهمیت خاصی برخوردار است. یکی از ابزارهای مهم در

کنترل ساختار و مقاومت یک کاتالیزور انتخاب یک نگهدارنده ی مناسب است. اصطلاح نگهدارنده به موادی گفته می‌شود که قسمت بدنه کاتالیزور را تشکیل می‌دهند و ترکیبات فعال روی آن قرار می‌گیرند که نگهدارنده ی کاتالیزور اغلب فعالیت کاتالیزوری ندارد و بر اساس میزان مساحت سطح و منافذ آن روی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزور تاثیر می‌گذارد [۲۶]. نگهدارنده نسبت به مواد فعال کاتالیزوری ارزان تر بوده و اغلب دارای مساحت سطح زیادی می‌باشد. بنابراین با توزیع فلزات در سطح آن و افزایش مساحت سطح فعال، فعالیت کاتالیزوری آن افزایش می‌یابد. فعالیت کاتالیزوری به تعداد مراکز فعال و نیز توزیع این مراکز بستگی دارد [۲۷].

۱-۳-۱- دلایل انتخاب نگهدارنده برای ترکیبات فعال کاتالیزوری

- ۱- استفاده از آن، نه تنها به عنوان نگهدارنده ترکیبات فعال کاتالیزوری عمل می‌کند بلکه از کلوخه شدن کاتالیزور جلوگیری کرده و در نتیجه پایداری و قدرت فیزیکی و عمر کاتالیزور افزایش می‌یابد [۲۸].
- ۲- استفاده از کاتالیزورهای تثبیت شده از نظر اقتصادی مهم است زیرا فلزاتی مانند پلاتین و ایریدیوم و غیره گران قیمت هستند و استفاده از آن‌ها در مقادیر زیاد در یک واکنش گاه از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست.
- ۳- فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزوری افزایش می‌یابد.
- ۴- با افزایش مساحت سطح فعال کاتالیزور، فعالیت سطح بالا می‌رود.
- ۵- حساسیت در مقابل سموم با افزایش سطح فعال، کاهش می‌یابد.
- ۶- نگهدارنده کمک به پخش حرارت نموده و از حرارت بالا در یک نقطه جلوگیری می‌کند [۲۲].

۱-۳-۲- مایعات یونی

در دهه‌ی اخیر مایعات یونی در دمای اتاق (RTILs)¹²، توجه زیادی به خود، به عنوان حلال‌های مولکولی مناسب جلب کرده‌اند. این مربوط به خواص فیزیکی مطلوب آن‌ها مانند غیر آتش‌گیری، پایداری حرارتی و قطبیت بالای آن‌هاست. علاوه بر آن، آن‌ها قادر به حل کردن کمپلکس‌های معدنی‌اند، در حالیکه بیشتر هیدروکربن‌ها را نمی‌توانند حل کنند. بنابراین، آن‌ها می‌توانند یک جایگزین بدون آب برای کاتالیزور دو فازی که در هر کدام کاتالیزور درون مایعات یونی تثبیت شده است باشند و سرانجام از محصولات جدا می‌شود که این نشان دهنده خاصیت قابل بازیابی بودن آن‌ها می‌باشد. RTILs در انواع مختلف واکنش‌ها استفاده شده است اما بیشترین موارد مصرف آن‌ها در کاتالیزورهای اپوکسیداسیون است [۳۰].

۱-۳-۳- نگهدارنده‌های آلی

ویژگی‌های مهم یک نگهدارنده پلیمری عبارتند از: ۱- خواص مکانیکی خوب از قبیل مقاومت در برابر سایش و پایداری حرارتی مناسب ۲- سهولت دستیابی حفرات و محل‌های مناسب پلیمر جهت الحاق کاتالیزورها ۳- کم‌ترین حلالیت در محیط واکنش.

پایداری مکانیکی و حرارتی عموماً به ماهیت ذاتی یعنی به پیوندهای درون زنجیر پلیمری وابسته است و تا حدودی نیز به میزان اتصالات عرضی و تشکیل شبکه مربوط می‌باشد. در پلیمرها دستیابی به محل‌های فعال کاتالیزوری به راحتی امکان پذیر است و کاتالیزور قرار گرفته بر روی نگهدارنده ی پلیمری را می‌توان ترکیبی از دو قسمت دانست: قسمت انحلال پذیر که حاوی محل‌های کاتالیزوری است و قسمت نامحلول که در واقع بخش پلیمری نگهدارنده است که نسبت به واکنشگرها بی اثر است. این بی اثر بودن متضمن حداقل محدودیت فضایی در برابر انتقال واکنشگرها و محصولات در نزدیکی محل‌های فعال می‌باشد. با وجود این نفوذ آزاد و

¹² - room temperature ionic liquid supported

یکسان همگی اجزا همواره مطلوب نیست و معمولاً اثرات نفوذ به ویژه در مورد واکنشگرهای کوچکتر جهت افزایش انتخاب گری موثرتر است [۳۱].

در یک پلیمر پدیده نفوذ به ماهیت ساختار حفرات بستگی دارد که معمولاً براساس میزان تورم شبکه^{۱۳} پلیمری تعیین می‌شود و این نیز تحت تاثیر میزان اتصالات عرضی، ماهیت واکنشگرها و حلال مورد استفاده در واکنش قرار دارد. به عنوان مثال هنگامیکه حلال‌های بکار رفته با کاتالیزور قرار گرفته بر روی پلی استایرن، قطبی‌تر از بنزن باشد دو فرایند رخ می‌دهد: ۱-اندازه حفرات به دلیل کاهش میزان تورم رزین کاهش می‌یابد.

۲-گرادیان قطبیت بین توده‌ی حلال^{۱۴} و محیط موضعی^{۱۵} به وجود می‌آید. اولی باعث کاهش نفوذ واکنشگر-های کوچکتر می‌شود و دومی به طور انتخابی سرعت نفوذ واکنشگرهای غیر قطبی را افزایش می‌دهد. برای مثال در هیدروژناسیون سیکلوهگزن توسط یک کاتالیزور هیدروژناسیونی قرار گرفته بر روی پلی استایرن با تغییر حلال از بنزن به مخلوط ۱:۱ بنزن-اتانول سرعت هیدروژناسیون حدود ۲ الی ۴ برابر افزایش می‌یابد.

ماهیت بی اثر بودن نگهدارنده مستلزم رقابت بین نگهدارنده، حلال و سوپسترات که بر اساس خواصی نظیر ماهیت آب دوستی (هیدروفیلی) یا آب گریزی (هیدروفوبی) رزین و یا برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی و دو قطبی تعیین می‌شود. مولفه‌های سیستم‌های پلیمری نمی‌توانند مستقلاً انتخاب شوند زیرا انتخاب حلال معمولاً توسط ماهیت کمپلکس فلزی محدود می‌شود به ویژه در مواردی که حلال‌های خاصی برای پایدارماندن کمپلکس و نیز تشکیل فرم فعال کمپلکس فلزی لازم است.

میزان اتصالات عرضی نیز بر ماهیت کاتالیزور اثر گذار است. اگرچه در بسیاری از موارد پلیمرهایی با ۱ تا ۲٪ اتصال عرضی مورد استفاده قرار می‌گیرد اما برخی، رزین‌های با ۲۰ تا ۶۰٪ اتصال عرضی را نیز مورد استفاده قرار داده‌اند. در مواردی که محل‌های فعال تمایل به دیمر شدن دارند که معمولاً با از بین رفتن یا کاهش

¹³ - swelling

¹⁴ - Bulk Solvent

¹⁵ - Local environment

فعالیت کاتالیزور همراه است، افزایش سختی پلیمر مانع برهم کنش بین محل‌های فعال مجاور می‌شود و لذا فعالیت کاتالیزوری با استفاده از پلیمر با درصد اتصال عرضی بالا افزایش می‌یابد.

۱-۳-۴-نگهدارنده‌های هیبریدی

یکی از نقطه ضعف‌های روش پیوند زدن، بارگیری ضعیف عامل‌های آلی است که به وسیله توزیع گروه‌های Si-OH در حال واکنش و به وسیله نفوذ از طریق کانال‌های مزوپور محدود شده است. مواد هیبریدی آلی-معدنی منجر به بارگیری بالاتر کاتالیزور می‌شود. به عنوان مثال $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ که بر روی یک بستر هیبریدی هتروژن بارگیری شده است، به وسیله کوپلیمریزاسیون سل-ژل لیگاند کی لیت N و N(۳-تری اتوکسی سیلیل پروپیل) (۲-۳-پیریدیل) ۱-پیرازول استالدهید و تتراآتوکسی سیلان سنتز شده است. این بستر منجر به بارگیری به اندازه ۲۳ wt% لیگاند کی لیت می‌شود، که این مقدار دو برابر بارگیری نمونه به وسیله روش‌های نرمال پیوند زدن است که منجر به بارگیری نهایی بالای ۶۷ wt% فلز می‌شود. فرایندهای هیدرولیز می‌تواند به وسیله خود لیگاند کاتالیز شود [۳۰].

۱-۳-۵-نگهدارنده‌های معدنی

ساختار سخت نگه دارنده‌های معدنی یکی از مزایای آن‌ها نسبت به نگه دارنده‌های پلیمری می‌باشد. نگه دارنده‌های پلیمری به دلیل انعطاف پذیری ساختار پلیمری باعث می‌شوند که گروه‌های اتصال یافته به پلیمر به کمپلکس فلزی اتصال یابند که این پلی کئوردیناسیون در برخی موارد باعث غیر فعال شدن کاتالیزور می‌گردد و نیز ممکن است باعث واکنش‌های تراکمی بین مولکولی شود که این نیز به غیرفعال شدن کاتالیزور منجر می‌شود. ساختار سخت کاتالیزورهای اتصال یافته به نگه دارنده‌های معدنی مانع این چنین واکنش‌های غیر فعال سازی می‌شود.

مزیت دیگر این سیستم‌ها کنترل بهتر فاکتورهای نفوذ است. تورم پلیمر با تغییر دما و شرایط محلول تغییر می‌کند و لذا کنترل متغیرهای نفوذ مشکل است در صورتی که ننگه دارنده‌های معدنی را می‌توان برای ویژگی‌های نفوذی پایدار در بسیاری از شرایط واکنش انتخاب نمود [۳۲].

بسیاری از ننگه دارنده‌های اکسیدهای فلزی دارای گروه‌های فعال سطحی جهت قرار دادن کمپلکس‌های فلزی بر روی آن‌ها هستند. گروه‌های سیلانول سطحی و پل‌های سیلوکسان می‌توانند مستقیماً با برخی کمپلکس‌های فلزی واکنش داده و از طریق تشکیل پیوند مستقیم با فلز به آن متصل شوند. همچنین لیگاندها را می‌توان از طریق این گروه‌های سطحی فعال بر روی سطوح آن‌ها قرار داد تا در مراحل بعدی برای اتصال کمپلکس فلزی به آن‌ها مورد استفاده قرار گیرند. در بخش بعدی روش‌های قرار دادن کاتالیزورهای فلزی فعال بر روی بستر-های معدنی یا آلی مورد بررسی قرار می‌گیرد. از مهم‌ترین نگهدارنده‌های معدنی می‌توان به سیلیکات و زئولیت اشاره کرد [29].

۱-۳-۵-۱- آلومینا

آلومینا یکی دیگر از انواع بسترهای جامد برای تثبیت کاتالیزورهای همگن بوده و درمقابل بازها نسبت به سیلیکاژل پایدارتر است و فعالیت و گزینش پذیری بالاتری را در برخی واکنش‌ها نشان می‌دهد و احتمالاً به همین دلیل آلومینا به تنهایی می‌تواند بعضی از واکنش‌های ناهمگن را کاتالیز کند. آلومینا یک محیط شدیداً قطبی را پیشنهاد می‌کند که محیط اطراف محل واکنش را تغییر داده و موقعیت مطلوبی را برای واکنش‌های استخلافی ارائه می‌دهد [۳۴].

۱-۳-۵-۲- خاک رس و زئولیت^{۱۶}

زئولیت‌ها، آلومینو سیلیکات‌های بلورین هستند که بسته به نسبت Si/Al، معرف‌های^{۱۷} الگو و روش‌های تهیه، ساختارهای ریز متخلخل منحصر به فردی دارند. خاک رس از جمله جامدات معدنی دیگری است که برای تثبیت استفاده می‌شود. خاک رس و زئولیت‌ها به عنوان بسترهای کاتالیزوری ارزان قیمت، پایدار و قابل بازیافت عمل می‌کنند. خصوصاً استفاده از خاک رس به نظر می‌رسد که از لحاظ تجاری به سبب هزینه‌های پایین مناسب تر می‌باشد. صفحات دارای بار منفی در خاک رس می‌توانند به عنوان یون‌های مخالف موثر برای نمک-های کاتیون چهارتایی عمل کنند. خاک رس و زئولیت‌ها با ویژگی‌های شیمیایی و مشخصات شکل شناسی خوبشان در سنتز محصولات کایرال و با افضاگزینی بالا بکار می‌روند [۳۵ و ۳۶].

۱-۳-۵-۳- روش‌های تثبیت کمپلکس‌های هموزن روی جامدات معدنی

روش‌های مختلفی برای قرار دادن کمپلکس‌های فلزی بر روی نگه دارنده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است که می‌توان آن‌ها را به دو دسته کلی تقسیم کرد:

۱- روش‌هایی که در آن‌ها تا حد ممکن کره کئوردیناسیون فلز حفظ می‌شود. این روش‌ها می‌توانند شامل موارد زیر باشند:

الف) الحاق کاتالیزورهای همگن بر روی اکسیدهای فلزی یا پلیمرهای حاوی لیگاند کئوردینه شونده.

ب) کپسوله کردن^{۱۸} یا قفس کردن^{۱۹} کاتالیزور در حفرات خالی نگه دارنده‌های معدنی یا آلی.

ج) قرار دادن کاتالیزورهای همگن در یک لایه نازکی از یک حلال (غیر فرار یا هیدروفیل) از طریق رسوب دادن آن بر روی سطح جامد. در این روش واکنشگرها و محصولات یا در فاز گازی هستند و یا در حلال ثانوی امتزاج

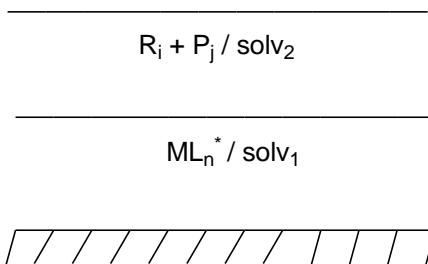
¹⁷ -template

¹⁸ - Encapsulation

¹⁹ - Encaging

ناپذیر نسبت به حلال اولی قرار دارند شکل (۱-۲). این روش، روش تهیه کاتالیزورهای فاز مایع قرار داده شده بر روی نگه دارنده^{۲۰} نامیده می‌شوند.

در نهایت این دسته از کاتالیزورها که ساختمان کمپلکس فلزی تقریباً همانند کاتالیزور همگن است را کاتالیزورهای همگن قرار گرفته بر روی نگه دارنده^{۲۱} می‌نامند [۳۷-۴۰].



شکل ۱-۲: قرار دادن کاتالیزور همگن در لایه نازکی از حلال از طریق رسوب دادن بر روی سطح جامد [37-40]

۲- روش‌هایی که در آن‌ها کمپلکس‌های فلزی از طریق پیوند مستقیم مرکز فلزی و اتم‌های سطحی بر روی تکیه‌گاه قرار می‌گیرد. این فرایند تغییرات عمده‌ای را در محیط لیگاندی حول فلز مرکزی به وجود می‌آورد. می‌توان این فرایندها را به دو صورت مجزا در نظر گرفت:

الف) روشی که در آن کمپلکس فلزی به صورت یک کاتالیزور همگن پیش‌ساز عمل می‌کند؛ لذا ساختار کمپلکس قرار داده شده بر روی تکیه‌گاه نه تنها متفاوت از کمپلکس پیش‌ساز^{۲۲} بلکه متفاوت از هر کاتالیزور همگن شناخته شده می‌باشد.

ب) کمپلکس پیش‌ساز آلی فلزی یک کاتالیزور نیست بلکه به گونه‌ای انتخاب می‌شود که واکنش آن با نگه دارنده منجر به الحاق دقیق و تمیز فلز بر روی تکیه‌گاه شود. در مرحله بعد این کمپلکس قرار داده شده بر روی

²⁰ - Supported liquid(aqueous) phase catalyst(SLPC)

²¹ - Supported homogeneous catalyst

²² - Precursor catalyst

تکیه‌گاه از طریق شیمیایی به کاتالیزور مولکولی قرار گرفته بر روی تکیه‌گاه برای واکنش مورد نظر تبدیل می‌شود. این دسته از کاتالیزورها را کاتالیزورهای مولکولی ناهمگن^{۲۳} می‌نامند.

۱

۳-۵-۴- کپسوله کردن^{۲۴}، درج کردن در لابلای لایه‌ها^{۲۵}، به دام اندازی^{۲۶}

یک راه جهت بهبود پایداری کمپلکس فلزی در شرایط واکنش برای جلوگیری کردن از تجمع و دیمر شدن اجزا کاتالیزوری و نیز افزایش انتخابگری، استفاده از دیواره‌ی حفرات جامد از طریق اعمال ممانعت‌های فضایی توسط این دیواره‌ها می‌باشد. کپسوله کردن کمپلکس‌های فلزی در جامدات معدنی اصولاً به سه روش انجام می‌شود. در دوتا از این روش‌ها کمپلکس در درون شبکه متخلخل از پیش تهیه شده از طریق کپسوله کردن یا درج کردن در لابلای لایه‌ها قرار داده می‌شود. در روش سوم کمپلکس از ابتدا به عنوان یک واکنش دهنده در مخلوط سنتز جامد حضور دارد که ضمن تشکیل شبکه جامد کمپلکس فلزی در درون حفرات به دام می‌افتد [۴۱-۴۵].

۱-۳-۵-۴- الف- کپسوله کردن کاتالیزور

در این روش فلز یا از طریق تعویض کاتیون یا به عنوان کمپلکس تغییرپذیر از طریق جانشینی لیگاند در درون حفرات یک جامد (اصولاً حفرات بزرگ زئولیت) قرار داده می‌شود [۴۶ و ۴۷]. لیگاند‌هایی نظیر ۱ و ۲

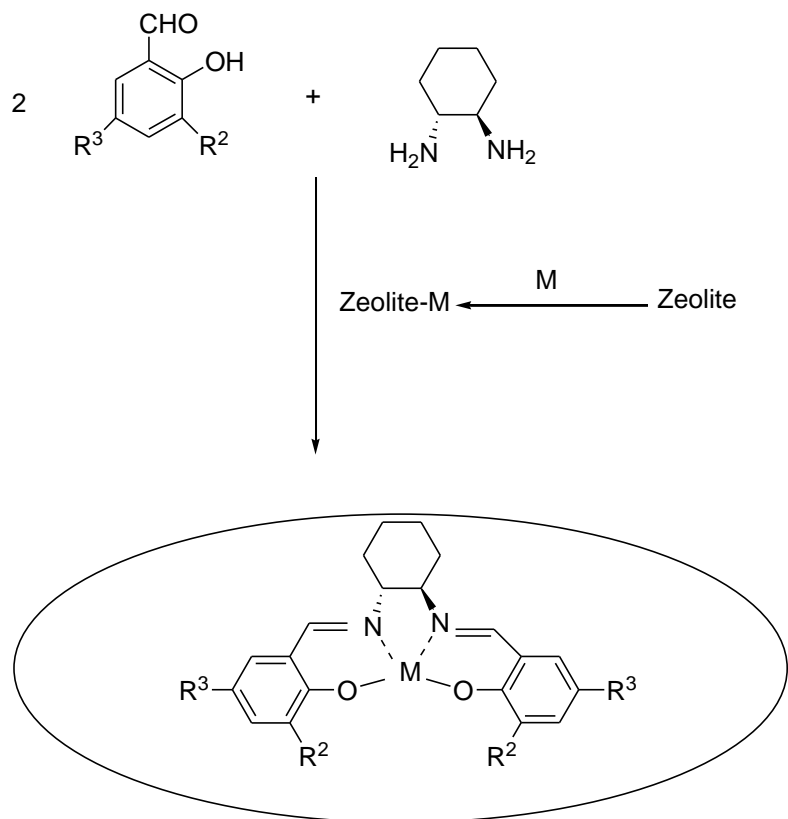
²³ - Heterogeneous molecular catalyst

²⁴ - Encapsulation

²⁵ - Intercalation

²⁶ - Entrapment

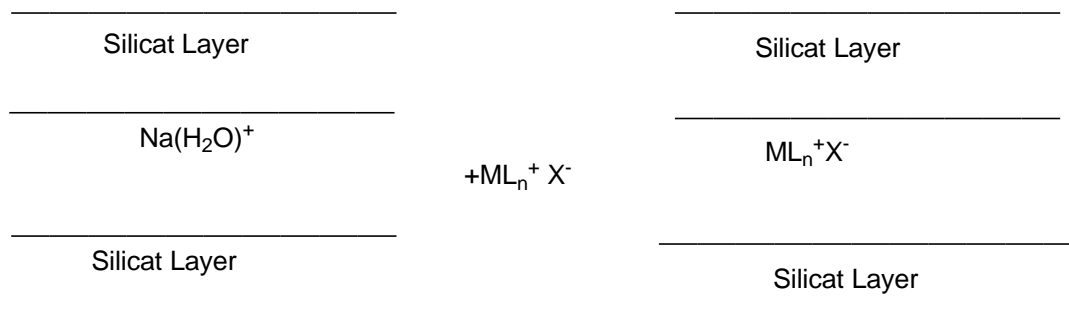
سیانوبنز، $\text{H}_2\text{salen, CO, PR}_3$ و... در شرایط تشکیل کمپلکس ایجاد می‌شوند. از اولین مثال‌ها می‌توان به سنتز کلاسترهای کربونیل‌های فلزی $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}, \text{Rh}_6(\text{CO})_{16}, \text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ درون حفرات. بزرگ زئولیت‌ها HY, NaY اشاره کرد. در مقایسه با دیگر اکسیدهای فلزی غیر متخلخل کلاسترهای کربونیل فلزی قرار داده شده در درون زئولیت‌ها در مقابل سیکل‌های اکسایشی-کاهش‌ی پایدار هستند. در واکنش‌های کاتالیزوری اندازه حفرات تا حدودی اندازه محصولات را کنترل می‌کند. به عنوان مثال انتخابگری بالایی نسبت به هیدروکربن‌های پایین‌تر در واکنش فیشر-تروپس^{۲۷} گزارش شده است. برای اکثر واکنش‌ها این انتخابگری توسط کاتالیزورهای کپسوله شده مشاهده گردیده است. در واکنش‌های اکسایش آلکان‌ها یا آلکن‌ها هیدروژناسیون آلکن‌ها و... انتخاب‌گری بالایی بین واکنش‌های رقابتی مشاهده شده است.



شکل ۱-۳: تهیه کمپلکس سالن کایرال محصور شده درون زئولیت. [46-47]

۱-۳-۵-۴-ب-درج کردن کاتالیزور در لابلای لایه‌ها

در این روش کاتالیزور کاتیونی بین لایه‌های سیلیکات خاک رس قابل تورم از قبیل اسمتیت^{۲۸} از طریق تعویض یون قرار می‌گیرد شکل (۴-۱). بنابراین برخی از کمپلکس‌ها نظیر $(\text{Rh}(\text{NBD})(\text{pph}_3)_2)$ و یا $\text{Rh}(\text{DPPE})(\text{NBD})$ در درون هترویت^{۲۹} قرار داده می‌شوند. در تمام موارد با افزایش فاصله بین لایه‌ها می‌توان حدس زد که این عمل به طور کامل صورت می‌گیرد. کاتالیزورهای تهیه شده بدین روش برای واکنش‌های گوناگونی از قبیل هیدروژناسیون آلکن‌ها و استرهای کربوکسیلیک غیر اشباع آلفا و بتا مورد استفاده قرار گرفته است. اثرات قوی حلال در این کاتالیزورها مشاهده شده است که به دلیل تغییر در میزان تورم خاک رس توسط حلال به وجود می‌آید. تفاوت در انتخابگری این گونه کاتالیزورها نسبت به کاتالیزورهای همگن مربوطه ناشی از اثرات فضایی و نیز اثرات شیمیایی سطحی می‌باشد [۴۸].



شکل ۴-۱: تهیه کمپلکس‌های درج شده در لابلای لایه‌ها [۴۸]

۱-۳-۵-۴-ج-کاتالیزورهای به دام انداخته شده

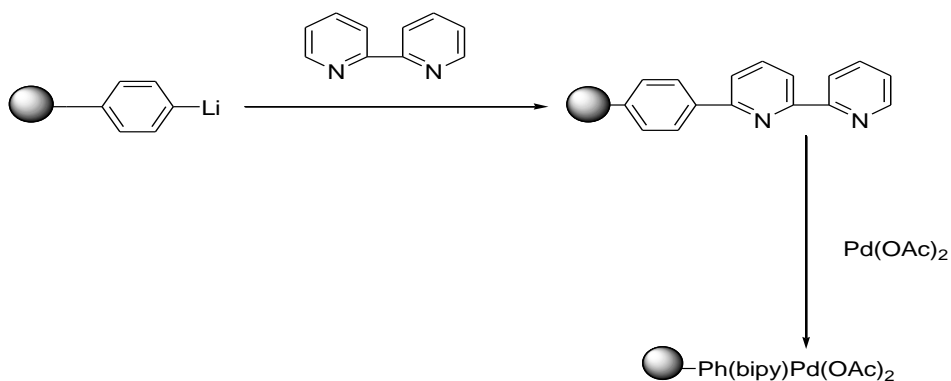
²⁸ - Smectites

²⁹ - Heterotit

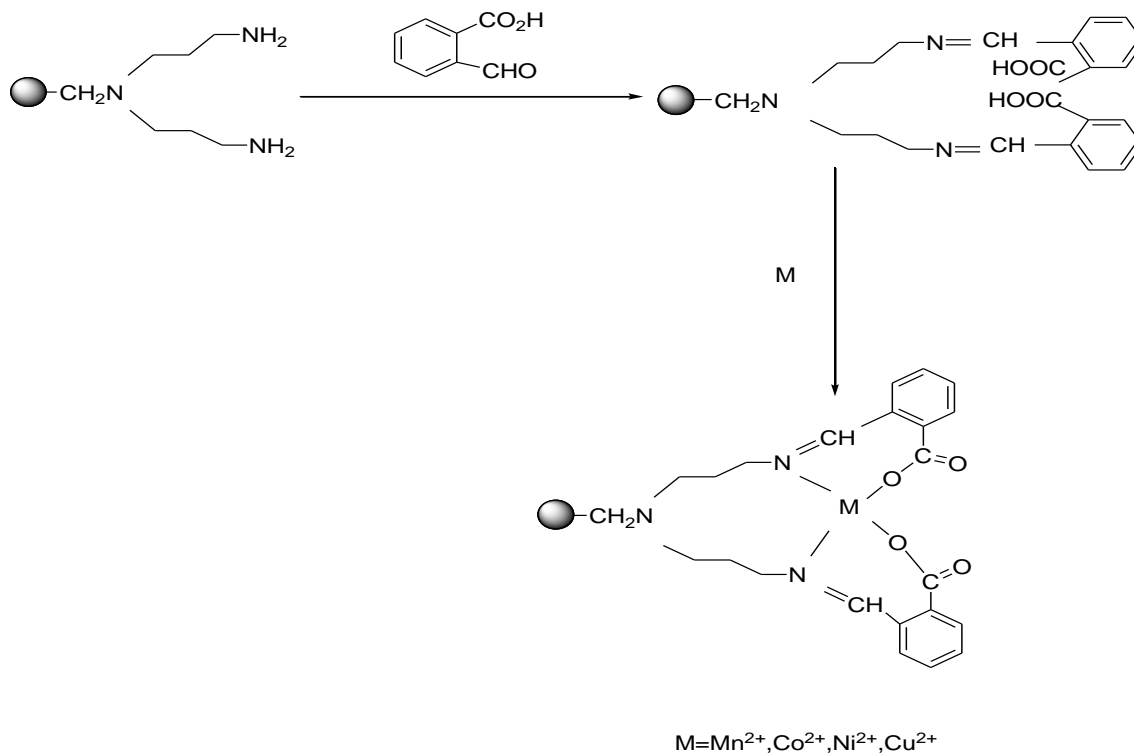
در این روش کمپلکس فلزی مستقیماً در مخلوط واکنش تهیه‌ی نگه‌دارنده‌ی جامد قرار داده می‌شود و کمپلکس همزمان با تهیه جامد در درون حفرات آن قرار می‌گیرد. برای مثال در فرایند سل-ژل با استفاده از کمپلکسهای عامل دار شده $(RO)_3Si LML_n$ ، یک جامد با توزیع یکنواخت بخش‌های فلزی در کل جامد ایجاد می‌شود. کاتالیزور در جامد به دام می‌افتد اما همچنان که مساحت سطح و تخلخل آن افزایش می‌یابد دسترسی واکنشگر به مرکز فلزی امکان پذیر می‌شود [۴۸]. مطالعه جزئیات خواص کاتالیزوری کاتالیزورهای نوع ویلکینسون، کاتالیزورهای همگن و ناهمگن تهیه شده به روش سل-ژل فعالیت مشابهی را نشان می‌دهند اما پایداری این کاتالیزورهای به دام انداخته شده بسیار بالاست. نمونه‌هایی از این نوع کاتالیزورها با کمپلکس-های به دام افتاده‌ی دیگر با مشابه‌های سولفونی و نمک آمونیوم چهارتایی با این روش تهیه شده است و فعالیت‌های خوبی را در واکنش‌های ایزومریزاسیون، هیدروژناسیون یا هیدروفرمیلاسیون آلکن‌ها و هیدروژناسیون آلکن‌های غیر اشباع آلفا و بتا نشان داده‌اند و مشاهده شده که این کاتالیزورها پایداری خوبی دارند.

۱-۳-۵-۵-الحاق کاتالیزور به تکیه‌گاه عامل دار شده

این روش یکی از روش‌های اولیه بوده که در آن پلیمرهای آلی و یا اکسیدهای معدنی ابتدا عامل دار می‌شوند و سپس کاتالیزور فلزی از طریق عامل الحاق شده به تکیه‌گاه به بستر پلیمری یا اکسیدی از طریق الکترو استاتیکی یا کوالانسی به آن متصل می‌شود. عموماً عامل‌هایی که بر روی تکیه‌گاه‌ها قرار می‌گیرند اتصال دهنده‌هایی هستند که حاوی یک یا چند اتم دهنده فسفر، نیتروژن، اکسیژن و یا گوگرد بوده و یا اتصال دهنده‌هایی هستند که دارای چند نوع اتم دهنده می‌باشند [۴۹-۵۶]. نمونه‌هایی از آن در شکل‌های (۱-۵) و (۱-۶) آورده شده است.



(شکل ۵-۱): الحاق کمپلکس بر روی پلی استایرن از طریق بی پیریدین [51-53]

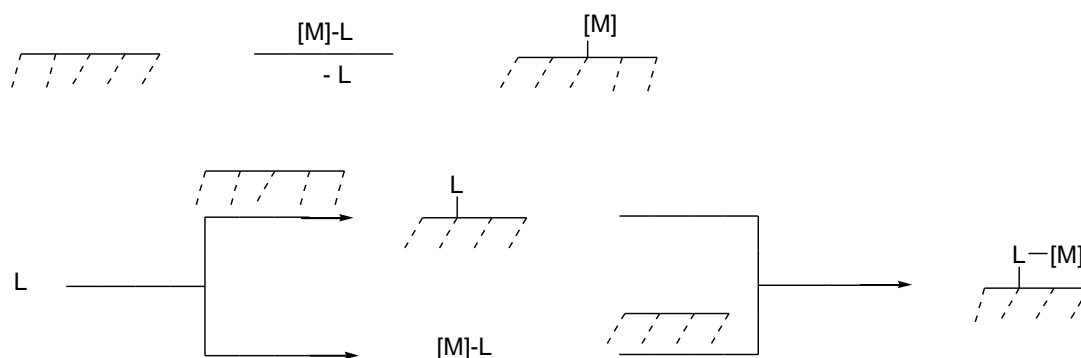


[49-52] شکل ۶-۱: نمونه ای از الحاق یک کمپلکس باز شیف بر روی پلی استایرن از طریق اتم‌های دهنده نیتروژن و اکسیژن

دو تکنیک مهم برای تثبیت کردن بر روی مواد متخلخل با ابعاد مزو وجود دارد:

پیوند مستقیم و پیوند غیر مستقیم، همانطور که در شکل (۷-۱) نشان داده شده است. در مورد اول کمپلکس به طور مستقیم با ماتریکس برخورد می‌کند. در مورد دیگر کمپلکس بر روی بستر از طریق لیگاندهای فضایی

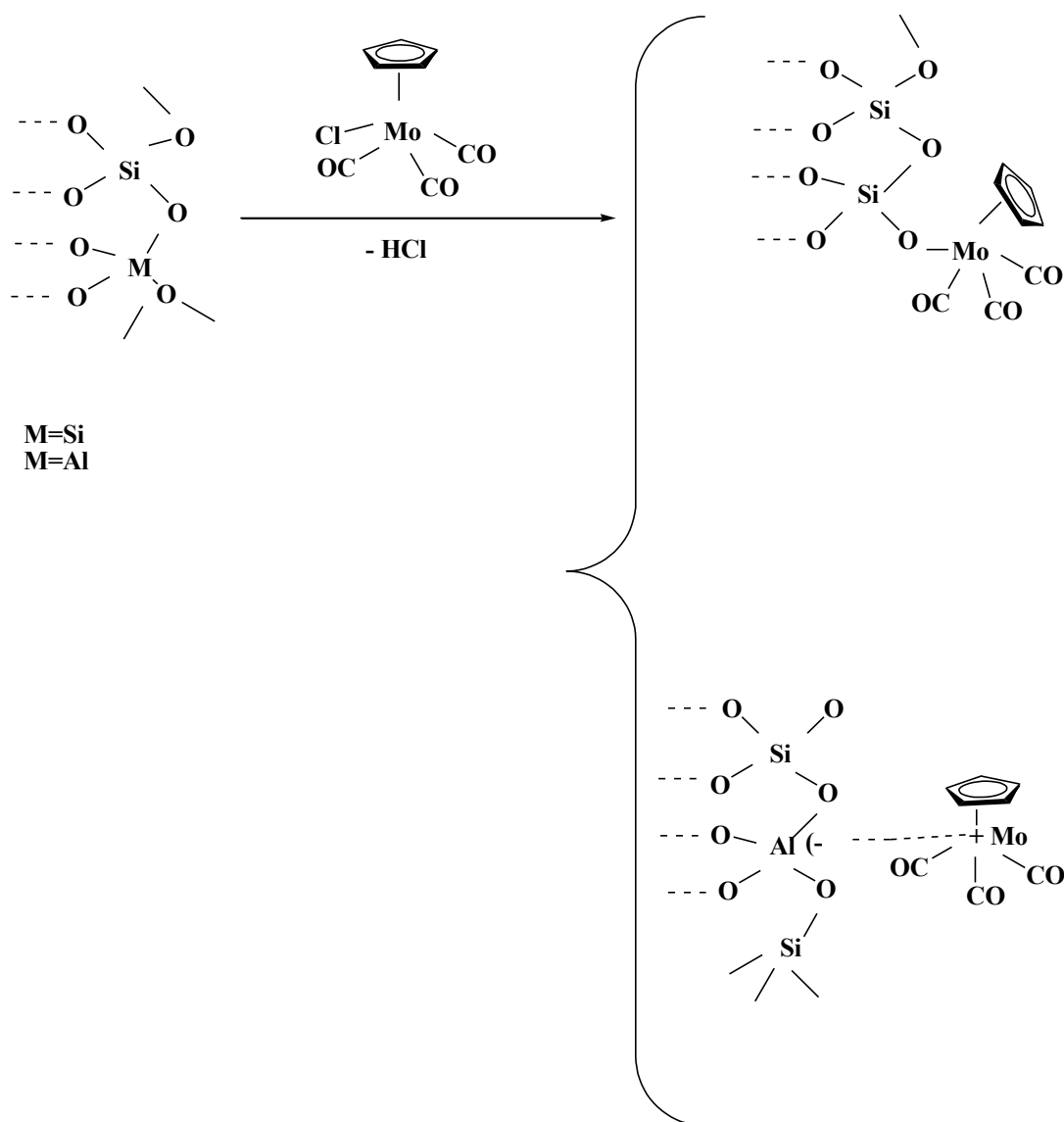
که در ابتدا بر روی بستر متصل شده‌اند، پیوند می‌خورد. (همانطور که در قسمت بالاتر شکل نشان داده شده است). یا اینکه درون کمپلکس قرار می‌گیرد. (قسمت پائینی شکل) [۳۰].
 رفتار کاتالیزوری کمپلکس‌های تثبیت شده حاصل، معمولاً برحسب فعالیت، انتخاب پذیری و برگشت پذیری به وسیله اپوکسیداسیون اولفین ارزیابی شده‌اند.



شکل ۱-۷: شماتیک روش‌های پیوند خوردن مستقیم و غیر مستقیم [30]

۱-۳-۵-۵-الف-پیوند مستقیم (تثبیت توسط برهم کنش الکترو استاتیکی)

تغییر یک لیگاند از کمپلکس با یک گروه سیلانول از یک زئولیت منجر به پیوند مستقیم بین فلز و بستر می‌شود. کمپلکس‌های دی‌اکسو مولیبدن $X_2(THF)_2 MoO_2$ ($X=Cl, Br$) می‌تواند به طور مستقیم از طریق واکنش لیگاند هالوژن با یک گروه هیدروکسیل از غربال‌های مولکولی در ابعاد مزوی MCM-41 (با حذف HX) پیوند بخورد. کمپلکس $ClCpMo(CO)_3$ می‌تواند به طور مستقیم بر روی زئولیت Y پروتونه شده، و زئولیت β ، MCM-41، MCM-48 یا SBA-15 از طریق واکنش لیگاند کلرو با گروه‌های هیدروکسیل غربال‌های مولکولی پیوند بخورد (شکل ۱-۸).



شکل ۸-۱: پیوند خوردن مستقیم ClCpMo(CO)_2 بر روی زئولیت‌های شامل Al و زئولیت‌های بدون Al [30]

در مواردیکه مقادیر زیاد Al در مواد وجود دارد بارگیری زیادتر مولیبدن مشاهده شده است: (زئولیت Y در

مقابل زئولیت β ، AM(41-48) (زئولیت شامل آلومینیوم) در مقابل SM(41-48) (زئولیت بدون آلومینیوم).

به این دلیل که وجود Al خاصیت یونی پیوند Si-OH را افزایش می‌دهد، که بارگیری بیشتر مولیبدن را به

دنبال دارد. نمونه‌های پیوند خورده فعالند و کاتالیزورهای اپوکسیداسیون انتخاب پذیرتری می‌باشند. در کل می

توان گفت که وجود مقدار Al زیادتر در چهارچوب، باعث فعالیت کاتالیزوری بهتر می‌شود. چرا که مقدار زیادتر

Al در چهارچوب، اسیدپتته لوئیس مولیبدن را در این سیستم افزایش می‌دهد و فعالیت TBHP (ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید) به وسیله مکان‌های Al افزایش می‌یابد. در طی واکنش با تمام نمونه‌های پیوند خورده، سرعت کم می‌شود. این کاهش سرعت می‌تواند به برخورد کاتالیزور با محصول فرعی ترشیو بوتانول نسبت داده شود.

۱-۳-۵-۵-ب-روش پیوند خوردن غیر مستقیم (تثبیت توسط بر هم کنش کوالانسی)

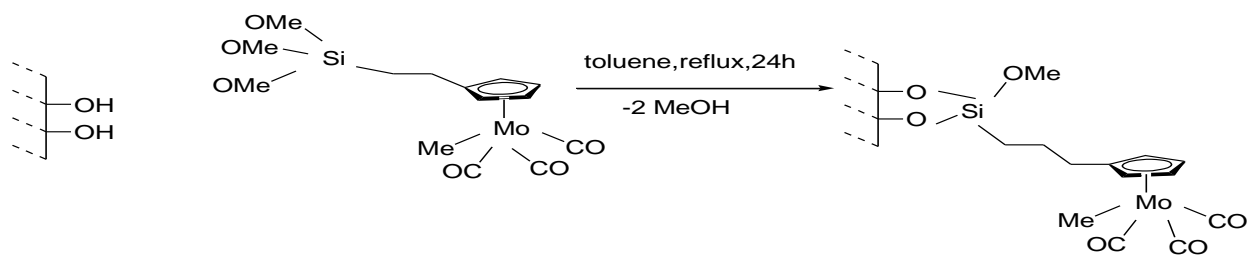
یک استراتژی مفید دیگر برای محدودیت مراکز فلزی در غربال‌های مولکولی اتصال کوالانسی کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی از طریق یک لیگاند فضایی است. استفاده از لیگاندهای چسبیده به سطح با گروه‌های دهنده N (لیگاند های بازی لوئیس) گونه‌های MoO_2 دی اکسومولیبیدن کوئوردینه شونده گزارش شده است که دو نمونه از آن در شکل (۱-۹) و (۱-۱۰) آورده شده است.

