





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

# کمپلکس دی اکسو استیل استوناتو مولیبدن تثبیت شده روی نانو لوله کربنی عامل دار شده و بررسی کاربرد کاتالیزوری آن

دانشجو: فاطمه سلیمی مقدم

استاد راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

استاد مشاور:

دکتر مهدی میرزایی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۱

## تعهد نامه

اینجانب فاطمه سلیمی مقدم دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه کمپلکس دی اکسو استیل استوناتو مولیبدن تثبیت شده روی نانو لوله کربنی عامل دار شده و بررسی کاربرد کاتالیزوری آن

تحت راهنمایی آقای دکتر بهرام بهرامیان متعهد می شوم تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .

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

تاریخ

امضای دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

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

خدایا با نام و یادت قدم در این ره گذاشته و هر دم از تو مدد خواستم، همراهی ام  
کردی تا بدینجا که فصلی دیگر از زندگیم رقم خورد و به مدد تو و کسانی که در راهم  
قرار دادی تا آئینه تو باشند، آخرین صفحات این دوره نیز رقم می خورد.

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم، آنانکه سپید مویشان، نشان از بالندگی من است.

تقدیم به

خواهران و برادر عزیزم، آنانکه تنها وجودشان دگر می است در سخات سخت زیستنم.

° مقالات برگرفته از پایان نامه

Salimi.M F.,Bahramian B., Mirzaee M., (1391) “Synthesis of immobilized molybdenum on carbon nanotubes supported and study of its catalytic activity in the oxidation of methylphenyl sulfide”, 15<sup>th</sup> Physical Chemistry Conference, Tehran University.

Salimi.M F., Bahramian B., Mirzaee M., (1391) “Preparation Functionalized Carbon nanotubes supported Dioxobis (acetylacetonate) Molybdenum Complexes and its catalytic application for the epoxidation of alkenes”, 15<sup>th</sup> Physical Chemistry Conference, Tehran University.

بر خود لازم می دانم، از کلیه عزیزانی که بنده حقیر را<sup>9</sup> بام این تحقیق و در طول تحصیل، مورد حمایت خود قرار داده اند،  
تشکر و قدردانی نمایم.

از استاد راهنمای عزیز و بزرگوارم، جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که در طول انجام تحقیق بهمنواره مرابایت نمودند، کمال  
تشکر و قدردانی را دارم.

از استاد مشاور ارجمندم، جناب آقای دکتر مهدی میرزایی که با توصیه های ارزشمندشان بهمنواره مرابایت نمودند،  
پاسکذاری می نمایم.

از اساتید محترم دکتر محمدباخرد و دکتر باقریان که در طول تحصیل از محضرشان کسب فیض نمودم، قدردانی می نمایم.

و در پایان نیز از تمام دوستانم که با حمایت های خود، بنده را در انجام این کار تحقیقی یاری رسانده اند، بی نهایت پاسکذارم.

از خداوندی خواهم یکایک این بزرگواران را در پناه لطف و اوسع می خویش قرار داده و بهترین سرنوشت ها را برای آنان رقم زند.

## چکیده

ز

در این تحقیق نانولوله‌های کربنی به سبب خواص ویژه‌ای که دارند به عنوان یک بستر مناسب بکار گرفته شدند. مهمترین این خواص مقاومت در محیط‌های اسیدی و بازی، تخلخل و امکان بازیافت فلزات با سوزاندن بستر می باشد. در این تحقیق، ابتدا نانولوله کربنی عامل‌دار شده دارای گروه کربوکسیلیک اسید با تیونیل کلراید، کلر دار گردید. سپس لیگاند اتیلن دی آمین جایگزین کلر گردید و در ادامه کمپلکس مولیبدن به نانولوله کربنی عامل‌دار شده افزوده و کاتالیزگر ناهمگن تهیه شد. ویژگی‌های آن به وسیله آنالیز عنصری، TG/DTA، FT-IR، SEM، ICP و CHN مشخص گردید. این کاتالیزگر جدید برای اپوکسایش آلکن‌ها با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و اکسایش متیل فنیل سولفید با هیدروژن پراکسید بکار گرفته شد. فعالیت کاتالیزوری و کاربرد دوباره کاتالیزگر نیز در این فرآیندها بررسی شد. عواملی مانند: نوع و مقدار حلال، نوع و مقدار اکسنده، دما، زمان و مقدار کاتالیزگر برای اپوکسایش آلکن‌ها و اکسایش متیل فنیل سولفید بهینه شد. این کاتالیزگر محافظت شده، فعالیت بالایی در اپوکسایش انواع آلکن‌ها در حضور ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و اکسایش متیل فنیل سولفید در حضور هیدروژن پراکسید از خود نشان داد.

**کلمات کلیدی:** کاتالیزگر، نانولوله کربنی، اپوکسایش آلکن، اکسایش متیل فنیل سولفید، ترشیو بوتیل

هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید.



## ف ر ح ت مطالب

صفحه	عنوان
۲.....	۱- مقدمه ای بر کاتالیزگر.....
۲.....	۱-۱- معرفی کاتالیزگر.....
۴.....	۱-۲- انواع کاتالیزگر.....
۴.....	۱-۲-۱- کاتالیزورهای همگن.....
۵.....	۱-۲-۲- کاتالیزگر ناهمگن.....
۶.....	۱-۳- شیوه های نشان دادن کمپلکس های فلزی بر روی بسترهای معدنی.....
۸.....	۱-۴- مزایای کاتالیزگر ناهمگن.....
۹.....	۱-۵- بستر کاتالیزگر.....
۱۰.....	۱-۶- نانولوله های کربنی.....
۱۳.....	۱-۷- استفاده از نانولوله های کربنی به عنوان پایه کاتالیزگر.....
۱۴.....	۱-۸- مزایای نانولوله های کربنی چند دیواره به عنوان پایه کاتالیزگر.....
۱۵.....	۱-۹- مروری بر سیستم های کاتالیزوری ناهمگن بر پایه نانو لوله کربنی.....
۱۶.....	۱-۱۰- اپوکسایش آلکن ها.....
۱۷.....	۱-۱۱- اپوکسایش کاتالیز شده با فلزات با آلکیل هیدروپراکسیدها: سینتیک و مکانیسم.....
۱۸.....	۱-۱۲- مکانیسم انتقال اکسیژن.....
۲۲.....	۱-۱۳- اپوکسایش آلکن ها توسط کاتالیزگرهای حاوی مولیبدن.....
۲۹.....	۱-۱۴- کمپلکس های فلزات واسطه به عنوان کاتالیزگرهای اکسایش سولفید.....
۳۱.....	۱-۱۵- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از هیدروژن پراکسید به متیل فنیل سولفید.....
۳۳.....	۱-۱۶- کاربرد اپوکسیدها.....
۳۴.....	۱-۱۷- هدف.....
	۲- بررسی اپوکسایش آلکنها و اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله سیستم کاتالیزوری مولیبدن تثبیت شده بر روی نانولوله کربنی.....
۳۶.....	

- ۳۶-۱-۲- مواد و معرف‌های مورد استفاده.....
- ۳۷-۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده.....
- ۳۷-۱-۲-۲- دستگاه کروماتوگراف گازی..... ط
- ۳۸-۲-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبش.....
- ۳۸-۳-۲-۲- طیف سنج مادون قرمز.....
- ۳۸-۴-۲-۲- دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR).....
- ۳۸-۵-۲-۲- آنالیز عنصری.....
- ۳۹-۳-۲- تهیه مواد اولیه.....
- ۳۹-۱-۳-۲- عامل دار کردن نانولوله کربنی بوسیله تیونیل کلراید.....
- ۳۹-۲-۳-۲- تثبیت لیگاند اتیلن دی‌آمین (EN) بر روی نانولوله کربنی (CNT).....
- ۳۹-۳-۳-۲- تهیه کاتالیزگر هتروژن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN.....
- ۴۰-۴-۳-۲- طرز تهیه اوره- هیدروژن پراکسید.....
- ۴-۲- اپوکسایش آلکنها با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) در حضور کاتالیزگر ناهمگن CNT-EN- [MoO<sub>2</sub>(acac)].....
- ۴۰-۱-۴-۲- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN.....
- ۴۱-۲-۴-۲- بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN.....
- ۴۲-۳-۴-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN.....
- ۴۳-۴-۴-۲- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN.....
- ۴۳-۵-۴-۲- بررسی اثر دما با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN.....
- ۴۴-۶-۴-۲- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN.....
- ۴۴-۷-۴-۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN.....
- ۴۵-۸-۴-۲- بررسی اپوکسایش ترانس- استیلین با کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN.....
- ۴۵-۹-۴-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در اپوکسایش سیکلواکتن.....
- ۴۶-۵-۲- بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید.....
- ۴۶-۲-۵-۱- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN.....
- ۴۶-۲-۵-۲- بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN.....
- ۴۷-۳-۵-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN.....

- ۴۷-۵-۲- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۴۷
- ۴۷-۵-۲- بررسی اثر دما با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۴۷
- ۴۸-۵-۲- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۴۸
- ۴۸-۵-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در اکسایش متیل فنیل سولفید..... ۴۸
- ۵۰-۱- بررسی نتایج..... ۵۰
- ۵۱-۲-۳- تهیه و بررسی فعالیت کاتالیزگر ناهمگن [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۵۱
- ۵۱-۱-۲-۳- اسیدکلراید کردن نانولوله کربنی چنددیواره..... ۵۱
- ۵۲-۲-۲-۳- آمین دار کردن نانولوله کربنی چنددیواره..... ۵۲
- ۵۴-۳-۲-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۵۴
- ۵۸-۳- بررسی کارایی کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در اپوکسایش سیکلواکتن..... ۵۸
- ۵۹-۱-۳-۳- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۵۹
- ۶۱-۲-۳-۳- بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۶۱
- ۶۲-۳-۳-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۶۲
- ۶۴-۴-۳-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۶۴
- ۶۵-۵-۳-۳- بررسی اثر دما با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۶۵
- ۶۶-۶-۳-۳- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۶۶
- ۶۷-۷-۳-۳- جمع بندی شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۶۷
- ۶۷-۸-۳-۳- اپوکسایش آلکن‌های مختلف با کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۶۷
- ۷۱-۹-۳-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در اپوکسایش سیکلواکتن..... ۷۱
- ۷۲-۱۰-۳-۳- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۷۲
- ۷۳-۴-۳- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در اکسایش متیل فنیل سولفید..... ۷۳
- ۷۶-۱-۴-۳- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۷۶
- ۷۸-۲-۴-۳- اثر اکسنده با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۷۸
- ۷۹-۳-۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۷۹
- ۸۰-۴-۴-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۸۰
- ۸۲-۵-۴-۳- بررسی اثر دما با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۸۲
- ۸۲-۶-۴-۳- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۸۲

۸۳	.....CNT-EN-[Mo(O) <sub>2</sub> (acac)] ناهمگن با کاتالیزگر ناهمگن
۸۴	.....CNT-EN-[Mo(O) <sub>2</sub> (acac)] در اکسایش متیل فنیل سولفید
۸۶	.....اکسید به متیل فنیل سولفید
۸۷	.....نتیجه گیری
۸۹	.....آینده نگری
۹۰	.....فهرست منابع

## فهرست اشکال

صفحه	ل	عنوان
۳.....		شکل ۱-۱: تأثیر کاتالیزگر بر مسیر انرژی یک واکنش.....
۷.....		شکل ۲-۱: پیوند زدن کمپلکس وانادیوم به تکیه‌گاه MCM-41 با اتم‌های دهنده نیتروژن.....
۸.....		شکل ۳-۱: نمونه‌ای از پیوند زدن کمپلکس باز شیف پلی استایرن با اتم‌های دهنده اکسیژن و نیتروژن.....
۱۱.....		شکل ۴-۱: نانولوله چند دیواره و نانولوله تک دیواره.....
۱۷.....		شکل ۵-۱: نمایش اوربیتال های درگیر در حالت گذار انتقال اکسیژن به آلکن.....
۱۹.....		شکل ۶-۱: تشکیل حد واسط فعال پراکسومتال و اکسومتال.....
۲۰.....		شکل ۷-۱: مکانیسم های انتقال اکسیژن در حضور کاتالیزگرهای مولیبدن.....
۲۱.....		شکل ۸-۱: کمپلکس پراکسومولیبدن حاوی زنجیر جانبی آلکن.....
۲۲.....		شکل ۹-۱: کاتالیزگرهای مولیبدن بر پایه لیگاندهای سه دندانه آنیونی بی‌اثر.....
		شکل ۱۰-۱: چرخه کاتالیزوری جا به جا شدن اکسیژن به آلکن ها با اکسنده ترشید بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن.....
۲۳.....		
۲۵.....		شکل ۱۱-۱: قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (VI) بر روی ZSPP از طریق گروه های پلی اتیلن گلیکول.....
۲۶.....		شکل ۱۲-۱: قرار دادن جزء حاوی مولیبدن Mo(VI) بر روی MCM-۴۱.....
۲۷.....		شکل ۱۳-۱: قرار دادن جزء مولیبدن (۰) بر روی نانولوله های چند دیواره (MWCNT).....
۲۸.....		شکل ۱۴-۱: قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (VI) بر روی خاک مونت موریلونیت K10.....
۲۹.....		شکل ۱۵-۱: قرار دادن جزء مولیبدن (۰) بر روی پلی استایرن.....
۳۰.....		شکل ۱۶-۱: واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید با اکسنده هیدروژن پراکسید.....
۳۲.....		شکل ۱۷-۱: مکانیسم پیشنهادی انتقال اکسیژن از هیدروژن پراکسید به متیل فنیل سولفید.....
۵۱.....		شکل ۳-۱: طیف FT-IR نانولوله‌های کربنی چنددیواره دارای گروه های کربوکسیلیک اسید.....
۵۲.....		شکل ۲-۳: تبدیل گروه کربوکسیل به اسید کلرید.....
۵۲.....		شکل ۳-۳: طیف FT-IR نانولوله‌های کربنی چند دیواره اسید کلرید شده.....
۵۳.....		شکل ۴-۳: آمین دار کردن نانولوله کربنی چنددیواره.....
۵۳.....		شکل ۵-۳: طیف FT-IR نانولوله آمین دار شده.....

- شکل ۳-۶: واکنش تهیه کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۵۴
- شکل ۳-۷: طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۵۵
- شکل ۳-۸: تصویر SEM نانولوله کربنی چند دیواره..... م ..... ۵۶
- شکل ۳-۹: تصویر SEM کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۵۶
- شکل ۳-۱۰: نمودار آنالیز حرارتی نانولوله کربنی چند دیواره..... ۵۷
- شکل ۳-۱۱: نمودار آنالیز حرارتی کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۵۸
- شکل ۳-۱۲: طرح کلی اپوکسایش سیکلواکتن به وسیله TBHP در حضور کاتالیزگر ناهمگن CNT-EN-  
Mo(O)<sub>2</sub>(acac)..... ۵۹
- شکل ۳-۱۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۴ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول  
اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN-  
[MoO<sub>2</sub>(acac)]..... ۶۰
- شکل ۳-۱۴: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۴ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با  
۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN-  
[MoO<sub>2</sub>(acac)]..... ۶۲
- شکل ۳-۱۵: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلیمول سیکلواکتن در ۴ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن  
با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر CNT-EN-  
[MoO<sub>2</sub>(acac)]..... ۶۳
- شکل ۳-۱۶: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۴ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن  
با اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN-  
[MoO<sub>2</sub>(acac)]..... ۶۴
- شکل ۳-۱۷: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۴ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۰/۸۴  
میلیمول اکسنده TBHP به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۶۵
- شکل ۳-۱۸: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۰/۸۴  
میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۶۶
- شکل ۳-۱۹: طیف<sup>1</sup>H NMR فرآورده اپوکسایش ترانس-استیلین با کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۶۸
- شکل ۳-۲۰: طیف<sup>1</sup>HNMR ترانس-استیلین..... ۶۹
- شکل ۳-۲۱: بررسی بازبایی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن  
با ۰/۸۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-  
EN-[MoO<sub>2</sub>(acac)]..... ۷۲

- شکل ۳-۲۲: طرح مکانیسم اپوکسایش آلکن به وسیله TBHP در مجاورت کاتالیزگر ناهمگن CNT-EN-  
 ۷۳.....Mo(O)<sub>2</sub>(acac)
- شکل ۳-۲۳: طرح کلی اکسایش متیل فنیل سولفید بوسیله H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در حضور کاتالیزگر ناهمگن.....  
 ۷۳.....CNT-EN-[Mo (O)<sub>2</sub>(acac)]
- شکل ۳-۲۴: طیف IR فرآورده اکسایش متیل فنیل سولفوکسید با کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)] CNT-EN.....  
 ۷۴..... CNT-EN-[MoO<sub>2</sub>(acac)]
- شکل ۳-۲۵: طیف <sup>1</sup>H NMR فرآورده اکسایش متیل فنیل سولفوکسید با کاتالیزگر ناهمگن CNT-EN-  
 ۷۵.....[MoO<sub>2</sub>(acac)]
- شکل ۳-۲۶: طیف <sup>1</sup>H NMR متیل فنیل سولفون.....  
 ۷۶.....
- شکل ۳-۲۷: بررسی اثر نوع حلال در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۵ میلی مول  
 اکسنده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)] CNT-EN.....  
 ۷۷.....
- شکل ۳-۲۸: بررسی اثر نوع اکسنده در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۳ میلی لیتر حلال اتانول با ۱/۵  
 میلی مول اکسنده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)] CNT-EN.....  
 ۷۹.....CNT-EN-[Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]
- شکل ۳-۲۹: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۳ میلی لیتر حلال اتانول با ۱/۵  
 میلی مول اکسنده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)] CNT-EN.....  
 ۸۰.....CNT-EN-[Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]
- شکل ۳-۳۰: بررسی اثر مقدار اکسنده در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی لیتر حلال اتانول با ۱  
 میلی مول اکسنده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN-  
 ۸۱.....[Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]
- شکل ۳-۳۱: بررسی اثر زمان در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی لیتر حلال اتانول با ۱ میلی مول  
 اکسنده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در دمای محیط در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)] CNT-EN.....  
 ۸۳.....CNT-EN-[Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]
- شکل ۳-۳۲: بررسی بازیابی کاتالیزگر در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی لیتر حلال اتانول با ۱  
 میلی مول اکسنده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در دمای محیط به مدت ۱۱۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN-  
 ۸۵.....[Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]
- شکل ۳-۳۳: مکانیسم پیشنهادی انتقال اکسیژن از هیدروژن پراکسید به متیل فنیل سولفید.....  
 ۸۶.....

## فهرست جداول

عنوان	س	صفحه
جدول ۱-۲: خصوصیات نانولوله کربنی عامل دار شده مورد استفاده در این تحقیق.....		۳۷
جدول ۲-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی.....		۳۸
جدول ۱-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN- [MoO <sub>2</sub> (acac)]		۵۹
جدول ۲-۳: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۴ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN- [MoO <sub>2</sub> (acac)]		۶۰
جدول ۳-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۴ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر CNT-EN- [MoO <sub>2</sub> (acac)]		۶۲
جدول ۴-۳: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۴ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN- [MoO <sub>2</sub> (acac)]		۶۳
جدول ۵-۳: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با ۰/۸۴ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO <sub>2</sub> (acac)]-CNT-EN		۶۴
جدول ۶-۳: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۰/۸۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO <sub>2</sub> (acac)]-CNT-EN		۶۵
جدول ۷-۳: شرایط بهینه در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر [MoO <sub>2</sub> (acac)]-CNT-EN		۶۶
جدول ۸-۳: بازده حاصل از اپوکسایش ۰/۷ میلی مول آلکن های گوناگون در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۰/۸۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO <sub>2</sub> (acac)]-CNT-EN		۶۹
جدول ۹-۳: بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۰/۸۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN- [MoO <sub>2</sub> (acac)]		۷۰



- جدول ۳-۱۰: بررسی اثر نوع حلال در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۵ میلی مول اکسنده  $H_2O_2$  در دمای جوش حلال به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۷۶
- جدول ۳-۱۱: بررسی اثر نوع اکسنده در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۳ میلی لیتر حلال اتانول با ۱/۵ میلی مول اکسنده  $H_2O_2$  در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۷۷
- جدول ۳-۱۲: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۳ میلی لیتر حلال اتانول با ۱/۵ میلی مول اکسنده  $H_2O_2$  در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۷۸
- جدول ۳-۱۳: بررسی اثر مقدار اکسنده در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۳ میلی لیتر حلال اتانول با ۱ میلی مول اکسنده  $H_2O_2$  در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN- [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]..... ۸۰
- جدول ۳-۱۴: بررسی اثر زمان در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی لیتر حلال اتانول با ۱ میلی مول اکسنده  $H_2O_2$  در دمای محیط در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN..... ۸۱
- جدول ۳-۱۵: شرایط بهینه در اپوکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در حضور کاتالیزگر CNT-EN- [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]..... ۸۳
- جدول ۳-۱۶: بررسی بازیابی کاتالیزگر در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی لیتر حلال اتانول با ۱ میلی مول اکسنده  $H_2O_2$  در دمای محیط به مدت ۱۱۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN- [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]..... ۸۴
- جدول ۳-۱۷: مقایسه سیستم کاتالیزوری [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT با سیستمهای کاتالیزوری مشابه..... ۸۶

# فصل اول

## مقدمه

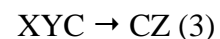
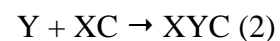
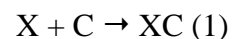
## ۱- مقدمه ای بر کاتالیزورها

۹۰ درصد مواد شیمیایی در مرحله ای از تولید خود یا تولید مواد اولیه خود به استفاده از کاتالیزگر نیاز دارند. بی شک بدون کاتالیزورها بشر در تهیه مواد مختلف مورد نیاز خود چون کود، دارو، الیاف و... با کمبود شدید روبرو می شد [۱].

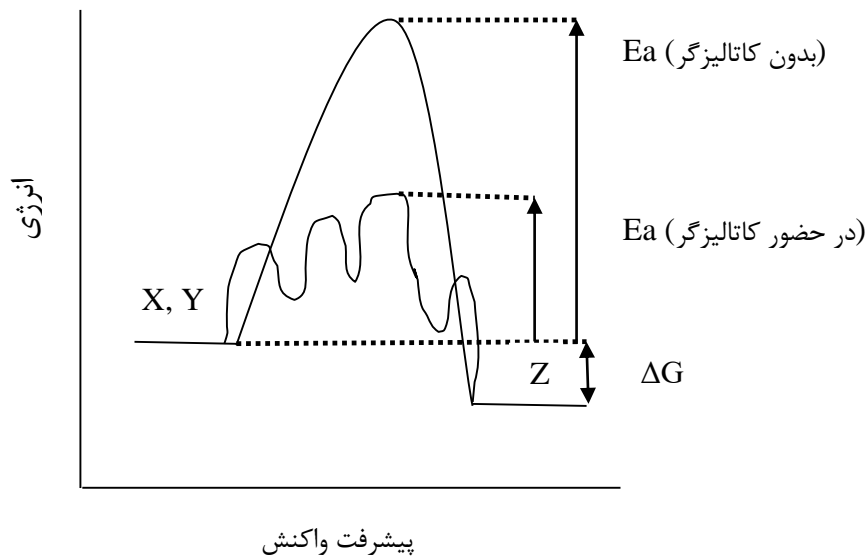
### ۱-۱- معرفی کاتالیزگر

کاتالیزگر ماده ای است که می تواند سرعت یک واکنش شیمیایی را که از نظر ترمودینامیکی امکان پذیر است، افزایش دهد بدون آن که در واکنش مصرف شود. کاتالیزگر می تواند علاوه بر اثر افزایش سرعت، جهت دهنده نیز باشد که در گزینش پذیری یک کاتالیزگر نمود پیدا می کند و باعث می شود که فرآورده دلخواه را با بازده بالاتری به دست آوریم [۲]. اثر کاتالیزوری یک کاتالیزگر ناشی از کاهش انرژی فعال سازی است که خود نشانه تغییر مسیر واکنش و تفاوت در مکانیسم واکنش است. واکنش کاتالیز شده دارای مسیر یا مکانیسم ویژه ای است که با واکنش کاتالیز نشده تفاوت دارد.

برای مثال واکنش کاتالیز نشده  $X + Y \rightarrow Z$  را در نظر می گیریم. در حضور کاتالیزگر C ممکن است واکنش فوق از طریق مسیر مکانیسمی زیر انجام شود.



بدین ترتیب مشاهده می شود که کاتالیزگر C واکنش را از مسیر دیگری پیش برده است. سرعت واکنش با توجه به انرژی فعال سازی مسیر جدید، افزایش می یابد. منحنی انرژی در حضور و غیاب کاتالیزگر در شکل ۱-۱ مشاهده می گردد.



شکل ۱-۱: تأثیر کاتالیزگر بر مسیر انرژی یک واکنش

بایستی توجه داشت که کاتالیزگر روی وضعیت ترمودینامیکی واکنش اثر ندارد به عبارت دیگر سطح انرژی واکنش گرما و فرآورده ها و اختلاف آنها همواره ثابت است.

## ۱-۲- انواع کاتالیزگر

کاتالیزگرها را با توجه به فازی که واکنش در آن انجام می شود به دو دسته همگن<sup>۱</sup> و ناهمگن<sup>۲</sup> تقسیم می نمایند. هرگاه کاتالیزگر و واکنش گر در یک فاز باشند، کاتالیزگر همگن است و زمانی که کاتالیزگر و واکنش گر در یک فاز نباشند، سیستم کاتالیزوری، ناهمگن خواهد بود. آنزیم ها نه کاتالیزگر همگن می باشند و نه ناهمگن، این مولکول های آلی (عموماً پروتئین) با تشکیل سیستم کلوئیدی عمل کاتالیز را انجام می دهند.

### ۱-۲-۱- کاتالیزورهای همگن

کاتالیزگرهای همگن با مواد اولیه در یک فاز هستند. در فرآیند کاتالیزوری همگن بر مبنای اثر متقابل واکنش گر و کاتالیزگر، واکنش ها را به دو گروه اکسایش - کاهش و اسید - باز دسته بندی می کنند.

کاتالیزگرهای اکسایش - کاهش موادی هستند که هادی جریان الکتروسیته می باشند، مانند فلزات و نیز نیمه هادی هایی از جمله اکسیدها و سولفید های فلزات و کمپلکس های آلی- فلزی.

برای کاتالیزگر های اسید - باز می توان اسید های جامد که فقط هادی یونی می باشند را مثال زد، نمک های اسیدی (فسفات ها و سولفات ها) و ترکیبات جامد معدنی که توانایی جا به جایی آنیون ها را دارند نیز در این گروه قرار می گیرند.

نمونه ای از فعالیت کاتالیزگر همگن، واکنش فاز گازی تولید  $SO_3$  از مخلوط  $O_2$  و  $SO_2$  در مجاورت کاتالیزگر NO است. این واکنش یکی از مراحل تولید اسید سولفوریک است که در دمای ۲۷ درجه سانتی گراد انجام می گیرد. مخلوط  $O_2$  و  $SO_2$  در درجه حرارت اتاق پایدار است و واکنش، بسیار کند

---

<sup>۱</sup>. Homogeneous

<sup>۳</sup>. Heterogeneous

است. این واکنش اهمیت اقتصادی بسیاری دارد، از این رو، تلاش های گسترده ای برای یافتن کاتالیزگر مناسب روی این واکنش صورت گرفته است [۳].

واکنش های هیدراسیون<sup>۳</sup>، دهیدراسیون<sup>۴</sup>، ایزومراسیون<sup>۵</sup>، الکیلاسیون<sup>۶</sup> توسط این کاتالیزگرها تسهیل می شوند.

کاتالیزگرهای همگن به دلیل در دسترس بودن مولکول های کاتالیزگر و نداشتن انتقال جرم و حرارت، فعالیت و انتخابگری بالایی دارند ولی دارای معایبی هستند که عبارتند از: مشکلات مربوط به جداسازی و بازیافت کاتالیزگرهای شامل فلزات با ارزش و گران قیمت مثل رودیوم که ۳۰۰ بار از طلا گران تر است [۴].

### ۱-۲-۲- کاتالیزگر ناهمگن

کاتالیزگرهای ناهمگن با مواد اولیه در یک فاز نیستند. در فرآیندهای شیمیایی که در حضور کاتالیزگرهای ناهمگن انجام می شوند، مولکول های واکنش دهنده بر سطح کاتالیزگر جذب شده و واکنش در همان سطح انجام می گیرد، معمولاً این نوع جذب سطحی از نوع شیمیایی بوده و مولکول های جذب شده توسط پیوندهایی که از لحاظ قدرت مشابه با پیوندهای موجود در ترکیبات شیمیایی هستند، به سطح می پیوندند. پس از تشکیل این پیوندها مولکول های جذب شده به طریق شیمیایی، دستخوش تغییراتی از لحاظ آرایش الکترونی شده و برخی از پیوندها کشیده و ضعیف شده و یا در مواردی ممکن است شکسته شوند که در این صورت نقش حد واسط را در واکنش بازی خواهند کرد. تبدیل گاز سمی منواکسید کربن به  $CO_2$  بر روی سطح طلا مثالی از این واکنش ها می باشد [۵].

---

<sup>3</sup>.Hydration

<sup>4</sup>.Dehydration

<sup>5</sup>.Isomeration

<sup>6</sup>.Alkylation

کاتالیزگرهای ناهمگن از مهم ترین زمینه های صنایع شیمیایی و صنایع مربوط به انرژی می باشد. بطوری که فریتزها بروکارل بوش<sup>۷</sup> در سال ۱۹۱۸، لانگمور<sup>۸</sup> در سال ۱۹۳۲، جرهااردتل<sup>۹</sup> در سال ۲۰۰۷ و ریچارد هک<sup>۱۰</sup> و همکارانش در سال ۲۰۱۰، به دلیل فعالیت هایشان بر روی این نوع کاتالیزگرها موفق به دریافت جایزه نوبل شده اند.

### ۱-۳- شیوه‌های نشاندن کمپلکس‌های فلزی بر روی بسترهای معدنی

شیوه‌های گوناگونی برای نشاندن کمپلکس‌های فلزی بر روی نگه‌دارنده‌ها به کار گرفته می‌شود که از آن میان دو دسته زیر را بررسی می‌کنیم:

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

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

ب) کپسوله کردن<sup>۱۱</sup> یا قفس کردن<sup>۱۲</sup> کاتالیزگر در حفره‌های خالی نگه‌دارنده معدنی یا آلی

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

الف) شیوه‌ای که کمپلکس فلزی به شکل یک کاتالیزگر همگن پیش‌ساز رفتار می‌کند.

