



دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس هگزاکربونیل مولیبدن تثبیت شده روی نانو بوهمیت عامل دار شده و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن

دانشجو:

سیده ماریه میرابراهیمی

اساتید راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

تابستان

۱۳۹۱

شکر و قدردانی

حمد و سپاس پروردگاریکتار که لطف و کرم بی‌کرانش من را نیز در بر گرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در کسره علم و معرفت بردارم.

الکون که به یاری خداوند متعال، این دوره پر خاطره از دوران تحصیلم را به پایان رسانده‌ام، هر چند واژه‌ها را یاری آن نیست که لطف و محبت و

بزرگواری آنانی را که در تمام دوران زندگی ام جرحه‌نوش دیبای مهر و محبتشان بوده‌ام به تصویر بکشم، اما به رسم ادب و احترام بر خود واجب می‌دانم،

زحمات مادر مهربانم که همواره راه‌کشای مشکلاتم در تمام مراحل زندگی بوده‌اند را جرح‌نماده و مراتب شکر قلبی و باطنی را از الطاف و مهربانی‌های او ابراز

دارم. از زحمات فراوان اساتید توانمند و دکتر مهدی میرزایی و دکتر بهرام بهرامیان که با راهنمایی‌ها و نظرات ارزنده و صبر و حوصله فراوان، نقش مهمی در

به ثمر رساندن این کار داشته‌اند صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایم، بی‌تردید انجام این پایان‌نامه بدون بھکاری و راهنمایی‌های ایشان امکان‌پذیر نبود.

در پایان از دوست و بھکار عزیزم خانم آدوینس آملی که کمک‌های ایشان یاری‌گر من در این دوره بود تشکر می‌کنم، همچنین از دوستان بسیار عزیزم

آقایان مصطفی فیض‌بخش و محمود نوروزی کمال تشکر را دارم. امید است پایان این پژوهش، آغازی برای پی‌مودن مسیری دیگر از زندگی در کنار این

عزیزان باشد.

چکیده:

افزایش نگرانی‌های زیست محیطی و پیشرفت فرآیندهای شیمی سبز، جایگزینی کاتالیزگرهای همگن را با انواع ناهمگن آن ضروری کرده است. در این پژوهش نانو بوهمیت به سبب مساحت سطح بالا ($326\text{m}^2/\text{g}$) و دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل فراوان بعنوان یک کاتالیزگر هتروژن در شیمی سبز به کار گرفته شد. نانو بوهمیت با استفاده از روش هیدروترمال سل-ژل از پیش ماده آلومینیوم ۲- بوتوکسید ۲ مولار در ۲- بوتانول و در دمای 100°C تهیه شد. سپس با لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین عامل‌دار شد. در ادامه کمپلکس‌هایی از وانادیوم و مولیبدن به نانو بوهمیت عامل‌دار شده اضافه گردید تا کاتالیزگرهای هتروژن تهیه شود. این کاتالیزگرها در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن به کار گرفته شدند و بازده واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. این واکنش‌های کاتالیزوری با پارامترهای گوناگونی همچون مقدار کاتالیزگر (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم)، نوع حلال (کلروفرم، دی کلرو متان، تتراکلرید کربن، تولوئن، متانول، استون و استونیتریل)، مقدار حلال (۰، ۱، ۲، ۳ و ۴ میلی لیتر تتراکلرید کربن)، نوع اکسنده (ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید، اوره هیدروژن پراکسید و سدیم پیریدات)، مقدار اکسنده (۰، ۱، ۱۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۱۰، ۱۲۰، ۱۳۰، ۱۴۰، ۱۵۰، ۱۶۰، ۱۷۰، ۱۸۰، ۱۹۰، ۲۰۰، ۲۱۰ دقیقه) بهینه سازی شدند. شرایط بهینه برای اپوکسیداسیون ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با این کاتالیزگرهای هتروژن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن و ۱/۴ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در دمای 85°C بدست آمد. بالاترین بازده برای کاتالیزگر مولیبدن در زمان ۹۰ دقیقه بدست آمد در حالیکه برای کاتالیزگر وانادیوم زمان طولانی‌تر ۱۸۰ دقیقه بالاترین بازده را بدست داد. این کاتالیزگرها ۴ بار بدون افت بازده، بازیافت و دوباره به کار گرفته شدند.

کلمات کلیدی: نانو بوهمیت، سل-ژل، اپوکسایش آلکن، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، مولیبدن، وانادیوم

مقالات برگرفته از پایان نامه

Mirzaee M., Bahramian B., Mirebrahimi M., Amoli A., (1391) “Catalytic Epoxidation of Cyclooctene with Molybdenum Hexa-Carbonyl Supported On Amine Functionalized Nano-Boehmite”, 14th Iranian Inorganic Chemistry Conference , Sharif University of Technology.

Bahramian B., Mirzaee M., Amoli A., Mirebrahimi M., (1391) “Catalytic Epoxidation of Cyclooctene with Vanadium-Oxo-Sulphate Supported on Imine Functionalized Nano-Boehmite”, 14th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Sharif University of Technology.

Mirzaee M., Bahramian B., Mirebrahimi M., Amoli A., (1391) “Catalytic Epoxidation of Cyclooctene with Vanadium-Oxo-Sulphate Supported on Amine Functionalized Nano-Boehmite”, 15th Physical Chemistry Conference , Tehran University.

Bahramian B., Mirzaee M., Amoli A., Mirebrahimi M., (1391) “Catalytic Application of Molybdenum Hexa-Carbonyl Supported on Imine Functionalized Nano-Boehmite”, 15th Physical Chemistry Conference , Tehran University.

Mirzaee M., Bahramian B., Mirebrahimi M., Amoli A., (October 2012) “Metalated Functionalized Nano-Boehmite as a Green Catalyst”, 13th International Symposium On Green Chemistry For Environment, Health And Development, Skiathos island, Greece.

Bahramian B., Mirzaee M., Amoli A., Mirebrahimi M., (June 2012) “Catalytic Application of Molybdenum Hexa-Carbonyl Supported on Functionalized Nano-Boehmite”, Iran-Belarus International Conference on Modern, Applications of Nanotechnology (IBCN12), Minsk, Belarus.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه
۲	۱- کاتالیزورها
۲	۱-۱- انواع کاتالیزورها
۳	۱-۱-۱- کاتالیزورهای همگن
۴	۱-۱-۲- کاتالیزورهای ناهمگن
۶	۱-۱-۳- کاتالیزورهای آنزیمی
۷	۲- ویژگی‌های پایه‌های کاتالیزورهای ناهمگن
۸	۱-۲-۱- نگهدارنده‌های آلی
۸	۲-۲-۱- نگهدارنده‌های معدنی (اکسیدهای فلزی)
۹	۱-۲-۲-۱- بوهمیت
۱۰	۳-۱- نانو کاتالیزورها
۱۲	۱-۳-۱- روش‌های بدست آوردن نانو ذرات
۱۲	۱-۳-۱-۱- روش هم رسوبی
۱۳	۱-۳-۱-۲- روش سل-ژل
۱۷	۲-۳-۱- روش‌های شناسایی نانوذرات
۱۸	۴- شیوه‌های نشان‌دهنده کمپلکس‌های فلزی بر روی گونه‌های معدنی
۱۹	۵-۱- اپوکسایش اولفین‌ها

- ۱-۵-۱- مکانیسم واکنش‌های اپوکسایش با آلکیل هیدروژن پراکسیدها ۲۰
- ۱-۵-۲- اپوکسیداسیون آلکن‌ها با کاتالیزگرهای حاوی مولیبدن ۲۲
- ۱-۵-۳- اپوکسیداسیون آلکن‌ها با کاتالیزگرهای حاوی وانادیوم ۲۶
- ۱-۶- هدف ۲۹
- فصل دوم: بخش تجربی ۳۰
- ۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها با سیستم کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن و وانادیوم تثبیت شده بر روی نانو بوهمیت ۳۱
- ۱-۲- مواد و معرف‌های مورد استفاده ۳۱
- ۲-۲- دستگاه‌های به کار گرفته شده ۳۲
- ۳-۲- تهیه مواد اولیه و کاتالیزگرهای ناهمگن مولیبدن و وانادیوم تثبیت شده بر روی نانو بوهمیت ۳۴
- ۲-۳-۱- تهیه آلومینیوم ۲- بوتوکسید ۳۴
- ۲-۳-۲- تهیه بستر نانو بوهمیت ۳۴
- ۲-۳-۳- تهیه نانو بوهمیت عامل دار شده با گروه آمین ۳۵
- ۲-۳-۴- تهیه کاتالیزگر مولیبدن هگزا کربونیل نشانده شده بر روی نانو بوهمیت عامل دار شده با گروه آمین [Mo-AFNB] ... ۳۶
- ۲-۳-۵- تهیه کاتالیزگر وانادیوم اکسو نشانده شده بر روی نانو بوهمیت عامل دار شده با آمین [V-AFNB2] ۳۷
- ۲-۳-۶- تهیه اکسنده اوره- هیدروژن پراکسید ۳۸
- ۲-۴-۱- بررسی فرآیند اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگرهای ناهمگن Mo-AFNB ۳۸
- ۲-۴-۱- بررسی اثر میزان لیگاند نشانده شده بر بستر کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش سیکلو اکتن ۳۸
- ۲-۴-۲- بررسی اثر نوع حلال ۳۹
- ۲-۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ۳۹
- ۲-۴-۴- بررسی اثر نوع اکسنده ۴۰
- ۲-۴-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده ۴۰
- ۲-۴-۶- بررسی اثر مقدار حلال ۴۱
- ۲-۴-۷- بررسی اثر زمان ۴۱

۴۲	۸-۴-۲- بررسی اثر دما
۴۲	۹-۴-۲- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2
۴۳	۱۰-۴-۲- بررسی اپوکسایش ترانس استیلین با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2
۴۳	۱۱-۴-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2 در اپوکسایش سیکلو اکتن
۴۴	۵-۲- اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم [V-AFNB2]
۴۴	۱-۵-۲- بررسی اثر نوع حلال
۴۴	۲-۵-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۴۵	۳-۵-۲- بررسی اثر نوع اکسنده
۴۵	۴-۵-۲- بررسی اثر مقدار اکسنده
۴۶	۵-۵-۲- <u>بررسی اثر مقدار حلال</u>
۴۶	۶-۵-۲- <u>بررسی اثر زمان</u>
۴۷	۷-۵-۲- بررسی اثر دما
۴۷	۸-۵-۲- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2
۴۸	۹-۵-۲- بررسی اپوکسایش ترانس استیلین با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2
۴۹	۱۰-۵-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 در اپوکسایش سیکلو اکتن

۵۰..... فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۵۱..... ۳- بررسی نتایج

۵۲..... ۱-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

۶۰..... ۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

۶۰..... ۱-۲-۳- بررسی اثر میزان لیگاند نشانه شده بر بستر کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش سیکلو اکتن

۶۲..... ۲-۲-۳- بررسی اثر نوع حلال

۶۳..... ۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

- ۶۵ ۴-۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده.....
- ۶۶ ۵-۲-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده.....
- ۶۸ ۶-۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال.....
- ۶۹ ۷-۲-۳- بررسی اثر زمان.....
- ۷۱ ۸-۲-۳- بررسی اثر دما
- ۷۲ ۹- ۲-۳- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2.....
- ۷۶ ۱۰-۲-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2 در اپوکسایش سیکلو اکتن
- ۷۷ ۱۱-۲-۳- جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری Mo-AFNB2.....
- ۷۸ ۱۲-۲-۳- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری دارای مولیبدن (۰)
- ۸۰ ۳-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2.....
- ۸۵ ۴-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2.....
- ۸۶ ۱-۴-۳- بررسی اثر نوع حلال.....
- ۸۷ ۲-۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر.....
- ۸۹ ۳-۴-۳- بررسی اثر نوع اکسنده.....
- ۹۰ ۴-۴-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده.....
- ۹۲ ۵-۴-۳- بررسی اثر مقدار حلال.....
- ۹۳ ۶-۴-۳- بررسی اثر زمان.....
- ۹۵ ۷-۴-۳- بررسی اثر دما
- ۹۶ ۸-۴-۳- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2.....
- ۱۰۰ ۹-۴-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 در اپوکسایش سیکلو اکتن.....
- ۱۰۱ ۱۰-۴-۳- جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری V-AFNB2.....
- ۱۰۲ ۱۱-۴-۳- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری دارای وانادیوم (IV)
- ۱۰۴ ۵-۳- نتیجه‌گیری
- ۱۰۶ ۶-۳- آینده نگری

فهرست جدول‌ها

عنوان

صفحه

فصل دوم

۱-۲- ویژگی‌های دستگاه کروماتوگرافی گازی..... ۳۲

فصل سوم

۱-۳- مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های نانو بوهمیت تهیه شده و Mo-AFNB2 با نمونه استاندارد بوهمیت..... ۵۹

۲-۳- الگوی XRD نمونه استاندارد بوهمیت..... ۵۹

۳-۳- بررسی اثر میزان لیگاند نشانده شده روی بستر نانو بوهمیت در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۲ ساعت..... ۶۱

۴-۳- بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت..... ۶۲

۵-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲ ساعت..... ۶۴

۶-۳- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت..... ۶۵

۷-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت..... ۶۷

۸-۳- بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت..... ۶۸

۹-۳- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2..... ۷۰

۱۰-۳- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۹۰ دقیقه..... ۷۱

- ۱۱-۳- داده‌های حاصل از اپوکسایش دیگر آلکن‌ها بوسیله‌ی ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2، ۰/۷ میلی مول آلکن، ۱/۴ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن..... ۷۴
- ۱۲-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر Mo-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۹۰ دقیقه..... ۷۶
- ۱۳-۳- شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن..... ۷۷
- ۱۴-۳- مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های نانو بوهمیت تهیه شده و V-AFNB2 با نمونه استاندارد بوهمیت..... ۸۵
- ۱۵-۳- بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت..... ۸۶
- ۱۶-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲ ساعت..... ۸۸
- ۱۷-۳- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت..... ۸۹
- ۱۸-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت..... ۹۱
- ۱۹-۳- بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت..... ۹۲
- ۲۰-۳- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2..... ۹۴
- ۲۱-۳- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۳ ساعت..... ۹۵
- ۲۲-۳- داده‌های حاصل از اپوکسایش دیگر آلکن‌ها بوسیله‌ی ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2، ۰/۷ میلی مول آلکن، ۱/۴ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن..... ۹۹
- ۲۳-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر V-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۳ ساعت..... ۱۰۰
- ۲۴-۳- شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن..... ۱۰۱
- ۲۵-۳- مقایسه کارایی کاتالیزگرهای مولیبدن و وانادیوم با کاتالیزگرهای مشابه..... ۱۰۵

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
	فصل اول
۵-۱-۱	فرآیند چند مرحله‌ای برخی فرآیندهای کاتالیستی.....
۱۰-۲-۱	ساختار بوهمیت.....
۱۴-۳-۱	نمایی از فرآیند سل - ژل.....
۱۶-۴-۱	فناوری سل - ژل و فرآورده‌های آن.....
۱۹-۵-۱	پیوند کمپلکس بر روی پلی استایرن از طریق بی پیریدین.....
۲۰-۶-۱	اپوکسیداسیون استایرن با پربنزوئیک اسید به استایرن اکسید.....
۲۰-۷-۱	مکانیسم شلدون در اپوکسیداسیون آلکن‌ها.....
۲۱-۸-۱	مکانیسم شارپلس در اپوکسیداسیون آلکن‌ها.....
۲۳-۹-۱	چرخه کاتالیزوری انتقال اکسیژن به اولفین‌ها با ترکیبات مولیبدن در جایگاه کاتالیزگر و ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در جایگاه اکسنده.....
۲۴-۱۰-۱	قرار گرفتن مولیبدن (VI) بر روی MCM-41.....
۲۵-۱۱-۱	قرار گرفتن فلز مولیبدن (۰) بر روی نانو لوله‌های کربنی.....
۲۶-۱۲-۱	قرار گرفتن مولیبدن (VI) بر روی خاک مونت موریلونیت K10.....
۲۷-۱۳-۱	مکانیسم احتمالی برای اپوکسایش اولفین‌ها با کاتالیزگر همگن وانادیوم و اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید.....
۲۸-۱۴-۱	قرار گرفتن وانادیوم (IV) بر روی مزوپور سیلیکا.....

فصل دوم

۳۵-۱-۲- تصویر راکتور استیل مورد استفاده جهت آبکافت هیدروترمال.....

فصل سوم

- ۳-۱- پیوند لیگاند ۳- تری متوکسی- سیلیل پروپیل آمین به نانو بوهمیت..... ۵۳
- ۳-۲- تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۵۳
- ۳-۳- طیف IR نانو بوهمیت..... ۵۵
- ۳-۴- طیف IR نانو بوهمیت عامل دار شده با ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین..... ۵۵
- ۳-۵- طیف IR کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2..... ۵۶
- ۳-۶- الگوی پراش پرتو X نمونه پودر نانو بوهمیت..... ۵۷
- ۳-۷- الگوی پراش پرتو X نمونه پودر کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2..... ۵۸
- ۳-۸- واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر Mo-AFNB..... ۶۰
- ۳-۹- بررسی اثر میزان لیگاند نشانده شده روی بستر نانو بوهمیت در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۲ ساعت..... ۶۱
- ۳-۱۰- بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت..... ۶۳
- ۳-۱۱- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲ ساعت..... ۶۴
- ۳-۱۲- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت..... ۶۶
- ۳-۱۳- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت..... ۶۷
- ۳-۱۴- بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت..... ۶۹
- ۳-۱۵- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2..... ۷۰

- ۱۶-۳- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۹۰ دقیقه ۷۲
- ۱۷-۳- طیف ¹HNMR مربوط به ترانس استیلین ۷۵
- ۱۸-۳- طیف ¹HNMR مخلوط واکنش ترانس استیلین بوسیله کاتالیزگر Mo-AFNB2 ۷۵
- ۱۹-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر Mo-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۹۰ دقیقه ۷۷
- ۲۰-۳- مکانیسم میمن در اپوکسایش پروپیلن کاتالیز شده با کمپلکس مولیدن ۷۹
- ۲۱-۳- پیوند لیگاند ۳- تری متوکسی- سیلیل پروپیل آمین به نانو بوهمیت ۸۰
- ۲۲-۳- تهیه ی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 ۸۰
- ۲۳-۳- طیف IR کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 ۸۱
- ۲۴-۳- طیف آنالیز حرارتی نانو بوهمیت ۸۲
- ۲۵-۳- طیف آنالیز حرارتی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 ۸۳
- ۲۶-۳- الگوی پراش پرتو X نمونه پودر کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 ۸۴
- ۲۷-۳- واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزگر V-AFNB2 ۸۵
- ۲۸-۳- بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت ۸۷
- ۲۹-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲ ساعت ۸۸
- ۳۰-۳- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت ۹۰
- ۳۱-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت ۹۱
- ۳۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت ۹۳
- ۳۳-۳- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 ۹۴

- ۳-۳۴- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کرین و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۳ ساعت..... ۹۶
- ۳-۳۵- طیف ¹HNMR مخلوط واکنش ترانس استیلبن بوسیله کاتالیزگر V-AFNB2..... ۹۸
- ۳-۳۶- بررسی بازیابی کاتالیزگر V-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کرین و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۳ ساعت..... ۱۰۱
- ۳-۳۷- مکانیسم پیشنهادی در اپوکسایش سیکلواکتن کاتالیز شده با اکسو واندیوم..... ۱۰۳

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱- کاتالیزگرها

کاتالیزگرها نقش حیاتی در بهبود کیفیت زندگی انسان به ویژه در روند اقتصادی دارند. فرآیندهای کاتالیستی بیش از ۹۰٪ فرآیندهای تولید مواد شیمیایی در جهان را تشکیل می‌دهند. پیشرفت جامعه‌ی مدرن بدون به کارگیری کاتالیزگرها غیر ممکن خواهد بود چرا که کاتالیزگرها در بیشتر جنبه‌های زندگی کاربردهایی دارند از تولید موادی همچون پلاستیک‌ها و فرآورده‌های سوختی گرفته تا تولید فرآورده‌های غذایی و ... [۱].

کاتالیزگر ماده‌ی است که سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهد. کاتالیزگر نخست با واکنشگرها پیوند داده و سپس آن‌ها را به فرآورده تبدیل می‌کند. در حقیقت، می‌توان واکنش‌های کاتالیزوری را به صورت یک چرخه‌ی بسته در نظر گرفت که در ابتدا کاتالیزگر وارد واکنش می‌شود سپس در پایان چرخه به شکل نخستین خود بازیابی می‌شود. کاتالیزگر اثر خود بر سرعت یک واکنش را با کاهش انرژی فعالسازی اعمال می‌کند. به عبارت بهتر کاتالیزگر راه تازه‌ای برای انجام یک واکنش باز می‌کند و واکنش را از مسیر و مکانیسمی هدایت می‌کند که سبب کاهش انرژی فعالسازی می‌شود [۲ و ۳].

۱-۱- انواع کاتالیزگرها

کاتالیزگرها به شکل‌های گوناگونی وجود دارند، شکل‌های گوناگون اتمی و مولکولی تا ساختارهای بزرگی همچون ژئولیت‌ها یا آنزیم‌ها در گستره‌ی کاتالیزگرها قرار می‌گیرند. علاوه بر این، آن‌ها می‌توانند در محیط‌های گوناگونی همچون مایعات، گازها یا در سطح جامدات به کار گرفته شوند [۴].

در یک نگاه کلی می‌توان کاتالیزگرها را به سه زیر مجموعه دسته‌بندی نمود: کاتالیزگرهای همگن^۱، کاتالیزگرهای ناهمگن^۲ و گروه حد واسط یا کاتالیزگرهای هیبریدی که خود شامل کاتالیزگرهای زیستی^۳ (آنزیم‌ها) و همگن-ناهمگن^۴ دسته بندی می‌شوند [۶ و ۵].

۱-۱-۱- کاتالیزگرهای همگن

کاتالیزگر همگن یا یکنواخت با واکنش‌دهنده‌ها و نیز کمپلکس فعال شده در یک فاز می‌باشند و هیچ مرز فازی بین کاتالیزگر و سایر اجزاء واکنش وجود ندارد.

مولکول‌های کاتالیزگر همگن در دسترس واکنشگرها بوده و به دلیل عدم نیاز به انتقال جرم و حرارت، کارایی و انتخاب‌گری بالاتری نسبت به کاتالیزگرهای ناهمگن دارند. در شرایط همگن کل سیستم به عنوان کاتالیزگر رفتار می‌کند در حالیکه در شرایط ناهمگن، تنها سطح کاتالیزگر فعال است. در کاتالیزگر همگن، سرعت واکنش متناسب با غلظت کاتالیزگر در سیستم می‌باشد، همچنین با کاتالیزگرهای همگن کنترل دما و همزدن مخلوط واکنش نسبت به سیستم ناهمگن بهتر صورت می‌گیرد [۷ و ۸]. موارد یاد شده از برتری‌های سیستم‌های کاتالیزوری همگن است. اما در شرایط همگن جداسازی کاتالیزگر از محیط واکنش سخت‌تر بوده و باقی ماندن مقادیر کمی از کاتالیزگر در فرآورده‌ها، به ویژه در فرآورده‌های دارویی پذیرفته نمی‌باشد. به همین سبب و همچنین به دلیل قیمت بالای کاتالیزگر و عدم امکان به کارگیری دوباره از آن، کاربرد کاتالیزگر همگن در عمل اقتصادی نیست. اکسید شدن گونه‌ی کارآمد کاتالیزگر در

¹ Homogeneous

² Heterogeneous

³ Biocatalyst

⁴ Heterogenized homogeneous catalst

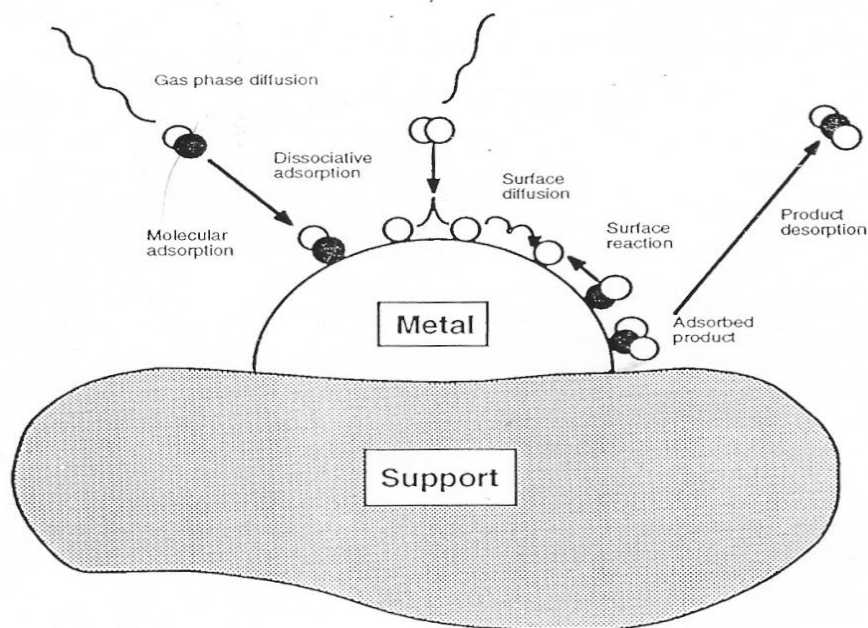
جریان واکنش نیز از دیگر مشکلات به کارگیری کاتالیزگرهای همگن می‌باشد [۹ و ۱۰]. ناهمگن کردن کاتالیزگرهای همگن، مشکل عدم بازیابی و کاربرد دوباره‌ی کاتالیزگر را از بین می‌برد [۱۱].

۱-۱-۲- کاتالیزگرهای ناهمگن

کاتالیزگر ناهمگن گونه‌ای از کاتالیزگرها است که کاتالیزگر و واکنشگرها در فازهای جداگانه‌ای هستند. در اینجا فازها تنها جامد، مایع و گاز نیستند و مایعات مخلوط نشدنی همچون آب و چربی نیز در این دسته جای دارند. بیشتر کاتالیزگرهای ناهمگن، جامد و بیشتر واکنشگرها نیز گاز یا مایع هستند [۱۲].

بیشتر کاتالیزگرهای ناهمگن، کارآیی یا انتخابگری پایینی دارند. با این حال به سادگی از واکنش‌دهنده‌ها و فرآورده‌ها جدا می‌شوند. برای کاتالیزگرهای ناهمگن جامد، مساحت سطح کاتالیزگر مهم است. یکی از روش‌ها برای رسیدن به مساحت سطح‌های بالا، استفاده از بستر^۵ (تکیه‌گاه) کاتالیزگر است؛ موادی که کاتالیزگر در سرتا سر آن پراکنده شده است. بدین ترتیب بهترین راه برای دستیابی به کاتالیزگری ایده‌آل که برتری‌های کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن را با هم داشته باشد این است که کاتالیزگرهای همگن به یک بستر جامد پیوند یابند.

⁵ support



شکل (۱-۱): فرآیند چند مرحله‌ای برخی فرآیندهای کاتالیستی [۱۲]

این بسترهای جامد می‌توانند پلیمرهای آلی یا بسترهای معدنی باشند. بنابراین کمپلکس فلزی از یک طرف به یک بستر جامد پیوند دارد و از طرفی دیگر مولکول‌های حلال و واکنشگرها به راحتی در کنار کمپلکس فلزی (کاتالیزگر) قرار می‌گیرند. بسترها یا تکیه‌گاه‌های آلی پرکاربرد، پلیمرهایی نظیر پلی استایرن، پلی آمینو اسیدها، پلیمرهای اکریلیک و بسترهای معدنی پرکاربرد سیلیکا، آلومینا، زئولیت‌ها و خاک رس^۶ هستند.

از برتری‌های پیوند دادن کمپلکس‌های فلزی بر روی بستر و تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن نسبت به سیستم‌های همگن می‌توان آسان شدن جداسازی کاتالیزگر از واکنشگرها و فرآورده‌ها، کاهش فراریت و سمیت به ویژه برای فلزات سمی، بازیابی آسان جهت به کارگیری دوباره به ویژه برای کاتالیزگرهای گران قیمت و سادگی نگهداری کاتالیزگر را برشمرد [۱۳].

⁶ clays

پیوند دادن کمپلکس‌ها بر روی بسترهای مناسب سبب می‌شود کاتالیزگر به کار گرفته شده به سادگی پس از پایان واکنش با یک جداسازی ساده از مخلوط واکنش جدا شده و برای فرآیندهای بعدی نیز به کار گرفته شود. در چند سال گذشته بیشتر بررسی‌ها بر روی کاتالیزگرهای ناهمگن جدید و یا همان کاتالیزگرهای قرار داده شده بر روی بسترها انجام شده است و پژوهشگران در پی یافتن کاتالیزگرهایی با کارایی بالا هستند که بازیابی و به‌کارگیری دوباره آن‌ها در فرآیندهای پی در پی نیز امکان‌پذیر باشند؛ از این رو ناهمگن کردن کاتالیزگرهای کارآمد فلزی، پژوهشی در خور توجه است که بررسی‌های بسیاری همچنان بر روی آن انجام می‌شود [۱۴-۱۶].

۱-۱-۳- کاتالیزگرهای آنزیمی

بسیاری از فرایندهای صنعتی به کاتالیزگرها نیازمند هستند. ولی کاتالیزگرهایی که برای انسان اهمیت بیشتری دارند، کاتالیزگرهای زیستی یعنی آنزیم‌ها هستند. این کاتالیزگرهای بسیار پیچیده، فرایندهای زیستی همچون گوارش و سنتز سلولی را کاتالیز می‌کنند. شمار زیادی از واکنش‌های شیمیایی پیچیده که در بدن انسان رخ می‌دهد و ادامه زندگی ما به آن‌ها بستگی دارد، به کارآمدی فرآیندهای آنزیمی در دمای پایین بدن وابسته است. هزاران آنزیم وجود دارند که هر یک کارآیی ویژه‌ای دارند. بررسی‌های ساختاری و چگونگی کارکرد آنزیم‌ها، نویدبخش پیشرفتی چشمگیر در شناسایی گونه‌های بیماری‌زا و فرآیند رشد می-باشد [۱۷].

۱-۲- ویژگی‌های پایه‌های کاتالیزگرهای ناهمگن

یکی از ابزارهای مهم در کنترل ساختار و پایداری یک کاتالیزگر انتخاب یک پایه یا نگهدارنده‌ی مناسب است. نگهدارنده به ترکیبی گفته می‌شود که قسمت بدنه کاتالیزگر را می‌سازد و بخش کارآمد کاتالیزگر روی آن پیوند می‌شود. بیشتر نگهدارنده‌ها کارایی کاتالیزوری ندارند. نخستین ویژگی یک نگهدارنده، بی‌اثر بودن آن از نظر شیمیایی است. نگهدارنده سبب پخش شدن گونه‌های کاتالیزوری گران قیمت همچون پلاتین می‌گردد بنابراین به کارگیری کاتالیزگرهای نشانده شده بر بستر از دیدگاه اقتصادی مهم است. از این چشم انداز نگهدارنده برای بهینه کردن بافت ویژه کاتالیزگر یا برای افزایش توان شکل‌گیری یک فاز کارآمد ویژه انتخاب می‌شود. نگهدارنده پایداری مکانیکی و گرمایشی کاتالیزگر را افزایش داده و از خرد شدن و کلوخه شدن آن جلوگیری می‌کند و طول عمر کاتالیزگر را افزایش می‌دهد. برای این که بتوان کاتالیزگرهای ناهمگن را در صنعت به کار گرفت بایستی کاتالیزگر کارایی و گزینش پذیری بالایی داشته باشد. نگهدارنده نسبت به گونه‌های کارآمد کاتالیزگر ارزان تر بوده و دارای مساحت سطح زیادی می‌باشد. از این دیدگاه در بیشتر فرایندهای کاتالیزوری برای رسیدن به کاتالیزگری با مساحت سطح ویژه بالا و بیشترین کارایی، فاز کارآمد فلزی بر روی نگهدارنده پراکنده می‌شود [۱۸ و ۱۹]. از این رو اکسیداسیون کاتالیزوری سیکلوهگزان به وسیله کاتالیزگر متالوپورفیرین بررسی شد و دیده شد که کارایی کاتالیزوری متالوپورفیرین‌های نشانده شده بر روی نگهدارنده‌ها از همسان همگن آن‌ها بالاتر است. در همین راستا، برای نشان دادن متالوپورفیرین، نگهدارنده‌های گوناگون به کار گرفته شد و در پایان آنچه که بدست آمد نشان داد که به کارگیری بستر بوهمیت با ریز گونه‌های در ابعاد نانو بالاترین بازده را در واکنش اکسایش سیکلوهگزان بدست می‌دهد [۲۰].