انواع مختلفی از گروه‌های عاملی وجود دارند که می‌توانند به سطح جامدات معدنی متصل شوند. این گروه‌های عاملی انتهایی با کمپلکس‌ها از طریق لیگاند واکنش می‌دهند، بطوریکه یک پیوند کوالانسی جدید که جامد و کمپلکس را به هم متصل می‌کند، شکل می‌گیرد. روش‌های مختلفی برای تثبیت کوالانسی کمپلکس‌های سالن روی سطح جامدات معدنی وجود دارد، که مانند تثبیت کوالانسی روی پلیمرها می‌باشد.

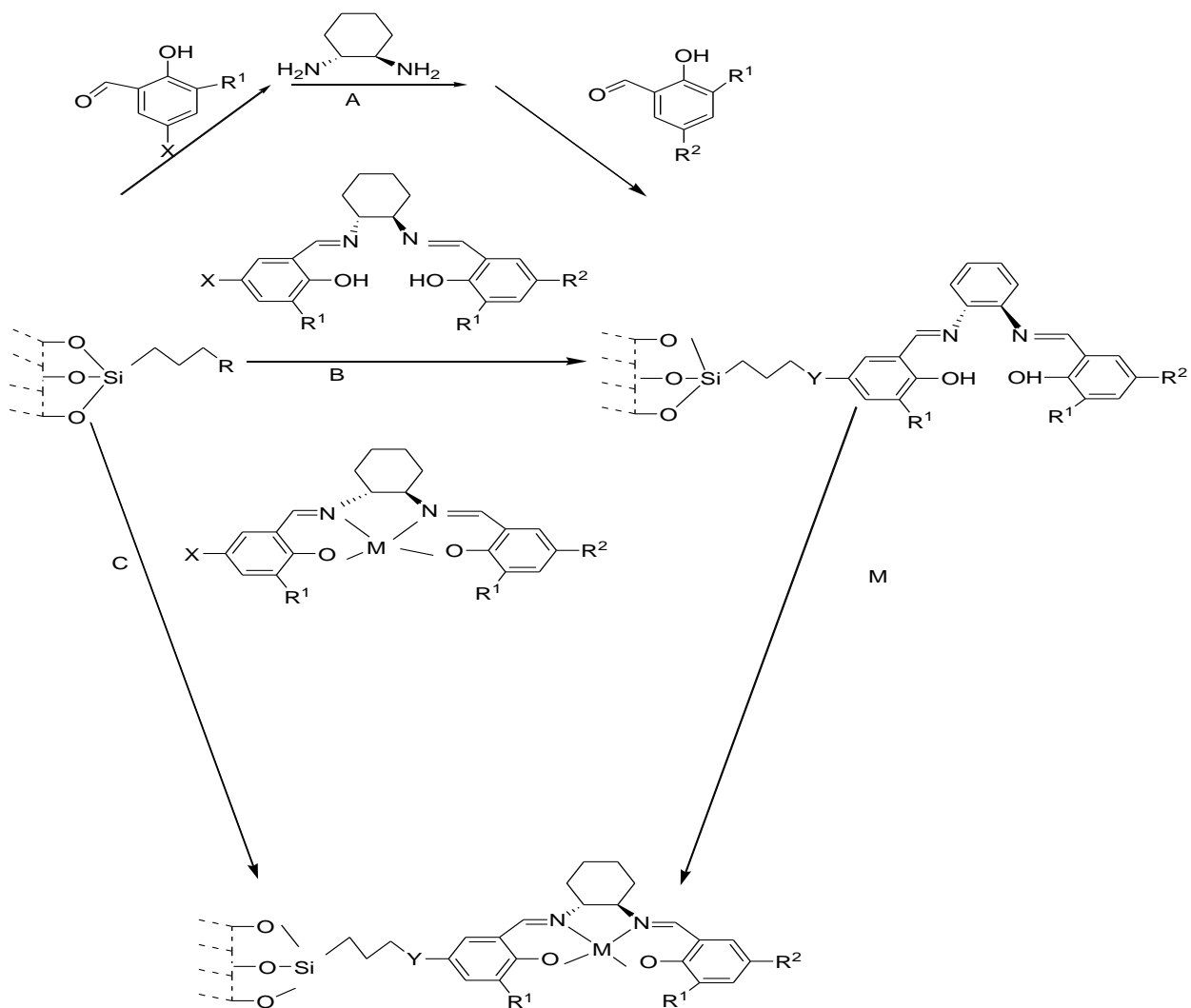
۱) تشکیل مرحله به مرحله کمپلکس توسط اتصال کوالانسی یکی از اجزا به سطح جامد معدنی و سنتز فاز جامد متوالی شامل تراکم اجزا دیگر کمپلکس [۵۷]

۲) تثبیت لیگاند روی سطح جامد معدنی و سپس کمپلکس شدن آن

۳) تثبیت تک مرحله‌ای کمپلکس روی سطح جامد معدنی توسط پیوند کوالانسی از طریق لیگاند



شکل ۹-۱: هتروژن کردن کمپلکس های شامل گروه های سیلوکسان بر روی MCM [57]



M=Mn, Fe. X, Y=Cl, NH₂. R= گروه های آلکیل A, B, C, M=مختلف روش های

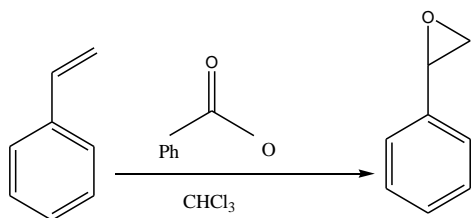
شکل ۱۰-۱: سه روش تثبیت کمپلکس سالن روی سطح MCM توسط پیوند کوالانسی [57]

۱-۴- اپوکسیداسیون اولفین‌ها

اپوکسیداسیون اولفین نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات متعددی بازی می‌کند، مانند سنتز خیلی از حدواسط‌ها و داروها. پیشرفت زیادی در زمینه اپوکسیداسیون کاتالیزوری در ۱۰ سال اخیر شده است و ادامه روند در زمینه واکنش‌ها و کاتالیزورهای جدید تحقیق شده و فرایندهای جدیدی بدست آمده است.

در واقع اکثر اپوکسیدها از واکنش آلکن‌ها با معرف‌های دارای پراکسید تولید می‌شوند که یک اتم اکسیژن تنها می‌دهند. معرف‌های پراکسیدی واقعی شامل هیدروژن پراکسید، پراکسی کربوکسیلیک اسیدها و آلکیل هیدروپروکسیدها می‌باشند. در موارد کاربردی خاص، دیگر معرف‌های پراکسید دار از جمله دی متیل دی اکسیران به کار گرفته می‌شوند. در مقیاس وسیع از کاربردهای این روش می‌توان تولید پروپیلن اکسید از پروپیلن با استفاده از ترشیو بوتیل هیدروپراکسید یا اتیل بنزن هیدروپراکسید را نام برد [۵۸].

به طور مثال در مقیاس آزمایشگاهی واکنش پربلرف به کار گرفته می‌شود. این روش شامل اکسیداسیون آلکن با یک پراکسی اسید مثل m-CPBA است. شکل (۱-۱۱) نشان دهنده اپوکسیداسیون استایرن با پربنزوئیک اسید به استایرن اکسید می‌باشد.



69-75%

شکل ۱-۱۱: اپوکسیداسیون استایرن با پربنزوئیک اسید به استایرن اکسید

۱-۴-۱- اپوکسایش کاتالیز شده‌ی فلزی با آلکیل هیدروپراکسیدها: سینتیک

و مکانیسم

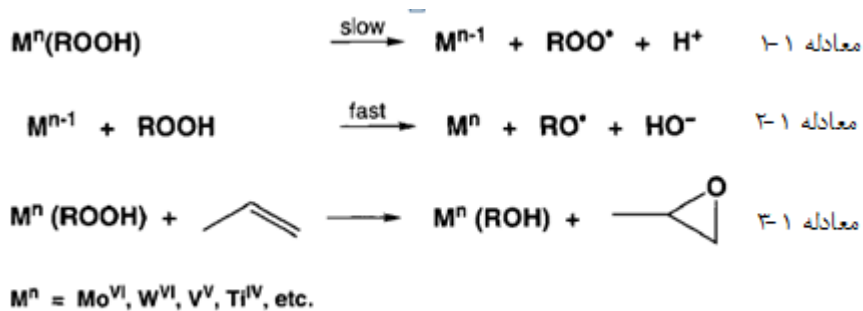
اپوکسایش کاتالیز شده‌ی فلزی با آلکیل هیدروپراکسیدها این مشخصه‌ها را نشان می‌دهد:

۱) فلزات با پتانسیل اکسیداسیون پائین و اسیدیته ی لوئیس بالا در حالت‌های اکسایش بالای خود بهترین کاتالیزورها هستند و ترتیب فعالیت به صورت $Mo > W > V > Ti$ را نشان می‌دهند. فلزاتی نظیر کبالت، منگنز، آهن و مس که به راحتی تجزیه همولیتیک آلکیل هیدروپراکسیدها را از طریق مسیر تک الکترونی پیش می‌برند نیز فعال هستند. برخی عناصر اصلی نظیر بور و قلع نیز فعال هستند هر چند که به طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به مولیبدن فعالیت پائین تری دارند.

۲) کاتالیزورهای فعال شامل فلزات در بالاترین حالت اکسایش خود قرار دارند نظیر $V(V), Ti(IV), Mo(VI), W(VI)$ اما برخی استثنا مثل $Mo(CO)_6$ پیش ساز نیز وجود دارد که به بالاترین حالت اکسایش اکسید می‌شود [۶۰].

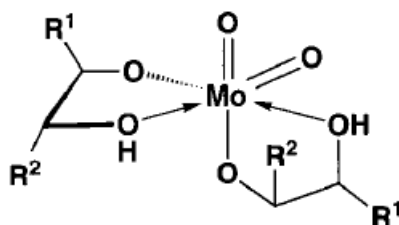
۳) سرعت واکنش‌ها با استخلاف پیوند دوگانه با گروه‌های آلکیل الکترون دهنده افزایش می‌یابد که با یک عامل اپوکسیده کننده الکتروفیلی سازگاری دارند. ساختار RO_2H تنها اثر اندکی بر روی سرعت و انتخاب گری دارد. ۴) اپوکسایش فضاویژه است. برای مثال آلکن‌های ترانس تنها اپوکسید ترانس را می‌دهند.

۵) در اثر واکنش رقابتی کاتالیزور شده‌ی فلزی، محصول جانبی از تجزیه همولیتیک حاصل می‌شود، شکل (۱-۱) - (۱۲). واکنش (۱-۱) که سرعت کمتری دارد، مرحله تعیین کننده سرعت است و لذا مسیر اپوکسیدی بر سرعت‌های نسبی معادله (۱-۲) غلبه می‌کنند. در عمل معمولاً از نسبت بالای آلکن برای توقف تجزیه غیر محصولی هیدروپراکسید استفاده می‌کنند. همچنین حذف مقادیر ناچیز آب اثرات مثبتی را جهت انتخاب مسیر اپوکسیدی دارد.



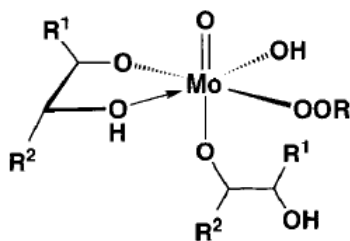
شکل ۱-۱۲: معادله سرعت [60]

۶) در بسیاری از موارد اثر لیگاند مشاهده نشده است. سرعت‌های اپوکسایش کاتالیز شده با مولیبدن مستقل از ساختار ترکیبات مولیبدن استفاده شده است. به طور کلی می‌توان گفت که اجزا کاتالیزوری یکسانی در تمام موارد حاصل می‌شود. این با بازیابی کاتالیزور و شناسایی آن به صورت یک کمپلکس دی اکسو مولیبدن (VI) ترانس-۱ و ۲-دی اول حاصل از محصول اپوکسید تایید شده است. مشابه با سایر کمپلکس‌های دی اکسو مولیبدن، کمپلکس احتمالا حاوی گروه‌های اکسو با آرایش سپس است.



شکل ۱-۱۳: ساختار ۱ [60]

با وجود این کمپلکس‌های ۱ و ۲-دی اول نسبت به واکنش‌های جاننشینی تغییر پذیر هستند و ممکن است با لیگاند‌های مقاوم در برابر اکسایش با قدرت کوئوردیناسیونی بالا جانشین شوند. به علاوه لیگاند‌های کمپلکس شونده‌ی قوی کاملاً از اپوکسایش جلوگیری می‌کنند. سر انجام سهولت تعویض لیگاند با استفاده از فلز خاصی تغییر می‌یابد. در کمپلکس فعال فلز-RO₂H یکی از محل‌های کوئوردیناسیون در ساختار ۱ (شکل 1-13) برای کوئوردیناسیون قابل دسترس است همانند ساختار ۲ (شکل 1-14).



شکل ۱-۱۴: ساختار ۲ [60]

۱-۵- مکانیسم انتقال اکسیژن

انتخابگری بالای مشاهده شده از بسیاری از آلکن‌ها و فضاگزینی اپوکسایش تنها با مکانیسم هترولیتیک سازگاری دارد. عموماً پذیرفته شده که این شامل انتقال اکسیژن (کنترل سرعت) از کمپلکس آلکیل پراکسو متال الکترون دوست، به پیوند دوگانه آلکن است. با وجود مطالعات وسیع، مکانیسم مرحله انتقال اکسیژن هنوز مورد بحث و جدل است. مکانیسم شکل (۱-۱۵) توسط شلدون در سال ۱۹۷۳ گزارش شده است [۶۰].



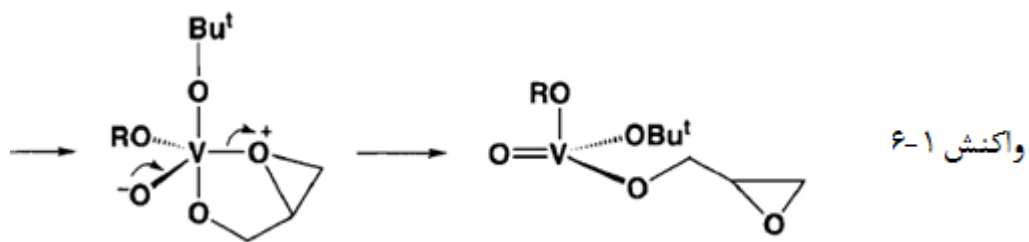
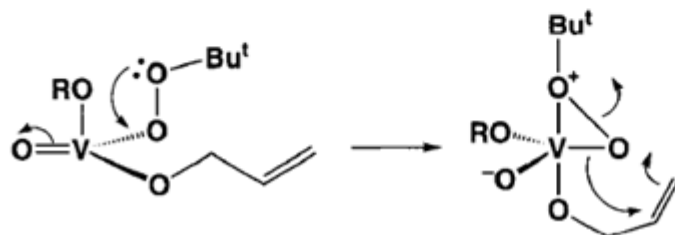
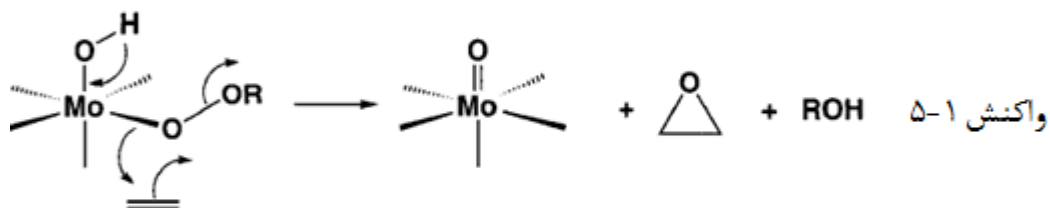
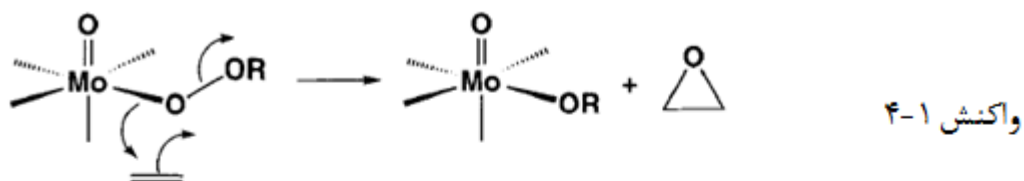
شکل ۱-۱۵: مکانیسم شلدون در اپوکسیداسیون آلکن‌ها [60]

بعداً شارپلس بر اساس دلایل فضائی مکانیسمی بر طبق معادله (۱-۴) ارائه داد که در آن کوئوردیناسیون آلکیل پراکسو از طریق اکسیژن نزدیک^{۳۰} نسبت به اکسیژن دورتر^{۳۱} محتمل است شکل (۱-۱۶) [۶۰]. مکانیسم نمایش داده شده با معادله (۱-۵) با اندکی تغییر در معادله (۱-۴) مشابه مکانیسم ارائه شده برای اپوکسایش با H₂O₂ است. فعالیت بالا و انتخابگری‌های سین مشاهده شده در اپوکسایش آلکیل‌ها به راحتی با مکانیسم‌های (۱-۴) و (۱-۵) قابل توصیف است که شامل انتقال اکسیژن از یک گروه آلکیل پراکسو متال به پیوند دوگانه یک لیگاند آلکیل‌ها است که در آن آلکیل‌ها از طریق عامل الکیلی به فلز کوئوردینه شده است.

³⁰ - Distal oxygen

³¹ - Distal oxygen

فعالیت استثنائی کاتالیزورهای وانادیوم در اپوکسایش آلکیل الکلها در حضور هیدروپراکسیدها با تمایل بالای وانادیوم برای لیگاندهای الکی سازی دارد.



شکل ۱-۱۶: مکانیسم شارپلس در اپوکسیداسیون آلکنها

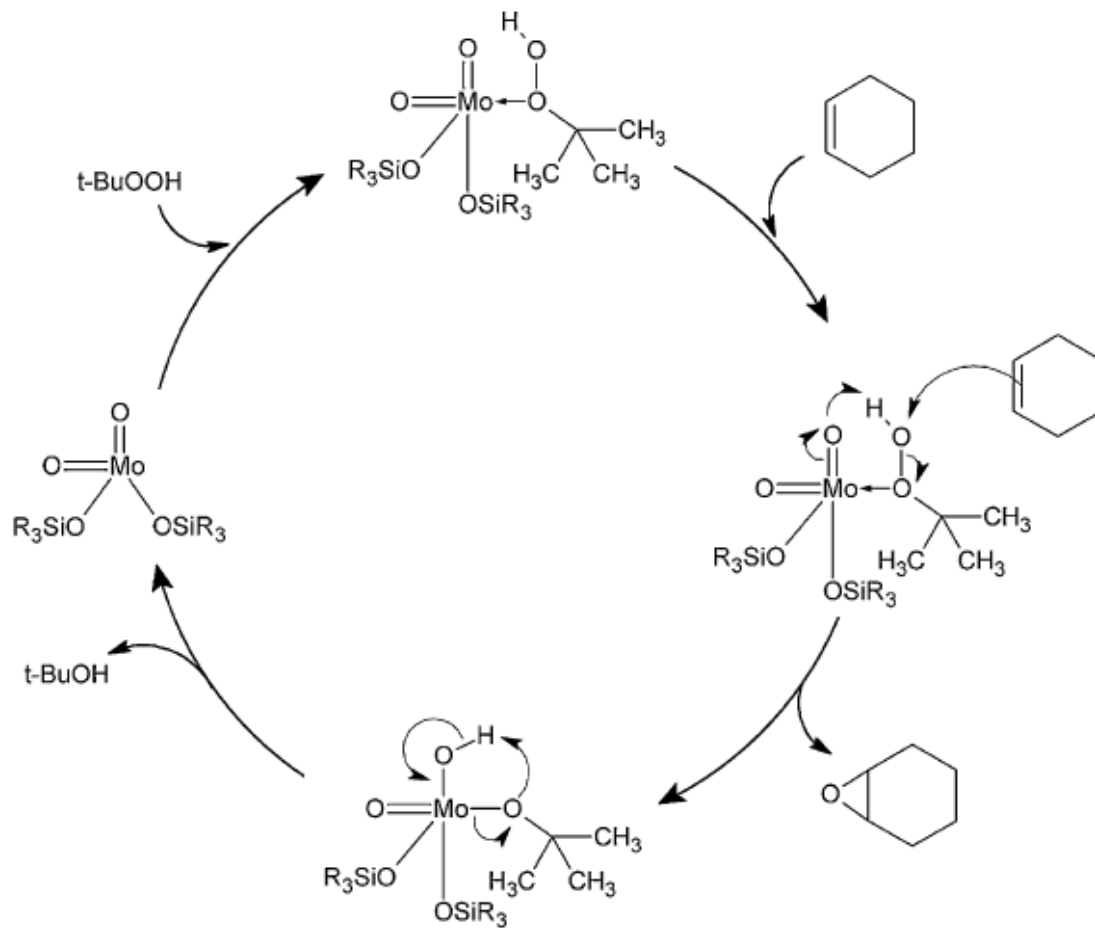
۱-۶-اپوکسیداسیون آلکن‌ها توسط کاتالیزورهای حاوی مولیبدن

کمپلکس‌های مولیبدن برای اپوکسایش در حضور آلکیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده بسیار مناسب هستند اگرچه اخیراً کمپلکس‌های اکسو، دی اکسو، پروکسو مولیبدن (VI) که خاصیت اپوکسایش قوی برای ترکیبات اولفینی دارند نیز در دمای اتاق گزارش شده است. مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها به طور جنجالی بحث برانگیز است. سویزاک برمبنای آنالوژی ساختاری کاتالیزور در این زمینه پذیرفته شده است که به طور مثال اپوکسایش سیکلوهگزن با TBHP در شکل (۱-۱۷) آمده است.

مراحل اساسی این فرایند عبارتست از:

- ۱- تشکیل کمپلکس حدواسط $t\text{-BuOOH(L)}_2\text{MoO}_2$ و فعال سازی مولکول TBHP (کوئوردیناسیون از طریق اکسیژن پروکسوی پیوند شده به اتم مولیبدن و تشکیل یک پیوند هیدروژنی با یکی از اکسیژن‌های انتهایی).
- ۲- برهم کنش بین آلکن و مولکول TBHP که در کره کوئوردیناسیون کمپلکس مولیبدن رخ می‌دهد.
- ۳- تشکیل اپوکسید و تبدیل TBHP به $t\text{-BuOH}$
- ۴- جانشینی $t\text{BuOH}$ به وسیله TBHP و تولید دوباره کمپلکس حد واسط $t\text{-BuOOH(L)}_2\text{MoO}_2$ با توجه به جنبه‌های اقتصادی و محیطی، هیدروژن پراکسید (H_2O_2) احتمالاً بهترین اکسنده بعد از دی اکسیژن است. واکنش‌های اپوکسایشی که به هیدروژن پراکسید مربوط است، ارزان، قابل برنامه ریزی و نسبتاً بر پایه فلزات غیر سمی هستند و برای تولید در مقیاس زیاد بسیار مناسبند. در این نوع اپوکسایش کاتالیزور باید هیدروژن پراکسید را بدون تشکیل رادیکال فعال کند و کلید چنین فعالسازی سالمی باید به صورت شکست ناهم جور پیوند O-O در مولکول H_2O_2 باشد که در نمونه‌ها فلز به اکسیژن متصل می‌شود (M-O) (M نشان دهنده فلز

است) و مسؤل انتقال اکسیژن به واکنشگر آکن می‌باشد. هنگامی که از کاتالیزور ناهمگن استفاده شود باید بر مشکلات اضافی مربوط به غیر فعالسازی احتمالی H_2O_2 به وسیله بستر نیز غلبه شود [۶۸].

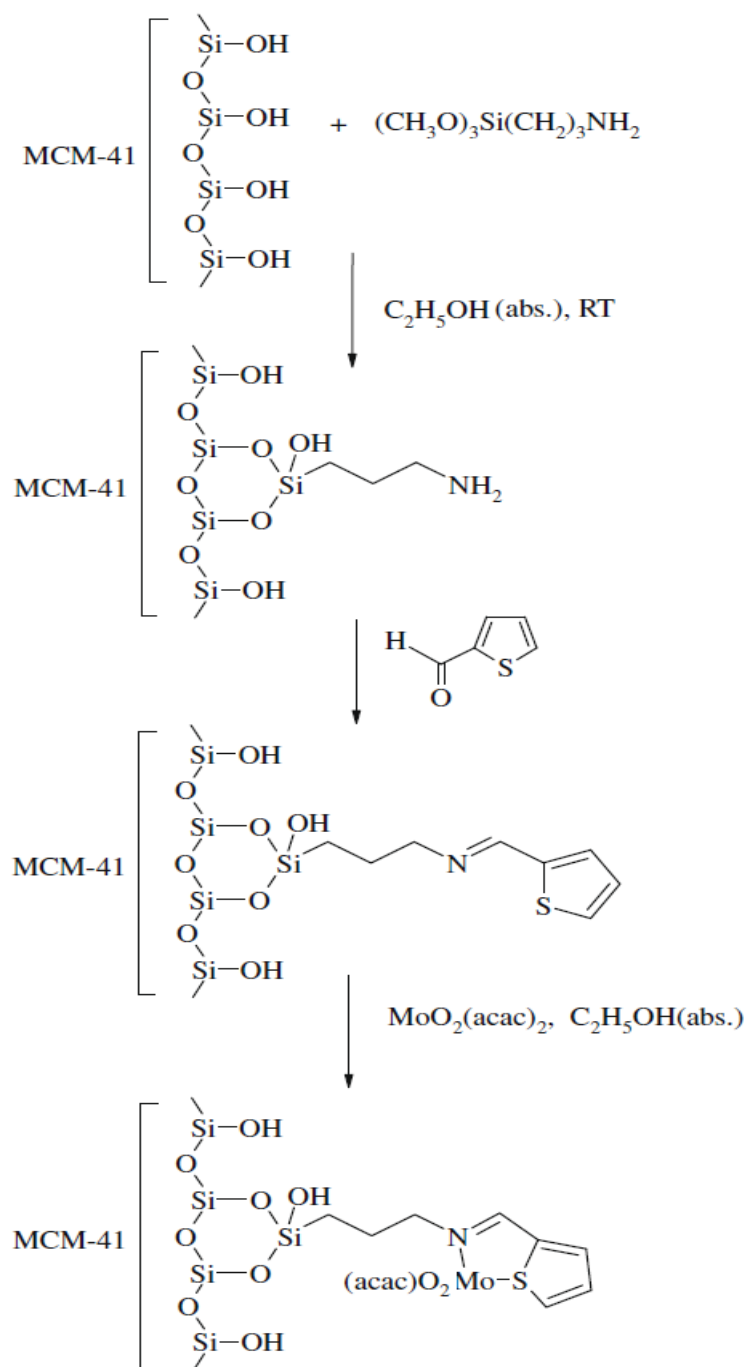


شکل ۱-۱۷: چرخه کاتالیزوری انتقال اکسیژن به اولفین‌ها با ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید بوسیله ترکیبات مولیبدن

از دهه ۱۹۷۰ کمپلکس‌های $Mo(VI)$ با انواع مختلف لیگاندهای کایرال از جمله دی ایزوپروپیل تارترات‌ها، لاکتامیدها و چندین هیدروکسی اسید آمید دیگر در زمینه اپوکسیداسیون کایرال بکارگرفته شدند. در این میان کمپلکس‌هایی از مولیبدن از نوع MoO_2L_2 (۲ و ۴ پیریدیل الکولات) به عنوان کاتالیزورهای مفید برای اپوکسیداسیون مطرح بودند. هم چنین کمپلکس‌های پراکسو و پراکسی فلزات واسطه امروزه نقش مهمی در

اپوکسیداسیون آلکن برای رسیدن به محصولات اپوکسیدی متناظر با آن‌ها را بازی می‌کنند. از این لحاظ کمپلکس‌های Mo(VI) دسته مهمی از اکسید کننده‌ها برای این نوع از واکنش‌ها هستند و مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است، ولی با وجود تلاش‌های متعدد در این مورد پیشرفت کمی در این سال‌ها در زمینه رسیدن به فضاگزینی بالاتر این واکنش‌ها با استفاده از کمپلکس‌های کایرال Mo(VI) در سطح کاتالیزوری با استوکیومتری اولیه به دست آمده است. در سال ۱۹۲۸، شورینگ و همکارانش تهیه یک کمپلکس فعال نوری اکسو دی پراکسو Mo(VI) و کاربرد آن را در اپوکسیداسیون انانتیوگزین ترانس بوتان-۲-ان گزارش کردند [60]. هم چنین برخی از کمپلکس‌های Mo(V) نیز می‌تواند به عنوان کاتالیزور اپوکسیداسیون آلکن‌ها با آلکیل پراکسیدها به عنوان اکسید کننده استفاده شوند. اما بهره‌ی اپوکسیدها اغلب در مقایسه با حالتی که از $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ استفاده شود کمتر است [۶۰].

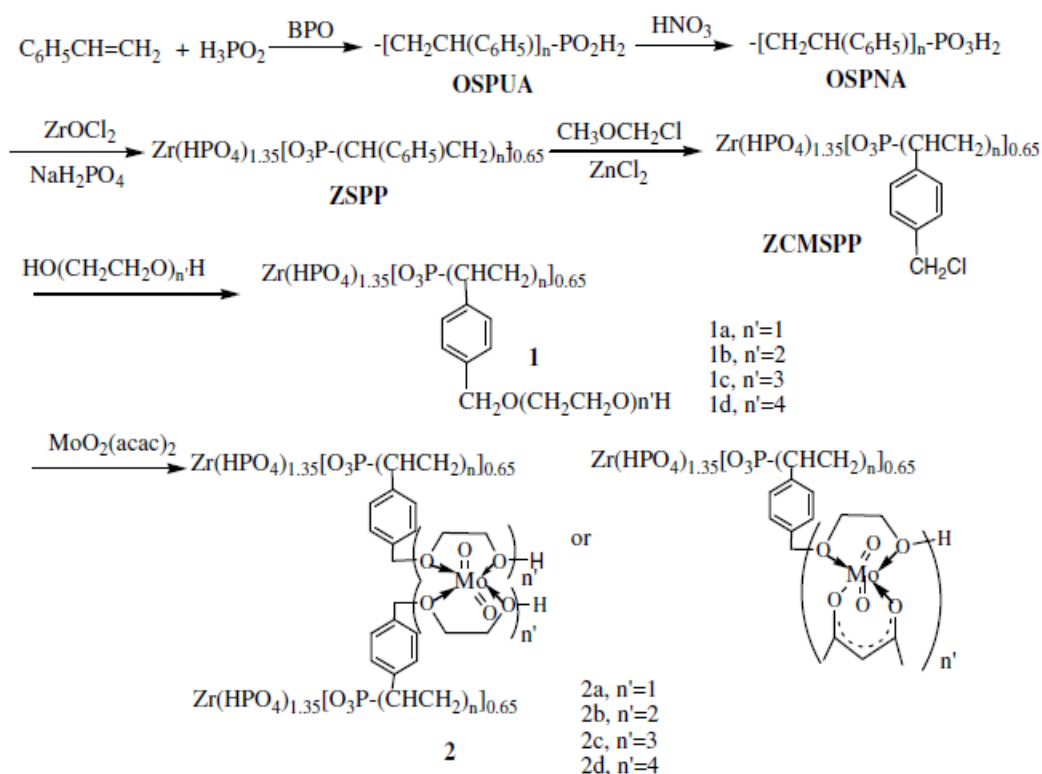
در سال ۲۰۰۹ دکتر تنگستانی نژاد، دکتر میرخانی و همکارانشان، اپوکسیداسیون کاتالیز شده‌ی اولفین‌ها به وسیله‌ی $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ بر روی بستر MCM-41 که شامل لیگاند شیف باز کی لیت شده‌ی شامل اتم‌های دهنده N-S است، $\text{MoO}(\text{acac})$ -SB-MCM-41 را گزارش دادند شکل(۱-۱۸). این کاتالیزور برای اپوکسیداسیون اولفین‌ها با ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده در حلال ۱ و ۲ دی کلرواتان به کار گرفته شد. این سیستم کاتالیزوری فعالیت بالایی در اپوکسایش آلکن‌ها نشان می‌دهد و بازیابی آن در چندین مرحله گزارش شده است [۶۱].



شکل ۱-۱۸: قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (VI) بر روی MCM-41 [61]

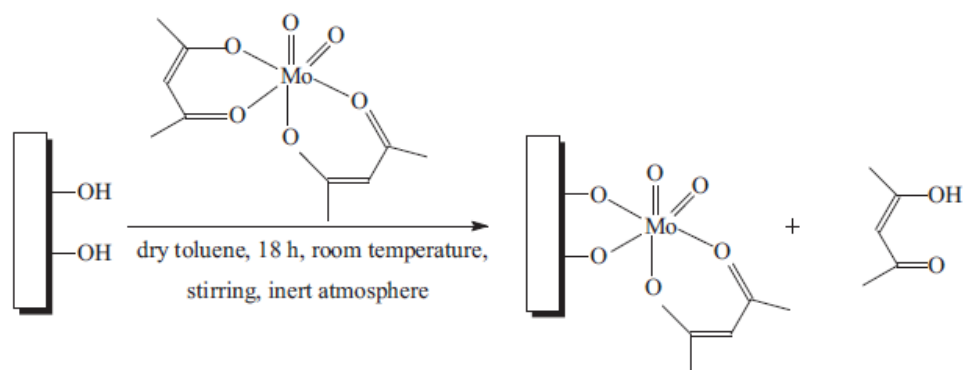
در سال ۲۰۰۸، یان سوئی و همکارانش، یک نوع جدیدی از مواد هیبریدی آلی-معدنی، زیرکونیوم الیگو-استیرنیل فسفونات هیدروژن فسفات (ZSPP) را استفاده کردند تا کاتالیزورهای هتروژن برای اپوکسیداسیون اولفین به وسیله پیوند زدن پلی اتیلن گلیکول بر روی ZSPP و کوئوردینه شدن با $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ را تهیه کنند

شکل (۱-۱۹). کاتالیزورها با IR، رامان، XPS، XRD، TG، BET و آنالیز عنصری بررسی شدند. فعالیت کاتالیزوری کاتالیزورهای تهیه شده از طریق اپوکسیداسیون سیکلوهگزن با استفاده از TBHP به عنوان اکسنده ارزیابی شدند. نتایج حاصل نشان داد که پس از چندین بار بازیابی فعالیت کاتالیزوری کاهش چندانی نیافته است [۶۲].



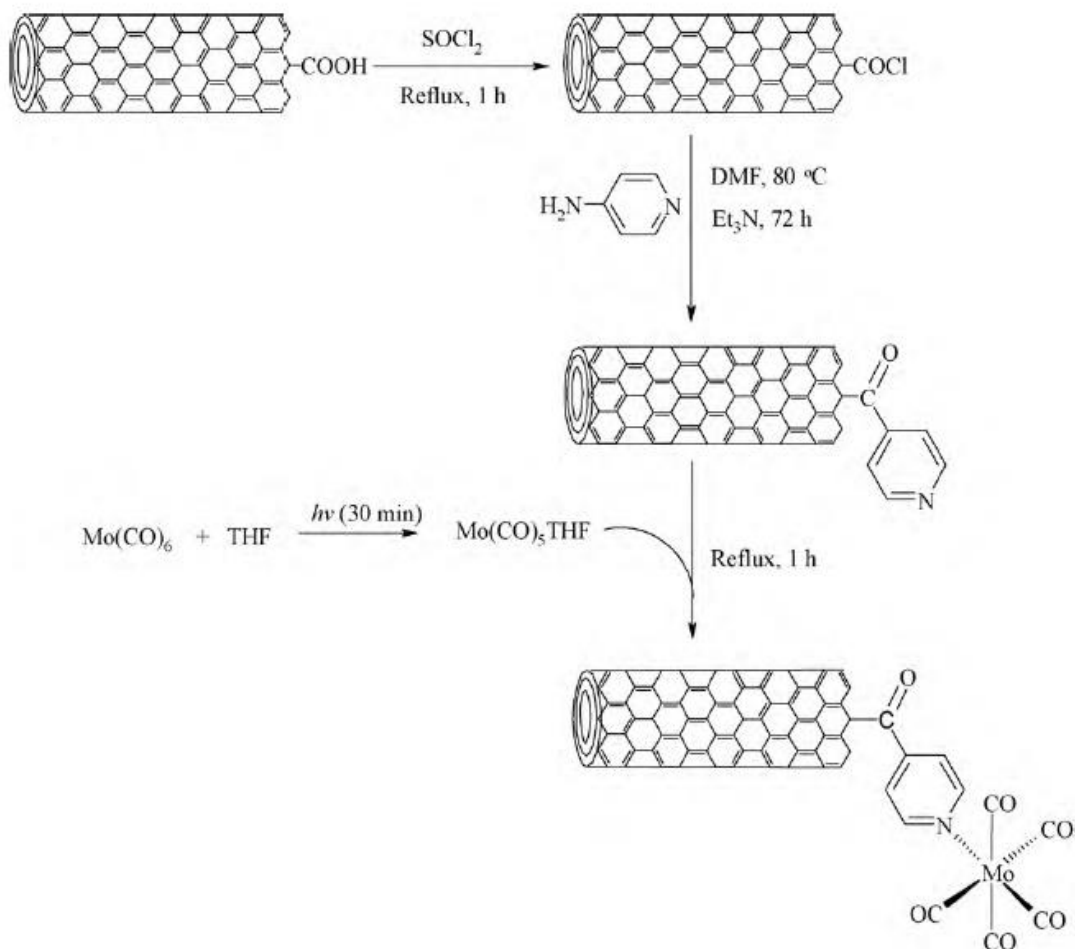
شکل ۱-۱۹: قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (VI) بر روی ZSPP از طریق گروه های پلی اتیلن گلیکول [62]

در سال ۲۰۱۱، ماریتانا فارایس و همکارانش، کاتالیزورهای هتروژن به وسیله‌ی تثبیت مستقیم ترکیب Mo بر روی خاک مونت موریلونیت K10 را تهیه کردند شکل (۱-۲۰). این کاتالیزور برای اپوکسیداسیون روغن سویا و کرچک امتحان شده است، و از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) به عنوان عامل اکسنده استفاده شد. بعد از اولین استفاده، کاتالیزور تثبیت شده افزایش در فعالیت و پایداری کاتالیزوری در بازیابی‌ها را نشان می‌دهد. [۶۳].



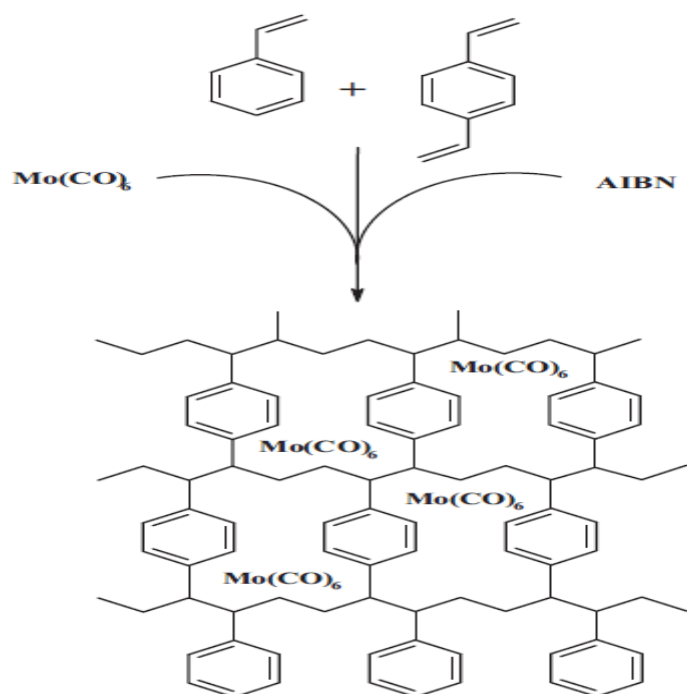
شکل ۱-۲۰: قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (VI) بر روی خاک مونت موریلونیت k10 [63]

در سال ۲۰۱۰، دکتر مقدم، دکتر تنگستانی نژاد و همکارانشان، تهیه، دسته بندی و بررسی فعالیت کاتالیزوری $\text{Mo}(\text{CO})_6$ نشسته بر روی بستر نانو لوله‌های multi-wall carbon اصلاح شده با ۴-آمینوپیریدین را گزارش دادند شکل (۱-۲۱). کاتالیزور $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{-APy-MWCNT}]$ به وسیله‌ی آنالیز عنصری، FTIR، SEM و روش‌های طیف سنجی UV-VIS دسته بندی شدند. این کاتالیزورهای هتروژن جدید به عنوان یک کاتالیزور مناسب برای اپوکسیداسیون آلکن با ترشیوبوتیل هیدروپراکساید در CCl_4 به عنوان حلال استفاده شده است. این کاتالیزور فلز-کربونیل هتروژن، پایداری بالا و بازیابی بالا در واکنش‌های اپوکسایش بدون کاهش فعالیت کاتالیزوری نشان می‌دهد [۶۴].



