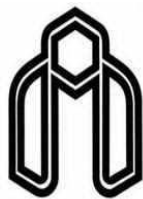


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

عنوان :

تهیه و شناسایی برخی شبکه‌های فلزی-آلی و بررسی کاربرد آنها در فرایندهای کاتالیستی

دانشجو:

الهام خداکرم

اساتید راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

دکتر مهدی میرزایی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

بنام خدا

فرمان دادم

بدنم را بدون تابوت

و

مومیایی به خاک بسپارند

تا اجزاء بدنم

ذرات خاک

ایران

را تشکیل دهند

(کورش کبیر)

سپاس خداوندی را که به ما نعمت آموختن عطا نمود تا با آن از ظلمت و جهل رهایی یابیم و ستایش او را که تجلی وجودش در دو گوهر گرانبایه زندگی‌ام، پدر و مادرم که هزار بار دستان پر از مهر و محبت شان را می‌بوسم بوده است. از همسر مهربانم به خاطر سبزترین فداکاریها و شور انگیزترین تشویق‌هایش سپاسگذارم. این مجموعه را

تقدیم می‌کنم به

دو فرشته پاک و مهربان، پدر و مادر عزیزم

و

یگانه شریک و همراه جاده زندگی، همسر مهربانم

از اساتید شایسته و گران‌قدرم، جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان و دکتر مهدی میرزایی که در کمال متانت و شکیبایی و با بذل بی‌دریغ علم و تجربه و رهنمودهای خود همواره روشنگر راه بنده بودند، صمیمانه سپاس‌گذاری می‌نمایم.

همین‌طور از تمامی دوستان و همکلاسی‌های خوبم و همچنین بچه‌های ورودی ۹۱ به خاطر محبت و حضور گرم خودشان در کنار من، که مرا روحیه‌ای دوچندان بخشیدند تشکر و قدردانی می‌کنم.

از خداوند می‌خواهم یکایک این بزرگواران را در پناه لطف واسعه‌ی خویش قرار داده و بهترین‌ها را برای آنها رقم زند

تعهد نامه

اینجانب الهام خداکرم دانشجوی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود

نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی برخی شبکه‌های فلزی-آلی و بررسی کاربرد آنها در

فرایندهای کاتالیستی تحت راهنمایی آقای دکتر بهرام بهرامیان و دکتر مهدی میرزایی متعهد می‌شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

کاتالیزگرهای هتروژن به طور وسیعی برای واکنش‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این پژوهش شبکه فلزی-آلی MIL-101 با مساحت سطح بالای $3000\text{m}^2/\text{g}$ و دارای سایت‌های بازی فلزی به روش هیدروترمال سنتز شد و سپس با دی‌اتیلن‌تری‌آمین عامل‌دار گردید. کمپلکس مولیبدن‌اکسو-استیل استونات بوسیله این آمین بر روی بستر MIL-101 قرار گرفت. این کاتالیزگر بوسیله تکنیک‌های طیف بینی فرسرخ، آنالیز عنصری، ICP و TG مورد بررسی قرار گرفت. سپس این کاتالیزگر برای اپوکسایش آلکن‌ها استفاده شد و نتایج با دستگاه GC بررسی گردید. فرایند کاتالیزوری برای پارامترهای مختلفی مانند مقدار کاتالیزگر، حلال، اکسنده، دما و زمان بهینه شد. شرایط بهینه بدست آمده با بازده ۹۵٪ برای اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن عبارت است از مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده در دمای ۸۵°C . همچنین بالاترین بازده برای این کاتالیزگر در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه بود و این کاتالیزگر ۴ بار بدون افت بازده، بازیافت و دوباره به کار گرفته شد.

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

مقالات مستخرج از این پایان نامه که در همایش‌ها ارائه شده است:

(۱) پانزدهمین سمینار شیمی معدنی ایران-دانشگاه حکیم سبزواری، شهریور ۱۳۹۲

Preparation and Characterization of Molybdenum Hexa-Carbonyl Supported on Amine Functionalized MIL-101 Metal-Organic Framework

(۲) پانزدهمین سمینار شیمی معدنی ایران-دانشگاه حکیم سبزواری، شهریور ۱۳۹۲

Catalytic Epoxidation of Alkenes with Molybdenum Hexa-Carbonyl Supported on Amine Functionalized MIL-101 Metal-Organic Framework