۱-۲-۱- نگهدارنده‌های آلی

یک نگهدارنده‌ی پلیمری مناسب می‌بایست ویژگی‌هایی همچون پایداری مکانیکی، حلالیت پایین در محیط واکنش و امکان دستیابی آسان به حفره‌های مناسب برای پیوند کاتالیزگر را داشته باشد. پایداری مکانیکی و گرمایشی به ویژگی‌های ذاتی یا به پیوندهای درون زنجیره‌ی پلیمر وابسته است و این نیز به شمار پیوندهای عرضی و شکل‌گیری شبکه بستگی دارد. در پلیمرها دستیابی به جایگاه‌های کارآمد کاتالیزوری به سادگی امکان پذیر است.

شمار پیوندهای عرضی نیز بر ویژگی‌های کاتالیزگر اثرگذار است. گاهی جایگاه‌های کارآمد تمایل به دایمر شدن دارند که این پدیده از بین رفتن یا کاهش کارایی کاتالیزگر را همراه دارد. از این رو افزایش سختی پلیمر از برهم‌کنش بین جایگاه‌های کارآمد همسایه جلوگیری می‌کند و بنابراین کارایی کاتالیزوری با به-کارگیری پلیمری با درصد بالا از پیوندهای عرضی افزایش می‌یابد.

۱-۲-۲- نگهدارنده‌های معدنی (اکسیدهای فلزی)

به‌کارگیری عنصرهای معدنی در ساختار پایه‌ی نگهدارنده‌ها سبب شده است تا این نگهدارنده‌ها نسبت به نگه‌دارنده‌های پلیمری دارای برتری‌هایی باشند. پلیمرهای آلی در زمان‌های طولانی با اکسیژن و اوزون واکنش می‌دهند، همچنین با تابش نور فرا بنفش و گاما از بین می‌روند. ولی پلیمرهای معدنی پایداری گرمایشی بالاتری دارند و در برابر تابش نور فرا بنفش و گاما از بین نمی‌روند.

برتری دیگر این سیستم‌ها کنترل بهتر فاکتورهای نفوذ است. باد کردن پلیمر به افزایش یا کاهش دما و ویژگی‌های محلول بستگی دارد و بنابراین کنترل پارامترهای نفوذ پیچیده است. این در حالی است که نگه‌دارنده‌های معدنی را می‌توان در شرایط پایدار در بسیاری از واکنش‌ها به کار گرفت [۲۱].

بسیاری از نگه‌دارنده‌های اکسیدهای فلزی دارای گروه‌های کارآمد سطحی جهت قرار دادن کمپلکس‌ها بر روی آن‌ها هستند. گروه‌های سیلانول سطحی و پل‌های سیلوکسان می‌توانند با برخی کمپلکس‌های فلزی واکنش داده، با شکل‌گیری پیوند مستقیم با فلز به آن پیوند یابند. اکسیدهای معدنی پرکاربرد آلومینا، سیلیکا و زئولیت هستند [۲۲].

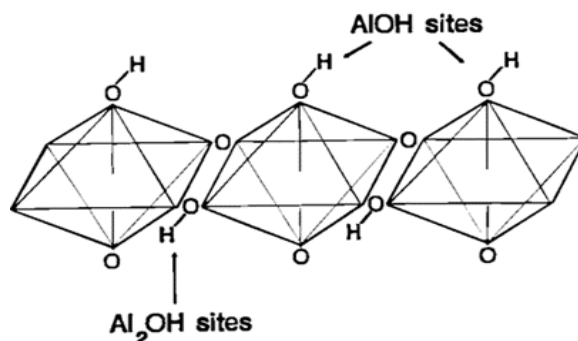
آلومینا یکی از بسترهای جامد است که برای نشان دادن کاتالیزگرهای همگن به کار می‌رود و در برهم‌کنش با بازها نسبت به سیلیکاژل پایدارتر است و کارایی و گزینش‌پذیری بالاتری را در برخی واکنش‌ها نشان می‌دهد [۲۳]. زئولیت‌ها نیز ترکیبات آلومینا سیلیکات‌ها هستند که از واحدهای ساختاری SiO_4 و AlO_4 تشکیل شده‌اند. این ترکیبات به دلیل داشتن حفرات و کانال‌هایی در ابعاد نانو و همچنین ظرفیت جذب بالا و سطح داخلی زیاد می‌توانند به عنوان کاتالیزگرهای ناهمگن در فرآیندهای گوناگون به کار گرفته شده قرار گیرند [۲۴].

۱-۲-۲-۱- بوهمیت

بوهمیت^۷، اکسید هیدروکسید آلومینیم، AlOOH ، با مقادیر مولکول‌های آب و اندازه بلوری گوناگون می‌باشد که جایگاه ویژه‌ای در تهیه کاتالیزگرها و مواد گوناگون با پایه آلومینا دارد [۲۵]. بوهمیت دارای آرایش h.c.p از آنیون‌های اکسیژن است که تمامی حفره‌های هشت‌وجهی آن را کاتیون‌های Al پر کرده-

⁷ Boehmite

اند. این ساختار از واحدهای $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ یا $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ هشتوجهی انحراف یافته که با پیوندهای هیدروژنی کنار هم نشسته‌اند، شکل گرفته است (شکل ۱-۲) [۲۶]. اتم‌های اکسیژن که بر روی سطح بوهمیت قرار گرفته‌اند دهنده‌های الکترون هستند که می‌توانند با گونه‌های کارآمد ویژه به سادگی پیوند کووالانسی برقرار کنند. این ساختار با داشتن ذره‌هایی در ابعاد نانو مساحت سطح بسیار بالایی داشته و می‌تواند در جایگاه یک نگه‌دارنده برای ساخت نانو کاتالیزورها به کار رود [۲۷].



شکل (۱-۲) : ساختار بوهمیت [۲۶]

۳-۱- نانو کاتالیزورها

کاربرد گسترده‌ی کاتالیزورهای صنعتی، پژوهشگران را به سوی تهیه‌ی کاتالیزورهایی با ویژگی‌های کاتالیستی بالا رهنمون کرده است. این پدیده با به کارگیری فناوری نانو در تهیه ذرات کاتالیستی در ابعاد نانومتر رخ داده است. هر چه سطح کاتالیزورها بزرگ‌تر باشد، کارایی آن‌ها نیز بیشتر است؛ چون در یک زمان با مولکول‌های بیشتری واکنش می‌دهند [۲۸]. تا چند سال گذشته، دانشمندان به ابزارهای ویژه برای دستیابی و به کارگیری نانو ذرات مجهز نبودند؛ اما امروزه پژوهشگران، کاتالیزورهای دارای نانو ذرات را با

شناخت بهتری از چگونگی کارکرد آن‌ها بدست آورده‌اند. این ذرات دارای ویژگی‌های بی نظیری هستند که به سبب مساحت سطح بالا و جایگاه‌های کارآمد فراوان در این ذرات می‌باشد. از میان نانو ساختارهای بدست آمده تنها موارد زیر ویژگی‌های کاتالیستی از خود نشان داده‌اند:

۱- فلزات آهن، کبالت، نیکل، مولیبدن و پلاتین

۲- اکسیدها همچون سدیم اکسید، آلومینیوم اکسید با مساحت سطح بالا

۳- کربید و نیتريد فلزات واسطه همچون کربید و نیتريد وانادیوم، آهن، مولیبدن و تنگستن

شمار زیادی از پایه‌های کاتالیستی نیز در همین راستا تهیه شده‌اند که گونه‌های زیر از این دسته‌اند:

- کربن فعال با حفره‌های نانو
- کربن الک مولکولی
- نانو لوله‌های کربنی
- نانو زئولیت‌های $ZSM5$ و $SAPO34$
- مزوپورهای سیلیکاتی $MCM-21$ ، $MCM-41$ ، $MCM-48$ و $SBA15$
- لایه‌های تراوای نانو اکسید آلومینیوم و اکسید تیتانیوم آندی
- اکسیدهای فلزی نانو ساختار همچون اکسید آلومینیوم آلفا، گاما، اکسید روی، اکسید سیلیسیم، اکسید تیتانیوم و....

نانو کاتالیزورها جایگاه‌های کارآمد بی شماری برای پیشبرد واکنش‌ها بدست می‌دهند. افزایش جایگاه‌های کارآمد و مساحت سطح بسیار بالا، نانو کاتالیزورها بهبود چشمگیری در کارایی، گزینش پذیری، بازده و پایداری کاتالیزگر نسبت به کاتالیزگرهای گذشته بدست داده‌اند [۲۹ و ۳۰].

۱-۳-۱- روش‌های بدست آوردن نانو ذرات

ذرات کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر با شیوه‌های گوناگونی بدست می‌آیند. سه روش پایه و پرکاربرد در تهیه آن-ها نشت شیمیایی یا فیزیکی بخار، شیمی محلول‌ها و آسیاب مکانیکی هستند.

در هر دو شیوه‌ی فاز بخار و فاز محلول، روند بدست آوردن گونه‌ها از چینش اتم‌ها (یا مولکول‌ها) در کنار هم سرچشمه گرفته و به پدیدار شدن نانو ذرات می‌رسد. از این دیدگاه این همان فرآیندی است که معماری از پایین به بالا نام گرفته است. در شیوه‌ی آسیاب مکانیکی، گونه‌های با دانه‌های درشت شکسته شده و یا واکنش می‌کنند تا ساختار نانو بدست آید. شیوه‌ی فاز بخار و فاز محلول نیز در تهیه پودرها و پوشش‌ها کاربرد دارد در حالیکه از شیوه‌ی آسیاب مکانیکی تنها در بدست آوردن پودرها می‌توان بهره جست [۳۱].

۱-۳-۱-۱- روش هم رسوبی

یک فرآیند ساده در سنتز ذرات ریز، رسوب دادن آن‌ها از یک محلول می‌باشد. برای بدست آوردن جامدهای پیچیده می‌توان از شیوه‌ی هم‌رسوبی در یک محلول بهره گرفت. از آنجایی که ترکیبات گوناگون به گونه‌ی یکسان رسوب نمی‌دهند پس باید واکنش‌ها را به دقت کنترل نمود تا بتوان در پایان فرآورده‌های همگن از دیدگاه شیمیایی و استوکیومتری ایجاد کرد. واکنشگرها در حالت جامد یا مایع به شکل نمک یا فلزی-آلی می‌توانند در یک حلال ویژه حل شوند (بسته به هر واکنش)، پس از آنکه غلظت گونه‌های فرآورده در محلول‌ها به حالت فرا سیر شده برسد، چگالش یافتن رخ می‌دهد و جوانه‌های ذرات پدیدار می‌گردند. در فرآیند رشد ذرات، ترمودینامیک و سینتیک با هم به رقابت می‌پردازند. فاکتورهای

سینتیکی هم چون سرعت واکنش، هماهنگی با محیط، خروج، پخش شدن و پراکندگی دوباره‌ی گونه‌ها با ویژگی‌های ترمودینامیکی در رقابت می‌باشند. سرعت واکنش و سرعت جابه‌جایی وابسته به فاکتورهای چون غلظت واکنش‌کننده‌ها، دمای واکنش، pH و شیوه‌ی افزودن و به هم زدن واکنشگرها می‌باشد.

مورفولوژی بستگی به فراسیرشدگی، سرعت جوانه زنی، رشد پایداری کلوییدی، بلوری شدن دوباره، فرآیندهای پیرسازی^۸ و بهبود شیوه‌های گوناگون بر پایه‌ی جلوگیری از شکل گرفتن گونه‌های ناخواسته در واکنش دارد. فراسیرشدگی جایگاهی همیشگی در شکل‌گیری مورفولوژی رسوب دارد. در فرا سیر-شدگی اندک، ذرات کوچک و کنار هم هستند و به خوبی شکل گرفته‌اند و شکل آن‌ها بستگی به ساختار بلوری و انرژی‌های سطحی دارد. در فراسیرشدگی بالا ذرات بزرگتر خواهند بود. برای داشتن ذراتی پراکنده یا ذرات به هم نچسبیده و کلوخه نشده با توزیع اندازه بسیار نزدیک به هم، می‌بایست تمام جوانه‌ها در زمان‌های همسان و نزدیک به هم شکل گیرند.

۱-۳-۱-۲- روش سل-ژل

فرآیند سل-ژل^۹ که همچنین با نام رسوب‌دهی محلول شیمیایی^{۱۰} از آن یاد می‌شود، یک شیوه‌ی شیمی‌تر است که در مهندسی و دانش مواد و مهندسی سرامیک، به طور گسترده استفاده می‌شود. این شیوه همواره برای تولید نانو مواد (همچون اکسیدهای فلزی) از یک محلول شیمیایی (سل) که پیش‌ماده برای یک شبکه‌ی به هم پیوسته (ژل) از ذرات گسسته یا پلیمرهای شبکه‌ای است، بکار می‌رود. پیش‌ماده‌های

⁸ Agening

⁹ Sol-gel

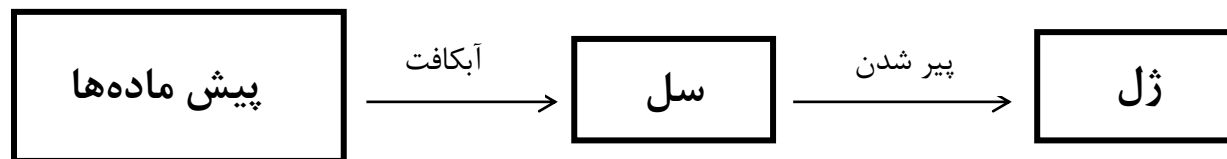
¹⁰ Chemical Solution Deposition

پر کاربرد آلکوکسیدها و کلریدهای فلزی هستند که با واکنش‌های گوناگون آبکافت شده و بسپارش پی در پی فرآورده‌های پایانی فرآیند سل-ژل را بدست می‌دهد [۳۲].

سل‌ها ذرات کلوئیدی $1-100\text{nm}$ پراکنده در محلول هستند که به سبب بسیار کوچک بودن بوسیله‌ی جابه‌جایی براونی در محلول به شکل معلق باقی می‌مانند و ژل نیز شبکه‌ای جامد و به هم پیوسته است با منافذی کوچکتر از میکرومتر و زنجیره‌های پلیمری که درازای میانگین آن‌ها بزرگتر از یک میکرومتر است. بنابراین فرآیند سل-ژل بدست آوردن شبکه‌ای معدنی از واکنش‌های شیمیایی در محلول و دمای پایین است که به دلیل شکل‌گیری شبکه‌ی بی‌شکل (در مراحل اولیه) جایگاهی روبروی فرآیند بلوری شدن در محلول دارد.

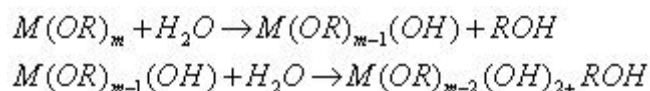
فرآیند سل-ژل از یکسری واکنش‌های شیمیایی شکل گرفته است که با این واکنش‌ها از مولکول‌های محلول همگن اولیه با نام سل یک شبکه سه بعدی پلیمری به عنوان ژل بدست می‌آید. از این دیدگاه، ژل یک جامد الاستیک است که حجم محلول در حفره‌های آن جای گرفته است [۳۳-۳۵].

Sol-Gel Process

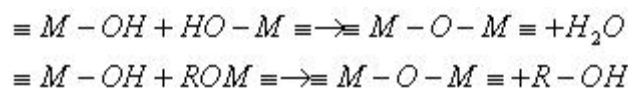


شکل (۱-۳): نمایی از فرآیند سل-ژل

همانطور که اشاره شد پرکاربردترین شیوه در فرآیند سل-ژل برای بدست آوردن گونه‌های معدنی از شیشه‌ها گرفته تا پایه‌های کاتالیست و سرامیک‌های پیشرفته به کارگیری پیش ماده‌های آلکوکسیدی می‌باشد. این شیوه بر پایه شیمی آلکوکسیدها بنیان گذاری شده است. در اینجا سل از پیش ماده آلکوکسید بدست می‌آید و در پی آبکافت و تراکم این پیش ماده از سل، ژل بدست آمده و با خشک کردن با شیوه‌ای ویژه، شبکه‌ای معدنی بدست می‌آید. واکنش‌های پایه‌ی زیر نمایش چگونگی بدست آوردن ژل و در پایان شبکه‌ای معدنی از پیش ماده آلکوکسید را نشان می‌دهند.



در واکنش تراکم گونه‌های فعال شده باهم واکنش می‌دهند و شبکه پلیمری معدنی با پیوندهای M-O-M (با یک گونه آلکوکسید) یا M-O-M' (با چند گونه آلکوکسید) در محلول به آرامی و پی در پی شکل می‌گیرند.



در این واکنش M می‌تواند Si، Al، Ti، Zn، Sn، Pb، Ta، Cu، Ni و Co و ... باشد و R نیز یک گروه آلکیل همچون متیل، اتیل، ایزوپروپیل، بوتیل و ... می‌باشد [۳۶ و ۳۷].

فرایند سل ژل برای بدست آوردن گونه‌های معدنی از پیش ماده‌های آلکوکسیدی در چند فرآیند پی در پی رخ می‌دهد. هر فرآیند هم چون پلی بین فرآیند پیش و پس از خود رفتار می‌کند. این فرآیندها به قرار زیر هستند:

۱- مخلوط کردن پیش ماده‌ها^{۱۱}

۲- شکل‌دهی^{۱۲}

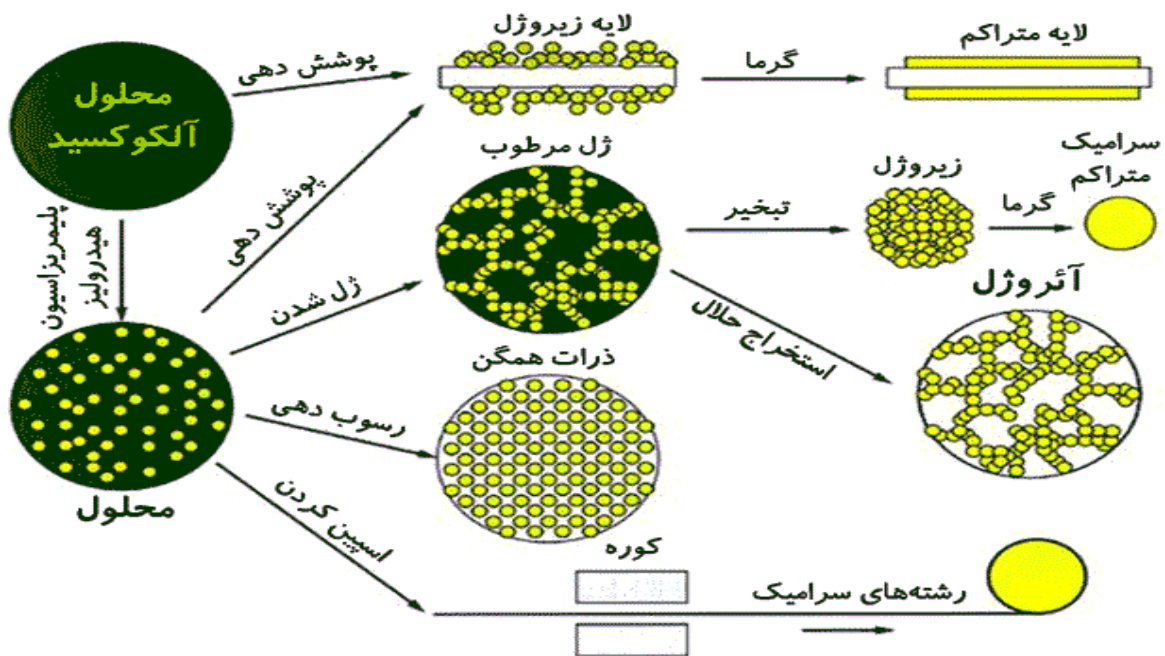
۳- ژل شدن^{۱۳}

۴- کهنه شدن^{۱۴}

۵- خشک کردن^{۱۵}

۶- آبیگری یا پایدار کردن شیمیایی^{۱۶}

۷- متراکم کردن^{۱۷}



شکل (۱-۴): فناوری سل-ژل و فرآورده‌های آن [۳۴]

- ¹¹ Mixing
- ¹² Forming
- ¹³ Gelation
- ¹⁴ Aging
- ¹⁵ Drying
- ¹⁶ Dehydration or Chemical Stabilization
- ¹⁷ Densification and Sintering

۱-۳-۲- روش‌های شناسایی نانو ذرات

تعیین مشخصات نانوذرات برای کنترل سنتز و کاربرد آن‌ها ضروری است. ویژگی‌های این ترکیبات، اندازه و سطح ویژه ذرات با به‌کارگیری روش‌های گوناگونی همچون: میکروسکوپ‌های الکترونی TEM و SEM، طیف‌سنج فوتوالکترون Xray و FT-IR سنجیده می‌شود. افزون بر روش‌های ذکر شده، یکی دیگر از شیوه‌های بررسی اندازه ذرات به کارگیری رابطه شرر بر پایه الگوی پراش پرتو X است. در روش XRD با استفاده از رابطه شرر^{۱۸} که در معادله (۱-۱) بیان شده است، می‌توان در شرایط ویژه اندازه دانه‌های نانومتری را تعیین کرد.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

معادله (۱-۱): رابطه شرر

که در این معادله D اندازه دانه (نانومتر)، K ثابت، λ طول موج پرتو ایکس (نانومتر)، β پهنای نوار در نیمه ارتفاع و θ زاویه پراش می‌باشد.

¹⁸ Scherrer Equation

۱-۴- شیوه‌های نشان‌دهنده کمپلکس‌های فلزی بر روی گونه‌های معدنی

شیوه‌های گوناگونی برای نشان‌دهنده کمپلکس‌های فلزی بر روی نگه‌دارنده‌ها به کار گرفته می‌شود که می‌توان آن‌ها را به دو دسته تقسیم کرد:

۱- شیوه‌هایی که در آن‌ها تلاش می‌شود کره کوئوردیناسیون فلز دست نخورده بماند. این شیوه‌ها می‌توانند به گونه‌ی زیر دسته بندی گردند:

الف) پیوند زدن کاتالیزگرهای همگن بر روی اکسیدهای فلزی یا پلیمرهای دارای لیگاند کوئوردینه شونده

ب) کپسوله کردن^{۱۹} یا قفس کردن^{۲۰} کاتالیزگر در حفره‌های خالی نگه دارنده معدنی یا آلی

۲- شیوه‌هایی که در آن‌ها کمپلکس‌های فلزی با پیوند مستقیم هسته فلزی به اتم‌های سطحی بر روی تکیه‌گاه قرار می‌گیرند و به دو شکل جداگانه بررسی می‌شوند:

الف) شیوه‌ای که در آن کمپلکس فلزی به شکل یک کاتالیزگر همگن پیش ساز رفتار می‌کند.

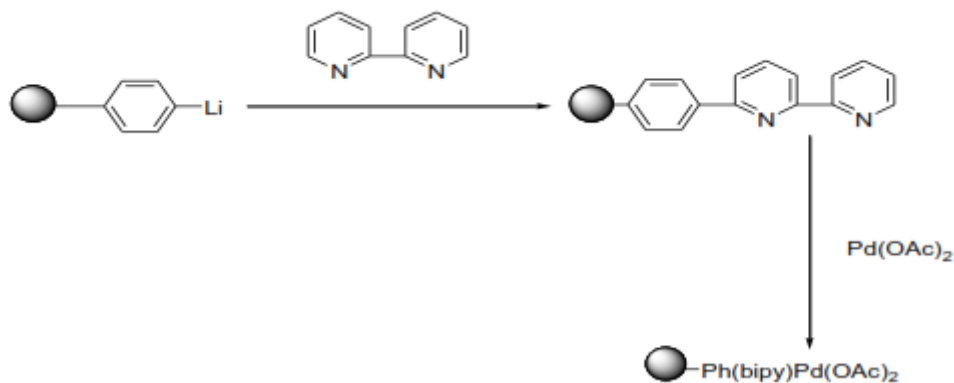
ب) شیوه‌ای که کمپلکس پیش ساز آلی فلزی، یک کاتالیزگر نیست و از واکنش آن با نگه‌دارنده فلز بر روی تکیه‌گاه پیوند می‌شود و در ادامه از این کمپلکس پیوند شده بر روی تکیه‌گاه به شیوه‌ی شیمیایی کاتالیزگر مولکولی بدست می‌آید. این گروه از کاتالیزگرها را کاتالیزگرهای مولکولی ناهمگن^{۲۱} می‌نامند.

¹⁹ Encapsulation

²⁰ Encaging

²¹ Heterogeneous molecular catalyst

پیوند زدن کاتالیزگرهای همگن بر روی اکسیدهای فلزی یا پلیمرهای دارای لیگاند کوئوردینه شونده یکی از شیوه‌های نخستین بوده که در آن پلیمرهای آلی و یا اکسیدهای معدنی نخست عامل‌دار می‌شوند و سپس کاتالیزگر فلزی به این گروه پیوند شده به تکیه‌گاه با نیروهای الکترواستاتیکی یا کووالانسی پیوند می‌شود. بیشتر عامل‌هایی که بر روی تکیه‌گاه پیوند می‌شوند پیوند دهنده‌هایی هستند که دارای یک یا چند اتم دهنده فسفر، نیتروژن، اکسیژن و یا گوگرد بوده و یا پیوند دهنده‌هایی هستند که دارای چند نوع اتم دهنده می‌باشند [۳۸-۴۰]. نمونه‌ای از این شیوه در شکل (۵-۱) آورده شده است.

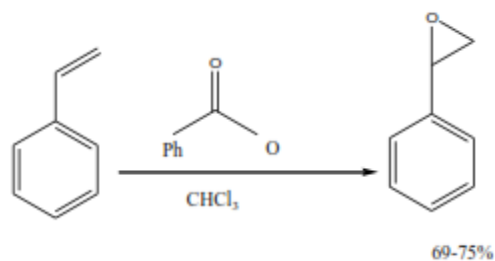


شکل (۵-۱): پیوند کمپلکس بر روی پلی استایرن بوسیله‌ی بی پیریدین [۴۱]

۵-۱- اپوکسایش اولفین‌ها

اپوکسایش اولفین‌ها جایگاه ویژه‌ای در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون همچون برخی ترکیبات میانی و داروها دارد. در ۱۰ سال گذشته پیشرفت‌های زیادی در زمینه اپوکسایش کاتالیزوری بدست آمده است. اپوکسیدها از واکنش آلکن‌ها با واکنشگرهای دارای پراکسید بدست می‌آیند. واکنشگرهای پراکسیدی ترکیباتی همچون هیدروژن پراکسید، پراکسی کربوکسیلیک اسیدها و آلکیل هیدروپروکسیدها می‌باشند.

از کاربردهای این روش می‌توان تهیه پروپیلن اکسید از پروپیلن با به‌کارگیری ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید یا اتیل بنزن هیدرو پراکسید را نام برد [۴۲] و یا واکنش پربلرف که اکسایش آلکن با یک پراکسی اسید مثل m-CPBA است. شکل (۶-۱) نشان‌دهنده اپوکسایش استایرن با پربنزوئیک اسید به استایرن اکسید می‌باشد.



شکل (۶-۱): اپوکسایش استایرن با پربنزوئیک اسید به استایرن اکسید

۱-۵-۱- مکانیسم واکنش‌های اپوکسایش با آلکیل هیدروپراکسیدها

انتخابگری بالای بدست آمده از بسیاری از آلکن‌ها و فضاگزینی اپوکسایش، تنها با مکانیسم هترولیتیک سازگاری دارد. در این مکانیسم، انتقال اکسیژن از کمپلکس آلکیل پراکسو فلز الکترون دوست، به پیوند دوگانه آلکن رخ می‌دهد. با اینکه بررسی‌های فراوانی در این زمینه انجام شده است اما مکانیسم مرحله انتقال اکسیژن هنوز جای گفتگوی بسیاری دارد. یک مکانیسم توسط شلدون در سال ۱۹۷۳ گزارش شده است که در شکل (۷-۱) آورده شده است [۴۳]:

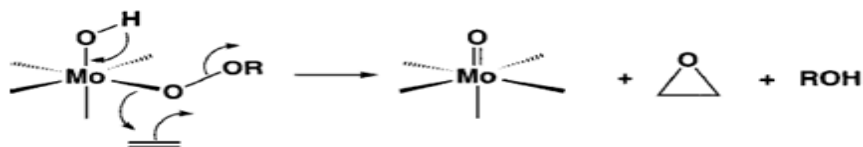


شکل (۷-۱): مکانیسم شلدون در اپوکسایش آلکن‌ها [۴۳]

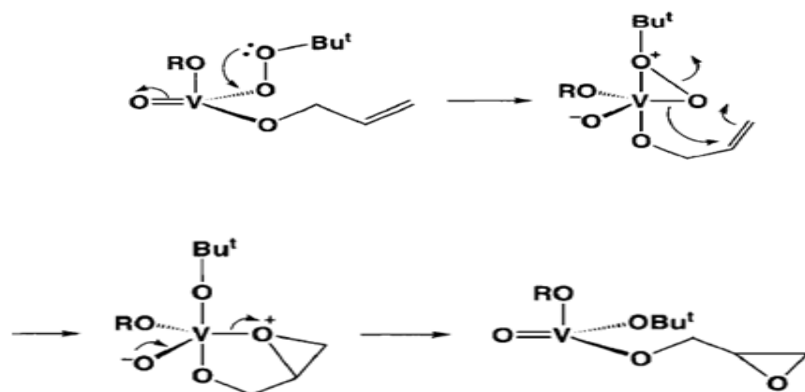
بعدها شارپلس مکانیسمی را بر پایه مزاحمت‌های فضایی به‌شيوه‌ی واکنش (۱-۱) پیشنهاد داد که در آن کوئوردیناسیون آلکیل پراکسو با اکسیژن نزدیک^{۲۲} نسبت به اکسیژن دور^{۲۳} امکان‌پذیرتر است (شکل ۱-۱). واکنش (۲-۱) نیز همچون مکانیسم داده شده برای اپوکسایش با H₂O₂ است.



واکنش ۱-۱



واکنش ۲-۱



واکنش ۳-۱

شکل (۱-۸): مکانیسم شارپلس در اپوکسایش آلکن‌ها [۴۳]

²² Initial oxygen

²³ Distal oxygen

۱-۵-۲- اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگرهای حاوی مولیبدن

کمپلکس‌های مولیبدن برای واکنش‌های اپوکسایش با آلکیل هیدروژن پراکسید در جایگاه اکسنده بسیار مناسب هستند. مکانیسم سویزاک بر مبنای آنالوژی ساختاری کاتالیزگر در این زمینه پذیرفته شده است که نمونه‌ای از آن برای اپوکسایش سیکلوهگزن با TBHP در شکل (۱-۹) آمده است.