---

<sup>7</sup>. Fritz Haber and Carl Bosch

<sup>8</sup>. Irving Langmuir

<sup>9</sup>. Gerhard Ertl

<sup>10</sup>. Richard Hech

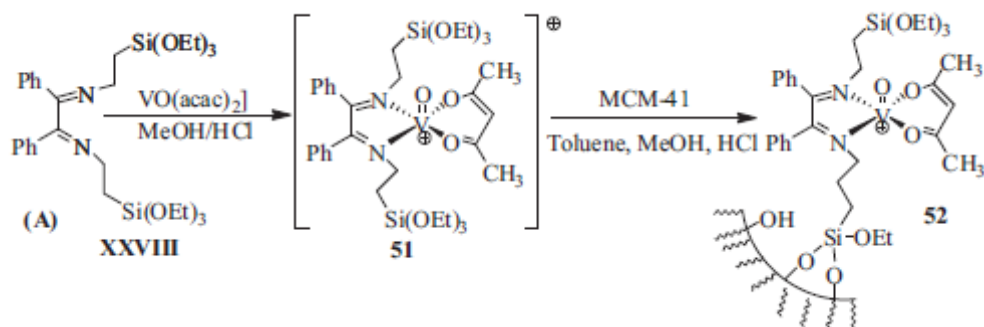
<sup>11</sup> Encapsulation

<sup>24</sup> Encaging

<sup>25</sup> Heterogeneous molecular catalyst

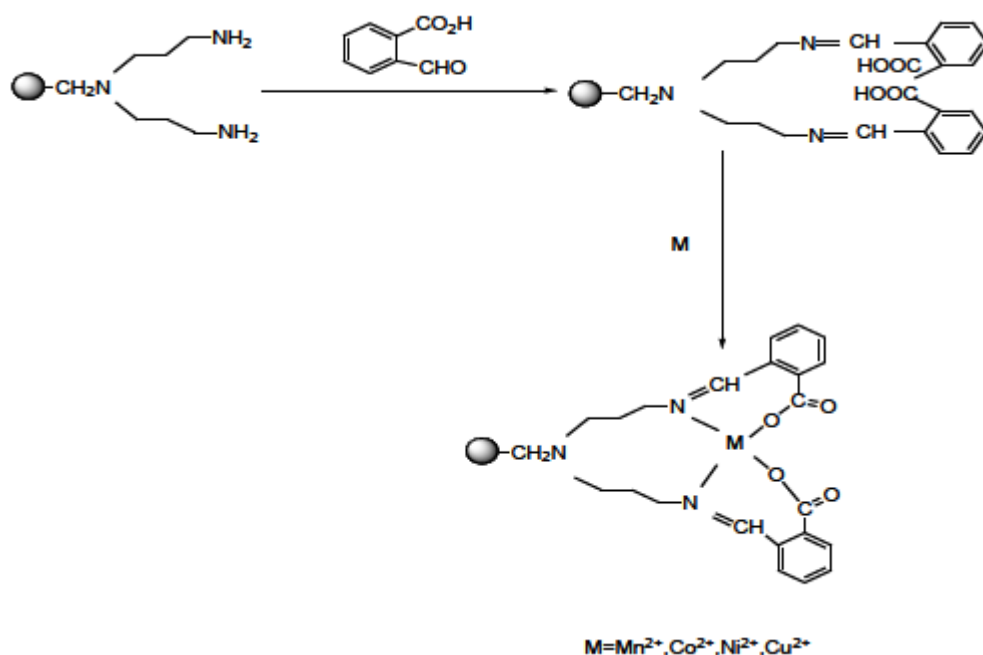
ب) شیوه‌ای که کمپلکس پیش‌ساز آلی-فلزی به تکیه‌گاه پیوند می‌شود و در فرآیند پس از آن، این کمپلکس پیوند شده بر روی تکیه‌گاه به شیوه‌ی شیمیایی به کاتالیزگر مولکولی تبدیل می‌شود. این گروه از کاتالیزگرها را کاتالیزگرهای مولکولی ناهمگن<sup>۱۳</sup> می‌نامند.

پیوند زدن کاتالیزگرهای همگن بر روی اکسیدهای فلزی یا پلیمرهای دارای لیگاند کوئوردینه شونده یکی از روش‌های نخستین بوده که در آن پلیمرهای آلی و یا اکسیدهای معدنی نخست دارای گروهی کارآمد گردیده سپس کاتالیزگر فلزی با پیوند این گروه به تکیه‌گاه با نیروهای الکترواستاتیکی یا کووالانسی به آن پیوند می‌شوند. بیشتر گروه‌های کارآمد که بر روی تکیه‌گاه پیوند می‌شوند پیوند دهنده‌هایی هستند که دارای یک یا چند اتم دهنده‌ی فسفر، نیتروژن، اکسیژن یا گوگرد بوده و یا پیوند دهنده‌هایی هستند که دارای چند نوع اتم دهنده می‌باشند [۶-۸]. نمونه‌هایی از این شیوه در شکل‌های ۱-۲ و ۳-۱ آورده شده است.



شکل ۱-۲: پیوند زدن کمپلکس وانادیوم به تکیه‌گاه MCM-41 با اتم‌های دهنده نیتروژن [۷].





شکل ۱-۳: نمونه‌ای از پیوند زدن کمپلکس باز شیف پلی استایرن با اتم‌های دهنده اکسیژن و نیتروژن [۸].

#### ۴-۱- مزایای کاتالیزگر ناهمگن

سهولت جداسازی کاتالیزگر از واکنش‌گرها و محصولات واکنش، کاهش فراریت و سمیت به ویژه برای عوامل و فلزات سمی، سادگی روش‌های بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزگرها به ویژه برای کاتالیزگرهای گران قیمت، کاهش مسیرهای غیرفعال شدن از طریق جداسازی محل‌های فعال و سهولت نگهداری کاتالیزگرها از جمله مزایای کاتالیزگرهای ناهمگن است [۹].

قابلیت بازیابی و امکان استفاده مجدد برای یک کاتالیزگر می‌تواند یکی از خواص بسیار مهم به شمار آید. با توجه به اینکه تهیه اغلب کمپلکس‌های فلزی مشکل و گران است لذا استفاده از تکنیک قرار دادن کمپلکس‌ها بر روی بسترهای مناسب پلیمری یا معدنی بسیار حائز اهمیت است.

از طرف دیگر سمیت برخی از کمپلکس های فعال کاتالیزوری و اثرات محیطی ناشی از آنها باعث شده که تکنیک استفاده از بسترها یا نگه دارنده‌ها در این زمینه توسعه بیشتری یابد. در این تکنیک، کاتالیزگرهای مورد استفاده به راحتی پس از اتمام واکنش با یک صاف کردن ساده از مخلوط واکنش جدا شده و می‌تواند برای دفعات بعدی مورد استفاده قرار گیرد. در بیشتر تحقیقات که در سال‌های اخیر در مورد کاتالیزگرهای ناهمگن جدید یعنی کاتالیزگرهای قرار داده شده بر روی بسترها یا تکیه گاه‌ها انجام می‌شود، محققین به دنبال یافتن کاتالیزگرهایی با فعالیت بالا و نیز قابلیت بازیابی و استفاده مجدد طی مراحل متوالی طولانی می‌باشند؛ لذا ناهمگن نمودن کاتالیزگرهای فعال فلزی زمینه مطالعاتی جذابی است که تحقیقات وسیعی بر روی آن همچنان ادامه دارد [۱۰-۱۴].

استفاده از کاتالیزگرهای تثبیت شده از نظر اقتصادی مهم است، زیرا فلزاتی مثل پلاتین و ایریدیوم و غیره، گران قیمت هستند و استفاده از آنها در مقادیر زیاد در یک واکنشگاه، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست.

## ۱-۵- بستر کاتالیزگر

اصطلاح بستر به موادی گفته می‌شود که قسمت بدنه کاتالیزگر را تشکیل می‌دهند و ترکیبات فعال روی آن قرار می‌گیرد. بستر کاتالیزگر اغلب فعالیت کاتالیزوری ندارد و بر اساس میزان مساحت و منافذ آن، روی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزگر تأثیر می‌گذارد. بستر نسبت به مواد فعال کاتالیزوری ارزان تر بوده و اغلب دارای مساحت زیادی می‌باشد [۱۵].

بستر نه تنها به عنوان نگه‌دارنده ترکیبات فعال کاتالیزوری عمل می‌کند، بلکه نقش پایدارکننده و توزیع کننده ی فعال و جلوگیری از کلوخه شدن فلز فعال را در اثر شوک‌های حرارتی بر عهده دارد، در نتیجه پایداری و قدرت فیزیکی و عمر کاتالیزگر را افزایش می‌دهد [۱۶]. بستر کمک به پخش حرارت نموده و از حرارت بالا در یک نقطه جلوگیری می‌کند [۱۷].

رایج ترین بستر های مورد استفاده در کاتالیزگرهای ناهمگن، اکسید روی، اکسید زیرکونیم، اکسید منیزیم، آلومینا و سیلیکا و ... هستند. اثرات بستر در سنتز مواد شیمیایی بررسی شده و ثابت گردیده است که نوع بستر عامل مهمی در فعالیت ویژه ی کاتالیزگر به شمار می آید.

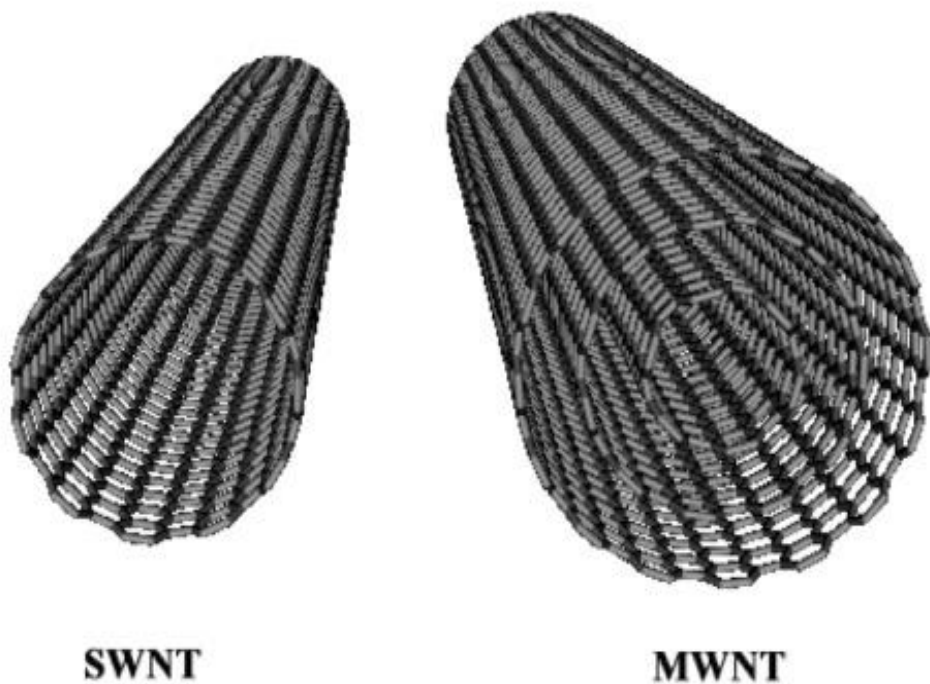
از آن جایی که انجام یک عمل کاتالیزوری ناهمگن بر حسب فعالیت، گزینش پذیری و طول عمر کاتالیزگر ارزیابی می شود [۱۸] نه تنها انتخاب موادی که دارای خواص کاتالیزوری مطلوب هستند، حائز اهمیت است، بلکه ساخت کاتالیزگر با ساختمان و پایداری مناسب نیز، از اهمیت خاصی برخوردار است. یکی از ابزارهای مهم در کنترل ساختار و مقاومت یک کاتالیزگر، انتخاب یک بستر مناسب است [۱۹].

در میان انواع مختلف بستر ها که برای کاتالیزگرهای ناهمگن به کار می روند مواد کربنی علاوه بر دارا بودن تمامی ویژگی های بسترهای فوق، به خاطر خواصی که دارند از اهمیت ویژه ای برخوردارند. مهمترین این خواص مقاومت در محیط های اسیدی و بازی، امکان تخلخل، مساحت سطح بالا و امکان بازیافت فلزات با سوزاندن بستر می باشد. با سنتز ساختار های جدید کربن، مانند فیبر های کربنی یا نانو رشته ها و نانولوله های کربنی و خواص ویژه ای که این مواد دارند این تفکر به وجود آمد که بتوان از آنها در کاربرد های کاتالیزوری بهره جست [۲۰].

## ۱-۶- نانولوله های کربنی

نانولوله های کربنی در سال ۱۹۹۱ توسط ایجیما به طور کاملاً اتفاقی از روش قوس الکتریکی به دست آمد. نانولوله های کربنی، تک ورقه های گرافیتی هستند که به شکل استوانه ای پیچیده شده اند [۲۲، ۲۱].

این مواد خواص ساختاری، مکانیکی و الکتریکی فوق العاده ای دارند که ناشی از خواص ویژه‌ی پیوندهای کربنی، ماهیت شبه تک بعدی ساختاری و تقارن استوانه ای آن ها است. قطر نانولوله‌های کربنی در حد چند نانومتر و طول شان در حد چند میکرومتر است و خواص آن ها به الیاف گرافیتی ایده آل نزدیک است. دو ساختار مهم نانولوله‌ها شامل تک دیواره<sup>۱۴</sup> (SWCNT) و چند دیواره<sup>۱۵</sup> (MWCNT) می باشد که در شکل ۱-۴ آورده شده است. نانولوله‌های تک دیواره از استوانه های گرافیتی، شکل یافته که قطر آن تا ۴ نانومتر است. نانولوله‌های چند دیواره ای، دیواره ای ضخیم تر داشته و طول متوسط آن ها از میکرومتر تا سانتیمتر است.



شکل ۱-۴: نانولوله تک دیواره و نانولوله چند دیواره

این مواد به سه روش قوس الکتریکی، تبخیر لیزری و رسوب گذاری بخار هیدروکربن ها تهیه می شوند. در روش اول اتم های کربن به وسیله عبور جریان بالا از دو قطب آند و کاتد در داخل پلاسمای

<sup>14</sup>.Single Walled Carbon Nanotubes

<sup>15</sup>.Multi Walled Carbon Nanotubes

گاز هلیوم داغ شده و بخار می شوند. در روش تبخیر لیزری، پالس های قوی اشعه لیزر به طرف یک هدف کربنی شامل پنج درصد اتمی کبالت و نیکل پرتاب می شوند و روش سوم شامل حرارت دادن مواد کاتالیزوری تا درجه حرارت های بالا در یک کوره لوله ای شکل و عبور یک گاز هیدروکربنی در سراسر لوله برای یک مدت زمان معین می باشد.

مقاومت نانولوله ها در برابر حملات شیمیایی بالا است و پایداری حرارتی خوبی دارند. انتقال الکترون در نانولوله ها منحصر به فرد است و در راستای محورشان به شدت هادی هستند و دارای ضریب حرارتی بالایی می باشند. طبیعت کاتالیزوری نانولوله ها نیز مورد مطالعه قرار گرفته است و معلوم شده است که این مواد از نظر کاتالیزوری نیز فعال هستند و به عنوان بستر بسیاری از واکنش های کاتالیزوری به کار می روند.

کاربرد متنوع نانولوله ها به خاطر ساختار الکتریکی، قدرت مکانیکی و انعطاف پذیری منحصر به فرد آن ها است. کاربردهای الکتریکی نانولوله ها به تک دیواره ختم می شود ولی در کاربردهای دیگر تفاوت چندانی وجود ندارد. این مواد پتانسیل بالایی در کاربردهای صنعتی دارند و بکارگیری آن ها به عنوان پایه کاتالیزگر به خاطر خواص مکانیکی، حرارتی و الکتریکی و همچنین خواص جذب این مواد می باشد. ترکیب این خواص باعث شده است که نانولوله های کربنی به عنوان یک پایه ی مؤثر در بسیاری از فرآیند های شیمیایی باشد. مقاومت در برابر سایش، پایداری حرارتی و خواص جذب مخصوص عوامل مؤثر در فعالیت و برگشت پذیری این کاتالیزورها می باشد [۲۰، ۲۳-۲۷].

## ۱-۷- استفاده از نانولوله‌های کربنی به عنوان پایه کاتالیزگر

امروزه کاتالیزگرها نقش مهمی در فرآیندهای حیاتی از قبیل بهسوزی سوخت ها، تولید مواد شیمیایی و کاهش آلودگی محیط زیست ایفا می کنند. تصور می شود که ساختن کاتالیزگرها با ساختار نانو می تواند ما را به سمت خواص کاتالیزوری و الکترونی جدید سوق دهد. هر دو نوع نانولوله های کربنی دارای نسبت ظاهری<sup>۱۶</sup> (نسبت طول به قطر) بالایی هستند. این نسبت ظاهری می تواند از ۳۰ تا چند هزار باشد. یکی از کاربردهای نانولوله‌ها استفاده از آن ها در نقش پایه کاتالیزگر در صنایع مختلف است که یک زمینه نوید دهنده در مسائل اقتصادی خواهد بود. نسبت ظاهری بالای نانولوله ها، بطور قابل توجه این مشکل انتقال جرم را کاهش می دهد و اجازه رسیدن کاتالیزگر به حد بالای کارایی خود را می دهد. در مجموع عدم وجود تخلخل میکروسکوپی در نانولوله‌های کربنی، آنها را در مقایسه با پایه های زغال فعال مرسوم خیلی مفیدتر کرده است. مشاهده شده بستر های نانولوله در مقایسه با کربن فعال دارای گزینش پذیری بالایی در کاتالیزگر های ناهمگن می باشند.

تخلخل میکروسکوپی به مقدار زیادی پدیده نفوذ بخصوص در فرآیندهای فاز مایع را افزایش می دهد. باید توجه داشت که شکل لوله ای نانولوله‌های کربنی تأثیر ویژه ای روی واکنش های مایع و گازی به هنگام عبور از این لوله های باریک، خواهد داشت.

در اینجا ما با رفتار سیال به دام افتاده داخل مواد لوله ای با نسبت ظاهری بالا سرو کار داریم. آب و گاز به دام افتاده داخل لوله تحت گرما به علت تأثیر محدود کننده محیط دیواره سریعاً به حالت فوق بحرانی می رسد. نانولوله ها را همچنین می توان برای حمایت محصولات حساس در مقابل مواد مهاجم مورد استفاده قرار داد.

---

<sup>16</sup>. The apparent proportion

از آنجایی که واکنش‌های کاتالیزوری توسط پدیده انتقال جرم و حرارت بین واکنش‌گرها و ذرات کاتالیزگر کنترل می‌شود، اندازه کوچک نانو ساختارهای کربنی در انجام واکنش‌های کاتالیزوری مؤثر است. به همین علت انتظار می‌رود که پایین آوردن اندازه کاتالیزگر در سریعتر کردن انتقال در فرآیندهای کاتالیزوری در مراحل مختلف از قبیل انتقال واکنش‌گرها به سطح کاتالیزگر، مرحله جذب، فعالیت و جداسازی، نفوذ مولکولی واکنش‌ها، مرحله بازجذب و فرار محصولات از بدنه ماکروسکوپ کاتالیزگر به فاز گاز یا مایع، تأثیرگذار می‌باشد. کاهش زمان انتقال جرم تأثیر ویژه‌ای در سرعت کل واکنش و انتخابگری محصولات بخصوص در واکنش‌هایی که محصولات نهایی به محصولات جانبی غیر مطلوب تغییر شکل می‌دهند، دارد [۲۸-۳۱].

#### ۸-۱- مزایای نانولوله‌های کربنی چند دیواره به عنوان پایه کاتالیزگر

نانولوله‌های کربنی چند دیواره مزایای زیادی برای استفاده به عنوان کاتالیزگر دارند که عبارتند از:

الف) بی اثر بودن از لحاظ شیمیایی: معمولاً در واکنش گوگرد زدایی به وسیله کاتالیزگر با پایه آلومینا با مشکل سولفیده شدن روبرو می‌شویم. این مشکل کاتالیزگر با پایه نانولوله کربنی چند دیواره حل می‌شود.

ب) اندازه کوچک پایه و عدم وجود حفره‌های بطری مانند<sup>۱۷</sup>: نانولوله‌های کربنی (زمانی که با کاتالیزگرهای مرسوم که دارای سوراخ‌های بطری مانند هستند مقایسه می‌شوند) سطح تماس بالایی بین واکنش‌گرهای گازی و کاتالیزگر با کمترین پدیده نفوذ ایجاد می‌کنند. از طرف دیگر حفره‌هایی که در کاتالیزگرهای مرسوم وجود دارد، نفوذ رقابتی و نفوذ برگشتی بین واکنش‌گر گازی و محصولات ایجاد می‌کند و باعث کاهش فعالیت کاتالیزگر می‌شوند، همچنین زمان اقامت واکنش‌گرها و محصولات را تغییر می‌دهد و انتخابگری فرآیند را کاهش می‌دهند.

---

<sup>17</sup>.Bottled pores

در حال حاضر از نانولوله‌های چنددیواره‌ای به جای کاتالیزگرهای دانه ای مرسوم از قبیل کربید سیلیسیم یا آلومینا به عنوان پایه کاتالیزگر استفاده می شود [۳۲].

ج) نانولوله‌ها در اکثر حلال‌ها نامحلول است بنابراین بخاطر این ویژگی می تواند به عنوان نگه دارنده در کاتالیزگرهای ناهمگن بکار روند [۳۳].

سطح نانولوله‌های کربنی به طور طبیعی هیدروفوبیک است و تماس در سطح آن توسط آب بسیار کمتر می شود. ماهیت سطح کربنی به وسیله گروه هایی مانند کربوکسیلیک اسید (COOH)، کربونیل (CO-) و هیدروکسی (OH-) به علت رفتار اسیدی آن ها و تغییر در میل ترکیبی ، تغییر می کند. تحقیقات نشان داده که اسیدهای قوی مانند  $\text{HNO}_3$  مقدار کمی خواص گروه های آبدوست از خود نشان می دهند. بنابراین میل ترکیبی سطح نانولوله‌ها با آب فقط زمانی که در مقابل اسیدهای با قدرت متوسط قرار بگیرند، به واسطه تشکیل گروه های آبدوست C-OH،  $\text{CO}_2\text{H}$  و  $\text{C}=\text{O}$  افزایش می یابد [۳۴].

## ۱-۹- مروری بر سیستم های کاتالیزوری ناهمگن بر پایه نانولوله کربنی

از سیستم های کاتالیزوری ناهمگن بر پایه نانولوله کربنی که به طور موفقیت آمیزی برای سنتز مواد شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است می توان به موارد زیر اشاره کرد:

- ۱- نانو ذرات پلاتین تثبیت شده بر روی نانولوله کربنی جهت اکسایش متانول [۳۵].
- ۲- کاتالیزگر Pd - ZnO تثبیت شده بر روی نانولوله کربنی چند جداره جهت هیدروژناسیون کربن دی اکسید به متانول [۳۶].
- ۳- نانو ذرات پالادیوم تثبیت شده بر روی نانولوله کربنی جهت هیدروژناسیون فنیل استیلن [۳۷].
- ۴- کمپلکس سالن وانادیوم تثبیت شده بر روی نانولوله کربنی جهت اپوکسایش آلکن ها [۳۸، ۳۹].



۵- کمپلکس منگنز (III) پورفیرین تثبیت شده بر روی نانولوله کربنی جهت اپوکسایش آلکن ها با اکسنده پریدات سدیم [۴۰].

## ۱-۱۰- اپوکسایش آلکن ها

اپوکسیدها حدواسط‌های بسیار مهم و پر کاربردی برای تولید دامنه وسیعی از محصولات شیمیایی پر اهمیت از نظر تجاری مانند مواد دارویی، پلیمرها، دیول‌ها و آمینوآلکل‌ها هستند [۴۱، ۴۲]. اپوکسیدها از اکسایش آلکن‌ها بوسیله منابع اکسیژن در حضور کاتالیزگرهای مختلف تولید می‌شوند. اپوکسیدها با انجام واکنش‌های باز شدن حلقه، محصولات آلی تک عاملی و دو عاملی را تولید می‌کنند [۴۳، ۴۴]. بنابراین اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها در فاز مایع حوزه مهمی در سنتز شیمی آلی است [۴۱].

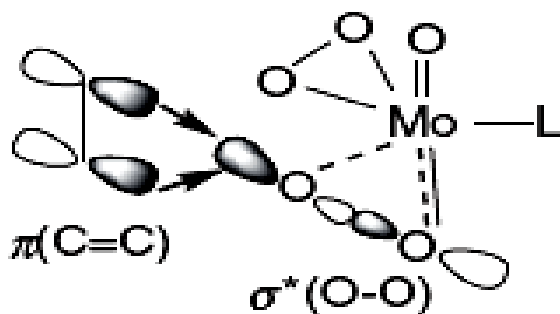
یون‌های فلزات واسطه ابتدای دوره در حالت‌های اکسایش بالای خود همچون پایداری بالایی در برابر تغییر عدد اکسایشی از خود بروز می‌دهند. به طبع آنها در واکنش‌های اپوکسایشی با هیدروژن پراکسید و آلکیل هیدرو پراکسیدها تشکیل گونه  $M-OOH$  و  $M-OOR$  می‌دهند که حدواسط‌های اصلی در فرایند اپوکسایش به شمار می‌آیند. در این واکنش‌ها فلز واسطه به عنوان اسید لوئیس واکنش را کاتالیز می‌کند [۴۵].

فلز مرکزی به عنوان اسید لوئیس از طریق جا به جایی دانسیته الکترونی از پیوند  $O-O$ ، شرایط تفکیک آن را مساعد کرده که بدنبال آن نزدیک ترین اتم اکسیژن را برای اضافه شدن به پیوند دوگانه الفین فعال می‌کند. در بیانی دیگر این واکنش اپوکسایش به صورت یک نوع واکنش اکسایش الکتروفیلی در نظر گرفته می‌شود که در آن دانسیته الکترونی از اتم اکسیژن پروکسیمال<sup>۱۸</sup> دور شده است دیگر اتم اکسیژن واقع در فاصله دورتر (اکسیژن دیستال<sup>۱۹</sup>) گروه ترک شونده خوبی به فرم  $OH$

<sup>18</sup>. Proximal Oxygen

<sup>19</sup>. Distal Oxygen

و یا OR تشکیل می دهد. در این میان عدد اکسایش اتم فلزی تغییر پیدا نمی کند. فلزهای بسیار کارآمد اسیدهای لوئیس خیلی قوی و اکسندهای نسبتاً ضعیفی در حالت‌های اکسایشی خود به شمار می آیند. شکل ۱-۵ برهم کنش اوربیتال‌های مسئول در حالت گذار را نشان می دهد که در آن انتقال الکترون از اوربیتال  $\Pi$  الفین به اوربیتال  $\sigma^*$  پیوند O-O باعث شکسته شدن آن و انتقال اتم اکسیژن به آلکن می شود.



شکل ۱-۵: نمایش اوربیتال‌های درگیر در حالت گذار انتقال اکسیژن به آلکن

## ۱۱-۱- اپوکسایش کاتالیز شده با فلزات و آلکیل هیدروپراکسیدها: سینتیک و

### مکانیسم

اپوکسایش کاتالیزوری در حضور فلزات با اکسندهای آلکیل هیدروپراکسید دارای خصوصیات زیر می‌باشد [۴۶، ۴۷]:

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

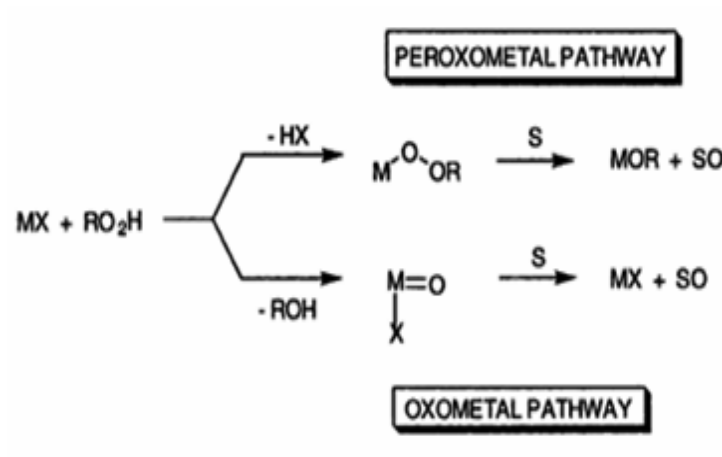
<sup>20</sup>.Sigma

۱. در کاتالیزگرهای فعال، فلزات در بالاترین حالت اکسایش خود قرار دارند نظیر  $V(V)$ ,  $W(VI)$ ,  $Mo(VI)$ ,  $Ti(IV)$ . اما استثناهایی نظیر پیش ساز  $Mo(CO)_6$  نیز وجود دارد که به بالاترین حالت اکسایش اکسید می‌شود.
۲. حلال‌هایی با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه الکل‌ها و آب شدیداً از پیشرفت واکنش از طریق رقابت برای کوردینه شدن به فلز مرکزی کاتالیزگر جلوگیری می‌کنند. در نتیجه خود بازدارندگی توسط الکل تولید شده نیز مشاهده می‌شود و ترتیب  $V > Ti > Mo > W$  برای آن مشاهده شده است. حلال‌های هیدروکربنی بسیار مناسب هستند هر چند که هیدروکربن‌های کلر دار سرعت‌های بالایی را نشان می‌دهند.
۳. سرعت واکنش‌ها در اثر استخلاف پیوند دوگانه با گروه‌های آلکیل الکترون‌دهنده افزایش می‌یابد که با یک عامل اپوکسید کننده الکتروفیلی سازگاری دارند. ساختار آلکیل پراکسید تنها اثر اندکی بر روی سرعت و انتخابگری دارد.
۴. اپوکسایش فضا ویژه است. برای مثال آلکن‌های ترانس تنها اپوکسید ترانس را می‌دهند.
۵. محصول جانبی ترشیو بوتانول، از واکنش رقابتی کاتالیز شده توسط فلز، حاصل می‌شود.