فهرست مطالب

۱ فصل اول	۱
مقدمه	۱
۱-۱- شبکه‌های فلزی-آلی (MOFs)	۲
۲-۱- تاریخچه پیدایش	۲
۳-۱- اجزای سازنده شبکه‌های فلزی-آلی (MOMs)	۴
۱-۳-۱- پیش زمینه	۴
۲-۳-۱- لیگاندهای پیریدین مانند چند موضعی	۵
۳-۳-۱- لیگاندهای بر پایه کربوکسیلات	۶
۴-۳-۱- لیگاندهای چند عاملی	۷
۵-۳-۱- لیگاندهای نیتروژن دهنده چند موضعی	۱۰
۶-۳-۱- شبکه‌های فلزی-آلی زئولیت مانند (ZMOFs)	۱۱
۴-۱- مفهوم بلوک‌های ساختمانی	۱۲
۱-۴-۱- گرهِ هفت اتصالی	۱۳
۲-۴-۱- گرهِ هشت اتصالی	۱۴
۳-۴-۱- فلز کلاسترها به‌عنوان گرهِ‌های اتصال بالا	۱۴
۵-۱- روشهای سنتز	۱۹
۱-۵-۱- سنتز سولواترمال	۱۹
۲-۵-۱- سنتز میکروبیو-سولواترمال	۱۹
۳-۵-۱- سنتز الکتروشیمیایی	۲۰
۴-۵-۱- سنتز مکانیکی-شیمیایی	۲۱

۲۲ سننز سونوشیمیایی ۵-۵-۱
۲۲ سننز با مایع یونی (IIs) ۶-۵-۱
۲۳ سننز میکروسیال ۷-۵-۱
۲۴ سننز ژل خشک ۸-۵-۱
۲۵ ویژگی‌های شبکه‌های فلزی-آلی ۶-۱
۲۵ تبدیل تک‌بلور به تک‌بلور ۱-۶-۱
۲۷ طراحی حفرات ۲-۶-۱
۲۹ کاربردها ۷-۱
۲۹ ذخیره و جداسازی گازها ۱-۷-۱
۲۹ ذخیره گاز هیدروژن و متان ۱-۱-۷-۱
۳۰ ذخیره و جداسازی گاز استیلن ۲-۱-۷-۱
۳۰ جداسازی و جذب گاز CO ₂ ۳-۱-۷-۱
۳۰ کاتالیزور ۲-۷-۱
۳۱ بستر MIL-101 ۸-۱
۳۲ واکنش اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها ۹-۱
۳۲ مکانیسم واکنش‌های اپوکسایش کاتالیزوری با آلکیل هیدروژن پراکسیدها ۱-۹-۱
۳۳ اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگرهای حاوی مولیبدن ۲-۹-۱
۳۷ فصل دوم
۳۷ بخش تجربی
۳۸ مواد بکار گرفته شده ۱-۲
۳۸ دستگاه‌های بکار گرفته شده ۲-۲
۳۸ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ۱-۲-۲

- ۳۹-۲-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری (CHN) ۳۹
- ۳۹-۲-۲-۳- دستگاه طیف سنج فرورسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) ۳۹
- ۳۹-۲-۲-۴- دستگاه ICP ۳۹
- ۳۹-۲-۲-۵- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۳۹
- ۳۹-۲-۲-۶- کوره الکتریکی 1200°C ۳۹
- ۳-۲- بررسی اپوکسایش آلکنها بوسیله‌ی سیستم کاتالیزوری هتروژن مولیبدن تثبیت شده بر روی شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101(Cr) عامل دار شده ۴۰
- ۴۰-۳-۱- تهیه واکنشگرها و کاتالیزگرهای مولیبدن نشانده شده بر روی MIL-101 ۴۰
- ۴۰-۳-۱-۱- تهیه‌ی شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101(Cr) ۴۰
- ۴۱-۳-۱-۲- تهیه DETA-MIL-101 ۴۱
- ۴۱-۳-۱-۳- تهیه کمپلکس دی اکسو بیس (استیل استوناتو)مولیبدن (MoO₂(acac)₂) ۴۱
- ۴۲-۳-۱-۴- تهیه کاتالیزگر هتروژن Mo-DETA-MIL-101(Cr) ۴۲
- ۲-۳-۲- اپوکسایش آلکنها با ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) با کاتالیزگر هتروژن Mo-DETA-MIL-101 ۴۲
- ۴۳-۳-۱-۲- بررسی اثر نوع حلال ۴۳
- ۴۳-۳-۲-۲- بررسی اثر نوع اکسنده ۴۳
- ۴۴-۳-۲-۳-۲- بررسی اثر مقدار حلال ۴۴
- ۴۴-۳-۲-۳-۲- بررسی اثر زمان ۴۴
- ۴۵-۳-۲-۳-۲- بررسی اثر مقدار اکسنده ۴۵
- ۴۵-۳-۲-۳-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ۴۵
- ۴۵-۳-۲-۳-۲- بررسی اثر دما ۴۵
- ۳-۳-۲- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکنها در حضور کاتالیزگر هتروژن