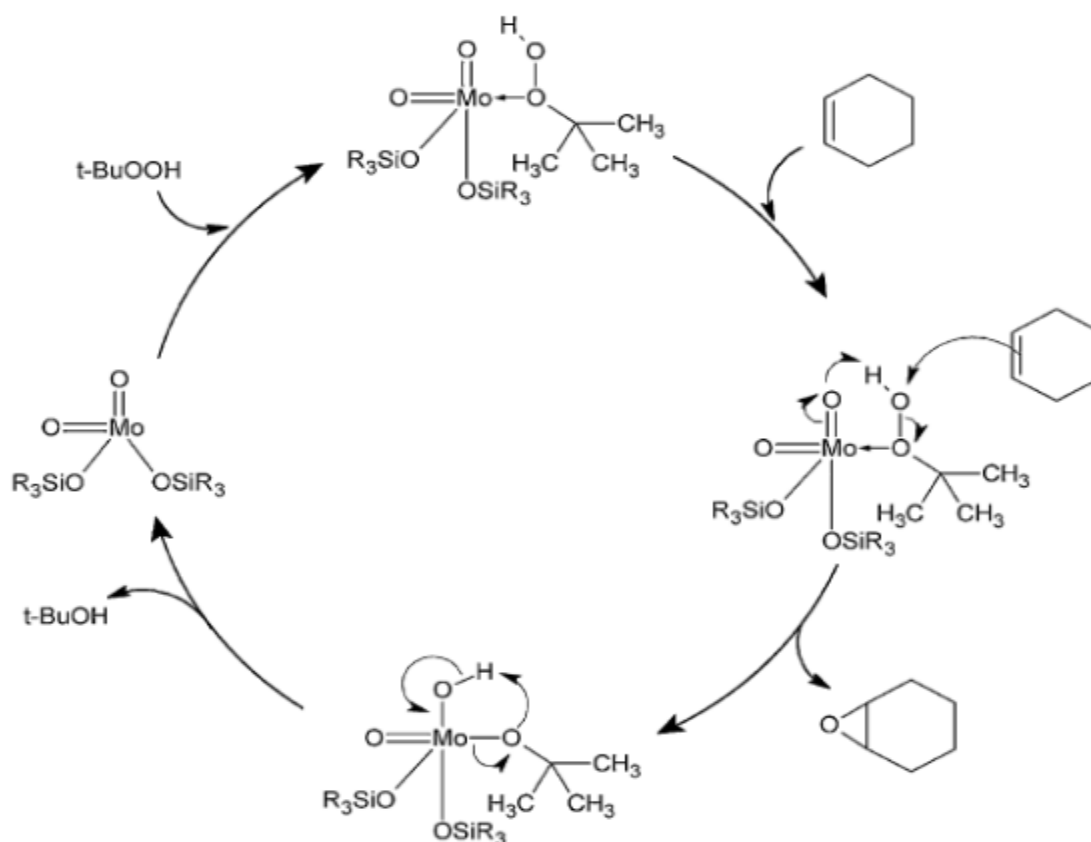
فرآیندهای پایه به قرار زیر هستند:

۱- تشکیل کمپلکس میانی $t\text{-BuOOH(L)}_2\text{MoO}_2$ و کارآمد سازی مولکول TBHP (کوئوردینه شدن از اکسیژن پراکسوی پیوند شده به اتم مولیبدن و شکل گرفتن یک پیوند هیدروژنی با یکی از اکسیژن‌های پایانی).

۲- برهم‌کنش بین آلکن و مولکول TBHP که در کره کوئوردیناسیون کمپلکس مولیبدن رخ می‌دهد.

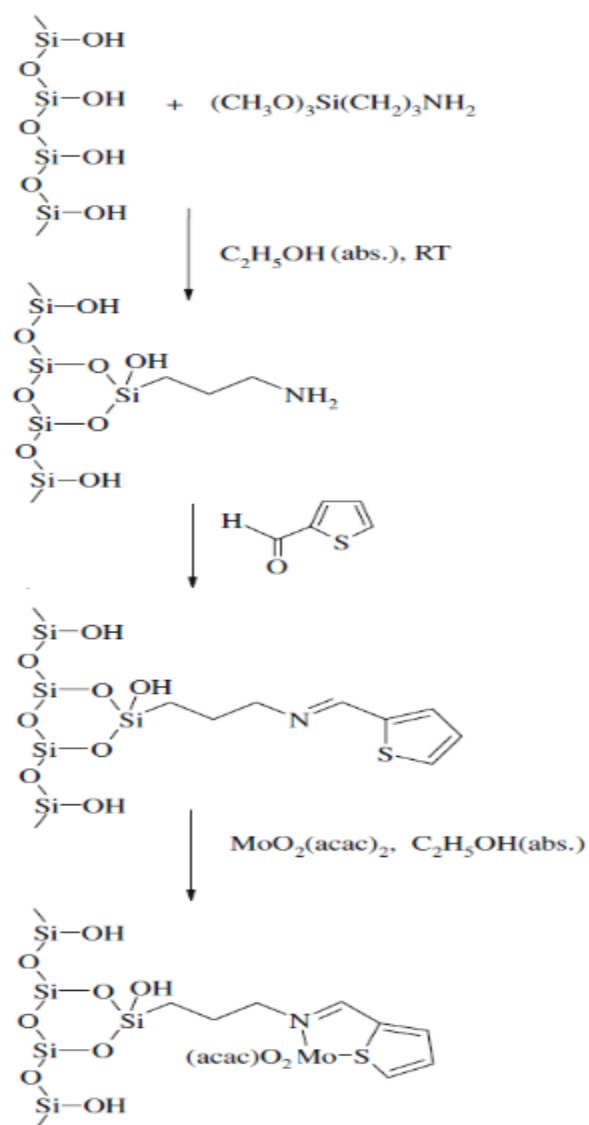
۳- شکل‌گیری اپوکسید و بدست آمدن $t\text{-BuOH}$ از TBHP

۴- جانشینی $t\text{BuOH}$ با TBHP و بدست آوردن دوباره کمپلکس میانی $t\text{-BuOOH(L)}_2\text{MoO}_2$.



شکل (۹-۱): چرخه کاتالیزوری جابه‌جایی اکسیژن به اولفین‌ها با ترکیبات مولیبدن در جایگاه کاتالیزگر و ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در جایگاه اکسنده [۴۴]

در سال ۲۰۰۹ دکتر تنگستانی نژاد و همکارانش، اپوکسایش کاتالیز شده‌ی اولفین‌ها به وسیله‌ی $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ بر روی بستر MCM-41 که دارای لیگاند شیف باز کی‌لیت شده از اتم‌های دهنده N-S بود را گزارش کردند (شکل ۱-۱۰). این کاتالیزگر برای اپوکسایش اولفین‌ها با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در جایگاه اکسنده در حلال ۱ و ۲ دی‌کلرواتان به کار گرفته شد. این سیستم کاتالیزوری کارایی بالایی در اپوکسایش آلکن‌ها نشان داد و بازیابی آن در چندین فرآیند پی‌اچ‌دی گزارش شد [۴۵].

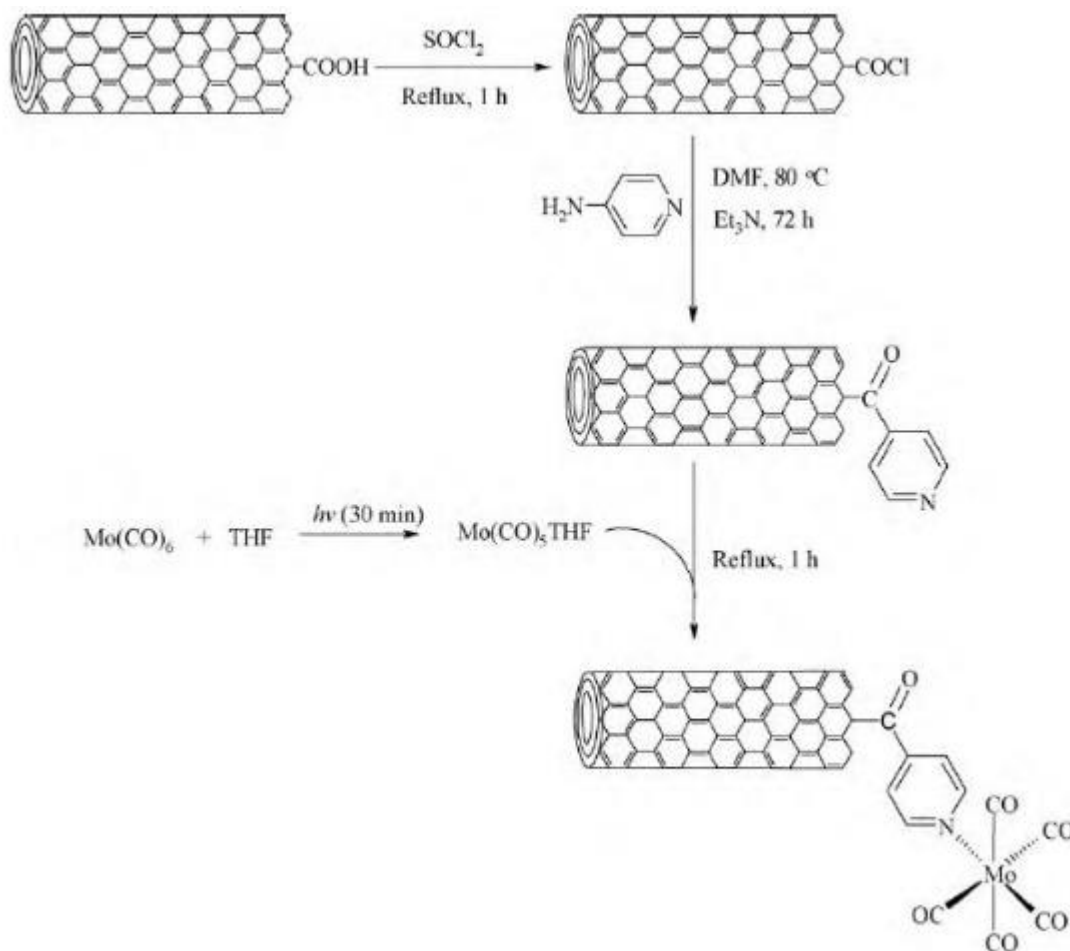


شکل (۱۰-۱): قرار گرفتن مولیبدن (VI) بر روی MCM-41 [۴۵]

در سال ۲۰۱۰ نیز دکتر مقدم و همکارانش، فعالیت کاتالیزوری $\text{Mo}(\text{CO})_6$ قرار گرفته بر روی نانو لوله-های کربن^{۲۴} اصلاح شده با ۴-آمینوپیریدین را بررسی کردند (شکل ۱-۱۱). این کاتالیزگرهای ناهمگن نوین کاتالیزگرهایی مناسب برای اپوکسایش آلکن‌ها با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال CCl_4

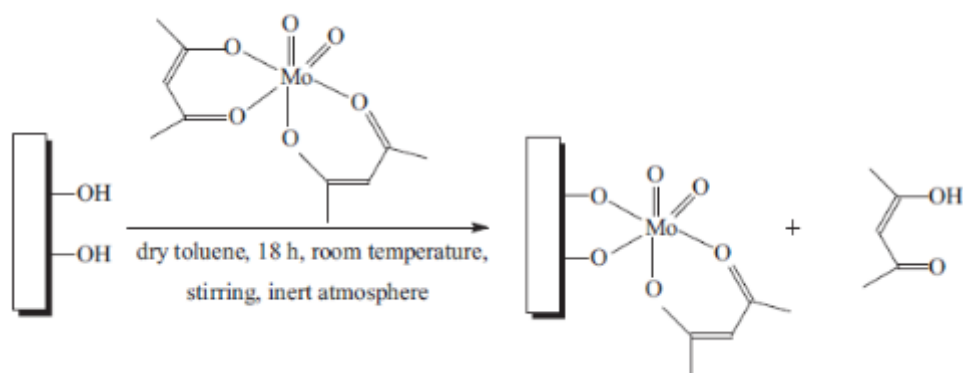
²⁴ Multi-wall carbon nano tube

بودند و پایداری و بازیابی بالایی را در واکنش‌های اپوکسایش بی هیچ کاهش کارایی کاتالیزوری از خود نشان دادند [۴۶].



شکل (۱-۱۱): قرار گرفتن فلز مولیبدن (Mo) بر روی نانو لوله‌های کربنی [۴۶]

در سال ۲۰۱۱، ماریتانا فارایس و همکارانش، کاتالیزگری ناهمگن را با نشان دادن مستقیم ترکیب مولیبدن بر روی خاک مونت موریلونیت K10 تهیه کردند (شکل ۱-۱۲). این کاتالیزگر برای اپوکسایش روغن سویا و کرچک به کار گرفته شد. این کاتالیزگر نیز کارایی و پایداری کاتالیزوری بالایی را از خود نشان داد [۴۷].



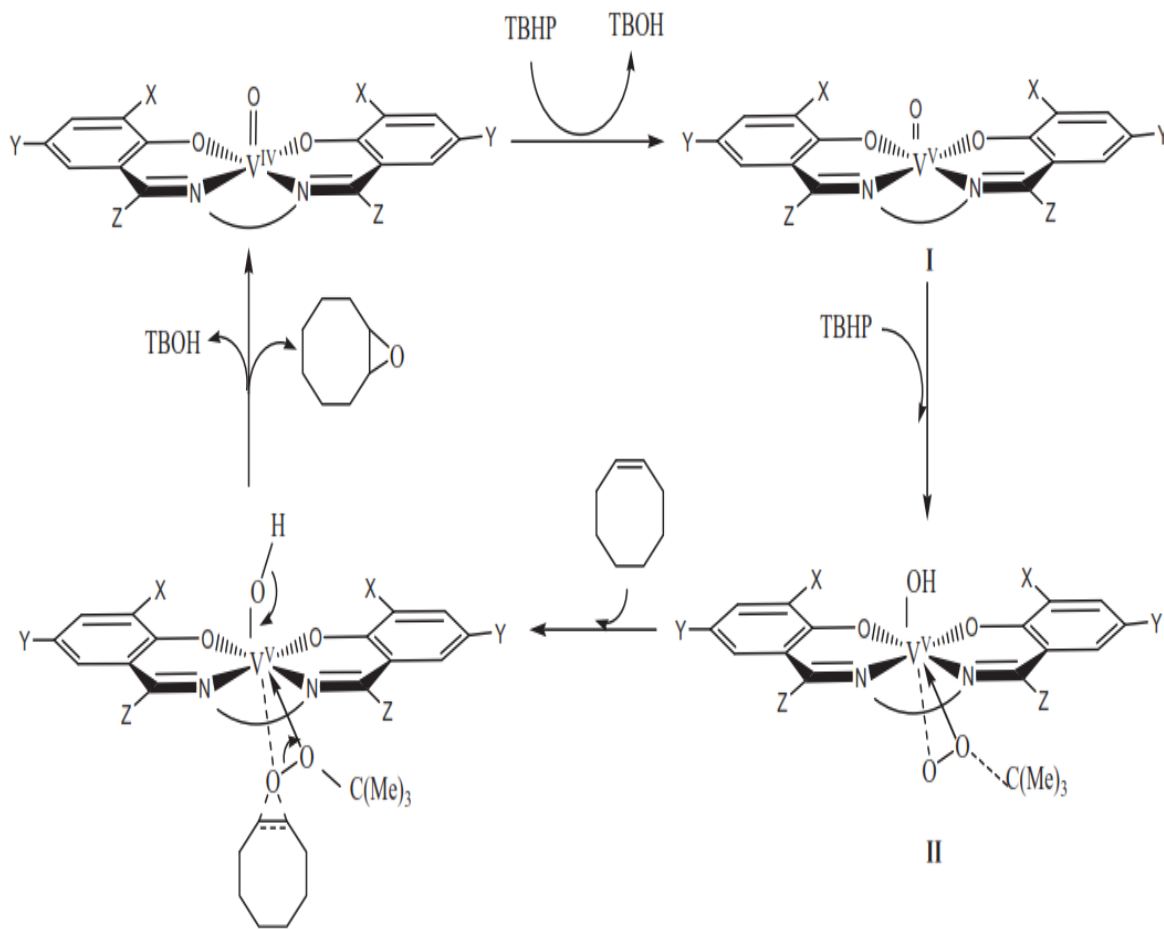
شکل (۱-۱۲): قرار گرفتن مولیبدن (VI) بر روی خاک مونت موریلونیت K10 [۴۷]

۱-۵-۳- اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگرهای حاوی وانادیوم

کمپلکس‌های وانادیوم به عنوان کاتالیزگر ناهمگن برای اپوکسایش اولفین‌ها به کار می‌روند. وانادیم (V) به شیوه‌ای گزینش‌پذیر با سیکلوهگزن واکنش می‌دهد تا اپوکسید و آلایل‌الکل را بدست دهد. از سوی دیگر وقتی یک جایگاه خالی روی اتم وانادیوم وجود دارد آلکن‌ها می‌توانند به وانادیوم کوئوردینه شوند و اپوکسید را با انتخاب‌پذیری بدست دهند. وانادیوم (V) دوستدار کوئوردینه شدن به پروکسیدها می‌باشد و با آزمایش کلاسیک وانادات نشان داده می‌شود که یون قرمز اکسو پروکسو وانادیوم (V) شکل می‌گیرد. واکنش‌پذیری کمپلکس‌های اکسو وانادیوم (V) بسیار بالا و گوناگون است [۴۸].

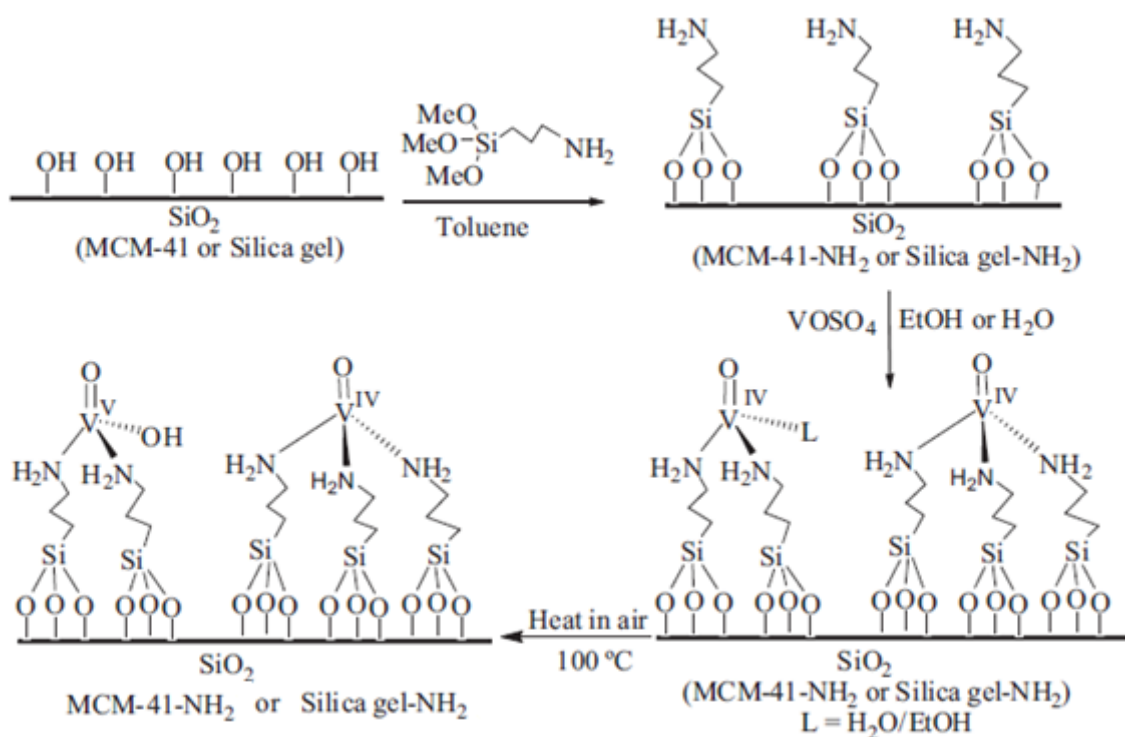
کمپلکس‌های اکسو وانادیم در واکنش‌های گوناگونی همچون: اکسایش الکل‌ها و ترکیبات معدنی مثل هالیدها، اپوکسایش آلکن‌ها و الکل‌های آلیلی و تبدیل سولفیدها به سولفوکسیدها جایگاه کاتالیزگر را دارند. این واکنش‌های کاتالیزوری در سیستم‌های همگن یا ناهمگن می‌توانند انجام شوند [۴۹]. در شکل (۱-۱۳) مکانسیم پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگرهای همگن وانادیوم و اکسنده TBHP که سعید رعیتی و فاطمه آشوری در سال ۲۰۱۲ ارائه کرده‌اند، آورده شده است. این مکانسیم نشان می‌-

دهد که در نخست وانادیوم (IV) به وانادیوم (V) تبدیل می‌شود و در ادامه با کوئوردینه شدن TBHP به مرکز فلزی، امکان کوئوردینه شدن آلکن به آن نیز فراهم می‌شود. در پایان فرآورده اپوکسید شکل گرفته و کاتالیزگر وانادیوم به صورت نخستین بازیابی می‌شود [۵۰].



شکل (۱-۱۳): مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش اولفین‌ها با کاتالیزگر همگن وانادیوم و اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید [۵۰]

در سال ۲۰۱۱، لی^{۲۵} و همکارانش، کمپلکسی از وانادیوم را بر روی مزوپور MCM-41 نشاندهند (شکل ۱-۱۴). برای این کار نخست مزوپور سیلیکا MCM-41 با گروه آلی ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین عامل دار شد و این گروه عاملی برای کوئوردینه شدن یونهای $V^{IV}O^{2+}$ به کار گرفته شد. این کاتالیزگر نشانده شده نیز کارایی و پایداری کاتالیزوری بالایی را از خود نشان داد [۵۱].



شکل (۱-۱۴): قرار گرفتن وانادیوم (IV) بر روی مزوپور سیلیکا [۵۱]

²⁵ C. H. Lee

۱-۶- هدف

بنا بر برخی پیش‌گویی‌ها ۹۰ درصد تمامی فرآورده‌های شیمیایی تولید شده، در مرحله‌ای از فرآیند تولید خود از کاتالیزورها بهره می‌برند. از آنجایی که بیشتر واکنش‌های کاتالیزوری در سطح کاتالیزورها رخ می‌دهد، نانوذرات با مساحت سطح بالای خود می‌توانند گزینه‌های بسیار مناسبی برای این هدف باشند و به همین سبب پژوهش‌های زیادی روی این ذرات جهت به‌کارگیری در جایگاه کاتالیزگر صورت گرفته است. به ویژه در کاتالیزورهای ناهمگن کاربرد کاتالیزورهای نانو بهبود کارایی و انتخابگری کاتالیزورها را در پی دارد. اما کاتالیزورهای ناهمگنی که روی یک بستر تهیه شده به شیوه‌های معمول قرار داده شوند، از برخی مشکلات همانند توده‌ای شدن ذرات در زمان فرآیند تهیه کاتالیزگر، پخت در زمان استفاده (به ویژه در دماهای بالا)، و نشت کاتالیزگر به سبب شستشو با حلال یا افت فشار رنج می‌برند. این مسأله به پیوند ضعیف میان کاتالیزگر و سطح پایه آن بستگی دارد. در این پژوهش نانو بوهمیت در جایگاه نگه‌دارنده (پایه) به‌کار گرفته شده است که با توجه به شکل‌گیری پیوندهای کووالانسی فلز-اکسیژن قوی با عامل پیوند شده می‌تواند در بهینه‌سازی کاتالیزگر و بهبود مشکلات یاد شده موثر واقع شود. از سوی دیگر از آنجاییکه اپوکسیدها حد واسط‌های مهمی برای پژوهش‌های آزمایشگاهی و یا تولید ترکیبات شیمیایی هستند، بررسی واکنش‌های اپوکسایش کاتالیز شده با ترکیبات فلزات واسطه توجه بسیاری از پژوهشگران را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است. کمپلکس‌های فلزی دارای گونه‌های اکسو مولیبدن و اکسو وانادیوم کارایی بالایی در واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها از خود نشان می‌دهند. با در نظر گرفتن همه‌ی این مسایل رویکرد این پژوهش تهیه نانوبوهمیت عامل‌دار شده جهت قرار گرفتن اکسو مولیبدن و اکسو وانادیوم و بررسی کارایی آن‌ها در اپوکسایش آلکن‌ها می‌باشد.

فصل دوم

بخش تجربی

۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها با سیستم کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن و وانادیوم تثبیت شده بر روی نانو بوهمیت

کاتالیزگرهای ناهمگن جدید مولیبدن و وانادیوم با عامل دار کردن بستر بوهمیت و سپس فلز دار کردن آن، تهیه و به وسیله‌ی روش‌های طیف سنجی شناسایی شدند. این کاتالیزگرها در اپوکسایش آلکن‌ها به-کار گرفته شد. در این راستا پارامترهای گوناگون همچون اثر حلال، اکسنده و مقدار آن‌ها در واکنش اپوکسایش مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.

۲-۱- مواد و معرف‌های به‌کار گرفته شده

آلکن‌ها، معرف‌ها و سایر مواد از شرکت‌های مرک و فلوکا تهیه شدند. مواد به‌کار رفته عبارتند از: سیکلو اکتن (C_8H_{14})، سیکلو هگزن (C_6H_{10})، ترانس استیلین ($C_{14}H_{12}$)، ۱- اکتن (C_8H_{16})، ۱- هگزن (C_6H_{11})، α - متیل استایرن (C_9H_{10})، α - پینن ($C_{10}H_{16}$)، استایرن (C_8H_7)، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکساید (TBHP)، آب اکسیژنه (H_2O_2)، اوره هیدروژن پراکسید ($H_2O_2 \cdot CON_2H_4$)، سدیم پریدات ($NaIO_4$)، منیزیم سولفات ($MgSO_4$)، ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، هگزا کربونیل مولیبدن ($Mo(CO)_6$)، وانادیوم اکسو سولفات مونو هیدرات ($VOSO_4 \cdot H_2O$). همچنین در تهیه نانو بوهمیت ۲- بوتانول ($C_4H_{10}O$)، جیوه کلرید ($HgCl_2$) و ورقه‌ی آلومینیوم (Al) نیز به‌کار رفت.

حلال‌های به‌کار گرفته شده عبارتند از: تتراکلریدکربن (CCl_4)، استونیتریل (CH_3CN)، دی کلرومتان (CH_2Cl_2)، کلروفرم ($CHCl_3$)، استون (C_2H_6O)، متانول (CH_4O)، اتانول (C_2H_6O)، تولوئن (C_7H_8)، تتراهیدروفوران (THF).

۲-۲- دستگاه‌های به کارگرفته شده:

۲-۲- الف- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

فرآورده‌های اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله‌ی مقایسه‌ی زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص، شناسایی و مقدار آنها بدست آمد. بدین سبب دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله-ای و ستون Silicon DC-200 به کارگرفته شد.

جدول ۱-۲: ویژگی‌های دستگاه کروماتوگرافی گازی

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

۲-۲- ب- لامپ فرا بنفش (UV)

لامپ فرا بنفش (UV) جهت فعال سازی کمپلکس Mo(CO)₆/THF به کار رفت که لامپ جیوه با توان ۴۰۰ وات بود.

۲-۲-ج- دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیس هسته (NMR)

طیف‌های ^1H NMR بوسیله‌ی 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 به کار رفت.

۲-۲-د- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری به وسیله‌ی دستگاه PW1800 شرکت فیلیپس با لامپ مس ثبت شد.

۲-۲-ه- دستگاه آنالیز عنصری

آنالیزهای عنصری بوسیله‌ی دستگاه Hereans CHN-O-Rapid Analyzer انجام گرفت.

۲-۲-و- دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

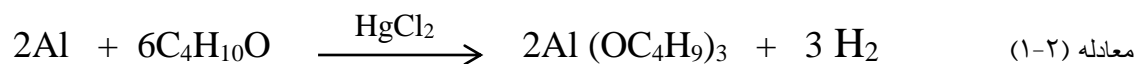
کلیه‌ی طیف‌های IR بوسیله‌ی دستگاه Bomem MB-series FTIR و با استفاده از قرص یتاسیم برمید خشک (KBr) گرفته شد.

۲-۳- تهیه مواد اولیه و کاتالیزگرهای ناهمگن مولیبدن و وانادیوم تثبیت

شده بر روی نانو بوهمیت

۲-۳-۱- تهیه آلومینیوم ۲- بوتوکسید

آلومینیوم ۲- بوتوکسید طبق واکنش زیر و با روش‌های گزارش شده تهیه شد [۵۲]:



آلومینیوم ۲- بوتوکسید در دمای 167°C و فشار حدود 5 mmHg تقطیر و خالص سازی شد و با حلال ۲- بوتانول به غلظت ۲ مولار رسانده شد و در ظرف در بسته به دور از رطوبت نگهداری گردید. این ترکیب به عنوان پیش ماده در تهیه‌ی نانو بوهمیت به کار رفت.

۲-۳-۲- تهیه بستر نانو بوهمیت

۱۰ میلی لیتر از محلول ۲ مولار آلومینیوم ۲- بوتوکسید درون بشر ۲۵ میلی لیتری ریخته شده و داخل راکتور استیل (شکل ۱-۲) حاوی ۸۰ میلی لیتر آب مقطر قرار داده شد. سپس راکتور به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد درون آون الکتریکی حرارت داده شد. در طی این مدت آلکوکسید با نفوذ بخار آب هیدرولیز شده، سپس فرآورده صاف شده و در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد در آون خشک گردید. طیف IR، الگوی پراش پرتو X و آنالیز حرارتی نانو بوهمیت در شکل‌های (۳-۳)، (۳-۴) و (۳-۳) نشان داده شده است. مساحت سطح نانو بوهمیت تهیه شده $326\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ تعیین شد [۵۳].

IR (KBr, cm^{-1}) : ۴۸۶(AI-OH خمشی); ۶۳۰(O^{2-} حرکات انتقالی); ۷۶۹(AI-OH کششی); ۱۰۷۲,
۱۱۳۹(AIO-H خمشی); ۳۰۸۶, ۳۳۱۳(AIO-H کششی)



شکل (۱-۲): تصویر راکتور استیل به کار گرفته شده جهت آبکافت هیدروترمال

۳-۳-۲- تهیه نانو بوهمیت عامل دار شده با گروه آمین [AFNB]

در ۳ بالن ۱۰۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۵ گرم از نانو بوهمیت به لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین با مقادیر ۶۲ میکرولیتر (۰/۳۵ میلی مول - AFNB1)، ۳۱ میکرولیتر (۰/۱۷۵ میلی مول - AFNB2) و ۲۰ میکرولیتر (۰/۱۱۶ میلی مول - AFNB3) اضافه گردید. مخلوط های واکنش در حضور ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک به عنوان حلال، به مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلاکس، به وسیله همزن مغناطیسی همزده شدند. سپس مخلوط هر واکنش صاف شده و پس از چندین بار شستشو با تولوئن در آون الکتریکی خشک گردید. از این میان با توجه به داده های ارائه شده در قسمت (۱-۴-۲) نمونه AFNB2 جهت ادامه

کار انتخاب گردید. بر اساس آنالیز عنصری، درصد نیتروژن قرار گرفته بر روی نمونه AFNB2 برابر ۰/۴۷٪ (۰/۳۳ میلی مول بر گرم) تعیین شد. طیف IR نمونه AFNB2 نیز در شکل (۳-۴) نشان داده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}) : ۴۸۴ (Al-OH خمشی); ۶۱۸ (O^{2-} انتقالی); ۷۳۶ (Al-OH کششی); ۱۰۷۳, ۱۱۵۵ (AlO-H کششی); ۳۰۸۹, ۳۳۱۱ (AlO-H کششی); ۱۵۵۳ (N-H خمشی)

۲-۳-۴- تهیه کاتالیزگر مولیبدن هگزا کربونیل نشانده شده بر روی نانو بوهمیت

عامل دار شده با گروه آمین [Mo-AFNB]

مقدار ۰/۲۷۷ گرم (۱/۰۵ میلی مول)، ۰/۱۳۸ گرم (۰/۵۲۵ میلی مول) و ۰/۰۹۲ گرم (۰/۳۵ میلی مول) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ در ۳ بشر ۵۰ میلی لیتری ریخته، به هر کدام از آنها ۱۰ میلی لیتر THF اضافه گردید. سپس بشرها زیر نور UV (لامپ جیوه) در فاصله ۲۰ سانتی متری از لامپ به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند [۵۴].