## ۱-۱۲- مکانیسم انتقال اکسیژن

واکنش‌های انتقال اکسیژن با هیدروژن پراکسید یا آلکیل هیدروپراکسیدها و در حضور کاتالیزگر-های فلزی امکان پذیر می‌باشند. این واکنش‌ها بر اساس تشکیل حدواسط فعال پراکسومتال یا اکسو-متال انجام می‌شوند (شکل ۱-۶). مسیر پراکسومتال در مورد فلزات واسطه ابتدای هر دوره با آرایش  $d^0$  شامل  $Ti(IV)$ ,  $V(V)$ ,  $W(VI)$  و  $Mo(VI)$  اتفاق می‌افتد. مسیر اکسومتال برای فلزات واسطه دوره اول و انتهای هر دوره شامل  $Os(VIII)$ ,  $Ru(VI)$ ,  $Mn(V)$  و  $Cr(VI)$  پیشنهاد شده است. بعضی از فلزات مانند وانادیم با توجه به نوع سوبسترا از مسیر اکسومتال یا پراکسومتال پیروی می‌کنند. در مسیر پراکسومتال هیچ تغییری در حالت اکسایش فلز رخ نمی‌دهد و فلز به عنوان اسید لوئیس

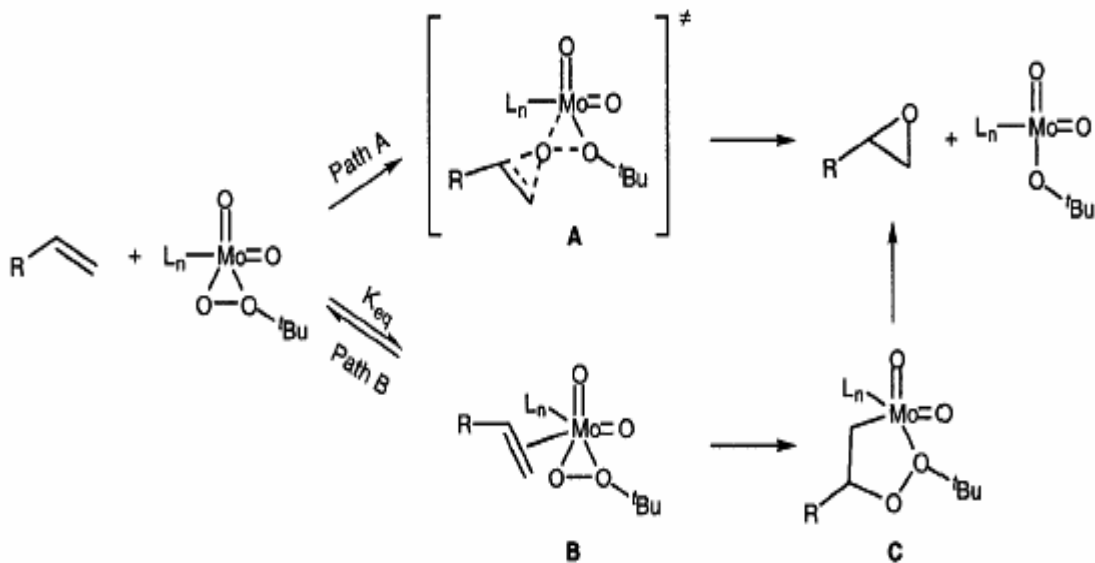
عمل می‌نماید. در صورتی که مسیر اکسومتال، واکنش‌های اکسایش - کاهش به صورت دو الکترونی صورت می‌پذیرد.



شکل ۱-۶: تشکیل حد واسط فعال پراکسومتال و اکسومتال

با وجود اطلاعات زیاد در مورد اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزگرهای مولیبیدن، مکانیسم انتقال اکسیژن آن‌ها هنوز مبهم می‌باشد. دو مکانیسم متفاوت و برجسته در شکل ۱-۷ آمده است. مکانیسم اول توسط شارپلس<sup>۲۱</sup> ارائه شده است و طی آن آلکن مستقیماً به مرکز پراکسو حمله نموده، اپوکسید مربوطه را به وجود می‌آورد (مسیر A شکل ۱-۷) [۴۸].

<sup>21</sup>.Sharpless



شکل ۱-۷: مکانیسم‌های انتقال اکسیژن در حضور کاتالیزگرهای مولیبدن

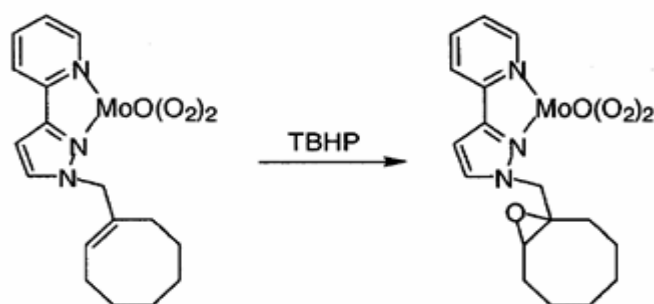
مکانیسم دوم توسط میمون<sup>۲۲</sup> ارائه شده است و مطابق آن آلکن به مرکز مولیبدن (VI) کوئوردینه شده و سپس واکنش جای‌گیری<sup>۲۳</sup> درون پیوند Mo-O برای تشکیل حلقه پراکسی‌متال<sup>۲۴</sup> صورت می‌گیرد (مسیر B شکل ۱-۱۴) [۴۹]. سرانجام شکسته شدن حد واسط حلقه پراکسی‌متال، اپوکسید مربوطه را تولید می‌نماید. واقعیت مهم در این واکنش‌ها انتقال اتم اکسیژن به آلکن می‌باشد. اپوکسایش استوکیومتری با کمپلکس‌های پراکسومولیبدن منجر به ایجاد لیگاند  $\eta^2$ -پراکسو می‌شود. به هر حال مطالعات با استفاده اکسیژن نشان‌دار توسط شارپلس مشخص نموده که آلکیل پراکسید منبع اکسیژن در واکنش‌های مربوطه می‌باشد [۵۰]. دلیل دیگر برای این ادعا با بررسی کمپلکس پراکسومولیبدن حاوی زنجیر جانبی آلکنی به وسیله تیل<sup>۲۵</sup> ارائه شده است (شکل ۱-۸) [۵۱]. این کمپلکس‌ها متحمل اپوکسایش خودبخود نمی‌شوند و انتقال اکسیژن از لیگاند  $\eta^2$ -پراکسو انجام نمی‌شود بلکه از گونه آلکیل پراکسید صورت می‌پذیرد.

<sup>22</sup>.Mimoun

<sup>23</sup>.Insertion

<sup>24</sup>.Peroxymetallacycle

<sup>25</sup>.Till



شکل ۱-۸: کمپلکس پراکسومولیبیدن حاوی زنجیر جانبی آلکن [۵۱].

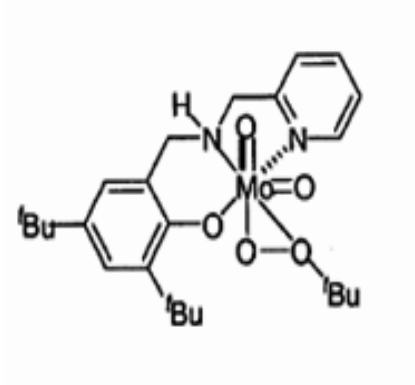
فرنکینگ<sup>۲۶</sup> و همکارانش با استفاده از محاسبات B3LYP مکانیسم شارپلس را مورد تأیید قرار دادند [۵۲]. بهینه نمودن حالت‌های گذرا و حد واسط‌های ارائه شده توسط میمون و شارپلس با استفاده از  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPMe}_3)$  و  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{OPPh}_3)$  به عنوان کاتالیزگرهای مدل، مشخص نمود که کمپلکس‌های مولیبیدن-آلکن به عنوان حد واسط، به اپوکسید منجر نمی‌شوند. این محاسبات همچنین پیش‌بینی می‌کند که در صورت تشکیل حلقه پراکسی‌متال، ترکیب دارای گروه کربونیل به جای اپوکسید تشکیل می‌شود.

اخیراً میچل<sup>۲۷</sup> و همکارانش دسته جدیدی از کاتالیزگرهای مولیبیدن (VI) را بر پایه لیگاندهای سه دندانه آنیونی بی‌اثر<sup>۲۸</sup> گزارش نموده‌اند (شکل ۱-۹). در این کاتالیزگرها امکان اتصال همزمان آلکن و آلکیل پراکسید وجود ندارد و از این رو انتقال مستقیم اتم اکسیژن به آلکن توسط کاتالیزگرهای جدید این گروه نیز مورد تأیید قرار می‌گیرد [۵۳].

<sup>26</sup>.Franking

<sup>27</sup>.Mitchel

<sup>28</sup>.Non-labile



شکل ۱-۹: کاتالیزگرهای مولیبدن بر پایه لیگاندهای سه دندانه آنیونی بی‌اثر [۵۳].

### ۱-۱۳- اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله کاتالیزگرهای حاوی مولیبدن

کمپلکس‌های مولیبدن برای اپوکسایش در حضور آلکیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده بسیار مناسب هستند اگر چه اخیراً کمپلکس‌های اکسو، دی اکسو، پراکسو مولیبدن (VI) که خاصیت اپوکسایش قوی برای ترکیبات الفینی دارند نیز در دمای اتاق گزارش شده است. مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها بطور بحث انگیز است. سویزاک<sup>۲۹</sup> بر مبنای آنالوژی ساختاری کاتالیزگر که در این زمینه پذیرفته شده است که به طور مثال اپوکسایش سیکلوهگزن با TBHP در شکل ۱-۱۰ آمده است.

مراحل اساسی این فرایند عبارتند از:

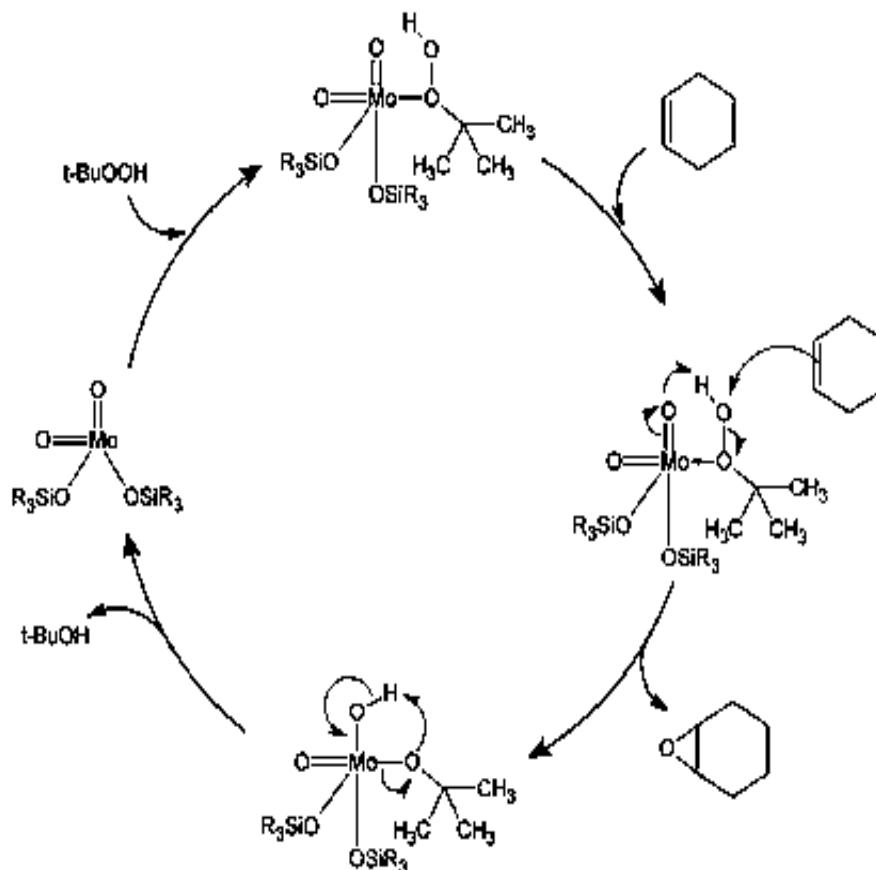
۱. تشکیل کمپلکس حدواسط  $t\text{-BOOH(L)}_2 \text{MoO}_2$  و فعال سازی مولکول TBHP (کتوردیناسیون از طریق اکسیژن پروکسوی پیوند شده به اتم مولیبدن و تشکیل یک پیوند هیدروژنی با یکی از اکسیژن‌های انتهایی).
۲. برهم کنش بین آلکن و مولکول TBHP که در کره کتوردیناسیون کمپلکس مولیبدن رخ می‌دهد.
۳. تشکیل اپوکسید و تبدیل TBHP به  $t\text{-BuOH}$ .

<sup>29</sup>. Suyzak

۴. جانشینی t-BuOH به وسیله TBHP و تولید دوباره کمپلکس حدواسط t-MoO<sub>2</sub>

BuOOH(L)<sub>2</sub> با توجه به جنبه های اقتصادی و محیطی، هیدروژن پراکسید (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) احتمالاً

بهترین اکسنده بعد از اکسیژن است.



شکل ۱-۱۰: چرخه کاتالیزوری جابجا شدن اکسیژن به آلکن ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر

مولیبدن [۴۶].

از دهه ۱۹۷۰ کمپلکس های Mo(VI) با انواع مختلف لیگاند های کایرال از جمله دی ایزوپروپیل تارتارات ها، لاکتامید ها و چندین هیدروکسی اسید آمید دیگر در زمینه اپوکسایش کایرال بکار گرفته شدند. در این میان کمپلکس هایی از مولیبدن از نوع MoO<sub>2</sub>L<sub>2</sub> (۴ و ۲) پیریدیل الکولات) به عنوان کاتالیزورهای مفید برای اپوکسایش مطرح بودند. همچنین کمپلکس های پراکسو و پراکسی



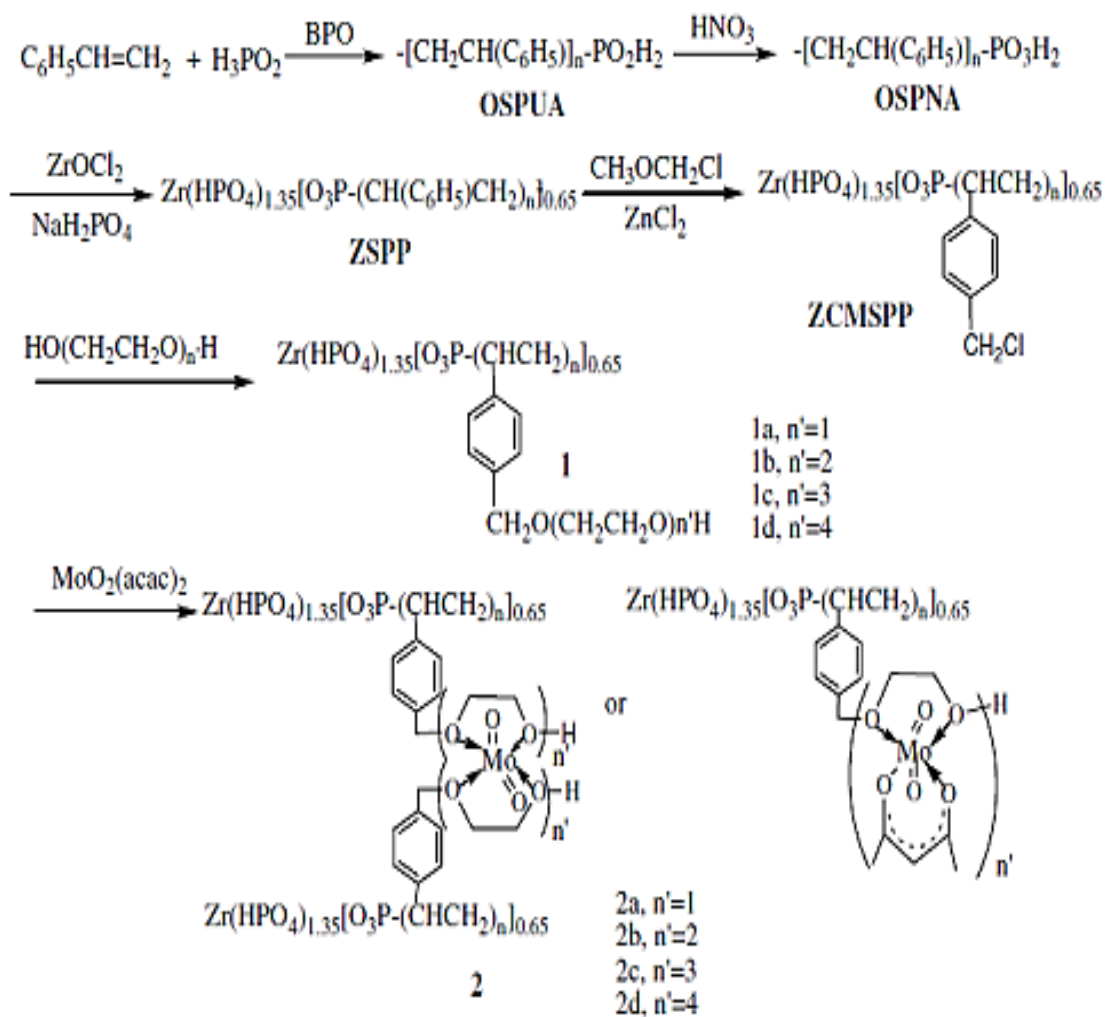
فلزات واسطه امروزه نقش مهمی در اپوکسایش آلکن برای رسیدن به محصولات اپوکسیدی متناظر با آن‌ها را بازی می‌کنند. از این لحاظ کمپلکس‌های Mo(VI) دسته مهمی از اکسنده‌ها برای این نوع واکنش‌ها هستند و مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است، ولی با وجود تلاش‌های متعدد در این مورد پیشرفت کمی در این سال‌ها در زمینه رسیدن به فضاگزینی بالاتر این واکنش‌ها با استفاده از کمپلکس‌های کایرال Mo(VI) در سطح کاتالیزگری با استوکیومتری اولیه بدست آمده است. در سال ۱۹۲۸، شورینگ<sup>۳۰</sup> و همکارانش تهیه یک کمپلکس فعال نوری اکسو دی پراکسو Mo(VI) و کاربرد آن را در اپوکسایش انانتیوگزین ترانس بوتان-۲-ان گزارش کردند. هم‌چنین برخی از کمپلکس‌های Mo(V) نیز می‌تواند به عنوان کاتالیزگر اپوکسایش آلکن‌ها با آلکیل پراکسیدها به عنوان اکسنده استفاده شوند. اما بهره‌آوردن اپوکسیدها اغلب در مقایسه با حالتی که از  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  استفاده شود کمتر است [۴۶].

در سال ۲۰۰۸، یان سوئی<sup>۳۱</sup> و همکارانش یک نوع جدیدی از مواد هیبریدی آلی- معدنی، زیرکونیوم الیگواستیرنیل فسفونات هیدروژن فسفات (ZSPP) را استفاده کردند تا کاتالیزگرهای ناهمگن برای اپوکسایش آلکن به وسیله پیوند زدن پلی اتیلن گلیکول بر روی ZSPP و کوئوردینه شدن با  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  را تهیه کنند (شکل ۱-۱۱). کاتالیزورها با BET, TG, XRD, Raman, IR و فعالیت عنصری بررسی شدند. فعالیت کاتالیزگرهای تهیه شده از طریق اپوکسایش سیکلوهگزن با استفاده از TBHP به عنوان اکسنده ارزیابی شدند. نتایج حاصل نشان داد که پس از چندین بار بازیابی فعالیت کاتالیزوری خود را از دست نداده است [۵۴].

---

<sup>30</sup>.Shouring

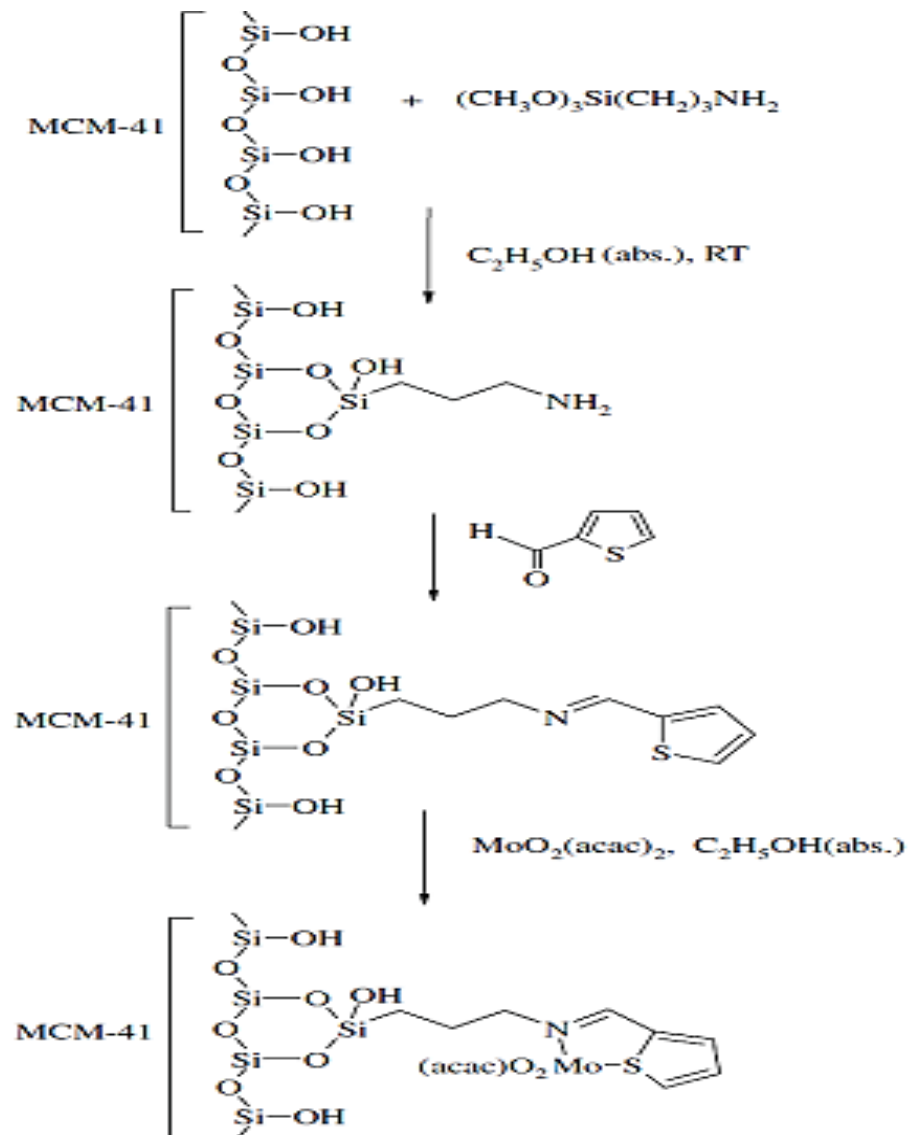
<sup>31</sup>.Souei



شکل ۱-۱۱: قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (VI) بر روی ZSPP از طریق گروه های پلی اتیلن گلیکول [۵۴]

در سال ۲۰۰۹ تنگستانی نژاد و همکارانش، اپوکسایش کاتالیز شده ی آلکن به وسیله  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  بر روی بستر MCM-41 که شامل لیگاند باز شیف کی لیت شده ی شامل اتم های N-S ، MCM-41-SB-MoO(acac) را گزارش دادند (شکل ۱-۱۲). این کاتالیزگر برای اپوکسایش آلکن ها با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده در حلال ۱،۲-دی کلرومتان

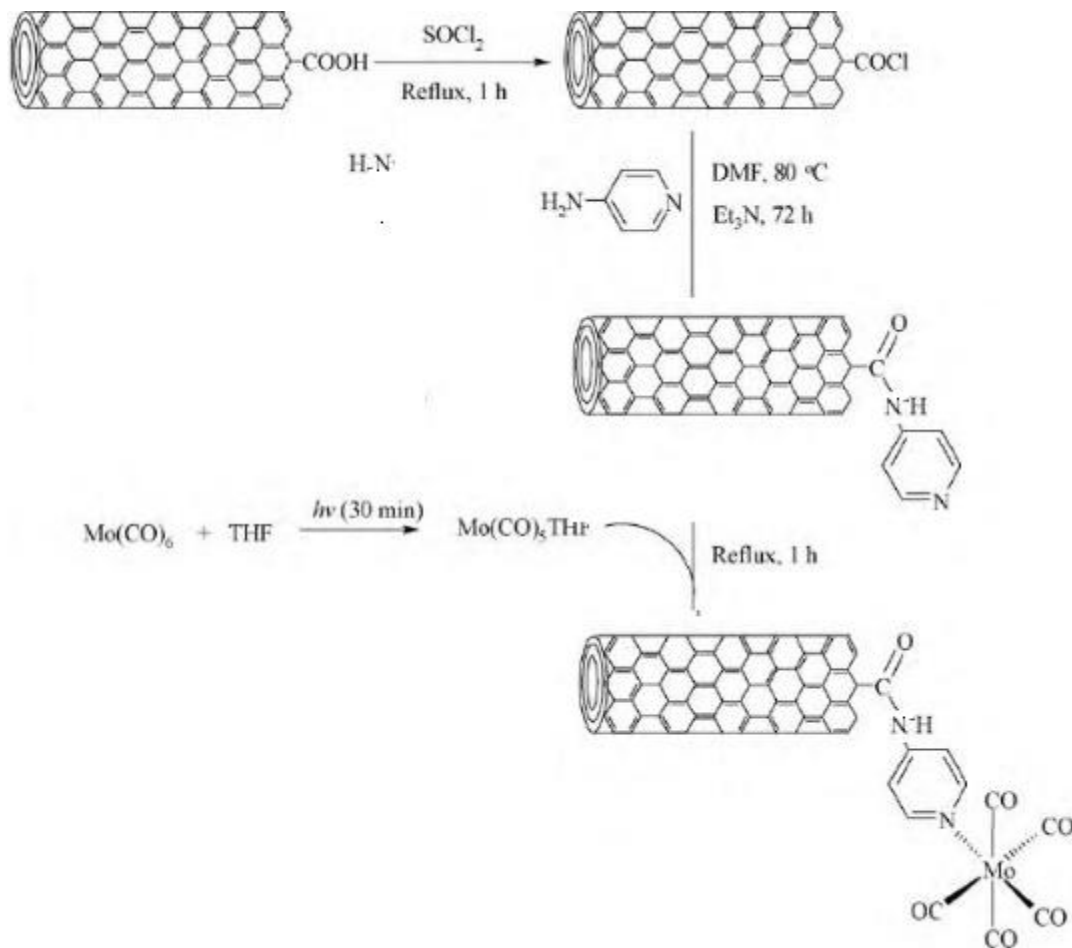
به کار گرفته شد. این سیستم کاتالیزوری فعالیت بالایی در اپوکسایش آلکن ها نشان می دهد و بازیابی آن در چندین مرحله گزارش شده است [۵۵].



شکل ۱-۱۲: قرار دادن جزء حاوی مولیبدن Mo(VI) بر روی MCM-41 [۵۵].

در سال ۲۰۱۰، مقدم و همکارانش، تهیه، دسته بندی و بررسی فعالیت کاتالیزوری  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  تثبیت شده بر روی بستر نانولوله‌های چند دیواره (MWCNT) اصلاح شده با ۴- آمینوپیریدین را گزارش دادند (شکل ۱-۱۳). کاتالیزگر  $[\text{Mo}(\text{CO})_5\text{-APy-MWCNT}]$  به وسیله ی آنالیز عنصری، FT-IR، SEM و روش طیف سنجی UV-Vis دسته بندی شدند. این کاتالیزگرهای ناهمگن جدید به

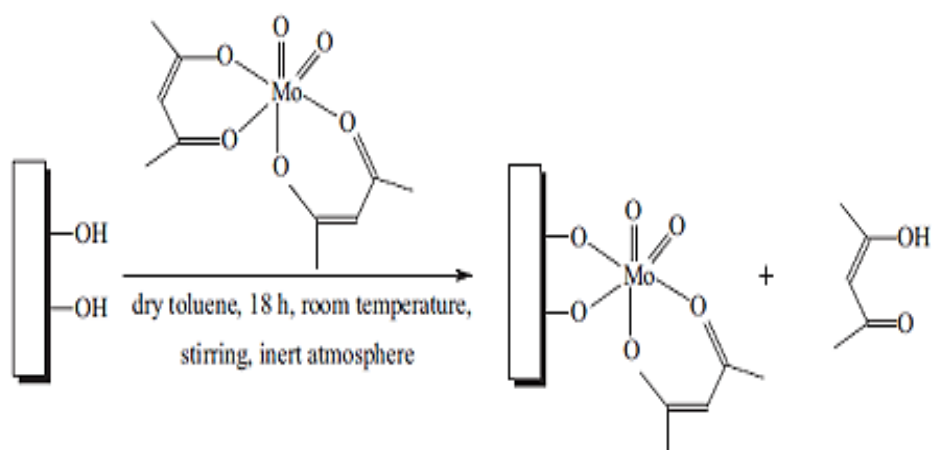
عنوان یک کاتالیزگر مناسب برای اپوکسایش آلکن با ترشیو بوتیل هیدروپراکسید در  $\text{CCl}_4$  به عنوان حلال استفاده شده است. این کاتالیزگر ناهمگن، پایداری بالا و بازیابی بالا در واکنش های اپوکسایش بدون کاهش فعالیت کاتالیزوری نشان می دهد [۵۶].



شکل ۱-۱۳: قرار دادن جزء مولیبدن (Mo) بر روی نانولوله های چند دیواره (MWCNT) [۵۶].

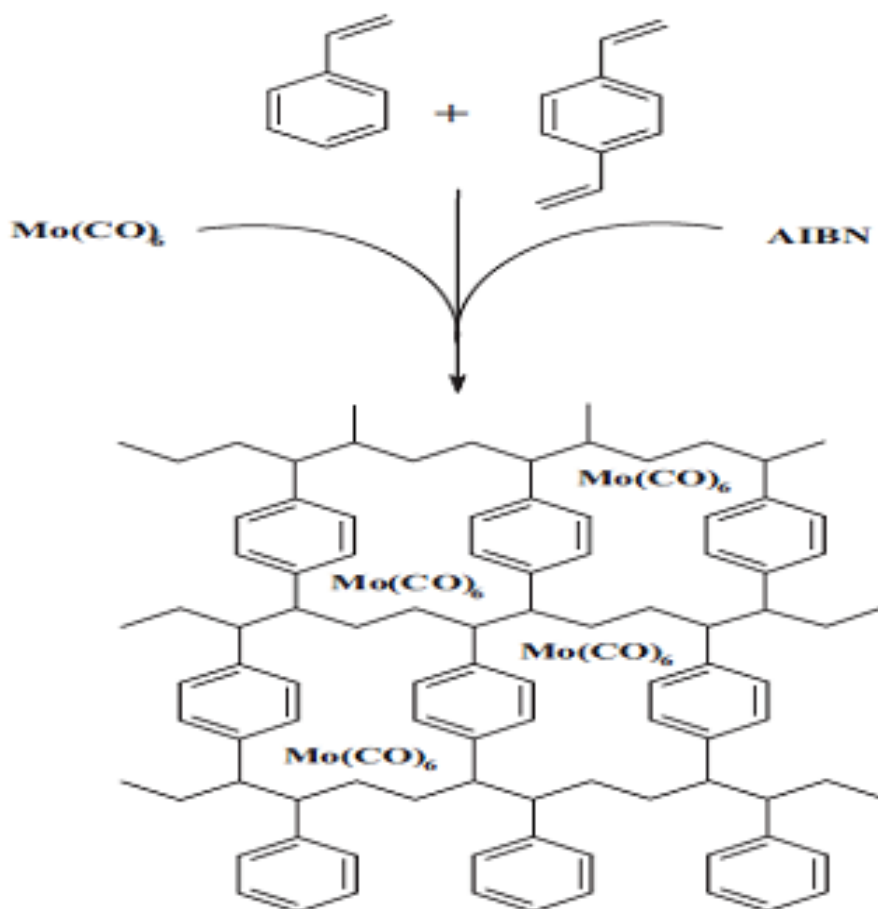
در سال ۲۰۱۱ ماریتانا فارایس<sup>۳۲</sup> و همکارانش، کاتالیزگرهای ناهمگن به وسیله ی تثبیت مستقیم ترکیب Mo بر روی خاک مونت موریلونیت K10 را تهیه کردند (شکل ۱-۱۴). این کاتالیزگر جهت اپوکسایش روغن سویا و کرچک بکار گرفته شد و از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) به عنوان عامل اکسنده استفاده شد [۵۷].