۴۶Mo-DETA-MIL-101
۴۶ ۴-۳-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر هتروژن مولیبدن در اپوکسایش سیکلواکتن
۴۷ فصل سوم
۴۷ بحث و نتیجه‌گیری
۴۸ ۱-۳- بررسی نتایج
۴۸ ۱-۱-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری [MoO ₂ (acac)] DETA-MIL-101
 ۲-۱-۳- شواهد تشکیل شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101، DETA-MIL-101 و کاتالیزگر
۴۹ DETA-MIL-101[MoO ₂ (acac)]
۴۹ ۱-۲-۱-۳- طیف بینی ارتعاشی FT-IR
۵۳ ۲-۲-۱-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۳ ۳-۲-۱-۳- آنالیز عنصری ICP و CHN
۵۳ ۴-۲-۱-۳- آنالیز حرارتی (TG/DTA)
۵۵ ۳-۱-۳- بررسی کارایی کاتالیزگر [MoO ₂ (acaca)] DETA-MIL-101 در اپوکسایش سیکلواکتن
۵۶ ۱-۳-۱-۳- اثر حلال
۵۸ ۲-۳-۱-۳- اثر اکسنده
۶۰ ۳-۳-۱-۳- اثر مقدار حلال
۶۱ ۴-۳-۱-۳- اثر زمان
۶۲ ۵-۳-۱-۳- اثر مقدار اکسنده
۶۴ ۶-۳-۱-۳- اثر مقدار کاتالیزگر
۶۵ ۷-۳-۱-۳- اثر دما
 ۸-۳-۱-۳- اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید در حضور کاتالیزگر هتروژن
۶۷ DETA-MIL-101[MoO ₂ (acac)]

- ۳-۱-۳-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر هتروژن [MoO₂(acac)]-MIL-101-DETA در اپوکسایش
سیکلوآکتن توسط TBHP..... ۶۹
- ۳-۱-۴- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلوآکتن در حضور کاتالیزگر هتروژن
[MoO₂(acac)]-MIL-101-DETA..... ۷۰
- ۳-۱-۵- نتیجه‌گیری..... ۷۲
- ۳-۱-۶- آینده نگری:..... ۷۴

فهرست شکل‌ها:

- شکل ۱-۱- ساختار کریستالی کمپلکس هافمن..... ۲
- شکل ۲-۱- سلول واحد $[\text{Cu}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4)]$ ۴
- شکل ۳-۱- ساختار گره و فضاگیر شبکه فلزی-آلی $[\text{Cu}(\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4)]$ ۵
- شکل ۴-۱- انواع لیگاندهای نیتروژن دهنده چندموضوعی..... ۵
- شکل ۵-۱- ساختار meso-MOF-1..... ۷
- شکل ۶-۱- نحوه اتصال لیگاندهای نیکوتینیک اسید و ایزو نیکوتینیک اسید..... ۷
- شکل ۷-۱- نحوه اتصال لیگاندهای هتروعاملی..... ۸
- شکل ۸-۱- انواع حالت‌های کوئوردیناسونی $\text{MN}_{\text{X}+\text{Y}}(\text{CO}_2)_{\text{X}+\text{Z}}$ ۸
- شکل ۹-۱- ساختار $\text{Ni}_8(\text{HimDC})_{12}$ ۹
- شکل ۱۰-۱- ساختارهای a)kgm-MOF b)oct-MOF..... ۱۰
- شکل ۱۱-۱- انواع آزول‌ها a)1,2-pyrazol-4-yl, b)1,2,4-triazol-4-yl, c)tetraazol-4-yl..... ۱۰
- شکل ۱۲-۱- کلاسترهای دو هسته‌ای و سه هسته‌ای $\text{M}_3(\text{N}_4\text{CR})_3$ ۱۱
- شکل ۱۳-۱- لیگاند 1,3,5-بنزن تریس‌تتراآزولات (BTT)..... ۱۱
- شکل ۱۴-۱- لیگاندهای پل دوسر دندانہ..... ۱۳
- شکل ۱۵-۱- سنتز سولوترمال..... ۱۹
- شکل ۱۶-۱- سنتز میکروویو..... ۲۰
- شکل ۱۷-۱- سنتز الکتروشیمیایی..... ۲۱
- شکل ۱۸-۱- سنتز مکانیکی-شیمیایی..... ۲۱