در مرحله‌ی بعد محتویات هر بشر به بالن ۵۰ میلی لیتری منتقل گردید و به هر کدام ۰/۵ گرم از نانو بوهمیت‌های عامل دار شده (به ترتیب نمونه‌های AFNB1 و AFNB2 و AFNB3) تهیه شده به روش (۲-۳-۳) اضافه گردید. مخلوطها به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی گراد در شرایط رفلکس قرار گرفت. سپس محتویات بالن‌ها صاف گردیده و با THF چندین بار شستشو داده شدند و سرانجام در داخل آون الکتریکی خشک گردیدند و بدین ترتیب ۳ کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2، Mo-AFNB1 و Mo-AFNB3 تهیه شد. مقدار مولیبدن قرار گرفته بر روی نمونه Mo-AFNB2 بر اساس روش ICP

برابر ۰/۲/۹٪ (۰/۳ میلی مول بر گرم) تعیین شد. طیف IR و الگوی پراش XRD این نانو کاتالیزگر به ترتیب در شکل‌های (۵-۳) و (۷-۳) آورده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}): ۴۸۴ (Al-OH خمشی); ۶۱۸ (O^{2-} انتقالی); ۷۳۶ (Al-OH کششی); ۱۰۷۳, ۱۱۵۰ (AlO-H خمشی); ۱۴۸۵ (N-H خمشی); ۱۷۵۰ (C=O کششی); ۳۰۸۷, ۳۳۰۶ (AlO-H کششی)

۲-۳-۵- تهیه کاتالیزگر وانادیوم اکسو نشانده شده بر روی نانو بوهمیت عامل دار

شده با آمین [V-AFNB2]

مقدار ۰/۱ گرم (۰/۵۲۵ میلی مول) از وانادیوم اکسو سولفات مونو هیدرات در بالن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن ۰/۵ گرم نانو بوهمیت عامل دار شده (نمونه AFNB2) تهیه شده به روش (۲-۳-۳) و ۲۵ میلی لیتر اتانول به عنوان حلال اضافه گردید. این مخلوط به مدت ۷ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد در شرایط رفلکس قرار گرفت. سپس محتویات بالن صاف گردیده و با اتانول داغ چندین بار شستشو داده شد و در پایان در آون الکتریکی خشک گردید. مقدار وانادیوم قرار گرفته بر روی نمونه AFNB2 بر اساس روش ICP برابر ۰/۲۸ میلی مول تعیین شد. طیف IR، آنالیز حرارتی و الگوی XRD این نانو کاتالیزگر به ترتیب در شکل‌های (۳-۲۳)، (۳-۲۵) و (۳-۲۶) آورده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}): ۴۷۹ (Al-OH خمشی); ۶۱۲ (O^{2-} انتقالی); ۷۳۸ (Al-OH کششی); ۹۵۶ (V=O کششی); ۱۰۷۳, ۱۱۵۵ (AlO-H خمشی); ۱۵۵۳ (N-H خمشی); ۳۰۸۵, ۳۴۴۹ (AlO-H کششی)

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

مقدار ۴/۸ گرم (۰/۰۸ مول) اوره در ۱۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید (۳۰٪ وزنی- حجمی) با گرم کردن در حمام آب ۴۰°C حل شد. محلول شفاف حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۰-۵ درجه سانتی گراد قرار داده شد. بلورهای سفید رنگ اوره- هیدروژن پراکسید بدست آمده، صاف شد و به مدت یک شب در هوا خشک گردید [۵۵].

۲-۴- بررسی فرآیند اپوکسایش آلکنها با کاتالیزگرهای ناهمگن Mo-

AFNB

۲-۴-۱- بررسی اثر میزان لیگاند نشانده شده بر بستر کاتالیزگر ناهمگن در

اپوکسایش سیکلو اکتن

از ۳ کاتالیزگر Mo-AFNB1 ، Mo-AFNB2 و Mo-AFNB3 که به روش توضیح داده شده در بخش (۲-۳-۴) تهیه شده بودند، در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن استفاده شد. بدین ترتیب که در ۳ بالن ۱۵ میلی لیتری، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلو اکتن، ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشویو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. سپس به هر بالن ۴۰ میلی گرم از کاتالیزگرهای تهیه شده با مقادیرهای گوناگون لیگاند اضافه گردید. این مخلوطها به وسیلهی همزن مغناطیسی به مدت ۲ ساعت در شرایط رفلاکس همزده شدند. پیشرفت واکنشها بوسیلهی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۹) آورده شده است. بر اساس این نتایج، نمونه Mo-AFNB2 جهت ادامه بررسیها انتخاب شد.

۲-۴-۲- بررسی اثر نوع حلال

برای بررسی اثر نوع حلال، ۷ واکنش همسان در اپوکسایش سیکلو اکتن انجام شد. بدین ترتیب که در ۷ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلو اکتن، ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2، ۳ میلی لیتر حلال (تتراکلریدکربن، کلروفرم، دی کلرومتان، تولوئن، متانول، استونیتریل و استون) و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. این مخلوطها در نقطه جوش حلال مورد نظر (به ترتیب 77°C ، ۶۱، ۴۰، ۱۱۰، ۶۵، ۸۲، ۵۶) به مدت ۲ ساعت رفلاکس شدند. پیشرفت واکنش بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۰) آورده شده است. بر اساس این نتایج، حلال تتراکلرید کربن جهت ادامه بررسی‌ها انتخاب گردید.

۳-۴-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی اثر مقدار کاتالیزگر، همانند اثر حلال ۸ واکنش همسان انجام شد. در ۸ بالن ۱۵ میلی لیتری، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلو اکتن، ۳ میلی لیتر تترا کلرید کربن به عنوان حلال، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. سپس مقدارهای گوناگونی از کاتالیزگر Mo-AFNB2 (۰-۵۰ میلی گرم) به هر کدام از واکنشها اضافه گردید. این مخلوطها با همزن مغناطیسی در دمای ۸۵ درجه‌ی سانتی گراد به مدت ۲ ساعت رفلاکس و همزده شد. پیشرفت واکنشها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۱) آورده شده است. بر اساس این نتایج مقدار کاتالیزگر ۲۰ میلی گرم جهت ادامه بررسی‌ها انتخاب شد.

۲-۴-۴- بررسی اثر نوع اکسنده

در ۴ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری به شکل همسان، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلو اکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2 و ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن با هم مخلوط شدند و به هر بالن یکی از اکسندهای زیر اضافه شد: ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، ۰/۲۵ گرم (۱/۱۲ میلی مول) سدیم پریدات، ۰/۱۶ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) هیدروژن پراکسید و یا ۰/۱ گرم (۱/۱۲ میلی مول) اوره هیدروژن پراکسید. این مخلوطها به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۵°C رفلاکس شد. همچنین در ۴ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری دیگر، فرآیندهای مشابهی در ۳ میلی لیتر استونیتریل به جای تتراکلرید کربن به عنوان حلال انجام شد. پیشرفت واکنشها بوسیلهی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۲) آورده شده است. بر این اساس، اکسندهی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن جهت ادامه بررسیها انتخاب گردید.

۲-۴-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

در ۸ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2، ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن و ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلو اکتن با هم مخلوط شدند. سپس مقدارهای متفاوتی از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (۰-۰/۶ میلی لیتر) به هر کدام اضافه شد. مخلوطها بوسیلهی همزن مغناطیسی در دمای ۸۵°C و در شرایط رفلاکس به مدت ۲ ساعت همزده شد. پیشرفت واکنشها به وسیلهی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است. بر این اساس، مقدار اکسنده ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) جهت ادامه بررسیها انتخاب شد.

۲-۴-۶- بررسی اثر مقدار حلال

در ۴ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری مقادیر ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلو اکتن و ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. سپس مقدارهای گوناگونی از حلال تتراکلرید کربن (۰-۳ میلی لیتر) به هر کدام اضافه شد. مخلوطها بوسیله‌ی همزن مغناطیسی در دمای ۸۵°C و در شرایط رفلاکس به مدت ۲ ساعت همزده شد. پیشرفت واکنشها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۱۴) آورده شده است. بر اساس این نتایج مقدار حلال مناسب ۱ میلی لیتر تعیین شد.

۲-۴-۷- بررسی اثر زمان

در ۵ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری مقادیر ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلو اکتن، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. مخلوطها در دمای ۸۵°C به مدت زمانهای متفاوت (۱۲۰-۳۰ دقیقه) رفلاکس شدند. پیشرفت واکنشها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۵) آورده شده است. بر اساس این نتایج مدت زمان ۹۰ دقیقه به عنوان زمان مناسب انتخاب گردید.

۲-۴-۸- بررسی اثر دما

به ۳ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2، ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلو اکتن و ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید اضافه شد و مخلوطها بوسیلهی همزن مغناطیسی در دمای محیط، ۴۰°C و دمای رفلاکس (۸۵°C) به مدت ۹۰ دقیقه همزده شد. پیشرفت واکنشها بوسیلهی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۶) آورده شده است. بر اساس این نتایج دمای ۸۵°C به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

۲-۴-۹- بررسی اپوکسایش دیگر آلکنها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2

در ۶ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری ۸۰ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) استایرن، ۱۱۲ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) α -پینن، ۱۰۸/۷۸ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) ۱-اکتن، ۹۱/۷ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) α -متیل استایرن، ۸۴ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) ۱-هگزن، ۷۰ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) سیکلو هگزن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2 و ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن اضافه شد. سپس ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط واکنش اضافه گردید و بوسیلهی همزن مغناطیسی در دمای ۸۵°C در زمانهای گوناگون همزده شد. پیشرفت واکنشها بوسیلهی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۱۱) آورده شده است.

۲-۴-۱۰- بررسی اپوکسایش ترانس استیلبن در حضور کاتالیزگر ناهمگن Mo-

AFNB2

روش کار بدین ترتیب بود که ۱۲۶ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) ترانس استیلبن، ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2 با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط فوق اضافه گردید و بوسیله‌ی همزن مغناطیسی در دمای ۸۵°C، به مدت ۳ ساعت در شرایط رفلاکس همزده شد. سپس این مخلوط صاف شده و محلول زیر صافی (شامل واکنشگرها و فرآورده‌ها) با تتراکلرید کربن استخراج گردید. در پایان مخلوط حاصل زیر هود گذاشته شد تا حلال تبخیر گردد. رسوب حاصل با طیف بینی $^1\text{H NMR}$ بررسی شد. با توجه به این طیف که در شکل (۳-۱۸) نشان داده شده است، بازده واکنش محاسبه گردید.

(H آروماتیک) ۷/۴, (H حلقه اپوکسید) ۴/۱, (H آب) ۳/۴ : $^1\text{HNMR}$ (ppm)

۲-۴-۱۱- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2 در اپوکسایش سیکلو

اکتن

بازیابی و به کارگیری دوباره کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2 در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن همچون روش کار شرح داده شده در بخش (۲-۴-۸) و به مدت ۹۰ دقیقه انجام شد و پس از هر بار واکنش، مخلوط واکنش صاف شده و کاتالیزگر با تتراکلرید کربن شستشو داده شد، سپس رسوب حاصل خشک گردید و از این رسوب دوباره برای واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن به کار گرفته شد. این کار برای ۴ بار تکرار شد. نتایج آزمایش در جدول (۳-۱۲) و شکل (۳-۱۹) آورده شده است.

۲-۵- اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن و انادیوم [V-AFNB2]

۲-۵-۱- بررسی اثر نوع حلال

برای بررسی اثر نوع حلال، ۷ واکنش همسان در اپوکسایش سیکلو اکتن انجام شد. بدین ترتیب که در ۷ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلو اکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2، ۳ میلی لیتر حلال (تتراکلریدکربن، کلروفرم، دی کلرومتان، تولوئن، متانول، استونیتریل و استون) و ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. مخلوط‌های فوق بوسیله‌ی همزن مغناطیسی در نقطه جوش حلال مورد نظر (به ترتیب °C ۷۷، ۶۱، ۴۰، ۱۱۰، ۶۵، ۸۲، ۵۶) به مدت ۲ ساعت در شرایط رفلکس هم زده شدند. پیشرفت واکنش بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۲۸) آورده شده است. بر اساس این نتایج، حلال تتراکلرید کربن جهت ادامه بررسی‌ها انتخاب شد.

۲-۵-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی اثر مقدار کاتالیزگر، همانند اثر حلال، ۷ واکنش همسان در اپوکسایش سیکلو اکتن انجام شد. در ۷ بالن ۱۵ میلی لیتری، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلو اکتن، ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن به عنوان حلال، ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. سپس مقادیرهای متفاوتی از کاتالیزگر (۰-۴۰ میلی گرم) به هر کدام از واکنش‌ها اضافه گردید. این مخلوط‌ها بوسیله‌ی همزن مغناطیسی در دمای ۸۵ درجه‌ی سانتی گراد، به مدت ۲ ساعت همزده شد. پیشرفت

واکنش‌ها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۱۶) و شکل (۳-۲۹) آورده شده است. بر این اساس، مقدار کاتالیزگر ۲۰ میلی گرم جهت ادامه بررسی‌ها انتخاب شد.

۲-۵-۳- بررسی اثر نوع اکسنده

در ۴ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلو اکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 و ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن با هم مخلوط شدند. به هر بالن یکی از اکسندهای زیر اضافه شد: ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، ۰/۲۵ گرم (۱/۱۲ میلی مول) سدیم پریدات، ۰/۱۶ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) هیدروژن پراکسید و یا ۰/۱ گرم (۱/۱۲ میلی مول) اوره هیدروژن پراکسید. این مخلوط‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۵°C رفلکس شد. همچنین در ۴ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری دیگر، فرآیندهای مشابهی در ۳ میلی لیتر استونیتریل به جای تتراکلرید کربن به عنوان حلال انجام شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۳۰) آورده شده است. بر این اساس، اکسنده‌ی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن جهت ادامه بررسی‌ها انتخاب گردید.

۲-۵-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده

در ۵ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2، ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن و ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلو اکتن با هم مخلوط شدند. سپس مقدارهای متفاوتی از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (۰/۶-۰ میلی لیتر) به هر کدام اضافه شد. مخلوط‌ها بوسیله‌ی

همزن مغناطیسی در دمای 85°C و در شرایط رفلاکس به مدت ۲ ساعت همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۳۱) آورده شده است. بر این اساس، مقدار $0/5$ میلی لیتر ($1/4$ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید جهت ادامه بررسی‌ها انتخاب شد.

۲-۵-۵- بررسی اثر مقدار حلال

در ۴ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری مقادیر ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2، ۷۷ میلی گرم ($0/7$ میلی مول) سیکلو اکتن و $0/5$ میلی لیتر ($1/4$ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. سپس مقدارهای گوناگونی از حلال تتراکلرید کربن (۳-۰ میلی لیتر) به هر کدام اضافه شد. مخلوط‌ها بوسیله‌ی همزن مغناطیسی در دمای 85°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت ۲ ساعت همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۳۲) آورده شده است. بر اساس این نتایج مقدار ۱ میلی لیتر حلال به عنوان مقدار حلال بهینه انتخاب شد.

۲-۵-۶- بررسی اثر زمان

در ۷ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری مقادیر ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2، ۷۷ میلی گرم ($0/7$ میلی مول) سیکلو اکتن، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و $0/5$ میلی لیتر ($1/4$ میلی مول)

TBHP با هم مخلوط شدند. مخلوط‌ها بوسیله‌ی همزن مغناطیسی در دمای 85°C در شرایط رفلکس به مدت زمان‌های متفاوت (۲۱۰-۳۰ دقیقه) همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۲۰) و شکل (۳-۳۳) آورده شده است. بر اساس این نتایج زمان ۳ ساعت به عنوان مدت زمان مناسب انتخاب گردید.

۲-۵-۷- بررسی اثر دما

به ۳ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2، ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلو اکتن و ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید اضافه شد و مخلوط‌ها در دمای محیط، 40°C و دمای رفلکس (85°C) به مدت ۲ ساعت همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۲۱) و شکل (۳-۳۴) آورده شده است. بر اساس این نتایج دمای 85°C به عنوان دمای بهینه انتخاب گردید.

۲-۵-۸- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2

در ۶ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری ۸۰ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) استایرن، ۱۱۲ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) α -پینن، ۱۰۸/۷۸ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) ۱-اکتن، ۹۱/۷ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) α -متیل استایرن، ۸۴ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) ۱-هگزن، ۷۰ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) سیکلو هگزن،

۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 و ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن اضافه شد. سپس ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط واکنش اضافه گردید و در دمای ۸۵°C در زمان‌های گوناگون رفلاکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۲۲) آورده شده است.

۲-۵-۹- بررسی اپوکسایش ترانس استیلبن با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2

روش کار بدین ترتیب بود که ۱۲۶ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) ترانس استیلبن، ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط فوق اضافه گردید و بوسیله‌ی همزن مغناطیسی در دمای ۸۵°C، در شرایط رفلاکس و به مدت ۶ ساعت همزده شد. سپس این مخلوط صاف شده و محلول زیر صافی (شامل واکنشگرها و فرآورده‌ها) با تتراکلرید کربن استخراج گردید. در پایان مخلوط زیر هود گذاشته شد تا حلال تبخیر گردد. رسوب حاصل با طیف بینی $^1\text{HNMR}$ بررسی شد. با توجه به این طیف که در شکل (۳-۳۵) نشان داده شده است، بازده واکنش محاسبه گردید.

(H آروماتیک) ۷/۳, (H حلقه اپوکسید) ۴/۲, (H آب) ۳/۴ : $^1\text{HNMR}$ (ppm)

۲-۵-۱۰- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 در اپوکسایش سیکلو اکتن

بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن همچون روش کار شرح داده شده در بخش (۲-۵-۸) و به مدت ۳ ساعت انجام شد و پس از هر بار واکنش، مخلوط واکنش صاف شده، سپس رسوب حاصل خشک گردید و این رسوب دوباره برای واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن به کار گرفته شد. این کار برای ۴ بار تکرار شد. نتایج آزمایش در جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۳۶) آورده شده است.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳- بررسی نتایج

افزایش نگرانی‌های زیست محیطی و پیشرفت فرآیندهای شیمی سبز، جایگزینی کاتالیزگرهای همگن را با انواع ناهمگن آن ضروری کرده است. همچنین به سبب قیمت بالای کاتالیزگرهای همگن و ناممکن بودن بازیابی و به‌کارگیری دوباره‌ی آن‌ها، کاربرد این کاتالیزگرها از جهت اقتصادی به صرفه نمی‌باشد. جایگزین کردن کاتالیزگرهای ناهمگن به جای کاتالیزگرهای همگن، مشکل بازیابی و کاربرد دوباره‌ی کاتالیزگر را برطرف می‌کند. برای تهیه‌ی کاتالیزگرهای ناهمگن، کاتالیزگر همگن را روی یک بستر جامد یا تکیه‌گاه قرار می‌دهند. این بسترهای جامد می‌توانند پلیمرهای آلی یا بسترهای معدنی باشند. در این پژوهش، برای قرار دادن گونه‌های کاتالیزوری بر روی بستر، روش پیوند کووالانسی لیگاند بر روی بستر، به‌کارگرفته شد.

این روش یکی از روش‌های پایه است که در آن پلیمرهای آلی و یا اکسیدهای معدنی، نخست عامل دار می‌شوند و سپس کمپلکس‌های فلزی با این عامل پیوند شده، پیوند کووالانسی- کوئوردیناسیونی برقرار نموده و به بستر پیوند می‌شوند. عامل‌هایی که بر روی بستر قرار می‌گیرند، همواره عامل‌هایی هستند که دارای یک یا چند اتم دهنده مانند فسفر، نیتروژن، اکسیژن و یا گوگرد باشند. از این رو، در این پژوهش لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین که دارای اتم دهنده نیتروژن می‌باشد به عنوان پیوند دهنده به‌کارگرفته شد.

از طرف دیگر، اکسیدهای معدنی به سبب وجود عناصر فلزی در اسکلت اصلی آن‌ها نسبت به پلیمرهای آلی دارای برتری‌های ویژه‌ای هستند. پلیمرهای آلی در دمای بالا یا با تابش امواج فرا بنفش و گاما تخریب می‌شوند، اما اکسیدهای معدنی پایداری حرارتی بالایی دارند و در مقابل تابش نور فرا بنفش تخریب نمی‌شوند. از این رو در این پژوهش یک اکسید معدنی بعنوان بستر به‌کارگرفته شد. اکسید معدنی به‌کار رفته

در این پژوهش، نانو بوهمیت است که افزون بر برتری‌های ذکر شده در مورد اکسیدهای معدنی، به طور ویژه دارای برتری‌های زیر است:

۱- بوهمیت با دارا بودن OH های سطحی فراوان، دارای سطحی بسیار فعال است، بنابراین بسیار واکنش پذیر بوده و به راحتی در واکنش‌ها شرکت می‌کند.

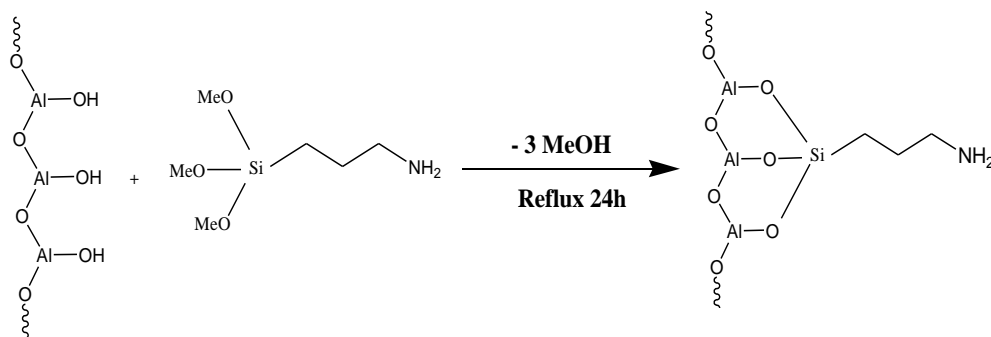
۲- تهیه این بستر به روش سل-ژل ذراتی در ابعاد نانو بدست می‌دهد. ذرات در ابعاد نانو دارای مساحت سطح بسیار بالایی هستند که این امر موجب می‌شود سرعت انجام واکنش‌ها بر روی بسترهای نانو بسیار بالاتر باشد.

۳- تهیه بوهمیت آسان است و از پایداری گرمایشی مناسبی برخوردار است.

بدین ترتیب با توجه به ویژگی‌های ذکر شده، پیوند لیگاند بر روی بستر به سادگی انجام شد و سپس با افزودن کمپلکس‌های مولیبدن ($\text{Mo}(\text{CO}_6)$) و وانادیوم (VO_4), بستر فلز دار گردید و به عنوان کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد.

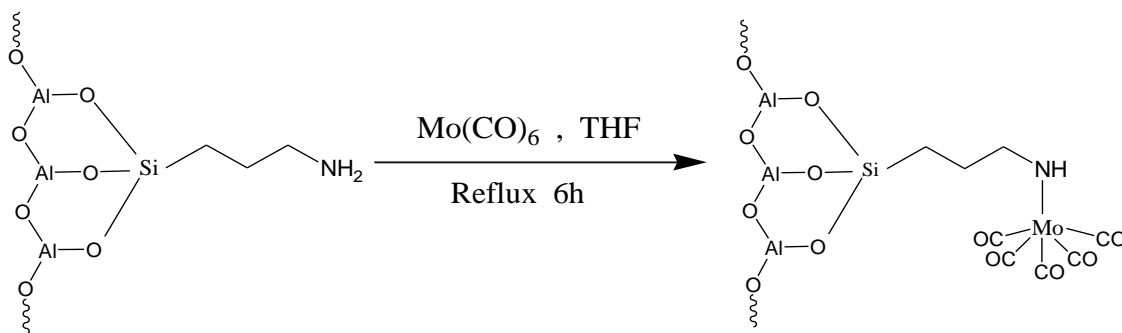
۳-۱- تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

سنتز نانو بوهمیت، پیوند لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به نانو بوهمیت و سپس تهیه کاتالیزگر با مولیبدن در بخش (۲-۳-۲)، (۳-۳-۲) و (۴-۳-۲) توضیح داده شده است. مراحل شکل‌گیری کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در شکل‌های (۱-۳) و (۲-۳) نشان داده شده است.



شکل (۱-۳): پیوند لیگاند ۳-تری متوکسی-سیلیل پروپیل آمین به نانو بوهمیت

در مرحله نخست فرآیند، نانو بوهمیت به عنوان بستری مناسب عمل کرده و لیگاند با تشکیل پیوند کووالانسی به آن متصل می‌گردد و به این ترتیب نانو بوهمیت عامل دار شده با گروه آمین تهیه می‌شود (AFNB).

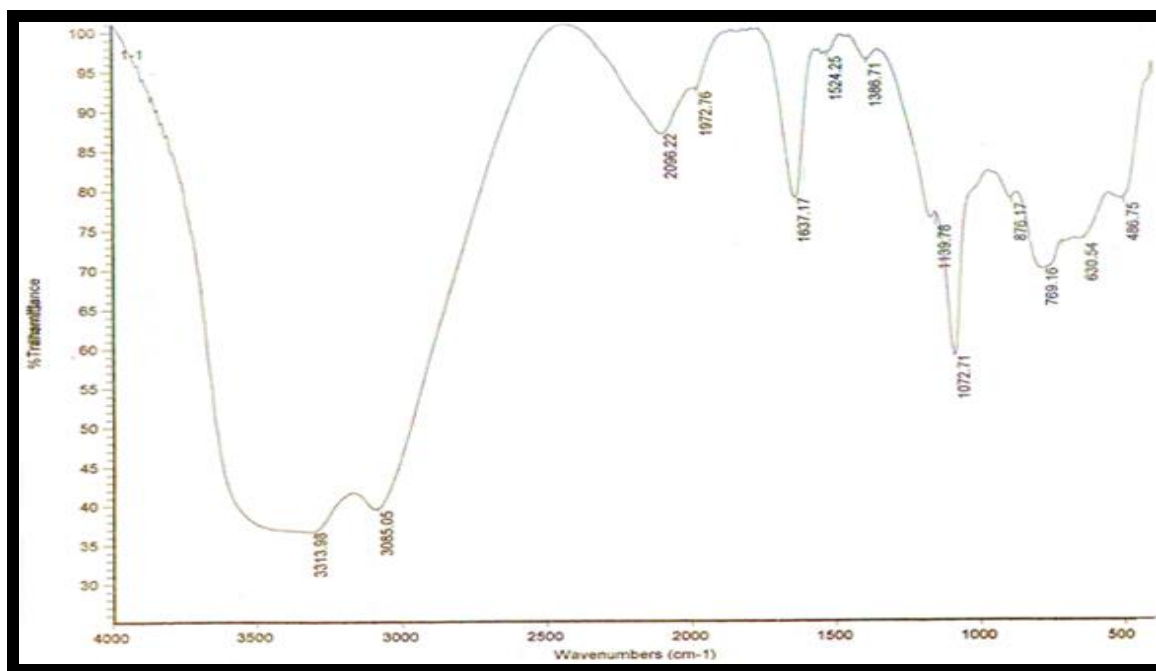


شکل (۲-۳): تهیه‌ی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

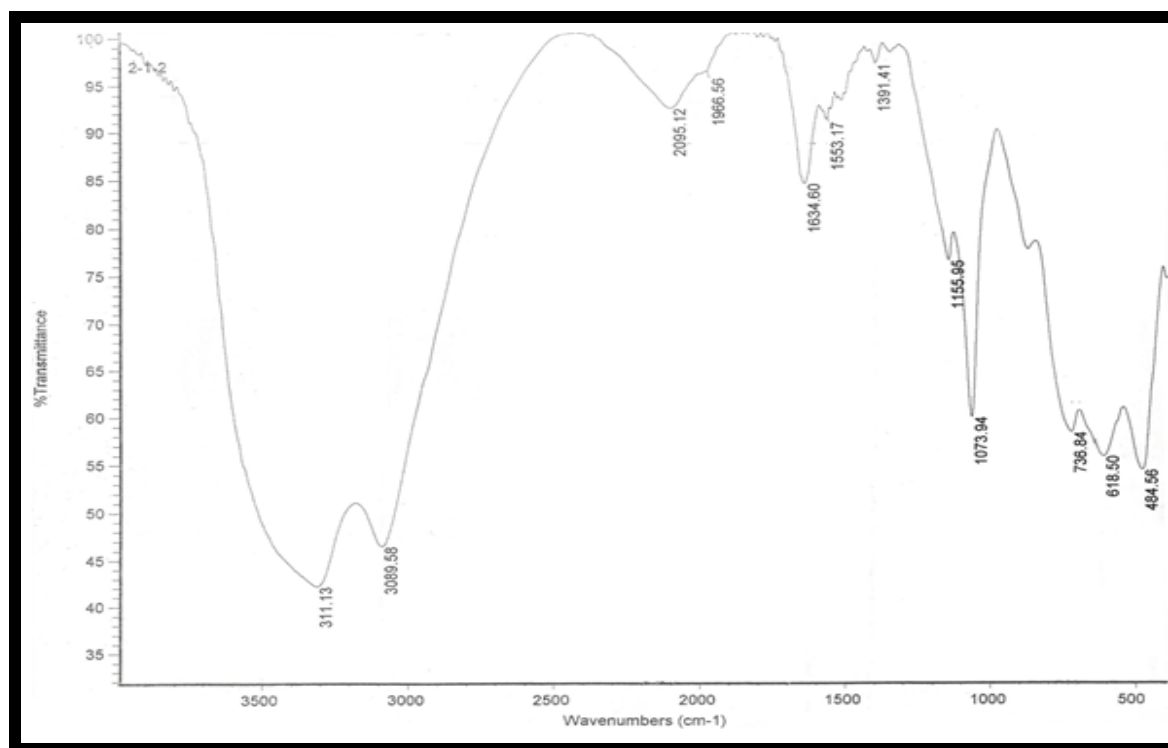
در مرحله بعد، نانو بوهمیت عامل دار شده، با کمپلکس هگزا کربونیل مولیبدن رفلاکس شده و با خروج یک گروه کربونیل از کره کوئوردیناسیون داخلی کمپلکس که با تابش نور فرا بنفش به محلول کمپلکس قبل از رفلاکس خارج شدن آن ساده‌تر شده است، گروه آمین جایگزین آن شده و کمپلکس به بستر پیوند می‌شود.

جهت گواهی پیوند لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین و در ادامه پیوند کمپلکس مولیبدن به بستر نانو بوهمیت از تکنیک‌های طیف بینی فرورسرخ ، آنالیز عنصری، ICP و الگوی پراش XRD استفاده گردید.

طیف IR نانو بوهمیت (شکل ۳-۳) دارای ۲ نوار در نواحی 3085 و 3313 cm^{-1} است که مربوط به ارتعاش‌های کششی AIO-H هستند. نوارهایی که در 1072 و 1139 cm^{-1} مشاهده می‌شود مربوط به ارتعاش خمشی AIO-H هستند. همچنین نوار 486 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی Al-OH و نوار 769 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی آن است. مقایسه طیف IR نانو بوهمیت با نانو بوهمیت عامل‌دار شده که در شکل (۳-۴) نشان داده شده است، مشخص می‌کند که ساختار نانو بوهمیت در فرآیند عامل دار شدن به طور کامل حفظ شده است، همچنین دیده شدن نواری جدید در 1553 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش خمشی گروه N-H لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین نسبت داد که دلیلی بر پیوند لیگاند بر روی نانو بوهمیت می‌باشد. نوار مربوط به ارتعاش کششی گروه N-H می‌بایست در ناحیه $3300-3400$ دیده شود که به سبب مقدار کم، شدت پایین و همپوشانی با گروه هیدروکسیل بستر قابل مشاهده نیست.