شکل ۱-۲۱: قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (Mo) بر روی نانو لوله های multi-wall carbon [64]

در سال ۲۰۱۱، دکتر تنگستانی نژاد و همکارانش، مولیبدن هگزاکربونیل قرار گرفته در محفظه پلی استایرن، به وسیله‌ی پلیمریزاسیون تعلیق استایرن و دی وینیل بنزن در حضور Mo(CO)_6 را تهیه کردند (شکل (۱-۲۲)). این کاتالیزور به عنوان کاتالیزور مناسب برای اپوکسیداسیون آلکن‌های مختلف پیدا شده که شامل انواع آروماتیک و آلیفاتیک انتهایی می‌باشد که از ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده استفاده می‌شود. این کاتالیزور مولیبدن کربونیل هتروژن جدید می‌تواند به آسانی به وسیله‌ی صاف کردن بازیابی شود و ۱۰ بار متوالی بدون کاهش انتخاب پذیری بازیابی شود [۶۵].



شکل ۱-۲۲: قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (Mo) بر روی پلی استایرن

۱-۷- کاربرد اپوکسیدها

فایندلی^{۳۲}، سوورن^{۳۳} و اسکنلن^{۳۴} اولین کسانی بودند که ترکیب اپوکسید شده روغن سویا را با استفاده از پراستیک اسید تهیه کردند. تری^{۳۵} و ویلر^{۳۶} اپوکسی استرها را با استفاده از پراستیک اسید به دست آوردند.

قدیمی ترین مورد استفاده، ترکیب‌های اپوکسید شده روغن گیاهی و کاربرد آن‌ها برای پایدار کردن PVC در برابر گرماست. به علت سهولت دسترسی و صرفه اقتصادی، ترکیب اپوکسید شده روغن سویا برای انعطاف پذیر کردن پلاستیک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد و اکثر روغن‌های گیاهی و حیوانی به عنوان ترکیبات بالقوه

32 - Findly
33 - Sowem
34 - Scanlane
35 - Tery
36 - Wheeler

برای تهیه فرآورده‌های انعطاف پذیرکننده شناخته شده‌اند. مطمئناً فرایندهای کاتالیزوری مدل مناسبی برای مطالعه واکنش‌های آنزیمی اپوکسیداسیون خواهند بود که نقش کلیدی را در فرایندهای بیولوژیک ایفا می‌کنند [۶۶ و ۶۷].

کالاهای شیمیایی بزرگ که به وسیله اپوکسیداسیون تولید شده‌اند، اتیلن اکساید و پروپیلن اکساید است. اپوکسی بوتن یک حدواسط مهم است، اما دیگر در مقیاس‌های بزرگ تهیه نمی‌شود. موضوع اصلی بررسی اپوکسیدها شامل خواص و فرایندها به وسیله روش‌های استوکیومتری است. اتیلن اکساید یک کالای شیمیایی مهم است. از آن معمولاً برای تهیه اتیلن گلیکول و عامل‌های با سطح فعال مثل آلکیل فنول اتوکسیلات غیر یونی و شوینده‌ی الکل اتوکسیلات استفاده می‌شود. حدواسط‌های شیمیایی متنوع و نفت خام از اتیلن اکساید مشتق شده است و از آن در شستن و خشک کردن، الکترونیک، داروسازی، آفت کش، پارچه، ساخت کاغذ، ماشین، بازیابی روغن و تصفیه روغن استفاده می‌شود.

۱-۸-هدف

مطالعه واکنش‌های اپوکسایش کاتالیز شده توسط ترکیبات فلزات واسطه توجه بسیاری از پژوهشگران را در سالهای اخیر به خود جلب کرده است. این توجه بواسطه این واقعیت است که اپوکسیدها حد واسطه‌های مهمی برای تحقیقات آزمایشگاهی و یا تولید ترکیبات شیمیایی صنعتی می‌باشند. بعلاوه در سالیان اخیر توجه خاصی به ناهمگن نمودن کاتالیزگرهای همگن و تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن جدید که هم فعالیت و گزینش پذیری بالایی دارند و هم پایداری و قابلیت بازیابی دارند معطوف شده است.

کمپلکس‌های فلزی حاوی گونه‌های اکسومولیبدن فعالیت بالایی را در واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها نشان می‌دهند. و از این رو تثبیت گونه‌های اکسومولیبدن روی نگهدارنده‌های آلی و معدنی جهت تهیه کاتالیست‌های

ناهمگن اهمیت خاصی دارد. همچنین با توجه به اهمیت سیستم های کاتالیستی ناهمگن در اکسایش ترکیبات آلی به دلیل قابلیت در بازیابی و امکان استفاده مجدد، سهولت در روش کار و جداسازی، موضوع این تحقیق به اصلاح نگهدارنده آلی PVC جهت قرار دادن گونه اکسومولیدن و بررسی فعالیت آنها در اپوکسایش آلکنها اختصاص یافته است.

فصل دوم

بخش تجربی

۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها توسط سیستم کاتالیزوری هتروژن

شیف باز مولیبدن

در اینجا ابتدا کاتالیزورهای هتروژن مولیبدن از طریق تثبیت لیگاند بر روی بستر تهیه و سپس فلز دار کردن آن‌ها انجام یافته و بوسیله روش‌های طیف بینی شناسایی شدند. در مرحله بعد از آن‌ها در اپوکسایش آلکن‌ها استفاده شد. همچنین در این راستا اثر حلال، اکسنده و مقادیر آن‌ها در واکنش اپوکسایش مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.

۲-۱- مواد و معرف‌های مورد استفاده

پلی وینیل کلرید، هگزاکربونیل مولیبدن، آلکن‌ها، معرف‌ها و مواد دیگر از شرکت‌های مرک و فلوکا تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. این مواد عبارتند از: سیکلواکتن (C_8H_{14})، سیکلوهگزن (C_6H_{10})، ترانس استیلبن ($C_{14}H_{12}$)، ۱-اکتن (C_8H_{16})، α -متیل استایرن (C_9H_{10})، α -پینن ($C_{10}H_{16}$)، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، آب اکسیژنه (H_2O_2)، اوره (CON_2H_4)، ۱-هگزن (C_6H_{11})، تترابوتیل آمونیوم برومید، اتانول آمین (EA)، ۴،۲ پنتان دی اون (acac)، استایرن (C_8H_7)، سیس-استیلبن ($C_{14}H_{12}$)، سدیم پریدات ($NaIO_4$)، سدیم هیدروژن کربنات ($NaHCO_3$)، پلی وینیل کلراید (PVC) و سولفات منیزیم ($MgSO_4$)

حلال‌های مورد استفاده عبارتند از: استونیتریل (CH_3CN)، دی کلرومتان (CH_2Cl_2)، کلروفرم ($CHCl_3$)، تتراکلریدکربن (CCl_4)، استون (C_2H_6O)، متانول (CH_4O)، اتانول (C_2H_6O)، تولوئن (C_7H_8) و

تتراهیدرو فوران (THF).

پلی وینیل کلرید با نام اختصاری PVC، یک پلیمر ترموپلاستیک است که از واحدهای تکراری وینیل ساخته شده است که در آن یک اتم هیدروژن بوسیله کلر جانشین شده است. PVC بعد از پلی اتیلن و پلی پروپیلن، پرکاربردترین پلیمر در صنعت پلاستیک سازی است. دلیل کاربرد فراوان آن ارزان و پایدار بودن آن است. برخی خصوصیات فیزیکی PVC در جدول زیر آورده شده است.

جدول ۱-۲: خصوصیات فیزیکی پلی وینیل کلرید

دمای انتقال شیشه	82°C
نقطه ذوب	۱۰۰-۲۶۰°C
گرمای موثر احتراق	۱۷/۹۵MJ/Kg
گرمای ویژه	۰/۹KJ(Kg/k)
آزمایش شکاف	۲-۵KJ/m

۲-۲- دستگاه-های مورد استفاده

۱- دستگاه کروماتوگراف گازی

محصولات بوسیله مقایسه زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی و تعیین مقدار شدند. آزمایشات GC با دستگاه کروماتوگراف گازی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله ای و ستون Silicon DC-200 انجام شدند.

جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی

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

۲- طیف سنج مادون قرمز

کلیه طیف های IR بوسیله دستگاه مادون قرمز شرکت شیمادزو مدل ۴۷۰ با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شدند.

۳- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی

دستگاه SEM مورد استفاده ساخت شرکت هیتاچی مدل S-4160 است.

۴- دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیس هسته (NMR)

طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ توسط دستگاه ۸۰ مگا هرتز مدل AC80 از شرکت BRUKER آلمان ثبت شدند. DMSO دوتره به عنوان حلال و تترا متیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد.

۵- لامپ ماوراء بنفش (UV)

لامپ ماوراء بنفش (UV) مورد استفاده در تهیه ی محلول های فعال شده ی نوری کمپلکس $\text{Mo(CO)}_6/\text{THF}$ ، لامپ جیوه با توان ۴۰۰ وات بوده است.

۲-۳- تهیه مواد اولیه و کاتالیزور های هتروژن مولیبدن

۲-۳-۱- واکنش تهیه لیگاند حاصل از اتیلن دی آمین با پلی وینیل کلرید

بر اساس مرجع [68]، در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، مقدار ۲ گرم از PVC به ۸ میلی لیتر (۹۸ mmol) اتیلن دی آمین اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای 60°C بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد. سپس مخلوط واکنش صاف شده و پس از چندین بار شستشو به ترتیب با آب، اتانول و اتر تحت جریان هوا خشک گردید. طیف IR آن در شکل ۳-۳۰ آمده است. براساس آنالیز عنصری، درصد نیتروژن قرار گرفته بر روی پلیمر برابر $4/4\%$ ($3/2\text{ mmol/g}$) تعیین شد. طیف IR، TG و تصویر SEM پلی وینیل کلرید به ترتیب در شکل های ۳-۳۰، ۳-۳۱ و ۳-۳۲ و نیز طیف IR لیگاند تثبیت شده بر روی پلیمر PVC در شکل ۳-۳۳ جهت مقایسه نشان داده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}): 3312, 2912, 1593, 1475, 1424, 1324, 1248

۲-۳-۲- واکنش تهیه لیگاند حاصل از اتیلن دی آمین تثبیت شده بر روی PVC

سالیسیل آلدهید (تهیه لیگاند بازشیف بر روی PVC)

بر اساس مرجع [۶۹]، مقدار ۲ گرم از لیگاند اتیلن دی آمین تثبیت شده بر روی PVC به مدت ۲ ساعت با ۱۰ میلی لیتر حلال اتانول مخلوط گردید و سپس به آن ۱۸ میلی مول سالیسیل آلدهید اضافه شد و به مدت ۷ ساعت در دمای 80°C ، رفلکس گردید. سپس مخلوط واکنش صاف گردید. رسوب حاصل چندین بار با اتانول شستشو داده شد تا محلول زیر صافی شفاف گردد. سپس رسوب در جریان هوا خشک گردید. طیف IR آن در شکل ۳-۳۴ و تصویر SEM آن در شکل ۳-۳۵ نشان داده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}): 2900, 1635, 1600, 1570, 1495, 1450, 1420, 1380

۳-۳-۲- سنتز دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدنیوم (IV)

بر اساس مرجع [۷۰]، در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، ۶ میلی لیتر محلول آمونیاک ۱۵٪ به ۳ گرم (۲/۴ میلی-مول) آمونیوم پارا مولیبدات $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ اضافه شد. سپس به مخلوط واکنش ۷ میلی لیتر ۲،۴-پنتان دی اون اضافه گردیده و بوسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۷ ساعت همزده شد و محلول زرد روشن بدست آمد. سپس ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ، آرام آرام به محلول اضافه گردید و همزمان بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد و در نهایت محلول زرد رنگ مایل به سبز حاصل شد. سپس محلول در دمای اتاق به مدت نیم ساعت قرار داده شد تا سرد شده و بعد بوسیله قیف بوختر، رسوب جدا گردید. در مرحله بعد رسوب ابتدا با آب و سپس با اتانول شستشو داده شد و سپس در جریان هوای محیط خشک گردید. نقطه ذوب رسوب حاصله 180°C بدست آمد. داده های طیف IR این ترکیب با مرجع [۷۰] مطابقت دارد.

IR (KBr, cm^{-1}): ۲۹۱۲، ۱۲۵۷، ۱۳۵۳، ۹۰۰، ۹۳۰، ۱۰۱۷، ۷۹۳، ۶۶۸، ۵۶۹، ۵۴۴، ۴۵۱

۲-۳-۴- سنتز کاتالیزور بازشیف قرار گرفته بر روی پلی وینیل کلرید،

[PVC-Schiff baseMoO₂(acac)]

مقدار ۲ گرم از لیگاند بازشیف تثبیت شده روی PVC در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد و مقدار ۳۰ میلی لیتر اتانول به آن اضافه گردید. پس از اینکه این مخلوط به مدت یک ساعت نگهداری شد، مقدار ۱/۲ گرم MoO₂(acac)₂ به آن اضافه شد و مخلوط واکنش به مدت ۷ ساعت در دمای ۹۰°C رفلکس گردید. ترکیب MoO₂(acac)₂ به رنگ زرد روشن می باشد. به محض افزودن آن به مخلوط واکنش رنگ مخلوط به قهوه ای تیره تبدیل شد که این نشانه تشکیل کمپلکس و تثبیت لیگاند بر روی PVC است. سپس مخلوط صاف شد و رسوب حاصله چندین بار به ترتیب با اتانول و اتر شستشو داده شد تا محلول زیر صافی شفاف گردید. سپس رسوب در جریان هوا خشک گردید. تصویر SEM، طیف IR و نمودارهای TG، DTG و DTA مربوط به سیستم هتروژن به ترتیب در شکل های ۳-۳۸، ۳-۳۶ و ۳-۳۷ نشان داده شده است.

IR (KBr, cm⁻¹): 2950, 1635, 1600, 1460, 1280, 940, 900

۲-۳-۵- سنتز کاتالیزور هتروژن PSMh، [PVC-Schiff base-Mo(CO)₄]

اتصال هگزاکربونیل بر روی نگه دارنده ی بازشیف متصل به PVC

بر اساس مرجع [71]، مقدار ۱/۲ گرم از Mo(CO)₆ در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری ریخته، به آن ۳۰ میلی لیتر

THF اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد تا کاملاً ذرات $\text{Mo}(\text{CO})_6$ در آن حل گردید. سپس بشر تحت نور UV (لامپ جیوه) در فاصله ۲۰ سانتی متری از لامپ به مدت زمان نیم ساعت قرار گرفت [71]. در مرحله بعد محتویات بشر به یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری منتقل گردید و به آن ۲ گرم از لیگاند بازشیف تثبیت شده بر روی PVC تهیه شده به روش ۲-۳-۲ به آن اضافه گردید. این مخلوط به مدت ۷ ساعت در دمای 90°C در فشار اتمسفر تحت شرایط رفلکس قرار گرفت. سپس به مخلوط واکنش به مدت یک شب فرصت داده شد تا حلال THF از آن خارج شود. پس از آن محتویات بالن صاف گردیده و با تولوئن داغ چندین بار شستشو داده شد و سرانجام در جریان هوا خشک گردید. کاتالیزور حاصل از قرار گرفتن مولیبدن کربونیل بر روی پلیمر تحت عنوان PSMh نامیده شد. مقدار مولیبدن قرار گرفته بر روی پلیمر بر اساس روش ICP برابر $4/1\%$ ($0/43\text{mmol}$) بدست آمد. طیف IR و SEM کاتالیزور هتروژن PSMh به ترتیب در شکل‌های ۳-۳۹ و ۳-۴۰ نشان داده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}): ۳۴۰۰ ، ۲۹۰۰ ، 1978 ، 1635 ، 1450، 1430

۳-۳-۶- سنتز کاتالیزور هتروژن قرار گرفته بر روی PVC توسط اتصال دهنده ی

اتانول آمین

۳-۳-۶-۱- واکنش لیگاند اتانول آمین با پلی وینیل کلراید

بر اساس مرجع [۷۲]، در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار دو گرم از PVC به ۸ میلی لیتر ($133/7\text{mmol}$) اتانول آمین اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۴۸ ساعت در دمای 60°C بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد. سپس مخلوط واکنش صاف شده و پس از چندین بار شستشو به ترتیب با آب، اتانول و اتر در جریان هوای محیط خشک گردید. درصد نیتروژن قرار گرفته بر روی پلیمر توسط آنالیز عنصری برابر $2/4\%$ (mmol/gr)

۱/۷۱) بدست آمد. طیف IR لیگاند اتانول آمین تثبیت شده بر روی پلیمر پلی وینیل کلرید در شکل ۳-۴۱ آورده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}) : 3200-3600, 2900, 1650, 1660, 1420

۲-۳-۶-۲- سنتز کاتالیزور هتروژن [PVC-EA-MoO₂(acac)]

مقدار ۲ گرم از لیگاند اتانول آمین تثبیت شده روی PVC در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری ریخته و سپس ۳۰ میلی لیتر اتانول به آن اضافه گردید. پس از اینکه مخلوط به مدت یک ساعت نگهداری شد مقدار ۱/۲ گرم MoO₂(acac)₂ به آن اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۷ ساعت در دمای ۹۰° C در دمای محیط در شرایط رفلاکس قرار گرفت. ترکیب MoO₂(acac)₂ به رنگ زرد روشن می باشد. به محض افزودن آن به مخلوط واکنش رنگ مخلوط درون بالن تیره تر شد که این نشانه تشکیل کمپلکس و تثبیت لیگاند بر روی PVC می باشد. سپس محتویات داخل بالن صاف گردیده و ماده حاصله چندین بار به ترتیب با اتانول و اتر شستشو داده شد تا محلول زیر صافی شفاف گردید و سرانجام در جریان هوا خشک گردید. این کاتالیزور تحت عنوان PEM نامیده شد. مقدار مولیبدن قرار گرفته بر روی پلیمر بر اساس روش ICP برابر ۳/۶٪ (۰/۳۸mmol/gr) بدست آمد. طیف IR کاتالیزور هتروژن [PVC-EA-[MoO₂(acac)₂] در شکل ۳-۴۲ نشان داده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}) : ۳۴۱۷ ، 3424، 2912، 1427 ، 944، 905

۲-۳-۷- سنتز اکسنده اوره-هیدروژن پراکسید

براساس مرجع [۷۳]، مقدار ۴/۸ گرم (۰/۰۸ مول) اوره در ۱۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید (۳۰٪ وزنی-حجمی) با گرم کردن روی حمام آب ۴۰° C حل شد. محلول شفاف حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵-۱۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. بلورهای سفید رنگ اوره-هیدروژن پراکسید به دست آمده صاف شده و به مدت

یک شب در هوا خشک گردید.

۲-۴-سیستم کاتالیزوری هتروژن باز شیف [PVC-Schiff baseMoO₂(acac)]

[PSM] در اپوکسایش آلکن ها:

۲-۴-۱- بررسی اثر و انتخاب حلال مناسب در اپوکسایش سیکلو اکتن توسط

ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور هتروژن [PSM]

برای بررسی اثر حلال ۶ واکنش موازی و مشابه برای سیکلو اکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن، ۳۰ میلی گرم کاتالیزور هتروژن [PSM]، ۳ میلی لیتر حلال (استونیتریل، متانول، تتراکلرید کربن، کلروفرم، دی کلرومتان و دی کلرواتان) و ۰/۵ میلی لیتر (۳/۷۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) با هم مخلوط شدند. مخلوط‌های فوق بوسیله همزن مغناطیسی در نقطه جوش حلال مورد نظر و فشار اتمسفر در شرایط رفلکس به مدت ۶ ساعت به هم زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۳ نشان داده شده است.

۲-۴-۲- بررسی اثر انتخاب اکسنده مناسب در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور

کاتالیزور هتروژن [PVC-Schiff baseMoO₂(acac)]

برای بررسی اثر اکسنده، ۴ واکنش موازی و مشابه برای سیکلو اکتن انجام شد. در هر بالن ته گرد ۱۰ میلی-

لیتری، ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن، ۳۰ میلی گرم کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر کلروفرم با هم مخلوط شدند. سپس یک میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، ۲۱۴ میلی گرم (۱ میلی مول) سدیم پریدات همراه با ۰/۵ میلی مول تترا بوتیل آمونیوم به عنوان انتقال فاز، ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی مول) هیدروژن پراکسید و ۹۴ میلی گرم (۱ میلی مول) اوره-هیدروژن پراکسید به ۴ بالن اضافه شد و به مدت ۵ ساعت در دمای °C ۶۵ و فشار اتمسفر بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد. همچنین اکسندهای هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات در حلال استونیتریل نیز مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش در تمامی موارد توسط کروماتوگرافی گازی (GC) دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲ و شکل ۳-۴ نشان داده شده است.

۲-۴-۳- بررسی مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلو اکتن توسط ترشیو بوتیل

هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور هتروژن [PSM]

در این قسمت ۶ سیستم طراحی شد. سیستم ۱ در غیاب کاتالیزور انجام شد و در سیستم‌های بعدی ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۳ میلی لیتر کلروفرم و مقادیر متفاوتی از کاتالیزور با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۴ میلی لیتر (۳ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به هر کدام از واکنش‌ها اضافه گردید. مخلوط‌های فوق بوسیله همزن مغناطیسی در دمای °C ۶۵ و فشار اتمسفر به مدت ۵ ساعت همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۵ نشان داده شده است.

۲-۴-۴- بررسی مقدار اکسنده

در ۶ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور هتروژن PSM و ۳ میلی لیتر کلروفرم با هم مخلوط شدند. سپس مقادیر متفاوتی از ترشیو بوتیل هیدروژن

پراکسید به هر کدام اضافه شد. مخلوطها بوسیله همزن مغناطیسی در دمای 65°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۵ ساعت همزده شد. پیشرفت واکنشها بوسیله GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۶ نشان داده شده است.

۲-۴-۵- بررسی اثر زمان

به یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور هتروژن PSM و ۳ میلی لیتر کلروفرم اضافه گردید ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به هر کدام اضافه شد و مخلوطها بوسیله همزن مغناطیسی در دمای 65°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت های متفاوت همزده شد. پیشرفت واکنشها بوسیله GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۷ نشان داده شده است.

۲-۴-۶- بررسی اثر مقدار حلال

به ۴ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور هتروژن PSM و مقادیر متفاوت از کلروفرم اضافه گردید. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به هر کدام اضافه شد و مخلوطها بوسیله همزن مغناطیسی در دمای 65°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۵ ساعت همزده شد. نتایج در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۹ نشان داده شده است.

۲-۴-۷- بررسی اثر دما

به ۲ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر کلروفرم اضافه گردید. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به هر کدام اضافه شد و مخلوطها بوسیله همزن مغناطیسی در دو دمای محیط و 40°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۵ ساعت همزده شد. نتایج در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۸ نشان داده شده است.

۲-۴-۸- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکنها در حضور کاتالیزور

هتروژن [PSM]

در ۹ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری ۴۲/۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلوهگزن، ۵۱/۴ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) استایرن، ۵۹ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) آلفا متیل استایرن، ۶۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) ۱-اکتن، ۶۹ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) آلفا پینن، ۱۵ میلی گرم (۰/۰۰۶ میلی مول) کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر کلروفرم اضافه شد. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط واکنش اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی در دمای 65°C و فشار اتمسفر به مدت های مختلف ۱۰ تا ۳۳۰ دقیقه همزده شد. پیشرفت واکنش بوسیله GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۸ نشان داده شده است.

۲-۴-۹- اپوکسایش ترانس استیلبن توسط ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در

حضور کاتالیزور هتروژن [PSM]

روش کار بدین ترتیب است که ۹۰/۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) از ترانس استیلبن، ۳ میلی لیتر کلروفرم و ۱۵

میلی گرم از کاتالیزور هتروژن PSM با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط فوق اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی در دمای °C ۶۵ و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۸ ساعت همزده شد. سپس مخلوط فوق صاف، مواد اولیه باقیمانده و محصول (محلول زیر صافی) بوسیله ۳ میلی لیتر کلروفرم (۳ بار و هر بار ۱ میلی لیتر) استخراج گردید. بعد محلول را زیر هود گذاشته تا حلال تبخیر گردد. از مخلوط واکنش طیف ¹H-NMR گرفته شد که در شکل ۳-۴۴ نشان داده شده است. از داده های طیف ¹H-NMR حاصل می توان بازده واکنش را محاسبه کرد. داده های ¹H-NMR در جدول ۲-۲ گردآوری شده است.

جدول ۲-۲: داده های طیف ¹H-NMR ترانس استیلین و محصول اپوکسایش آن

ترانس استیلین	۶/۹۹ (s, ۲H)
ترانس استیلین و محصول	۳/۷۴(s, ۲H), ۶/۹۹ (s, ۲H)

۲-۴-۱۰-اپوکسایش سیس-استیلین توسط ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در

حضور کاتالیزور هتروژن [PSM]

روش کار مانند ترانس-استیلین است به این صورت که ۹۰/۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) از سیس-استیلین، ۳ میلی لیتر کلروفرم و ۱۵ میلی گرم از کاتالیزور هتروژن PSM باهم مخلوط شدند. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط فوق اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی در دمای °C ۶۵ و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۸ ساعت همزده شد. سپس مخلوط فوق صاف، مواد اولیه، باقی مانده و محصول (محلول زیر صافی) توسط ۳ میلی لیتر کلروفرم شستشو داده شد. محلول زیر

صافی به مدت یک شب زیر هود گذاشته شد تا حلال آن کاملاً خارج شد. از مخلوط واکنش طیف $^1\text{H-NMR}$ گرفته شد که در شکل ۳-۴۵ نشان داده شده است. از داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ حاصل می‌توان بازده واکنش را محاسبه کرد. داده‌های $^1\text{H-NMR}$ در جدول ۲-۳ گردآوری شده است.

جدول ۲-۳: داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ سیس استیلین و محصول اپوکسایش آن

سیس استیلین	۶/۴۷ (s , ۲H)
سیس استیلین و محصول	4/5 (s , ۲H), ۶/۴۷ (s , ۲H)

۲-۴-۱۱- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن [PSM] در اپوکسایش سیکلو اکتن

بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور در اپوکسایش سیکلو اکتن مشابه روش کار عمومی شرح داده شده در بخش ۲-۴-۸ انجام شد و پس از هر بار واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزور، محتوای هر واکنش صاف شده و چندین بار با کلروفرم شستشو داده شده، سپس رسوب حاصله خشک گردید و دوباره برای اپوکسایش سیکلو اکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمایش در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است.

۲-۵- سیستم کاتالیزوری هتروژن باز شیف $[\text{PVC-Schiff base-Mo}(\text{CO})_4]$ در

اپوکسایش آلکن ها

۲-۵-۱- بررسی اثر و انتخاب حلال مناسب در اپوکسایش سیکلو اکتن توسط

ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور هتروژن $[\text{PVC-Schiff base-}$

Mo(CO)₄

برای بررسی اثر حلال ۶ واکنش موازی و مشابه برای سیکلواکتان انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتان، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور هتروژن، ۳ میلی لیتر حلال (استونیتریل، متانول، تتراکلریدکربن، کلروفرم، دی کلرومتان و دی کلرواتان) و ۰/۲ میلی لیتر (۱/۵ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. مخلوطهای فوق بوسیله همزن مغناطیسی در دمای نقطه جوش حلال مورد نظر (۸۰ °C) و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۲/۵ ساعت بهم زده شدند. پیشرفت واکنشها بوسیله GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است.

۲-۵-۲- بررسی اثر انتخاب اکسنده مناسب در اپوکسایش سیکلو اکتان در حضور

کاتالیزور هتروژن PSMh

برای بررسی اثر اکسنده مناسب ۴ واکنش موازی و مشابه برای سیکلو اکتان انجام شد. در هر بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتان، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر کلروفرم با هم مخلوط شدند. سپس یک میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، ۲۱۴ میلی گرم (۱ میلی مول) سدیم پریدات همراه با ۰/۵ میلی مول تترا بوتیل آمونیوم برمید به عنوان انتقال فاز، ۰/۱ میلی لیتر هیدروژن پراکسید (۱ میلی مول) و ۱ میلی مول (۹۴ میلی گرم) اوره-هیدروژن پراکسید به ۴ بالن اضافه شد و به مدت ۵۰ دقیقه در دمای ۸۰ °C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد. همچنین اکسنده های هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات در حلال استونیتریل نیز مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنشها در تمامی موارد بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۱۴ نشان داده شده است.

۲-۵-۳- بررسی مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن توسط ترشيو بوتيل

هيدروژن پراکسيد در حضور کاتاليزور PSMh

در اين قسمت ۵ سيستم طراحي شد. سيستم اول در غياب کاتاليزور انجام شد و در سيستم‌هاي بعدي ۵۵ ميلي گرم (۰/۵ ميلي مول) سيکلواکتن، ۳ ميلي ليتر تتراکلريد کربن و مقادير متفاوتي از کاتاليزور با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۲ ميلي ليتر (۱/۵ ميلي مول) ترشيو بوتيل هيدروژن پراکسيد به هر کدام از واکنش‌ها اضافه گرديد. مخلوط‌هاي فوق توسط همزن مغناطيسي در دماي 80°C و فشار اتمسفر به مدت ۲۰ دقيقه همزده شد. پيشرفت واکنش‌ها بوسيله دستگاه کروماتوگرافي گازی GC دنبال شد. نتايج در جدول ۳-۱۳ و شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است.

۲-۵-۴- بررسی مقدار اکسنده

در ۵ بالن ته گرد ۱۰ ميلي ليتری مقادير ۵۵ ميلي مول (۰/۵ ميلي مول) سيکواکتن، ۱۵ ميلي گرم کاتاليزور هتروژن و ۳ ميلي ليتر تتراکلريد کربن با هم مخلوط شدند. سپس مقادير متفاوتي از ترشيو بوتيل هيدروژن پراکسيد به هر کدام اضافه شد. مخلوط‌ها بوسيله همزن مغناطيسي در دماي 80°C و فشار اتمسفر در شرايط رفلکس به مدت ۵۰ دقيقه همزده شد. پيشرفت واکنش‌ها بوسيله دستگاه کروماتوگرافي گازی (GC) دنبال شد. نتايج در جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است.

۲-۵-۵- بررسی اثر زمان

به ۱ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر تتراکلریدکربن اضافه گردید. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به هر کدام اضافه شد و مخلوطها بوسیله همزن مغناطیسی در دمای 80°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت های متفاوت همزده شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله GC دنبال شد. نتایج در جدول ۱۵-۳ و شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است.

۲-۵-۶- بررسی اثر دما

در ۲ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر تتراکلریدکربن اضافه گردید. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به هر کدام اضافه شد و مخلوطها بوسیله همزن مغناطیسی در دو دمای محیط و 45°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۵۰ دقیقه همزده شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله GC دنبال شد. نتایج در جدول ۱۶-۳ و شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است.

۲-۵-۷- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکنها در حضور کاتالیزور هتروژن

PSMh

در ۹ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری ۴۲/۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلو هگزن، ۵۱/۴ میلی گرم (۰/۵ میلی

مول) استایرن، ۵۹ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) آلفا متیل استایرن، ۶۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) ۱-اکتن، ۶۹ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) آلفا پینن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن اضافه شد. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط واکنش اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی در دمای 80°C و فشار اتمسفر به مدت‌های مختلف همزده شد. پیشرفت واکنش بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۷ نشان داده شده است.

۲-۵-۸- اپوکسایش ترانس استیلبن توسط ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در

حضور کاتالیزور هتروژن PSMh

روش کار بدین ترتیب است که ۹۰/۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) از ترانس استیلبن، ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن و ۱۵ میلی گرم از کاتالیزور هتروژن PSMh با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط فوق اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی در دمای 80°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۴ ساعت همزده شد. سپس مخلوط فوق صاف، مواد اولیه، باقیمانده و محصول (محلول زیر صافی) توسط ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن (۳ بار و هر بار ۱ میلی لیتر) استخراج گردید. بعد محلول زیر هود گذاشته شد تا حلال تبخیر گردد. از مخلوط واکنش طیف $^1\text{H-NMR}$ گرفته شد. با توجه به طیف $^1\text{H-NMR}$ حاصل بازده واکنش‌ها محاسبه گردید که در شکل ۳-۴۶ نشان داده شده است. از داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ حاصل می‌توان بازده واکنش را محاسبه کرد. داده‌های $^1\text{H-NMR}$ در جدول ۲-۴ گردآوری شده است.

جدول ۲-۴: داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ ترانس استیلبن و محصول اپوکسایش آن

ترانس استیلبن	۶/۹۹ (s, ۲H)
---------------	--------------

ترانس استیلین و محصول	۳/۷۴(s , ۲H), ۶/۹۹ (s , ۲H)
-----------------------	-----------------------------

۲-۵-۹- اپوکسایش سیس-استیلین توسط ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در

حضور کاتالیزور هتروژن PSMh

روش کار مانند ترانس-استیلین است به این صورت که ۹۰/۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) از سیس-استیلین، ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن و ۱۵ میلی گرم از کاتالیزور هتروژن PSMh باهم مخلوط شدند. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط فوق اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی در دمای ۸۵°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۴ ساعت همزده شد. سپس مخلوط فوق صاف، مواد اولیه، باقی مانده و محصول (محلول زیر صافی) توسط ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن شستشو داده شد. محلول زیر صافی به مدت یک شب زیر هود گذاشته شد تا حلال آن کاملا خارج شد. از مخلوط واکنش طیف ¹H-NMR گرفته شد که در شکل ۳-۴۷ نشان داده شده است. از داده‌های طیف ¹H-NMR حاصل می‌توان بازده واکنش را محاسبه کرد. داده‌های ¹H-NMR در جدول ۲-۵ گردآوری شده است.

جدول ۲-۵: داده‌های طیف ¹H-NMR سیس استیلین و محصول اپوکسایش آن

سیس استیلین	۶/۴۷ (s , ۲H)
سیس استیلین و محصول	4/5 (s , ۲H), ۶/۴۷ (s , ۲H)

۲-۵-۱۰- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن PSMh در اپوکسایش سیکلو اکتن

بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور در اپوکسایش سیکلو اکتن مشابه روش کار عمومی شرح داده شده در بخش ۲-۵-۷ انجام شد و پس از هر بار واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزور، محتوای هر واکنش صاف شده و چندین بار با تتراکلریدکربن شستشو داده شده، سپس رسوب حاصله خشک گردید و دوباره برای اپوکسایش سیکلو اکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمایش در جدول ۳-۱۸ و شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است.

۲-۶-سیستم کاتالیزوری هتروژن [PVC-EA-MoO₂(acac)] در اپوکسایش

آلکن ها

۲-۶-۱-بررسی اثر و انتخاب حلال مناسب در اپوکسایش سیکلو اکتن توسط

ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزور هتروژن PEM

برای بررسی اثر حلال ۷ واکنش موازی و مشابه برای سیکلو اکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن ۲۰ میلی گرم کاتالیزور هتروژن PEM، ۳ میلی لیتر حلال (استونیتریل، استون، متانول، تولوئن، کلروفرم، دی کلرومتان، تتراکلریدکربن) ۰/۲ میلی لیتر (۱/۵ میلی-مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. مخلوطهای فوق بوسیله همزن مغناطیسی در دمای

نقطه جوش حلال مورد نظر (80°C) و فشار اتمسفر در شرایط رفلکس به مدت ۲ ساعت بهم زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲۰ و شکل ۳-۲۲ نشان داده شده است.

۲-۶-۲- بررسی اثر انتخاب اکسنده مناسب در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور

کاتالیزور هتروژن PEM

برای بررسی اثر اکسنده، ۴ واکنش موازی و مشابه برای سیکلواکتن انجام شد. در هر بالن ته گرد ۱۰ میلی-لیتری، ۵۵ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن با هم مخلوط شدند. سپس یک میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، ۲۱۴ میلی‌گرم (۱ میلی-مول) سدیم پریدات همراه با ۰/۵ میلی‌مول تتراپوتیل‌آمونیم به عنوان انتقال فاز، (۰/۱ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید (۱ میلی‌مول) و ۹۴ میلی‌گرم (۱ میلی‌مول) به ۴ بالن اضافه شد به مدت ۲ ساعت در دمای 80°C و فشار اتمسفر بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد. همچنین اکسنده‌های هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات در حلال استونیتریل نیز مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش در تمامی موارد بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲۱ و شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است.

۲-۶-۳- بررسی مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن توسط ترشیو بوتیل

هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزوری هتروژن PEM

در این قسمت ۵ سیستم طراحی شد. سیستم اول در غیاب کاتالیزور انجام شد و در سیستم‌های بعدی ۵۵

میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن و مقادیر متفاوتی از کاتالیزور با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۲ میلی لیتر (۱/۵ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به هر کدام از واکنش‌ها اضافه گردید. مخلوط‌های فوق بوسیله همزن مغناطیسی در دمای 80°C و فشار اتمسفر به مدت ۱/۵ ساعت همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲۲ و شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است.

۲-۶-۴- بررسی مقدار اکسنده

در ۵ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکواکتن، ۲۰ میلی گرم (۰/۰۰۷ میلی مول) کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن با هم مخلوط شدند. سپس مقادیر متفاوتی از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به هر کدام اضافه شد. مخلوط‌ها بوسیله همزن مغناطیسی در دمای 85°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۲ ساعت همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲۳ و شکل ۳-۲۵ نشان داده شده است.

۲-۶-۵- بررسی اثر زمان

به ۱ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقدار ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم (۰/۰۰۷ میلی-مول) کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن اضافه گردید. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به هر کدام اضافه شد و مخلوط‌ها بوسیله همزن مغناطیسی در دمای 85°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت‌های متفاوت همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲۴ و شکل ۳-۲۶ نشان داده شده است.

۲-۶-۶- بررسی اثر دما

به ۲ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر تتراکلریدکربن اضافه گردید. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به هرکدام اضافه شد و مخلوطها بوسیله همزن مغناطیسی در دو دمای محیط و 40°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۲ ساعت همزده شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲۵ و شکل ۳-۲۷ نشان داده شده است.

۲-۶-۷- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکنها در حضور کاتالیزور هتروژن

PEM

در 9 بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری ۴۲/۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلوهگزن، ۵۴/۴ میلی گرم (۰/۵ میلی-مول) استایرن، ۵۹ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) آلفا متیل استایرن، ۶۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) ۱-اکتن، ۶۹ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) آلفاپینن، ۲۰ میلی گرم (۰/۰۰۷ میلی مول) کاتالیزور هتروژن و ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن اضافه شد. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط واکنش اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی در دمای 80°C و فشار اتمسفر به مدت های مختلف همزده شد. پیشرفت واکنش بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲۶ نشان داده شده است.

۲-۶-۸- اپوکسایش ترانس استیلبن توسط ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در

حضور کاتالیزور هتروژن PEM

روش کار بدین ترتیب است که ۹۰/۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) از ترانس استیلین، ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور هتروژن PEM با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط فوق اضافه گردید و توسط همزن مغناطیسی در دمای 85°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۴ ساعت همزده شد. سپس مخلوط فوق صاف، مواد اولیه باقیمانده و محصول (محلول زیر صافی) بوسیله ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن (۳ بار و هر بار ۱ میلی لیتر) استخراج گردید. بعد محلول زیر هود گذاشته شد تا حلال تبخیر گردد. از مخلوط واکنش طیف $^1\text{H-NMR}$ گرفته شد که در شکل ۳-۴۸ نشان داده شده است. از داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ حاصل می‌توان بازده واکنش را محاسبه کرد. داده‌های $^1\text{H-NMR}$ در جدول ۲-۶ گردآوری شده است.

جدول ۲-۶: داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ ترانس استیلین و محصول اپوکسایش آن

ترانس استیلین	۶/۹۹ (s, ۲H)
ترانس استیلین و محصول	۳/۷۴(s, ۲H), ۶/۹۹ (s, ۲H)

۲-۶-۹- اپوکسایش سیس-استیلین توسط ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در

حضور کاتالیزور هتروژن PEM

روش کار مانند ترانس-استیلین است به این صورت که ۹۰/۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) از سیس-استیلین، ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور هتروژن PEM با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۱۵

میلی لیتر (۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط فوق اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی در دمای 85°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۴ ساعت همزده شد. سپس مخلوط فوق صاف، مواد اولیه، باقی مانده محصول (محلول زیر صافی) بوسیله ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن شستشو داده شد. محلول زیر صافی به مدت یک شب زیر هود گذاشته شد تا حلال آن کاملاً خارج شد. از مخلوط واکنش طیف $^1\text{H-NMR}$ گرفته شد که در شکل ۳-۴۹ نشان داده شده است. از داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ حاصل می‌توان بازده واکنش را محاسبه کرد. داده‌های $^1\text{H-NMR}$ در جدول ۲-۷ گردآوری شده است.