- شکل ۱-۱۹- سنتز سونوشیمیایی ۲۲
- شکل ۱-۲۰- سنتز با مایع یونی (ILs) ۲۳
- شکل ۱-۲۱- سنتز میکروسیال ۲۴
- شکل ۱-۲۲- سنتز ژل خشک ۲۵
- شکل ۱-۲۳- موقعیت‌های مختلف تری‌فنیلن در ساختار $[(ZnI_2)_2(TPT)_2(1)]$ ۲۶
- شکل ۱-۲۴- حفظ بلورینگی شبکه $[(ZnI_2)_2(TPT)_2(2a)]$ ۲۷
- شکل ۱-۲۵- واکنش استیلن با حفره‌ی عامل‌دار ۲۸
- شکل ۱-۲۶- استفاده از فلز-لیگاند به عنوان اتصال دهنده ۲۸
- شکل ۱-۲۷- اتصال اتم‌های سدیم به شبکه ۲۹
- شکل ۱-۲۸- ساختار و سیستم‌های کاتالیزوری $[Cd(4,4-bpy)(NO_3)_2]$ ۳۱
- شکل ۱-۲۹- ساختار MIL-101 و تعداد CUS ها ۳۲
- شکل ۱-۳۰- مکانیسم شل‌دون در اپوکسایش آلکن‌ها ۳۳
- شکل ۱-۳۱- مکانیسم شارپلس در اپوکسایش آلکن‌ها ۳۳
- شکل ۱-۳۲- چرخه کاتالیزوری اکسیژن به اولفین‌ها با اکسندۀ ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن ۳۴
- شکل ۱-۳۳- قرار دادن کمپلکس (VI) روی ZSPP با بکارگیری گروه‌های پلی‌اتیلن‌گلیکول ۳۵
- شکل ۱-۳۴- قرار گرفتن مولیبدن (VI) روی خاک مونت موریلونیت K10 ۳۶
- شکل ۲-۱- راکتور و ظرف تفلون ۱۵ میلی‌لیتری ۴۱
- شکل ۲-۲- ساختار کمپلکس $MoO_2(acac)_2$ ۴۲
- شکل ۳-۱- نحوه اتصال آمین و کمپلکس مولیبدن به شبکه‌ی MIL-101 ۴۹
- شکل ۳-۲- مقایسه طیف فلزی-آلی MIL-101 (A) سنتز شده با نمونه استاندارد (B) ۵۰
- شکل ۳-۳- مقایسه طیف MIL-101 و DETA-MIL-101 سنتز شده ۵۱

- شکل ۳-۴- مقایسه طیف DETA-MIL-101 و DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] ۵۲
- شکل ۳-۵- تصویر SEM MIL-101[MoO₂(acac)](B) و MIL-101(A) ۵۳
- شکل ۳-۶- نمودار تجزیه حرارتی MIL-101 ۵۴
- شکل ۳-۷- نمودار تجزیه حرارتی (TG/DTA) DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] ۵۴
- شکل ۳-۸- طرح کلی اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله TBHP در حضور کاتالیزگر ناهمگن
 DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] ۵۶
- شکل ۳-۹- بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴
 میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۶۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم
 کاتالیزگر DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] ۵۸
- شکل ۳-۱۰- بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴
 میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال طی ۱۶۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر
 DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] ۵۹
- شکل ۳-۱۱- بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده
 در دمای جوش حلال طی ۱۶۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر
 DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] ۶۱
- شکل ۳-۱۲- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴
 میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر
 DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] ۶۲
- شکل ۳-۱۳- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال
 با اکسنده TBHP در دمای جوش حلال در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر
 DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] طی ۱۲۰ دقیقه ۶۳
- شکل ۳-۱۴- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] در اپوکسایش ۰/۵ میلی

- مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۲۰ دقیقه ۶۵
- شکل ۳-۱۵- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با اکسنده TBHP در دمای جوش حلال در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] طی ۱۲۰ دقیقه ۶۶
- شکل ۳-۱۶- بررسی بازیابی کاتالیزور در اپوکسایش در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] طی ۱۲۰ دقیقه ۷۰
- شکل ۳-۱۷- چرخه کاتالیزوری انتقال اکسیژن به سیکلواکتن توسط ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزگر هتروژن DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] ۷۱

فهرست جدول‌ها:

- جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی. ۳۹
- جدول ۱-۳- بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۶۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] ۵۷
- جدول ۲-۳- بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده در دمای جوش حلال طی ۱۶۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] ۵۹
- جدول ۳-۳- بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۶۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] ۶۰
- جدول ۴-۳- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] ۶۱
- جدول ۵-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با اکسنده TBHP در دمای جوش حلال در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] طی ۱۲۰ دقیقه ۶۳