<sup>32</sup>. Maritana Farais



شکل ۱-۱۴: قرار دادن جزء حاوی مولیبدن (VI) بر روی خاک مونت موریلونیت K10 [۵۷].

در سال ۲۰۱۱، تنگستانی نژاد و همکارانش، مولیبدن هگزاکربونیل قرار گرفته در محفظه پلی استایرن، به وسیله ی پلیمریزاسیون تعلیق استایرن و دی وینیل بنزن در حضور  $\text{Mo(CO)}_6$  را تهیه کردند (شکل ۱-۱۵). از این کاتالیزگر جهت اپوکسایش آلکن های مختلف در حضور ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در نقش اکسنده استفاده شده است. این کاتالیزگر ناهمگن می تواند به آسانی به وسیله صاف کردن بازیابی شود و ۱۰ بار متوالی بدون کاهش انتخاب پذیری مورد استفاده قرار گیرد [۵۸].



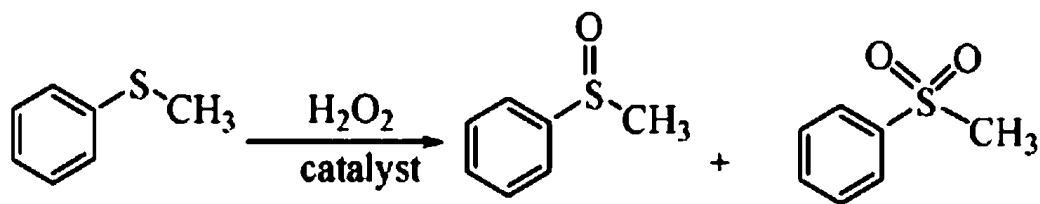
شکل ۱-۱۵: قرار دادن جزء مولیبدن (۰) بر روی پلی استایرن [۵۸].

#### ۱-۱۴- کمپلکس های فلزات واسطه به عنوان کاتالیزگرهای اکسایش سولفید

فرآیند تبدیل سولفیدهای به سولفوکسیدها نخستین بار توسط مارکر<sup>۳۳</sup> در سال ۱۸۶۵ گزارش شد. مارکر، دی بنزیل سولفوکسید را از واکنش بین دی بنزیل سولفید و نیتریک اسید با بازده بالا بدست آورد. سپس مکانیسم این فرآیند توسط گروه های تحقیقاتی فراوانی مورد مطالعات قرار گرفت. همچنین مطالعاتی نیز در مورد استفاده از کاتالیزگرهای مختلف، سنتزهای فضا گزین یا فضا ویژه با اکسنده های متفاوت صورت گرفته است [۵۹-۶۴].

<sup>33</sup>.Marker

اکسایش کاتالیزوری گزینش پذیر سولفیدها به سولفوکسیدها به دلیل اهمیت این مواد به عنوان حد واسط، در سنتز مواد آلی و دارویی همواره یک موضوع بحث برانگیز بوده است [۶۵]. همانطور که در شکل ۱-۱۶ می بینیم، سولفون، یکی از محصولات جانبی معمول و نامطلوب در واکنش های اکسایش سولفیدها با هیدروژن پراکسید است که جلوی تشکیل آن باید گرفته شود. سیستم های کاتالیزوری مبتنی بر کمپلکس های تنگستن برای اکسایش سولفیدها در حضور هیدروژن پراکسید، توجه زیادی را در سال های اخیر به خود معطوف کرده اند [۶۶-۶۸].



شکل ۱-۱۶: واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید با اکسید هیدروژن پراکسید [۶۶-۶۸].

کمپلکس پراکسو که وِنتوریو<sup>۳۴</sup> تهیه کرده بود، در نقش کاتالیزگر برای اکسایش سولفیدها به سولفوکسید و سولفون در حضور H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بکار رفت [۶۶] و گزینش پذیری آن نسبت به سولفوکسید بسیار پایین بود. از ترکیبات مولیبدن مشابه کمپلکس فوق در همان شرایط واکنش، مخلوطی از سولفوکسید و سولفون بدست آمد.

فرینگا<sup>۳۵</sup>، لیگاندهای نیتروژن دار مختلف را در اکسایش سولفیدها به سولفوکسید کاتالیز شده با منگنز در حضور H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> را مورد بررسی قرار داد [۶۹]. استفاده از منگنز III همراه با لیگاند بی پیریدن در اکسایش تیوانیسول، محصول سولفوکسید را به دور از هر نوع سولفون به دست می دهد.

<sup>34</sup>.Venturio

<sup>35</sup>.Ferienga

در سال ۱۹۹۵ بلم<sup>۳۶</sup> و بینوالد<sup>۳۷</sup> کاربرد کمپلکس های وانادیم با بازهای شیف کایرال را در نقش کاتالیزگر در اکسایش سولفیدها توسط H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> مورد مطالعه قرار دادند [۷۰-۷۲].

سپس جکسون<sup>۳۸</sup> و همکارانش لیگاندهای طراحی شده توسط بلم<sup>۳۹</sup> را بر روی بسترهای مناسب تثبیت کردند و از کمپلکس های آنها با وانادیم جهت اکسایش گزینش پذیر سولفیدهای نامتقارن استفاده نمودند [۷۳]. تلاش های زیادی در زمینه توسعه ی روش های کاتالیزوری مناسب برای تهیه سولفوکسیدهای فعال نوری به واسطه اهمیت آنها به عنوان لیگاندهای کایرال [۷۴]. و محصولات فعال زیستی [۷۵]. انجام گرفته است.

کاگان<sup>۴۰</sup> و مدنا<sup>۴۱</sup> از دی اتیل تارتلات، تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید و هیدروپراکسیدها در نقش اکسنده در اکسایش تیواترهای آروماتیک استفاده و بازده ۹۰٪ به دست آوردند [۷۶].

## ۱-۱۵- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از هیدروژن پراکسید به متیل فنیل

### سولفید

بر طبق مکانیسم پیشنهادی شارپلس و چانگ<sup>۴۲</sup>، هیدروپراکسید از طریق اتم اکسیژن انتهایی یا دیستال به فلز مرکزی متصل می شود و نه از طریق اتم اکسیژن پروکسیمال. پس از آن با اتصال متیل فنیل سولفید فرایند انتقال اتم اکسیژن رخ می دهد. اتم اکسیژن دیستال از نظر ممانعت فضایی در موقعیت مطلوبی هست و کوئوردیناسیون آن به فلز مرکزی باعث فعال شدن آن می شود. تشکیل کمپلکس پراکسو با استفاده از روش نشاندار کردن تأیید گردید. علاوه بر آن ثابت شد که هیدرو-پراکسید در طول واکنش تغییر پیدا نمی کند [۷۷].

<sup>36</sup>.Bolm

<sup>37</sup>.Bienwald

<sup>38</sup>.Jackson

<sup>39</sup> Bolm

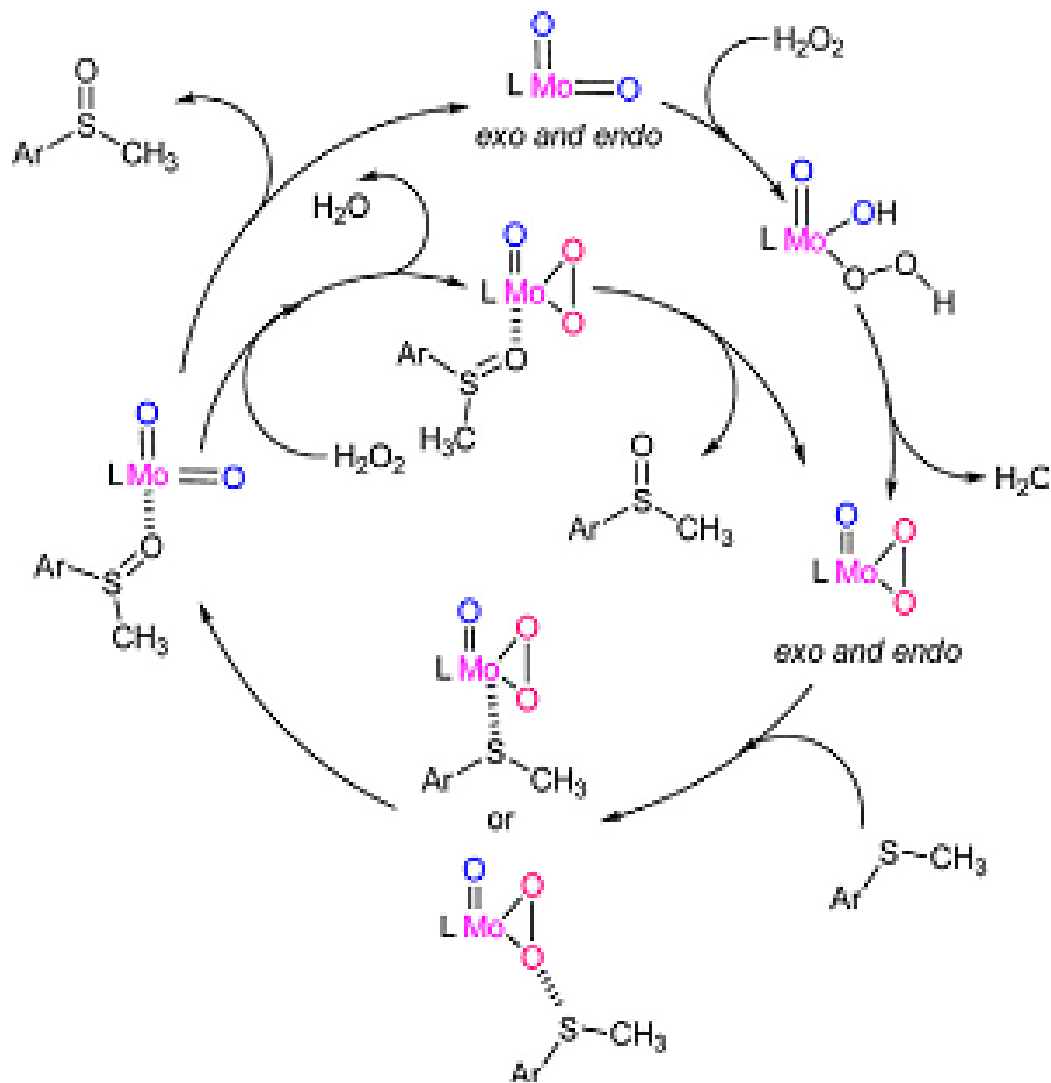
<sup>40</sup> Kagan

<sup>41</sup>.Modena

<sup>42</sup>. Sharpales & Chung



از دیگر ویژگی های این واکنش ها عدم تغییر عدد اکسایش اتم مرکزی به دلیل همزمان بودن فرآیند انتقال اکسیژن است. در حقیقت در این واکنش ها فلز مرکزی با فعال کردن هیدروپراکسید های آلی شرایط انتقال اتم اکسیژن را مساعد می کند (شکل ۱-۱۷) [۷۸].



شکل ۱-۱۷: مکانیسم پیشنهادی انتقال اکسیژن از هیدروژن پراکسید به متیل فنیل سولفید [۷۸].

## ۱-۱۶- کاربرد اپوکسیدها

فایندلی<sup>۴۳</sup>، سوورن<sup>۴۴</sup> و اسکنلن<sup>۴۵</sup> اولین کسانی بودند که ترکیب اپوکسید شده روغن سویا را با استفاده از پراستیک اسید تهیه کردند. تری<sup>۴۶</sup> و ویلر<sup>۴۷</sup> اپوکسی استرها را با استفاده از پراستیک اسید بدست آوردند. قدیمی ترین مورد استفاده، ترکیب های اپوکسید شده روغن گیاهی و کاربرد آنها برای پایدار کردن PVC در برابر گرماست. به علت سهولت دسترسی و صرفه اقتصادی، ترکیب اپوکسید شده روغن سویا برای انعطاف پذیر کردن پلاستیک ها مورد استفاده قرار می گیرد و اکثر روغن های حیوانی و گیاهی به عنوان ترکیبات بالقوه برای تهیه فرآوردهای انعطاف پذیر کننده شناخته شده اند. فرآیندهای کاتالیزوری مدل مناسبی برای مطالعه واکنش های آنزیمی اپوکسایش خواهند بود که نقش کلیدی را در فرآیندهای بیولوژیک ایفا می کنند [۸۰، ۷۹].

کالاهای شیمیایی بزرگ که به وسیله اپوکسایش تولید شده اند، اتیلن اکسید و پروپیلن اکسید است. اپوکسی بوتن یک حد واسط مهم است، اما دیگر در مقیاس های بزرگ تهیه نمی شود. موضوع اصلی بررسی اپوکسیدها شامل خواص و فرآیندها به وسیله روش های استوکیومتری است.

اتیلن اکسید یک کالای شیمیایی مهم است. از آن معمولاً برای تهیه اتیلن گلیکول و عامل های با سطح فعال مثل آلکیل فنول اتوکسیلات غیر یونی و شوینده ی الکل اتوکسیلات استفاده می شود. حدواسط های شیمیایی متنوع و نفت خام از اتیلن اکساید مشتق شده است و از آن در شستن و خشک کردن، الکترونیک، داروسازی، آفت کش، پارچه، ساخت کاغذ، ماشین، بازیابی روغن و تصفیه روغن استفاده می شود.

---

<sup>43</sup>.Findly

<sup>44</sup>.Sowem

<sup>45</sup>.Scanlane

<sup>46</sup>.Tery

<sup>47</sup>.Wheeler

## ۱-۱۷- هدف

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

کمپلکس های فلزی حاوی گونه های اکسومولیبیدن فعالیت بالایی را در واکنش های اپوکسایش آلکن ها نشان می دهند. و از این رو تثبیت گونه های اکسومولیبیدن روی نگهدارنده های آلی و معدنی جهت تهیه کاتالیزگر های ناهمگن اهمیت خاصی دارد. همچنین با توجه به اهمیت سیستم های کاتالیزوری ناهمگن در اکسایش ترکیبات آلی به دلیل قابلیت در بازیابی و امکان استفاده مجدد، سهولت در روش کار و جداسازی، موضوع این تحقیق به اصلاح نگهدارنده نانولوله کربنی جهت قرار دادن گونه اکسومولیبیدن و بررسی فعالیت آن در اپوکسایش آلکن ها و اکسایش متیل فنیل سولفید اختصاص یافته است.

## فصل دوم

### بخش تجربی

## ۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها و اکسایش متیل فنیل سولفید به وسیله سیستم

### کاتالیزوری مولیبدن تثبیت شده بر روی نانو لوله کربنی

کاتالیزگر ناهمگن جدید با عامل‌دار کردن نانو لوله کربنی و سپس نشانیدن فلز بر روی آن تهیه شد و روش‌های طیف سنجی ساختار ماده بررسی شد. در مرحله بعد این کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن‌ها به کار رفت و پارامترهای گوناگونی همچون اثر حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.

### ۲-۱- مواد و معرف‌های مورد استفاده

آلکن‌ها و متیل فنیل سولفید از شرکت فولکا و مرک و تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. معرف‌ها و مواد دیگر با خلوص بالا یا خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های مرک و فلوکا تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند.

مواد مورد استفاده عبارتند از: سیکلواکتن ( $C_8H_{14}$ )، سیکلوهگزن ( $C_6H_{10}$ )، ۱-اکتن ( $C_8H_{16}$ )، آلفا-متیل استایرن ( $C_9H_{10}$ )، استایرن ( $C_8H_7$ )، ۱-هگزن ( $C_6H_{11}$ )، سدیم پریدات ( $NaIO_4$ )، تترابوتیل آمونیوم برومید، آب اکسیژنه ( $H_2O_2$ )، ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، اوره هیدروژن پراکسید (، اتیلن دی‌آمین (EN)، ۲،۴-پنتان‌دی‌ان (acac)، متیل فنیل سولفید ( $C_7H_8S$ )، نیتریک اسید غلیظ ( $HNO_3$ )، تری اتیل آمین ( $(Et)_3N$ )، تیونیل کلراید ( $SOCl_2$ ).

حلال‌های مورد استفاده عبارتند از: استونیتریل ( $CH_3CN$ )، کلروفرم ( $CHCl_3$ )، اتانول ( $C_2H_5OH$ )، متانول ( $CH_3OH$ )، دی‌کلرومتان ( $CH_2Cl_2$ )، استون ( $C_2H_6O$ )، تتراکلرید کربن ( $CCl_4$ )، تولوئن ( $C_7H_8$ )، دی‌متیل فرمامید (DMF)، تترا هیدروفوران (THF).

برخی خصوصیات نانولوله کربنی عامل دار شده استفاده شده در این تحقیق در جدول ۱-۲ آورده شده است (نانولوله کربنی عامل دار شده بوسیله گروه کربوکسیلیک اسید از شرکت نیوترینو<sup>۴۸</sup> خریداری شد).

جدول ۱-۲ : خصوصیات نانولوله کربنی عامل دار شده مورد استفاده در این تحقیق

OD	20-30nm
COOH	1.23Wt%
Purity	>94Wt%
ASSA	110(m <sup>2</sup> /g)
Ash	1.5Wt%

## ۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

### ۲-۲-۱- دستگاه کروماتوگراف گازی

محصولات از طریق مقایسه زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی و بازده آن‌ها تعیین گردید. آزمایشات GC با دستگاه کروماتوگراف گازی مدل میکرو پارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون Silicon DC-200 انجام شدند. مشخصات دستگاه در جدول ۲-۲ آورده شده است.

<sup>48</sup>. Neutrino

جدول ۲-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی

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

### ۲-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبش

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

### ۲-۲-۳- طیف سنج مادون قرمز

کلیه طیف‌های FT-IR بوسیله دستگاه مادون قرمز شرکت نیکولت مدل Impact 400D با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شدند.

### ۲-۲-۴- دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR)

طیف‌های <sup>1</sup>HNMR بوسیله دستگاه ۸۰ مگا هرتز مدل AC80 از شرکت BRUKER آلمان ثبت شدند. DMSO دوتره به عنوان حلال و تترا متیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد.

### ۲-۲-۵- آنالیز عنصری

آنالیز عنصری بوسیله دستگاه Hereans CHN-O-Rapid Analyzer انجام گرفت.

## ۲-۳- تهیه مواد اولیه

### ۲-۳-۱- عامل دار کردن نانولوله کربنی بوسیله تیونیل کلراید

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۷ میلی لیتر (۰/۰۹۶ میلی مول) تیونیل کلراید به ۱ گرم نانولوله کربنی عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید اضافه گردید. سپس مخلوط واکنش در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد تحت جو نیتروژن به مدت ۱ ساعت در شرایط رفلکس بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد. مخلوط واکنش صاف شده و در دمای اتاق خشک گردید [۵۶]. طیف FT-IR نانولوله های کربنی چنددیواره دارای گروه های کربوکسیلیک و نانولوله کربنی اسید کلراید شده در شکل های ۱-۳ و ۳-۳ آورده شده است.

### ۲-۳-۲- تثبیت لیگاند اتیلن دی آمین (EN) بر روی نانولوله کربنی (CNT)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۸ میلی لیتر (۱ میلی مول) اتیلن دی آمین و ۱ میلی لیتر تری اتیلن آمین به ۱ گرم نانولوله کربنی اسید کلراید شده به روش ۲-۳-۱ اضافه گردید. و پس از افزودن ۱۰ میلی لیتر دی متیل فرمامید DMF به مدت ۷۲ ساعت در دمای ۸۰ °C رفلکس شد. مخلوط واکنش صاف شده و چندین بار با اتانول شستشو داده شد و در دمای اتاق خشک گردید [۵۶]. درصد نیتروژن قرار گرفته بر روی نانولوله کربنی بوسیله آنالیز عنصری برابر ۱/۱۸٪ (۰/۴۲ میلی مول بر گرم) تعیین شد. طیف FT-IR نانولوله کربنی عامل دار شده به وسیله اتیلن دی آمین در شکل ۳-۵ آورده شده است.

### ۲-۳-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

۰/۳ گرم از [MoO<sub>2</sub>(acac)]<sub>2</sub>، در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد و به آن ۲۰ میلی لیتر متانول اضافه گردید. سپس ۱ گرم از نانولوله کربنی پس از تثبیت اتیلن دی آمین بر روی آن (CNT-EN) که به روش ۲-۳-۲ تهیه شده است به مخلوط داخل بالن اضافه و ۷ ساعت در دمای ۸۰ °C



رفلاکس گردید. مقدار مولیبدن قرار گرفته بر روی نانولوله کربنی بر اساس روش ICP برابر ۱/۸٪ (۰/۱۸ میلی مول بر گرم) تعیین شد. طیف FT-IR کاتالیزور ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)-EN-CNT]، تصویر SEM نانولوله کربنی چند دیواره و کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)-EN-CNT] و نیز نمودار آنالیز حرارتی آن ها به ترتیب در شکل های ۷-۳، ۸-۳، ۹-۳، ۱۰-۳ و ۱۱-۳ آورده شده است.

### ۲-۳-۴- روش تهیه اوره- هیدروژن پراکسید

مقدار ۴/۸ گرم (۰/۰۸ مول) اوره در ۱۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید (۲۴٪ وزنی- حجمی) با گرم کردن روی حمام آب ۴۰°C حل شد. محلول شفاف حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵-۱۰°C قرار داده شد. بلورهای سفید رنگ اوره-هیدروژن پراکسید به دست آمده صاف شده و به مدت یک شب در هوا خشک گردید [۸۱].

### ۲-۴- اپوکسایش آلکن ها با ترشریو- بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) در

#### حضور کاتالیزور ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)-EN-CNT]

#### ۲-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)-EN-CNT]

برای بررسی اثر نوع حلال، ۷ واکنش همسان برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ۱۵ میلی لیتری ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلواکتن، ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن-CNT [MoO<sub>2</sub>(acac)-EN]، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو-بوتیل هیدروژن پراکسید و ۴ میلی لیتر حلال (استونیتریل، تتراکلرید کربن، کلروفرم، دی کلرومتان، استون، متانول و تولوئن) با هم مخلوط شدند و به مدت ۱۲۰ دقیقه در نقطه جوش حلال مورد نظر (به ترتیب ۷۷، ۸۵، ۶۱، ۴۰، ۵۶، ۶۵ و ۱۱۰) رفلاکس شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در

جدول ۱-۳ و شکل ۳-۱۳ آمده است. بر اساس داده‌های بدست آمده حلال تتراکلرید کربن جهت ادامه بررسی‌ها انتخاب گردید.

#### ۲-۴-۲- بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN

۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن به ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلو اکتن، ۳۰ میلی‌گرم کاتالیزور [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN و یک میلی‌مول از هر یک از اکسنده‌های: هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات (همراه با تترابوتیل آمونیوم برمید به عنوان انتقال فاز)، اوره- هیدروژن پراکسید و TBHP اضافه گردید و مخلوط واکنش در دمای به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۸۵ °C رفلاکس شد. همچنین اکسنده‌های هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات و اوره- پراکسید در حلال استونیتریل نیز مورد بررسی قرار گرفت و پیشرفت واکنش در تمام موارد بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲ و شکل ۳-۱۴ آورده شده است. بر این اساس، اکسنده‌ی ترشیو- بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن جهت دیگر بررسی‌ها انتخاب شد.

#### ۲-۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN

برای بررسی این اثر ۵ سیستم همسان طراحی شد. به این صورت که در ۵ بالن ۱۵ میلی‌لیتری، ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلو اکتن، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو- بوتیل هیدروژن پراکسید و ۴ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط شدند. سپس مقادیرهای متفاوتی از کاتالیزگر (۰، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم) به هر بالن اضافه شد. مخلوط‌ها به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۸۵ °C رفلاکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۵ آمده است. بر اساس داده‌های حاصل، مقدار ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در بررسی‌های دیگر به کار گرفته شد.

## ۲-۴-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

در ۵ بالن ته‌گرد ۱۵ میلی‌لیتری، ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT و ۴ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در حضور مقادیرهای متفاوتی از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (۱/۱۲-۰ میلی‌مول) مخلوط شد. سپس مخلوط هر واکنش به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۸۵ °C در فشار اتمسفر رفلاکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۶ آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده، مقدار ۰/۸۴ میلی‌مول TBHP به عنوان مقدار مناسب در شرایط واکنش انتخاب و در دیگر بررسی‌ها به کار گرفته شد.

## ۲-۴-۵- بررسی اثر دما با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

با طراحی ۳ سیستم اثر دما بررسی شد. بدین صورت که در ۳ بالن ۱۵ میلی‌لیتری، ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT، ۰/۳ میلی‌لیتر (۰/۸۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۴ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط شد. سپس به مدت ۱۲۰ دقیقه مخلوط هر واکنش در دمای محیط، ۴۰ °C و دمای جوش تتراکلرید کربن (۸۵ °C) در شرایط رفلاکس همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۷ آمده است. بر این اساس دمای مناسب در این شرایط ۸۵ °C می‌باشد.

## ۲-۴-۶- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN

در یک بالن ۱۵ میلی‌لیتری مقدار ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۰/۳ میلی‌لیتر (۰/۸۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شد و در دمای ۸۵ °C در شرایط رفلکس قرار گرفت. در مدت زمان‌های متفاوت (۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه) پیشرفت واکنش بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۸ آمده است. با توجه به داده‌های حاصل، بالاترین بازده تولید اپوکسید پس از ۹۰ دقیقه در این شرایط بدست آمد.

## ۲-۴-۷- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن -CNT-EN-

### [MoO<sub>2</sub>(acac)]

در ۶ بالن ۱۵ میلی‌لیتری، ۰/۷ میلی‌مول از ۶ آلکن مختلف (۷۰ میکرولیتر سیکلوهگزن، ۱۰۸/۸ میکرولیتر ۱-اکتن، ۹۱/۷ میکرولیتر α-متیل استایرن، ۱۱۲ میکرولیتر α-پینن، ۸۰ میکرولیتر استایرن، ۸۴ میکرولیتر ۱-هگزن) با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN، ۰/۳ میلی‌لیتر (۰/۸۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شد. مخلوط واکنش‌ها در دمای ۸۵ °C و در فشار اتمسفر در مدت زمان‌های متفاوت (۱۲۰ تا ۳۶۰ دقیقه) رفلکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۸ آمده است.

## ۲-۴-۸- بررسی اپوکسایش ترانس- استیلبن با کاتالیزگر ناهمگن CNT-EN-

### [MoO<sub>2</sub>(acac)]

در یک بالن ۱۵ میلی لیتری، مقدار ۹۰ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) ترانس- استیلبن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN، ۰/۳ میلی لیتر (۰/۸۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شد و در دمای ۸۵ °C به مدت ۲۴۰ دقیقه رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش صاف شده و با ۲ میلی لیتر تتراکلرید کربن شستشو داده شد. محلول زیر صافی در زیر هود قرار داده شد و حلال آن تبخیر گردید. رسوب حاصل با طیف بینی <sup>1</sup>H NMR بررسی شد شکل ۳-۲۰ با استفاده از داده های <sup>1</sup>H NMR بازده واکنش محاسبه شد.

<sup>1</sup>H NMR (ppm): ۳/۴ (DMSO در آب در Hهای آروماتیک) ۷/۴, (Hهای حلقه اپوکسید) ۴/۱, (Hهای آب در DMSO) ۳/۴

## ۲-۴-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در اپوکسایش

### سیکلواکتن

این بررسی در شرایط بهینه بدست آمده انجام شد. به این صورت که در یک بالن ۱۵ میلی لیتری، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN، ۰/۳ میلی لیتر (۰/۸۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلواکتن و ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید - کربن اضافه شد و به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۸۵ °C رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش صاف شد، کاتالیزگر شستشو داده شد و پس از خشک شدن دوباره در واکنش مشابه به کار رفت. این کاتالیزگر ۴ بار در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن به کار رفت و پیشرفت هر واکنش بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۲۱ آمده است.

## ۵-۲- بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT در واکنش

### اکسایش متیل فنیل سولفید

#### ۲-۵-۱- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

برای بررسی اثر نوع حلال ۷ واکنش همسان برای سیکلواکتان انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ۱۵ میلی لیتری، ۱۲۴/۱۲ میلی گرم (۱ میلی مول) متیل فنیل سولفید، ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۰/۱۲ میلی لیتر (۱ میلی مول) هیدروژن پراکسید و ۳ میلی لیتر حلال (استونیتریل، تتراکلرید کربن، کلروفرم، دی کلرومتان، اتانول، متانول یا تولوئن) با هم مخلوط شدند و به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای محیط همزده شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۲۷ آمده است. بر این اساس حلال مناسب در این شرایط اتانول می باشد.

#### ۲-۵-۲- بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

برای بررسی اثر نوع اکسنده مناسب، ۴ واکنش همسان برای متیل فنیل سولفید انجام شد. در هر بالن ۱۵ میلی لیتری، ۱۲۴/۱۲ میلی گرم (۱ میلی مول) متیل فنیل سولفید، ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۳ میلی لیتر حلال اتانول مخلوط شدند. سپس به هر بالن یکی از اکسندهای زیر اضافه شد: ۰/۳ میلی لیتر (۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۱۲ میلی لیتر (۱ میلی مول) هیدروژن پراکسید، ۱۱۷ میلی گرم (۱ میلی مول) اوره هیدروژن پراکسید، ۰/۲ گرم (۱ میلی مول) سدیم پریدات. سپس مخلوط هر واکنش به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای محیط همزده شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد نتایج در جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۲۸ آمده است. بر اساس داده های بدست آمده اکسنده مناسب این شرایط، هیدروژن پراکسید است و جهت دیگر بررسی ها انتخاب شد.