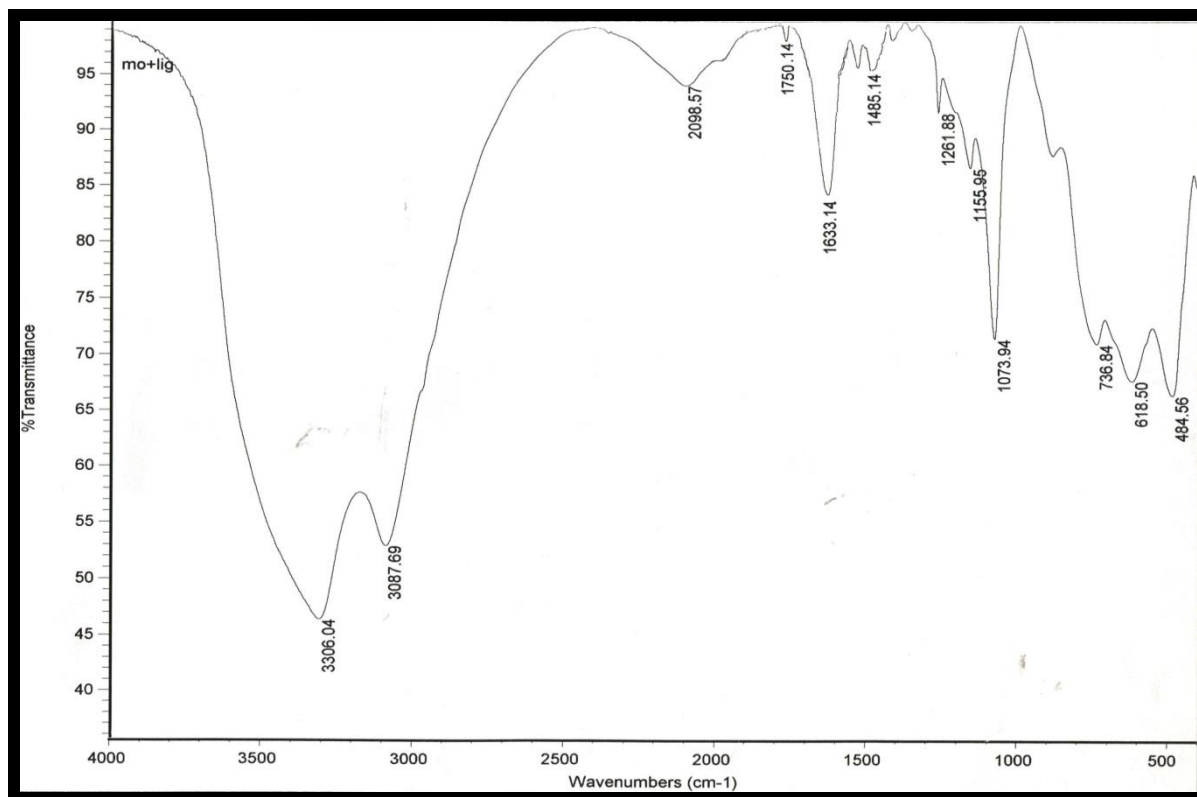


شکل (۳-۳): طیف IR نانو بوهمیت



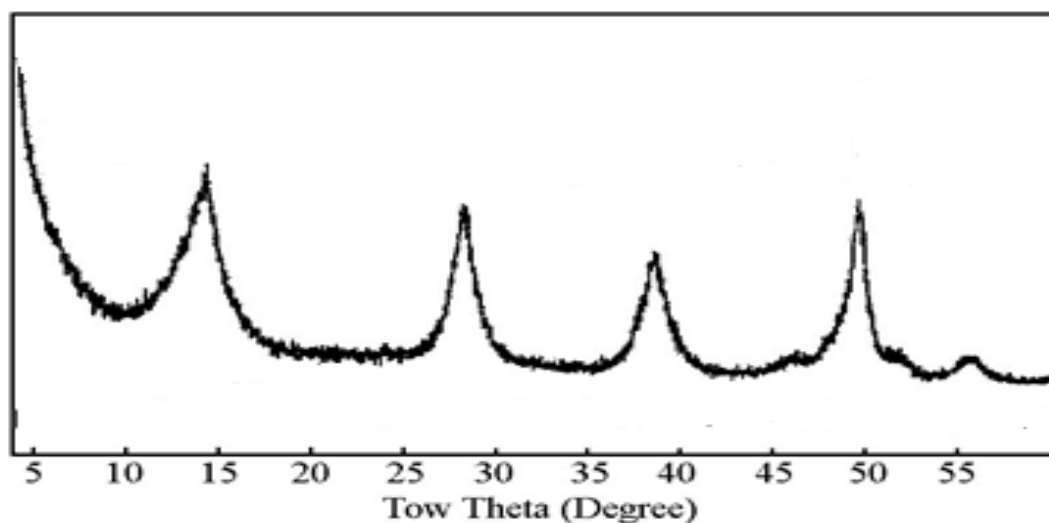
شکل (۳-۴): طیف IR نانو بوهمیت عامل دار شده با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین

پس از تایید نشانده شدن لیگاند بر روی بستر، جهت تعیین مقدار آن، تکنیک آنالیز عنصری به کار گرفته شد. بر اساس آنالیز عنصری، درصد نیتروژن نمونه AFNB2 برابر ۰/۴۶٪ تعیین شد که معادل قرار گرفتن ۰/۳۳ میلی مول آمین بر روی هر گرم از بستر است. شکل (۳-۵)، طیف IR نانو بوهمیت عامل دار شده پس از پیوند کمپلکس مولیبدن هگزا کربونیل را نشان می دهد. در این طیف نوار جدیدی در ناحیه cm^{-1} ۱۷۵۰ دیده می شود که آن را می توان به ارتعاش کششی C=O نسبت داد. میزان مولیبدن پیوند شده روی بستر نانو بوهمیت عامل دار شده بوسیله ی تکنیک ICP معادل ۰/۳ میلی مول بر گرم بدست آمد. بدین ترتیب این شواهد نشان می دهد که کمپلکس مولیبدن بر روی بستر قرار گرفته و از روی نسبت میلی مول های نیتروژن تثبیت شده بر روی بستر در مقابل میلی مول های فلز می توان گفت که تقریباً همگی اتم های نیتروژن لیگاند درگیر پیوند با فلز شده اند.

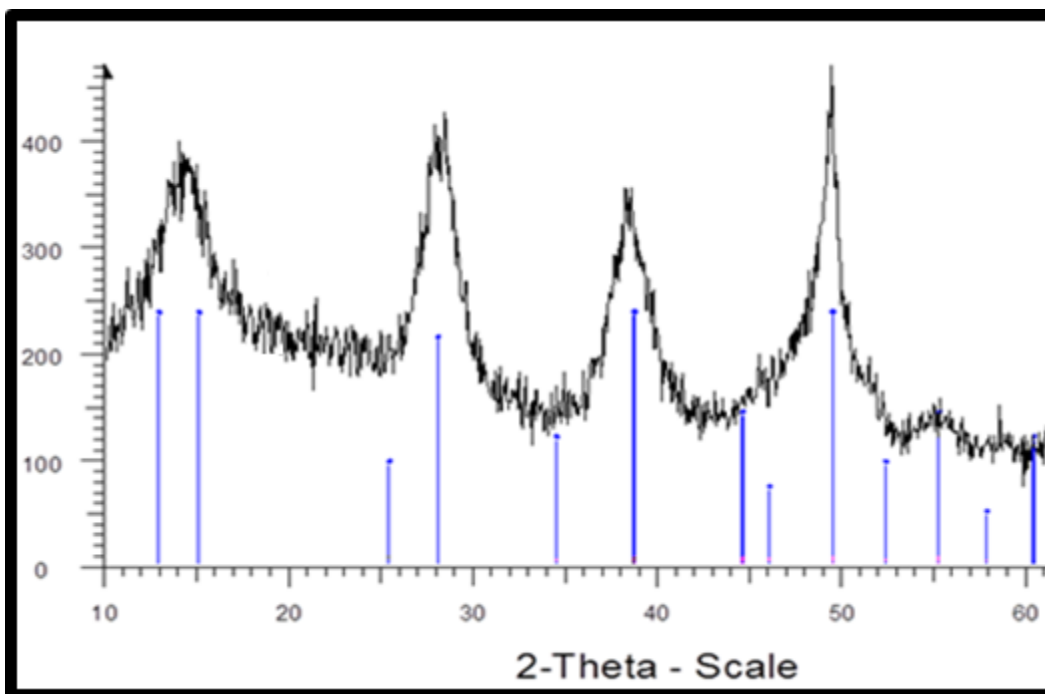


شکل (۳-۵): طیف IR کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2

در شکل‌های (۳-۶) و (شکل ۳-۷) الگوی XRD نمونه‌های NB و Mo-AFNB2 داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود داده‌های بررسی‌های IR با XRD نیز تایید می‌شود، زیرا همان‌طور که دیده می‌شود شدت و پهنای نوارها در فرآیندهای انجام گرفته جهت عامل دار کردن و فلزدار کردن نانوبوهمیت هیچ تغییری نداشته است. این پدیده به سبب ناچیز بودن مقدار کمپلکس‌های نشانده شده بر بستر نانوبوهمیت و ملایم بودن شرایط فرآیندهای عامل دار و فلزدار کردن آن است. الگوی XRD نمونه Mo-AFNB2 با بوهمیت استاندارد مطابقت کامل دارد و هیچ ناخالصی فازی نیز در آن‌ها دیده نمی‌شود.



شکل (۳-۶): الگوی پراش پرتو X نمونه پودر نانو بوهمیت



شکل (۷-۳): الگوی پراش پرتو X نمونه پودر کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2

در جدول ۱-۳ داده‌های XRD نمونه‌ها با نمونه استاندارد بوهمیت (جدول ۲-۳) مقایسه شده است. با استفاده از رابطه شرر (بخش ۱-۲-۳-۱) می‌توان اندازه ذره‌های بستر را در مراحل گوناگون بدست آورد. با مقایسه الگوی پراش پرتو X نانو بوهمیت (شکل ۶-۳) و کاتالیزگر مولیبدن (شکل ۷-۳) نتیجه می‌گیریم که اندازه‌ی نانو ذره‌های بوهمیت در تمام مراحل واکنش حفظ شده است. اندازه ذره‌های بدست آمده بر اساس رابطه‌ی شرر برای بلندترین نوار دیده شده در الگوی پراش نمونه Mo-AFNB2 ($2\theta = 49/418$)، ۶ نانومتر محاسبه شده که نسبت به اندازه ذرات گزارش شده برای نانو بوهمیت [۵۳] تغییر چشمگیری نداشته است.

جدول (۱-۳): مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های نانو بوهمیت تهیه شده و Mo-AFNB2 با نمونه استاندارد بوهمیت

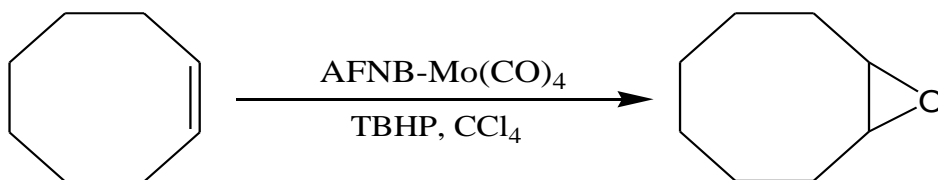
hkl	JCPDS card (Boehmite)	NB Sample	Mo-AFNB2
	d		
۰۲۰	۶/۱۱۰	۶/۱۲۲	۶/۱۵۳
۱۲۰	۳/۱۶۴	۳/۱۶۱	۴/۸۷۴
۱۴۰, ۰۳۱	۲/۳۴۶	۲/۹۳۴۱	۳/۲۹۲
۲۰۰	۱/۸۵۰	۱/۸۵۱	۲/۱۲۱

جدول (۲-۳): الگوی XRD نمونه استاندارد بوهمیت

21-1307										
d	6.11	3.16	2.35	6.11	γ-AlOOH					
I/I ₁	100	65	55	100	Aluminum Oxide Hydroxide (Boehmite)					
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405	Filter Ni	Dia.			d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Cut off 1/1 ₁	Diffractometer				6.11	100	020	1.1711	<2	062
Ref. National Bureau of Standards, Circular 539, Vol. 3, 38 (1953)					3.164	65	120	1.1609	4	271
Sys. Orthorhombic	S.G. Amm (63)				2.346	55	140,031	1.1337	6	202
a ₀ 3.700	b ₀ 12.227	c ₀ 2.868	A	C	1.980	6	131	1.1152	2	222
a	β	γ	Z 2	Dx 3.070	1.860	30	051	1.0917	<2	331
Ref. Ibid.					1.850	25	200	1.0459	2	082
εα 1.64-1.65 nωβ		εγ	Color	Sign	1.770	6	220	1.0281	2	351
2V D mp					1.662	14	151	0.9903	<2	262
Ref. Ibid.					1.527	6	080	.9818	<2	
This data was originally on 5-0190 with the a and c reversed, and called "a".					1.453	16	231	.9506	2	371
Sample from Aluminum Company of America.					1.434	10	002	.9310	2	033
Spec. Anal.: <0.1% Ca, Mg, Si; <0.01% Fe, Mn, Ni, Ti; <0.001% Cr, Cu.					1.412	2	180	.9247	2	400,322
Pattern at 25°C.					1.396	2	022	.9105	2	282
					1.383	6	171	.9023	2	133
					1.369	2	260	.8937	2	342
					1.312	16	251	.8907	2	053
					1.303	4	122	.8660	<2	153
					1.224	2	320	.8507	2	431
					1.209	2	320	.8316	2	233
					1.178	4	280	.8286	4	451

۳-۲- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن تهیه شده (Mo-AFNB) در واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در این واکنش‌ها که شمایی از آن در شکل (۳-۸) آورده شده، از سیکلو اکتن به عنوان آلکن پایه استفاده شده است. پارامترهای گوناگون از جمله حلال، اکسنده، دما و زمان در این واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر آن‌ها بهینه شد که در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت.



شکل (۳-۸): واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن بوسیله‌ی کاتالیزگر Mo-AFNB

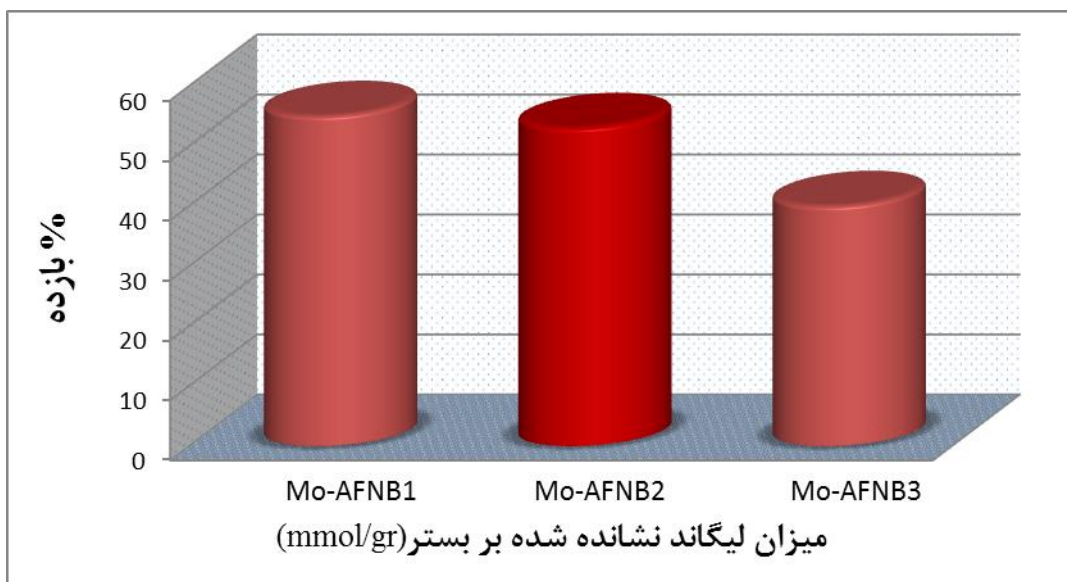
۳-۲-۱- بررسی اثر میزان لیگاند نشانده شده بر بستر کاتالیزگر ناهمگن در

اپوکسایش سیکلو اکتن

جهت بررسی این پارامتر، واکنش‌های اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر ناهمگن با مقدارهای گوناگون از لیگاند (Mo-AFNB1 ، Mo-AFNB2 و Mo-AFNB3) بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۱) انجام شد. داده‌های این بررسی در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۹) آورده شده است. همانطور که دیده می‌شود کاتالیزگرهای Mo-AFNB1 و Mo-AFNB2 بازده نزدیک به هم دارند که به سبب مصرف کمتر لیگاند، کاتالیزگر Mo-AFNB2 به عنوان کاتالیزگر بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۳) : بررسی اثر میزان لیگاند نشانده شده روی بستر نانو بوهمیت در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۲ ساعت

نوع کاتالیزگر	میزان لیگاند کاتالیزگر (میلی مول بر گرم)	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
(Mo-AFNB1)	۰/۳۵	۵۵
(Mo-AFNB2)	۰/۱۷۵	۵۳
(Mo-AFNB3)	۰/۱۱۶	۴۰



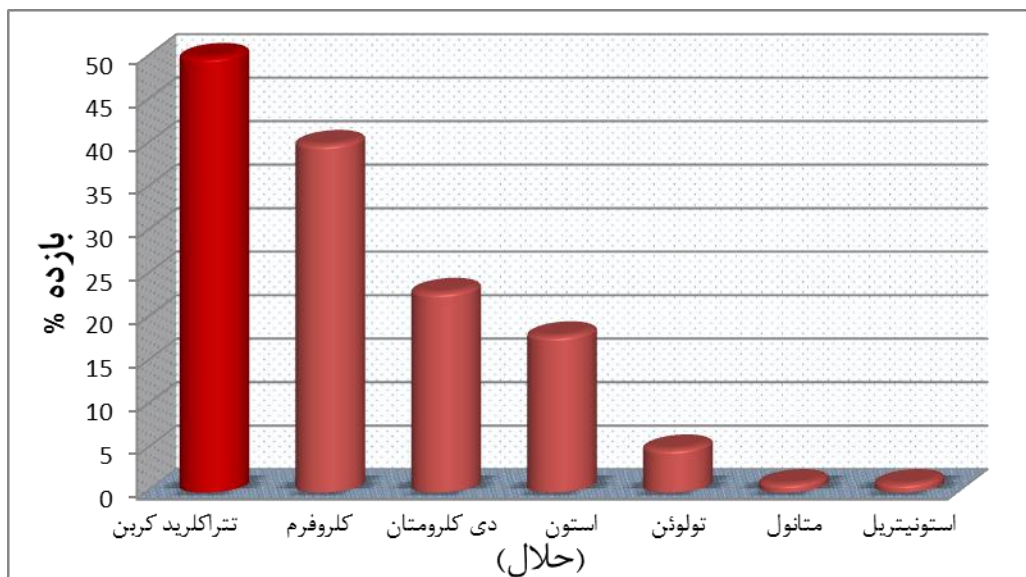
شکل (۳-۹) : بررسی اثر میزان لیگاند نشانده شده روی بستر نانو بوهمیت در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۲ ساعت

۳-۲-۲- بررسی اثر نوع حلال

جهت بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال‌های گوناگون بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۲) انجام شد. داده‌های این بررسی در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۰) آورده شده است. حلال‌های تولوئن، متانول، استونیتریل و استون بازده پایینی دارند در حالی که حلال‌های کلردار همچون کلروفرم، تتراکلرید کربن و دی‌کلرومتان بازده بالاتری دارند. اما بیشترین بازده در حلال‌های کلردار غیر قطبی یعنی تتراکلرید کربن و کلروفرم بدست آمد. در توضیح این پدیده می‌توان گفت حلال‌های با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه آب و متانول، به جهت پیوند قوی به فلز مرکزی از پیوند واکنشگرها به فلز مرکزی و پیشرفت واکنش جلوگیری می‌کنند [۵۶]. بنابراین مناسبترین حلال‌ها، حلال‌های با قدرت کوئوردیناسیون پایین یعنی حلال‌های هیدروکربنی کلردار هستند. این رخداد تایید کننده‌ی مشاهداتی است که در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه گزارش شده است [۴۵ و ۵۷].

جدول (۳-۴): بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

حلال	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
تتراکلرید کربن	۵۰
کلروفرم	۴۰
دی‌کلرومتان	۲۳
استون	۱۸
تولوئن	۵
متانول	۱
استونیتریل	۱



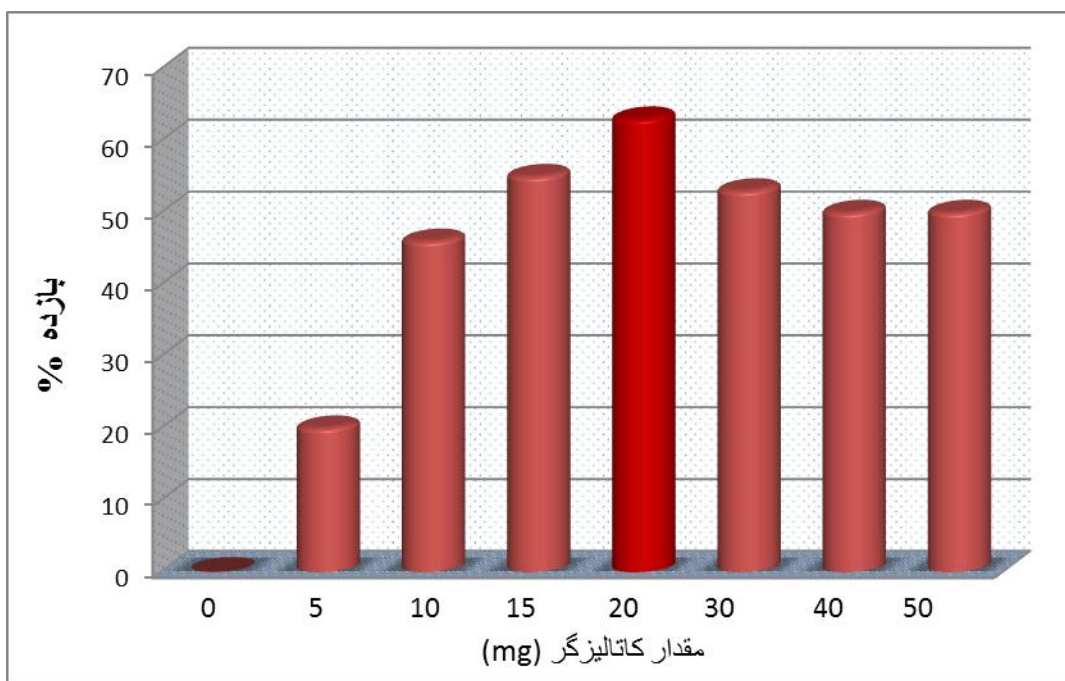
شکل (۳-۱۰): بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسند TBHP با ۴۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

جهت بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال تتراکلرید کربن و مقادیرهای گوناگونی از کاتالیزگر و بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۳) انجام شد. داده‌های جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۱) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کاتالیزگر، کارایی کاتالیزوری در اپوکسایش سیکلواکتن نخست افزایش و سپس کاهش می‌یابد. از آنجایی که اکسند به قدر کافی الکتروفیل نیست که بتواند به پیوند اولفینی آلکن حمله کند، از اینرو کاتالیزگر به کار گرفته می‌شود تا ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید با پیوند به یون فلزی جهت انتقال اکسیژن به آلکن فعال شود. این در حالیست که واکنش بدون یون فلزی رخ نمی‌دهد [۵۸]. با توجه به داده‌های بدست آمده، مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد که این مقدار نسبت به سیستم‌های کاتالیزوری مشابه کمتر بوده و از برتری‌های این سیستم است [۵۹].

جدول (۳-۵) : بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲ ساعت

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
۰	۰
۵	۲۰
۱۰	۴۶
۱۵	۵۵
۲۰	۶۳
۳۰	۵۳
۴۰	۵۰
۵۰	۵۰



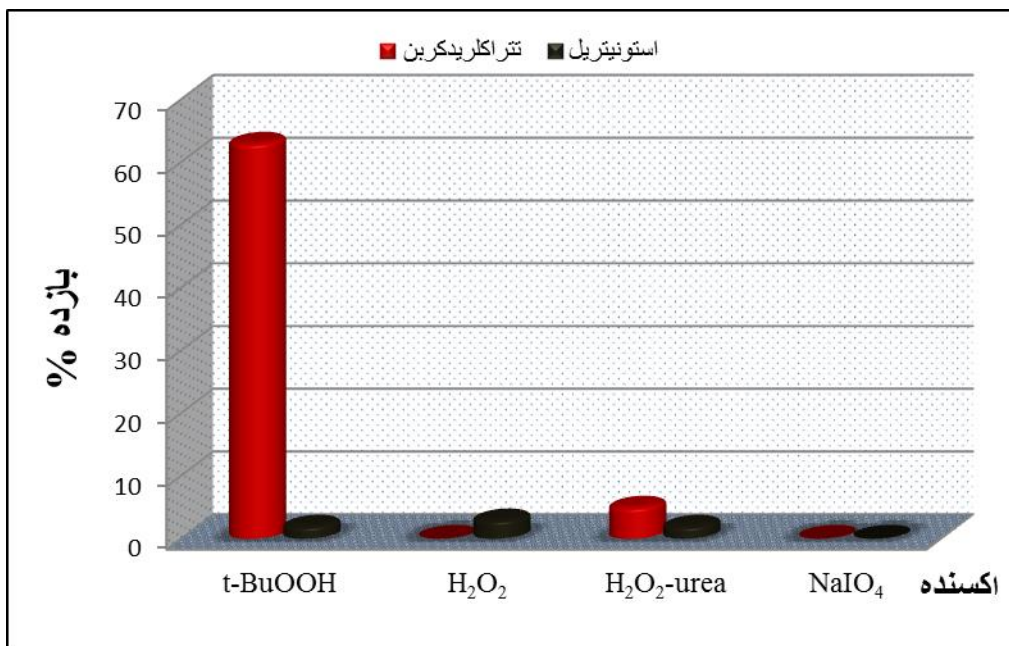
شکل (۳-۱۱) : بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲ ساعت

۳-۲-۴- بررسی اثر نوع اکسنده

جهت بررسی این پارامتر، بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۴) واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با اکسندهای گوناگون انجام شد. داده‌های جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۲) نشان می‌دهد که با اکسندهای اوره هیدروژن پر اکسید، آب اکسیژنه و سدیم پریدات بازده پایین است [۶۰]. این در حالی است که اکسندهای ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید بازده بسیار بالایی دارد، بنابراین این اکسنده به عنوان اکسندهی برتر در دیگر واکنش‌ها انتخاب شد.

جدول (۳-۶) : بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

حلال	اکسنده	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
تتراکلرید کربن	t-BuOOH	۶۳
استونیتریل		۲
تتراکلرید کربن	H ₂ O ₂	۰
استونیتریل		۳
تتراکلرید کربن	اوره- H ₂ O ₂	۵
استونیتریل		۲
تتراکلرید کربن	NaIO ₄	۰
استونیتریل		۰



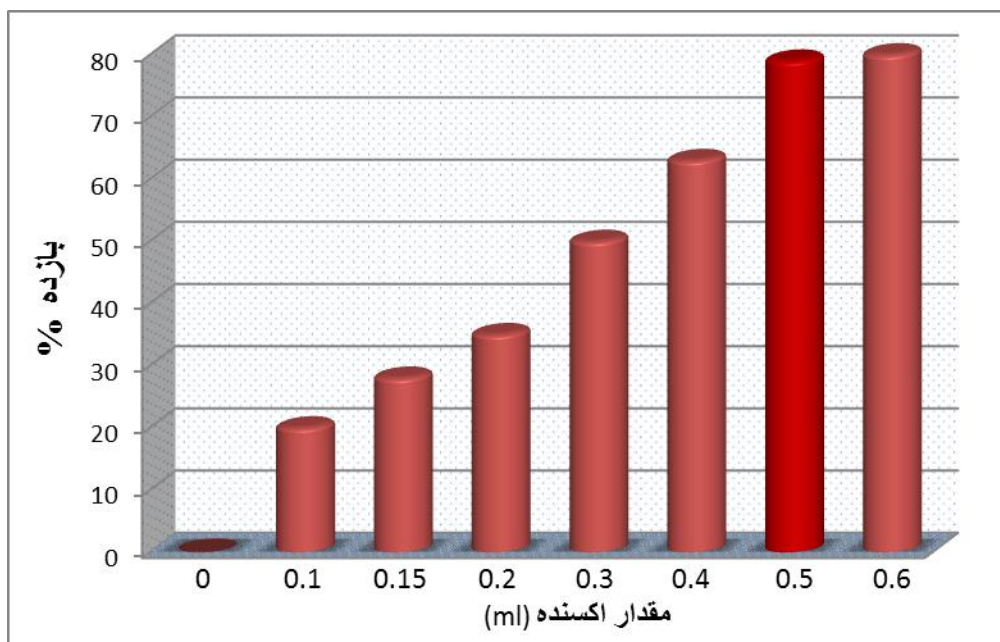
شکل (۳-۱۲): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده و با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

۳-۲-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی این پارامتر، واکنش‌هایی بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۵) انجام شد و داده‌های آن در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد در شرایط آزمایش، با افزایش مقدار اکسنده بازده افزایش می‌یابد تا اینکه با استفاده از ۱/۴ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید بازده به بیشترین مقدار رسیده و ثابت می‌شود. بنابراین این مقدار به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. بدین ترتیب نسبت مولی بهینه‌ی TBHP به سیکلواکتن ۲:۱ می‌باشد که نسبت به مقدار ۳:۱ گزارش شده در برخی گزارش‌ها کمتر می‌باشد [۶۱].