جدول ۳-۶- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101 در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۲۰ دقیقه..... ۶۴

جدول ۳-۷- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با اکسنده TBHP در دمای جوش حلال در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101 طی ۱۲۰ دقیقه..... ۶۶

جدول ۳-۸- نتایج حاصل از اپوکسایش آلکنها با کاتالیزگر هتروژن [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101..... ۶۷

جدول ۳-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزور [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101 طی ۱۲۰ دقیقه..... ۶۹

جدول ۳-۱۰- مقایسه سیستم کاتالیزوری [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101 با سیستمهای کاتالیزوری مشابه..... ۷۳

۱ فصل اول

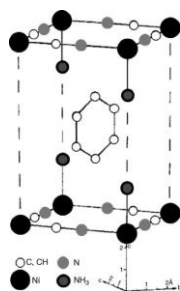
مقدمه

۱-۱- شبکه‌های فلزی-آلی^۱ (MOFs)

شبکه‌های فلزی-آلی دسته‌ای از ترکیبات متخلخل هستند که بوسیله‌ی تجمع یون‌ها یا کلاستر-های فلزی به‌عنوان مراکز کوئوردیناسیونی و لیگاندهای آلی به‌عنوان اتصال دهنده‌ی یون‌ها شکل می‌گیرند. این ترکیبات به دلیل اندازه‌ی بزرگ حفره‌ها، مساحت سطح بالا، جذب انتخاب پذیر مولکول‌ها و پاسخ‌های نوری یا مغناطیسی در حضور مولکول‌های مهمان، توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند.

۱-۲- تاریخچه پیدایش

اولین شبکه‌ی کوئوردیناسیونی با فرمول شیمیایی $\text{Ni}(\text{CN})_2(\text{NH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ توسط هافمن^۲ در سال ۱۸۹۷ سنتز شد [۱]. این ساختار (شکل ۱-۱) دارای لایه‌های دوبعدی است که در هر لایه دو گروه آمین (NH_3) به سمت لایه‌ی دیگر جهت‌گیری کرده‌اند، آمین‌ها به‌صورت ستون بین لایه‌ها عمل می‌کنند و باعث ایجاد یکسری حفره‌ها در شبکه می‌شوند و مولکول‌های بنزن را به‌عنوان مولکول‌های مهمان در خود جای می‌دهند.

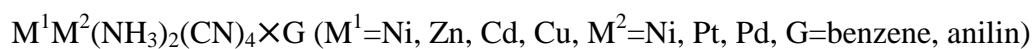


شکل ۱-۱- ساختار کریستالی کمپلکس هافمن [۱].

^۱ Metal-Organic Framework

^۲ Hofmann

پس از آن انواع متفاوتی از کمپلکس هافمن توسط ایواموتو^۳ و همکارانش با فرمول کلی



سنتز شد [۳و۲].

در سال ۱۹۶۶ والکر^۴ و هوتورنه^۵ نظریه‌ی بسط آلکیل آمین را پیشنهاد دادند و در سال ۱۹۶۸ کمپلکس هافمنی با لیگاندهای پل اتیلن‌دی‌آمین سنتز کردند. ماتی^۶ در سال ۱۹۷۷ از دی‌آمین‌های آروماتیک برای سنتز کمپلکس هافمن استفاده کرد. این آمین‌ها دارای طول متفاوتی بودند و باعث تغییر در طول محور C کمپلکس می‌شدند. مثلاً در کمپلکس $[Ni(4,4-bpy)Ni(CN)_4]$ با توجه به لیگاند بای پیریدین، طول محور C کمپلکس ۱۰/۹ آنگسترم است [۴].

با توجه به گوناگونی و تنوع در سنتز انواع کمپلکس هافمن با لیگاندهای متفاوت، این کمپلکس استراتژی خاصی را برای سنتز طبقه‌ی جدیدی از عناصر ارائه داد. جای گروه CN در کمپلکس با اتصال کننده‌های آلی عوض شد و انواع شبکه‌های کوئوردیناسیونی متخلخل بوجود آمد. اولین شبکه‌ی کوئوردیناسیونی با این استراتژی سنتز، در سال ۱۹۸۹ توسط روبسون^۷ گزارش شد. در این ساختار (شکل ۱-۲) آنیون‌ها با لیگاندهای پل تتراهدرال (۴ و ۴' و ۴'' و ۴'''-تتراسیانوتترافنیل‌متان) بهم متصل شده‌اند و شبکه‌ی متخلخل $[Cu(C(C_6H_4CN)_4)]$ را بوجود آورده‌اند [۵].