جدول ۲-۷: داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ سیس استیلین و محصول اپوکسایش آن

سیس استیلین	۶/۴۷ (s , ۲H)
سیس استیلین و محصول	4/5 (s , ۲H), ۶/۴۷ (s , ۲H)

۲-۶-۱۰- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن PEM در اپوکسایش سیکلواکتن

بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن مشابه روش کار عمومی شرح داده شده در بخش (۲-۶-۷) انجام شد و پس از هر بار واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور، محتوای هر واکنش صاف شده و چندین بار با تتراکلرید کربن شستشو داده شده، سپس رسوب حاصله خشک گردید و دوباره برای اپوکسایش سیکلواکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمایش در جدول ۳-۲۷ و شکل ۳-۲۸ نشان داده شده است.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳- بررسی نتایج

از آنجا که به طور معمول از کمپلکس‌های فلز واسطه به عنوان کاتالیزورهای همگن استفاده می‌شود، با اصلاح این ترکیب‌ها به سادگی می‌توان پایداری دمایی، جداسازی آن‌ها از محصولات واکنش و همچنین گزینش پذیری را افزایش داد. پایداری دمایی کاتالیزورهای همگن بسیار کمتر از کاتالیزورهای ناهمگن می‌باشد. برای

استفاده از یک کاتالیزور همگن به جای یک کاتالیزور ناهمگن، باید شرایط ملایمتری از نظر دما و فشار وجود داشته باشد. به جای استفاده از یک کاتالیزور همگن، اگر از کاتالیزور ناهمگن که به اندازه کافی فعال باشد استفاده شود می توان در مقدار انرژی مصرفی و هزینه اولیه (ساختن دستگاه هایی که در دما و فشار بالا کار می کنند بسیار پرهزینه است) صرفه جویی کرد.

کمپلکس های بازشیف با لیگاندهای سالن و سالوفن به عنوان کاتالیزور معرف در واکنش های زیادی از جمله اپوکسایش آلکن ها، اکسایش آمین ها، دکربوکسیلاسیون کربوکسیلیک اسیدها، واکنش های دیلز آلدِر، به عنوان پروب های DNA و مدل هایی برای آنزیم سوپراکسیددیسموتاز بکار گرفته شدند. تهیه آسان، قیمت پایین مواد اولیه و همچنین فعالیت بالای آن ها سبب شده است تا این دسته از کمپلکس ها بسیار مورد توجه قرار گیرند.

از میان روش های ذکر شده برای قرار دادن اجزاء کاتالیزوری بر روی نگه دارنده ها، در این تحقیق روش اتصال کوالانسی لیگاند که قبلا بر روی نگه دارنده قرار داده شده است، استفاده شد.

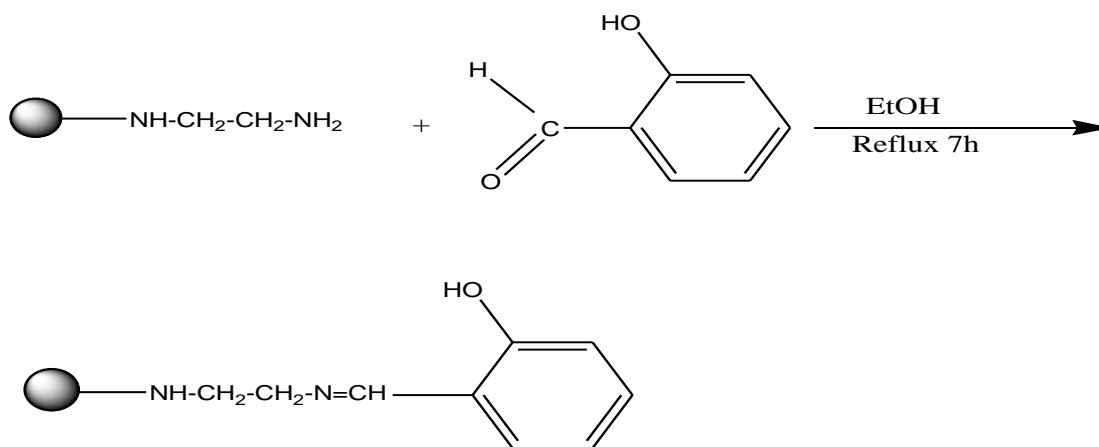
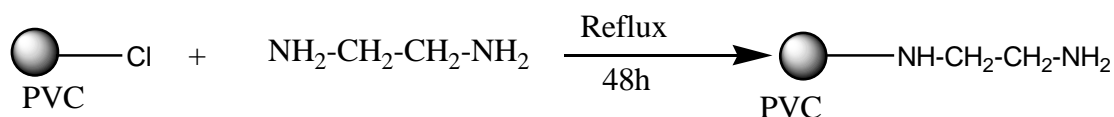
این روش یکی از روش های اولیه بوده که در آن پلیمرهای آلی و یا اکسیدهای معدنی ابتدا عامل دار می شوند و سپس کاتالیزور فلزی از طریق عامل الحاق شده به تکیه گاه به بستر پلیمری یا اکسیدی از طریق الکترواستاتیکی یا کوالانسی متصل می شود. عموما عامل هایی که بر روی تکیه گاه ها قرار می گیرند اتصال دهنده هایی هستند که حاوی یک یا چند اتم دهنده فسفر، نیتروژن، اکسیژن و یا گوگرد بوده و یا اتصال دهنده هایی هستند که دارای چند نوع اتم دهنده می باشند.

سیستم کاتالیزوری بررسی شده در این تحقیق، از پلی وینیل کلراید به عنوان نگه دارنده استفاده شده و بر خلاف نگه دارنده های آلی مانند پلی استایرن نیازی به عامل دار کردن آن نیست که این از مهم ترین مزیت های این نگه دارنده می باشد. تثبیت لیگاندها بر روی این بستر از طریق حمله نوکلئوفیلی اتم های لیگاند بر روی اتم های کلر موجود بر روی پلی وینیل کلراید صورت می گیرد. از مزیت های دیگر این بستر می توان به ارزان

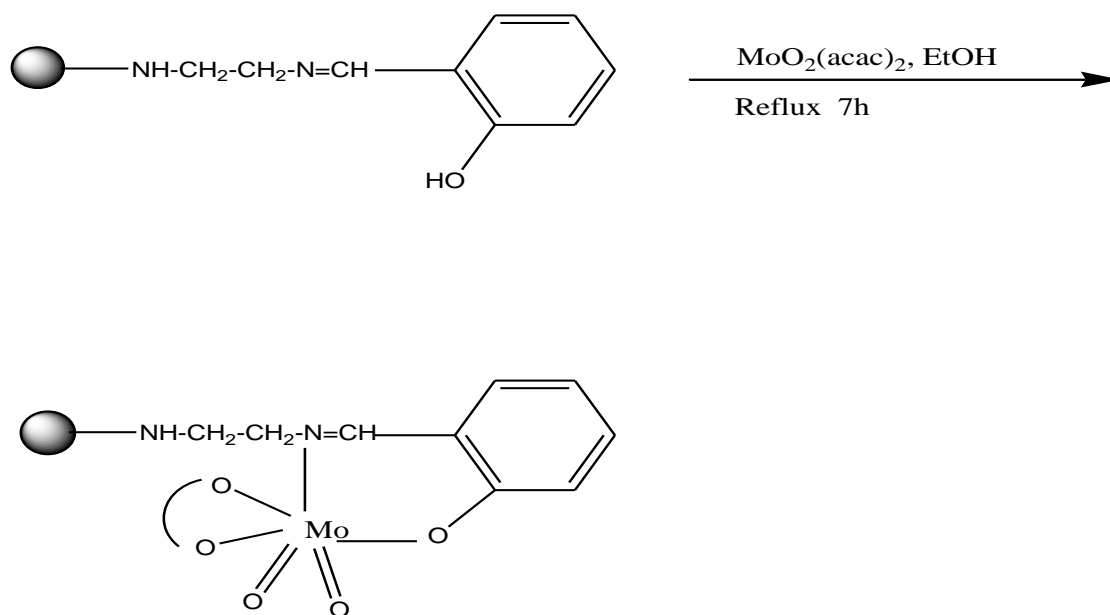
بودن آن و قابل دسترس بودن پلیمر اشاره کرد. بنابراین از طریق یک واکنش ساده ابتدا لیگاند بر روی پلیمر قرار گرفته سپس با اضافه کردن ترکیبات حاوی مولیبدن نظیر $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ و $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ، نگه دارنده فلز دار شده و نهایتاً به عنوان کاتالیزور در اپوکسایش آلکن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند.

۱-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور هتروژن PSM

اتصال لیگاند شیف باز به پلی وینیل کلراید و سپس تشکیل کمپلکس در بخش ۱-۳-۲ و ۲-۳-۲ و ۴-۳-۲ توضیح داده شده است. شکل ۱-۳ و ۲-۳.



شکل ۱-۳ : تثبیت لیگاند باز شیف بر روی پلی وینیل کلراید



شکل ۳-۲: تهیه کاتالیزور هتروژن [MoO₂(acac)] Schiff base-EN-PVC قرار گرفته روی پلی وینیل کلرید

پلی وینیل کلراید به عنوان تکیه گاه مناسب عمل کرده و از طریق تشکیل پیوند کووالانسی به لیگاند متصل می گردد.

شواهد تشکیل کمپلکس هتروژن PSM

به منظور تایید اتصال اتیلن دی آمین بر روی پلیمر و پایداری آن از تکنیک‌های طیف IR، آنالیز عنصری، SEM و آنالیز حرارتی استفاده گردید.

طیف IR پلی وینیل کلراید، لیگاند تثبیت شده بر روی بستر پلی وینیل کلراید و کمپلکس هتروژن در نواحی ۴۰۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ بررسی می شود. طیف‌های IR نگه‌دارنده PVC و اتیلن دی‌آمین متصل به آن و تشکیل کمپلکس آن در نواحی ۴۰۰۰-۴۰۰ cm⁻¹ مورد بررسی قرار گرفت. طیف IR پلی وینیل کلرید در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. نوار در ناحیه بین ۷۰۰ cm⁻¹ مربوط به فرکانس کششی C-Cl است [84]. از مقایسه

طیف‌های IR پلی وینیل کلرید و لیگاند اتیلن دی‌آمین متصل به آن، شکل ۳-۳۰ و ۳-۳۳، نوار جدیدی در 3312 cm^{-1} مشاهده شده که مربوط به فرکانس کششی N-H اتیلن دی‌آمین است که دلیلی بر اتصال اتیلن دی‌آمین بر روی نگه‌دارنده می‌باشد. در ضمن نوار 1590 cm^{-1} مربوط به فرکانس خمشی N-H می‌باشد [85]. علاوه بر این نوار جذبی ضعیفی مشاهده شده در 1000 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-N آمین است [85]. در طیف IR لیگاند بازشیف تثبیت شده بر روی پلی وینیل کلراید در شکل ۳-۳۴، نوار در ناحیه

1635 cm^{-1} مربوط به پیوند C=C آروماتیکی است که نوار ضعیف C=N ایمینی را در همین ناحیه می‌پوشاند. ارتعاشات ناحیه 1460 cm^{-1} و 1575 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی پیوند دوگانه C=C حلقه بنزنی نسبت داد. نوار مربوط به پیوند N-H در لیگاند در ناحیه 3350 cm^{-1} باید ظاهر شود که به دلیل بارگیری ضعیف نیتروژن خیلی واضح نیست. نوار مربوط به گروه OH متصل به لیگاند نشسته بر روی بستر باید در نواحی 3200 cm^{-1} الی 3500 cm^{-1} ظاهر شود که مربوط به گروه OH درگیر پیوند هیدروژنی می‌باشد اما ظاهر شدن این نوار در طیف IR نیاز به درصد عبور بالای ۹۰ دارد بنابراین در این جا دیده نشده است. **نوار مربوط به C-O فنولی در ناحیه 1220 cm^{-1} مشاهده می‌شود که تایید کننده حضور حلقه سالیسیل آلدهید می‌باشد [85].**

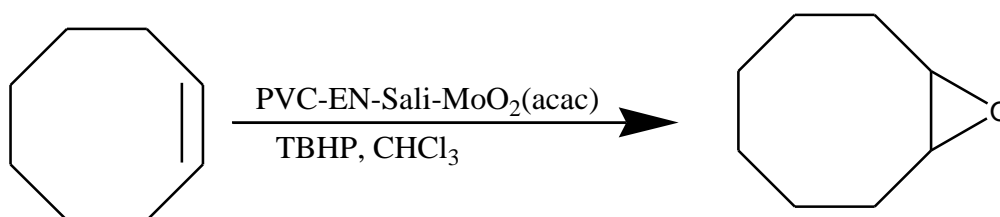
با اضافه کردن $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ به نگه‌دارنده در حلال اتانول نگه‌دارنده فلزدار می‌شود که با بررسی طیف IR آن در شکل ۳-۳۶، قرار گرفتن دی‌اکسو مولیبدن آن تأیید می‌گردد. یکی از مهمترین نوارهای مربوط به آرایش سیس دی‌اکسو مولیبدن بر روی بستر نوار در نواحی 900 cm^{-1} الی 945 cm^{-1} می‌باشد که این نوارها در سیستم‌های کاتالیزوری قبلی نیز گزارش شده است [61, 75]. نوار 900 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن پیوند مولیبدن-اکسو و نوار 940 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن پیوند مولیبدن-اکسو می‌باشد. ظاهر شدن این نوارها بر روی پلیمر تاییدی بر اتصال کمپلکس به پلیمر است. با قرار گرفتن فلز بر روی بستر و تشکیل کاتالیزور، نوار مربوط به پیوند ایمینی C=N تقریباً به اندازه 35 cm^{-1} به سوی فرکانس پایین تر انتقال می‌یابد که نشان دهنده اتصال C=N ایمینی از ناحیه نیتروژن به یون فلزی مولیبدن است.

تصاویر SEM پلی وینیل کلرید (PVC)، لیگاند بازشیف متصل به پلیمر PVC-EN-Sali و کمپلکس کاتالیزوری PVC-EN-Sali-[MoO₂(acac)] به ترتیب در شکل‌های ۳-۳۲، ۳-۳۵ و ۳-۳۸ نشان می‌دهد که مورفولوژی سطح در همه مشابه است. یکی از مشخصه‌های مهم تصاویر SEM، اندازه بسیار کوچک ذرات بر روی PVC می‌باشد.

به منظور بررسی پایداری حرارتی کاتالیزور هتروژن PVC-EN-Sali-[MoO₂(acac)] و مقایسه آن با نگهدارنده PVC طیف آنالیز حرارتی آنها ثبت شد که به ترتیب در شکل‌های ۳-۳۱ و ۳-۳۷ نشان داده شده است نمونه PVC تا ۲۷۰ °C پایدار، در حالیکه کاتالیست تا ۱۵۰ °C پایدار است و سپس تا ۱۷۵ °C افت وزنی معادل ۱۲ درصد مشاهده می‌شود که با نوارگرماگیر در نمودار DTA در ۱۷۵ °C همراه است و احتمالاً به دلیل تفکیک گروه های HCl از کمپلکس می‌باشد. پدیده‌ی گرمایی بعدی که افت وزنی معادل ۳۵ درصد در نمودار TG دارد و با نوار گرماگیر مجزا در حدود ۳۰۰ °C در نمودار همراه است احتمالاً به تجزیه پیوند کوالانسی اتصال لیگاند به پلی وینیل کلراید و سپس تجزیه پلیمر مربوط می‌باشد. میزان افت وزنی کل تا دمای ۶۰۰ °C، ۷۸٪ می‌باشد. این نمودار نشان می‌دهد که کاتالیست تا دمای ۱۵۰ °C پایدار است.

براساس آنالیز عنصری، مقدار نیتروژن لیگاند تثبیت شده برابر (۳/۲ mmol/g) بدست آمد. همچنین میزان باز شیف مولیبدن پیوند شده روی پلیمر براساس مقدارمولیبدن توسط تکنیک ICP تعیین شد که میزان آن (۰/۴ mmol/g) بود. بدین ترتیب این شواهد نشان می‌دهد که کمپلکس مولیبدن بر روی بستر قرار گرفته است اما از روی نسبت میزان میلی مولهای نیتروژن تثبیت شده بر روی بستر در مقابل میلی مولهای فلز می‌توان گفت که هنوز تعدادی از اتم‌های نیتروژن لیگاند درگیر پیوند با فلز نشده اند که این مطلب به وضوح در طیف IR شیف باز مولیبدن پیوند شده روی پلیمر مشخص است. (پیوند ایمینی C=N شکل ۳-۳۴).

به منظور بررسی و مطالعه واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها توسط کاتالیزور هتروژن تثبیت شده روی پلی وینیل کلراید [PVC-EN-Schiff base-[MoO₂(acac)] سیکلو اکتن به عنوان آلکن مبنا انتخاب شد که شمای آن در ذیل آورده شده است. عوامل مختلف مانند حلال، اکسنده و مقادیر آن‌ها روی آن بهینه شد و برای سایر آلکن‌ها استفاده شد.



۳-۱-۱- اثر حلال:

واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزور [PVC-EN-Schiff base-[MoO₂(acac)] در حضور حلال-های مختلف طبق روش ارائه شده در قسمت ۲-۴-۱ بررسی شد. نتایج جدول ۳-۱ و شکل ۳-۳ نشان دهنده این است که واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزور هتروژن و اکسنده *t*-BuOOH با حلال‌های قطبی متانول، استونیتریل، و استون پیشرفتی ندارد در صورتیکه در حلال‌های کلر دار تتراکلرید کربن، کلروفرم و دی کلرو اتان با بازده مناسبی پیش می‌روند. مناسبترین حلال در این واکنش کلروفرم است که با بالاترین بازده اپوکسایش را بدست می‌دهد، زیرا حلال‌هایی با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه الکل‌ها و آب به شدت از پیشرفت واکنش به دلیل رقابت برای کوئوردیناسیون به فلز مرکزی کاتالیزور جلوگیری می‌کنند. در نتیجه خود بازدارندگی توسط الکل تولید شده نیز مشاهده می‌شود و ترتیب $V > Ti > Mo > W$ برای آن مشاهده شده است [76]. مناسب ترین حلال‌ها، حلال‌های هیدروکربنی هستند هر چند که هیدروکربن‌های کلره سرعت‌های

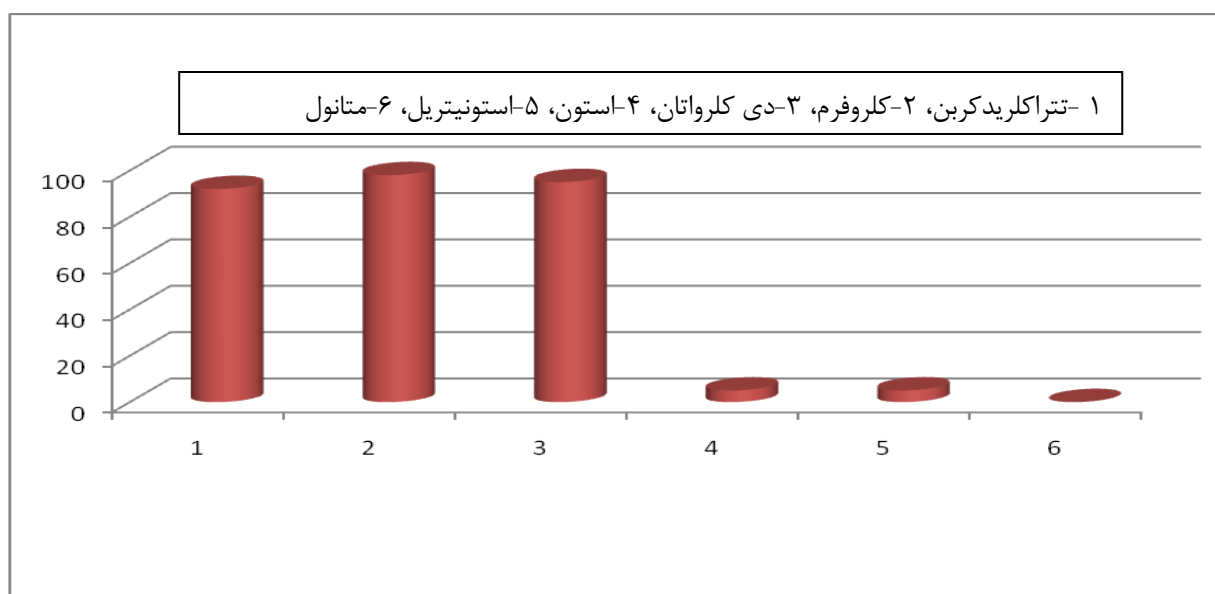
بالایی را نشان می دهند که بر اساس مقالاتی که در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه عمل کردند نیز این نتایج تکرار شده است و تأیید کننده نتایج به دست آمده است [۶۱,۷۷].

جدول ۳-۱: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور اکسنده TBHP بوسیله

کاتالیزور هتروژن $[MoO_2(acac)]$ -PVC-EN-Schiff base در شرایط رفلاکس

ردیف	حلال	درصد اپوکسید بعد از ۶ ساعت ^a
۱	تتراکلرید کربن	۹۲
۲	کلروفرم	۹۸
۳	دی کلرواتان	۹۵
۴	استون	۵
۵	استونیتریل	۵
۶	متانول	۰

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلو اکتن است.



شکل ۳-۳: بررسی اثر نوع حلال در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ mmol ، کاتالیزور: ۳۰ میلی گرم، TBHP: ۳/۷۴ میلی مول، حلال: ۳ml، زمان: ۶ ساعت

۳-۱-۲- اثر اکسنده:

واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور [PVC-EN-Schiff base-MoO₂(acac)] با اکسندهای مختلف طبق روش شرح داده شده در قسمت ۲-۴-۲ بررسی شد. این نتایج نشان می دهد که بدون حضور اکسنده واکنش هیچ پیشرفتی ندارد. نتایج در جدول ۲-۳ و شکل ۳-۴ آورده شده است. در حضور اکسندهای آب اکسیژنه و اوره بازده بین ۶۰ تا ۸۰ درصد حاصل شد که این خود نشان دهنده یک مزیت این سیستم کاتالیزوری میباشد که در آن میتوان از H₂O₂ به عنوان اکسنده استفاده کرد که در نهایت به آب و اکسیژن تجزیه شده و برای محیط زیست بی ضرر میباشد. سدیم پریدات راندمان خوبی نشان نداد که یک دلیل آن نیز این است که در استفاده از سدیم پریدات، از آب و استونیتریل که یک حلال قطبی است استفاده می شود که قطبی شدن محیط جلوی پیشرفت واکنش را می گیرد [۷۶]. اما طبق جدول بیشترین بازده مربوط به TBHP است. در سیستمهای کاتالیزوری مشابه نیز، این اکسنده به عنوان اکسنده برتر انتخاب گردیده است. بر اساس مقالاتی که در این زمینه در سیستمهای کاتالیزوری مشابه عمل نموده اند نیز این نتایج تکرار شده است و تأیید کننده نتایج به دست آمده است [61,74]. بنابراین *t*-BuOOH به عنوان اکسنده برای انجام واکنش اپوکسایش آلکنها انتخاب شد.

جدول ۲-۳: بررسی اثر اکسنده های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن

PVC-EN-Schiff base-[MoO₂(acac)]

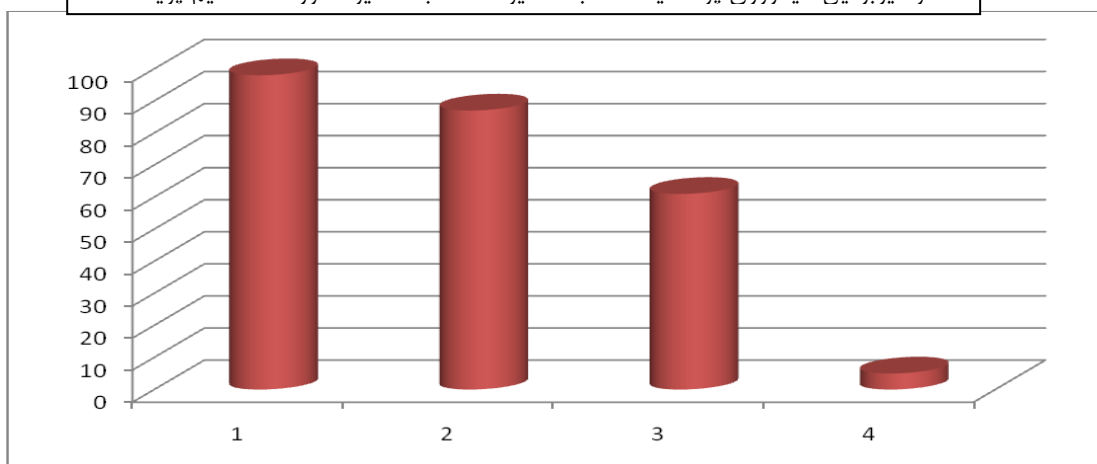
حلال	اکسنده	درصد اپوکسید بعد از ۵ ساعت ^a
کلروفرم	<i>t</i> -BuOOH	۹۸
استونیتریل	H ₂ O ₂	۸۰

کلروفرم	H ₂ O ₂	۵
استونیتریل	اوره-H ₂ O ₂	۶۱
کلروفرم	اوره-H ₂ O ₂	۵
استونیتریل/آب	NaIO ₄	۵
کلروفرم	^b NaIO ₄	۳

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلو اکتن است.

(b) تترا بوتیل آمونیوم برومید (۰/۵ میلی مول) استفاده شد.

1- ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۲- آب اکسیژنه، ۳- آب اکسیژنه-اوره، ۴- سدیم پریدات.



شکل ۳-۴: نتایج بررسی اکسندهای مختلف در اپوکسایش سیکلو اکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵mmol ، کاتالیزور: ۳۰ میلی گرم، حلال: ۳ml ، زمان: ۵ ساعت، اکسنده: ۱ میلی مول

۳-۱-۳- اثر مقدار کاتالیزور:

واکنش طبق روش ارائه شده در قسمت ۲-۴-۳ بدون کاتالیزور و با مقادیر متفاوت از آن انجام شد. نتایج

حاصل شده در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۵ آورده شده است. نتایج نشان می دهد که بدون کاتالیزور واکنش هیچ

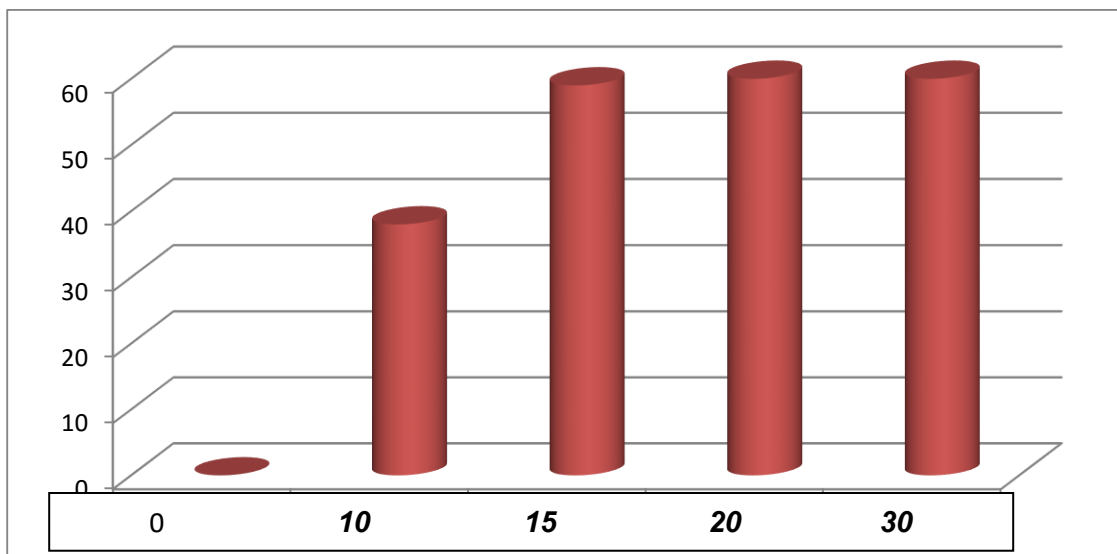
پیشرفتی ندارد و با افزایش میزان کاتالیزور بازدهی اپوکسایش افزایش می یابد. زیرا نقش یون فلزی در اینجا فعال کردن ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید جهت انتقال اتم اکسیژن به الکن میباشد و اپوکسیداسیون بدون حضور یون فلزی اتفاق نمی افتد زیرا که اکسنده به تنهایی به قدر کافی الکتروفیل نیست تا بتواند به پیوند دو گانه اولفین حمله کند [78]. با توجه به نتایج بدست آمده، مقدار ۱۵ میلی گرم (۰/۰۰۶ میلی مول) از کاتالیزور هتروژن PSM به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد که این مقدار نسبت به سایر کارهای مشابه کمتر می باشد و از مزایای این سیستم است [۷۹,۸۰].

جدول ۳-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلو اکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن

PVC-EN-Schiff base-[MoO₂(acac)]

ردیف	مقدار کاتالیزور (mg)	درصد اپوکسید بعد از ۴ ساعت ^a
۱	۰	۰
۲	۱۰	۳۸
۳	۱۵	۵۹
۴	۲۰	۶۰
۵	۳۰	۶۰

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلو اکتن است.



شکل ۳-۵: بررسی اثر مقدار کاتالیزور در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: 0.5 mmol ، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید: ۳ میلی‌مول، حلال: ۳ ml، زمان: ۵ ساعت

۳-۱-۴- اثر مقدار اکسنده:

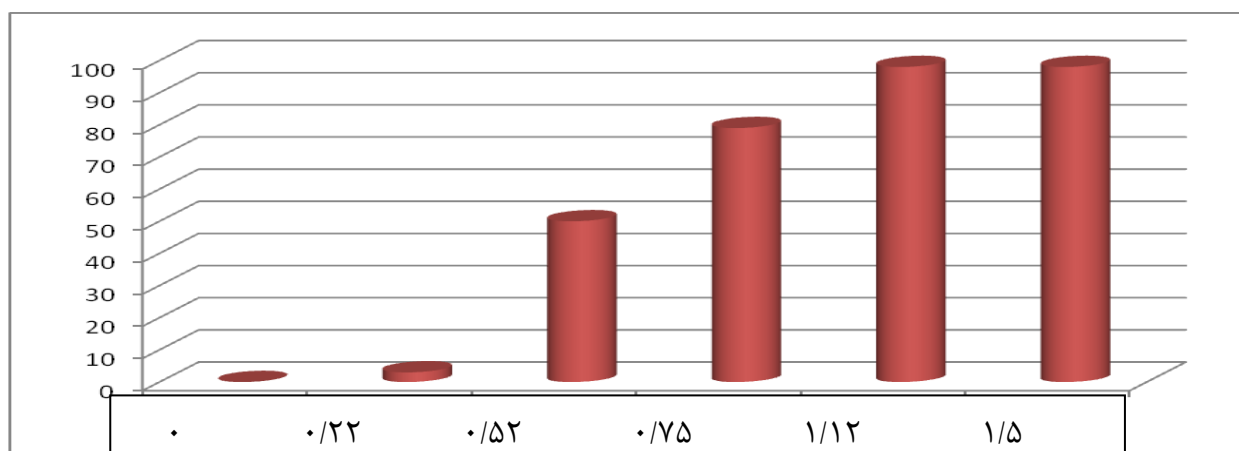
پس از انتخاب *t*-BuOOH به عنوان اکسنده برتر، مقدار آن بهینه شد. واکنش‌ها طبق روش شرح داده شده در قسمت ۲-۴-۴ انجام شد. بدون اکسنده بازدهی صفر به دست آمد و با افزایش اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید فعالیت کاتالیزوری افزایش یافت تا اینکه با $1/12$ میلی مول از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید بالاترین بازدهی به دست آمد. نتایج در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۶ آورده شده است. در مطالعات انجام شده در مرجع [74] برای اپوکسایش اولفین‌ها به وسیله کمپلکس‌های مولیبدن (VI) و اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید نسبت مولی اکسنده به سیکلواکتن ۳:۱ می باشد اما در اینجا نسبت مولی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به سیکلواکتن ۱:۲ است که نشان دهنده استفاده مقادیر کمتری از اکسنده است.

جدول ۳-۴: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن

PVC-EN-Schiff base-[MoO₂(acac)]

ردیف	مقدار اکسنده (mmol)	درصد اپوکسید بعد از ۵ ساعت ^a
۱	۰	۰
۲	۰/۲۲	۳
۳	۰/۵۲	۵۰
۴	۰/۷۵	۷۹
۵	۱/۱۲	۹۸
۶	۱/۵	۹۸

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلو اکتن است.



شکل ۳-۶: بررسی اثر مقدار اکسنده در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن ۰/۵ mmol ، کاتالیزور: ۱۵ میلی گرم، حلال: ۳ ml،

زمان: ۵ ساعت

۳-۱-۲- اثر زمان:

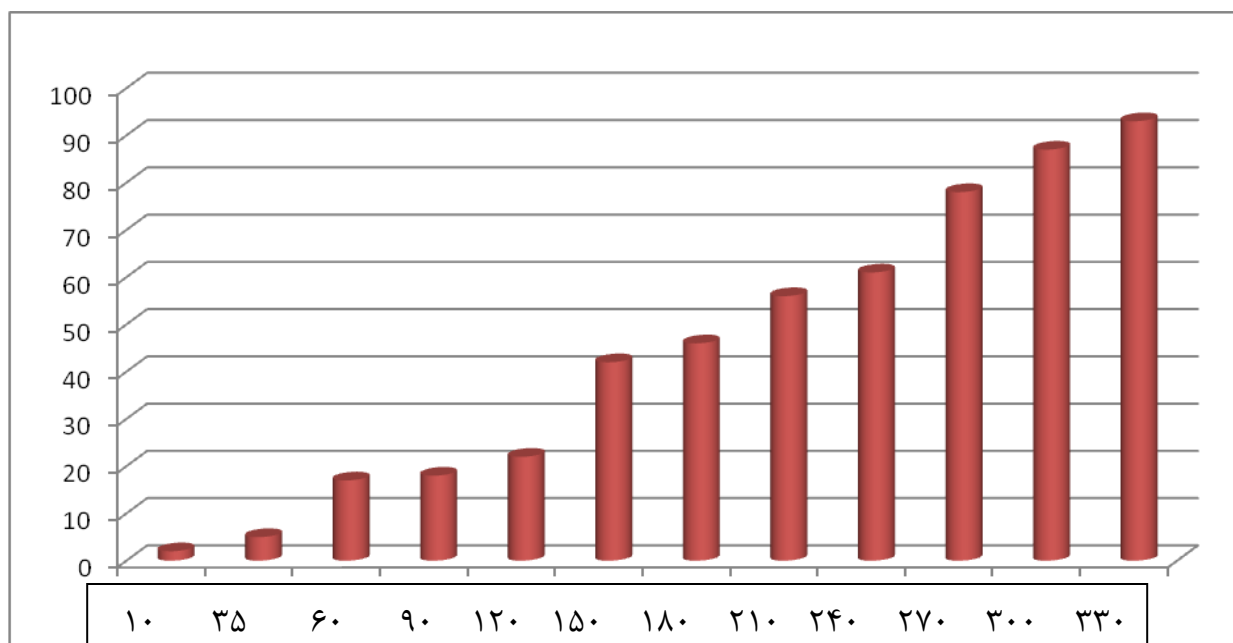
زمان‌های متفاوت در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزور PSM و حلال کلروفرم بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۵ آورده شده است. این نتایج نشان دهنده زمان ۵/۵ ساعت می باشد که این زمان نسبت به کارهای مشابه کمتر است [۶۱،۸۰].

جدول ۳-۵: بررسی اثر زمان در اپوکسایش سیکلو اکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن PVC-EN-Schiff base-[MoO₂(acac)]

ردیف	زمان (دقیقه)	بازده %
1	۱۰	۲
۲	۳۵	۵
۳	۶۰	۱۷
۴	۹۰	۱۸
۵	۱۲۰	۲۲
۶	۱۵۰	۴۲
۷	۱۸۰	۴۶
۸	۲۱۰	۵۶
۹	۲۴۰	۶۱

۱۰	۲۷۰	۷۸
۱۱	۳۰۰	۸۷
۱۲	۳۳۰	۹۳

a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است.



شکل ۳-۷: بررسی اثر زمان در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵mmol، کاتالیزور: ۱۵ میلی گرم، ترشیو بوتیل هیدروژن

پراکسید: ۱/۱ mmol، حلال: ۳ml

۳-۱-۶- اثر دما

واکنش طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۷ انجام شد. پس از بهینه کردن موارد ذکر شده، اپوکسایش

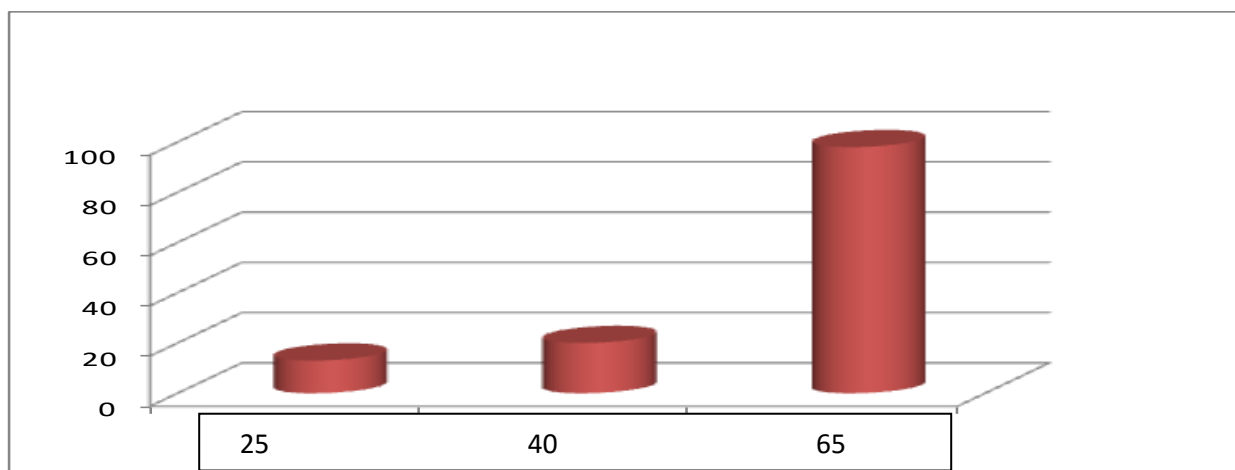
سیکلو اکتن توسط کاتالیزور هتروژن PSM در سه دمای محیط و ۱۵ درجه بالاتر از دمای محیط و ۶۵°C

بررسی شد. این نتیجه بدست آمد که هر چه دما بالاتر باشد، کمک به پیشرفت واکنش می کند و بازده محصول اپوکسید افزایش می یابد. براساس مقالاتی که در این زمینه در سیستم های کاتالیزوری مشابه عمل نموده اند نیز این نتایج تکرار شده است و تأیید کننده نتایج بدست آمده است [80].

جدول ۳-۶: بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن PSM

ردیف	دما (°C)	درصد اپوکسید بعد از ۵ ساعت ^a
۱	۲۵	۱۳
۲	۴۰	۲۰
۳	۶۵	۹۸

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است.



شکل ۳-۸: بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: 0.5 mmol ، کاتالیزور: 15

میلی گرم، TBHP: 1 mmol ، حلال: 3 ml ، زمان: 5 ساعت

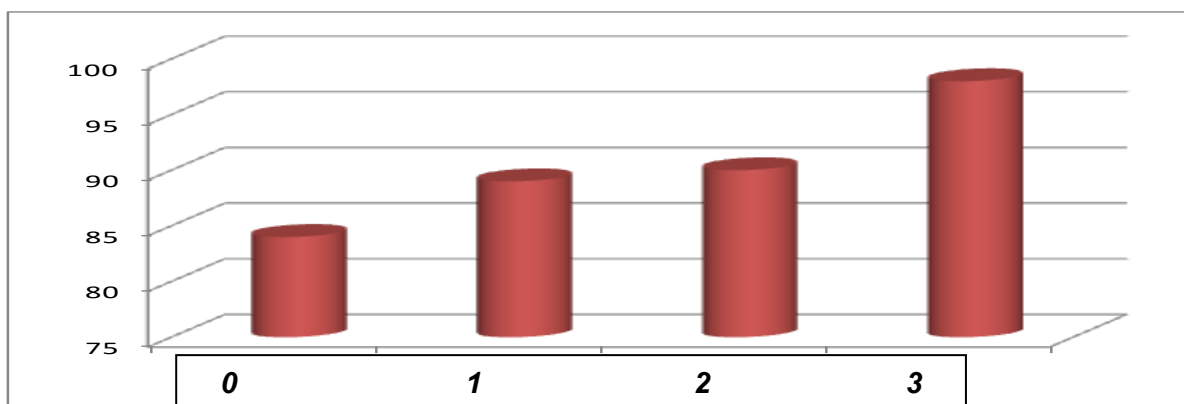
۳-۱-۷- اثر مقدار حلال

واکنش طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۶ انجام شد. مقادیر مختلف حلال کلروفرم در اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده TBHP بررسی شد. نتایج بدست آمده تأیید می کند که مقدار حلال تاثیر چندانی در پیشرفت واکنش ندارد و این یکی از مزایای این سیستم است حتی بدون وجود حلال نیز واکنش انجام می شود و محصول اپوکسید با بازده بالا تولید می شود که این یکی از مزیت های این سیستم به شمار می رود.

جدول ۳-۷: بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن PSM

ردیف	مقدار حلال (ml)	درصد اپوکسید بعد از ۵ ساعت ^a
۱	۰	۸۴
۲	۱	۸۹
۳	۲	۹۰
۴	۳	۹۸

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است.