### ۲-۵-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN

در بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ۵ سیستم همسان طراحی شد. به این صورت که در ۵ بالن ۱۵ میلی-لیتری ۱۲۴/۱۲ میلی‌گرم (۱ میلی‌مول) متیل فنیل سولفید، ۰/۱۲ میلی‌لیتر (۱ میلی‌مول) هیدروژن پراکسید و ۳ میلی‌لیتر حلال اتانول مخلوط شدند. سپس مقادیرهای متفاوتی از کاتالیزگر (۰، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم) به بالن‌ها اضافه شد و به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای محیط همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۲۹ آمده است. بر اساس نتایج، مقدار ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در بررسی‌های دیگر به کار گرفته شد.

### ۲-۵-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN

در ۵ بالن ته‌گرد ۱۵ میلی‌لیتری، ۱۲۴/۱۲ میلی‌گرم (۱ میلی‌مول) متیل فنیل سولفید، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN و ۲ میلی‌لیتر حلال اتانول با مقادیرهای متفاوتی از هیدروژن پراکسید (۱/۵-۰ میلی‌مول) مخلوط شدند و سپس به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای محیط همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۳ و شکل ۳-۳۰ آمده است. بر اساس داده‌های بدست آمده، افزودن ۱ میلی‌مول (۰/۱۲ میلی‌لیتر) اکسنده در این شرایط بالاترین بازده را خواهد داشت.

### ۲-۵-۵- بررسی اثر دما با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN

بدلیل شرایط ملایم اکسایش متیل فنیل سولفید و امکان تشکیل محصول جانبی سولفون در دمای بالا، تمامی واکنش‌ها در دمای محیط انجام شد.

## ۲-۵-۶- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

مقدار ۱۲۴/۱۲ میلی گرم (۱ میلی مول) متیل فنیل سولفید، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن CNT- [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-EN، ۰/۱۲ میلی لیتر (۱ میلی مول) هیدروژن پراکسید با ۲ میلی لیتر اتانول در بالن های ۱۵ میلی لیتری مخلوط شدند. مخلوط این واکنش ها در دمای محیط همزده شد و در مدت زمان های متفاوت (۶۰، ۳۰، ۱۵، ۹۰، ۱۱۰ و ۱۵۰ دقیقه) پیشرفت واکنش بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۳۱ آمده است. بدین ترتیب بعد از ۱۱۰ دقیقه بالاترین بازده از این فرآیند حاصل می گردد.

## ۲-۵-۷- بررسی بازیابی کاتالیزور ناهمگن [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT در

### اکسایش متیل فنیل سولفید

این بررسی در شرایط بهینه ی بدست آمده انجام شد. به این صورت که در یک بالن ۱۵ میلی لیتری، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT، ۱۲۴/۱۲ میلی گرم (۱ میلی مول) متیل فنیل سولفید، ۰/۱۲ میلی لیتر (۱ میلی مول) هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر اتانول با هم مخلوط شد. این واکنش در دمای محیط به مدت ۱۱۰ دقیقه همزده شد. سپس کاتالیزگر ناهمگن از مخلوط واکنش جدا و با اتانول شستشو داده شد و پس از خشک شدن دوباره در واکنش مشابه به کار رفت. این کاتالیزگر ۴ بار در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید استفاده شد و پیشرفت هر واکنش بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۱۶ و شکل ۳-۳۲ آمده است.



# فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

### ۳-۱- بررسی نتایج

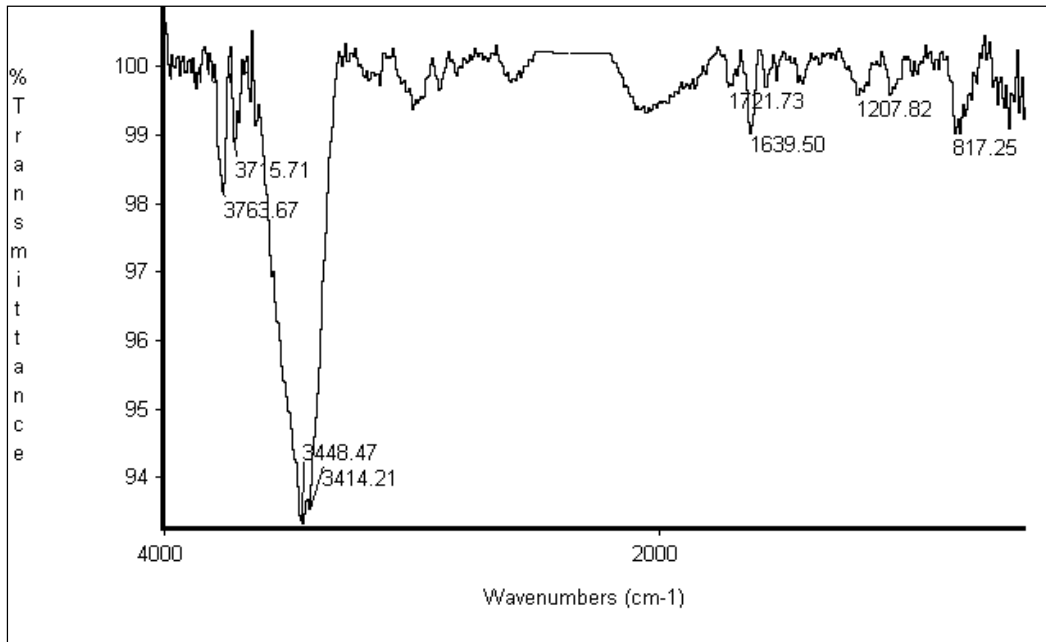
کمپلکس‌های فلزی  $W(VI)$ ،  $Mo(VI)$ ،  $V(V)$ ،  $Ti(IV)$  به طور موفقیت‌آمیزی در اپوکسایش آلکن‌ها مورد استفاده قرار گرفته و توجه زیادی را به خود معطوف داشته‌اند. در این تحقیق از نانولوله کربنی به سبب خواص ویژه ای که دارند به عنوان یک بستر مناسب به کار گرفته شد. مهمترین این خواص مقاومت در محیط‌های اسیدی و بازی، امکان تخلخل، شیمی سطح و امکان بازیافت فلزات با سوزاندن بستر می باشد. جهت استقرار اجزاء کاتالیزوری بر روی نگه‌دارنده‌ها، روش اتصال کووالانسی یکی از روش‌های اولیه بوده که در آن نانولوله کربنی، پلیمرهای آلی و اکسیدهای معدنی ابتدا عامل‌دار می‌شوند و سپس کاتالیزگر فلزی از طریق عامل الحاق شده به تکیه‌گاه به نانولوله کربنی، بستر پلیمری یا اکسیدی از طریق الکترواستاتیکی یا کووالانسی متصل می‌شود. عموماً عواملی که بر روی تکیه‌گاه‌ها قرار می‌گیرند اتصال دهنده‌هایی هستند که حاوی یک یا چند اتم دهنده نظیر فسفر، نیتروژن، اکسیژن و یا گوگرد می‌باشند.

در این تحقیق از روش اتصال کووالانسی به یک لیگاند که قبلاً بر روی نگه‌دارنده‌ای از جنس نانولوله‌های کربنی قرار داده شده‌است، استفاده شد. در این تحقیق  $[MoO_2(acac)_2]$  به عنوان کاتالیزگر همگن مناسب جهت اتصال کووالانسی به یک لیگاند که قبلاً بر روی نانولوله‌های کربنی چند دیواره قرار داده شده، استفاده می‌گردد. به این ترتیب کاتالیزگر ناهمگن  $[MoO_2(acac)_2]$ -CNT که توانایی بسیار چشمگیری در واکنش اپوکسایش آلکن‌های مختلف از خود نشان داده، تهیه گردید. طرح کلی نحوه‌ی تهیه و اتصال این کاتالیزگر همگن به بستر مورد نظر و تهیه کاتالیزگر ناهمگن در شکل ۳-۶ نمایش داده شده است.

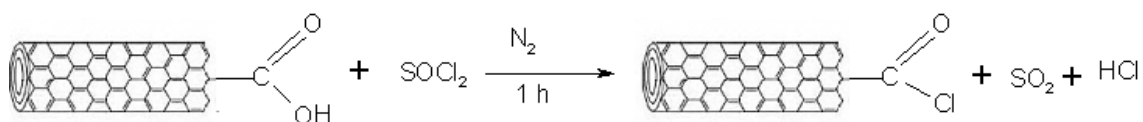
### ۲-۳- تهیه و بررسی فعالیت کاتالیزگر ناهمگن CNT-EN-[Mo(O)2(acac)]

#### ۱-۲-۳- آسیله کردن نانولوله کربنی چنددیواره

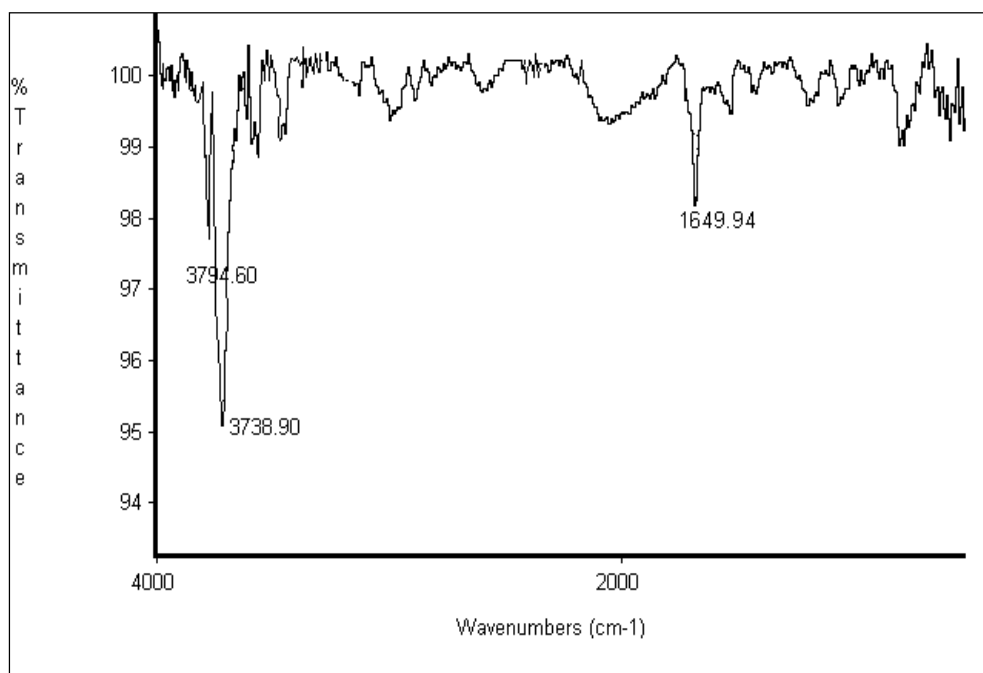
از واکنش نانولوله کربنی عامل دار شده بوسیله گروه کربوکسیلیک اسید با تیونیل کلراید، نانولوله کربنی آسیله می شود. این کار سبب افزایش واکنش پذیری نانولوله کربنی برای اتصال لیگاند اتیلن دی آمین به بستر می شود. شکل ۱-۳ مربوط به طیف FT-IR نانولوله های کربنی چند دیواره، که نوار در ناحیه ۳۴۴۸ نشان دهنده گروه های اسیدی و نوار در ناحیه ۱۷۲۱ نشان دهنده گروه های کربونیلی اسیدی است. با افزودن تیونیل کلرید تحت شرایط رفلاکس می توان این گروه های کربوکسیل را مطابق شکل ۲-۳ به اسید کلرید مربوطه تبدیل نمود. شکل ۳-۳ مربوط به طیف FT-IR نانولوله های کربنی چند دیواره اسید کلرید شده است که پیک در محدوده ۱۶۴۹ نشان دهنده گروه های کربونیل مربوط به اسید کلرید است [۸۲،۴۰].



شکل ۱-۳: طیف FT-IR نانولوله های کربنی چنددیواره دارای گروه های کربوکسیلیک اسید



شکل ۳-۲: تبدیل گروه کربوکسیل به اسید کلرید

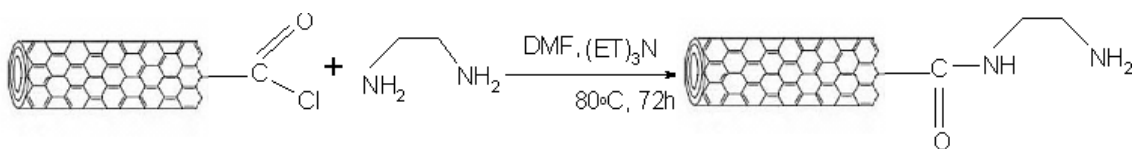


شکل ۳-۳: طیف FT-IR نانولوله‌های کربنی چنددیواره اسید کلرید شده

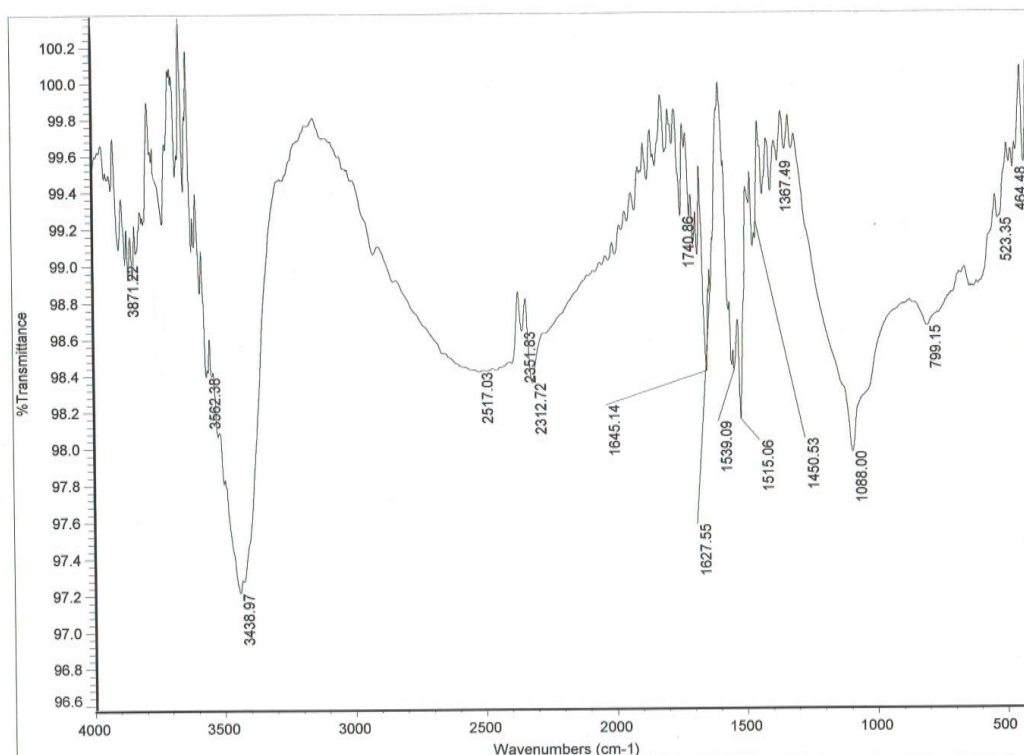
### ۳-۲-۲- آمین دار کردن نانولوله کربنی چنددیواره

از واکنش اتیلن دی آمین با نانولوله آسیله شده در حضور تری اتیل آمین و دی متیل فرمامید (DMF)، بستر آمین دار می شود (CNT-EN). در این واکنش زوج الکترون ناپیوندی یکی از اتم‌های نیتروژن اتیلن دی آمین به عنوان هسته دوست به اتم کربن گروه کربونیل متصل به نانولوله کربنی حمله کرده و با خارج کردن اتم کلر، اتصال کووالانسی C-N را به وجود می آورد مطابق (شکل ۳-۴). بستر حاصل دو محل جهت اتصال به یون فلزی دارد. به منظور تأیید اتصال اتیلن دی آمین بر

روی نانولوله کربنی از طیف بینی FT-IR، استفاده شد. طیف FT-IR نانولوله کربنی عامل دار شده با اتیلن دی آمین در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. مقایسه طیف های FT-IR شکل ۳-۳ و شکل ۳-۵ ظهور باندهای جدید دلیل بر اتصال اتیلن دی آمین بر روی نانولوله های کربنی می باشد. نوار مربوط به  $1539\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند خمشی N-H است. همچنین نوار در ناحیه  $3438\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند N-H اتیلن دی آمین متصل به نانولوله های کربنی می باشد که با نوار مربوط به گروه OH باقیمانده بر روی سطح همپوشانی دارد. علاوه بر دو نوار ذکر شده در ناحیه  $1088\text{ cm}^{-1}$  نوار جدیدی مشاهده می کنیم که مربوط به پیوند C-N است [۸۲، ۴۰].



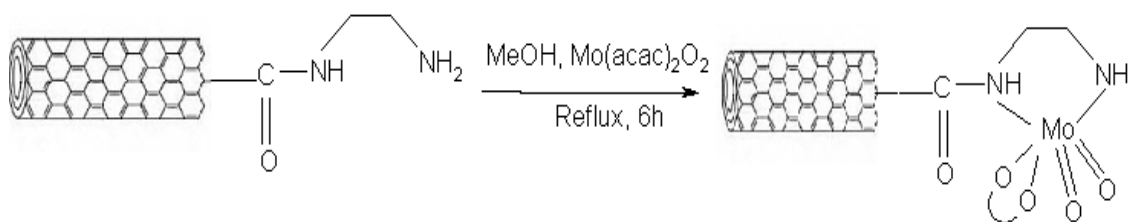
شکل ۳-۴: عامل دار کردن نانولوله کربنی چنددیواره با اتیلن دی آمین



شکل ۳-۵: طیف FT-IR نانولوله کربنی عامل دار شده با اتیلن دی آمین

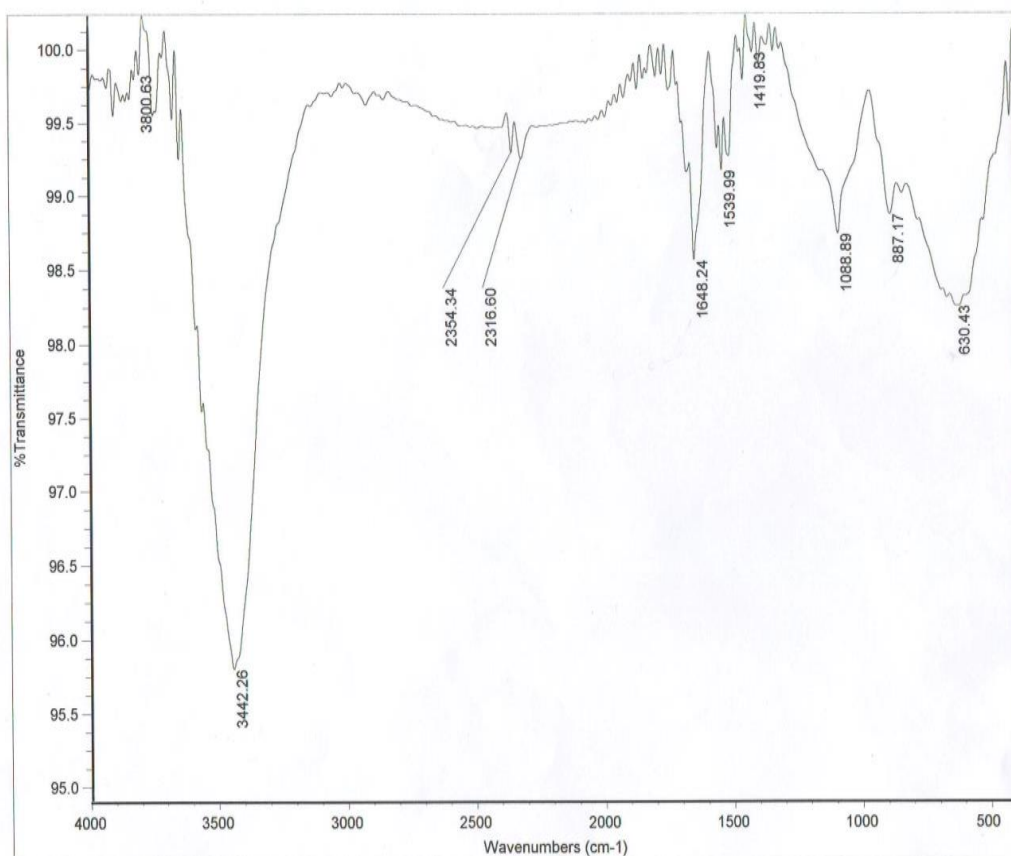
### ۳-۲-۳- تهیه کمپلکس کاتالیزگر ناهمگن CNT-EN-Mo(O)<sub>2</sub>(acac)

در مرحله بعد بستر CNT-EN به عنوان لیگاند دودندانه جایگزین یکی از لیگاندهای دودندانه استیل استوناتو کمپلکس مولیبدن شده و کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)] CNT-EN- به دست می-آید. مراحل انجام واکنش در شکل ۳-۶ نشان داده شده است.



شکل ۳-۶: واکنش تهیه کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)] CNT-EN-

با اضافه کردن MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> به نانولوله کربنی در حلال متانول، نانولوله فلزدار می‌شود که با بررسی طیف FT-IR آن شکل ۳-۷، قرار گرفتن دی‌اکسو مولیبدن آن تایید می‌گردد. یکی از مهمترین نوارهای مربوط به آرایش سیس دی‌اکسو مولیبدن بر روی بستر، نوار در ناحیه ۸۸۰-۹۴۰ cm<sup>-1</sup> می-باشد. نوار ۸۸۷ cm<sup>-1</sup> مربوط به کششی متقارن پیوند مولیبدن-اکسو و نوار ۹۴۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به کششی نامتقارن پیوند مولیبدن-اکسو می‌باشد. ظاهر شدن این نوارها تاییدی بر اتصال مولیبدن به نانو لوله کربنی است [۸۲، ۵۵، ۴۰].



شکل ۳- ۷: طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن CNT-EN-[MoO<sub>2</sub>(acac)]

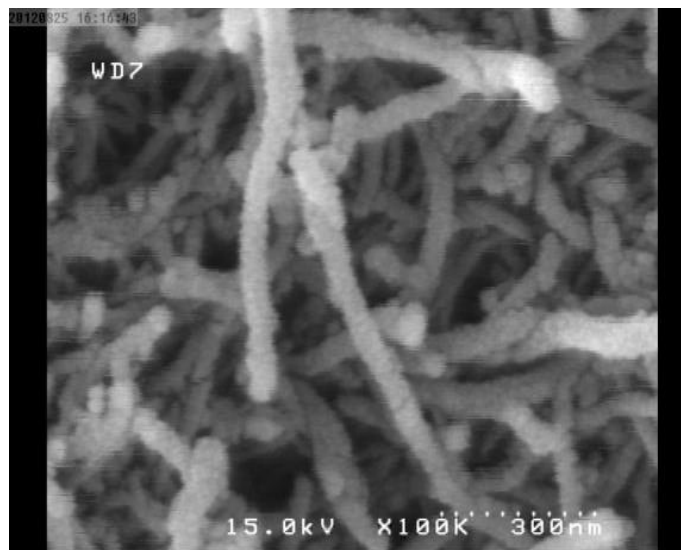
همچنین با تکنیک آنالیز عنصری قرار گرفتن لیگاند باز شیف روی بستر بررسی شد. بر اساس آنالیز عنصری (CHN) مقدار نیتروژنی که بر روی نانولوله کربنی (CNT) تثبیت شده، برابر ۱/۱۸٪ (۰/۴۲ میلی مول بر گرم) بدست آمد که تأیید دیگری است بر اینکه لیگاند اتیلن دی آمین بر روی نگه دارنده قرار گرفته است.

میزان مولیبدن متصل شده به نانولوله کربنی بوسیله تکنیک ICP، ۱/۸٪ (۰/۱۸ میلی مول بر گرم) تعیین شد که شاهد دیگری بر قرار گرفتن کمپلکس بر روی نانولوله کربنی است. از نتایج به دست آمده مشخص می شود که ۴۳ درصد از نیتروژن ها به مولیبدن متصل می باشند.

تصاویر SEM نانولوله کربنی چند دیواره و کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT به ترتیب در شکل-  
های ۳-۸ و ۳-۹ نشان داده شده است. مقایسه تصاویر SEM نشان می‌دهد که نانولوله‌های کربنی  
ماهیت خود را حفظ کرده‌اند.



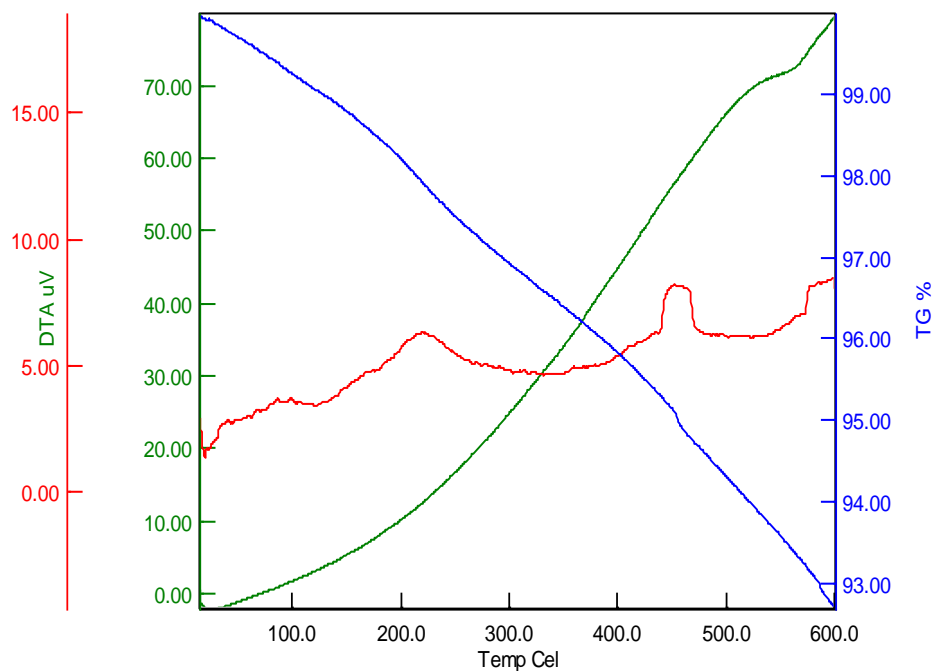
شکل ۳-۸: تصویر SEM نانولوله کربنی چند دیواره



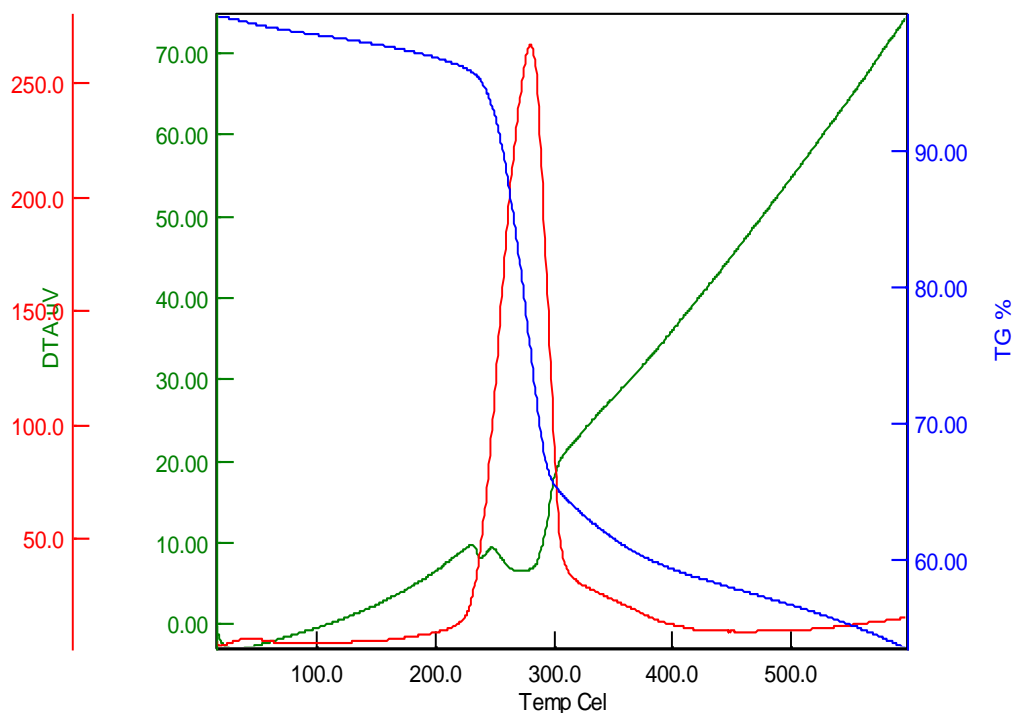
شکل ۳-۹: تصویر SEM کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT



جهت بررسی پایداری گرمایی نمونه CNT-EN-[MoO<sub>2</sub>(acac)] و مقایسه آن با بستر نانولوله کربنی، آنالیز حرارتی TG/DTA به کار گرفته شد که در شکل های ۳-۱۰ و ۳-۱۱ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، افت وزنی بستر نانولوله کربنی تا ۶۰۰ °C تنها ۷ درصد است با دو نوار گرماگیر، یکی در حدود ۲۰۰ °C که ممکن است به از دست دادن گروه کربوکسیل مربوط باشد و دیگری در حدود ۴۸۰ °C که احتمالاً مربوط به سوختن نانولوله کربنی است. اما در نمودار TG/DTA نانولوله کربنی پس از قرار گرفتن کمپلکس بر روی آن، افت وزنی ۴۰ درصدی در حدود ۲۸۰ °C رخ می دهد که نشان از سوختن کمپلکس نشانده شده بر بستر دارد. شروع این پدیده در حدود ۲۰۰ °C است، بنابر این می توان گفت این کاتالیزگر تنها تا این دما از نظر گرمایی پایدار است. تغییر رفتار گرمایی نانولوله ها پس از نشان دادن کمپلکس بر روی آن خود نشانه‌ی دیگری بر قرار گرفتن کمپلکس بر روی بستر نانولوله کربنی است.