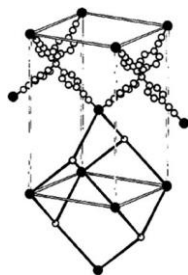
³ Iwamoto

⁴ Walker

⁵ Howthorne

⁶ Mathey

⁷ Robson



شکل ۱-۲- سلول واحد [Cu(C(C₆H₄CN)₄] [۵].

۱-۳- اجزای سازنده شبکه‌های فلزی-آلی^۸ (MOMs)

اجزای سازنده شبکه‌های فلزی-آلی ترکیبی از لیگاندهای آلی و عناصر معدنی هستند. این مواد دارای خواص دوگانه‌ی لیگاندهای آلی (تنظیم پذیری براساس شکل، اندازه و گروه‌های عاملی) و عناصر معدنی (پایداری حرارتی و مکانیکی بالا، خواص الکترونی و نوری) هستند. این اجزا از واحدهایی به نام بلوک‌های ساختمانی^۹ (MBBs) ساخته شده‌اند. یون‌های فلزی یا کلاسترها و لیگاندهای آلی از پیش طراحی می‌شوند تا اجزایی با ساختار و خواص موردنظر بدست آید [۶].

۱-۳-۱- پیش زمینه

در سال ۱۹۸۹ هوسکین^{۱۰} و روبسون^{۱۱} شبکه‌های کوئوردیناسیونی براساس گره^{۱۲} و اتصال دهنده^{۱۳} طراحی کردند. در این ساختارها گره‌های تتراهدرالی توسط فضاگیرهای خطی بهم وصل می‌شدند و ساختار مکعبی الماس مانندی را بوجود می‌آوردند. برای مثال در شبکه‌ی فلزی-آلی [Cu(C(C₆H₄CN)₄] (شکل ۱-۳) فلز مرکزی و کربن مرکزی لیگاند به‌عنوان گره‌های چهاروجهی یا واحدهای ساختمانی تتراهدرال^{۱۴} (TBUs) و نیمه‌ی سیانوفنیل به‌عنوان فضاگیر در نظر گرفته می‌شود [۷].

⁸ Metal-Organic Materials

⁹ Molecular- Building Blocks

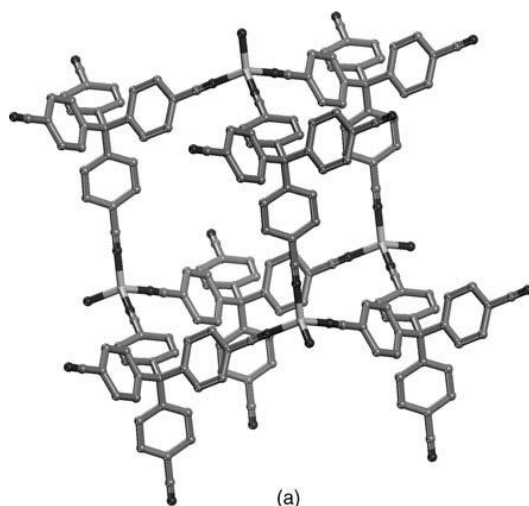
¹⁰ Hoskin

¹¹ Robson

¹² Node

¹³ Spacer

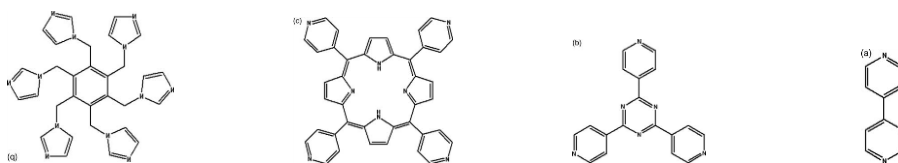
¹⁴ Tetrahedral-Building Unit



شکل ۳-۱- ساختار گره و فضاگیر شبکه فلزی-آلی $[Cu(C(C_6H_4CN)_4)]_n$ [۷].

۲-۳-۱- لیگاندهای پیریدین مانند چند موضعی^{۱۵}

سنتز یکسری از MOM^{16} ها بر پایه لیگاندهای دارای اتم دهنده نیتروژن (شکل ۴-۱) است. اولین MOMها با لیگاندهای سیانید و 4×4 -بای پیریدین سنتز شدند که دارای ابعاد گوناگونی بودند و وابسته به چند فاکتور مختلف (نسبت فلز به لیگاند، تعداد یونها، محیط کوئوردیناسیونی و هندسه فلز) است [۸]. لیگاندهای غیرخطی بر پایه ی پیریدین، اتصال متنوع تری دارند زیرا به عنوان گره‌های اضافی عمل می‌کنند و توپولوژی‌های بدست آمده از آنها وابسته به شکل و سایز خود لیگاند است. طبیعت انعطاف‌پذیر پیوند M-N در کل شبکه تاثیر می‌گذارد و شبکه‌ی انعطاف‌پذیر، بدون تداخل ثابت می‌دهد [۸].