جدول (۷-۳): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

مقدار اکسنده		بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
mmol	ml	
۰	۰	۰
۰/۲۸	۰/۱	۲۰
۰/۴۲	۰/۱۵	۲۸
۰/۵۶	۰/۲	۳۵
۰/۸۴	۰/۳	۵۰
۱/۱۲	۰/۴	۶۳
۱/۴	۰/۵	۷۹
۱/۶۸	۰/۶	۸۰



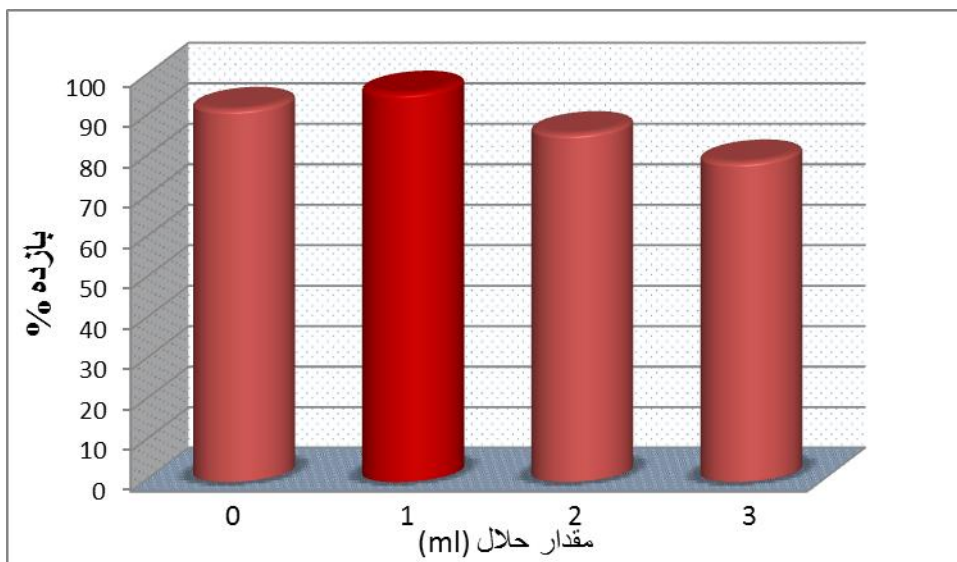
شکل (۳-۱۳): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

۳-۲-۶- بررسی اثر مقدار حلال

در بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش با مقادیرهای گوناگونی از حلال تتراکلرید کربن، بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۶) انجام شد. داده‌های بدست آمده نشان می‌دهد هرچه حجم حلال کمتر باشد، پیشرفت واکنش بیشتر بوده و این پدیده یکی از برتری‌های این سیستم است که حتی بدون وجود حلال نیز واکنش انجام می‌شود. بر اساس این داده‌ها مقدار ۱ میلی لیتر حلال، به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۸): بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

مقدار حلال (ml)	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
۰	۹۲
۱	۹۶
۲	۸۶
۳	۷۹



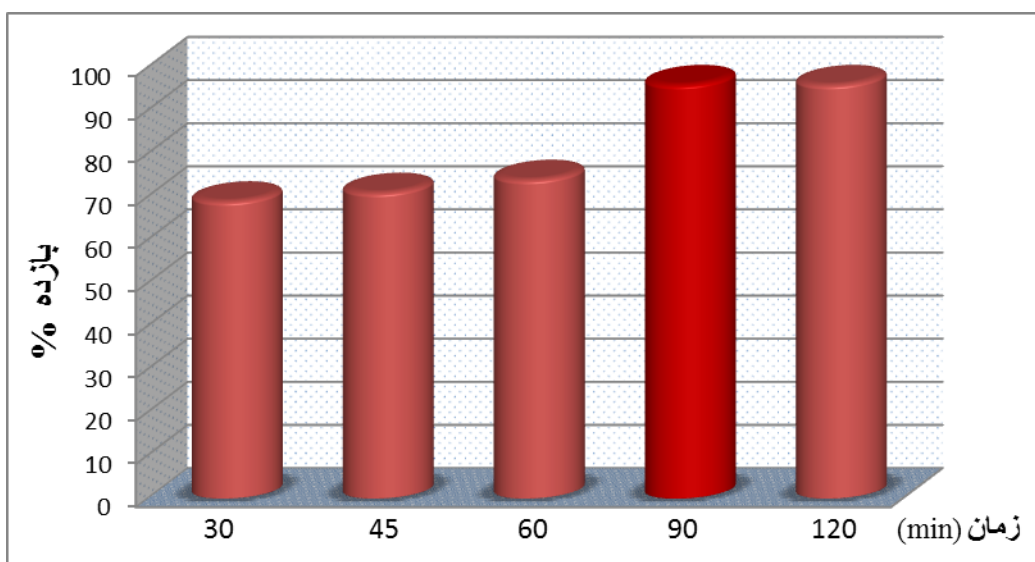
شکل (۳-۱۴): بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

۷-۲-۳- بررسی اثر زمان

این پارامتر نیز در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در زمان‌های گوناگون و بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۲-۴-۷) بررسی شد. داده‌ها در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۵) آورده شده است. این داده‌ها نشان می‌دهد همانطور که انتظار می‌رود با افزایش زمان، بازده بیشتر می‌شود تا اینکه پس از ۹۰ دقیقه به بیشترین مقدار رسیده و ثابت می‌شود. بنابراین زمان ۹۰ دقیقه مناسبترین زمان برای انجام واکنش اپوکسایش با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2 است.

جدول (۳-۹): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2

زمان (min)	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
۳۰	۶۹
۴۵	۴۵
۶۰	۷۴
۹۰	۹۶
۱۲۰	۹۶



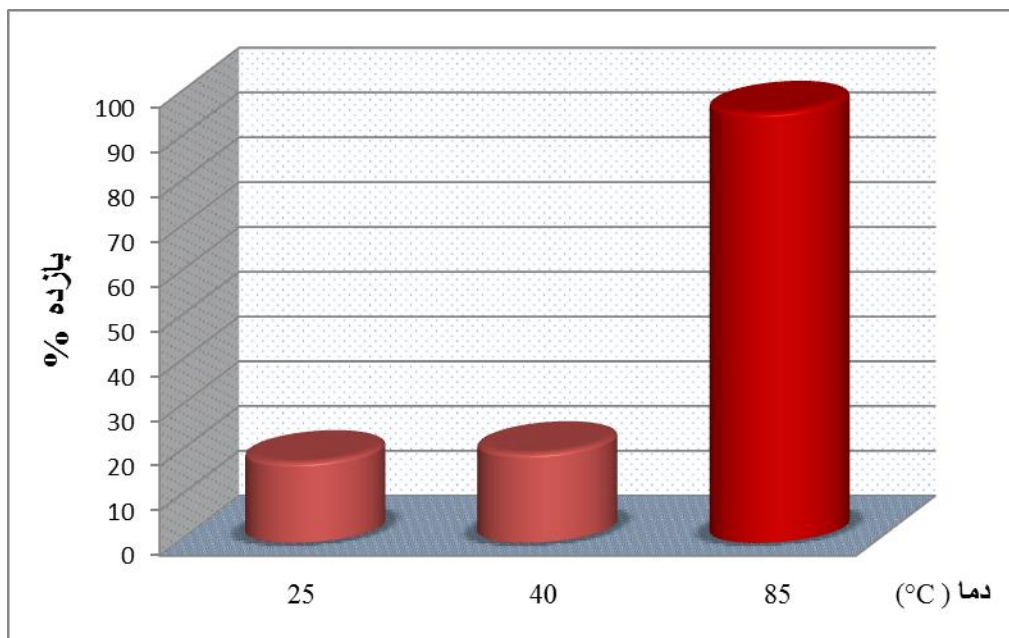
شکل (۳-۱۵): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2

۳-۲-۸- بررسی اثر دما

همانطور که در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۶) دیده می‌شود، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۸۵ درجه سانتیگراد بررسی شد. همچون پارامترهای دیگر، این پارامتر هم بر پایه‌ی واکنش-های اپوکسایش گفته شده در بخش (۲-۴-۸) بررسی شد. داده‌های بدست آمده نشان می‌دهد که هرچه دما بالاتر باشد، پیشرفت واکنش بیشتر بوده و بازده فرآورده‌ها بالاتر است [۶۲]. از این رو در این مرحله دمای ۸۵°C به عنوان دمای مناسب انتخاب شد.

جدول (۳-۱۰): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۹۰ دقیقه

دما (°C)	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
۲۵	۱۸
۴۰	۲۰
۸۵	۹۶



شکل (۳-۱۶): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2 به مدت ۹۰ دقیقه

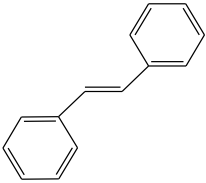

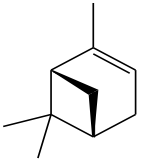
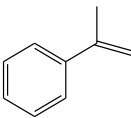
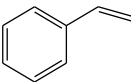
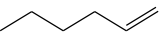
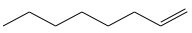
۳-۲-۹- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2

در این فرآیند از آلکن‌های گوناگون برای واکنش اپوکسایش، بر پایه‌ی روش کار گفته شده در بخش (۲-۹-۴) و (۲-۴-۱۰) به‌کارگرفته شد. داده‌های بدست آمده در جدول (۳-۱۱) آورده شده است. همه‌ی واکنش‌ها با ۰/۷ میلی مول آلکن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2 و ۱/۴ میلی مول (۰/۵ میلی لیتر) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تترا کلرید کربن انجام شد. **α**- پینن ۷۰٪ فرآورده‌ی اصلی، **α**- متیل استایرن ۸۶٪ فرآورده‌ی اصلی و ۱۲٪ فرآورده‌ی جانبی، سیکلو هگزن ۷۰٪ فرآورده‌ی اصلی و ۲۸٪ نیز فرآورده‌ی جانبی بعد از گذشت ۹۰ دقیقه بدست می‌دهند. همچنین استایرن ۸۱٪ اپوکسید و ۷٪ بنزآلدهید به عنوان فرآورده‌ی جانبی، ۱- اکتن ۶۰٪ اپوکسید و ۱- هگزن ۶۸٪ اپوکسید را پس از گذشت ۶ ساعت بدست می‌دهند. این افزایش زمان را می‌توان به ویژگی الکترون

دوستی آلکن نسبت داد. هرچه آلکن، الکترون دهنده تر باشد در واکنش اپوکسایش ساده تر شرکت می- کند، از این رو آلکن‌های خطی که ویژگی الکترون دهنده‌گی پایین‌تری دارند، در مدت زمان طولانی‌تر این واکنش‌ها را انجام می‌دهند. بنابراین در این سیستم کاتالیزوری ناهمگن، آلکن‌های غیر خطی و حلقوی کارایی مناسب‌تری نسبت به آلکن‌های خطی نشان می‌دهند. در مقایسه با کاتالیزگرهایی که در اپوکسایش آلکن‌ها با سیستم‌های پورفیرینی توسط تنگستانی نژاد و همکارانش به کار گرفته شده، این کاتالیزگر انتخابگری بهتری را به ویژه در مورد سیکلو هگزن و α -متیل استایرن نشان می‌دهد [۵۶و۶۱].

اما در بررسی بازده حاصل از اپوکسایش ترانس استیلبن، امکان به‌کارگیری دستگاه کروماتوگرافی گازی وجود ندارد، چرا که پیش ماده و فرآورده هر دو نقطه جوش بالایی داشته و از ستون GC خارج نمی‌شوند، بنابراین برای محاسبه بازده اپوکسید در اپوکسایش ترانس استیلبن از طیف $^1\text{H NMR}$ به‌کار گرفته شد و با طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس استیلبن مقایسه شد (شکل‌های ۳-۱۷ و ۳-۱۸). در طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلبن کاتالیز شده با کاتالیزگر Mo-AFNB2 نوار در ناحیه ۶/۵ppm که مربوط به هیدروژن‌های وینیلی در ترانس استیلبن است، تا حد زیادی حذف شده و نوار جدیدی در ناحیه ۴ppm دیده می‌شود که مربوط به هیدروژن‌های حلقه اپوکسید در ترانس استیلبن اپوکسید است. بنابراین بازده این واکنش را حدود ۹۹٪ می‌توان تخمین زد و از آنجاییکه تنها فرآورده‌ی ترانس از این واکنش بدست آمده است، می‌توان به انتخابگری و فضا ویژگی بالای این سیستم کاتالیزوری پی برد.

جدول (۳-۱۱): داده‌های حاصل از اپوکسایش دیگر آلکن‌ها بوسیله‌ی ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2، ۰/۷ میلی مول آلکن، ۱/۴ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن

ردیف	آلکن	ساختار	درصد تبدیل ^a	درصد اپوکسید ^a	زمان (ساعت)
۱	ترانس استیلین		۹۹	۹۹ ^b	۳
۲	سیکلو هگزن		۹۸	۷۰ ^c	۹۰'
۳	α -پینن		۷۰	۷۰	۹۰'
۴	α -متیل استایرن		۹۸	۸۶ ^d	۹۰'
۵	استایرن		۸۸	۸۱ ^e	۶
۶	۱-هگزن		۶۸	۶۸	۶
۷	۱-اکتن		۶۰	۶۰	۶

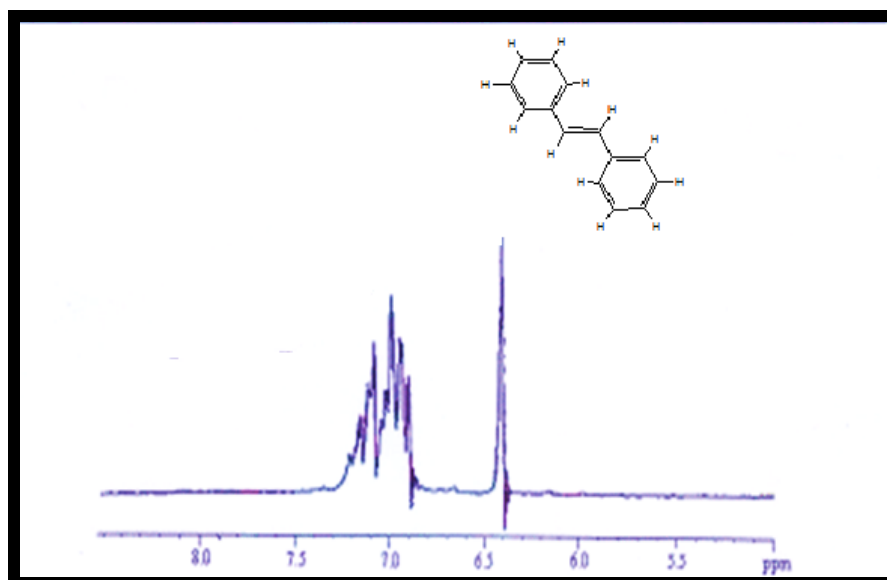
(b) نتایج بدست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن

(a) بازده بر اساس آلکن اولیه

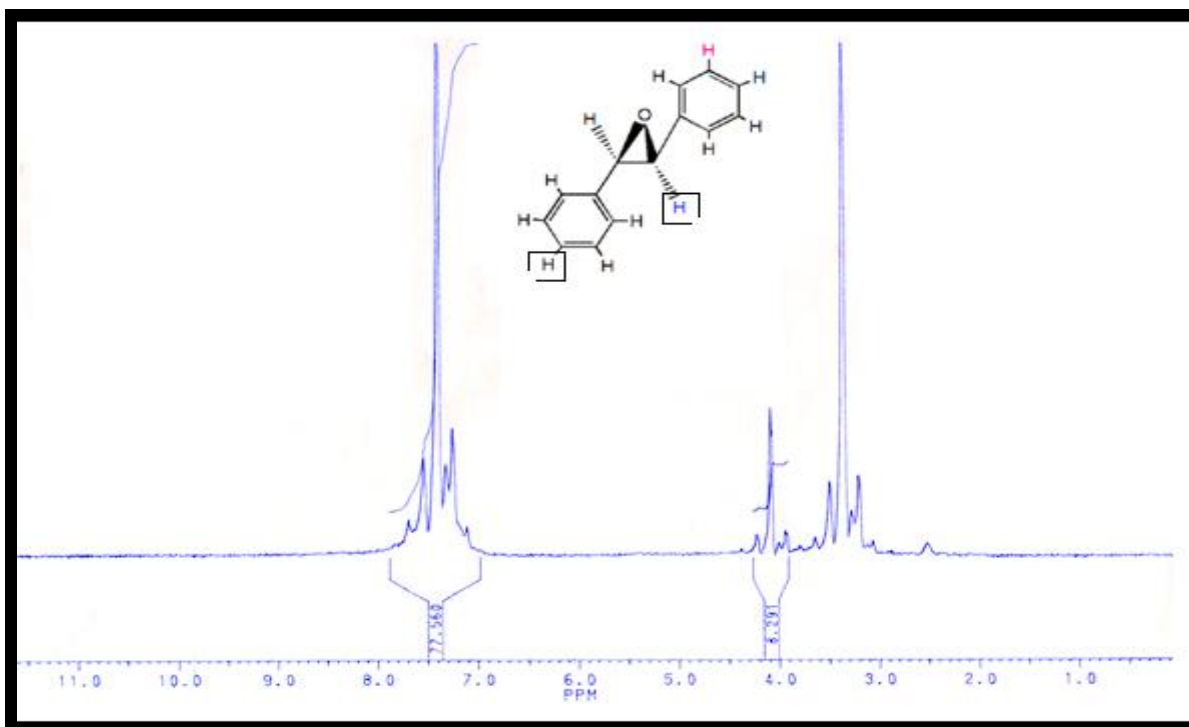
(d) ۱۲ درصد فرآورده جانبی

(c) ۲۸ درصد فرآورده جانبی

(e) ۷ درصد فرآورده جانبی



شکل (۳-۱۷): طیف $^1\text{H NMR}$ مربوط به ترانس استیلبن



شکل (۳-۱۸): طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش ترانس استیلبن بوسیله کاتالیزگر Mo-AFNB2

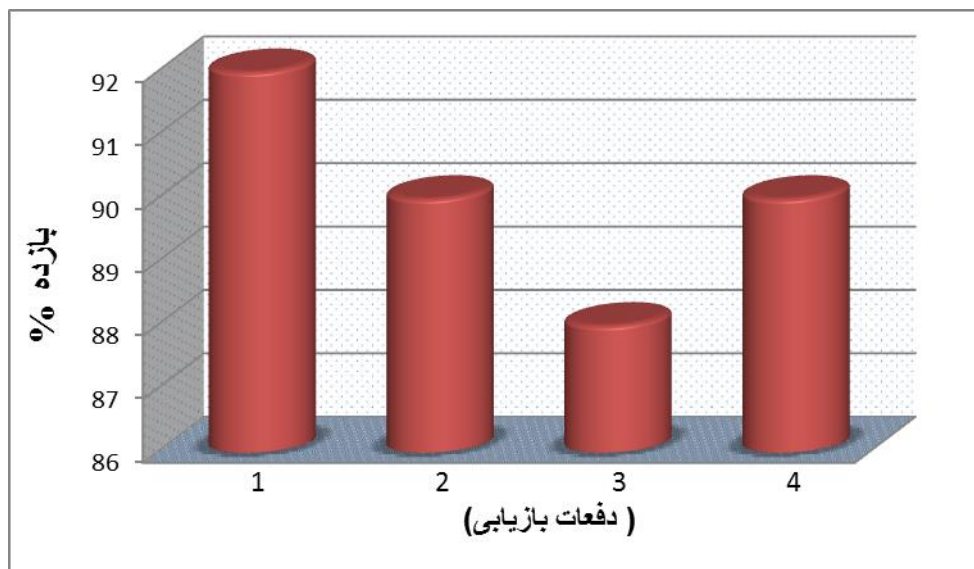
۱۰-۲-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2 در اپوکسایش سیکلو

اکتن

واکنش‌های انجام شده برای بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB2 در بخش (۲-۴-۱۱) گفته شده و داده‌ها در جدول (۳-۱۲) و شکل (۳-۱۹) آورده شده است. با بررسی داده‌ها، دیده می‌شود که این کاتالیزگر حتی پس از ۴ بار به‌کارگیری پی در پی نیز همچنان کارایی کاتالیزوری خود را به همان شکل نخستین حفظ کرده است که این پدیده بیانگر پایداری بسیار بالای این کاتالیزگر است.

جدول (۳-۱۲): بررسی بازیابی کاتالیزگر Mo-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۹۰ دقیقه

مرتبه بازیابی	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
اول	۹۲
دوم	۹۰
سوم	۸۸
چهارم	۹۰



شکل (۳-۱۹): بررسی بازیابی کاتالیزگر Mo-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۹۰ دقیقه

۳-۲-۱۱- جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری Mo-AFNB2

همانطور که در جدول (۳-۱۳) دیده می‌شود، در شرایط بهینه، برای اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن نیاز به ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNB2، ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن به عنوان حلال و ۱/۴ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده در مدت زمان ۹۰ دقیقه بوده است.

جدول (۳-۱۳): شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن

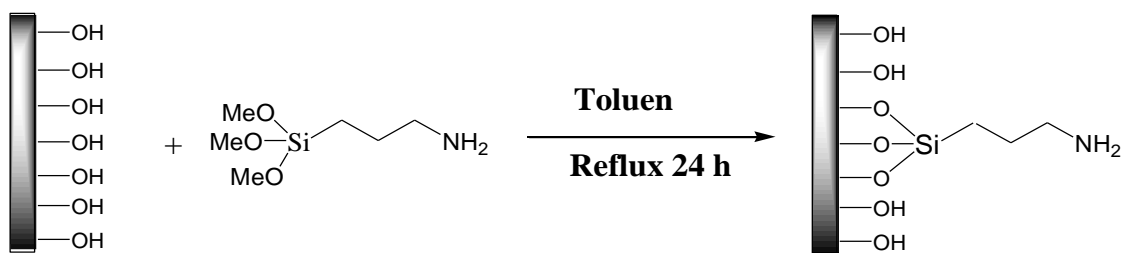
تتراکلرید کربن	حلال
t-BuOOH	اکسنده
۲۰ میلی گرم	مقدار کاتالیزگر
۱/۴ میلی مول	مقدار اکسنده
۹۰ دقیقه	زمان

۳-۲-۱۲- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری دارای مولیبدن (۰)

مطالعه مکانیسم انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری نیاز به بررسی‌های پیچیده‌ای دارد که در بیشتر موارد امکانات لازم فراهم نیست بنابراین برای این سیستم، مکانیسم واکنش مطالعه نشده است. اما میمن و همکارانش [۶۳]، سیستم کاتالیزوری مشابهی را به صورت همگن مطالعه کرده‌اند که در آن پروپیلن با TBHP در حضور هگزا کربونیل مولیبدن اکسید شده است. در مکانیسم انتقال اکسیژن پیشنهاد شده در این گزارش (شکل ۳-۲۰)، اکسنده به فلز کوئوردینه می‌شود و راه برای انجام واکنش از دو مسیر باز می‌شود. در مسیر A، در مرحله بعدی پروپیلن بدون کوئوردینه شدن به فلز، طی یک واکنش افزایشی به پراکسید، پروپیلن اپوکسید را بدست می‌دهد. اما در مسیر B، مرحله بعد از کوئوردینه شدن اکسنده با کوئوردینه شدن پروپیلن همراه است. در ادامه، در فرآیندی که تعیین کننده سرعت واکنش است، یک حلقه پنج ضلعی از فلز، پیوند دوگانه پروپیلن و اکسیژن‌های پراکسو حاصل می‌گردد. در مرحله پایانی شکسته شدن این حلقه به تشکیل پروپیلن اپوکسید و مولیبدن ترشیو بوتوکسید می‌انجامد. در این فرآیند اگر حلال قدرت کوئوردیناسیون بالایی داشته باشد، مانع از کوئوردینه شدن اکسنده شده و فرآیند از پیشرفت باز خواهند ماند. از آنجا که در سیستم کاتالیزوری این پژوهش هم داده‌های مشابهی با حلال-های با قدرت کوئوردینه کنندگی بالا همچون متانول و استونیتریل بدست آمد به نظر می‌رسد مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم کاتالیزوری این پژوهش شبیه مکانیسم میمن و همکارانش باشد.

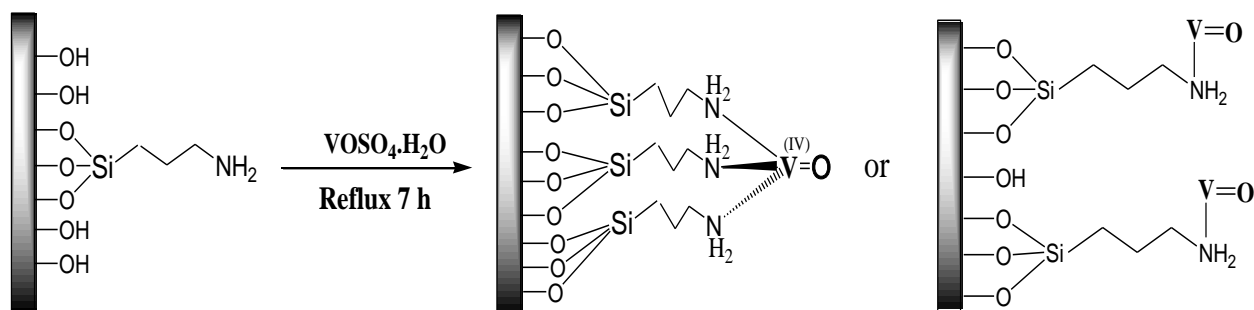
۳-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2

سنتز نانو بوهمیت، پیوند لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به نانو بوهمیت و سپس تهیهی کمپلکس با وانادیوم در بخش‌های (۲-۳-۲)، (۳-۳-۲) و (۵-۳-۲) گفته شده است. فرآیند شکل‌گیری کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 در شکل‌های (۲۱-۳) و (۲۲-۳) نشان داده شده است.



شکل (۲۱-۳): پیوند لیگاند ۳- تری متوکسی- سیلیل پروپیل آمین به نانو بوهمیت

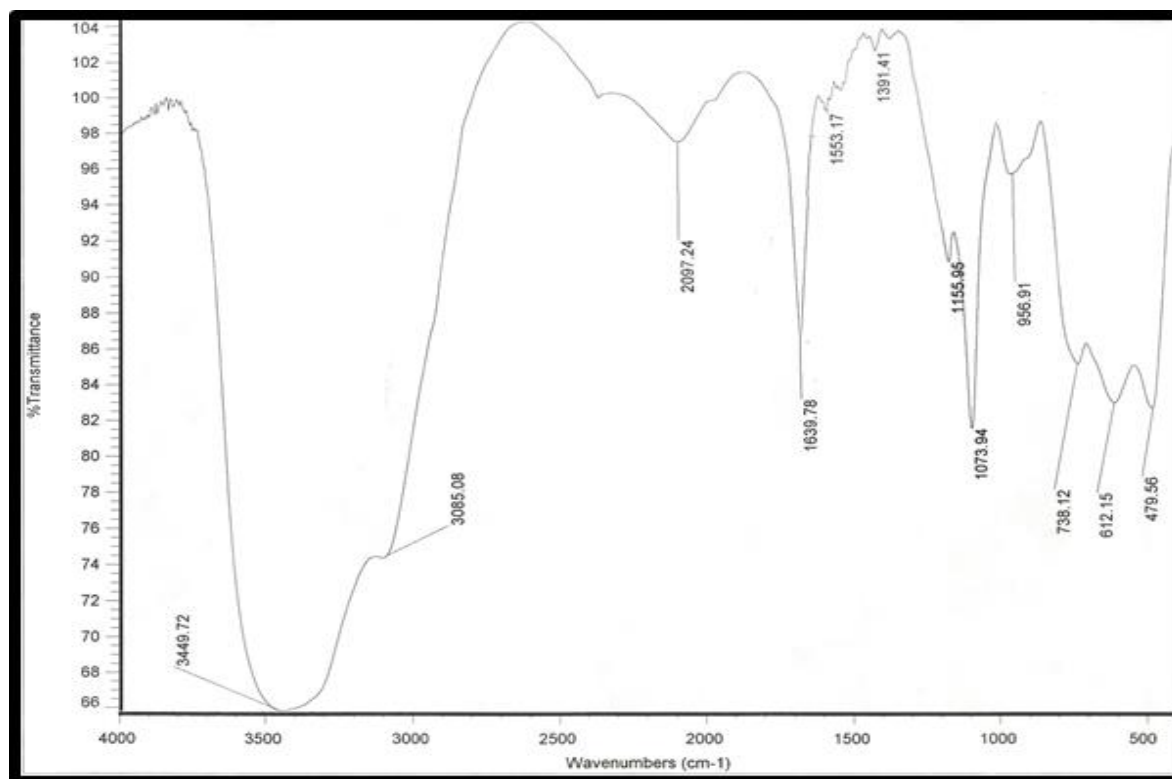
همانطور که در بخش ۳-۱ نیز گفته شد، در مرحله نخست نانو بوهمیت با پیوند لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین عامل‌دار شده و سپس فلز دار شدن با وانادیوم اکسو سولفات انجام می‌شود. پس از ۷ ساعت رفلاکس، گروه‌های پیوند شده به بستر جایگزین آنیون سولفات شده و کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 بدست می‌آید.



شکل (۲۲-۳): تهیهی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2

چگونگی پیوند لیگاند به نانو بوهمیت در بخش ۱-۳ بررسی شد و دیده شد که میزان لیگاند نشانده شده بر بستر ۰/۴۶ درصد معادل ۰/۳۳ میلی مول بر گرم است. به سبب تایید پیوند کمپلکس وانادیوم به بستر نانو بوهمیت عامل دار شده با گروه آمین از تکنیک‌های طیف بینی فرسرخ ، آنالیز حرارتی، ICP و الگوی پراش XRD استفاده گردید.

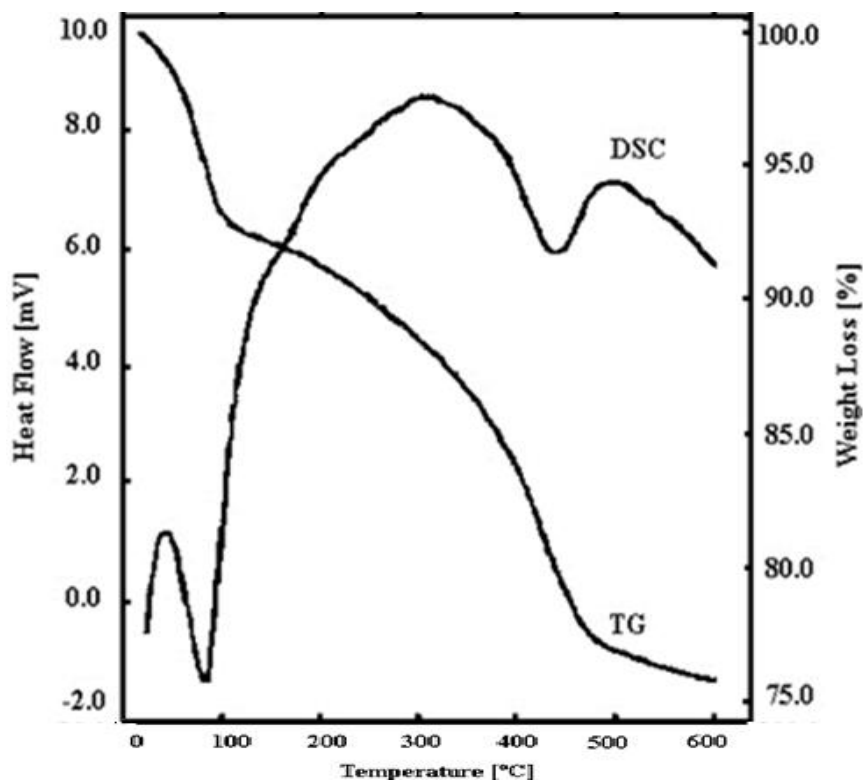
شکل (۳-۲۳)، طیف IR نانو بوهمیت عامل دار شده پس از پیوند کمپلکس وانادیوم را نشان می‌دهد. در این طیف نوار جدیدی در ناحیه 956 cm^{-1} مشاهده می‌شود که آن را می‌توان به ارتعاش کششی V=O نسبت داد. میزان وانادیوم اکسو پیوند شده روی بستر نانو بوهمیت عامل دار شده بوسیله‌ی تکنیک ICP معادل ۰/۲۸ میلی مول بر گرم تعیین گردید. بدین ترتیب این داده‌ها نشان می‌دهد که وانادیوم اکسو روی بستر قرار گرفته است.