شکل ۳-۹: بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: ۵mmol/۰، کاتالیزور:

۱۵ میلی گرم، TBHP: ۱/۱ mmol، حلال: ۳ml، زمان: ۵ ساعت

۳-۱-۸- اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حضور

کاتالیزور هتروژن [PVC-EN-Schiff base-[MoO₂(acac)]



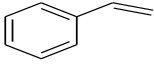
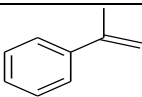

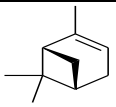
در این سیستم از اکسنده TBHP و کاتالیزور هتروژن طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۸ استفاده شد و نتایج حاصل در جدول ۳-۸ آورده شده است. کلیه واکنش‌ها با ۰/۵ میلی مول آلکن، ۰/۰۰۶ میلی مول کاتالیزور هتروژن و ۱/۱ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید انجام شد. در این سیستم، سیکلواکتن ۹۸ درصد محصول اپوکسید، استایرن ۵۵ درصد محصول اپوکسید و ۱۰ درصد بنزالدهید پس از ۵ ساعت به عنوان محصول فرعی و α -متیل استایرن ۹۸ درصد اپوکسید بعد از ۱۶ ساعت به عنوان اپوکسید تولید می کند و α -پینن هم پس از ۱۲ ساعت ۹۶ درصد به محصول اپوکسید تبدیل می شود. هم چنین سیکلوهگزن ۹۲ درصد اپوکسید پس از ۵ ساعت تولید می کند. در مقایسه با سیستم‌هایی که در این گروه در زمینه‌ی اپوکسایش آلکن‌ها با سیستم‌های پورفیرینی توسط تنگستانی نژاد و همکارانش انجام شده، این کاتالیست بویژه در مورد سیکلوهگزن و α -متیل استایرن انتخابگری خوبی را نشان می دهند [86].

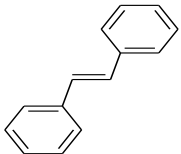
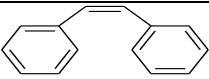
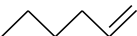
برای محاسبه بازدهی اپوکسید در ترانس استیلین از طیف $^1\text{HNMR}$ استفاده شد، زیرا ترانس استیلین نقطه جوش بالایی (۳۰۶) دارد و از ستون کروماتوگراف گازی عبور نمی کند. در طیف $^1\text{HNMR}$ ترانس استیلین نوار ناحیه ۷ppm مربوط به هیدروژن‌های پیوند دوگانه (هیدروژن‌های وینیلی) و نوارهای بین ۷-۸ppm مربوط به هیدروژن‌های حلقه است [۸۶]. شکل ۳a-۴۳. در طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده بوسیله PSM، علاوه بر نوارهای مربوط به ترانس استیلین نوار جدیدی در ناحیه ۴ ppm ظاهر می گردد که متعلق به ترانس استیلین اپوکسید می باشد. از مقایسه مساحت سطح زیر نوار هیدروژن‌های وینیلی ترانس استیلین در ناحیه ۷ppm و هیدروژن‌های مربوط به ترانس استیلین اپوکسید در ناحیه ۴ppm درصد بازدهی اپوکسید محاسبه گردید [۸۶]. شکل ۳-۴۴. ترانس استیلین با بازدهی ۱۰۰ درصد تنها محصول ترانس استیلین اپوکسید را تولید می کند که این نشان دهنده انتخابگری و فضاویژگی بالای این سیستم است.

برای محاسبه بازدهی اپوکسید در سیس استیلین نیز مشابه ترانس استیلین عمل می شود. در طیف $^1\text{HNMR}$ سیس استیلین نوار در ناحیه ۷ppm مربوط به هیدروژن‌های پیوند دوگانه (هیدروژن‌های وینیلی) و نوارهای بین ۷-۸ppm مربوط به هیدروژن‌های حلقه است) شکل ۳-۴۵. در طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده بوسیله PSM، علاوه بر نوارهای مربوط به سیس استیلین در ناحیه ۶/۶۵ ppm نوار جدیدی در ناحیه ۴/۵ ppm ظاهر می گردد که متعلق به سیس استیلین اپوکسید می باشد. از مقایسه مساحت سطح زیر نوار هیدروژن‌های وینیلی سیس استیلین در ناحیه ۶/۶۵ ppm و هیدروژن‌های مربوط به سیس استیلین اپوکسید در ناحیه ۴/۵ ppm، درصد بازدهی اپوکسید محاسبه گردید [۸۶]. شکل ۳-۴۵. ترانس استیلین با بازدهی ۱۰۰ درصد تنها محصول سیس استیلین اپوکسید را تولید می کند که این نشان دهنده انتخابگری و فضاویژگی بالای این سیستم است.

در پایان واکنش ۱-هگزن پس از گذشت مدت زمان طولانی، بازده بالا نشان داد و ۱-اکتن ۹۲ درصد به اپوکسید تبدیل شد. بنابراین در این سیستم کاتالیزوری مانند سایر سیستم‌های کاتالیزوری مشابه، آلکن‌های حلقوی و غیر قطبی فعالیت مناسبتری نسبت به آلکن‌های خطی از خود نشان می‌دهند [۷۴،۷۷].

جدول ۳-۸: نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله TBHP و کاتالیزور هتروژن PSM

ردیف	آلکن	درصد تبدیل ^a	درصد اپوکسید ^a	زمان (ساعت)
۱		۹۸	۹۸	۵
۲		۹۲	۹۲	۵
۳		۶۵	۵۵ ^b	۵
۴		۹۸	۹۸	۱۶
۵		۹۲	۹۲	۱۶
۶		۹۶	۹۶	۱۲

۷		۱۰۰	۱۰۰ ^c	۸
۸		۵۰	49 ^c	۸
۹		۲۵	۲۵	۸

شرایط واکنش: کاتالیزور: ۱۵ میلی گرم، آلکن: ۰/۵ میلی مول، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید: ۱/۱ میلی مول، حلال: ۳ میلی لیتر

(a) بازده‌ها بر اساس آلکن اولیه است.

(b) ۱۰ درصد محصول جانبی بنزآلدهید تولید شد.

(c) نتایج به دست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن

۳-۱-۹- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن PSM در اپوکسایش سیکلواکتن توسط

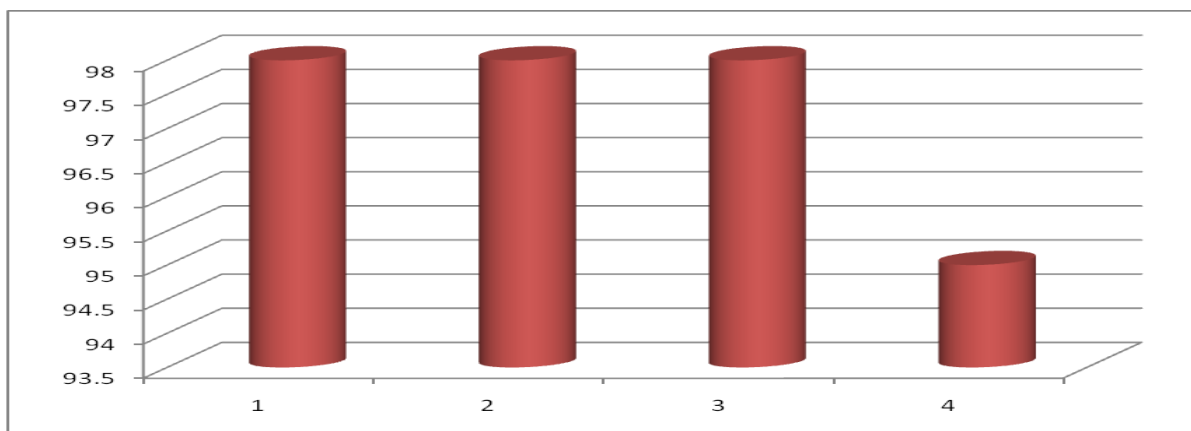
ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید

روش کار انجام شده برای بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن در بخش ۲-۴-۱۲ شرح داده شده است. نتایج حاصل در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۱۰ آورده شده است. با بررسی نتایج ثبت شده در جدول ۳-۹ مشخص می شود که این کاتالیزور حتی پس از ۴ بار استفاده متوالی، هنوز خاصیت کاتالیزوری خود را حفظ می کند که این نشان دهنده این است که اتصال کمپلکس مولیبدن به پلیمر فوق العاده قوی و محکم است و پایداری کاتالیزور بسیار بالاست.

جدول ۳-۹: بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن در اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	زمان (ساعت)	راندمان
۱	۵	۹۸

۲	۵	۹۸
۳	۵	۹۸
۴	۵	۹۵

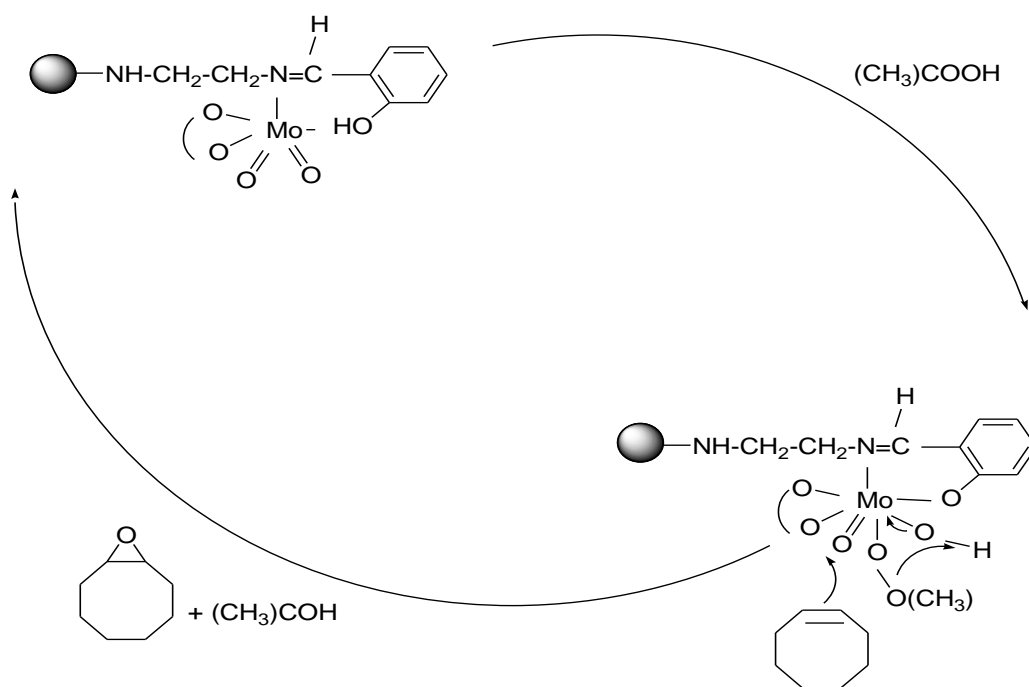


شکل ۳-۱۰: بررسی اثر بازیابی در کاتالیزور هتروژن: شرایط:سیکلوآکتن: ۰/۵mmol ، کاتالیزور: ۱۵ میلی گرم، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید: ۱/۱ میلی مول، حلال: ۳ml، زمان: ۵ ساعت

۳-۱-۱۰- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به

آلکن:

چرخه کاتالیزوری پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن ها توسط کمپلکس های مولیبدن و ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال کلروفرم به صورت زیر می باشد. که با توجه به نتایج مشابه به دست آمده این مکانیسم برای انتقال اکسیژن به آلکن توسط کمپلکس هتروژن سنتز شده پیشنهاد می گردد. توضیحات مرحله به مرحله این مکانیسم در بخش ۱-۶ آمده است [75].



شکل ۳-۱۱: مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از TBHP به آلکن

جدول ۳-۱۰: شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن [MoO₂(acac)]-PVC-EN-Schiff

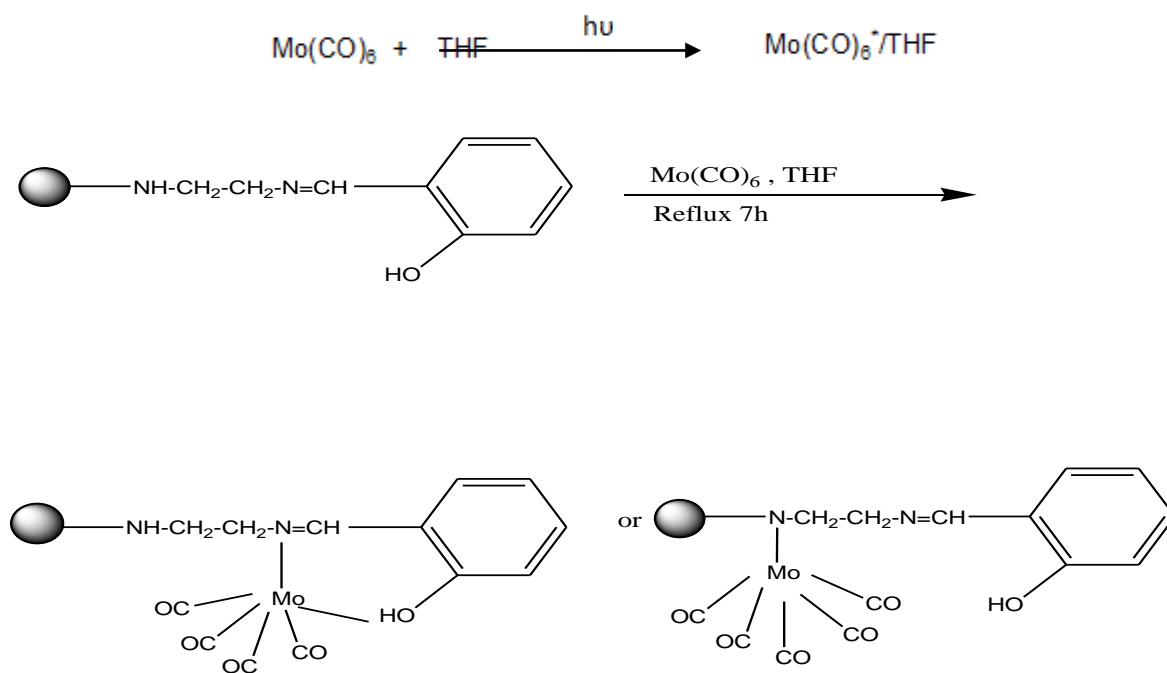
حلال	کلروفرم
اکسنده	t-BuOOH
مقدار کاتالیزور	۰/۰۰۶mmol
مقدار اکسنده	۱/۱mmol
زمان	۵ساعت

در بخش ۳-۳-۹ دلایل انتخاب این سیستم کاتالیزوری و شرایط بهینه آن آورده شده است.

۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور هتروژن PVC-en-Sali-



کربونیل‌های فلزی مولیبدن در واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها به عنوان پیش ساز عمل کرده و ابتدا به اجزاء متال اکسوی مولیبدن (VI) تبدیل شده و سپس این جزء فعال، واکنش اپوکسایش آلکن‌ها را کاتالیز می‌کند. بر این اساس این تحقیق به تهیه بستر پلی وینیل کلرید حاوی کربونیل فلزی مولیبدن اختصاص یافت. هگزاکربونیل فلزی مولیبدن تحت اثر گرما و یا نور بخوبی در واکنش‌های جانشینی لیگاند شرکت می‌کند. بر این اساس روش زیر برای قرار دادن کربونیل مولیبدن بر روی PVC طراحی شد که طی آن ابتدا اتصال دهنده-ی شیف باز بر روی PVC قرار داده می‌شود و سپس هگزاکربونیل مولیبدن طی واکنش جانشینی لیگاند به کمک نور به PVC متصل می‌گردد. اتصال لیگاند بازشیف به پلیمر و سپس تشکیل کمپلکس در بخش ۲-۳-۱ و ۲-۳-۲ و ۲-۳-۵ و شمای کلی نحوه ی اتصال این کربونیل فلزی به بستر پلیمر در شکل ۳-۱۲ نمایش داده شده است.



شواهد تشکیل کمپلکس هتروژن $[Mo(CO)_4]$ -Sali-EN-PVC

روند تثبیت لیگاند بر روی پلی وینیل کلرید و نواحی باند های مربوط به آن مطابق با همان شرحی است که در بخش ۳-۱ توضیح داده شده است. طیف های مادون قرمز کربونیل فلزی می توانند در تعیین شکل هندسی (تقارن مولکولی) و محل نوار آن ها می تواند نقش یک لیگاند را مشخص کند. به عنوان مثال کمپلکس های منو کربونیل یک شیوه ارتعاشی منحصر بفرد ممکن برای $C=O$ دارند و لذا یک نوار تنها در طیف IR آنها مشاهده می گردد. هگزا کربونیل مولیبدن تنها یک نوار در ناحیه $cm^{-1} 2008$ مربوط به شیوه کششی متقارن پیوند $C=O$ از خود نشان می دهد [85]. بررسی چندین نکته دیگر در ارتباط با تعداد نوارهای IR ارزش توجه را دارد. اولاً با اینکه می توان تعداد نوارهای فعال IR را با روش های تئوری گروه پیش بینی کرد (در صورتی که تمامی لیگاندها غیر از CO یکسان باشند)، ولی در بعضی مواقع نوارهای کمتری دیده می شود. در پاره ای موارد ممکن است نوارها به قدری هم پوشانی داشته باشند که غیر قابل رویت باشند. در پاره ای موارد ممکن است ایزومرهای مختلف در همان نمونه اولیه بوده و طبقه بندی جذب را مشکل کرده و تشخیص اینکه کدام جذب IR به چه ترکیبی متعلق است را مشکل نماید. با اضافه شدن هگزا کربونیل مولیبدن به بستر پلیمری حاوی لیگاند شیف باز، نوارهای مربوط به لیگاند کربونیل در ناحیه ارتعاشات کششی کربونیل در بستر پلیمری فلزدار شده به خوبی ظاهر می گردد که دلیل بر اتصال موفقیت آمیز کربونیل فلزی مولیبدن به بستر پلیمری است.

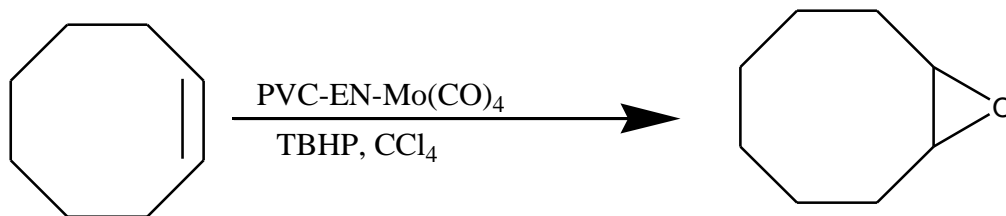
همچنین شکل ۳-۳۹ طیف IR مولیبدن کربونیل قرار داده شده بر روی PVC توسط اتصال دهنده ی شیف باز را نشان می دهد. در این طیف که مربوط به بستر پلیمری مورد تحقیق می باشد، نوارهای مربوط به لیگاند کربونیل در نواحی $cm^{-1} 1978, 1918, 1885$ و 1815 ظاهر می گردد. اثبات چنین نوارهایی در سیستم

کاتالیزوری کمپلکس تترا کربونیل پیریدیل ایمین تثبیت شده بر روی MCM-41 گزارش شده است [81]. دو مکانیسم احتمالی برای اتصال هگزا کربونیل به لیگاند پیشنهاد می شود [82]. به این صورت که یا از دو سر N و O می تواند متصل شود یا تنها به سر N متصل شود که منجر به دو نوع تقارن و در نتیجه بروز تعداد نوارهای مختلفی در طیف می شود، همانطور که در شکل ۳-۱۲ آمده است.

میزان قرار گرفتن فلز مولیبدن بر روی بستر پلیمری همانند روش قبلی بر اساس تکنیک ICP تعیین شد. که مقدار بدست آمده، (۰/۴۳ mmol) می باشد که می تواند بیانگر اتصال کربونیل فلزی به PVC باشد.

تصاویر SEM پلی وینیل کلرید (PVC)، لیگاند بازشیف متصل به پلیمر PVC-EN-Sali و کمپلکس کاتالیزوری PVC-EN-Sali-[Mo(CO)₄] به ترتیب در شکل های ۳-۳۲، ۳-۳۵ و ۳-۴۰ نشان می دهد که مورفولوژی سطح در تمام تصاویر مشابه است. یکی از مشخصه های مهم تصاویر SEM، اندازه بسیار کوچک ذرات بر روی PVC می باشد.

به منظور بررسی و مطالعه واکنش های اپوکسایش آلکن ها توسط کاتالیزور هتروژن تثبیت شده روی پلی وینیل کلراید PVC-EN-Schiff base-[Mo(CO)₄] سیکلو اکتن به عنوان الکن مبنا انتخاب شد که شمایی از آن در ذیل آورده شده است. عوامل مختلف مانند حلال، اکسنده و مقادیر آن ها روی آن بهینه شد و برای سایر آلکن ها استفاده شد.



۳-۲-۱- اثر حلال

واکنش‌ها طبق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۵-۱ انجام شد. نتایج بررسی اثر حلال‌های مختلف در بررسی اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزور PSMh قرار گرفته روی پلی وینیل کلرید در جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۱۳ آورده شده است. حلال‌های دی کلرواتان، متانول و استونیتریل نتایج ضعیفی را نشان می‌دهند ولی حلال‌های کلردار کلروفرم، تتراکلرید کربن و دی کلرومتان مقادیر بهتری دارند. مناسبترین حلال، حلال-های کلردار غیر قطبی تتراکلرید کربن و کلروفرم است. زیرا حلال‌هایی با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه الکل‌ها و آب شدیداً از پیشرفت واکنش از طریق رقابت برای کوئوردیناسیون به فلز مرکزی کاتالیزور جلوگیری می‌کنند. در نتیجه، خود بازدارندگی توسط الکل تولید شده نیز مشاهده می‌شود و ترتیب $V > Ti > Mo > W$ برای آن مشاهده شده است [۷۶]. مناسب ترین حلال‌ها، حلال‌های هیدروکربنی هستند هر چند که هیدروکربن‌های کلره سرعت‌های بالایی را نشان می‌دهند و بر اساس مقالاتی که در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه عمل کردند نیز این نتایج تکرار شده است و تأیید کننده نتایج بدست آمده است [۶۱،۷۷].

جدول ۳-۱۱: اثر حلال در فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور هتروژن

ردیف	حلال	درصد اپوکسید بعد از ۵۰ دقیقه ^a
۱	کلروفرم	۹۸
۲	تتراکلرید کربن	۹۸
۳	دی کلرواتان	۲۱
۴	دی کلرومتان	۸۴

۵	استونیتریل	۰
۶	متانول	۳۹

a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلو اکتن است.



شکل ۳-۱۳: بررسی اثر نوع حلال در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلو اکتن: 0.5 mmol/l ، کاتالیزور: 15 mg ، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید: $1/5 \text{ میلی مول}$ ، حلال: 3 ml ، زمان: $2/5 \text{ ساعت}$

۳-۲-۲- اثر اکسنده:

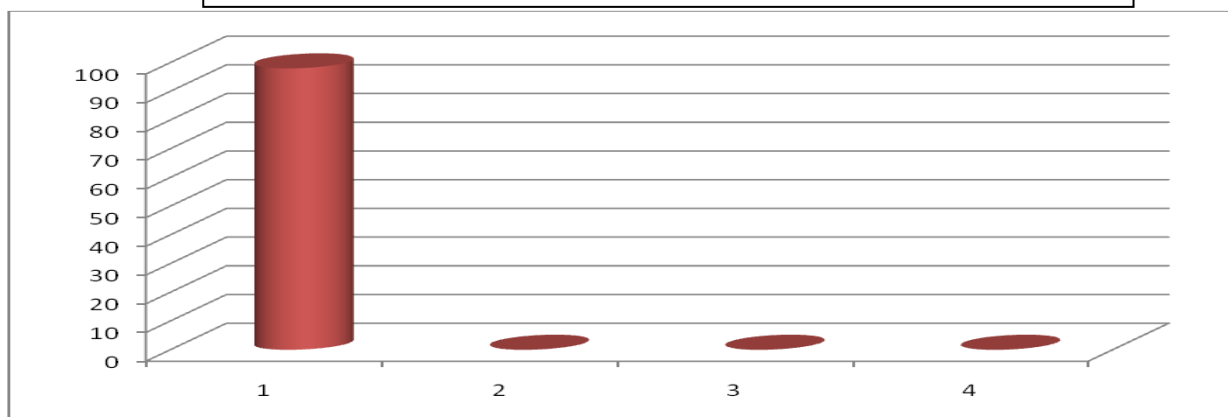
طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۵-۲ سه واکنش بطور همزمان انجام شد. نتایج در جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۱۴ نشان می دهد که با اکسنده های اوره و آب اکسیژنه و سدیم پیریدات راندمان پایین است [۶۱ و ۷۴]. مناسبترین اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید است که بالاترین درصد اپوکسید با آن به دست آمد. بنابراین این اکسنده به عنوان اکسنده برتر برای سایر واکنش ها انتخاب گردید.

جدول ۳-۱۲: اثر اکسنده در فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور هتروژن PSMh

حلال	اکسنده	درصد اپوکسید بعد از ۵۰ دقیقه
تتراکلرید کربن	t-BuOOH	۹۸
استونیتریل	H ₂ O ₂	۲۰
تتراکلرید کربن	H ₂ O ₂	۰
استونیتریل	اوره-H ₂ O ₂	۲۵
تتراکلرید کربن	اوره-H ₂ O ₂	۰
استونیتریل/آب	NaIO ₄	۰
تتراکلرید کربن	^b NaIO ₄	۰

(a) بازده توسط GLC و براساس سیکلواکتن است.

۱- ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۲- آب اکسیژنه، ۳- آب اکسیژنه-اوره، ۴- سدیم پریدات



شکل ۳-۱۴: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن PSMh

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵mmol ، کاتالیزور: ۱۵ میلی گرم، سدیم پریدات ۱mmol ، آب اکسیژنه ۱mmol ، اوره-آب اکسیژنه

۱mmol ، حلال: استونیتریل ۳ml ، زمان: ۵۰ دقیقه

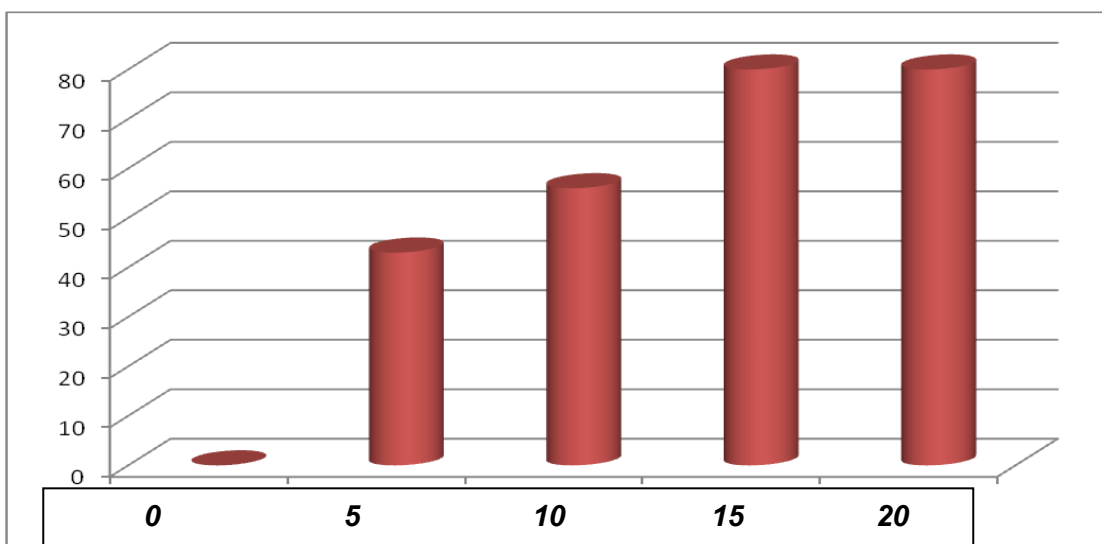
۳-۲-۳- اثر مقدار کاتالیزور:

نتایج جدول ۳-۱۳ و شکل ۳-۱۵ نشان می دهد که با افزایش مقدار کاتالیزور، فعالیت کاتالیزوری در اپوکسایش سیکلواکتن افزایش می یابد. زیرا نقش یون فلزی در اینجا فعال کردن ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید جهت انتقال اتم اکسیژن به الکن میباشد و اپوکسیداسیون بدون حضور یون فلزی اتفاق نمیافتد زیرا که اکسند به تنهایی به قدر کافی الکتروفیل نیست تا بتواند به پیوند دو گانه اولفین حمله کند [78]. واکنش بدون حضور کاتالیزور هیچ پیشرفتی ندارد. با توجه به نتایج بدست آمده، مقدار ۱۵ میلی گرم از کاتالیزور هتروژن PSMh به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد که این مقدار نسبت به سایر کارهای مشابه کمتر می باشد که از مزایای این سیستم است [۷۹،۸۰].

جدول ۳-۱۳: اثر مقدار کاتالیزور در فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور هتروژن

ردیف	مقدار کاتالیزور (mg)	درصد اپوکسید بعد از ۵۰ دقیقه ^a
۱	۰	۰
۲	۵	۴۳
۳	۱۰	۵۶
۴	۱۵	۸۰
۵	۲۰	۸۰

a) بازده توسط GLC و براساس سیکلواکتن است.



شکل ۳-۱۵ : بررسی اثر مقدار کاتالیزور در کاتالیزور هتروژن: شرایط:سیکلوآکتن: ۰/۵mmol ، ترشیو بوتیل هیدروژن

پراکسید:۱/۵ میلی مول، حلال: ۳ml، زمان: ۲۰ دقیقه

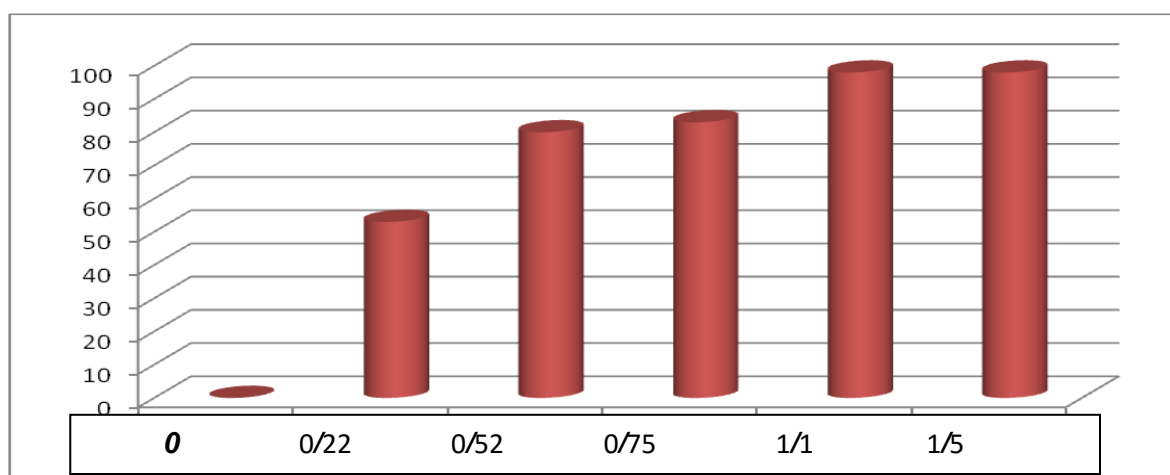
۳-۲-۴- اثر مقدار اکسنده:

واکنش ها طبق روش کار توضیح داده شده در قسمت ۲-۵-۴ انجام شد و نتایج آن در جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۱۶ آورده شده است. بدون اکسنده بازدهی سیکلوآکتن صفر است. در مرجع [74] برای اپوکسایش اولفین ها به وسیله کمپلکس های مولیبدن و اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، نسبت مولی اکسنده به سیکلو آکتن ۱:۳ می باشد، اما در اینجا نسبت مولی TBHP به سیکلوآکتن ۱:۲ است که نشان دهنده استفاده مقادیر کمتری از اکسنده است.

جدول ۳-۱۴: اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن

ردیف	مقدار اکسنده mmol	درصد اپوکسید بعد از ۵۰ دقیقه ^a
۱	۰	۰
۲	۰/۲۲	۵۳
۳	۰/۵۲	۸۰
۴	۰/۷۵	۸۳
۵	۱/۱	۹۸
۶	۱/۵	۹۸

(a) بازده توسط GLC و براساس سیکلواکتن است.



شکل ۳-۱۶: بررسی اثر مقدار اکسنده در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵mmol ، کاتالیزور: ۱۵ میلی گرم، حلال: ۳ml،

زمان: ۵۰ دقیقه

۳-۲-۵- اثر زمان:

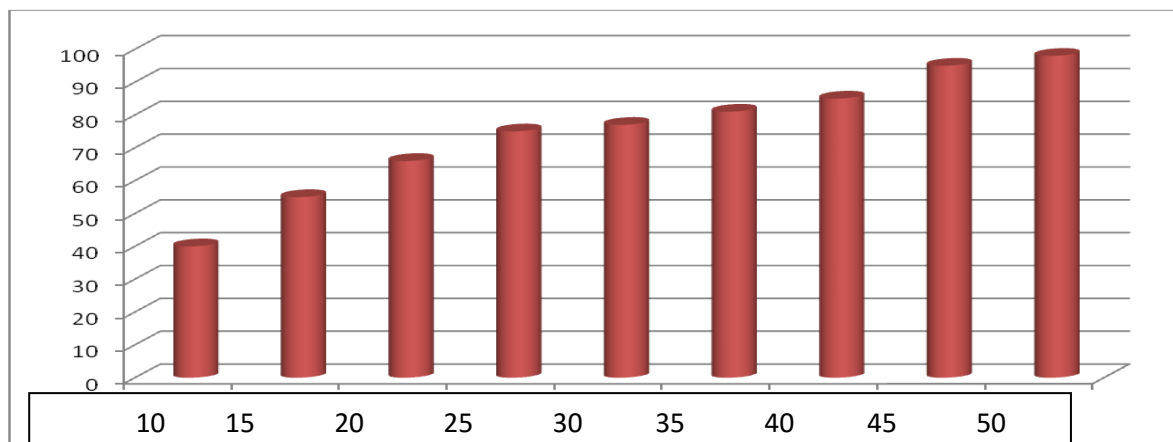
همانطور که در جدول ۳-۱۵ و شکل ۳-۱۷ مشخص شده است زمانهای متفاوت در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزور PSMh در حلال تتراکلرید کربن بررسی شد. این نتایج نشان می دهد زمان ۵۰ دقیقه مناسبترین زمان می باشد که این زمان نسبت به برخی کارهای مشابه کمتر است

[۶۱،۸۰]

جدول ۳-۱۵: اثر زمان در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن

ردیف	زمان بر حسب دقیقه	درصد اپوکسید ^a
۱	۱۰	۴۰
۲	۱۵	۵۵
۳	۲۰	۶۶
۴	۲۵	۷۵
۵	۳۰	۷۷
۶	۳۵	۸۱
۷	۴۰	۸۵
۸	۴۵	۹۵
۹	۵۰	۹۸

(a) بازده توسط GLC و براساس سیکلواکتن است.



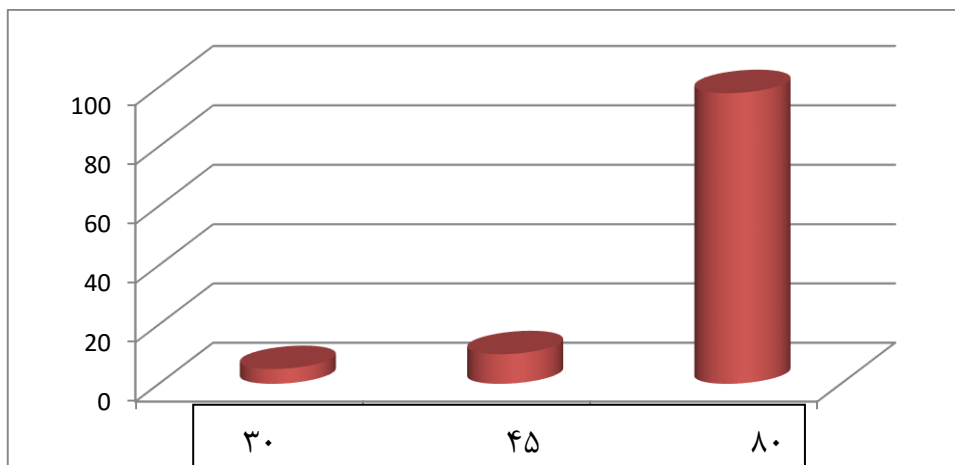
شکل ۳-۱۷: بررسی اثر زمان در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: 0.5 mmol/l ، کاتالیزور: 15 mg ، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید: 1 mmol/l ، حلال: 3 ml

۳-۲-۶- اثر دما

واکنش طبق روش توضیح داده شده در بخش ۲-۵-۶ انجام شد. پس از بهینه کردن موارد ذکر شده، اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هتروژن PSMh در سه دمای محیط و 45°C و 80°C بررسی شد. این نتیجه بدست آمد که هر چه دما بالاتر باشد، کمک به پیشرفت واکنش می کند و بازده محصول اپوکسید افزایش می یابد [80].

جدول ۳-۱۶: بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هتروژن PSMh

ردیف	دما ($^\circ\text{C}$)	درصد اپوکسید بعد از ۵۰ دقیقه
۱	۳۰	۵
۲	۴۵	۱۰
۳	۸۰	۹۸



شکل ۳-۱۸ : بررسی اثر دما در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵mmol ، کاتالیزور: ۱۵ میلی گرم، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید: ۱/۱ میلی مول، حلال: ۳ml

۳-۲-۷-اپوکسایش سایر آلکن ها توسط ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید بوسیله

کاتالیزور هتروژن $[Mo(CO)_4]$ -Schiff base-EN-PVC



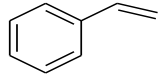
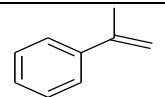
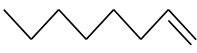
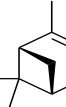
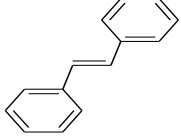
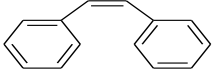
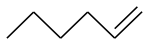
در این سیستم از اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزور هتروژن PSMh قرار گرفته روی پلی وینیل کلراید، طبق روش کار شرح داده شده در بخش ۲-۵-۷ استفاده شد و نتایج حاصل در جدول ۳-۱۷ آمده است. کلیه واکنش ها با ۰/۵ میلی مول آلکن، ۰/۰۰۶ میلی گرم کاتالیزور هتروژن و ۱/۱ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید انجام شد. سیکلواکتن ۹۸ درصد محصول اپوکسید، استایرن ۷۵ درصد محصول اپوکسید و ۲۵ درصد بنزالدهید به عنوان محصول فرعی بعد از ۳ ساعت و α -متیل استایرن ۹۵ درصد محصول اپوکسید پس از ۴/۵ ساعت تولید می کنند. و α -پینن پس از ۳ ساعت ۷۵ درصد محصول اصلی و ۱۰ درصد محصول فرعی تولید می کند. هم چنین سیکلوهگزن نیز ۸۰ درصد اپوکسید و ۱۸ درصد محصول جانبی را ایجاد می کند.

برای محاسبه بازدهی اپوکسید در ترانس استیلین مجدداً از طیف $^1\text{HNMR}$ استفاده شد و با طیف $^1\text{HNMR}$ ترانس استیلین مقایسه شد. شکل ۳-۴۶. در طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده توسط $\text{PVC-EN-Schiff base-[Mo(CO)}_4\text{]}$ نوار در ناحیه γ ppm که مربوط به هیدروژن های پیوند دوگانه (هیدروژن های وینیلی) در ترانس استیلین است، تقریباً حذف شده و نوار جدیدی در ناحیه δ ppm ظاهر میگردد که متعلق به ترانس استیلین اپوکسید می باشد [86]. بنابراین بازدهی ترانس استیلین اپوکسید را می توان حدود ۱۰۰ درصد تخمین زد که این به انتخابگری، فعالیت بالا و فضاویژگی بالای سیستم هتروژن سنتز شده اشاره دارد.

برای محاسبه بازدهی اپوکسید در سیس استیلین نیز مشابه ترانس استیلین عمل می شود. برای محاسبه بازدهی سیس استیلین نیز نوار جدید در ناحیه δ/δ ppm مربوط به هیدروژن های سیس استیلین اپوکسید می باشد [۸۶] که هرچه سطح زیر این نوار بیشتر و سطح زیر نوار ناحیه δ/δ ppm که مربوط به هیدروژن های سیس استیلین میباشد کمتر باشد، بازدهی بیشتر خواهد بود [۸۶].

به منظور بررسی آلکن های خطی، ۱-هگزن پس از گذشت مدت زمان طولانی ۴ ساعت، ۸۸ درصد راندمان و ۱-اکتن پس از مدت زمان طولانی ۶ ساعت نسبت به زمان بهینه ۹۸ درصد به اپوکسید مربوطه تبدیل شد. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده در سیستم کاتالیزوری هتروژن و هموژن مشابه، آلکن های غیر خطی و حلقوی فعالیت مناسبتری را نسبت به آلکن های خطی نشان می دهند و بازدهی اپوکسید در آن ها بیشتر است [۷۷، ۷۴].