شکل ۴-۱- انواع لیگاندهای نیتروژن دهنده چندموضعی [۸].

¹⁵ Polytopic Pyridine-Like Ligands

¹⁶ Metal-organic material

۱-۳-۳-لیگاندهای بر پایه کربوکسیلات

اولین شبکه‌ی فلزی-آلی با لیگاند ۱ و ۴-بنزن‌دی‌کربوکسیلات (H_2BDC) توسط یاغی^{۱۷} و همکارانش سنتز شد [۹]. این شبکه دارای فرمول شیمیایی $Zn(BDC)(DMF)(H_2O)$ بود که لایه‌های دو بعدی تشکیل شده از آن با پیوند، بین مولکول‌های آب محوری و اتم‌های اکسیژن کربوکسیلات کنار هم نگه داشته می‌شوند. در سال ۱۹۹۹ شبکه‌ی فلزی-آلی دیگری با نام HKUST-1 و فرمول $[Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3]$ سنتز شد [۱۰]. این شبکه از کلاستر دو هسته‌ای $Cu_2(O_2CR)_4L$ و لیگاند TMA^{18} تشکیل شده است و دارای حفره‌های بزرگی است که قابل مقایسه با زئولیت‌ها است. کلاستر سه هسته‌ای $M_3O(O_2CR)_6L_3$ برای سنتز شبکه‌های MIL-100 و MIL-۱۰۱ استفاده شده است [۱۱].

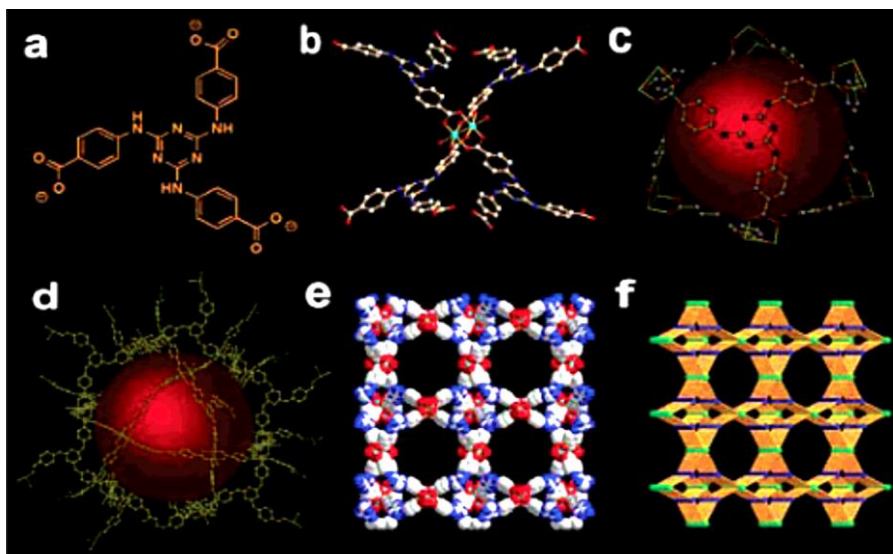
زو^{۱۹} و همکارانش از لیگاند غیر مسطح (TATAB)^{۲۰} برای تولید شبکه‌ی فلزی-آلی mesoMOF-۱ استفاده کردند (شکل ۱-۵). این شبکه در اسیدهای مختلف ($HX=F, Cl, Br$) بسیار پایدار بود. NH های آزاد با اسید واکنش می‌دهند و ساختار بدون تغییر باقی می‌ماند. اثبات این پایداری با مقدار جذب برابر N_2 قبل و بعد از واکنش تایید می‌شود [۱۲].

¹⁷ yaghi

¹⁸ 1,3,5-benzen tricarboxylic acid

¹⁹ Zhou

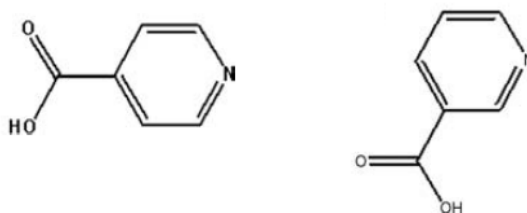
²⁰ 4,4',4"-s-triazine-1,3,5-triyltri-p-aminobenzoate



شکل ۱-۵- ساختار mesoMOF-1 [۱۲].