شکل ۳-۱۰: نمودار آنالیز حرارتی نانولوله کربنی چنددیواره

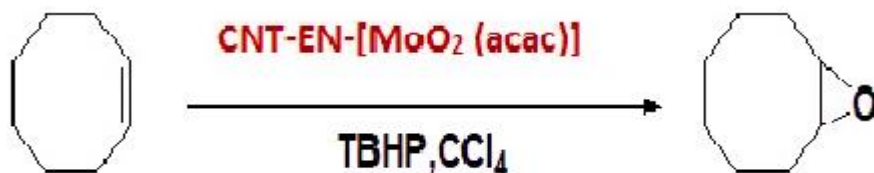


شکل ۱۱-۳ نمودار آنالیز حرارتی کاتالیزگر [CNT-EN-[MoO<sub>2</sub>(acac)]

### ۳-۳- بررسی کارایی کاتالیزگر ناهمگن [CNT-EN-[MoO<sub>2</sub>(acac)] در

#### اپوکسایش سیکلواکتن

کارایی کاتالیزگر [CNT-EN-[MoO<sub>2</sub>(acac)] در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. از سیکلواکتن به عنوان آلکن پایه استفاده شد و اثر پارامترهای گوناگون (نوع حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، دما و زمان) بررسی و بهینه شد که در ادامه بحث خواهد شد. طرح کلی واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر ناهمگن [CNT-EN-[MoO<sub>2</sub>(acac)] در شکل ۱۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۲: طرح کلی اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله TBHP در حضور کاتالیزگر ناهمگن CNT-EN- $\text{Mo(O)}_2(\text{acac})$

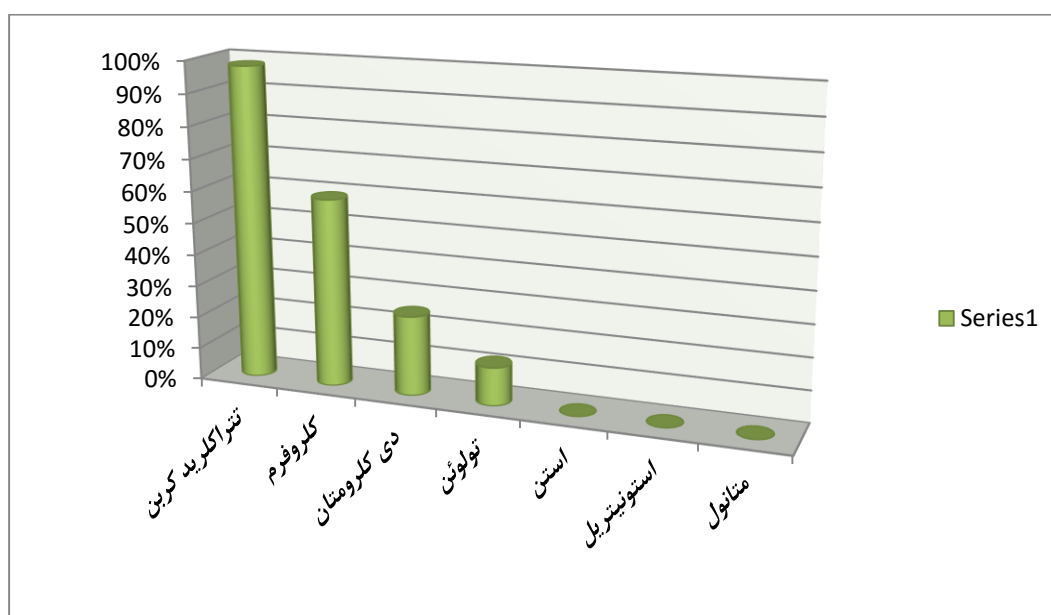
### ۳-۳-۱- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر $\text{CNT-EN-[Mo(O)}_2(\text{acac})]$

در بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر  $\text{CNT-EN-[Mo(O)}_2(\text{acac})]$  در حلال‌های مختلف بر پایه روش گفته شده در بخش ۲-۴-۱ انجام شد. داده‌های این بررسی که در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است بیانگر آن است که بیشترین بازده در تتراکلرید کربن که حلالی غیرقطبی و بدون قابلیت کوئوردینه‌کنندگی است بدست می‌آید. در توضیح این پدیده می‌توان گفت، در حلال‌های با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه آب و متانول، حلال با کوئوردینه شدن به فلز مرکزی با واکنش گر رقابت نموده و مانع اتصال واکنش گر به فلز مرکزی می‌شود و از اینرو پیشرفت واکنش کند یا حتی متوقف می‌شود. از اینرو حلال‌های غیرقطبی که توانایی کوئوردینه شدن به فلز مرکزی را ندارند همچون تتراکلرید کربن، مناسب‌ترین حلال در این فرآیند هستند. این پدیده تأیید کننده گزارش‌های سیستم‌های کاتالیزوری مشابه است [۸۳، ۵۵، ۴۶].

جدول ۳-۱: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسند TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN-

[MoO<sub>2</sub>(acac)]

حلال	درصد اپوکسید بعد از ۱۲۰ دقیقه
تتراکلرید کربن	۹۸
کلروفرم	۵۹
دی کلرومتان	۲۵
تولوئن	۱۲
استن	ناچیز
استونیتریل	ناچیز
متانول	ناچیز



شکل ۳-۱۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسند TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN-

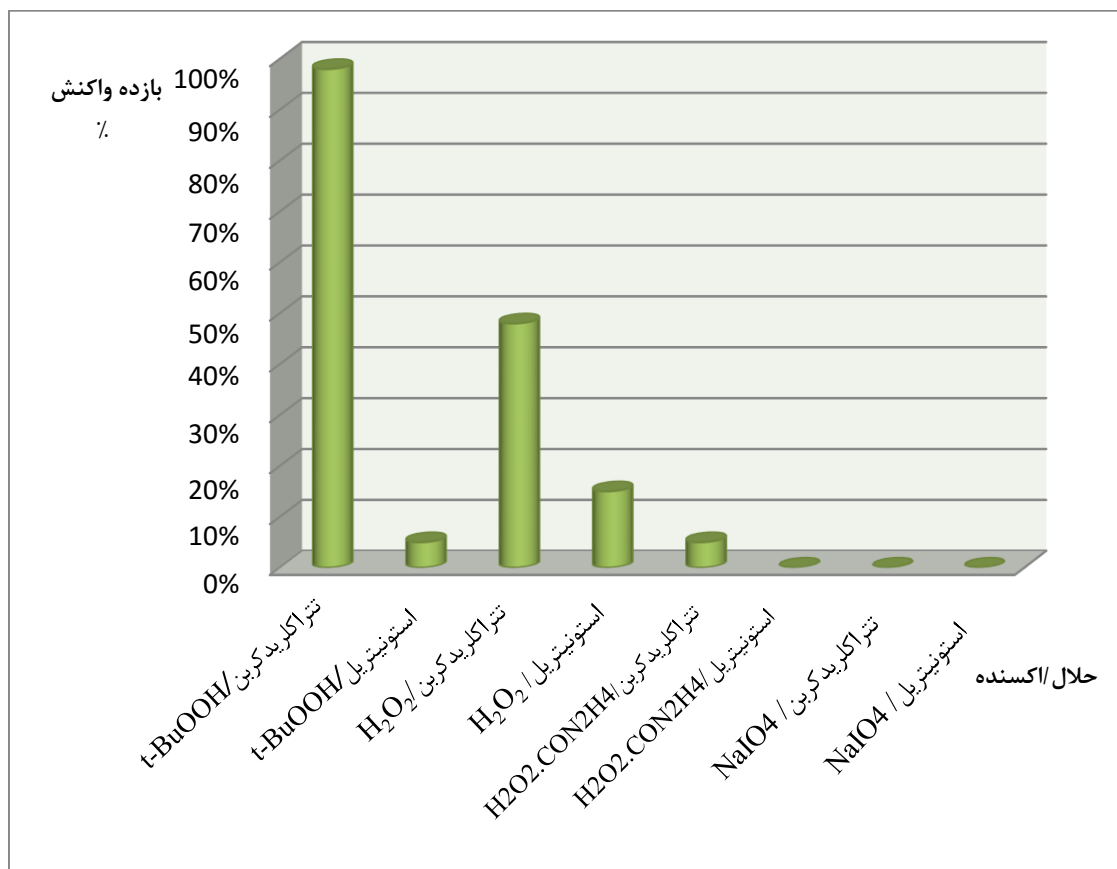
[MoO<sub>2</sub>(acac)]

### ۲-۳-۳- بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

جهت بررسی این اثر هفت واکنش طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۲ انجام شد. نتایج در جدول ۲-۳ و شکل ۱۴-۳ نشان می‌دهد که واکنش با اکسنده‌های اوره- پراکسید و سدیم پریدات و هیدروژن پراکسید بازده پایینی دارد. در مورد سدیم پریدات بازده پایین می‌تواند به دلیل وجود آب باشد که مانع پیشرفت واکنش می‌گردد [۴۶]. مناسب‌ترین اکسنده TBHP با حلال CCl<sub>4</sub> است، که بالاترین درصد اپوکسید (۹۸٪) را به دست می‌دهد، بنابراین این اکسنده به عنوان اکسنده برتر انتخاب گردید. در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه نیز این اکسنده به عنوان اکسنده برتر انتخاب شده است [۸۴،۵۵].

جدول ۲-۳: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۳۰ میلی‌گرم کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

حلال	اکسنده	بازده واکنش (%)
تتراکلرید کربن	t-BuOOH	۹۸
استونیتریل	t-BuOOH	۵
تتراکلرید کربن	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۴۸
استونیتریل	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۱۵
تتراکلرید کربن	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	۵
استونیتریل	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	ناچیز
تتراکلرید کربن	NaIO <sub>4</sub>	ناچیز
استونیتریل	NaIO <sub>4</sub>	ناچیز



شکل ۳-۱۴: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با 1/12 میلی مول اکسنده

TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN-[MoO<sub>2</sub>(acac)]

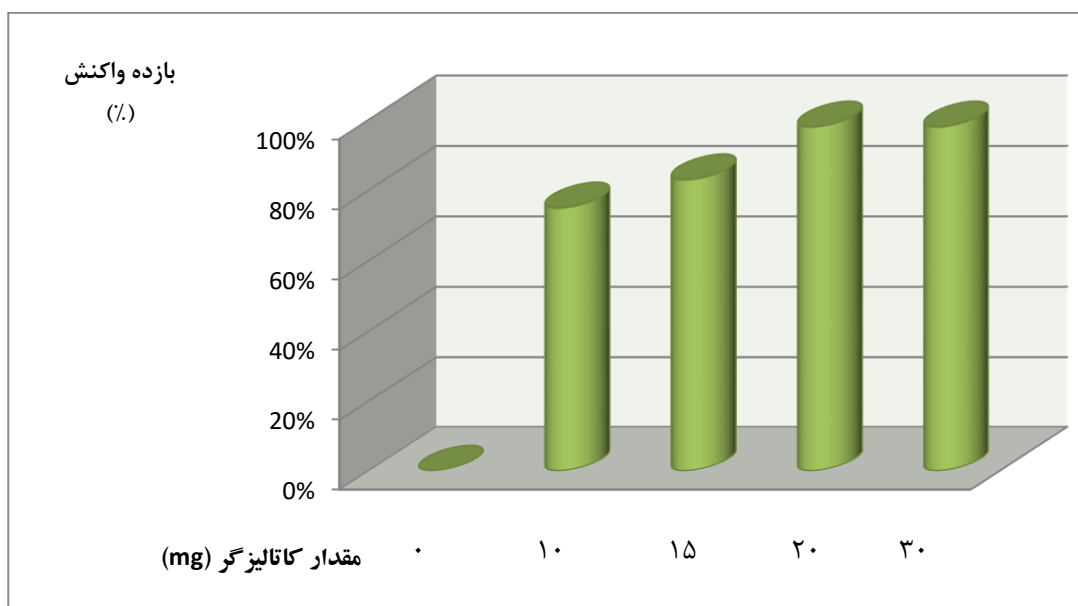
### ۳-۳-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

این اثر بر پایه روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۳ بررسی شد. نتایج بدست آمده در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۵ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود واکنش بدون حضور کاتالیزور هیچ پیشرفتی نداشت و با افزایش میزان کاتالیزگر، بازده اپوکسایش سیکلواکتن افزایش یافت. نقش یون فلزی در اینجا فعال کردن ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید جهت انتقال اتم اکسیژن به آلکن می باشد چرا که اکسنده به تنهایی به قدر کافی الکترون دوست نیست تا بتواند به پیوند دوگانه اولفین حمله کند [۸۵]. بر این اساس ۲۰ میلی گرم مقدار بهینه کاتالیزگر ناهمگن است که این مقدار در

مقایسه با کارهای مشابه گزارش شده [۵۶] کمتر می‌باشد و این نشان دهنده فعالیت بالای این سیستم کاتالیزوری است.

جدول ۳-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۴ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر CNT-EN-  
[MoO<sub>2</sub>(acac)]

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده واکنش (%)
۰	۱۰
۱۰	۶۸
۱۵	۸۳
۲۰	۹۸
۳۰	۹۸



شکل ۳-۱۵: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر CNT-EN-

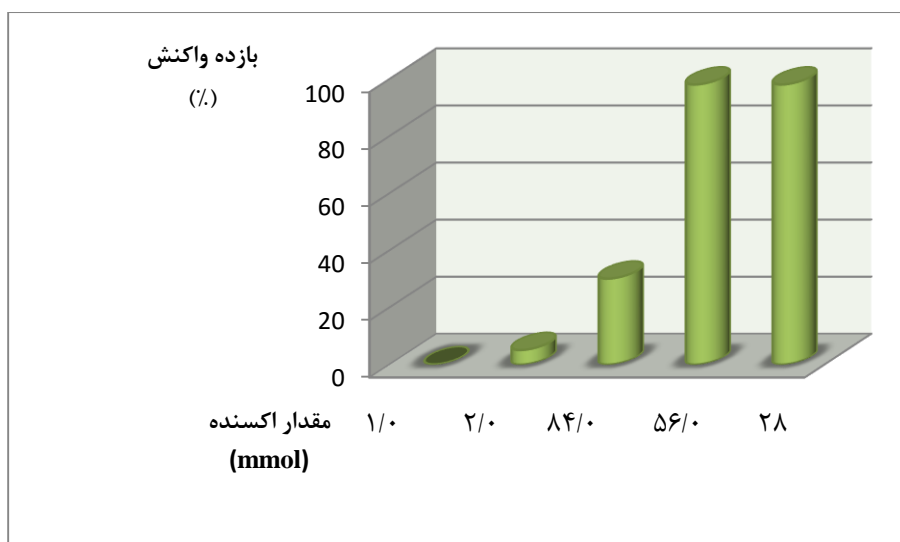
[MoO<sub>2</sub>(acac)]

### ۴-۳-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

بر پایه روش گفته شده در بخش ۴-۴-۲ اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT بررسی شد و داده‌های آن در جدول ۴-۳ و شکل ۱۶-۳ آمده است. همان طور که دیده می‌شود، با افزایش مقدار اکسنده در این شرایط، بازده افزایش می‌یابد تا اینکه با استفاده از مقدار ۰/۳ میلی‌لیتر (۰/۸۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید بازده به بیشترین مقدار رسیده و ثابت می‌شود بنابراین این مقدار به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول ۴-۳: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر

CNT-EN-[MoO <sub>2</sub> (acac)]	
مقدار اکسنده (mmol)	بازده واکنش (%)
۰	۰
۰/۲۸	۵
۰/۵۶	۳۰
۰/۸۴	۹۸
۱/۱۲	۹۸



شکل ۱۶-۳: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با

اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

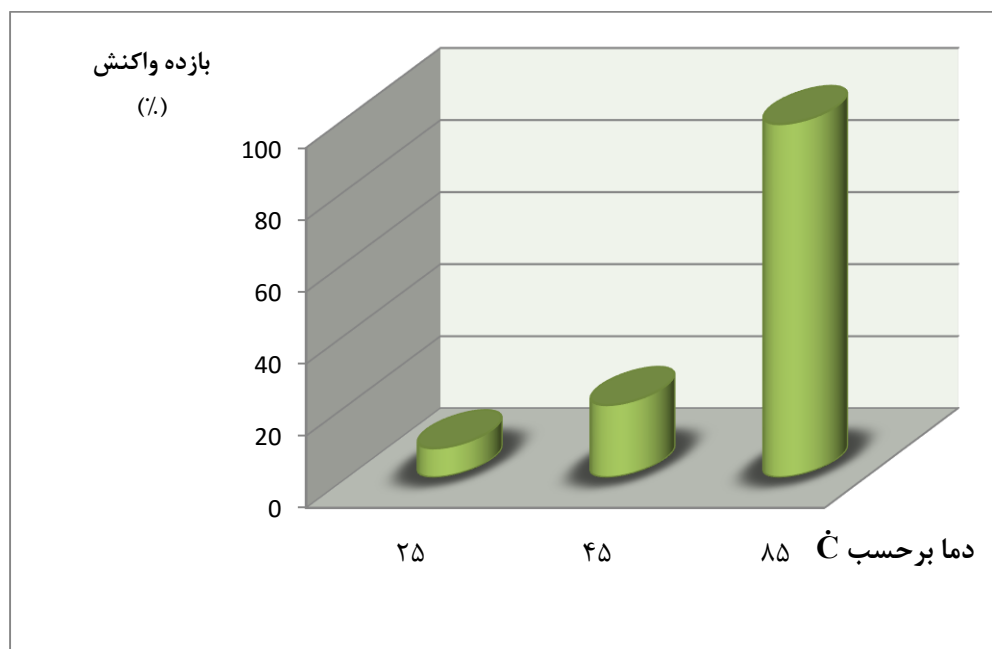


### ۳-۳-۵- بررسی اثر دما با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

این پارامتر با واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در دماهای گوناگون بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۲-۴-۵ بررسی شد. بر اساس داده‌های جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۷، فعالیت این کاتالیزگر رابطه مستقیمی با دما دارد و در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد که نقطه جوش حلال CCl<sub>4</sub> است بالاترین بازده را بدست می‌دهد. بر اساس مقالاتی که در این زمینه در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه عمل نموده‌اند نیز نتایج مشابهی ذکر شده است [۸۶].

جدول ۳-۵: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۰/۸۴ میلی‌مول اکسنده TBHP به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

بازده واکنش (%)	دما بر حسب °C
۸	۲۵
۲۰	۴۵
۹۸	۸۵



شکل ۳-۱۷: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۰/۸۴

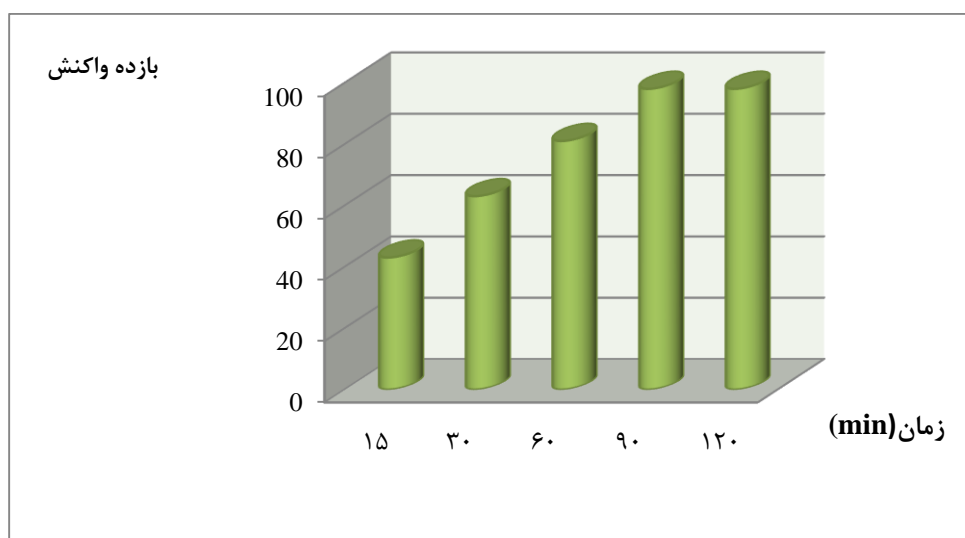
میلی‌مول اکسنده TBHP به مدت ۱۲۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

### ۳-۳-۶- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

این پارامتر نیز با واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT در مدت زمان‌های متفاوت، بر پایه روش گفته شده در بخش ۲-۴-۶ بررسی شد. داده‌های جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۸ نشان می‌دهد مطابق انتظار با افزایش زمان، بازده نیز بیشتر می‌شود تا اینکه پس از ۹۰ دقیقه به بیشترین مقدار رسیده و ثابت می‌شود. بدین ترتیب بالاترین بازده پس از گذشت ۹۰ دقیقه بدست می‌آید.

جدول ۳-۶: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۰/۸۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

زمان (min)	بازده واکنش (%)
۱۵	۴۳
۳۰	۶۳
۶۰	۸۱
۹۰	۹۸
۱۲۰	۹۸



شکل ۳-۱۸: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۰/۸۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

### ۷-۳-۳- جمع بندی شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر

#### ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN

همانطور که در جدول ۷-۳ دیده می‌شود، شرایط مناسب برای اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر، ۰/۳ میلی‌لیتر (۰/۸۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، ۳ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن به عنوان حلال در مدت زمان ۹۰ دقیقه می‌باشد.

جدول ۷-۳: شرایط بهینه در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN

تتراکلرید کربن، ۳ میلی‌لیتر	نوع حلال
<i>t</i> -BuOOH، ۰/۸۴ میلی‌مول	نوع و مقدار اکسنده
۲۰ میلی‌گرم	مقدار کاتالیزگر
۸۵ °C	دما
۹۰ دقیقه	زمان

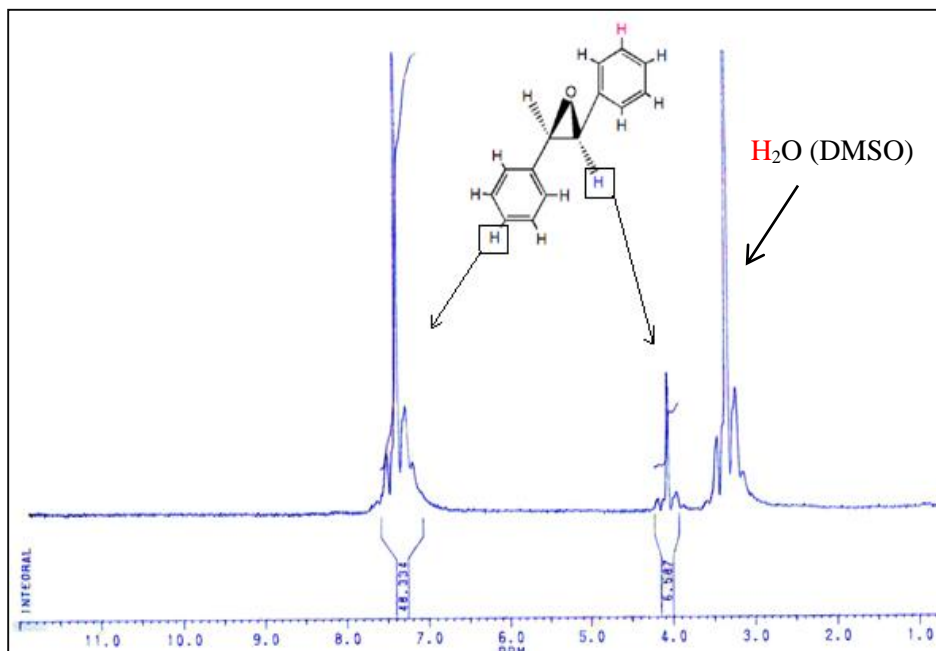
### ۸-۳-۳- اپوکسایش آلکن‌های مختلف با کاتالیزگر ناهمگن CNT-EN-

#### [MoO<sub>2</sub>(acac)]

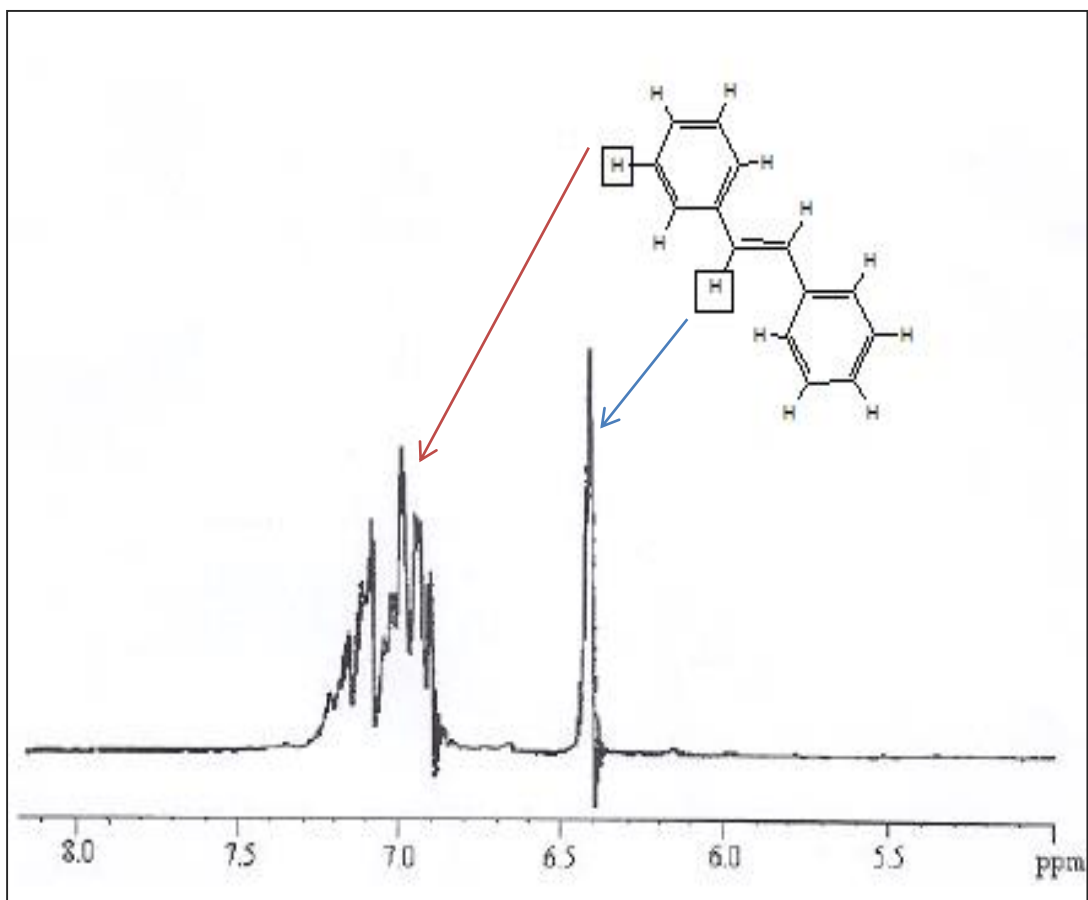
در این بررسی از اکسنده TBHP و کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در شرایط بهینه مطابق روش کار شرح داده شده در بخش ۲-۴-۷ استفاده شد و نتایج حاصل در جدول ۳-۸ آمده است. α- متیل استایرن ۸۶٪ فرآورده اصلی و ۱۲٪ فرآورده جانبی و سیکلوهگزن ۷۰٪ فرآورده اصلی و ۲۸٪ فرآورده جانبی بعد از گذشت ۲ ساعت بدست می‌دهند. همچنین α- پینن ۷۲٪ فرآورده اصلی و ۱- هگزن ۷۱٪ فرآورده اصلی بعد از گذشت ۳ ساعت تولید می‌کنند. ۱- اکتن نیز ۶۰٪ فرآورده اصلی و استایرن ۸۱٪ اپوکسید و ۷٪ بنزآلدهید به عنوان فرآورده جانبی پس از گذشت ۶ ساعت ایجاد می‌کنند.

همانطور که دیده می‌شود اپوکسایش آلکن‌های خطی زمان طولانی‌تری نسبت به زمان بهینه‌ی بدست آمده برای سیکلواکتن نیاز دارد. بنابراین با توجه به داده‌های جدول ۳-۸ در این سیستم کاتالیزوری آلکن‌های شاخه دار و حلقوی کارایی مناسبتری نسبت به آلکن‌های خطی نشان می‌دهند [۸۳،۸۶،۸۷].

در بررسی بازده حاصل از اپوکسایش ترانس- استیلبن، امکان استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی وجود ندارد چرا که پیش ماده و فرآورده هر دو نقطه جوش بالایی داشته و از ستون GC خارج نمی‌شود بنابراین برای محاسبه بازده اپوکسید در ترانس- استیلبن طیف  $^1\text{H NMR}$  فرآورده اپوکسایش به- کار گرفته شد شکل ۳-۱۹ و با طیف  $^1\text{H NMR}$  ترانس- استیلبن مقایسه شد (شکل ۳-۲۰). ظاهر نشدن پیک در ناحیه ۶/۴ مربوط به پروتون وینیلی در طیف  $^1\text{H NMR}$  محصول اپوکسایش تاییدی بر بازده بالای اپوکسایش ترانس- استیلبن در حضور کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN است.