جدول ۳-۱۷: نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن ها بوسیله TBHP و کاتالیزور هتروژن PSMh

ردیف	آلکن	درصد تبدیل ^a	درصد اپوکسید ^a	زمان (ساعت)
۱		۹۸	۹۸	۵۰'
۲		۹۸	۸۰ ^b	۱
۳		۷۵	۷۵	۳
۴		۹۵	۹۵	۳
۵		۹۸	۹۸	۶
۶		۸۵	۷۵ ^d	۳
۷		100	100 ^e	4
۸		94	93 ^e	4
۹		۸۸	۸۸	۶

شرایط واکنش: کاتالیزور: ۱۵ میلی گرم، آلکن: ۰/۵ میلی مول، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید: ۱/۱ میلی مول، حلال: ۳ میلی لیتر

(a) بازده براساس آلکن اولیه است.

(b) ۱۸ درصد محصول جانبی تولید شد.

(c) 10 درصد محصول جانبی تولید شد.

(d) نتایج به دست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن

۳-۲-۸- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن PSMh روی PVC در اپوکسایش

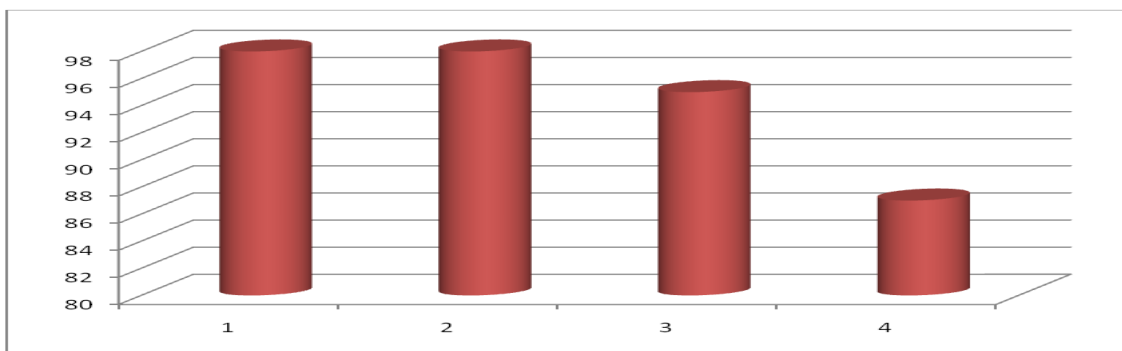
سیکلوکتن توسط ترشید بوتیل هیدروژن پراکسید

روش کار انجام شده برای بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن در بخش ۲-۵-۱۲ شرح داده شده است. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۸ و شکل ۳-۱۹ آورده شده است. با بررسی نتایج ثبت شده در جدول ۳-۱۸ مشخص می شود که این کاتالیزور حتی پس از ۴ بار استفاده متوالی، هنوز خاصیت کاتالیزوری خود را حفظ می کند که این نشان دهنده این است که اتصال کمپلکس مولیبدن به پلیمر فوق العاده قوی و محکم است و پایداری کاتالیزور بسیار بالاست.

جدول ۳-۱۸: بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن در اپوکسایش سیکلوکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن

PVC-EN-Schiff base-[Mo(CO)₄]

بازده	زمان (ساعت)	ردیف
۹۸	۲	۱
۹۸	۲	۲
۹۵	۲	۳
۸۷	۲	۴



شکل ۳-۱۹: بررسی اثر بازیابی در کاتالیزور هتروژن: شرایط:سیکلوآکتن: ۰/۵mmol، کاتالیزور: ۱۵ میلی گرم، ترشید بوتیل هیدروژن پراکسید: ۱/۱ mmol، حلال: ۳ml، زمان: ۵۰ دقیقه

جدول ۳-۱۹: شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلو آکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن

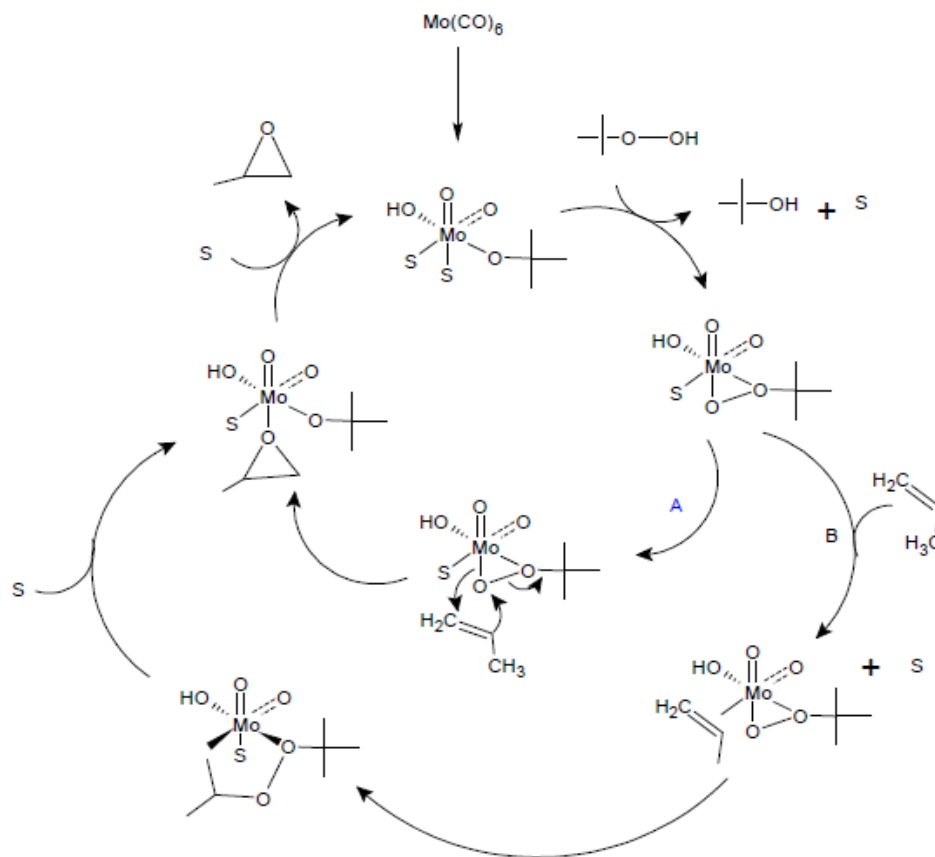
حلال	تتراکلرید کربن
اکسنده	<i>t</i> -BuOOH
مقدار کاتالیزور	۰/۰۰۶ mmol
مقدار اکسنده	۱/۱ mmol
زمان	۵۰'

در بخش ۳-۳-۹ مزیت این سیستم کاتالیزوری و شرایط بهینه آن آورده شده است.

۳-۲-۹- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم مولیبدن (۰)

یک مکانیسم برای انتقال اکسیژن توسط میمن ارائه شده است که در آن ابتدا کوئوردیناسیون اولیه آلکن به فلز رخ می دهد و متعاقب آن افزایش به پیوند دوگانه فلز - اکسیژن در مرحله کنترل سرعت صورت می گیرد که به تشکیل شبه حلقه ی دی اکسومتالو سیکلوپنتان منجر می شود که این حلقه بعد به اپوکسید و متال الکوکسید

تجزیه می‌شود [۴۶]. این مکانیسم در شکل ۳-۲۰ نشان داده شده است. مراحل واکنش در بخش ۱-۶ توضیح داده شده است.

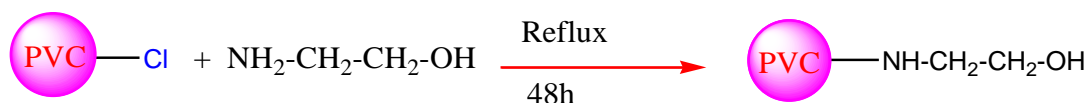


شکل ۳-۲۰: مکانیسم میمن در اپوکسایش پروپیلن کاتالیز شده با کمپلکس مولیبدن [46]

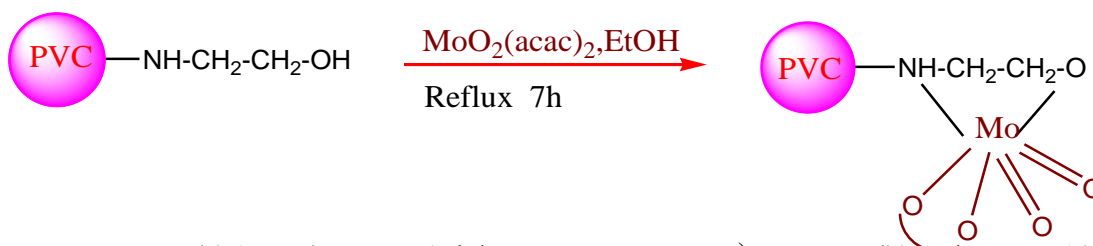
۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور PVC-EA-MoO₂(acac)

اتصال لیگاند اتانول آمین به پلی وینیل کلرید و سپس تشکیل کمپلکس در بخش ۲-۳-۲ و ۱-۶-۳-۲ توضیح داده شده است. اتانول آمین از طریق حمله نوکلئوفیلی اتمهای نیتروژن آمین بر روی اتمهای کلر PVC با تشکیل پیوند کوالانسی بر روی تکیه گاه یا بستر PVC قرار می‌گیرد. سپس با اضافه شدن دی اکسواستیل

استونات مولیبدن (VI) و خارج شدن لیگاند $acac^{-1}$ کمپلکس PVC-EA-MoO₂(acac) تهیه می‌گردد شکل ۳-۲۱ و ۲۲-۳.



شکل ۳-۲۱: تثبیت لیگاند اتانول آمین بر روی پلی وینیل کلرید



شکل ۳-۲۲: تهیه کاتالیزور هتروژن PVC-EA-MoO₂(acac) قرار گرفته بر روی پلی وینیل کلرید

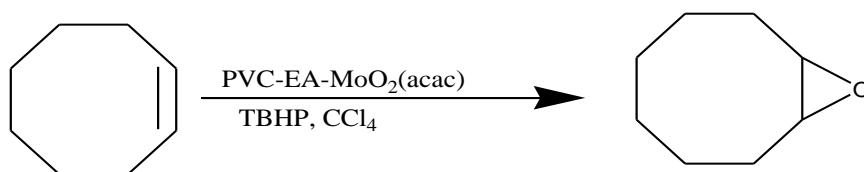
شواهد تشکیل کمپلکس هتروژن PVC-EA-MoO₂(acac)

با بررسی طیف IR اتانول آمین قرار گرفته روی پلی وینیل کلرید و مقایسه طیف IR پلی وینیل کلرید که به ترتیب در شکل های ۳-۴۱ و ۳-۳۰ آورده شده است، ظهور باندهای جدید دلیل بر اتصال اتانول آمین بر روی نگهدارنده می‌باشد. نوار در نواحی cm^{-1} ۳۳۰۰ الی ۳۵۰۰ مربوط به گروه OH لیگاند است و نوار مربوط به گروه NH لیگاند باید در ناحیه cm^{-1} ۳۴۳۰ دیده شود که با نوار مربوط به OH همپوشانی می‌کند [85]. همچنین ظاهر شدن نوار جدید در ناحیه cm^{-1} ۱۶۴۰ می‌تواند مربوط به تشکیل پیوند دو گانه C=C باشد که در اثر خارج شدن اتمهای کلر از ساختار پلی وینیل کلرید است [83]. علاوه بر دو نوار ذکر شده در ناحیه cm^{-1} ۱۰۵۰ نوار جدیدی مشاهده می‌کنیم که مربوط به پیوند C-O می‌باشد [85].

با اضافه کردن $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ به نگه‌دارنده در حلال اتانول نگه‌دارنده فلزدار می‌شود که با بررسی طیف IR آن که در شکل ۳-۴۲ آورده شده است، قرار گرفتن دی‌اکسو مولیبدن آن تأیید می‌گردد. یکی از مهمترین نوارهای مربوط به آرایش سیس دی‌اکسو مولیبدن بر روی بستر، نوارهایی در نواحی 900 cm^{-1} الی 960 cm^{-1} بوده که این نوارها در سیستم‌های کاتالیزوری قبلی نیز گزارش شده اند [61,75]. نوار 905 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن پیوند مولیبدن-اکسو و نوار 940 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن پیوند مولیبدن-اکسو می‌باشد [75]. که ظاهر شدن این نوارها بر روی پلیمر تاییدی بر اتصال کمپلکس به پلیمر است.

براساس آنالیز عنصری، مقدار نیتروژن برابر $(1/7\text{ mmol/g})$ بدست آمد. همچنین میزان شیف باز مولیبدن پیوند شده روی پلیمر براساس مقدارمولیبدن توسط تکنیک ICP تعیین شد که میزان آن $(\text{mmol/g} \cdot 38)$ بود. بدین ترتیب این شواهد نشان می‌دهد که مولیبدن بر روی بستر قرار گرفته است اما از روی نسبت میزان اتم‌های نیتروژن نشسته بر روی بستر در مقابل فلز می‌توان گفت که هنوز خیلی از اتمهای نیتروژن لیگاند درگیر پیوند با فلز نشده اند.

به منظور بررسی و مطالعه واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها توسط کاتالیزور هتروژن تثبیت شده روی پلی وینیل کلراید $\text{PVC-EA-MoO}_2(\text{acac})$ سیکلو اکتن به عنوان الکن مبنا انتخاب شد که شمایی از آن در ذیل آورده شده است. عوامل مختلف مانند حلال، اکسنده و مقادیر آن‌ها روی آن بهینه شد و برای سایر آلکن‌ها استفاده شد.



۳-۳-۱- اثر حلال

واکنش‌ها طبق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۶-۱ انجام شد. نتایج بررسی اثر حلال‌های مختلف در بررسی اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزور قرار گرفته روی پلی وینیل کلرید در جدول ۳-۲۰ و شکل ۳-۲۲ آورده شده است. حلال‌های دی کلرومتان، استون، متانول و استونیتریل نتایج ضعیفی را نشان می‌دهند. ولی حلال‌های کلردار کلروفرم، تتراکلرید کربن و تولوئن مقادیر بهتری دارند. مناسبترین حلال، حلال‌های کلردار غیر قطبی تتراکلرید کربن و کلروفرم است که کاتالیزور بخوبی در آن حل می‌شود و یک سیستم تک فازی تشکیل داده و بالاترین بازده اپوکسایش با آن‌ها حاصل می‌گردد که در این سیستم از تتراکلرید کربن استفاده شد. زیرا همانطور که در بخش قبلی گفته شد، حلال‌هایی با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه الکل‌ها و آب به شدت از پیشرفت واکنش به دلیل رقابت برای کوئوردیناسیون به فلز مرکزی کاتالیزور جلوگیری می‌کنند. در نتیجه خود بازدارندگی توسط الکل تولید شده نیز مشاهده می‌شود و ترتیب $V > Ti > Mo > W$ برای آن مشاهده شده است [۷۶]. مناسب‌ترین حلال‌ها، حلال‌های هیدروکربنی هستند هر چند که هیدروکربن‌های کلره سرعت‌های بالایی را نشان می‌دهند که بر اساس مقالاتی که در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه عمل کردند نیز این نتایج تکرار شده است و تأیید کننده نتایج بدست آمده است [۶۱، ۷۷].

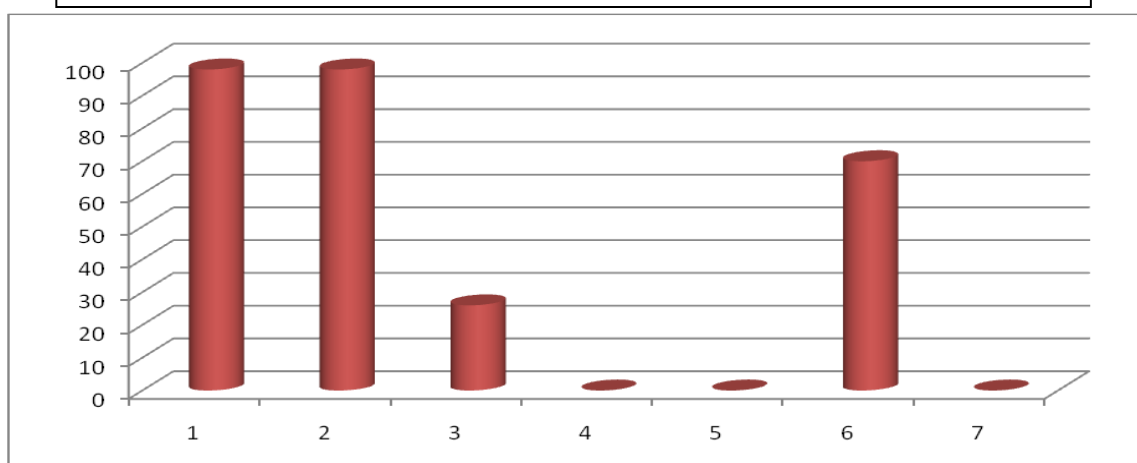
جدول ۳-۲۰: اثر نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور اکسنده TBHP

بوسیله کاتالیزور هتروژن PEM در شرایط رفلاکس

ردیف	حلال	درصد اپوکسید بعد از ۲ ساعت ^a
۱	تتراکلرید کربن	۹۸
۲	کلروفرم	۹۸
۳	دی کلرومتان	۲۶
۴	استونیتریل	۰
۵	متانول	۰
۶	تولوئن	۷۰
۷	استون	۰

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است.

۱-تتراکلرید کربن، ۲-کلروفرم، ۳-دی کلرومتان، ۴-استونیتریل، ۵-متانول، ۶-تولوئن، ۷-استون



شکل ۳-۲۳: بررسی اثر نوع حلال در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵mmol ، کاتالیزور: ۲۰ میلی گرم، ترشید بوتیل

هیدروژن پراکسید: ۱/۵ میلی مول، حلال: ۳ml، زمان: ۲ ساعت

۳-۳-۲- اثر اکسنده:

طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۶-۲ سه واکنش بطور همزمان انجام شد. نتایج در جدول ۳-۲۱ و شکل ۳-۲۳ نشان می دهد که با اکسنده های اوره و آب اکسیژنه و سدیم پریدات بازده پایین است [۶۱،۷۴]. مناسبترین اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید است که بالاترین درصد اپوکسید با آن به دست آمد. بنابراین این اکسنده به عنوان اکسنده برتر برای سایر واکنش ها انتخاب گردید.

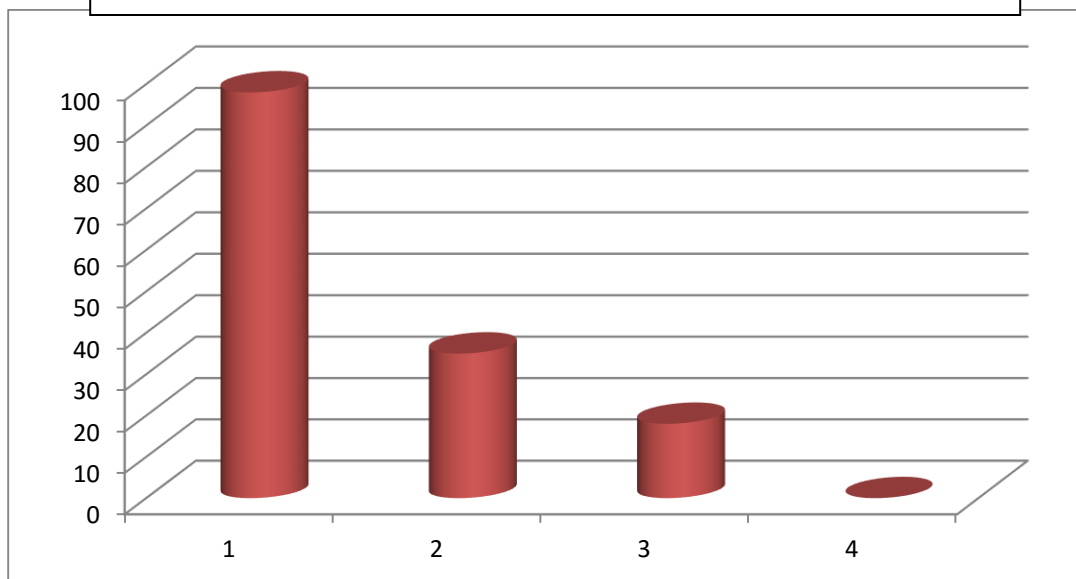
جدول ۳-۲۱: اثر اکسنده های مختلف بر روی اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن

حلال	اکسنده	درصد اپوکسید بعد از ۵ ساعت
تتراکلرید کربن	<i>t</i> -BuOOH	۹۸
استونیتریل	H ₂ O ₂	۳۵
تتراکلرید کربن	H ₂ O ₂	۰
استونیتریل	اوره-H ₂ O ₂	18
تتراکلرید کربن	اوره-H ₂ O ₂	۰
استونیتریل/آب	NaIO ₄	۰
تتراکلرید کربن	^b NaIO ₄	۰

(a) بازده توسط GLC و براساس سیکلواکتن است.

(b) تترا بوتیل آمونیوم برومید (0/5 میلی مول) استفاده شد.

1- ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید ۲- آب اکسیژنه ۳- اوره- آب اکسیژنه ۴- سدیم پریدات



شکل ۳-۲۴: بررسی اثر نوع اکسنده در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: 0.5 mmol/l ، کاتالیزور: 20 میلی گرم ، حلال: استونیتریل 3 ml ، زمان: ۲ ساعت

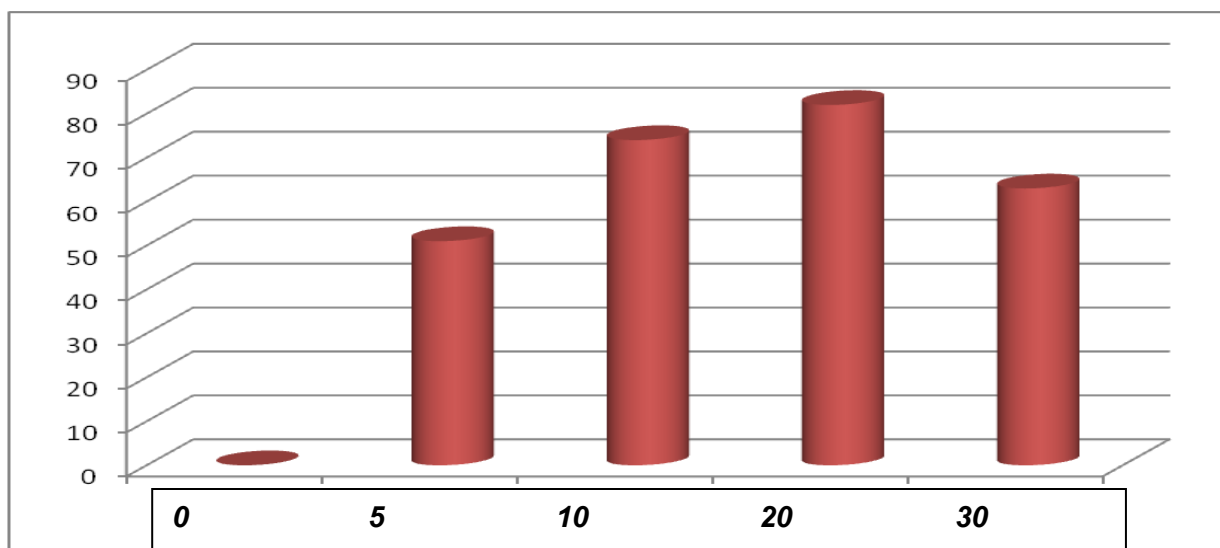
۳-۳-۳- اثر مقدار کاتالیزور:

نتایج جدول ۳-۲۲ و شکل ۳-۲۴ نشان می دهد که با افزایش مقدار کاتالیزور، فعالیت کاتالیزوری در اپوکسایش سیکلواکتن افزایش می یابد. زیرا نقش یون فلزی در اینجا فعال کردن ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید جهت انتقال اتم اکسیژن به الکن میباشد و اپوکسیداسیون بدون حضور یون فلزی اتفاق نمیافتد زیرا که اکسنده به تنهایی به قدر کافی الکتروفیل نیست تا بتواند به پیوند دو گانه اولفین حمله کند [78]. واکنش بدون حضور کاتالیزور هیچ پیشرفتی ندارد. با توجه به نتایج بدست آمده، مقدار 20 میلی گرم از کاتالیزور هتروژن PEM، به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد که این مقدار نسبت به سایر کارهای مشابه کمتر می باشد که از مزایای این سیستم می باشد [۷۹،۸۰].

جدول ۳-۲۲: اثر مقدار کاتالیزور بر روی اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن

ردیف	مقدار کاتالیزور (mg)	درصد اپوکسید بعد از ۲ ساعت ^a
۱	۰	۰
۲	۵	۵۱
۳	۱۰	۷۴
۴	۲۰	۸۲
۵	۳۰	۶۳

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است.



شکل ۳-۲۵: بررسی اثر مقدار کاتالیزور در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵mmol ، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید:

۱/۵ میلی مول، حلال: ۳ml ، زمان: ۱/۵ ساعت

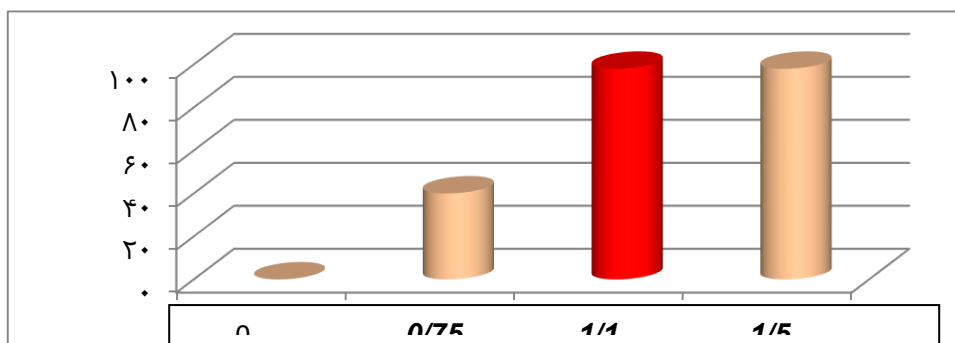
۳-۳-۴- اثر مقدار اکسنده:

طبق روش کار توضیح داده شده در قسمت ۲-۶-۴ واکنش‌ها انجام شد که نتایج آن در جدول ۳-۲۳ و شکل ۳-۲۵ آورده شده است. بدون اکسنده بازدهی سیکلواکتن صفر است. در اپوکسایش گزینش پذیر الکن‌ها توسط ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کمپلکس Mo(۰) تثبیت شده روی PVC نسبت مولی اکسنده به سیکلواکتن ۱:۳ می باشد اما در این جا نسبت مولی TBHP به سیکلواکتن ۱:۲ است که نشان دهنده استفاده مقادیر کمتری از اکسنده است.

جدول ۳-۲۳: اثر مقدار اکسنده بر روی اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن

ردیف	مقدار اکسنده (mmol)	درصد اپوکسید بعد از ۲ ساعت ^a
۱	۰	۰
۲	۰/۷۵	۴۰
۳	۱/۱	۹۸
۴	۱/۵	۹۸

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است.



شکل ۳-۲۶: بررسی اثر مقدار اکسنده در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵mmol، کاتالیزور: ۲۰ میلی گرم، حلال: ۳ml

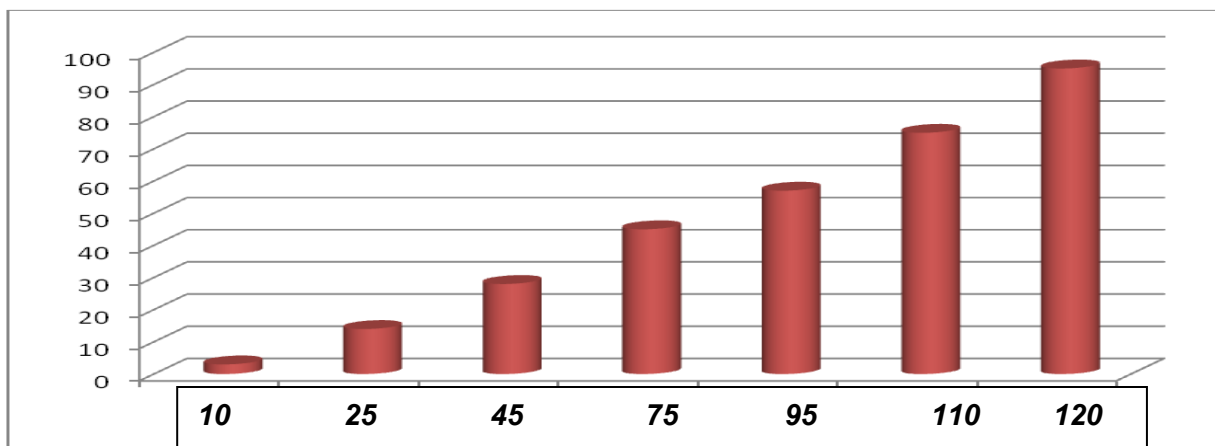
۳-۳-۵- اثر زمان:

همانطور که در جدول ۳-۲۴ و شکل ۳-۲۶ مشخص شده است زمان‌های متفاوت درواکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PEM، حلال تتراکلرید کربن بررسی شد. این نتایج نشان می‌دهد که ۲ ساعت مناسبترین زمان می‌باشد که این زمان نسبت به برخی کارهای مشابه کمتر است [۸۰، ۶۱].

جدول ۳-۲۴: اثر زمان بر روی اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن PEM

ردیف	زمان (دقیقه)	درصد اپوکسید ^a
۱	۱۰	۳
۲	۲۵	۱۴
۳	۴۵	۲۸
۴	۷۵	۴۵
۵	۹۵	۵۷
۶	۱۱۰	۷۵
۷	۱۲۰	۹۸

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است



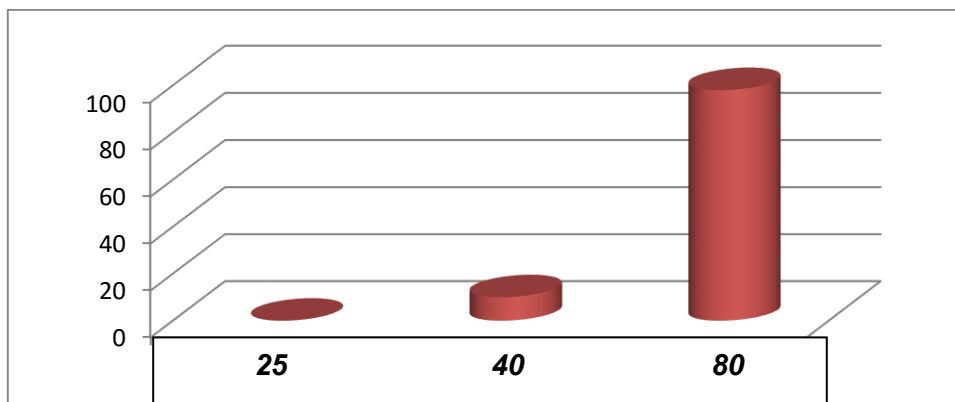
شکل ۳-۲۷: بررسی اثر زمان در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵mmol، کاتالیزور: ۲۰ میلی‌گرم، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید 1/1 میلی‌مول، حلال: ۳ml، زمان: ۲ ساعت

۳-۳-۶- اثر دما

واکنش طبق روش توضیح داده شده در بخش ۲-۶-۶ انجام شد. پس از بهینه کردن موارد ذکر شده، اپوکسایش سیکلواکتن توسط کاتالیزور هتروژن PEM در سه دمای محیط و ۱۵ درجه بالاتر از دمای محیط و 80°C بررسی شد. این نتیجه بدست آمد که هر چه دما بالاتر باشد، کمک به پیشرفت واکنش می‌کند و بازده محصول اپوکسید افزایش می‌یابد [۸۰].

جدول ۳-۲۵: بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن PEM

ردیف	دما (°C)	درصد اپوکسید بعد از ۲ ساعت
۱	۲۵	۰
۲	۴۰	۱۰
۳	۸۰	۹۸



شکل ۳-۲۸: بررسی اثر دما در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵mmol ، کاتالیزور: ۲۰ میلی گرم، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید: ۱/۱ میلی مول، حلال: ۳ml

۳-۳-۷- اپوکسایش آلکن‌ها توسط ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید بوسیله

کاتالیزور هتروژن [MoO₂(acac)]-PVC-EA-



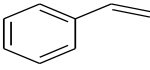
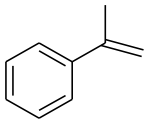

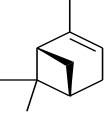
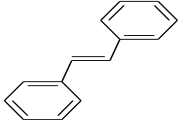
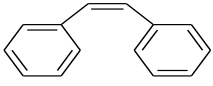
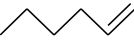
در این سیستم از اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزور هتروژن قرار گرفته روی پلی وینیل کلراید، طبق روش کار شرح داده شده در بخش ۲-۶-۷ استفاده شد و نتایج حاصل در جدول ۳-۲۶ آمده است. سیکلواکتن ۹۸ درصد محصول اپوکسید، استایرن ۵۷ درصد محصول اپوکسید و ۳ درصد بنزالدهید به عنوان محصول فرعی پس از ۴ ساعت و α -متیل استایرن ۹۲ درصد محصول اپوکسید پس از ۲ ساعت تولید می کند. و α -پینن نیز پس از ۳ ساعت ۹۵ درصد محصول اپوکسید تولید میکند. هم چنین سیکلوهگزن پس از ۲ ساعت ۹۸ درصد اپوکسید را ایجاد می کند. در مقایسه با سیستم‌هایی که در این گروه در زمینه‌ی اپوکسایش آلکن‌ها با سیستم‌های پورفیرینی توسط تنگستانی نژاد و همکارانش انجام شده [86]، این کاتالیست بویژه در مورد سیکلوهگزن و α -متیل استایرن انتخابگری خوبی را نشان می‌دهند.

برای محاسبه بازدهی اپوکسید در ترانس استیلین مجدداً از طیف $^1\text{HNMR}$ استفاده شد و با طیف $^1\text{HNMR}$ ترانس استیلین مقایسه شد شکل ۳-۴۸. در طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده بوسیله $\text{PVC-EA- [MoO}_2(\text{acac})]$ نوار در ناحیه ۷ ppm که مربوط به هیدروژنهای پیوند دوگانه هیدروژنهای وینیلی در ترانس استیلین است، تقریباً حذف شده و پیک جدیدی در ناحیه ۴ ppm ظاهر می گردد که متعلق به ترانس استیلین اپوکسید می باشد [۸۶]. بنابراین بازدهی ترانس استیلین اپوکسید را می توان حدود ۱۰۰ درصد تخمین زد که این به انتخابگری، فعالیت بالا و فضاویژگی بالای سیستم هتروژن سنتز شده اشاره دارد.

برای محاسبه بازدهی اپوکسید در سیس استیلین نیز مشابه ترانس استیلین عمل می شود. در طیف $^1\text{HNMR}$ سیس استیلین نوار در ناحیه ۷ ppm مربوط به هیدروژنهای پیوند دوگانه (هیدروژنهای وینیلی و نوارهای بین ۷-۸ ppm مربوط به هیدروژنهای حلقه است [۸۶]). در طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش سیس استیلین کاتالیز شده توسط PEM شکل ۳-۴۹، علاوه بر نوارهای مربوط به سیس استیلین در ناحیه، ۶/۶۵ ppm نوار جدیدی در ناحیه ۴/۵ ppm ظاهر می گردد که متعلق به سیس استیلین اپوکسید می باشد [۸۶]. از مقایسه مساحت سطح زیر نوار هیدروژنهای وینیلی سیس استیلین در ناحیه ۶/۶۵ ppm و هیدروژنهای مربوط به سیس استیلین اپوکسید در ناحیه ۴/۵ ppm، درصد بازدهی اپوکسید محاسبه گردید شکل ۳-۴۹.

به منظور بررسی آلکنهای خطی، ۱-هگزن با گذشت مدت زمان طولانی ۵ ساعت، ۸۵ درصد و ۱-اکتن پس از مدت زمان طولانی ۶ ساعت نسبت به زمان بهینه ۹۸ درصد به اپوکسید مربوطه تبدیل شد. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده در سیستم کاتالیزوری هتروژن و هموزن مشابه، آلکنهای غیر خطی و حلقوی فعالیت مناسبتری را نسبت به آلکنهای خطی نشان می دهند و بازدهی اپوکسید در آن ها بیشتر است [۷۴، ۷۷].

جدول ۳-۲۶: نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن ها بوسیله TBHP و کاتالیزور هتروژن PEM

ردیف	آلکن	درصد تبدیل ^a	درصد اپوکسید ^a	زمان (ساعت)
۱		۹۸	۹۸	۲
۲		۹۸	۹۸	۲
۳		۶۰	۵۷ ^b	۴
۴		۹۲	۹۲	۲
۵		۹۸	۹۸	۶
۶		۹۵	۹۵	۳
۷		100	100 ^c	4
۸		95	91 ^c	4
۹		۸۵	۸۵	۵

شرایط واکنش: کاتالیزور: ۲۰ میلی گرم، آلکن: ۰/۵ میلی مول، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید: ۱/۱ میلی مول، حلال: ۳ میلی لیتر

(a) بازده براساس آلکن اولیه است.

(b) ۳ درصد محصول فرعی بنزآلدهید تولید شد.

(c) نتایج به دست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن

۳-۳-۸- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن PEM در اپوکسایش سیکلواکتن

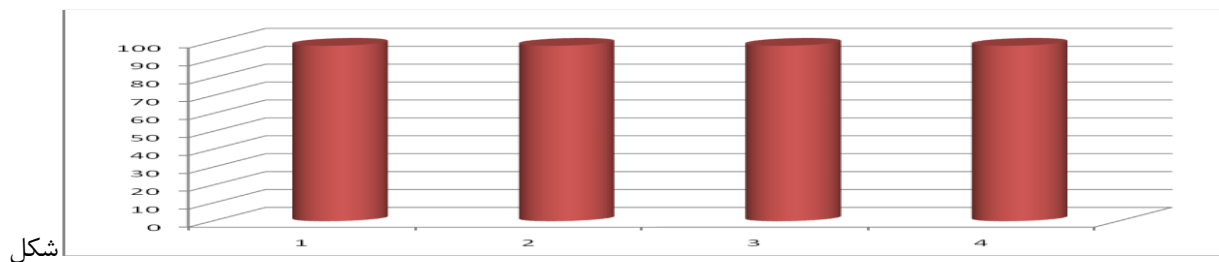
بوسیله ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید

روش کار انجام شده برای بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن در بخش ۲-۶-۱۱ شرح داده شده است. نتایج حاصل در جدول ۳-۲۷ و شکل ۳-۲۹ آورده شده است. با بررسی نتایج ثبت شده در جدول مشخص می شود که این کاتالیزور حتی پس از ۴ بار استفاده متوالی، هنوز بدون هیچ اثری از کاهش بازدهی، خاصیت کاتالیزوری خود را حفظ می کند که این نشان دهنده این است که اتصال کمپلکس مولیبدن به پلیمر فوق العاده قوی و محکم است و پایداری کاتالیزور بسیار بالاست.

جدول ۳-۲۷: نتایج حاصل از بازیابی کاتالیزور هتروژن [MoO₂(acac)]-PVC-EA

بازدهی %	زمان (ساعت)	ردیف
۹۸	۲	۱
۹۸	۲	۲
۹۸	۲	۳
۹۸	۲	۴

(a) بازده توسط GLC و بر اساس سیکلواکتن است



۲۹-۳: بررسی اثر بازیابی در کاتالیزور هتروژن: شرایط: سیکلواکتن: $0/5 \text{ mmol}$ ، کاتالیزور: 20 میلی گرم، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید: $1/1$ میلی مول، حلال: 3 ml ، زمان: 2 ساعت

جدول ۳-۲۸: شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن $\text{PVC-EA-[MoO}_2(\text{acac})]$

تتراکلرید کربن	حلال
<i>t</i> -BuOOH	اکسنده
$0/07 \text{ mmol}$	مقدار کاتالیزور
1 mmol	مقدار اکسنده
$120'$	زمان

در بخش ۳-۳-۹ مزیت استفاده از این سیستم و شرایط بهینه آن آورده شده است.

۳-۳-۹-نتیجه گیری:

نتایج حاصل از بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور مولیبدن قرار داده شده روی پلی وینیل کلراید در اپوکسایش آلکنها را می توان به صورت زیر خلاصه کرد.

۱ - تهیه آسان این کاتالیزورها و قابل دسترس بودن بستر پلیمری آنها از مزایای این سیستم های کاتالیزوری است.

۲- مناسبترین حلال برای اپوکسایش آلکنها در حضور کاتالیزورهای مولیبدن قرارداده شده بر روی پلی وینیل کلراید، حلال کلروفرم است.

۳- مناسبترین اکسیدانت برای اپوکسایش آلکنها در حضور کاتالیزورهای مولیبدن قرارداده شده بر روی پلی وینیل کلراید، اکسیدانت ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید است.