شکل (۳-۲۳): طیف IR کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2

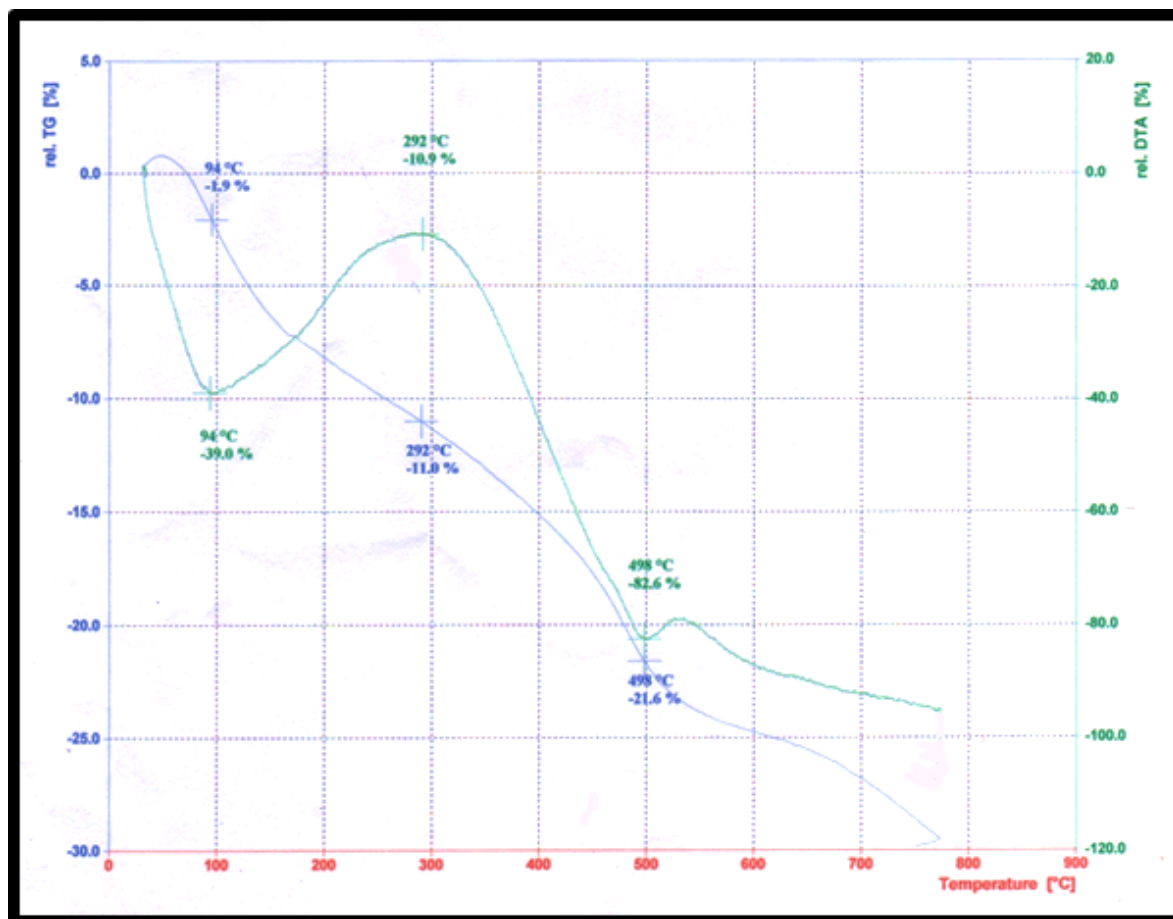
جهت بررسی پایداری گرمایی نمونه V-IFNB2 و مقایسه آن با بستر نانوبوهمیت، آنالیز حرارتی TG/DTA به کار گرفته شد که در شکل های (۳-۲۴) و (۳-۲۵) نشان داده شده است.

شکل (۳-۲۴) نمودار آنالیز حرارتی، TG/DSC، نمونه نانو بوهمیت، یعنی آبکافت هیدروترمال در 100°C محلول ۲ مولار آلومینیم ۲-بوتوکسید در ۲-بوتانل را نشان می‌دهد. این نمونه دارای یک نوار گرماگیر در حدود 90°C مربوط به خارج شدن آب جذب شده به صورت فیزیکی می‌باشد که بر اساس TG کاهش جرم آن حدود ۷/۶۴ درصد است. کاهش جرم ۱۷/۵۲ درصدی بعدی در حدود 470°C که با یک نوار گرماگیر در DTA همراه است نیز مربوط به هیدروکسیل‌زدایی بوهمیت و تبدیل آن به γ -آلومینا می‌باشد [۵۳].



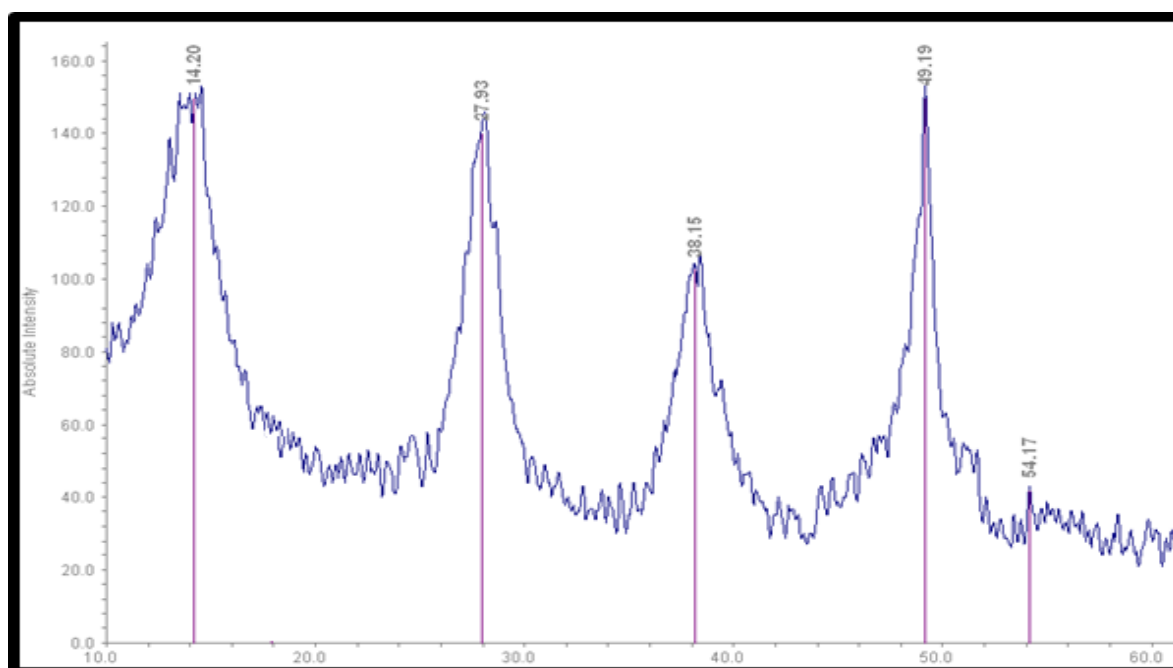
شکل (۳-۲۴): طیف آنالیز حرارتی نانو بوهمیت

شکل (۳-۲۵) نمودار آنالیز حرارتی، TG/DTA، نمونه V-AFNB2 را نشان می‌دهد. این نمونه دارای یک نوار گرماگیر در حدود 94°C مربوط به خارج شدن آب جذب شده به صورت فیزیکی می‌باشد که بر اساس TG کاهش جرم آن حدود ۷ درصد است. کاهش جرم ۵ درصدی بعدی در حدود 292°C که با یک نوار گرمازا در DTA همراه است نیز مربوط به سوختن ترکیبات آلی نشانده شده بر بستر نانوبوهمیت می‌باشد. کاهش جرم ۱۲ درصدی بعدی در حدود 498°C که با یک نوار گرماگیر در DSC همراه است نیز همچون نمونه نانوبوهمیت مربوط به هیدروکسیل‌زدایی بوهمیت و تبدیل آن به γ -آلومینا می‌باشد.



شکل (۳-۲۵): طیف آنالیز حرارتی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2

نمونه V-AFNB2 بوسیله آنالیز XRD نیز مورد بررسی قرار گرفت که الگوی پراش پرتو X آن در شکل (۲۶-۳) داده شده است. از مقایسه این طیف با الگوی پراش X نانو بوهمیت (شکل ۳-۶) نیز دیده می-شود که ساختار نانو ذرات بوهمیت پس از عامل دار شدن و قرار گرفتن فلز بر روی آن، همچنان حفظ شده است. اندازه ذرات بدست آمده برای کاتالیزگر V-AFNB2 بر اساس رابطه ی شرر نسبت به مقدار گزارش شده برای نانو بوهمیت (۶ nm) [۵۳] تغییری نداشته است.



شکل (۲۶-۳): الگوی پراش پرتو X نمونه پودر کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2

در جدول (۳-۱۴) داده‌های XRD نمونه‌ها با نمونه استاندارد بوهمیت مقایسه شده است. از سوی دیگر با توجه به الگوی پراش پرتو X و با به کارگیری رابطه شرر که در بخش (۱-۲-۳-۱) شرح داده شد، اندازه نانو ذره‌های بوهمیت برای بلندترین نوار دیده شده در زاویه پراش ۱۴/۵ درجه برای نمونه‌ی V-AFNB2 محاسبه شد و نشان داد که اندازه ذره‌ها حدود ۶ نانومتر بوده و نسبت به مقدار گزارش شده برای نمونه نانو بوهمیت تغییر چشمگیری نداشته است [۵۳].

جدول (۳-۱۴): مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های نانو بوهمیت تهیه شده و V-AFNB2 با نمونه استاندارد بوهمیت

hkl	JCPDS card (Boemite)	NB Sample	V-AFNB2
	d		
۰۲۰	۶/۱۱۰	۶/۱۲۲	۶/۱۳۰
۱۲۰	۳/۱۶۴	۳/۱۶۱	۳/۱۹۲
۱۴۰, ۰۳۱	۲/۳۴۶	۲/۳۴۱	۲/۳۵۲
۲۰۰	۱/۸۵۰	۱/۸۸۵۱	۱/۸۵۴

۳-۴- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر V-AFNB2

کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن نشانده شده روی نانو بوهمیت (V-AFNB2) در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در این واکنش‌ها که شمایی از آن در شکل (۳-۲۷) آورده شده، سیکلو اکتن به عنوان آلکن پایه به کار گرفته شده است. پارامترهای گوناگون از جمله حلال، اکسنده، دما و زمان در این واکنش‌ها بررسی شد و مقدار آن‌ها بهینه شد که در ادامه بحث خواهد شد.



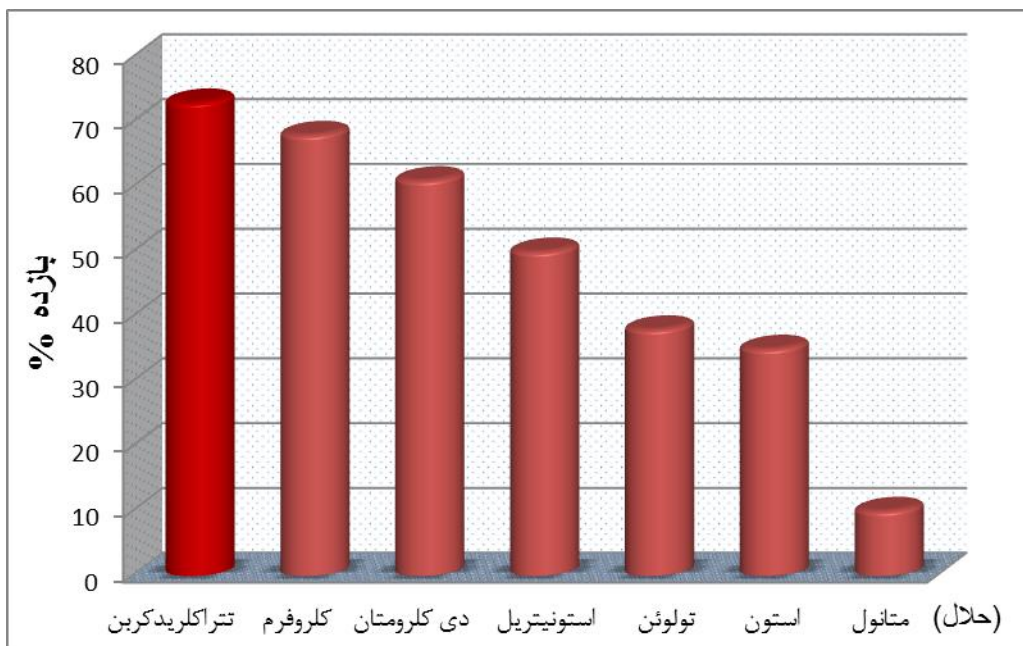
شکل (۳-۲۷): واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن بوسیله کاتالیزگر V-AFNB2

۳-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال

در بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال‌های گوناگون بر پایه‌ی روش گفته شده در قسمت (۲-۵-۱) انجام شد. داده‌های این بررسی در جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۲۸) آورده شده است. در اینجا هم همچون سیستم مولیبدن حلال‌های کلردار کلروفرم، تتراکلرید کربن و دی کلرومتان بازده بهتری را بدست می‌دهند. این در حالیست که در دیگر حلال‌ها نیز برخلاف سیستم کاتالیزوری مولیبدن بحث شده واکنش اپوکسایش تا حدودی پیشرفت داشته است، اما هنوز هم مناسبترین حلال‌ها، حلال‌های کلردار غیر قطبی هستند و از آن میان، تتراکلرید کربن با بیشترین بازده حلال مناسب است.

جدول (۳-۱۵): بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

حلال	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
تتراکلرید کربن	۷۳
کلروفرم	۶۸
دی کلرومتان	۶۱
استونیتریل	۵۰
تولون	۳۸
استون	۳۵
متانول	۱۰



شکل (۳-۲۸): بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

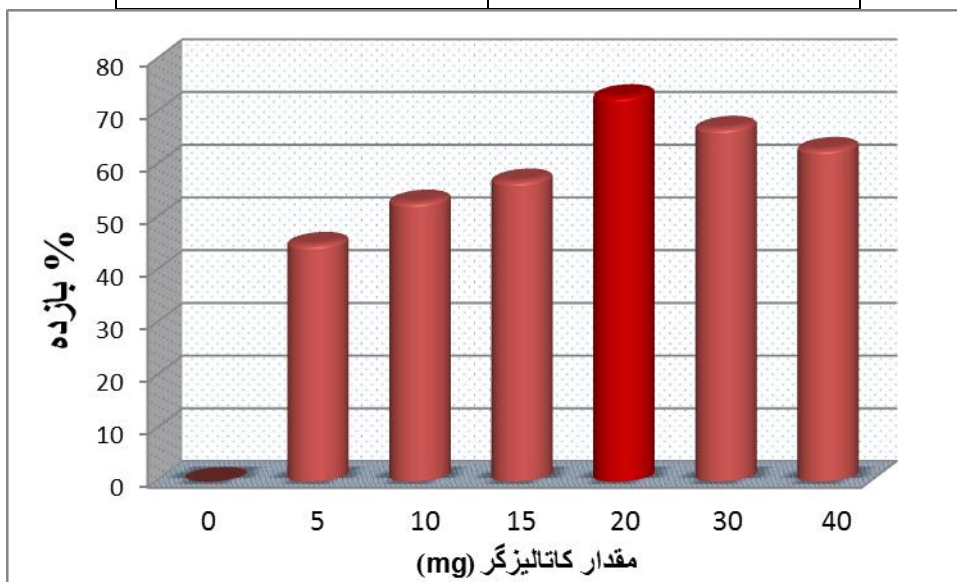
۳-۴-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

بررسی این پارامتر با واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال تتراکلرید کربن و مقادیرهای گوناگونی از کاتالیزگر، بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۲-۵-۲) انجام شد. داده‌های جدول (۳-۱۶) و شکل (۳-۲۹) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کاتالیزگر، کارایی کاتالیزوری در اپوکسایش سیکلواکتن ابتدا افزایش و سپس کاهش می‌یابد. همانطور که در بخش‌های قبلی گفته شد چون اکسنده به قدر کافی الکتروفیل نیست که بتواند به پیوند اولفینی آلکن حمله کند، از اینرو وجود کاتالیزگر الزامی است تا پیوند ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید به یون فلزی، آن را جهت انتقال اکسیژن به آلکن فعال نماید. در این در حالت هم همچون سیستم مولیبدن واکنش بدون حضور یون فلزی رخ نمی‌دهد [۵۸]. بررسی داده‌ها نشان

می‌دهد مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 بیشترین بازده را در فرآیند اپوکسایش سیکلواکتن بدست می‌دهد و از اینرو این مقدار کاتالیزگر به عنوان مقدار بهینه در این فرآیند انتخاب شد.

جدول (۳-۱۶): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲ ساعت

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
۰	۰
۵	۴۵
۱۰	۵۳
۱۵	۵۷
۲۰	۷۳
۳۰	۶۷
۴۰	۶۳



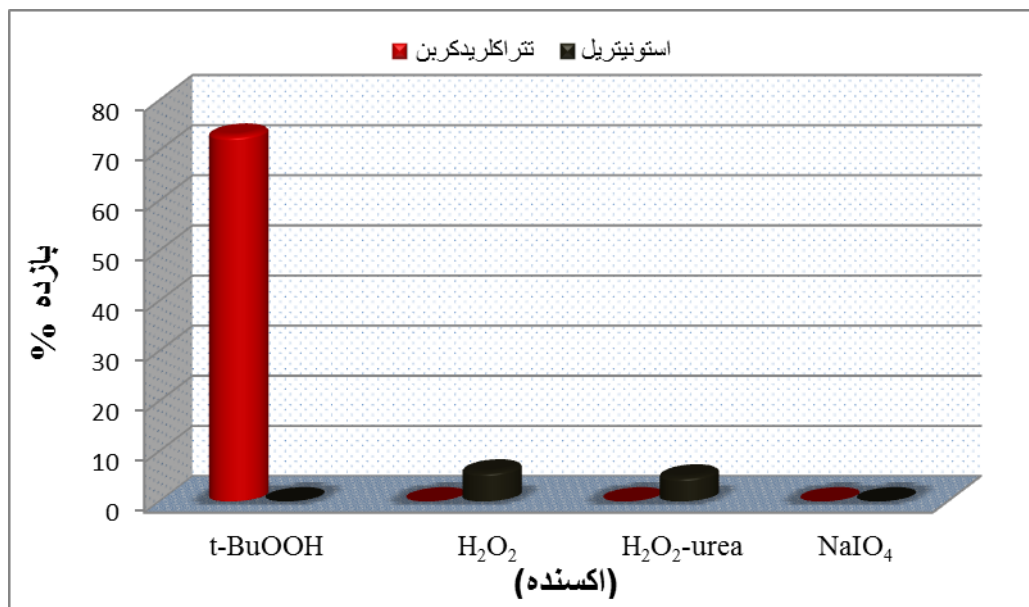
شکل (۳-۲۹): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲ ساعت

۳-۴-۳- بررسی اثر نوع اکسنده

این پارامتر نیز، بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۳-۵-۲) در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با اکسندهای گوناگون انجام شد. داده‌های جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۳۰) نشان می‌دهد که با اکسندهای اوره هیدروژن پر اکسید، آب اکسیژنه و سدیم پریدات بازده بسیار پایین است و واکنش پیشرفتی ندارد. اما ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید اکسنده‌ای است که بالاترین بازده را بدست داده است. بنابراین در این بررسی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده‌ی برتر انتخاب شد. این پدیده به طور کامل با داده‌های بدست آمده در سیستم کاتالیزوری مولیبدن (بخش ۳-۲-۴) همخوانی دارد.

جدول (۳-۱۷): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

حلال	اکسنده	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
تتراکلرید کربن	t-BuOOH	۷۳
استونیتریل		۰
تتراکلرید کربن	H ₂ O ₂	۰
استونیتریل		۶
تتراکلرید کربن	اوره- H ₂ O ₂	۰
استونیتریل		۵
تتراکلرید کربن	NaIO ₄	۰
استونیتریل		۰



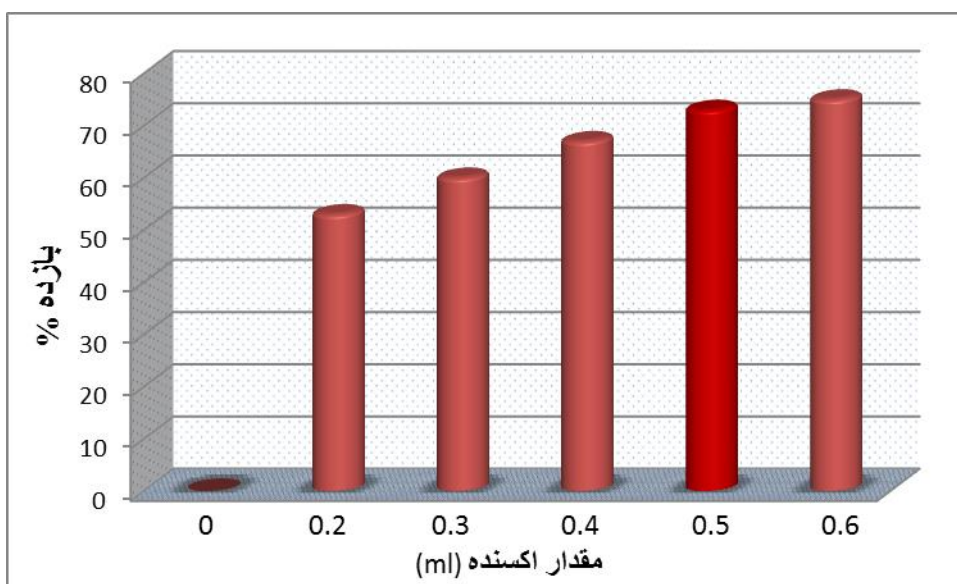
شکل (۳-۳۰): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

۳-۴-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده

برای بررسی این پارامتر، واکنش‌هایی بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۲-۵-۴) انجام شد که داده‌های آن در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۳۱) آورده شده است. همانند سیستم مولیبدن در این حالت هم مقدار ۱/۴ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد، چرا که با افزایش مقدار بیشتر اکسنده بازده افزایش چشمگیری ندارد. همانطور که اشاره شد این مقدار نسبت به مقدار ۳:۱ گزارش شده در مراجع کمتر می‌باشد [۶۱].

جدول (۳-۱۸): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

مقدار اکسنده		بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
mmol	ml	
۰	۰	۰
۰/۵۶	۰/۲	۵۳
۰/۸۴	۰/۳	۶۰
۱/۱۲	۰/۴	۶۷
۱/۴	۰/۵	۷۳
۱/۶۸	۰/۶	۷۵



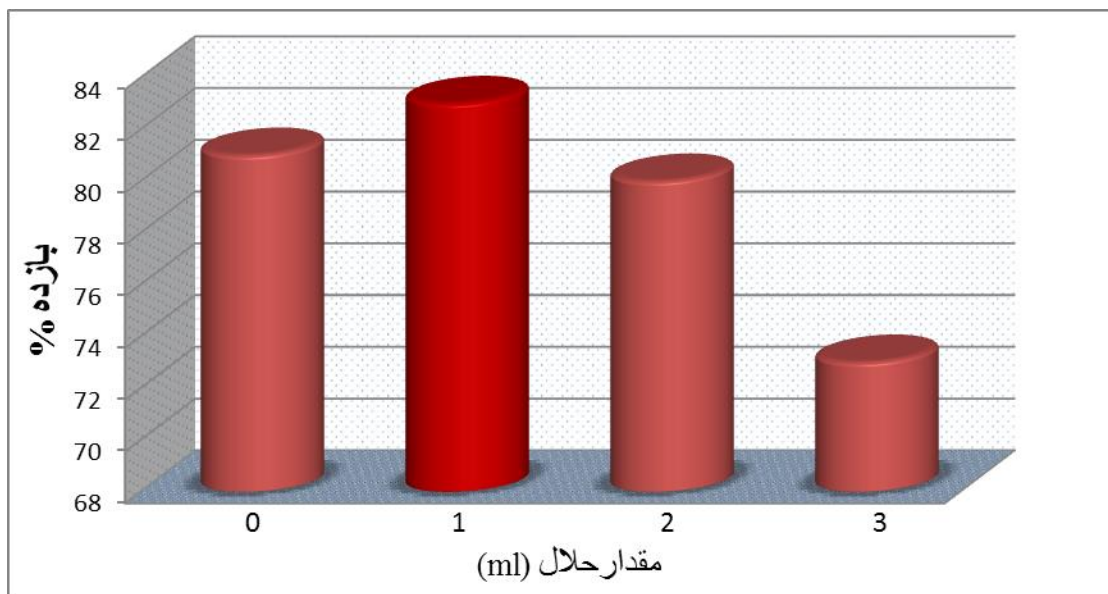
شکل (۳-۳۱): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

۳-۴-۵- بررسی اثر مقدار حلال

این پارامتر با انجام واکنش اپوکسایش با مقدارهای گوناگونی از حلال تتراکلرید کربن، مطابق روش توضیح داده شده در بخش (۲-۵-۵) بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۳۲) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود هرچه مقدار کمتری از حلال استفاده شود واکنش پیشرفت بیشتری خواهد داشت. این پدیده می‌تواند یکی از برتری‌های این سیستم باشد چرا که حتی بدون حلال نیز واکنش انجام می‌شود. در این بررسی مقدار ۱ میلی لیتر حلال، به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۱۹): بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

مقدار حلال (ml)	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
۰	۸۱
۱	۸۳
۲	۸۰
۳	۷۳



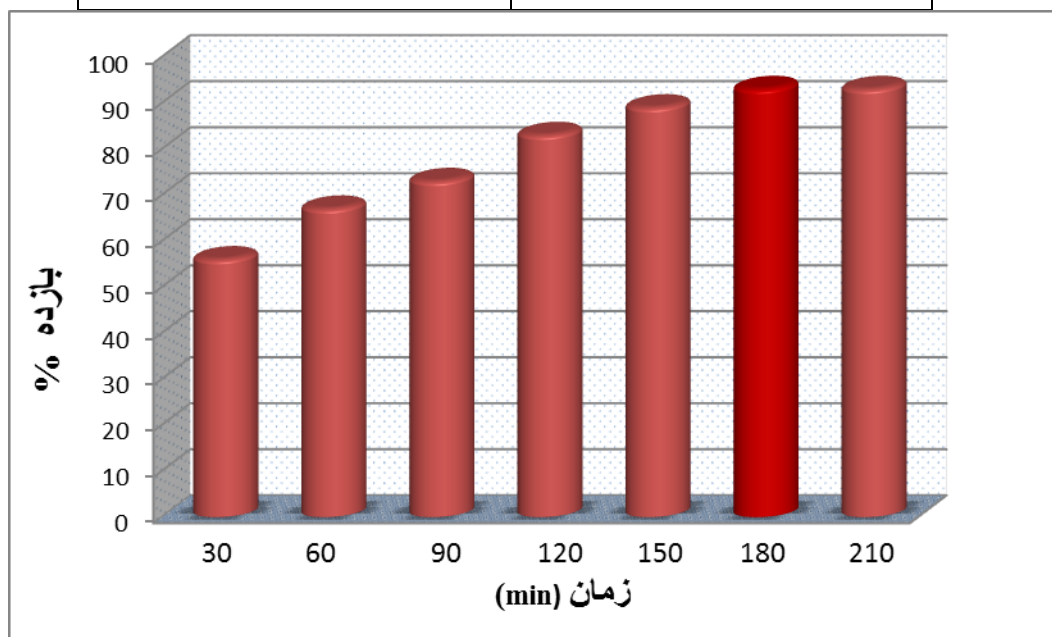
شکل (۳-۳۲): بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسند TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۲ ساعت

۳-۴-۶- بررسی اثر زمان

بررسی پارامتر زمان نیز طی واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در زمان‌های گوناگون، بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۲-۵-۶) انجام شد. داده‌ها در جدول (۳-۲۰) و شکل (۳-۳۳) آورده شده است. همانطور که دیده می‌شود با افزایش زمان واکنش، بازده افزایش می‌یابد تا اینکه پس از گذشت ۳ ساعت به بالاترین مقدار رسیده و ثابت می‌شود. بدین ترتیب مدت زمان ۳ ساعت برای سیستم کاتالیزوری V-AFNB2 مناسبترین زمان برای انجام واکنش اپوکسایش سیکلواکتن است. در شرایط مشابه مقایسه این زمان با زمان مناسب برای سیستم کاتالیزوری ناهمگن Mo-AFNB2 نشان می‌دهد که کارایی کاتالیزوری Mo-AFNB2 از V-AFNB2 بیشتر است. این پدیده به طور کامل با ترتیب فعالیت کاتالیزوری گزارش شده فلزات به صورت $Mo > W > V > Ti$ همخوانی دارد [۴۴].

جدول (۳-۲۰): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2

زمان (min)	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
۳۰	۵۶
۶۰	۶۷
۹۰	۷۳
۱۲۰	۸۳
۱۵۰	۸۹
۱۸۰	۹۳
۲۱۰	۹۳



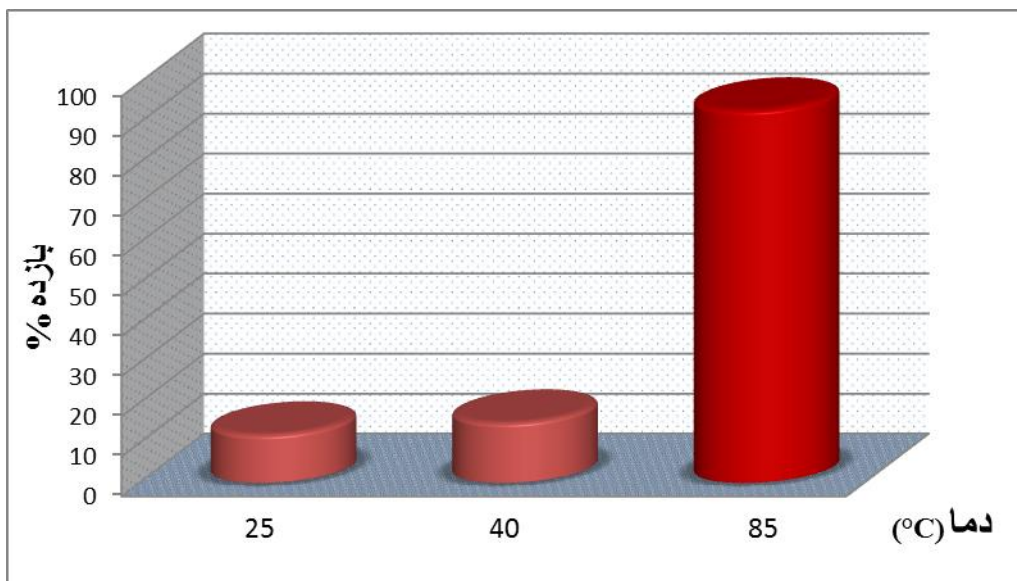
شکل (۳-۳۳): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2

۳-۴-۷- بررسی اثر دما

پارامتر دیگری که بررسی شد دما بود و جهت این کار، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در دماهای گوناگون بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۲-۵-۷) انجام شد. داده‌های جدول (۳-۲۱) و شکل (۳-۳۴) نشان می‌دهد که هرچه دما بالاتر باشد، پیشرفت واکنش سریعتر بوده و بازده فرآورده‌ها بالاتر است. از اینرو در این بررسی دمای 85°C به عنوان دمای بهینه‌ی واکنش انتخاب شد. این دما، نقطه جوش تتراکلرید کربن است و معادل دمای مناسب سیستم کاتالیزوری مولیبدن است.