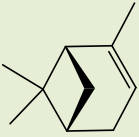
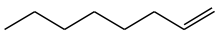
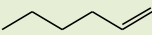
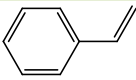
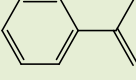
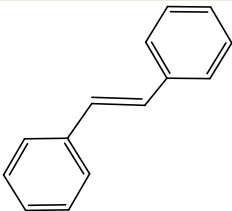


شکل ۳-۱۹: طیف  $^1\text{H NMR}$  فرآورده اپوکسایش ترانس- استیلبن با کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN



شکل ۳-۲۰: طیف  $^1\text{H}$ NMR ترانس-استیلبن

جدول ۳-۸: بازده حاصل از اپوکسایش ۰/۷ میلی مول آلکن‌های گوناگون در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۰/۸۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵°C در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

نام آلکن	ساختار آلکن	زمان (ساعت)	درصد تبدیل <sup>a</sup> (%)	بازده اپوکسید <sup>a</sup> (%)
سیکلوآکتن		۲	۹۸	۹۸
سیکلوهگزن		۲	۹۸	۷۰ <sup>b</sup>
α-پینن		۴	۷۲	۷۲
۱-اکتن		۶	۶۰	۶۰
۱-هگزن		۴	۷۱	۷۱
استایرن		۶	۸۸	۸۱ <sup>c</sup>
α-متیل استایرن		۲	۹۸	۸۶ <sup>d</sup>
ترانس-استیلبن		۴	۹۶	۹۶ <sup>e</sup>

(a) بازده بر اساس آلکن نخستین

(b) ۲۸ درصد فرآورده فرعی

(c) ۷ درصد فرآورده فرعی بنزآلدهید

(d) ۱۲ درصد فرآورده فرعی استوفنون

(e) داده‌ها بدست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن

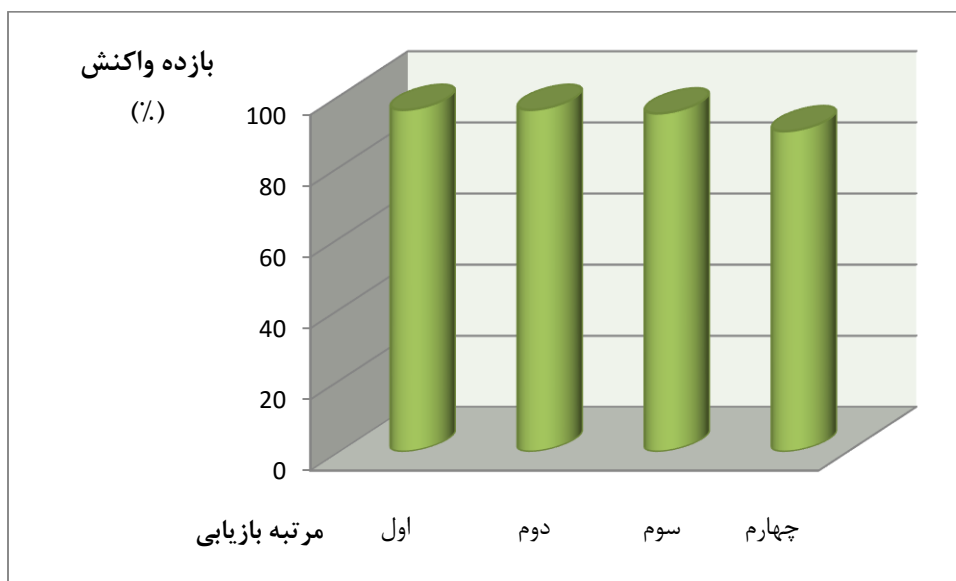
### ۹-۳-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در

#### اپوکسایش سیکلواکتن

روش بازیابی کاتالیزگر ناهمگن [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در بخش ۲-۴-۹ گفته شد. با بررسی داده‌های جدول ۳-۹ و شکل ۳-۲۱ داده شده است، مشخص می‌شود که این کاتالیزگر پس از ۴ بار استفاده پی‌درپی همچنان ویژگی کاتالیزوری خود را بدون تغییر قابل ملاحظه ای حفظ کرده است که این نشان دهنده اتصال قوی کمپلکس مولیبدن به نانولوله کربنی است. این پدیده بیانگر پایداری بسیار بالای این کاتالیزگر است.

جدول ۳-۹: بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۰/۸۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵°C به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر CNT-EN-

[MoO <sub>2</sub> (acac)]	
مرتبه بازیابی	بازده واکنش (%)
اول	۹۶
دوم	۹۶
سوم	۹۵
چهارم	۹۰



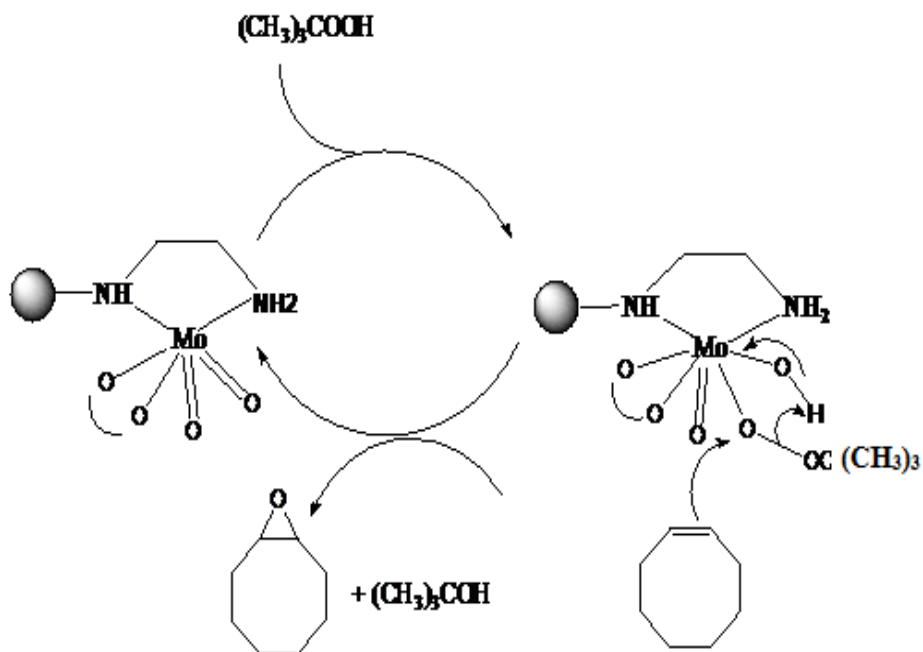
شکل ۳-۲۱ بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۰/۸۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر CNT-EN-  
[MoO<sub>2</sub>(acac)]

### ۳-۳-۱۰- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن در حضور

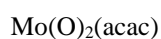
#### کاتالیزگر [MoO<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN

چرخه کاتالیزوری پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن‌ها توسط کمپلکس های مولیبدن و ترشید بوتیل هیدروژن پراکسید به صورت زیر می باشد که با توجه به مکانیسم ارائه شده در متون علمی پیشنهاد می گردد. این مکانیسم برای انتقال اکسیژن به آلکن توسط کاتالیزگر ناهمگن سنتز شده پیشنهاد می گردد. توضیحات مرحله به مرحله این مکانیسم در بخش ۱-۱۳ آمده است [۴۶].

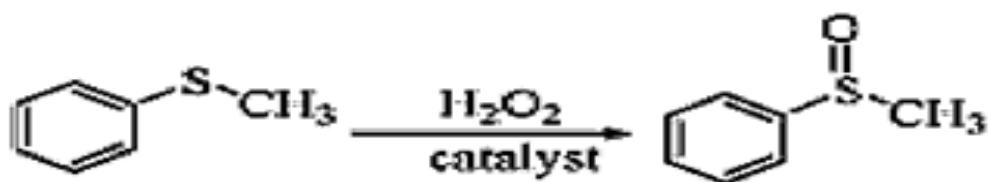




شکل ۳-۲۲: طرح مکانیسم پیشنهادی اپوکسایش آلکن به وسیله TBHP در مجاورت کاتالیزگر ناهمگن CNT-EN-



### ۳-۴- بررسی کارایی کاتالیزگر $\text{CNT-EN-}[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{acac})]$ در اکسایش متیل فنیل سولفید

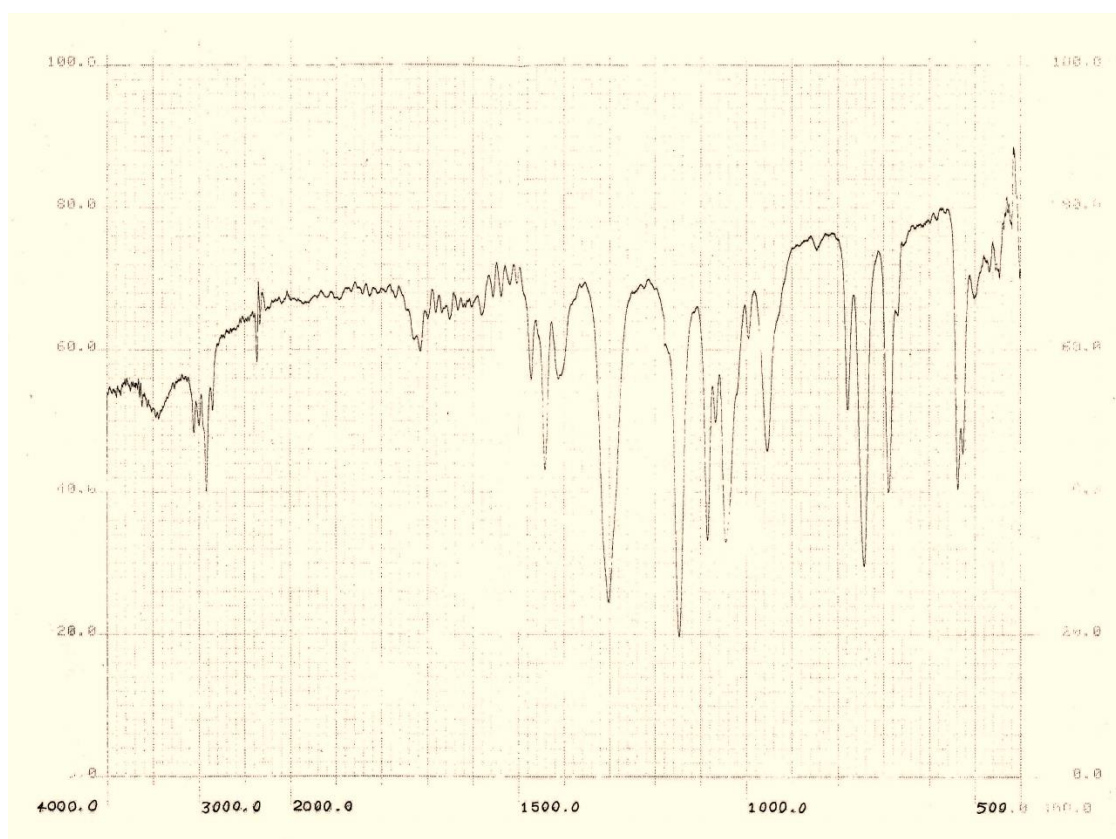


شکل ۳-۲۳: طرح کلی اکسایش متیل فنیل سولفید به وسیله  $\text{H}_2\text{O}_2$  در حضور کاتالیزگر ناهمگن

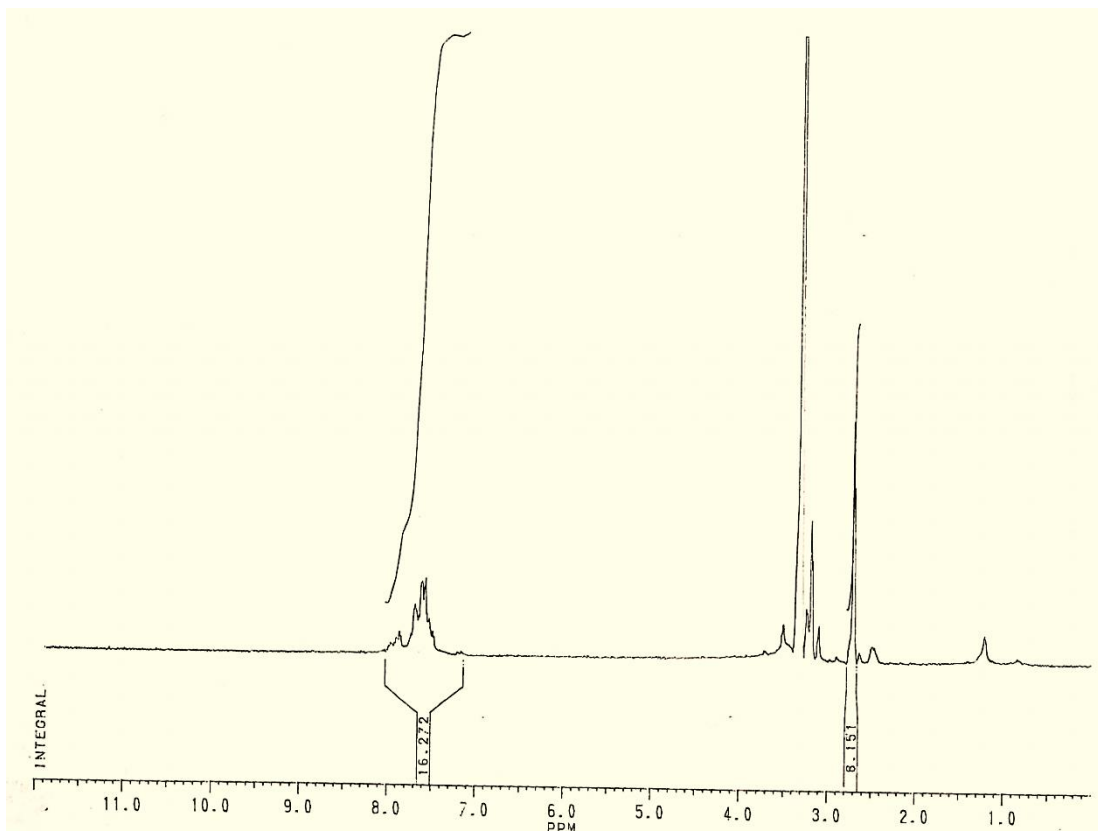


داده های  $^1\text{H NMR}$  و IR فرآورده اکسایش، تأیید کننده تشکیل سولفوکسید است (شکل ۳-۲۴) و (شکل ۳-۲۵). در طیف IR فرآورده اکسایش در حضور کاتالیزگر هتروژن CNT-EN- $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{acac})]$ ، نوار ارتعاش کششی گروه (S=O) سولفوکسید در ناحیه  $1050\text{ cm}^{-1}$  مشاهده می شود. در طیف  $^1\text{H NMR}$  فرآورده اکسایش، پیک ظاهر شده در ناحیه ۲/۷ مربوط به پروتون گروه متیل سولفوکسید است که این پیک در سولفون در ناحیه ۳ ظاهر می شود (شکل ۳-۲۶).

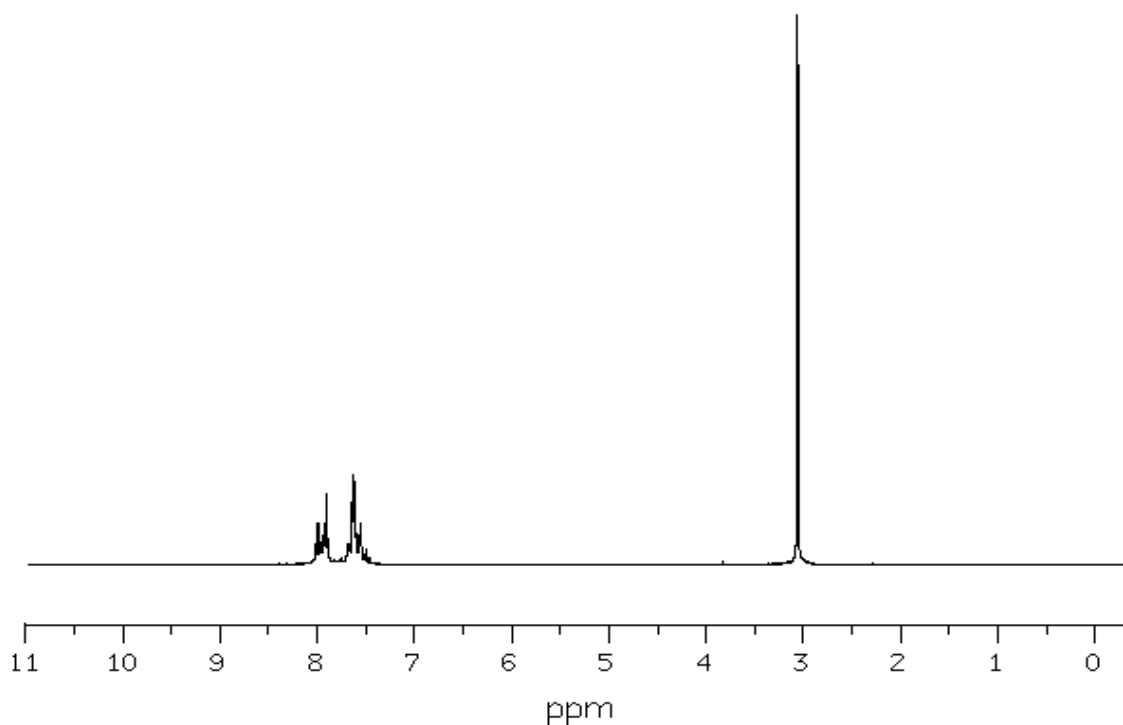
این داده ها اثبات می کند که با استفاده از کاتالیزگر  $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{acac})]$ ، سولفون محصول جانبی اکسایش سولفیدها تشکیل نشده است. که بیانگر گزینش پذیری این سیستم کاتالیزوری در اکسایش متیل فنیل سولفید است.



شکل ۳-۲۴: طیف IR فرآورده اکسایش متیل فنیل سولفوکسید با کاتالیزگر ناهمگن CNT-EN- $[\text{MoO}_2(\text{acac})]$



شکل ۳-۲۵ طیف  $^1\text{H}$  NMR فرآورده اکسایش متیل فنیل سولفوکسید با کاتالیزگر ناهمگن CNT-EN-  
 $[\text{MoO}_2(\text{acac})]$



شکل ۳-۲۶: طیف  $^1\text{H NMR}$  متیل فنیل سولفون

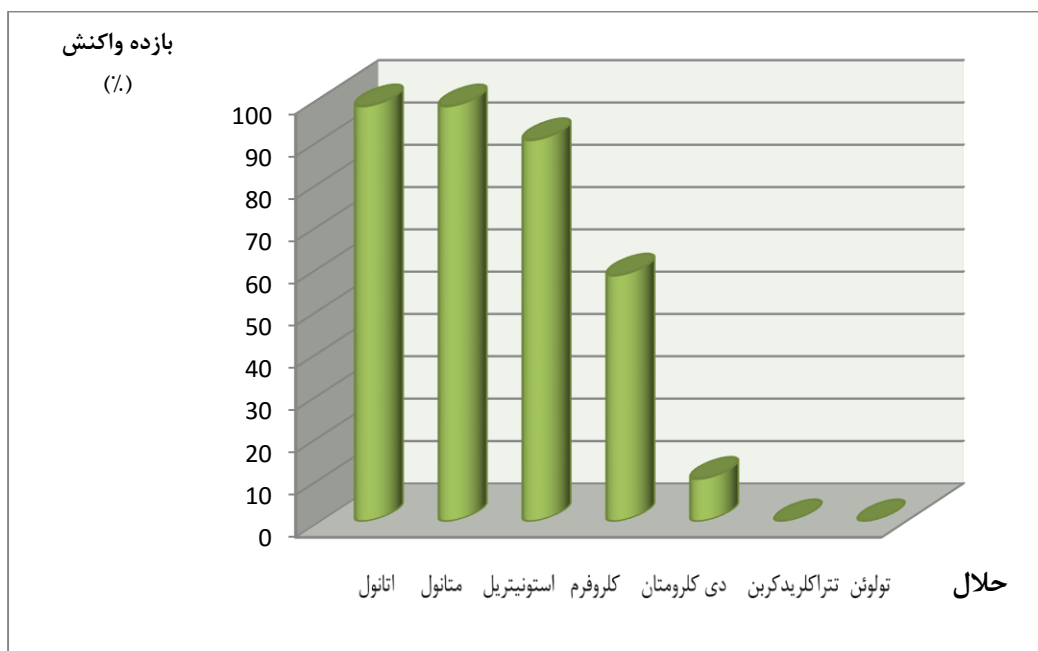
### ۳-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر $\text{CNT-EN-[Mo(O)}_2(\text{acac})]$

در بررسی این پارامتر، بر پایه روش گفته شده در بخش ۲-۵-۱ واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید با کاتالیزگر  $\text{CNT-EN-[Mo(O)}_2(\text{acac})]$  در حلال‌های گوناگون انجام شد. داده‌های این بررسی که در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۲۷ نشان داده شده است، بیانگر آن است که در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید حلال‌های قطبی بیشترین بازده را دارند. در توضیح این پدیده می‌توان گفت، اکسنده  $\text{H}_2\text{O}_2$  در حلال‌های قطبی بهتر حل می‌شود [۷۸]. بنابراین حلال اتانول که سمیت کمتری نسبت به متانول دارد، به عنوان حلال برتر در دیگر واکنش‌ها به کار گرفته شد.

جدول ۳-۱۰: بررسی اثر نوع حلال در اکسایش ۱ میلی‌مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۵ میلی‌مول اکسنده

$H_2O_2$  در دمای جوش حلال به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر [CNT-EN-[Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]

حلال	بازده واکنش (%)
اتانول	۹۸
متانول	۹۸
استونیتریل	۹۰
کلروفرم	۵۸
دی کلرومتان	۱۰
تتراکلریدکربن	۰
تولوئن	۰



شکل ۳-۲۷: بررسی اثر نوع حلال در اکسایش ۱ میلی‌مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۵ میلی‌مول

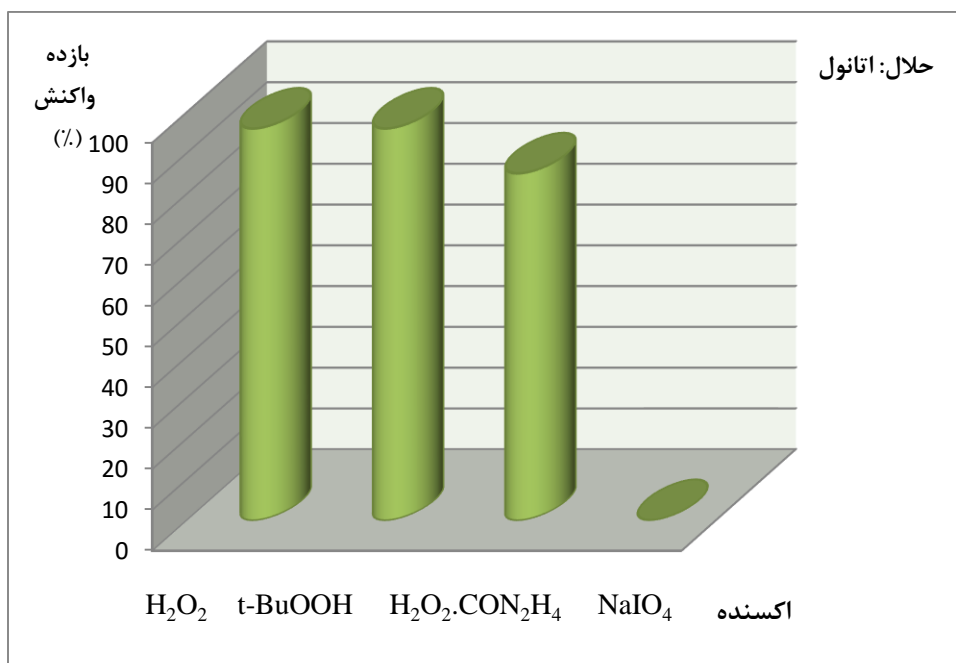
اکسنده  $H_2O_2$  در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر [CNT-EN-[Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]

### ۳-۴-۲- اثر اکسنده با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN

بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید با کاتالیزگر CNT-EN-[Mo(O)<sub>2</sub>(acac)] در بخش ۲-۵-۲ ارائه شد. داده‌های جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۲۸ نشان می‌دهد که هیدروژن پراکسید و ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به همراه حلال قطبی بازده بیشتری نسبت به اوره هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات دارد. که این با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه گزارش شده به طور کامل همخوانی دارد [۷۸]. در ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید نیز بازده مشابه هیدروژن پراکسید بدست آمد، ولی از بین این دو اکسنده هیدروژن پراکسید بدلیل قیمت مناسب و قابل دسترس بودن و همچنین نداشتن محصول جانبی به عنوان اکسنده سبز در واکنش‌های شیمیایی شناخته شده است. بنابراین این اکسنده به عنوان اکسنده برتر در دیگر واکنش‌ها به کار گرفته شد.

جدول ۳-۱۱: بررسی اثر نوع اکسنده در اکسایش ۱ میلی‌مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی‌لیتر حلال اتانول با ۱/۵ میلی‌مول اکسنده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN

حلال	اکسنده	بازده واکنش (%)
اتانول	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۹۶
اتانول	<i>t</i> -BuOOH	۹۶
اتانول	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	۸۵
اتانول	NaIO <sub>4</sub>	ناچیز



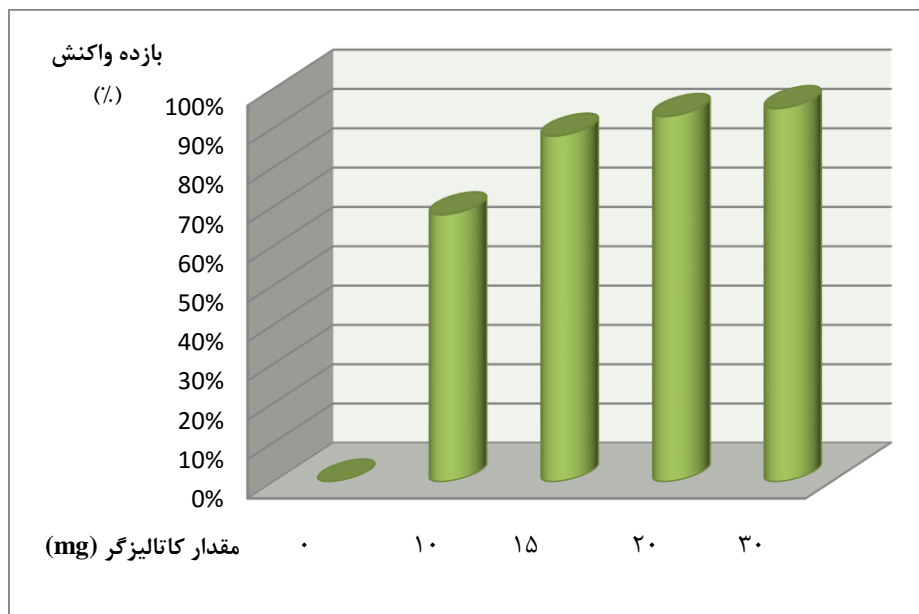
شکل ۳-۲۸: بررسی اثر نوع اکسنده در اکسایش ۱ میلی‌مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی‌لیتر حلال اتانول با ۱/۵ میلی‌مول اکسنده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)-EN-CNT

### ۳-۴-۳ - بررسی اثر مقدار کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)-EN-CNT

بر پایه روش گفته شده در بخش ۲-۵-۳ اثر مقدار کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)-EN-CNT در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید بررسی شد. بر پایه‌ی داده‌های جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۲۸، با افزایش مقدار کاتالیزگر، کارایی کاتالیزگر ابتدا افزایش یافته و در ادامه ثابت می‌ماند. با توجه به این نتایج، ۲۰ میلی‌گرم مقدار بهینه کاتالیزور ناهمگن است.

جدول ۳-۱۲: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اکسایش ۱ میلی‌مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی‌لیتر حلال اتانول با ۱/۵ میلی‌مول اکسنده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)-EN-CNT

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده واکنش (%)
۰	۰
۱۰	۶۸
۱۵	۸۸
۲۰	۹۵
۳۰	۹۵



شکل ۳-۲۹: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی لیتر حلال اتانول ۱/۵ میلی مول اکسنده  $H_2O_2$  در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر  $CNT-EN-[Mo(O)_2(acac)]$

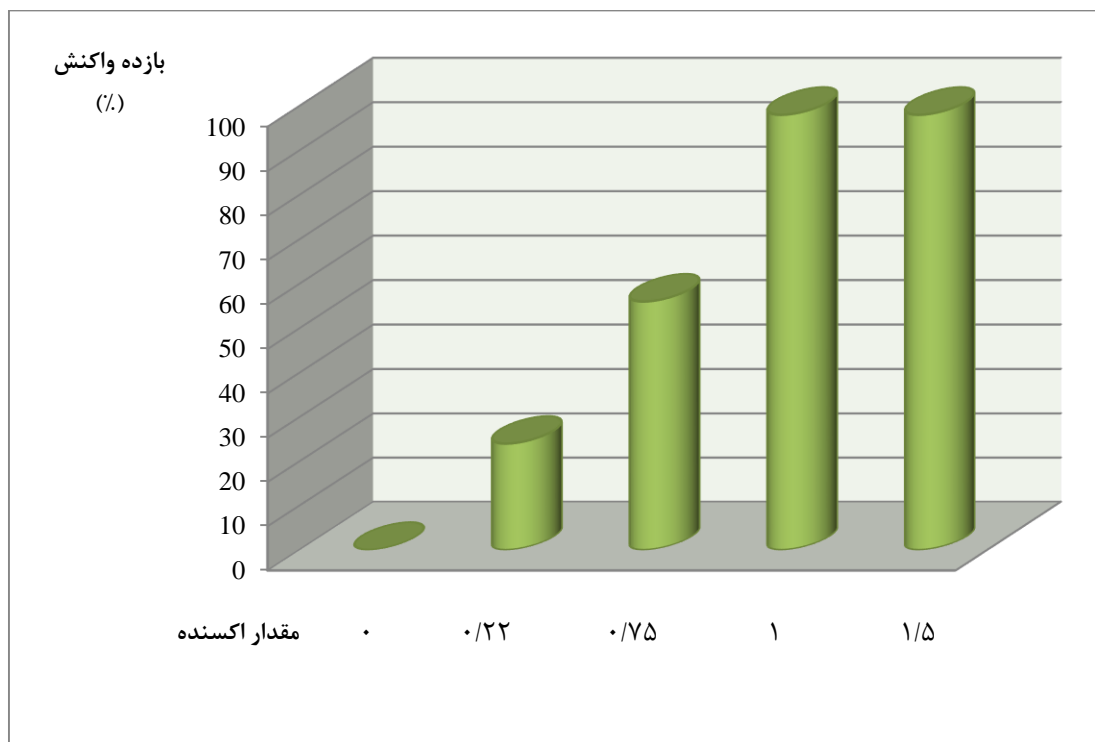
### ۳-۴-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر $CNT-EN-[Mo(O)_2(acac)]$

بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۲-۵-۴ اثر مقدار اکسنده در واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید با کاتالیزگر  $CNT-EN-[Mo(O)_2(acac)]$  بررسی شد و داده‌های آن در جدول ۳-۱۳ و شکل ۳-۳۰ آورده شده است. همانطور که دیده می‌شود، با افزایش مقدار اکسنده در این شرایط، بازده افزایش می‌یابد تا اینکه با به کارگیری مقدار ۰/۱۲ میلی لیتر (۱ میلی مول) هیدروژن پراکسید، بازده به بیشترین مقدار رسیده و ثابت می‌شود بنابراین این مقدار به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.