۴- دما نیز بر روی فعالیت کاتالیزوری این کاتالیزورها اثر دارد.

۵- از ویژگیهای بسیار خوب کاتالیستهای مولیبدن قرارداده شده بر روی پلی وینیل کلراید که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفتند قابلیت بازیابی و استفادهی مجدد بسیار بالای آنهاست.

۶- بهینه ترین مقدار برای کاتالیزور، اکسنده و مدت زمان برای سیستم کاتالیزوری - PVC-EN-Schiff base - [MoO₂(acac)] به ترتیب برابر ۰/۰۰۶ میلی مول، ۱/۱ میلی مول و ۵ ساعت است.

برای کاتالیزور PVC-EN-Schiff base-[Mo(CO)₄], ۰/۰۰۶، میلی مول، بهینه ترین مقدار اکسنده ۱/۱ میلی مول و مدت زمان بهینه ۵۰ دقیقه است.

برای کاتالیزور [PVC-EA-[MoO₂(acac)₂], ۰/۰۰۷، میلی مول، بهینه ترین مقدار اکسنده ۱/۱ میلی مول و مدت زمان واکنش ۲ ساعت است.

۷- یکی از مزیت‌های این سیستم نسبت به سایر سیستم‌های کاتالیزوری مشابه در اپوکسایش آلکنها، زمان انجام واکنش است که نسبت به سیستم‌های قبلی کمتر می باشد.

۸-نسبت میلی مول آلکن:اکسنده:کاتالیزور:

برای کاتالیزور [PVC-EN-Schiff base -[MoO₂(acac)] ۱:۱۸۳:۸۳

و برای کاتالیزور $\text{PVC-EN-Schiff base-[Mo(CO)}_4\text{]}$ مشابه قبلی و

برای کاتالیزور $\text{PVC-EA-[MoO}_2\text{(acac)]}$ ۱:۸۳:۷۱ می باشد که نسبت به بعضی سیستم‌های مشابه کمتر است.

آینده‌نگری:

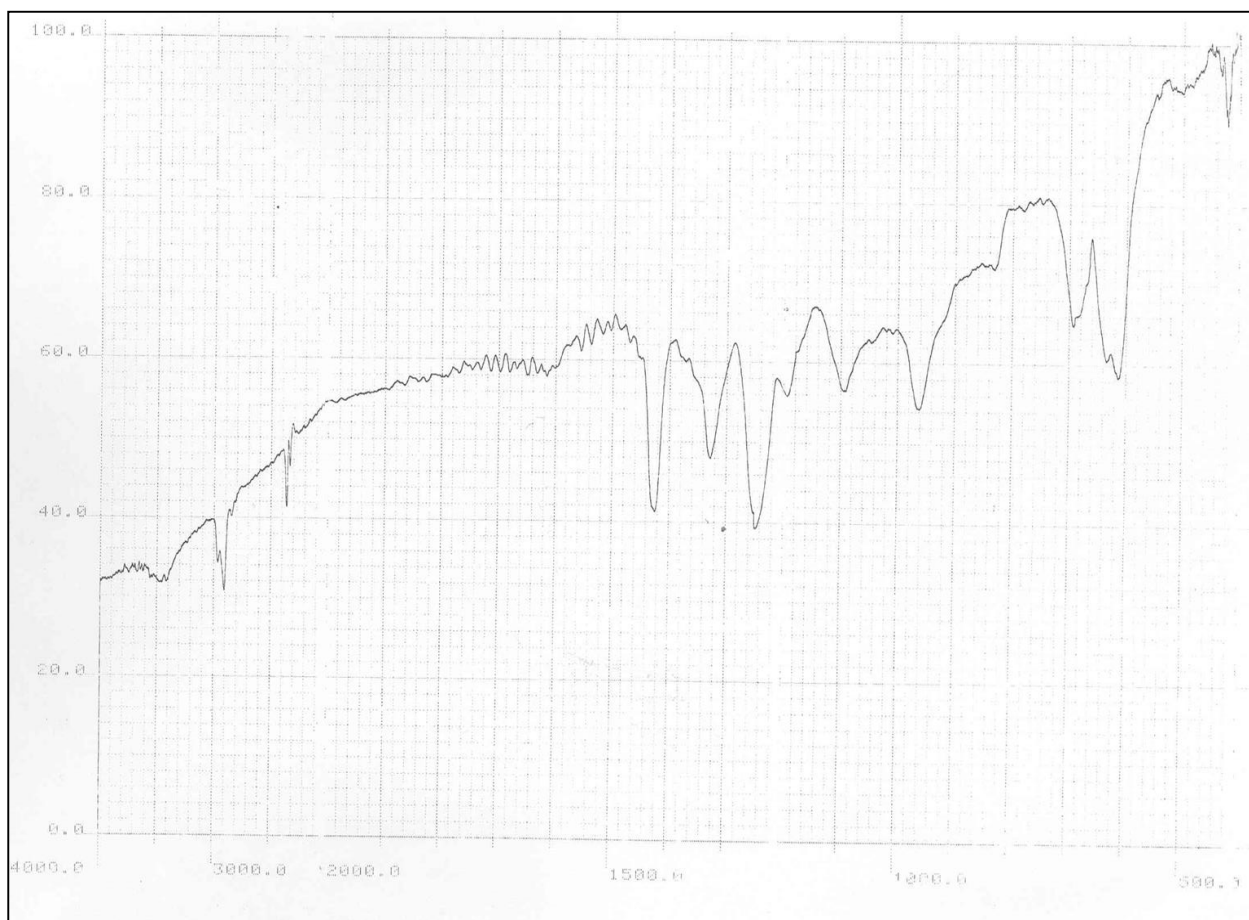
۱) اپوکسیداسیون اولفین‌ها نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون، سنتز بسیاری از حدواسط‌ها، مواد شیمیایی و دارویی دارد. بنابراین اپوکسایش نامتقارن آلکن‌های غیرعاملی، که تولید اپوکسیدهای خالص ناناتیومری می‌کند میتواند بوسیله این کاتالیزور ها بررسی گردد.

۲) اکسیداسیون سایر ترکیبات آلی را میتوان بوسیله این سیستم‌های کاتالیزوری بررسی کرد.

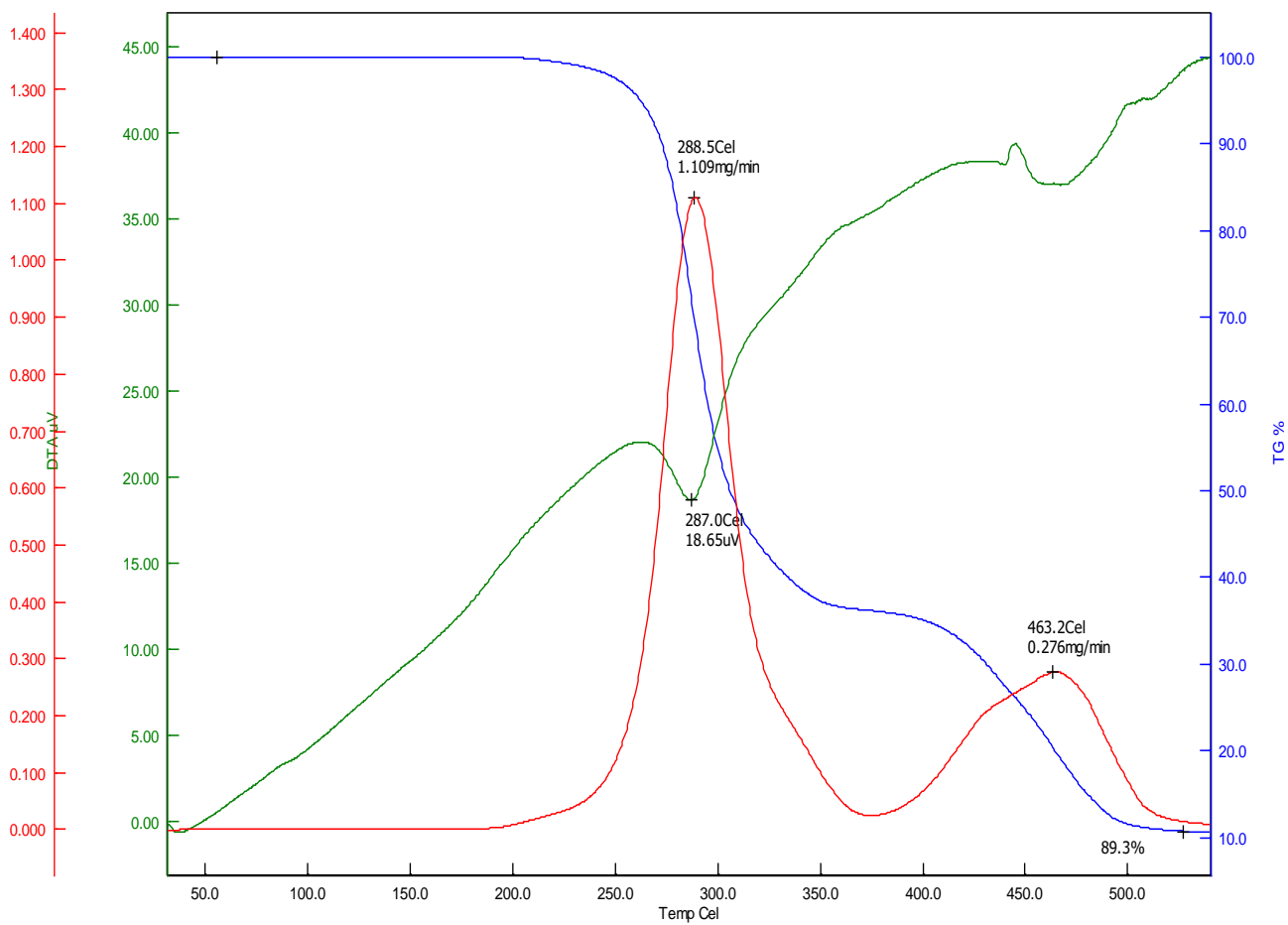
۳) می‌توان کاتالیزور مورد استفاده در این تحقیق را بر روی نگه‌دارنده‌های دیگر تثبیت کرد و خواص کاتالیزوری آنها را بررسی کرد.

۴) ترکیبات سنتز شده با تغییر فلزاتی مانند Fe و Ti می‌توانند بعنوان فتو کاتالیزور مورد استفاده قرار گیرند.

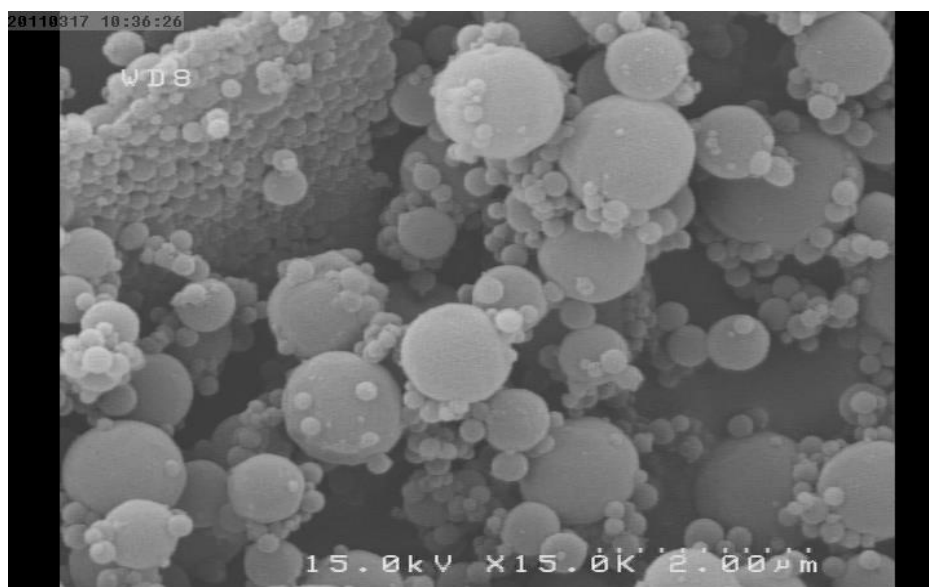
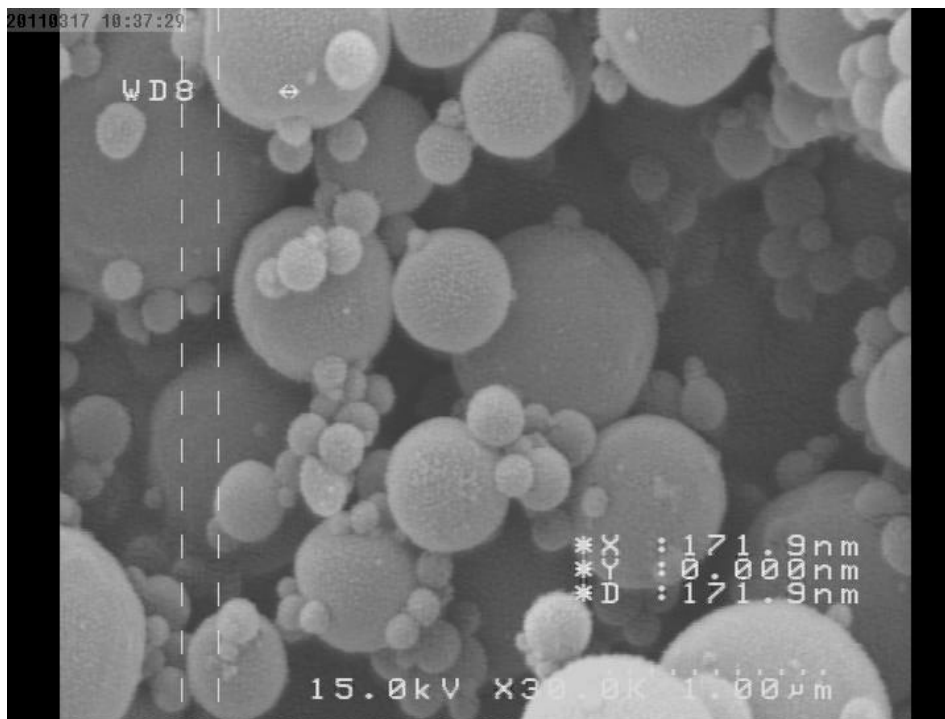
۵) با تغییر شرایط میتوان ترکیبات در حد و اندازه نانو از چنین سیستم‌هایی تهیه و بعنوان نانو کاتالیزور استفاده نمود.



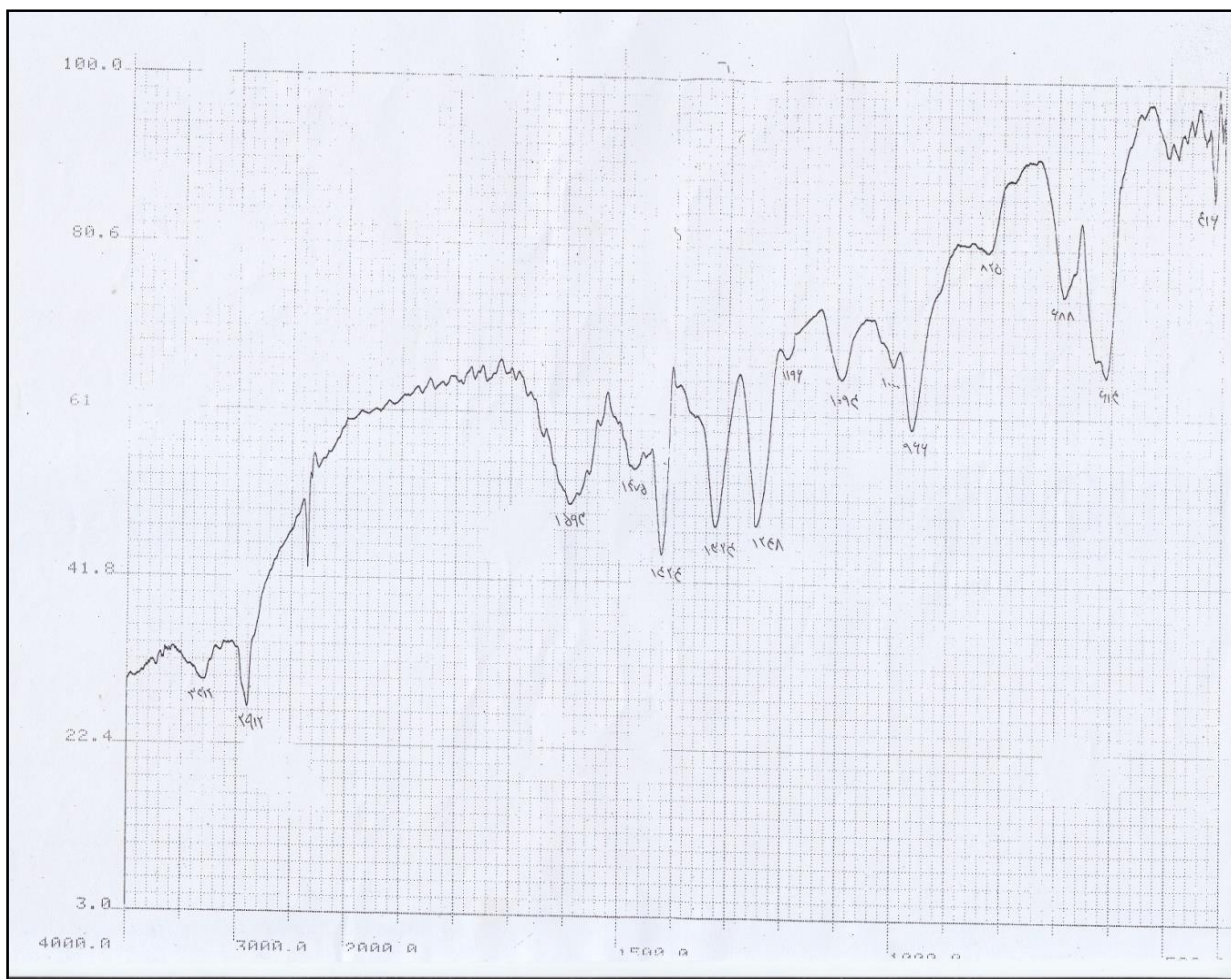
شکل 30-3 : طیف IR پلی وینیل کلرید



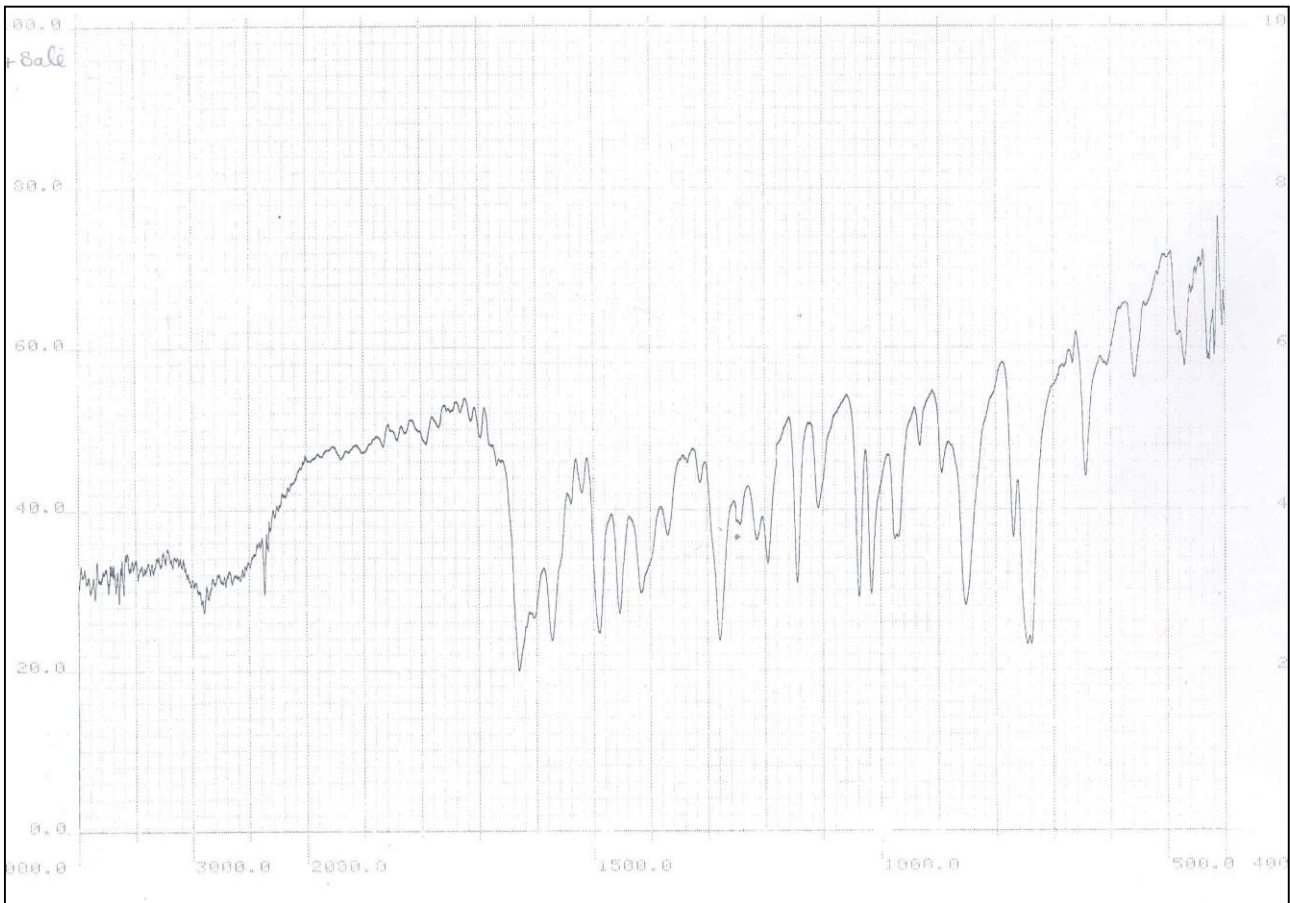
شکل 31-3 : طیف آنالیز حرارتی پلی وینیل کلرید



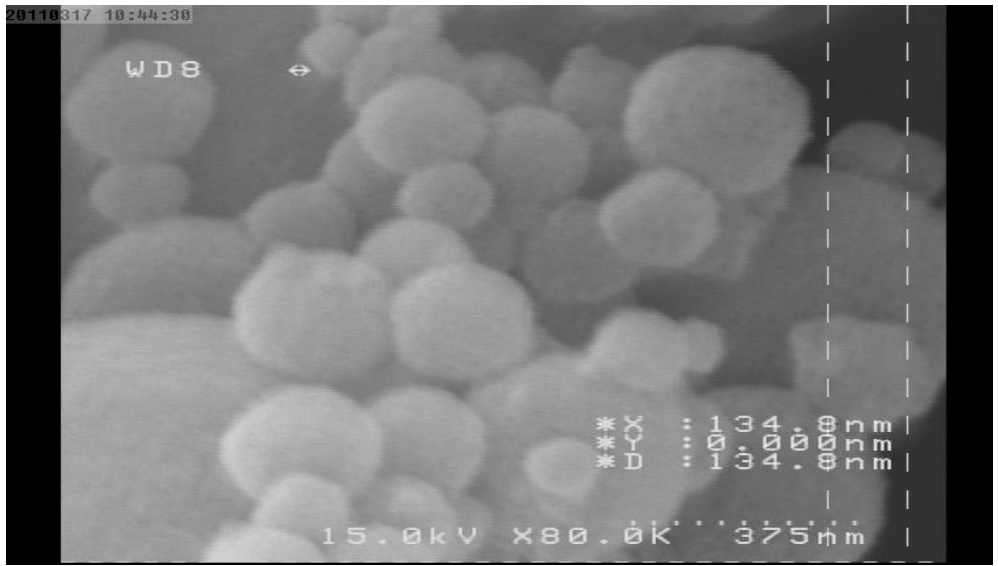
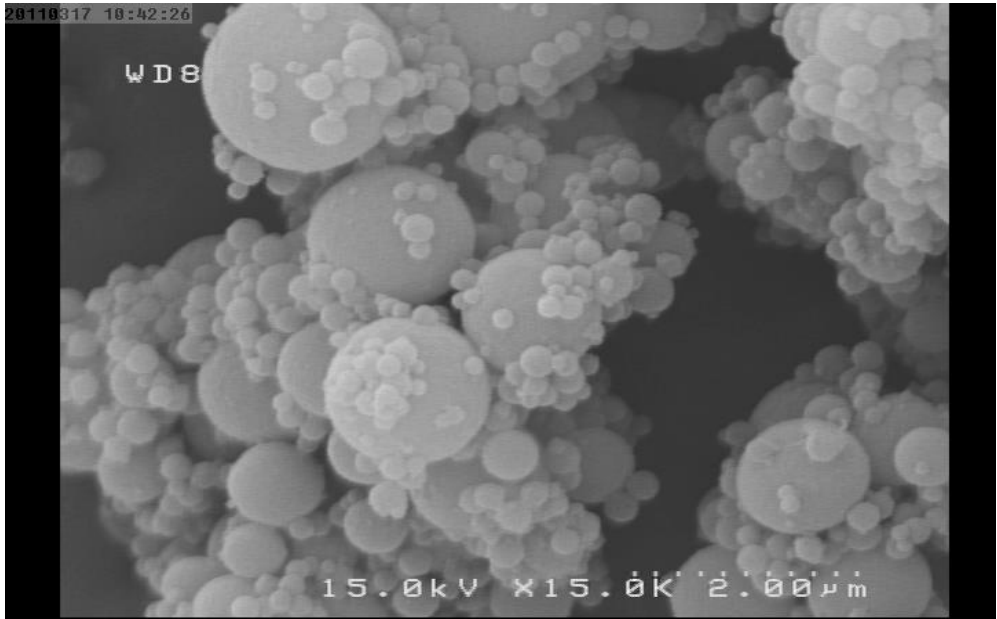
شکل 3-32: تصویر SEM پلی وینیل کلرید



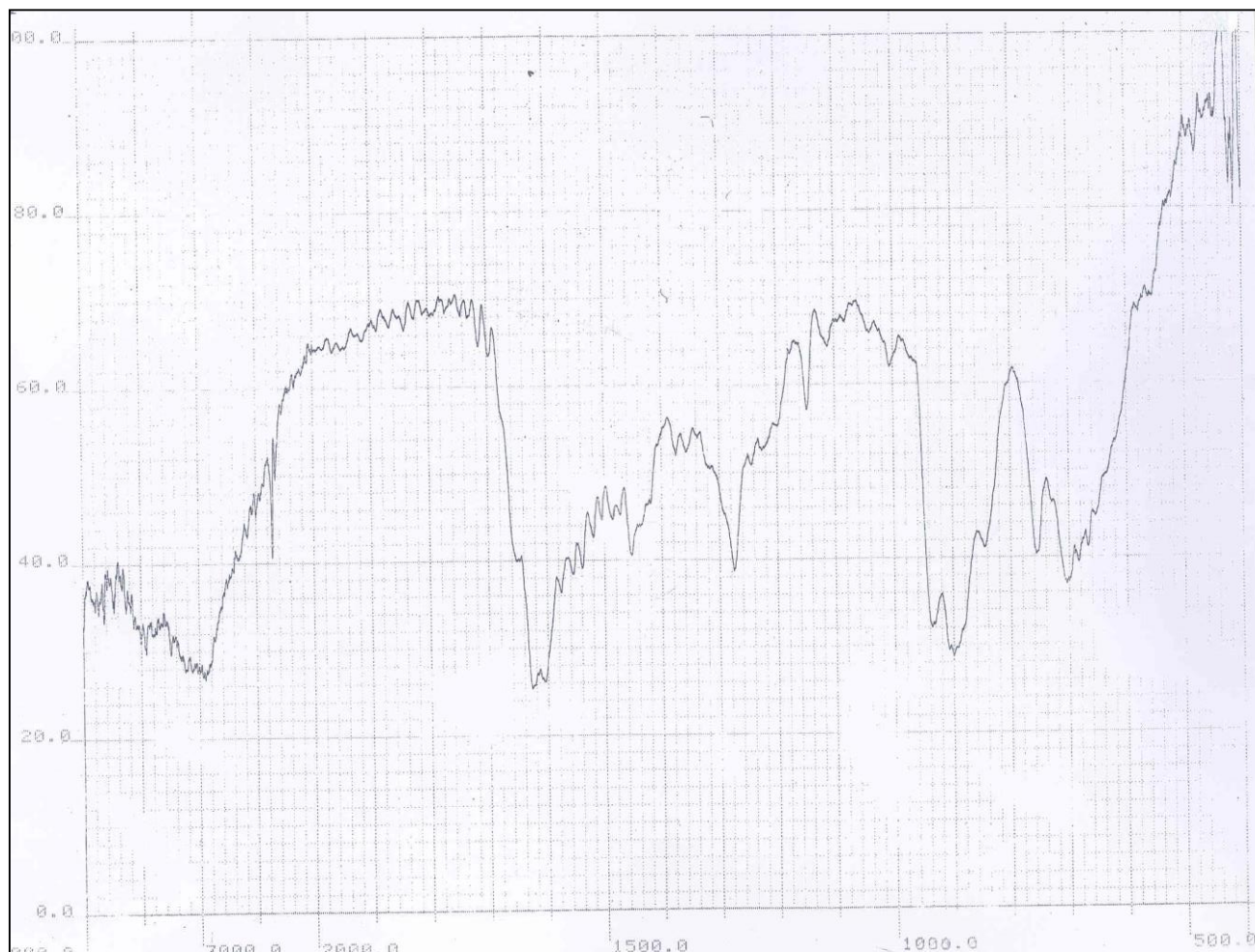
شکل 3-3: طیف IR لیگاند اتیلن دی آمین تثبیت شده بر روی بستر پلی وینیل کلرید



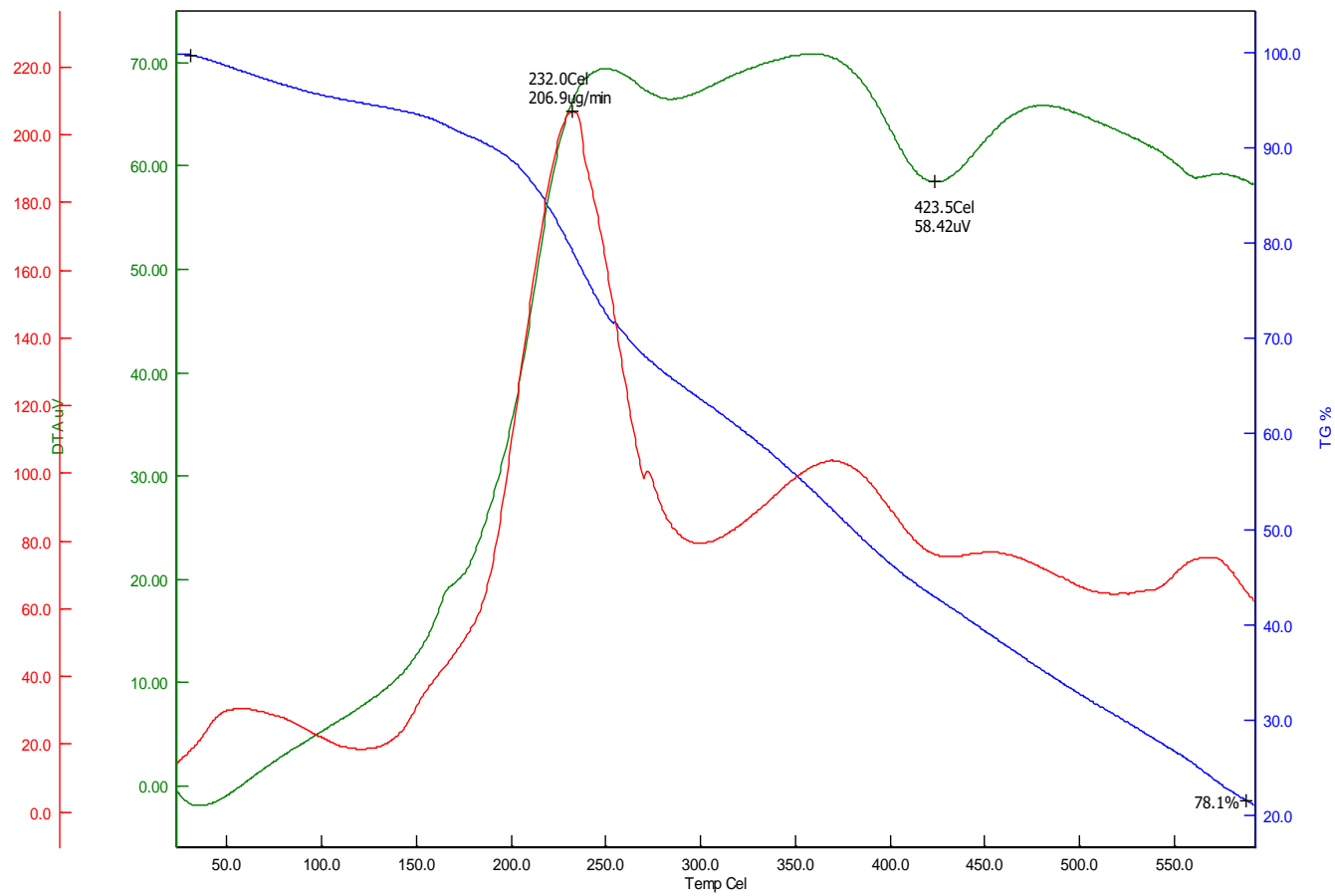
شکل 3-34: طیف IR لیگاند باز شیف تثبیت شده بر روی پلی وینیل کلرید



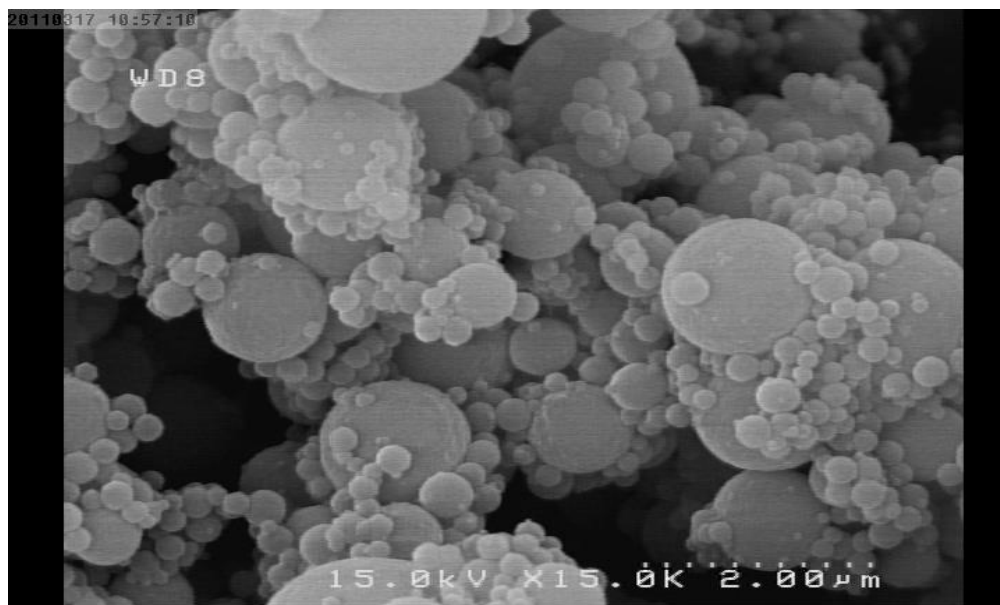
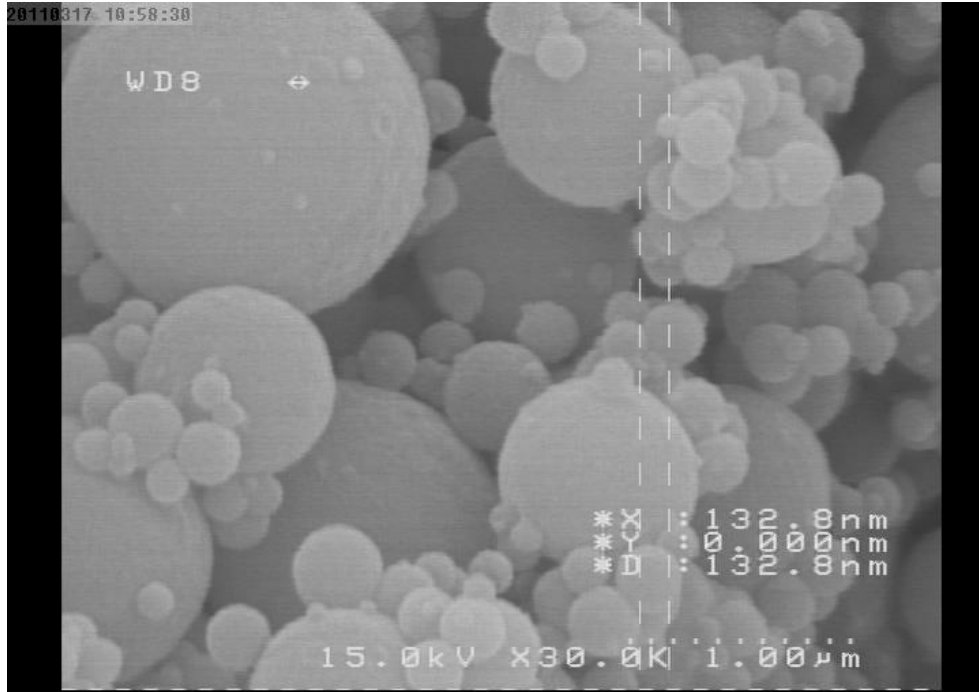
شکل 3-35: تصویر SEM لیگاند بازشیف نشسته بر روی پلی وینیل کلرید