جدول (۳-۲۱): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۳ ساعت

دما ($^{\circ}\text{C}$)	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
۲۵	۱۲
۴۰	۱۵
۸۵	۹۳



شکل (۳-۳۴): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2 به مدت ۳ ساعت

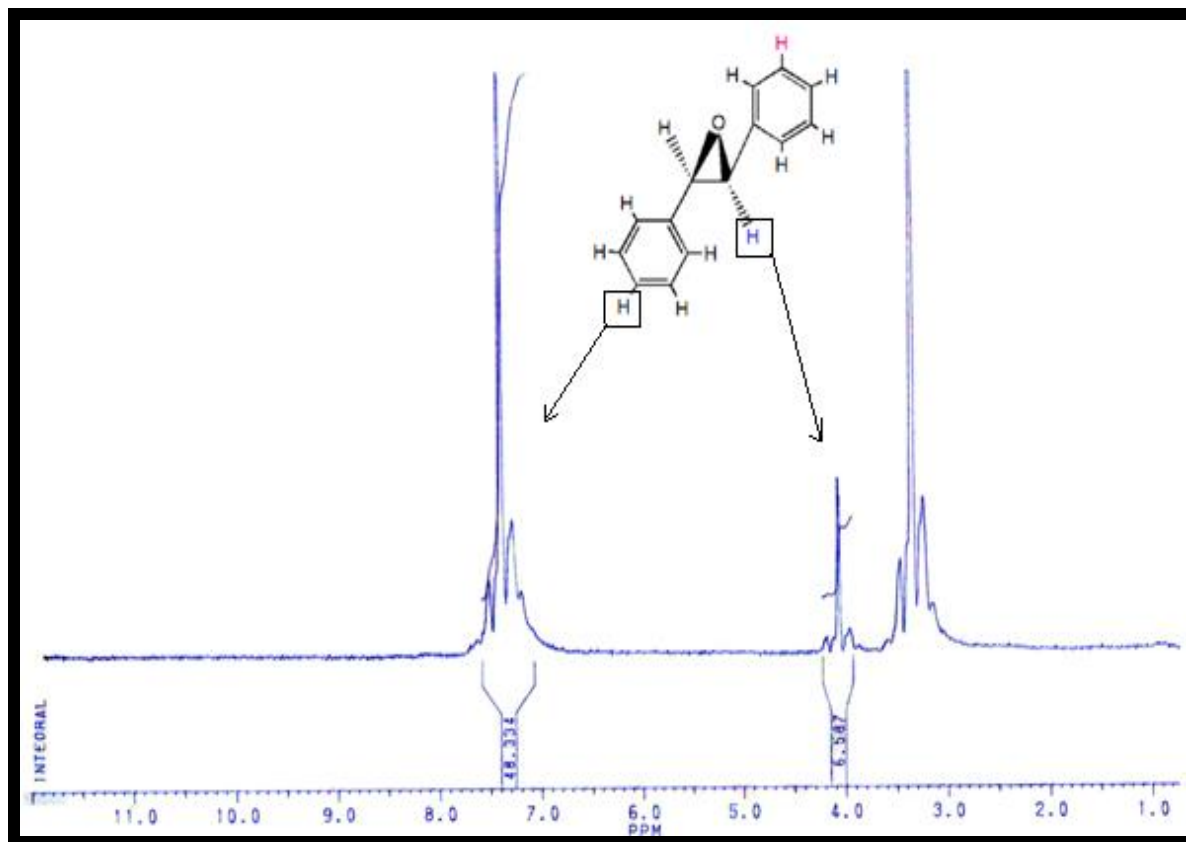
۳-۴-۸- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2

در این فرآیند از آلکن‌های گوناگون برای واکنش اپوکسایش، بر پایه‌ی روش کار گفته شده در بخش (۲-۲) (۵-۸) و (۲-۵-۹) به کار گرفته شد. داده‌های بدست آمده در جدول (۳-۲۲) آورده شده است. همه‌ی واکنش‌ها با ۰/۷ میلی مول آلکن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزو ناهمگن V-AFNB2 و ۱/۴ میلی مول (۵/۰ میلی لیتر) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تترا کلرید کربن انجام شد. α - پینن ۶۲٪ فرآورده‌ی اصلی، α - متیل استایرن ۸۰٪ فرآورده‌ی اصلی و ۹٪ فرآورده‌ی جانبی و سیکلو هگزن ۹۲٪ فرآورده‌ی اصلی بعد از گذشت ۳ ساعت تولید می‌کنند. همچنین استایرن ۶۶٪ فرآورده اپوکسید و ۲۱٪ بنزالدهید به عنوان فرآورده جانبی، ۱- اکتن ۵۸٪ فرآورده اصلی و ۱- هگزن ۶۰٪ فرآورده اپوکسید را پس از گذشت ۱۰ ساعت بدست می‌دهند. بدین ترتیب عملکرد کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 نسبت به

Mo-AFNB2 در اپوکسایش α -پینن ۰.۸٪، α -متیل استایرن ۰.۶٪، ۱-اکتن ۰.۲٪ و استایرن ۰.۱٪ کاهش داشته است. اما در اپوکسایش سیکلوهگزن، V-AFNB2 مناسب‌تر است چرا که علاوه بر افزایش بازده اپوکسید، فرآورده‌های جانبی نیز حذف شده و گزینش‌پذیری بهتری بدست آمده است.

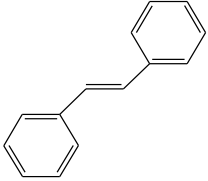

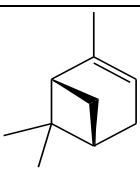
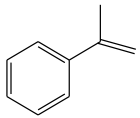
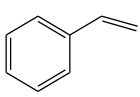
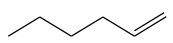
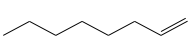
از سوی دیگر همانطور که دیده می‌شود در سیستم کاتالیزوری V-AFNB2 هم آلکن‌های خطی، پس از گذشت مدت زمان طولانی‌تری نسبت به زمان بهینه‌ی بدست آمده برای سیکلواکتن با بالاترین بازده به اپوکسید مربوطه تبدیل شدند. بنابراین سیستم کاتالیزوری ناهمگن V-AFNB2 هم همچون Mo-AFNB2 در اپوکسایش آلکن‌های غیر خطی و حلقوی کارایی مناسب‌تری نسبت به آلکن‌های خطی نشان می‌دهد که این پدیده را همانطور که گفته شد به خاصیت الکترون دهنده‌ی آلکن نسبت می‌دهند.

به دلیل‌های ذکر شده در بخش‌های قبلی، در اینجا هم برای محاسبه بازده اپوکسید در اپوکسایش ترانس استیلین از طیف بینی $^1\text{H NMR}$ به کار رفت و با طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس استیلین مقایسه شد (شکل ۳-۳۵). در طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده با کاتالیزگر V-AFNB2 نوار در ناحیه ۶/۵ ppm که مربوط به هیدروژن‌های وینیلی در ترانس استیلین است، تا حدود زیادی از بین رفته و نوار جدیدی در ناحیه ۴ppm ظاهر می‌گردد که مربوط به هیدروژن‌های حلقه اپوکسید در ترانس استیلین اپوکسید است. بنابراین بازده این واکنش را حدود ۹۸٪ می‌توان حدس زد و از آنجاییکه تنها محصول ترانس از این واکنش بدست آمده است، می‌توان به انتخابگری و فضا ویژگی بالای این سیستم کاتالیزوری پی برد.



شکل (۳-۳۵): طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش ترانس استیلبن بوسیله کاتالیزگر V-AFNB2

جدول (۳-۲۲): داده‌های اپوکسایش دیگر آلکن‌ها بوسیله‌ی ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2، ۰/۷ میلی مول آلکن، ۱/۴ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن

ردیف	آلکن	ساختار	درصد تبدیل ^a	درصد اپوکسید ^a	زمان (ساعت)
۱	ترانس استیلین		۹۸	۹۸ ^b	۶
۲	سیکلو هگزن		۹۲	۹۲	۳
۳	α -پینن		۶۲	۶۲	۳
۴	α -متیل استایرن		۸۹	۸۰ ^d	۳
۵	استایرن		۸۷	۶۶ ^e	۱۰
۶	۱-هگزن		۶۰	۶۰	۱۰
۷	۱-اکتن		۵۸	۵۸	۱۰

(b) نتایج بدست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن

(a) بازده بر اساس آلکن اولیه

(d) ۹ درصد فرآورده جانبی

(c) ۲۸ درصد فرآورده جانبی

(e) ۲۱ درصد فرآورده جانبی

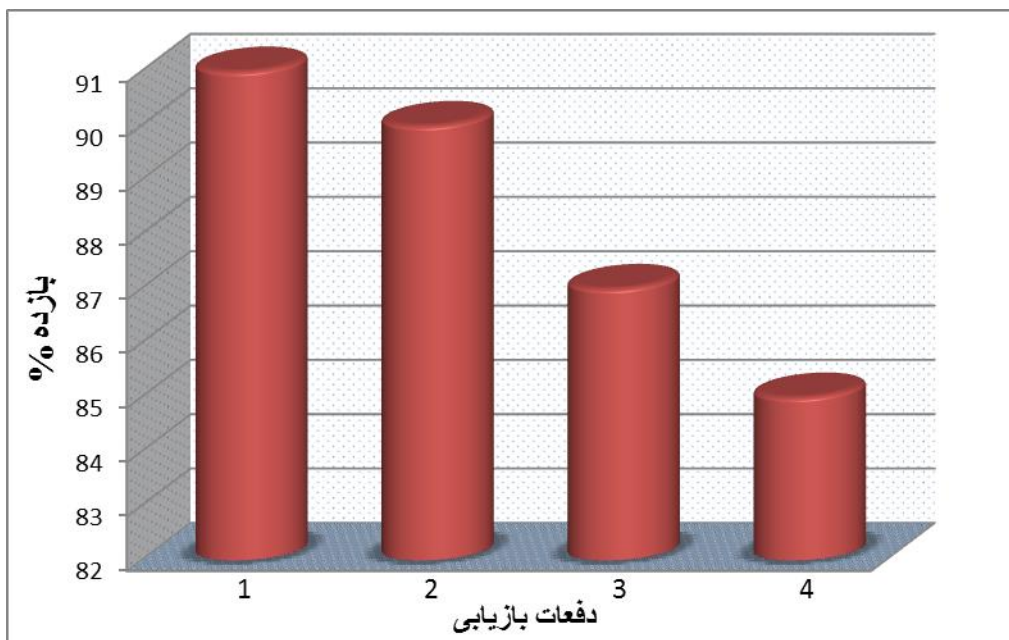
۳-۴-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 در اپوکسایش سیکلواکتن

بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 بر پایه‌ی روش کار گفته شده در بخش (۲-۵-۱۰) انجام شد. داده‌ها در جدول (۳-۲۳) و شکل (۳-۳۶) آورده شده است. با بررسی داده‌ها، دیده می‌شود که این کاتالیزگر نیز پس از ۴ بار استفاده پی در پی همچنان ویژگی کاتالیزوری خود را حفظ کرده است که این پدیده بیانگر پایداری بسیار بالای این کاتالیزگر است.

جدول (۳-۲۳): بررسی بازیابی کاتالیزگر V-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده

TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۳ ساعت

مرتبه بازیابی	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
بازیابی اول	۹۱
بازیابی دوم	۹۰
بازیابی سوم	۸۷
بازیابی چهارم	۸۵



شکل (۳-۳۶): بررسی بازیابی کاتالیزگر V-AFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۳ ساعت

۳-۴-۱۰- جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری V-AFNB2

همانطور که در جدول (۳-۲۴) دیده می شود، شرایط بهینه، برای اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن نیاز به ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB2، یک میلی لیتر تتراکلرید کربن به عنوان حلال و ۱/۴ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده در مدت زمان ۳ ساعت دارد.

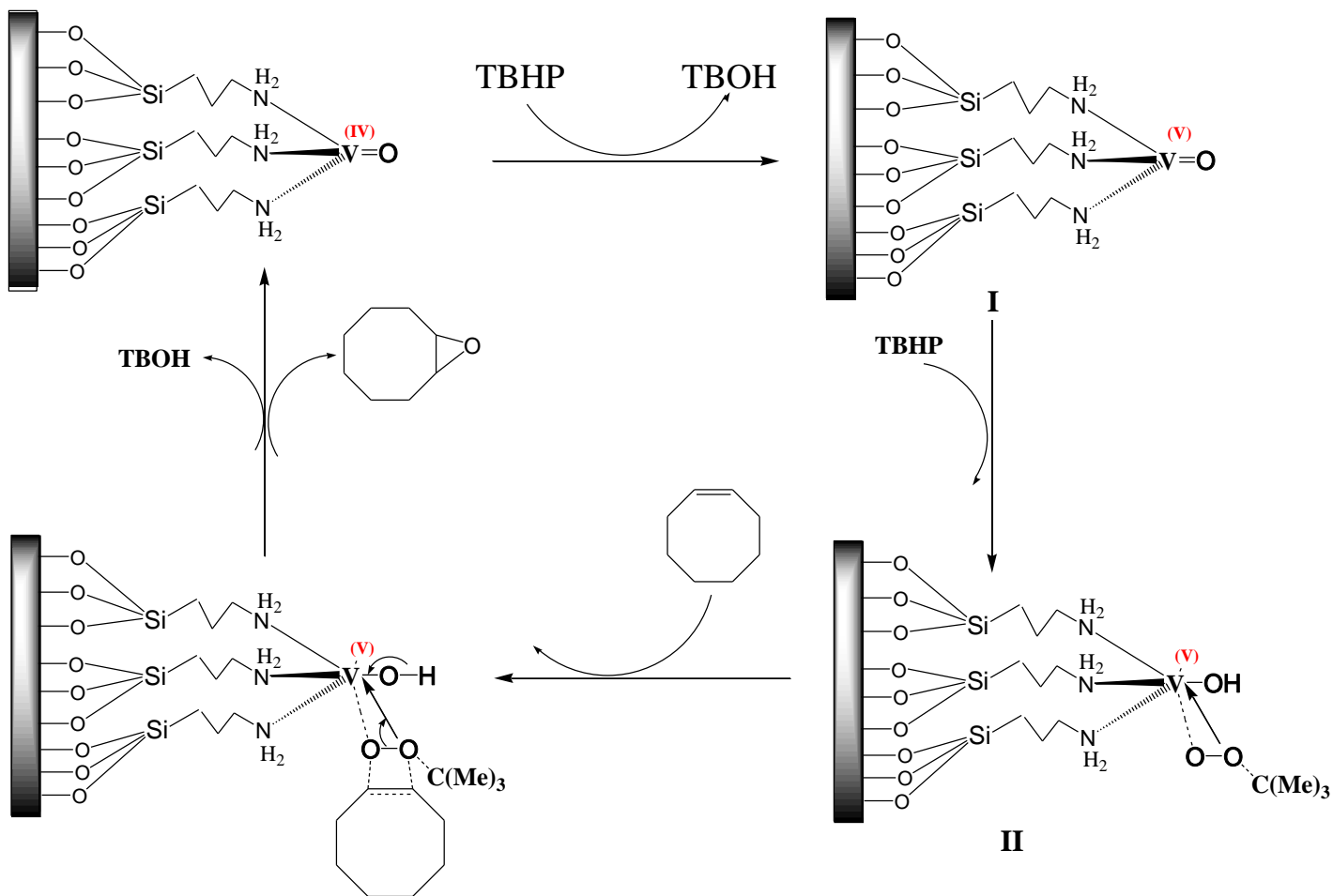
جدول (۳-۲۴): شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن

حلال	تتراکلرید کربن
اکسنده	t-BuOOH
مقدار کاتالیزگر	۲۰ میلی گرم
مقدار اکسنده	۱/۴ میلی مول
زمان	۳ ساعت

۳-۴-۱۱- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری دارای

وانادیوم (IV)

همانطور که قبلاً هم گفته شد، مطالعه مکانیسم انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری نیاز به بررسی - های پیچیده‌ای دارد که در بیشتر موارد امکانات لازم فراهم نیست بنابراین برای این سیستم نیز مکانیسم واکنش بررسی نشده است. اما سعید رعیتی و فاطمه آشوری [۵۰]، سیستم کاتالیزوری مشابهی را به صورت همگن مطالعه کرده‌اند که مکانیسم پیشنهاد شده برای آن را می‌توان به سیستم کاتالیزوری ناهمگن این پژوهش نیز نسبت داد. در مکانیسم انتقال اکسیژن پیشنهاد شده در این گزارش (شکل ۳-۳۷)، ابتدا اکسو وانادیوم (IV) به اکسو وانادیوم (V) اکسید می‌شود (ترکیب ۱) و سپس اکسندۀ ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به فلز کوئوردینه می‌شود (ترکیب ۲). مرحله بعد از کوئوردینه شدن اکسندۀ با کوئوردینه شدن آلکن همراه است. در ادامه، با شکسته شدن پیوند دوگانه در آلکن و جدا شدن ترشیو بوتانول، فرآورده‌ی اپوکسید تولید و کاتالیزگر به همان شکل نخستین بازیابی می‌شود. در این فرآیند نیز اگر حلال قدرت کوئوردیناسیون بالایی داشته باشد، مانع از کوئوردینه شدن اکسندۀ شده و فرآیند از پیشرفت باز خواهند ماند. از آنجا که در این سیستم کاتالیزوری هم داده‌های مشابهی با حلال‌های با قدرت کوئوردینه کنندگی بالا همچون متانول و استون بدست آمد به نظر می‌رسد مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم کاتالیزوری این پژوهش نیز مکانیسم پیشنهادی رعیتی و همکارش باشد.



شکل (۳-۳۷): مکانیسم پیشنهادی در اپوکسایش سیکلو اکتن کاتالیز شده با اکسو وانادیوم

۳-۵- نتیجه گیری

کاتالیزگرهای هتروژن سنتز شده در این تحقیق با کاتالیزگرهای مشابه که در زمینه اپوکسایش آلکنها کاربرد دارند مقایسه شد. در جدول (۳-۲۵) کارهای مشابه در این زمینه آورده شده است. همانطور که در جدول مشاهده می‌شود، کاتالیزگر ۱ واکنش اپوکسایش سیکلواکتن را با استفاده از ۰/۰۱۷ میلی مول کاتالیزگر در ۴ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن به انجام رسانده است [۴۶]، در حالیکه در این پژوهش تنها ۰/۰۰۶ میلی مول کاتالیزگر مولیبدن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن واکنش اپوکسایش سیکلواکتن را انجام داده است. کاتالیزگر ۲ که از بستر سیلیکاتی مونت موریلونیت استفاده کرده است، واکنش اپوکسایش را در زمان طولانی ۲۴ ساعت و با نسبت مولی اکسنده به واکنشگر ۴:۱ انجام داده است [۴۷]، در حالیکه کاتالیزگر مولیبدن تهیه شده در این کار تنها در زمان ۹۰ دقیقه و با نسبت مولی اکسنده به واکنشگر ۲:۱ واکنش اپوکسایش را کامل کرده است. در کاتالیزگر بعدی از بستر آلی پلی وینیل کلرید استفاده شده بود که ۰/۰۰۹ میلی مول کاتالیزگر واکنش اپوکسایش سیکلواکتن را در زمان ۷۵ دقیقه انجام داده است [۶۴]. در این پژوهش واکنش مشابه با کاتالیزگر مولیبدن تثبیت شده روی بستر معدنی نانو بوهمیت بررسی شد و همانطور که در بالا هم ذکر شد کاتالیزگر تهیه شده در این تحقیق کارایی بالاتری را بدست داده است. مثال آخر مربوط به کاتالیزگر باز شیف وانادیوم است. همانطور که مشاهده می‌شود این کاتالیزگر واکنش اپوکسایش را در زمان ۸ ساعت و نسبت مولی اکسنده به واکنشگر ۳:۱ انجام داده است [۶۵] در حالیکه کاتالیزگر وانادیوم تهیه شده در این پژوهش این واکنش را در زمان ۳ ساعت و با نسبت مولی اکسنده به واکنشگر ۲:۱ انجام داده است.

جدول (۳-۲۵): مقایسه کارایی کاتالیزگرهای مولیبدن و وانادیوم با کاتالیزگرهای مشابه

ردیف	بستر	لیگاند	کمپلکس فلزی	مقایسه شرایط بهینه
۱	نانو لوله های کربنی	۴-آمینو پیریدین	Mo(CO) ₆	۰/۰۱۷ میلی مول کاتالیزگر ۴ میلی لیتر حلال CCl ₄
				۰/۰۰۶ میلی مول کاتالیزگر مولیبدن ۱ میلی لیتر حلال CCl ₄
۲	خاک مونت موریلونیت	---	MoO ₂ (acac) ₂	نسبت مولی اکسند به واکنشگر ۴:۱ زمان ۲۴ ساعت
				نسبت مولی اکسند به واکنشگر ۲:۱ زمان ۹۰ دقیقه
۳	پلی وینیل کلرید	اتیلن دی آمین	Mo(CO) ₆	۰/۰۰۹ میلی مول کاتالیزگر زمان ۱:۱۵ ساعت
				۰/۰۰۶ میلی مول کاتالیزگر مولیبدن زمان ۹۰ دقیقه
۴	MCM-41	۳-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان	باز شیف VO	نسبت مولی اکسند به واکنشگر ۳:۱ زمان ۸ ساعت
				نسبت مولی اکسند به واکنشگر ۲:۱ زمان ۹۰ دقیقه

۳-۶- آینده نگری:

اپوکسیداسیون اولفین‌ها نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون دارند. از این رو:

(۱) تولید سایر اپوکسیدها بوسیله این کاتالیزورها می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد.

(۲) بستر نانو بوهمیت را در سایر دماهای هیدروترمال می‌توان تهیه کرد و آن را در واکنش‌های کاتالیستی به کار برد.

(۳) با تغییر فلز و یا لیگاند استفاده شده در این کار می‌توان کاتالیزگرهای مشابه سنتز کرد و آن‌ها را در واکنش‌های اپوکسایش به کار برد.

مراجع:

- [١] E. Myasaki, *J. Catal.* (1980), 84.
- [2] J. N. Armor , *Catal. Today*, 163, (2011), 3.
- [٣] A. J. B. Roberston, *The Early History of Catalysis*, Wiley- VCH, New York, (1975), 64.
- [٤] J. Hagen, *Industrial Catalysis: a practical approach*. Wiley- VCH, Weinheim, (19٩٩).
- [٥] J. J. Birtill, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 305, (2009), 183.
- [6] J. F. Lepage. “*Applied Heterogeneous Catalysis*”, Editions Technip, (1987), 1.
- [٧] D. E. Devos, F. J. Van-kelecom, D. A. Jacobs, “*phosphorus ligands in asymmetric catalysis*”, Wiley-VCH, Weinheim, 2000, 341.
- [٨] H. Nur. “*Akta KimIndon*”, Academia Press, (2007), 1.
- [٩] F. S. Vinhado, C. M. C. Prado-Manso, H. C. Sacco, Y. Lamamoto, *J. Mol. Catal A*: 174 (2001) 279.
- [١٠] E. R. Milaeva, O. A. Gerasimova, A. L. Maximov, E. A. Lvanova, E. A. Karachanov, *Catal. Commun.* 8 (2007) 2075.
- [١١] A. D. Q. Ferreira, F. S. Vinhado, Y. Lamamoto, *J. Mol. Catal A*, 243 (2006) 111.
- [١٢] J. Poltowicz, K. Pamin, L. Matachowski, E. M. Serwicka, R. Mokaya. Y. Xia, *Catal. Today*, ١14 (2006) 287.
- [١٣] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, M. Hosein Habibi. V. Mirkhani. *J. Mol. Catal A*, 217 (2004) 9.
- [١٤] D. E. Bergbreiter, *Chem. Rev.*, ١٠٢ , (٢٠٠٢), ٢٣٤٥
- [١٥] Q. H; Y. M. Fan, A. S. C. Chan, *Chem. Rev.* ٢٠٠٢, 1٠٢, ٢٠٣٨٥
- [١٦] D. C. Sherrington, *Catal. Today*, ٢٠٠٠, ٥7, ٨7.

[۱۷] پایان نامه کارشناسی ارشد شرانلو، حسین (۱۳۷۶) به راهنمایی دکتر محمد حسین پیروی. دانشگاه شهید بهشتی.

[۱۸] B. Delmon, *J. Thermal anal.* Calor, 99, (2001), 44.

[1۹] A. G. Obald, S. K. Goyal, "*Encyclopedia of Chemical Processing, 3Ed.*", John-Wiley, New York, 3, (1985), 420.

[۲۰] G. Huang, S. Liu, Y. Guo, A. Wang, J. Luo, C. Cai, *J. App. Catal A: General* 358, (2009) 173.

[۲۱] C. J.H.Rhodes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, (1990), 1729.

[۲۲] Q.H. Xia, H. Q. Ge, C.P. Ye. *Chem. Rev.* 105, (2004), 1603.

[۲۳] D. Naik, L. K. doraiswamy, *Chemistry and Engineering*, 44, (1998), 612.

[24] A. Corma, *Chem. Rev.* 97, (1997), 2373.

[۲۵] T. Adschiri, K. Kanazawa, K. Arai, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, (1992), 2615

[۲۶] S. L. Hem, J, L, White, *Pharm. Biotechnol*, 6, (1995), 249

[۲۷] K. T. Hwang, H.S. Lee, S. H. Lee, K. C. Chung, S. S. Park, J. H. Lee, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, (2001), 375.

[۲۸] Fukui, Takehisa; Murata, Kenji, Ohara, Satoshi, Abe, Hiroya, Naito, Makio, Nogi, Kiyoshi, *Journal of Power Sources*, 125, (2004), 17.

[۲۹] Yu, Weiyong; Liu, Manhong, Liu, Hanfan, An, Xiaohua, Liu, Zhijie, Ma, Xiaoming, *Journal of Molecular Catalysis A*: 142 (1999), 201–211

[۳۰] A Z. Moshfegh, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, (2009), 23.

[۳۱] L.B. Kiss, J. Söderlund, G.A. Niklasson, C.G. Granqvist, *Nanotechnology*, 10, (1999) 25–28.

[۳۲] Brinker, C.J.; G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"*. Academic Press. ISBN 0-12-134970-5.

[۳۳] L.C. Klein, G.J. Garvey, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 38, (1980), 45

- [34] C.J. Brinker, et al., *J. Non-Crystalline Solids*, 48, (1982), 47
- [35] A. Einstein, *Ann. Phys.* 19, (1906), 289
- [36] C. J. Brinker, S. P. Mukherjee, *Journal of Materials Science*, 16 (1981) 1980.
- [37] S. Sakka, K. Kamiya, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 42, (1980), 403.
- [38] K. D. Behringer, Blumbel, *J. Inorg . Chem.*, 35, (1996),1814.
- [39] K. D. Behringer, Blumbel, *J. Chem . Commun.*, (1986), 1098.
- [40] D. Brunel, N. Bellocq, P. Sutra, M. Moreau, F. D. Galarneau, *Coord. Chem. Rev.*, 178-180, (1998) ,1085.
- [41] P. M. Price, J. H. Macquarrie, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, (2000), 101.
- [42] K. C. Gupta, A. K. Sutara, C. C. Lin, *Coord. Chem. Rev.*, 253, (2009), 1926.
- [43] B. Comils, W. A. Herrmann, “*App. Homogeneous Catalysis With Organometallic*”, Wiley vch verlag GmbH, 2, (2002).
- [44] S. Tanase, C. Foltz, R. Gelder, R. Hage, E. Bouwman, J. Reedijk, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 225 (2005) 161–167.
- [45] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, *Catal. Commun.*, 7, (2009), 853.
- [46] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, *J. Molecular Catal. A*: 329, (2010), 44.
- [47] M. Farais, Martinelly. *App. Catal. A*: 403, (2011), 119.
- [48] D. Nicholls, *Coord. Chem. Rev.*, 1, (1966), 379.
- [49] M. R. Maurya, A. Kumar , J. C. Pessoa, *Coord. Chem. Rev.*, 11, (2011), 30.
- [50] S. Rayati, F. Ashouri, C. R. Chimie (2012).
- [51] C. H. Lee, T.S. Lin, C.Y. Mou, *J. Phys. Chem. B*: 107 (2003) 2543.
- [52] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gauer: “*Metal Alkoxides*”, Academic Press, New York 2002.

[۵۳] پایان نامه دکتری میرزایی. مهدی به راهنمایی دکتر محمد پور امینی. دانشگاه شهید بهشتی (۱۳۷۵).

[۵۴] W. Paltzsch, C. Beyer, U. Bohme, B. Rittmeister, G. Roewer, Eur. *J. Inorg. Chem.* (1999), 1813.

[۵۵] C. Lu, E. W. Huches, P. A. Gigure. *J. Am. Chem. Soc.*, 63, (1941), 1507.

[۵۶] S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Moghadam, G. Ghirvani, Readily. *Catal. Commun.*, (2007), 839.

[۵۷] پایان نامه کارشناسی ارشد آزاده گل محمدپور به راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان، دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۰)

[۵۸] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, "*Metal- Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*", Academic press. New York. (1981).

[۵۹] Hu. Zhongkai. Fu. Xiangkai. Li. Yuedong. *Inorg. Chem. Commun.* 14, (2011), 497.

[۶۰] B. Cornils, W.A. Herrman, In: "*Applied Homogeneous Catalysis With Organometallic Compounds*". 1. 2nd . Ed. Wiley- VCH. Weinheim. (2002), 413.

[۶۱] G. Grivani, S. Tangestaninejad, *Inorg. Chem. Commun*, 10, (2007), 914.

[۶۲] K. C. Gupta, A. Kumar, Li. Chu- Chie. *Coord. Chem. Rev.*, 253, (2009), 1926.

[۶۳] M. Masteri- Farahani, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 31, (2010), 645.

[۶۴] پایان نامه کارشناسی ارشد زهرا مومنی به راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان، دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۰)

[۶۵] K. M. Parida, S. Singha, P. C. Sahoo, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 325, (2010), 40.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Preparation and Characterization of Hexacarbonyl
Molybdenum Complexes Supported on Functionalized Nano-
Boehmite and Investigation of Its Catalytic Application**

By:

M. Mirebrahimi

Supervisors:

Dr. M. Mirzaee

Dr. B. Bahramian

September 2012

Abstract

The increasing environmental concern and promotion of “green processes” are forcing the substitution of traditional homogeneous catalysts by solid ones. Among the heterogeneous catalysts, nano-boehmite is a real “green” catalyst, due to their benign nature from an environmental point of view. In this research, nano-boehmite with high surface area ($326\text{m}^2/\text{g}$) and high degree of surface hydroxyl groups, was prepared via hydrothermal assisted sol-gel processing of a 2 M solution of aluminum 2-butoxide in 2-butanol at 100°C for 5 hr (NB). The produced powder was filtered off, and covalently functionalized with 3-(tri-methoxysilyl)propyl amine by refluxing in dry toluene (AFNB). CHN analysis showed that the amount of amine functionalizing group supported on AFNB was 0.33 mmol/g . Vanadium-oxo-sulfate and molybdenum hexa-carbonyl then supported on AFNB, by refluxing in ethanol and THF, respectively. ICP analysis showed that metal loading on AFNB were 0.28 mmol/g for vanadium and 0.3 mmol/g for molybdenum, respectively. It confirmed also that over 65 and 90% of functionalized groups were metalated with vanadium and molybdenum complexes, respectively. Furthermore, XRD patterns confirmed the retention of the nano-boehmite structure after functionalizing and metal supporting procedures. These supported catalysts were used in epoxidation of cis-cyclooctene and yields of products were investigated by GC. The catalytic procedures for all catalysts were optimized for different parameters such as amount of catalyst (5, 10, 15, 20, 30 and 40mg), type of solvent (chloroform, dichloromethane, carbon tetrachloride, toluene, methanol, acetone and acetonitrile), amount of solvent (0, 1, 2, and 3ml carbon tetrachloride), type of oxidant (t-butyl-hydro-peroxide, hydrogen peroxide, urea-hydrogen peroxide and sodium periodate in carbon tetrachloride and acetonitrile), amount of oxidant (0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 and 0.6ml t-butyl-hydro-peroxide), temperature (25, 40 and 85°C) and time (30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 and 210min). It was found that the optimized conditions with over 95% yield for epoxidation of 0.7mmol cis-cyclooctene with these heterogeneous nano-catalysts were 20mg of catalyst, 1ml carbon tetrachloride as solvent, and 1.4mmol t-butyl-hydro-peroxide as oxidant at 85°C . The differences between these nano-catalysts were arisen on total time of catalytic process. The maximum yields were obtained after 90 and 180min, with Mo-AFNB and V-AFNB respectively. Therefore, among these two catalysts, Mo-IFNB can be chosen as the best because it was yielded the maximum efficiency in shorter period of time which is a crucial factor in scaling up the process to pilot plant. It must be noted that both of these nano-catalysts have over 90% yield without use of any solvent at the same conditions. In addition, recycling experiments revealed that these nano-catalysts could be repeatedly applied for nearly complete epoxidation of alkenes for at least five successive cycles.

Keywords: Heterogeneous Catalyst; Nano-Boehmite; Sol-Gel; Epoxidation; Cyclooctene; Molybdenum Complex; vanadium Complex.