جدول ۳-۱۳: بررسی اثر مقدار اکسنده در اکسایش ۱ میلی‌مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی‌لیتر حلال اتانول ۱ میلی‌مول اکسنده  $H_2O_2$  در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر CNT-EN-

[Mo(O) <sub>2</sub> (acac)]	
مقدار اکسنده (mmol)	بازده واکنش (%)
۰	۰
۰/۲۲	۲۴
۰/۷۵	۵۶
۱	۹۸
۱/۵	۹۸



شکل ۳-۳۰: بررسی اثر مقدار اکسنده در اکسایش ۱ میلی‌مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی‌لیتر حلال اتانول ۱ میلی

مول اکسنده  $H_2O_2$  در دمای محیط به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر CNT-EN-

[Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]

### ۳-۴-۵- بررسی اثر دما با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

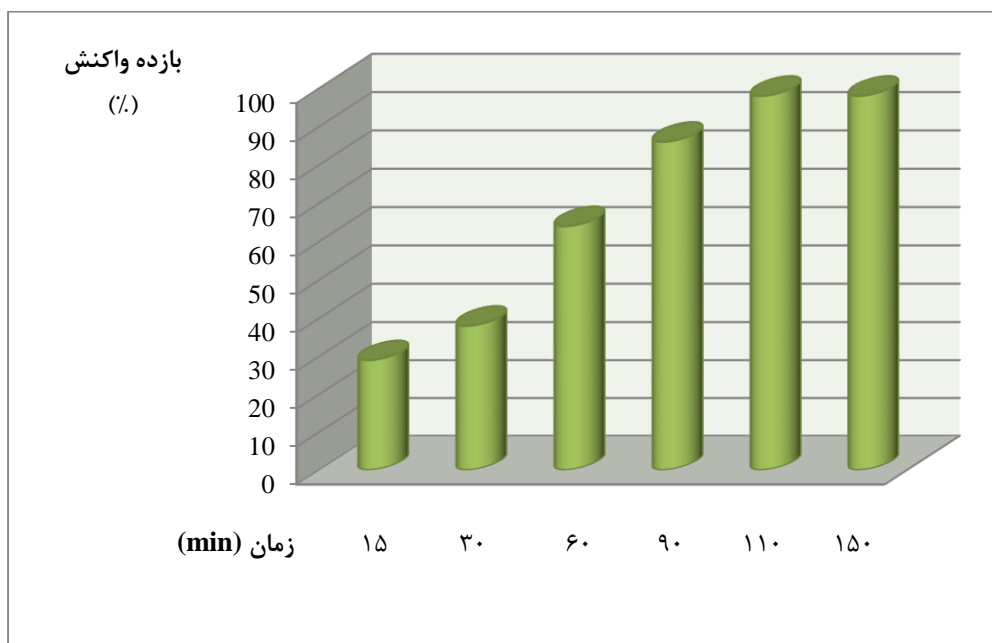
به دلیل شرایط ملایم اکسایش متیل فنیل سولفید و همچنین تشکیل فرآورده جانبی سولفون در دمای بالاتر، همه واکنش ها در دمای محیط بدون رفلاکس انجام شد.

### ۳-۴-۶- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

واکنش اکسایش متیل فنیل سولفید با کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT در مدت زمان‌های گوناگون، بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۲-۵-۶ بررسی شد. داده‌های جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۳۱، نشان می‌دهد که مطابق انتظار با افزایش زمان، بازده نیز بیشتر می‌شود تا اینکه پس از ۱۱۰ دقیقه به بیشترین مقدار رسیده، ثابت می‌شود و بدین ترتیب بالاترین بازده بدست می‌آید.

جدول ۳-۱۴: بررسی اثر زمان در اکسایش ۱ میلی‌مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی‌لیتر حلال اتانول با ۱ میلی‌مول اکسنده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در دمای محیط در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-EN-CNT

زمان (min)	بازده واکنش (%)
۱۵	۲۹
۳۰	۳۸
۶۰	۶۴
۹۰	۸۶
۱۱۰	۹۸
۱۵۰	۹۸



شکل ۳-۳۱: بررسی اثر زمان در اکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی لیتر حلال اتانول با ۱ میلی مول اکسنده  $H_2O_2$  در دمای محیط در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر  $CNT-EN-[Mo(O)_2(acac)]$

### ۳-۴-۷- جمع بندی شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر

#### ناهمگن $CNT-EN-[Mo(O)_2(acac)]$

همانطور که در جدول ۳-۱۵ دیده می شود، شرایط بهینه برای اکسایش ۱ میلی مول فنیل متیل سولفید، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر  $CNT-EN-[Mo(O)_2(acac)]$ ، ۰/۱۲ میلی لیتر (۱ میلی مول) هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، ۲ میلی لیتر اتانول به عنوان حلال، در مدت زمان ۱۱۰ دقیقه می باشد.

جدول ۳-۱۵: شرایط بهینه در اپوکسایش ۱ میلی مول متیل فنیل سولفید در حضور کاتالیزگر CNT-EN-[Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]

اتانول، ۲ میلی لیتر	نوع و مقدار حلال
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ، ۱ میلی مول	نوع و مقدار اکسنده
۲۰ میلی گرم	مقدار کاتالیزگر
محیط	دما
۱۱۰ دقیقه	زمان

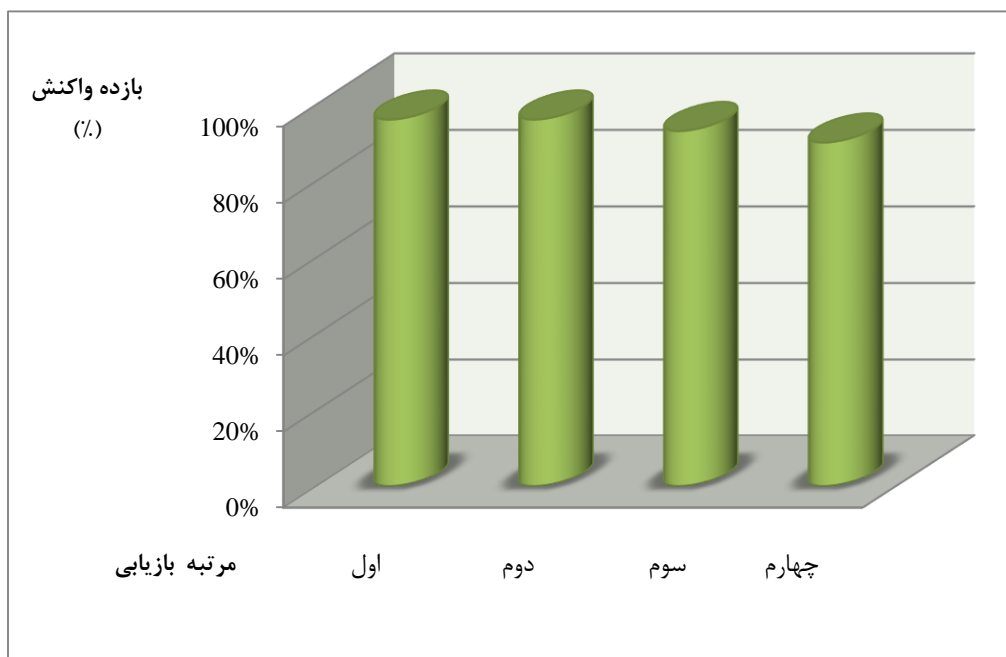
### ۳-۴-۸- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در

#### اکسایش متیل فنیل سولفید

روش بازیابی کاتالیزگر ناهمگن [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT-EN در بخش ۲-۵-۷ گفته شد. با بررسی داده‌های جدول ۳-۱۶ و شکل ۳-۳۲ دیده می‌شود که این کاتالیزگر پس از ۴ بار استفاده پی‌درپی همچنان ویژگی کاتالیزوری خود را بدون هیچ تغییری حفظ کرده است. این پدیده بیانگر اتصال قوی و محکم کمپلکس مولیبدن به نانولوله کربنی و پایداری بالای کاتالیزگر است.

جدول ۳-۱۶: بررسی بازیابی کاتالیزگر در اکسایش ۱ میلی‌مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی‌لیتر حلال اتانول با ۱ میلی‌مول اکسنده  $H_2O_2$  در دمای محیط به مدت ۱۱۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر CNT-EN- $[Mo(O)_2(acac)]$

مرتبه بازیابی	بازده واکنش (%)
اول	۹۶
دوم	۹۶
سوم	۹۳
چهارم	۹۰



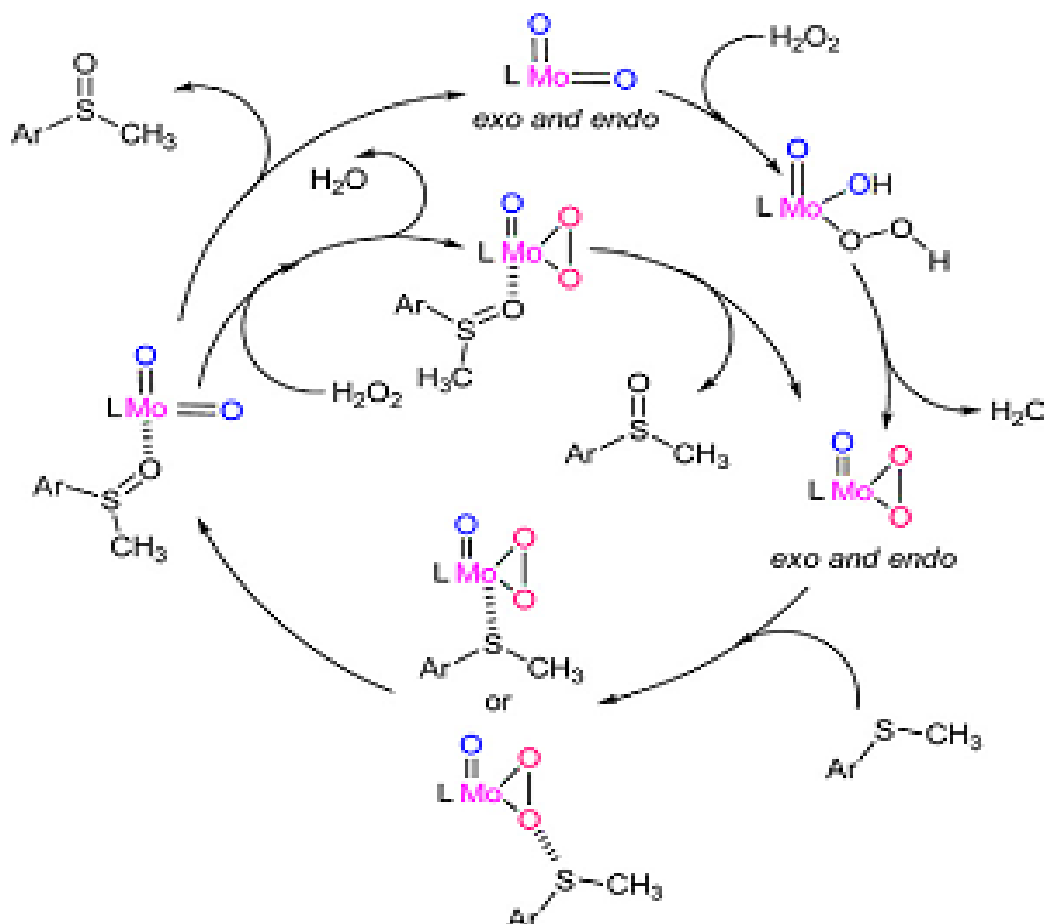
شکل ۳-۳۱: بررسی بازیابی کاتالیزگر در اکسایش ۱ میلی‌مول متیل فنیل سولفید در ۲ میلی‌لیتر حلال اتانول با ۱ میلی‌مول اکسنده  $H_2O_2$  در دمای محیط به مدت ۱۱۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر CNT-EN- $[Mo(O)_2(acac)]$

$[Mo(O)_2(acac)]$

### ۳-۴-۹- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از هیدروژن پراکسید به متیل فنیل

#### سولفید

چرخه کاتالیزوری پیشنهادی برای اکسایش سولفیدها توسط کمپلکس های مولیبدن و هیدروژن پراکسید به صورت زیر می باشد که با توجه به نتایج مشابه به دست آمده است. این مکانیسم برای انتقال اکسیژن به آلکن توسط کمپلکس هتروژن سنتز شده پیشنهاد می گردد. توضیحات این مکانیسم در بخش (۱۵-۱) آمده است [۷۸].



شکل ۳-۳: مکانیسم پیشنهادی انتقال اکسیژن از هیدروژن پراکسید به متیل فنیل سولفید

### ۳-۵- نتیجه گیری

با مقایسه سیستم کاتالیزوری تهیه شده در این تحقیق با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه، که در سال‌های گذشته مورد بررسی قرار گرفته است، نتایج جالبی بدست آمد که در جدول ۳-۱۷ آورده شده است و تأیید کننده برتری سیستم [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT است.

جدول ۳-۱۷: مقایسه سیستم کاتالیزوری [Mo(O)<sub>2</sub>(acac)]-CNT با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه

ردیف	بستر	لیگاند	فلز	شرایط بهینه و بازده واکنش	مراجع
۱	ZSPP	پلی اتیلن گلیکول	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	کاتالیزگر ۵۶۰۰ mg اکسنده/ماده اولیه ۱:۲، ۹۵٪	۵۴
۲	نانو لوله کربنی	۴-آمینو پیریدین	Mo(CO) <sub>6</sub>	کاتالیزگر ۱۰۰ mg اکسنده/ماده اولیه ۱:۲، ۱۰۰٪	۵۶
۳	PVC	اتیلن دی آمین، سالیسیل آلدهید	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	کاتالیزگر ۲۰ mg اکسنده/ماده اولیه ۱:۲، ۹۸٪	۸۸
۴	نانو لوله کربنی	اتیلن دی آمین	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	کاتالیزگر ۲۰ mg اکسنده/ماده اولیه ۱:۲، ۹۸٪	-
۵	پلی استایرن	Hpbmz	VO(acac) <sub>2</sub>	کاتالیزگر ۶۰ mg اکسنده/ماده اولیه ۱:۲، ۷۸٪	۸۹
۶	زنولیت	-	VO(tmbmz) <sub>2</sub>	کاتالیزگر ۱۵ mg اکسنده/ماده اولیه ۱:۱، ۹۴٪	۹۰
۷	نانو لوله کربنی	اتیلن دی آمین	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	کاتالیزگر ۲۰ mg اکسنده/ماده اولیه ۱:۱، ۹۸٪	-

در سیستم کاتالیزوری ۱، ویژگی کاتالیزوری فلز مولیبدن نشانده شده روی بستر عامل‌دار بررسی شده، با اینکه بازده اپوکسایش آلکن‌ها بالا است، اما میزان مصرفی کاتالیزگر بسیار زیاد است که از نظر اقتصادی مناسب نیست [۵۴].

در سیستم کاتالیزوری ۲، با مطالعه ویژگی کاتالیزوری فلز مولیبدن قرار گرفته روی بستر نانولوله-کربنی، اگرچه مقدار مصرفی کاتالیزگر کم بود و بازده بالایی بدست آمد، اما باز هم نسبت به سیستم کاتالیزوری تهیه شده در این تحقیق مقدار زیادی است [۵۶].

در سیستم کاتالیزوری ۳، ویژگی کاتالیزوری باز شیف مولیبدن قرار گرفته روی بستر PVC بررسی شده، بازده خوبی در اپوکسایش آلکن‌ها بدست آمده، اما از بستر آلی استفاده شده که در دمای بالا تجزیه شده و از بین می‌رود [۸۸].

در سیستم کاتالیزوری ۴، کارایی کاتالیزگر نا همگن تهیه شده در این تحقیق در اپوکسایش آلکن‌ها بررسی شد که بازده بالایی در اپوکسایش آلکن‌ها مشاهده شد.

در سیستم کاتالیزوری ۵، ویژگی کاتالیزوری فلز وانادیوم نشانده شده روی بستر عامل‌دار در اکسایش متیل فنیل سولفید است بررسی شده است که علاوه بر اینکه مقدار مصرفی کاتالیزگر زیاد است، مقدار مصرفی اکسنده نیز زیاد است و همچنین بازده اکسایش پایین است. در این سیستم کاتالیزوری از بستر آلی استفاده شده است که در دمای بالا تجزیه می‌شود. در این سیستم تشکیل دو محصول سولفوکسید و سولفون مشاهده شده است [۸۹].

در سیستم کاتالیزوری ۶، ویژگی کاتالیزوری فلز وانادیوم نشانده شده روی بستر عامل‌دار در اکسایش متیل فنیل سولفید است بررسی شده است، که در این سیستم هر دو محصول اکسایش تشکیل مس شود [۹۰].

در سیستم کاتالیزوری ۷، کارایی کاتالیزگر نا همگن تهیه شده در این تحقیق در اکسایش متیل فنیل سولفید بررسی شد که بازده بالایی مشاهده شد. همچنین این سیستم گزینش‌پذیری بالایی در اکسایش متیل فنیل سولفید از خود نشان داد به طوری که تنها محصول سولفوکسید مشاهده شد.



### ۳-۶- آینده نگری

اپوکسایش اولفین‌ها در ۱۰ سال گذشته بسیار مورد توجه بوده و نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون، سنتز بسیاری از حدواسط‌ها، مواد شیمیایی و دارویی دارند. از این رو ایده‌ی تولید سایر اپوکسیدها بوسیله این کاتالیزورها می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. همچنین سولفیدها نیز حدواسط‌های مهمی در تولید مواد شیمیایی و دارویی هستند. بنابراین از این کاتالیزگر می‌توان برای سنتز گزینش پذیر سولفیدهای دیگر استفاده کرد. ایده‌ی دیگر به‌کارگیری لیگاندها یا فلزهای گوناگون برای ساخت کاتالیزگرهای مشابهی است که در فرآیندهای اپوکسایش و اکسایش به‌کار می‌روند. همچنین می‌توان کاتالیزگرهایی با بستر نانولوله‌کربنی که دارای ویژگی فتوکاتالیزوری هستند، تهیه کرد و کارایی آنها را در سایر فرآیندها بررسی نمود.

## فهرست منابع

- [1] E. Myasaki, *J. Catal.* 1980, 84.
- [2] N. End, Kai-Uwe. Schoning. *Toppic in Carrent Chemistry*, 2004, 242, 241
- [3] A. D. Pomogailo, *Kinetics and Catalysis*, 2004, 45, 61
- [4] D. Keilin, E. F. Hartree. "*Biological Catalysis of Mutarotation of Glucose*". Specificity of Notatin. 1952, 50, 341
- [5] F. Zaera, Z. Ma. "*Heterogeneous Catalysis by Metals*", Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Wiley, New York (2006)
- [6] K. D. Behringer, J. Blumbel, *Inorg. Chem.* 1996, 35, 1814
- [7] T. A. Fernandes, C. D. Nunes, P. D. Vaz, M. J. Calhorda, P. Brandao, J. Rocha, I. S. Goncalves, *Mesoporous Mater.* 2008, 112, 14
- [8] P. M. Price, J. H. Clark, D. J. Macquarrie, *Chem. Soc. Dalton Trans.* 2000, 35, 101
- [9] T. J. Dikerson, N. N. Resad, K. D. Janda, *Chem. Rev.* 2002, 102, 3275
- [10] D. E. Bergbreiter, *Chem.Rev.* 2002, 102, 3345.
- [11] Q. H. Li, Y. M. Fan, A. S. C. Chan. *Chem.Rev.* 2002, 102, 3385.
- [12] S. Ley, I. R. Baxandale, R. N. Bream, P. S. Jackson, A. G. Leach, D. A. Longhottom, M. Nesi, J. S. Scott, R. I. Storer, R. I. Talor, S. J. Talor. *J. Chem.Soc. Perkin Trans.* 2000, 1, 3815.
- [13] D. C. Sherrington, *Catal. Today*, 2000, 57, 87.
- [14] H. Kameyama, H. Suzuki, A. Amano, *Chem.Lett.* 1988, 117
- [15] B. Delmon, *J. Thermal Anal. Calor.* 2007, 90, 49-65.
- [16] جی باند "کاتالیزورهای ناهمگن". ترجمه دکتر محمد حسین پیروی و مهندس ایرج ناصری. شهید بهشتی. چاپ اول ۱۳۷۵
- [17] پایان نامه کارشناسی ارشد شرانلو، حسین. (۱۳۷۶) به راهنمایی دکتر محمد حسین پیروی. دانشگاه شهید بهشتی
- [18] F. Traina, N. Pernicon. "*La Chemical El. Industrial*". 1970, 52, 1
- [19] C. L. Thomas. "*Catalytic Process and Provn Catalyst*". London: Academia press, 1970.

- [20] Hongjie Dailab "Nanotube Synthesis Chemistry and Development of New Catalys material", *Staford University, Nature* (2004) 378-163
- [21] S. Iijima, *Nature* 1991, 354, 56
- [22] S. Iijima, *Nature*, 1993, 363, 603
- [23] P. J. F. Harris, *Cambridge University Press: "Carbon Nanotubes and Related structures" Cambridge University press: Cambridge, 2003*
- [24] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. Avouris, Eds. "Carbon Nanotubes: synthesis, structure, properties, and Application "Springer: New York, 2000
- [25] M. Terrones, R. Annu, *Mater. Res.*, 2003, 33, 419
- [26] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. C. Charlier, E. Philos. Hernandez, *Trans. R. Soc.*, 2004, 362, 2065
- [27] P. M. Ajayan, *Chem. Rev.* 1999, 99, 1787
- [28] M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, N. keller, Jean-B Nougayrede, S. Svin-ponecet, J. Bousquet, *Catal. Today*, 2000, 61, 157
- [29] F. Salman, C. Park, R. T. K. Bake, *Catal. Today*, 1999, 53, 385
- [30] Y. Gogotsi, N. Naguib, J. A. Libera, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 365, 354
- [31] N. Keller, C. Pham-Huu, M. J. Ledoux, *Appl. Catal. A: General*, 2001, 211, 205
- [32] N. Keller, C. Pham-Huu, C. Crouzet, M. J. Ledoux, S. Svin-ponecet, Jean-B Nougayrede, J. Bousquet, *Catal. Today*, 1999, 53, 535
- [33] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, N. S. Mirbagheri, *J. Organometal. Chem.*, 2010, 695, 2014
- [34] J. M. Nhut, L. Pesant, J. P. Tessonnier, G. Wine, J. Guille, C. Pham-Huu, M. J. Ledoux, *Appl. Catal. A: General*, 2003, 254, 345
- [35] J. Chen, M. Wang, B. Liu, Z. Fan, K. Cui, Y. Kuang, *J. Phys. Chem.* 2006, 110 11775
- [36] P. Serp, M. Corrias, P. Kalck, *Appl. Catal. A: General*, 2003, 253, 337
- [37] X. Liang, X. Dong, G. Dong, H. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.* 2009, **88**, 315

- [38] C. Baleizão, B. Gigante, H. García, A. Corma, *Tetrahedron* 2004, 60, 10461
- [39] C. Baleizão, B. Gigante, H. García, A. Corma, *J. Catal.* 2004, 221, 77
- [40] M. Moghadam, I. Mohammadpoor-Baltork, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, H. Kargar, N. Zeini-Isfahani, *Polyhedron* 2009, 28, 3816
- [41] M. Beller, C. Bolm, *Transition Metals for Fine Chemicals and Organic Synthesis*, vol. 2, Wiley-VCH, Weinheim, 1998, 261
- [42]. J. Bernadou, B. Meunier, *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 171
- [43] A.S. Rao, B.M. Trost, I. Fleming, S.V. Ley, *Comprehensive Organic Synthesis*, vol. 7, Pergamon, Oxford, 1991, 357
- [44] J.W. Schwesinger, T. Bauer, G. Helmchen, R.W. Hoffmann, *J. Mulzer, E. Schaumann (Eds.)*, 1995, 4599
- [45] W. R. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 1737
- [46]. B. Cornils, W. A. Hermann. in: **"Applied Homogeneous Catalysis With Organometallic Compounds"**. 2<sup>nd</sup>. Ed. Wiley-VCH, Weinheim. 2002, 1, 413
- [47] R. A. Sheldon. *J. Mol. Catal.* 1980, 7, 107
- [48] K. B. Sharpless, J. M. Townsend, D. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* 1972, 94, 295
- [49] H. Mimoun, I. Sere de Roch, L. Sajus, *Tetrahedron* 1970, 26, 37
- [50] A. O. Chang, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 1977, 42, 1587
- [51] W. R. Thiel, T. Priermeier, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1995, 34, 1737
- [52] A. B. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Timmers, *Organometal.* 1996, 15, 1518
- [53] J. M. Mitchell, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 862
- [54] Y. Sui, X. Fu, J. Chen, L. Yin, *Catal. Commun.* 2008, 9, 2616
- [55] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, *Catal. Commun.*, 2009, 70, 853
- [56] M. Moghadam, S. Tangestaninejad *J. Mol. Catal.*, 2010, 329, 44
- [57] M. Farais, M. Martinelli, *Appli. Catal.*, 2011, 403, 119
- [58] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, *C. R. Chimie*, 2011, 14, 604
- [59] C. Daboc-Toria, S. Menage, L. Que. C. Lambeaux, M. Fontecave, *Inorg. Chem.* 1999, 38, 1261.
- [60] S. Mukerjee, A. Stassinopoulos, P. J. Caradonna, *J. Am. Chem. Soc.* 1997, 119, 8097

- [61] M. E. Crestoni, S. Fornarini, *Inorg. Chem.* 2005,44, 5379.
- [62] B. J. Pistoric, C. J. Chang, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* 2002,124, 7884.
- [63] M. J. Park, J. Lee, Y. Suh, J. Kim, W. Nam, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 2630.
- [64] I. M. Walker, P. J. Mccarthy, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 1842
- [65] M. C. Carreno, *Chem. Rev.* 1995, 95, 1717
- [66] Y. Ishi, H. Tanaka, Y. Nisiyama. *Chem. Lett.* 1994, 1
- [67] N. M. Gresly, W. P. Griffith, A. C. Laemmel, H. I. S. Nogueira, B. C. Parkin, *J. Mol. Catal. A.:Chem.* 1997, 117, 185
- [68] B. M. Choudary, B. Bharathi, Ch.Venkat Reddy, M. Lakshmi Kantam, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2002, 1, 2069
- [69] J. Brinksma, R. Lacrois, B. L. Feringa, M.I. Donnoli, C. Rosini, *Tetrahedron Lett.* 2001,42,40
- [70] C. Bolm, F. Bienewald, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2640
- [71] C. Bolm, F. Bienewald, K. Harms, *Syn. lett.* 1996, 775
- [72] P. Bravo, M.J. Crucianelli, A. Farina, S.V. Meille, A.Volonterio, M. Zanda, *Eur. J. org. chem.* 1998,435
- [73] S. D. Green, C. Monti, R. F. W. Jackson, M.S. Anson, S. G. F. Macdonald. *Chem. Commun.* 2001, 2594
- [74] G. Solladie, A.Girardin, *Synthesis.* 1991, 569
- [75] (a) H. Cotton, T. Elebring, M. Larsson, S.Unge. *Tetraedron: Asymmetry*, 2000, 11, 3819, (b) S. Padmanabhan, R.C. Lavin, G.J. Durant. *Tetrahedron: Asym.* 2002, 11, 3455
- [76] P. Pitchen, E. Dunach, M.N. Deshmukh, H.B.J. Kagan. *Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 8188
- [77] A. O. Chong, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* 1977, 42, 1587
- [78] R. Deepan Chakravarthy, K. Suresh, V. Ramkumar, D. Kumar Chand, *Inorg. Chem. Acta* 2011, 376, 57-63.
- [79] I. Arends Sheldon, R. Sheldon, U.Hanefeld, *Green Chemistry. Catalyst, Wiley-vch verlag, New York, 2007, 532*
- [80] D. Kahlich, B. Wiechem, U. Lindner, *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry Wiley-vch, Weinheim, New York, 2002, 23*
- [81] L. C. Hughes, P.A. Giguere, *J. Am. Chem. Soc.* 1941, 63, 1507

- [82] M. Salavati-Niasari, S. N. Mirsattar, M. Bazarganipour, *polyhedron* 2008, 18, 3653
- [83] S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Moghadam, G. Ghrivani, *Catal. Commu.* 2007, 8, 839
- [84] G. Grivani, S. Tangestaninejad, *Inorg. Chem. Commun.* 2007, 10, 914-917
- [85] R. A. Sheldon, J. K. Kochi. "*Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*". Academic Press. NewYork, 1981
- [86] K. C. Gupta, A. Kumar, Li. Chu-Chie, *Coord. Chem. Rev.* 2009, 253, 1926
- [87] G. Grivani, S. Tangestaninejad, *Inorg. Chem. Commun.* 2007, 10, 914.
- [88] پایان نامه کارشناسی ارشد گل محمد پور، آزاده. (۱۳۹۰) به راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان. دانشگاه صنعتی شاهرود
- [89] M. R. Maurya, M. Kumar, U. Kumar, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007, 273, 133
- [90] M. R. Maurya, A. K. Chandrakar, S. Chand, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007, 278, 12

## **Abestrac**

In this research, Multi-walled Carbon nanotubes (MWCNT) due to their special properties, which were used as appropriate catalyst support. The most important properties, resistance to acidic and basic environments, porousness possibility, and can be recycled metals by burning. In this research, The first, functionalized Carbon nanotubes by carboxylic acid group with thionyl chloride were converted to acid chloride. In the next step, the modified MWCNT, EN-MWCNT, was prepared by covalent attachment of Ethylenediamine (EN) to MWCNT-COCl via an amide linkage. The  $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{acac})_2\text{-EN-MWCNT}]$  catalyst was synthesized by the reaction of EN-MWCNT with a solution of  $\text{Mo}(\text{O})_2(\text{acac})_2$  and Methanol (MeOH) as solvent. Then its features were determined by elemental analysis (CHN), TG/DTA, FT-IR, SEM, ICP. This new catalyst was used for epoxidation of alkenes with tert-butyl hydro peroxide and oxidation of methyl phenyl sulfide with hydrogen peroxide. In addition, The catalytic procedures for all catalysts were optimized for different parameters such as amount of catalyst, type of solvent, amount of solvent, type of oxidant, amount of oxidant, temperature and time. The supported catalyst highly activity demonstrated in epoxidation of alkenes in the presence tert-butyl hydrogen peroxide and oxidation Methyl Phenyl Sulfide in presence hydrogen peroxide. The heterogeneous catalyst can be reused several times without significant loss of its catalytic activity.

**Keywords:** Heterogeneous Catalyst; Carbon nanotubes; Epoxidation of Alkene; Oxidation of Methyl Phenyl Sulfide; (t-Butyl-hydro-peroxide; Hydrogen peroxide



Shahrood University of Technology  
Faculty of Chemistry

**Molybdenum complexes supported on functionalized  
Multi-Wall Carbon Nanotubes and Investigation of Its  
Catalytic Application**

Fatemeh Salimi Moghadam

Supervisors:  
Dr. B. Bahramian

Advisor:  
Dr. M. Mirzaee

February 2013