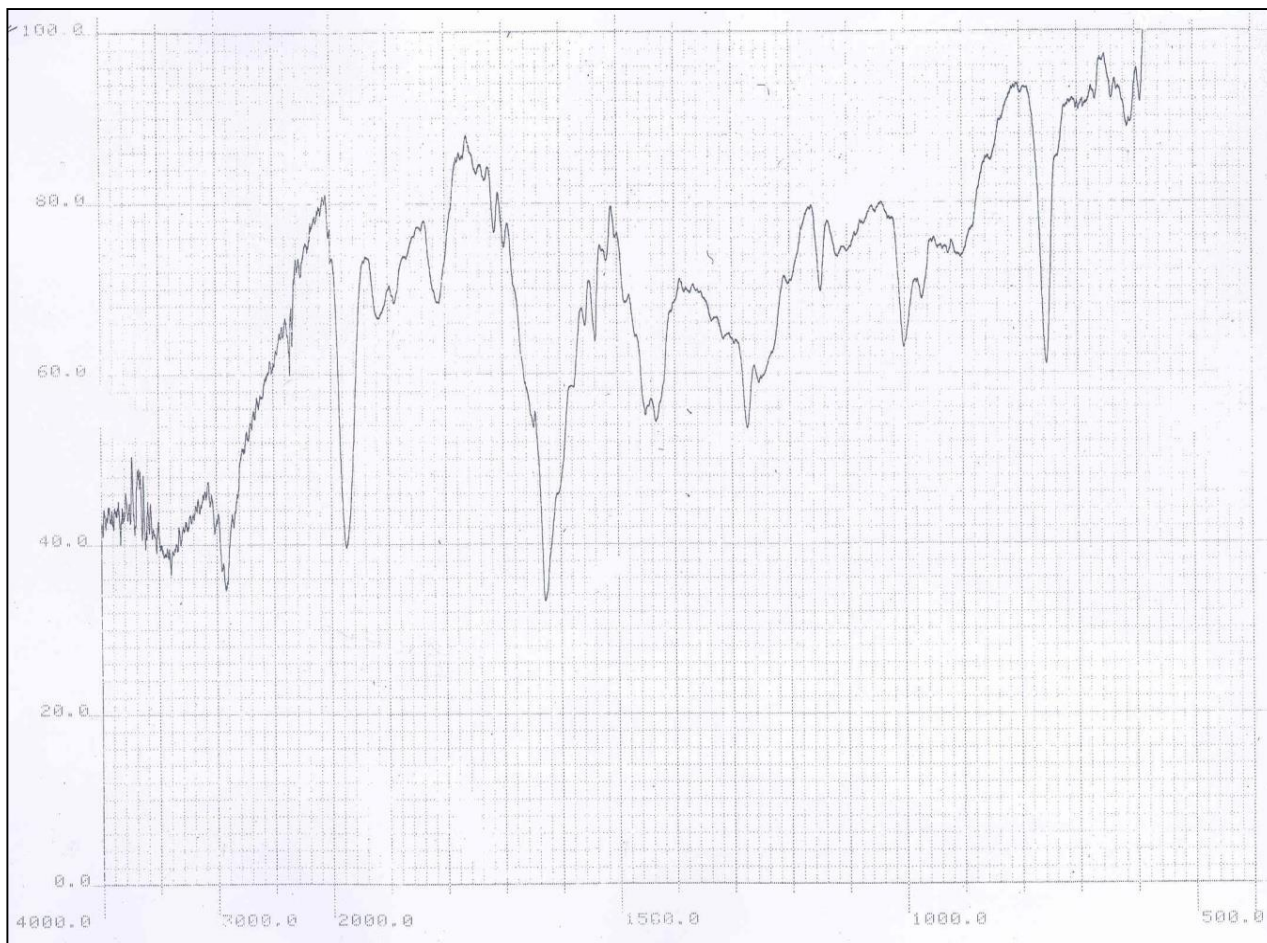
شکل 3-36: طیف IR کاتالیست هتروژن PSM



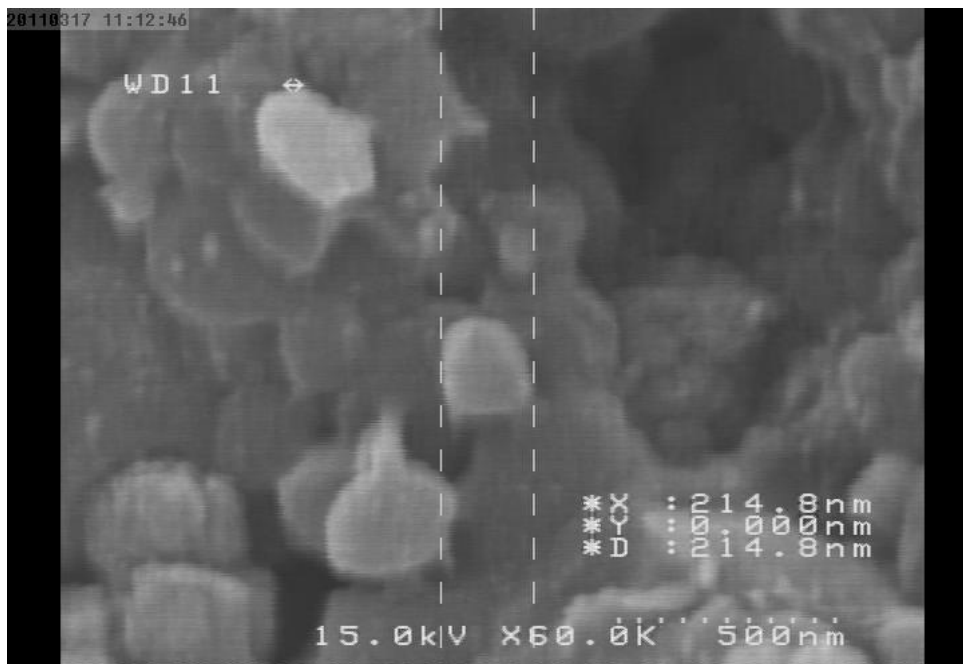
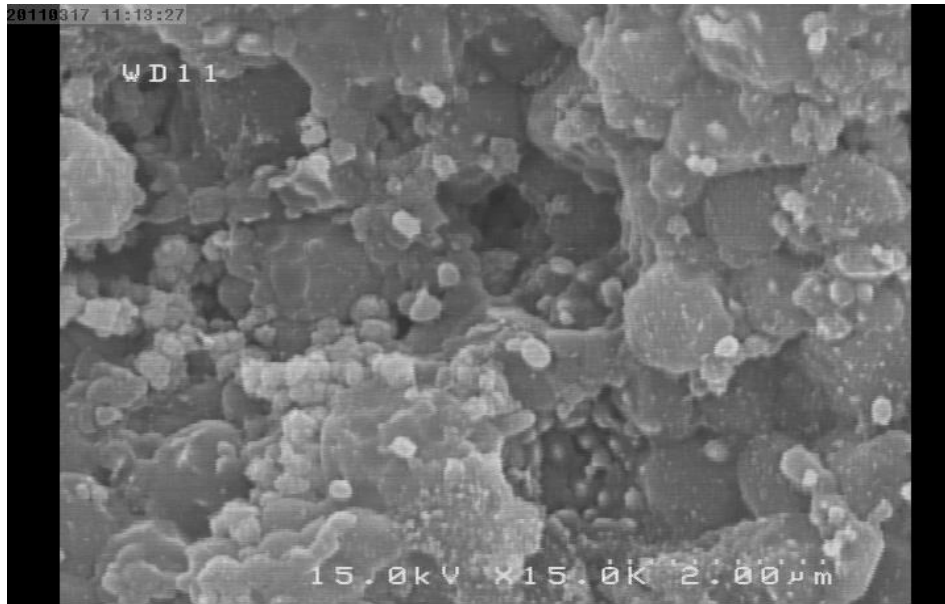
شکل 3-37 : طیف آنالیز حرارتی کاتالیست هتروژن PSM



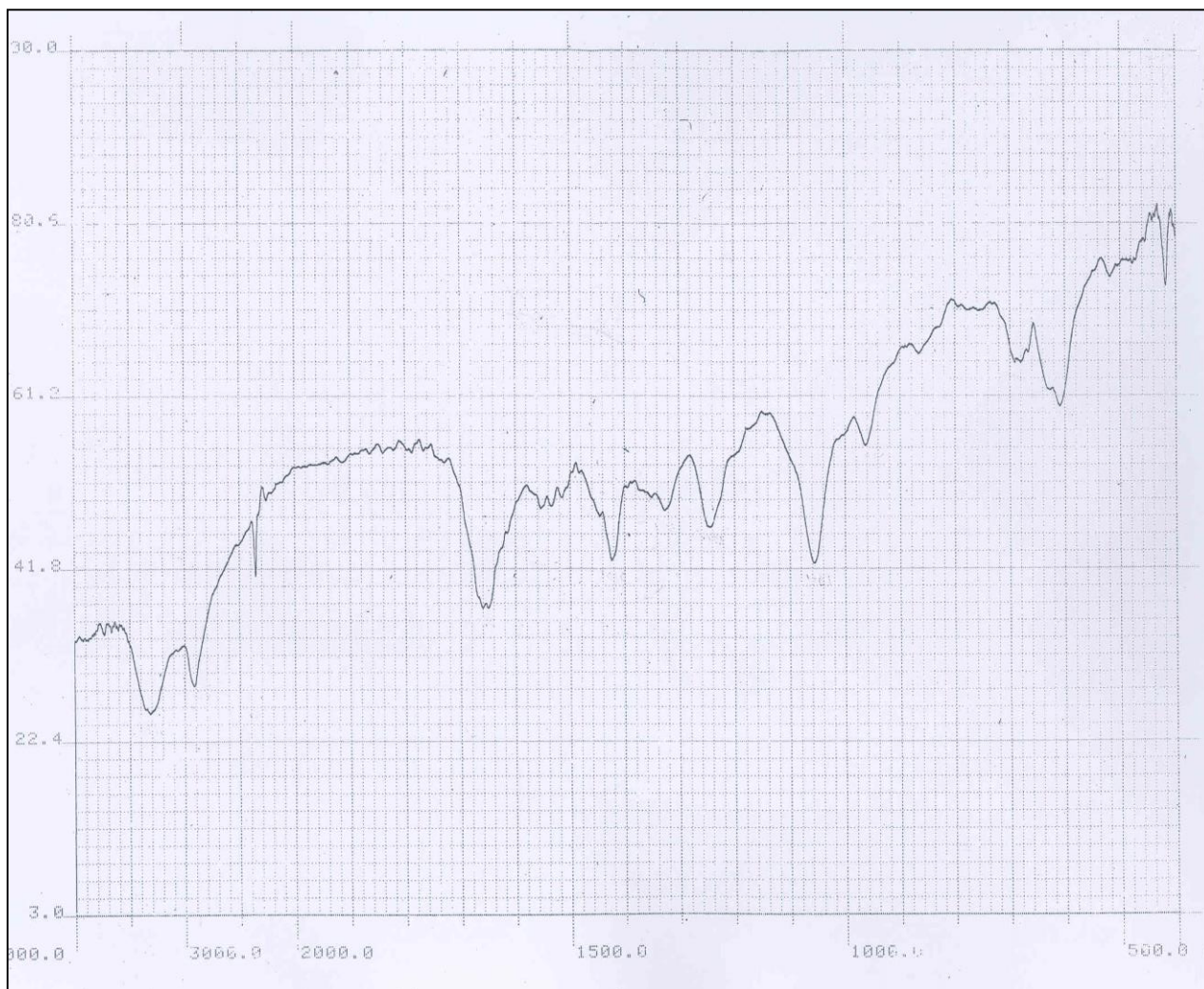
شکل 3-38: تصویر SEM کاتالیست هتروژن PSM



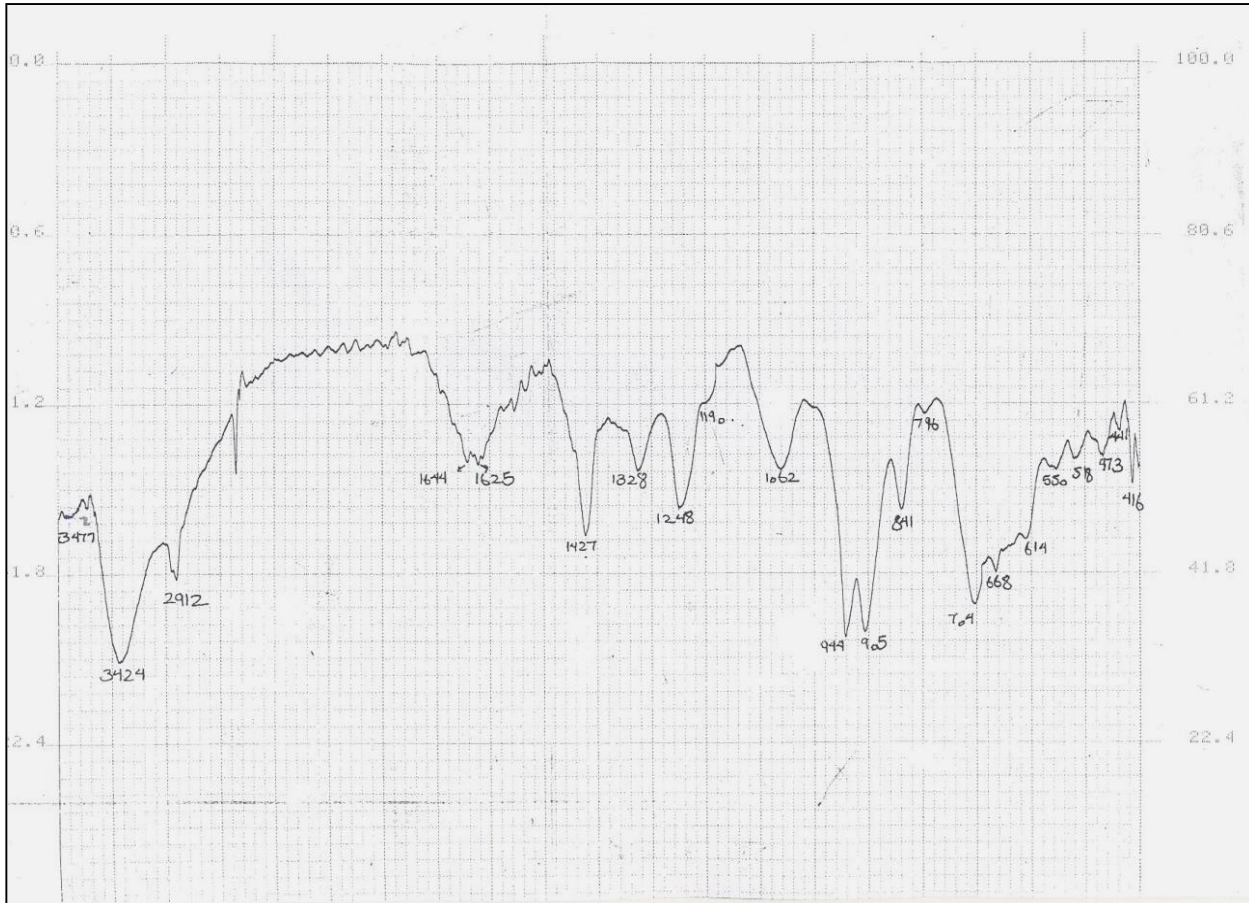
شکل 3-39: طیف IR کاتالیست هتروژن PSMh



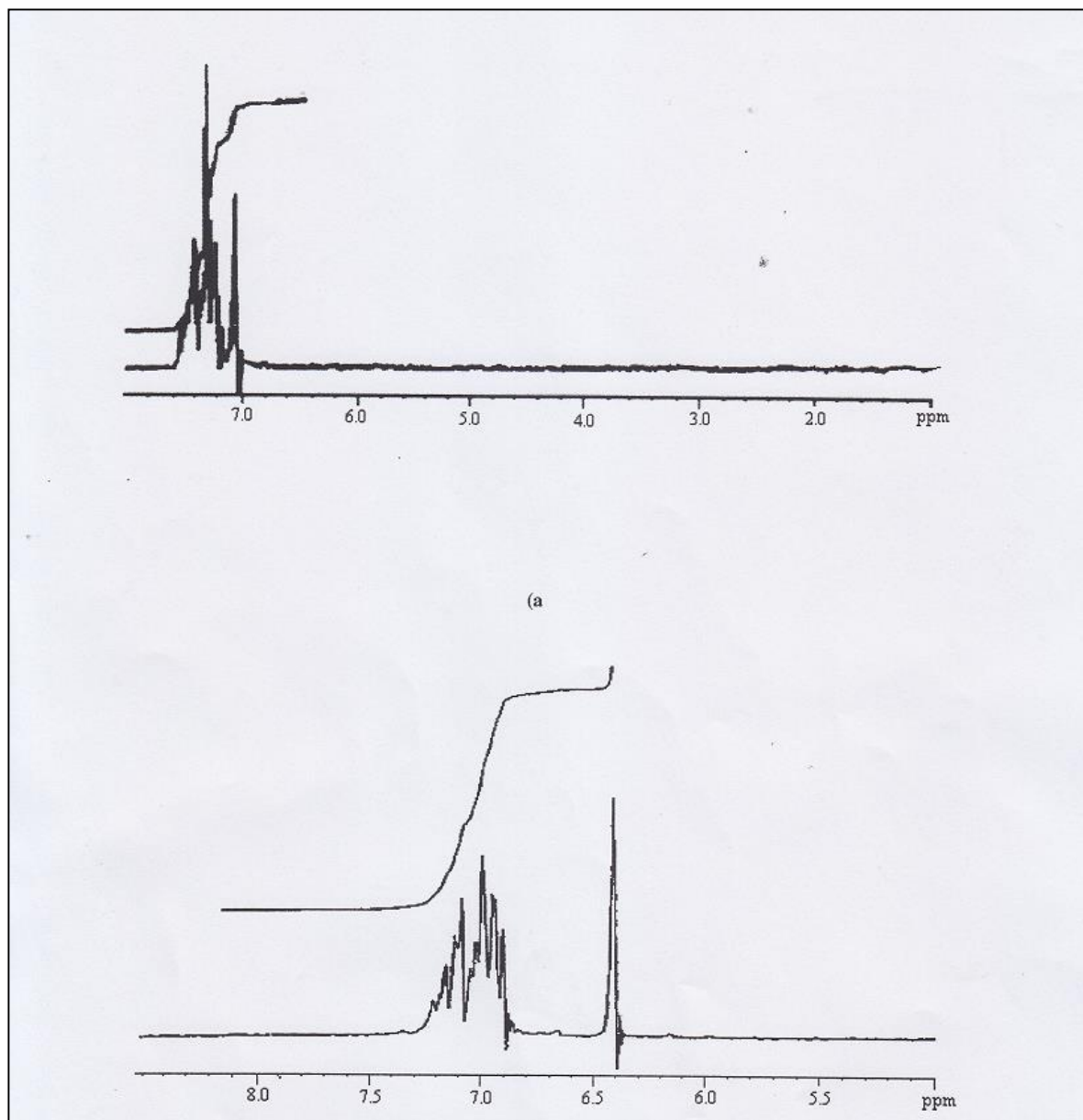
شکل 3-40: تصویر SEM کاتالیست هتروژن PSMh



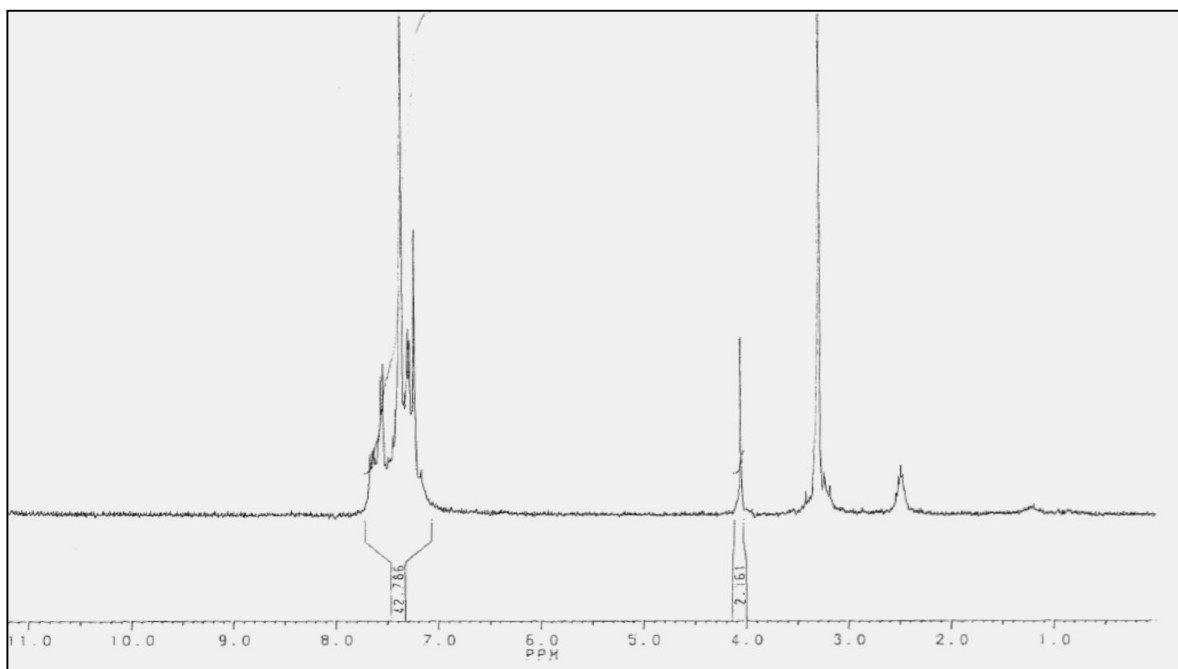
شکل 3-41: طیف IR لیگاند اتانول آمین قرار گرفته بر روی پلی وینیل کلرید



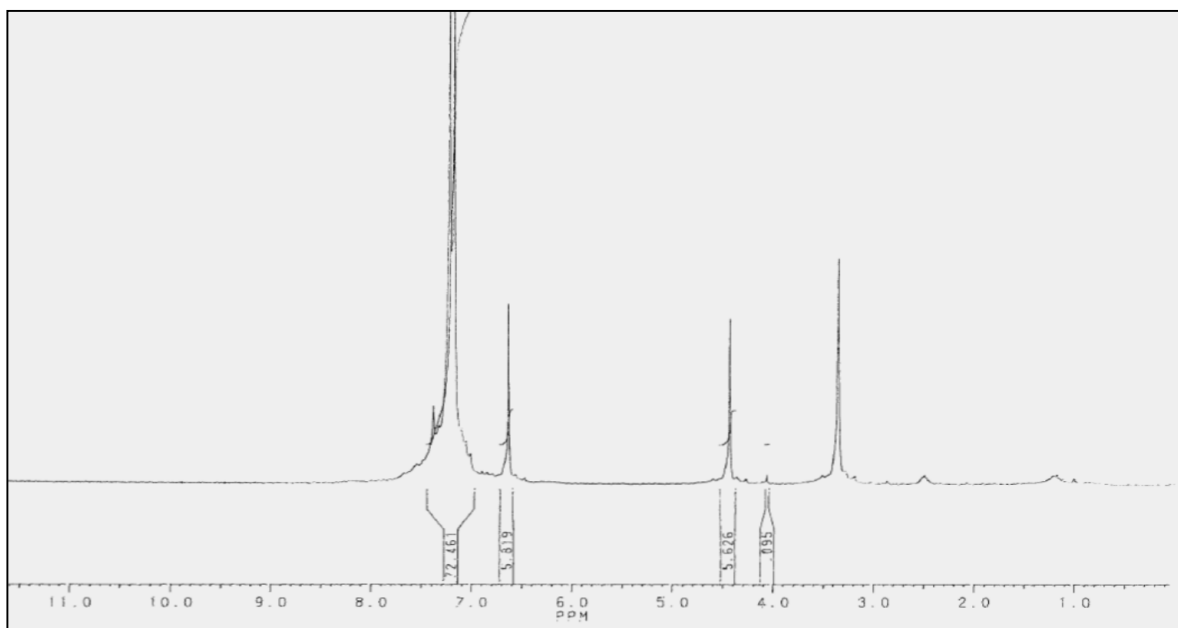
شکل 3-42: طیف IR کاتالیست هتروژن PEM



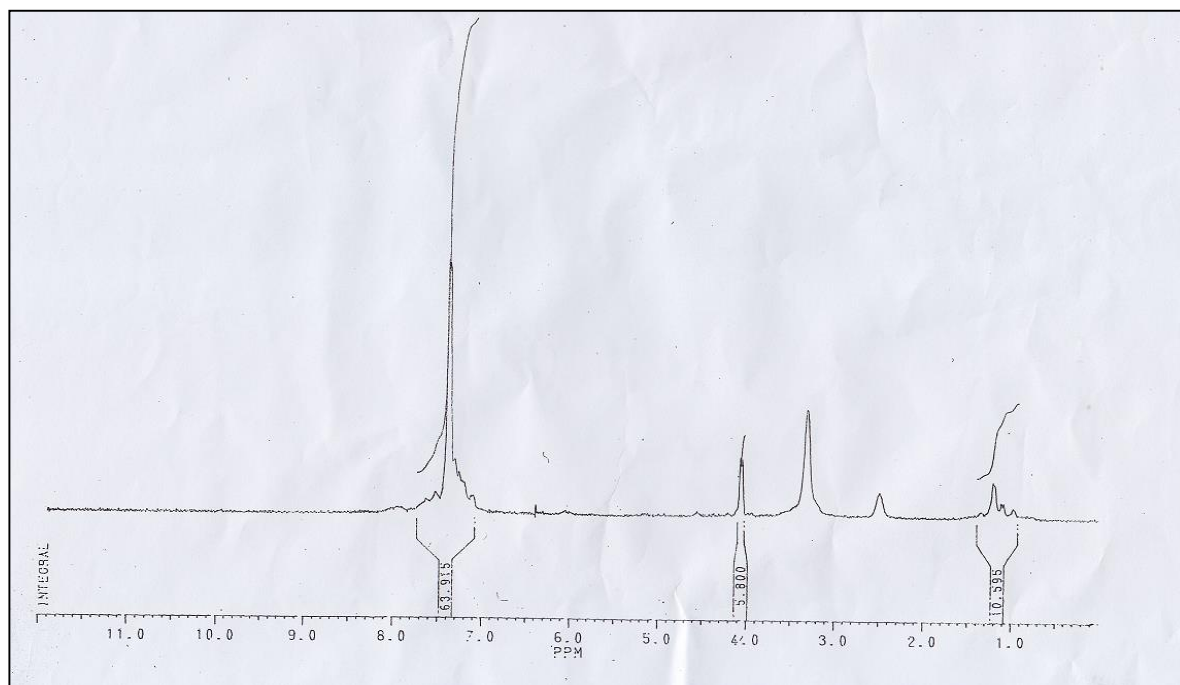
شکل 3-43: طیف های ^1H NMR مربوط به (a) ترانس- استیلین (b) سیس- استیلین



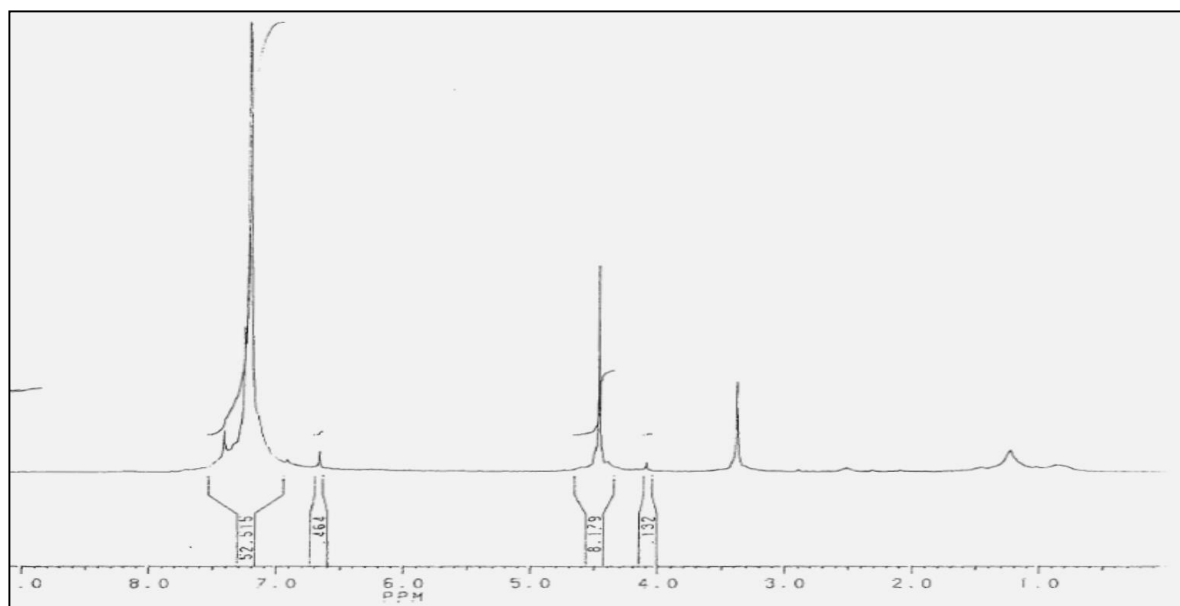
شکل 3-44: طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین بوسیله کاتالیست PSM



شکل 3-45: طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش سیس استیلین بوسیله کاتالیزور PSM



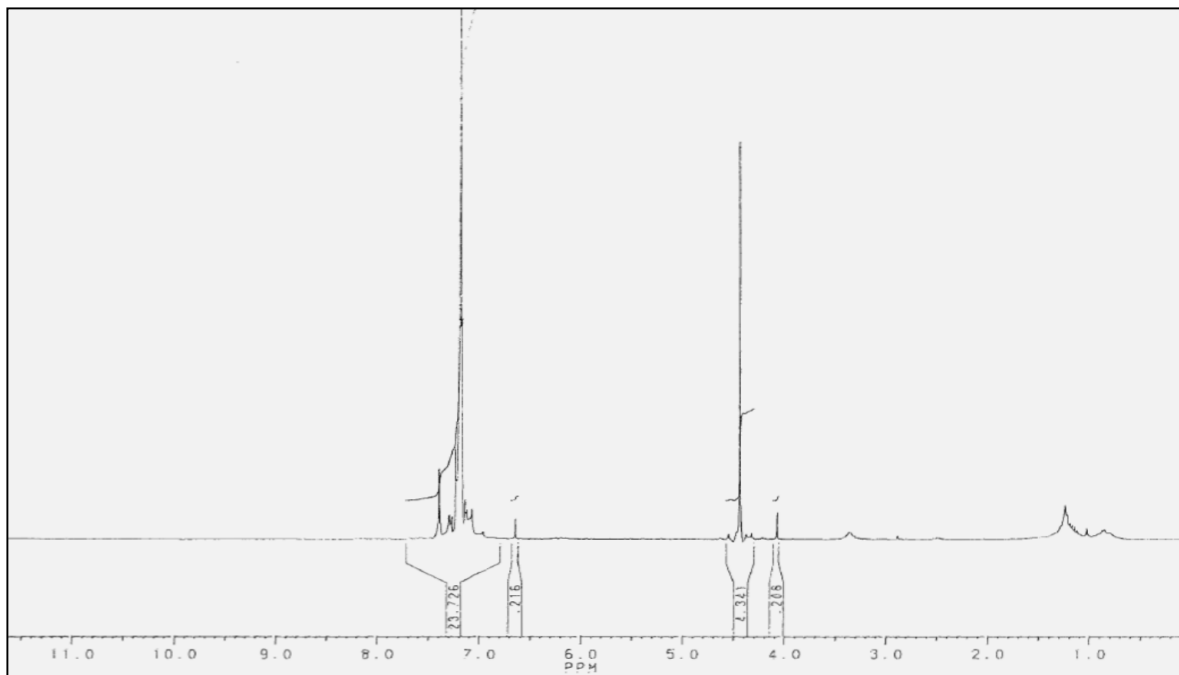
شکل 3-46: طیف $^1\text{H-NMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین بوسیله کاتالیزور PSMh



شکل 3-47: طیف $^1\text{H-NMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش سیس استیلین بوسیله کاتالیزور PSMh



شکل 3-48: طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین بوسیله کاتالیزور PEM



شکل 3-49: طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش سبیس استیلین بوسیله کاتالیست PEM

- [1] E. Myasaki, *J Catal* **1980**.84.
- [2] N. End, Kai-Uwe. Schoning, *Toppic In Carrent Chemistry*, new york, **2004**. 242. 241-271.
- [3] A.J.B. Roberston, *The Early History Of Catalysis*, new york, **1975**.64.
- [4] J. F. Lepage. "*Applied Heterogeneous Catalysis* ," Editions Technip, paris, **1987**. 1-15.
- [5] A. D. Pomogailo, *Kinetics And Catalysis* **2004**. 45. 61-103.
- [6] D.E. Devos, F.J. Van-kelecom, D.A. Jacobs, *phosphorus ligands in asymmetric catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [7] H. Nur. *Akta KimIndon*, London, **2007**.1.
- [8] D. Keilin, E. F. Hartree. "*Biological Catalysis of Mutarotation of Glucose*", Specificity of Notatin, new york, **1952**.50. 341.
- [9] P.A. Vigato, S. Tamburini, *Coord. Chem.Rev* **2004**.248.1717.
- [10] S.G. Wilkinson, F.G. Stone, E.D. Able, *comprehensive organomettalic chemistry*, 3rd ed, Pergamson Press, new york, **1982**. 8.553.
- [11] Y. Miguel, E. Brule, R. G. Margue, *J. Chem.Soc. Perkin Transe* **2001**. 1. 3085.
- [12] D. C. Bailey, S. H. Langer, *Chem.Rev* **1981**. 81. 109.
- [13] N. Leadbeater, M. Marco, *Chem.Rev* **2002**. 102.3217.
- [14]. C. A. McNamara, M. J. Dixon, M. Bradly, *Chem.Rev* **2002**.102. 3275
- [15] T. J. Dikerson, N. N. Resad, K. D. Janda, *Chem.Rev* **2002**. 102. 3275.
- [16] D. E. Bergbreiter, *Chem.Rev* **2002**. 102. 3345.
- [17] Q. H; Li, Y. M. Fan, A. S. C. Chan, *Chem.Rev* **2002**.102.3385.
- [18] S. Ley, I. R. Baxandale, R. N. Bream, P. S. Jackson, A. G. Leach, D. A. Longhottom, M. Nesi, J. S. Scott, R. I. Storer, R. I. Talor, S. J. TALOR, *J. Chem.Soc Perkin Trans* **2000**. 1. 3815.

- [19] D. C. Sherrington, *Catal.Today, London*, **2000**. 57. 87.
- [20] H. Kameyama. H. Suzuki. A. Amano, *Chem.Lett* **1988**. 117.
- [21] G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis*, Oxford University Press Oxford, London, **1987**.
- [۲۲] پایان نامه کارشناسی ارشد شرانلو، حسین. (۱۳۷۶) به راهنمایی دکتر محمد حسین پیروی. دانشگاه شهید بهشتی.
- [23] R. Jan. 2ed. *Bioinorganic Catalysts*. New York. NY. USA. Marcel Dekker Incorporated, **1999**. 24
- [24] C. L. Thomas. "Catalytic process And proven Catalyst", London: Academia press. **1970**.
- [25] F. Traina, N. Pernicon, *La chemical El. Industrial* **1970**. 52. 1-12.
- [26] B. Delmon, *J. Thermal Anal. Calor.* **2001**. 99. 44-65.
- [27] A. G. Obald, S. K. Goyal, "Encyclopedia of chemical processing 3 Ed." John-Wiley, new York, **1985**. 3. 420-480.
- [۲۸] جی باند «کاتالیزورهای ناهمگن». ترجمه دکتر محمد حسین پیروی و مهندس ایرج ناصری. شهید بهشتی. چاپ اول
۱۳۷۵.
- [29] Q. H. Xia, H. Q. Ge, C.P. Ye, Z. M. Liu and K. X. Su, *Chem.Rev* **2004**. 105. 1603-1662.
- [30] F. Christelle, H. Wolfgang, E.K. Fritz, *Top Organomet Chem* **2007**. 22. 39-77.
- [31] H.K. Sajiki, T. Yamata, A.H. Tsbouklu, K.H. Rota, *Tersahedran Lette* **2003** . 41. 171-174.
- [32] C.J.H. Rodes, *Koyal Soc Chem* **2000**. 57.
- [33] N.E. Greenwood, *chemistry of elements*. Oxford: Butterworth-Heinemann, London, **1997**.
- [34] D. Naik, L. K. Doraiswamy, *Chemistry and Engineering* **1998**. 44. No-3. 612-646.
- [35] C. Schuster, W.F. Holderich, *Catal.Lett* **2000**. 60. 193-207.
- [36] C. Heinrichs, W. F. holderich, *Catal. Lett* **1998**. 58. 75-80.
- [37] P. Serp, P. Kalck, *Chem. Rev* **2002**. 102. 3085.
- [38] A. Choplin, F. Quignard, *Coord. Chem. Rev* **1998**. 178-180. 1679.
- [39] D. C. Sherrington, *Pure Appl. Chem* **1988**. 60. 401.
- [40] D. C. Sherrington. *Polymer Supported Synthesis*. in: J. H. Clarh (ED). Chemistry of waste Minimization, C CH, London, 6. **1995**. 141.

- [41] F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev* **1995**. 144. 39.
- [42] E. Montavani, N. Paladirio, A. Zanotti, *J. Mol. Catal* **1997**.3. 385.
- [43] S.S. Cady, T.J. Pinnavaisa, *Inorg.Chem* **1978**.17.1501.
- [44] H. Kameyama, H. Suzuki, A. Amano, *Chem.Lett* **1988**.117.
- [45] K.A. Carrado , P. Thiagarajan, R.E. Botto, *Inorg Chem* **1991**.30.794.
- [46] C. O. Arean, G. T. Palomino, E. E. Platero, M. P. Mentrui, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1997**. 873.
- [47] Guzman, J. Gates, *B. Dalton Trans* **2003**.3303.
- [48] Brunel, D.N. Sutra, P. Caawnel, A.L. Ras, *Coor Chem Rev* **1998**.178-180.1083.
- [49] K.D. Behringer, Blumbel, *J Inorg Chem* **1996**.35.1814.
- [50] K.D. Behringer, Blumbel, *J Chem Commun* **1986**.1098.
- [51] D. Brunel,N. Bellocq,P. Sutra,M. Moreau,F.D. Galarneau, *Coor Chem Rev* **1998**.178-180.1085.
- [52] P.M. Price, J.H. Macquarrie, D.J.J, *Chem Soc,Dalton Trans* **2000**.101.
- [53] A. Comely, S.E. Gibson, *Chem Int Ed Engl*, **2001**.40.1012-1032.
- [54] S.S. Cady, T.J. Pinnavaia, *Inorg Chem* **1978**.17.1501.
- [55] H. Kameyama,H. Suzuki, A. Amano, *Chem.Lett* **1988**.117.
- [56] K.A. Carrado, P. Thiyagarajan, R.E. Botto, *Inorg Chem* **1991**.30.794.
- [57] G.J. Kim, J. Shin, *Catal Lett* **1999**.63.83-90.
- [58] K.C. Gupta, A.K. Sutara, C.C. Lin, *Coord Chem Rev* **2009**.253.1926.
- [59] G. Berti. Macchia, B. Macchia, *Tetrahedron Lett*, **1965**.6.3421.
- [60] B. Comils, W.A. Herrmann, *App Homogeneous Catalysis With Organometallic*.Wiley vch verlag GmbH.new york, **2002**.
- [61] S. Tangestaninejad, M. Moghadam. *Catal. Commun*, **2009**. 70853-858
- [62] Y. Sui, X. Fu, *Catal Commun*, **2008**.9.2616-2619.
- [63] M. Farais, Martinelli.: *Appli Catal A General* **2011**.403.119.
- [64] M. Moghadam, S. Tangestaninejad.*J Molecular Catal A :A Chem* **2010**.329.44-49.

- [65] S. Tangestaninejad, M. Moghadam. *C.R.Chimie* **2011**. 14.604-610.
- [66] I. Arends Sheldon, R. Sheldon, U. Hanefeld, *Green chemistry catalysis*. Wiley-vch verlag, new York, **2007**.
- [67] D. Kahlich, Wiechern, U. Lindner, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry* Wiley-vch, Weinheim, new York, **2002**.
- [68] L. Zhang, M. Xue, Y. Cui. *J. App, Polym, Sci* **2010**. 115.2523.
- [69] M. Islam, P. Mondal, S. Mukherjee, M. Mobarak. A. S. Roy, S. Mondala, S. Sarkar, *J Chem Technol Biotechnol* **2010**. 85. 460
- [70] a) O.A. Rayan, A. Chakravorty, *Inorg. Chem* **1981**. 20.660. b) G.J. Chen, J.W. McDonald, W.E. Newton, *Inorg. Chem* **1976**. 15.2612.
- [71] W. Palitzsch, C. Beyer, U. Böhme, B. Rittmeister, G. Roewer, *Eur. J. Inorg. Chem* **1999**. 1813–1820.
- [72] Xu-Jiang Huang, Fen Dong, Lu Chen, Yi-Qun L, *Monatsh Chem* **2008**. 139.1447–1451
- [73] C. Lu, E. W. Huches, P. A. Giguier, *J.Am.Chem.Soc* **1941**. 63.1507.
- [74] G. Grivani, S. Tangestaninejad, *Inorg. Chem. Commun* **2007**. 10914-917.
- [75] M. Masteri-Farahani. *J. Mol. Catal A: Chem* **2010**. 31645-51
- [76] B. Cornils. W. A. Hermann. in: *Applied Homogeneous Catalysis With Organometallic Compounds*, 1. 2nd. Ed. Wiley-VCH. Weinheim, new York, **2002**. 413
- [77] S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Moghadam, G. Ghivani, *Readily. Catal Commun* **2007**. 8839-844.
- [78] R. A. Sheldon. J. K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*, Academic Press. New York, **1981**.
- [79] Hu. Zhongkai. Fu. Xiangkai. Li. Yuedong, *Inorg. Chem. Commun* **2011**. 14. 497
- [80] K. C. Gupta, A. Kumar, Li. Chu-Chie, *Coord. Chem. Rev* **2009**. 253. 1926-1946.
- [81] A. C. Gomes, S. M. Bruno, S. Gago, R. P. Lopes, D. A. Machado, A.P. Carminatti, A.A. Valente, M. Pillinger*, I.S. Gonçalves, *J. Organomet. Chem* **2011**. 1.
- [82] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, *J Organometallic chem* **2010**. 695.2014-2021
- [83] H. Xu-Jiang, D. Fen. C, Lu. L. Yi-Qun, *Monatsh Chem* **2008**. 139. 1447–1451

[84] S. Rajendran, M. Ramesh Prabhu, M. Usha Ranilnt, *J.Electrochem. Sci* 3. **2008**. 282-290

[85] نگرشی بر طیف سنجی، تالیف رونالد پاویا، ترجمه دکتر برهمن موثق

[۸۶] پایان نامه کارشناسی ارشد بهرامیان، بهرام به راهنمایی دکتر ولی الله میرخانی، اکسایش شبه حیاتی ترکیبات آلی با استفاده از کمپلکس های بازشیف محلول در آب و قرار گرفته بر روی نگهدارنده‌ها، اسفند ۸۴

Abstract

The subject of this thesis is due to synthesis of Schiff base molybdenum catalytic systems PVC-Schiff base $-\text{[MoO}_2(\text{acac})]$, PVC-EN-Schiff base- Mo(CO)_4 , PVC-EA- $[\text{MoO}_2(\text{acac})]$ that were immobilized onto poly vinyl chloride as support. The catalytic activity of this catalyst were studied. At first, molybdenum Schiff base compounds were immobilized to poly vinyl chloride via covalently bonds and then this immobilized catalysts were well characterized by spectroscopic techniques. This catalyst was found as an efficient catalyst for epoxidation of alkenes. The effect of reaction parameters such as solvent and oxidant were investigated. At the presence of this catalyst, carbon tetrachloride as a solvent and *tert*-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidizing agent were employed. This system was used as an efficient catalyst for other alkenes epoxidation with TBHP in CCl_4 as solvent. The results indicated high catalytic activity in alkenes epoxidation. The heterogeneous catalyst can be reused several times without significant loss of its catalytic activity.

keywords: Schiff base, Poly vinylchloride, Alkene, epoxidation, *tert*-Butyl hydroperoxide, molybden



Shahrood University of technology

Faculty of chemistry

**Polymer supported Schiff base molybdenum catalyst as
effective and selective in epoxidation of alkenes**

By:

A. Golmohamadpour

Supervisor:

Dr. B. Bahramian

Advisor:

Dr. M. Mirzaee

October 2011