۱-۳-۴- لیگاندهای چند عاملی^{۲۱}

دسته‌ی دیگری از لیگاندهایی که برای ساخت MBBها استفاده می‌شوند لیگاندهای چندعاملی (N-دهنده و O-دهنده) هستند. این لیگاندها توانایی اشباع کردن کره‌ی کئوردیناسیونی فلز را دارند و از نفوذ شبکه‌ها در یکدیگر جلوگیری می‌کنند و ظرفیت جذب گازها را بالا می‌برد [۱۳]. اولین تحقیقات برای ساخت MOFهایی با لیگاندهای نیکوتینیک اسید، ایزونیکوتینیک (شکل ۱-۶) و مشابه خطی و غیر خطی آنها توسط کیتاگوا^{۲۲} انجام گرفت [۱۴].

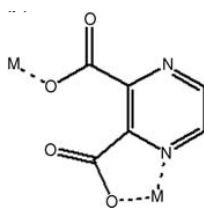


شکل ۱-۶- نحوه اتصال لیگاندهای نیکوتینیک اسید و ایزونیکوتینیک اسید [۱۴].

²¹ Hetero-functional Ligands

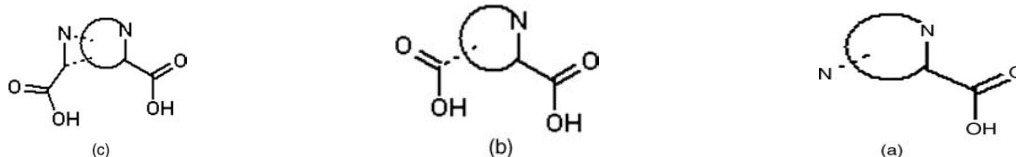
²² Kitagawa

لیگاندهای هتروعاملی با اشباع کردن تمام کره کوئوردیناسیونی فلز، یک MBB محکم می‌سازند که البته این لیگاندها باید دو شرط زیر را داشته باشند: (۱) N جزئی از حلقه آروماتیک باشد (۲) گروه کربوکسیلات به فاصله‌ی یک کربن از اتم نیتروژن قرار داشته باشد [۱۵]. در این لیگاندها N هدایت کننده‌ی توپولوژی شبکه است در صورتی که گروه کربوکسیلات با کی‌لیت کردن فلز در یک حلقه پنج عضوی هندسه‌ی آن را ثابت نگه می‌دارد (شکل ۷-۱).



شکل ۷-۱- نحوه اتصال لیگاندهای هتروعاملی [۱۵].

این لیگاندها با فلزاتی با عدد کوئوردیناسیون ۶-۸ شبکه‌هایی با فرمول $MN_{X+Y}(CO_2)_{X+Z}$ را بوجود می‌آورند که M فلز مرکزی، X تعداد اتم نیتروژن و اکسیژن و Y تعداد نیتروژن‌های فرعی و Z تعداد اسید کربوکسیلیک‌های فرعی است [۱۶] (شکل ۸-۱).



شکل ۸-۱- انواع حالت‌های کوئوردیناسیونی $MN_{X+Y}(CO_2)_{X+Z}$ [۱۶].

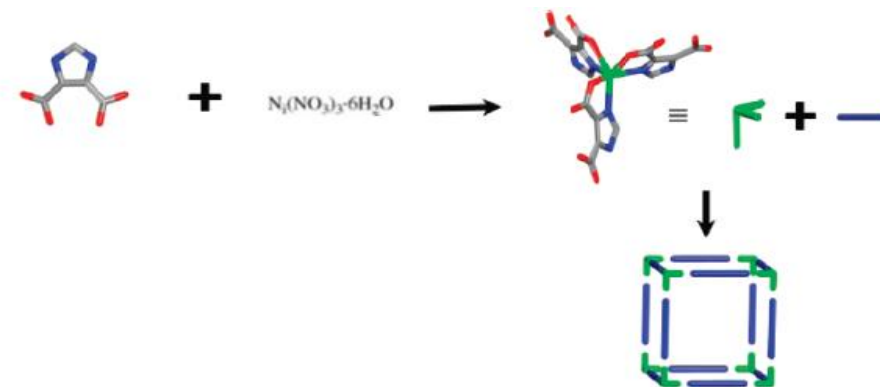
در سال ۲۰۰۴ MOF ای با ساختار مکعبی اکتاهدرال $(MOC)^{23} M_8L_{12}$ و دارای فرمول شیمیایی



لیگاندها به صورت کمربندی به Ni متصل می‌شوند و تمام کره اکتاهدرال Ni را پر می‌کنند. شبکه دارای MBB‌هایی با ساختار $NiN_3(CO_2)_3$ است که تمام رئوس مکعب را پر کرده‌اند

²³ Metal-Organic Cubic

[۱۸](شکل ۹-۱).



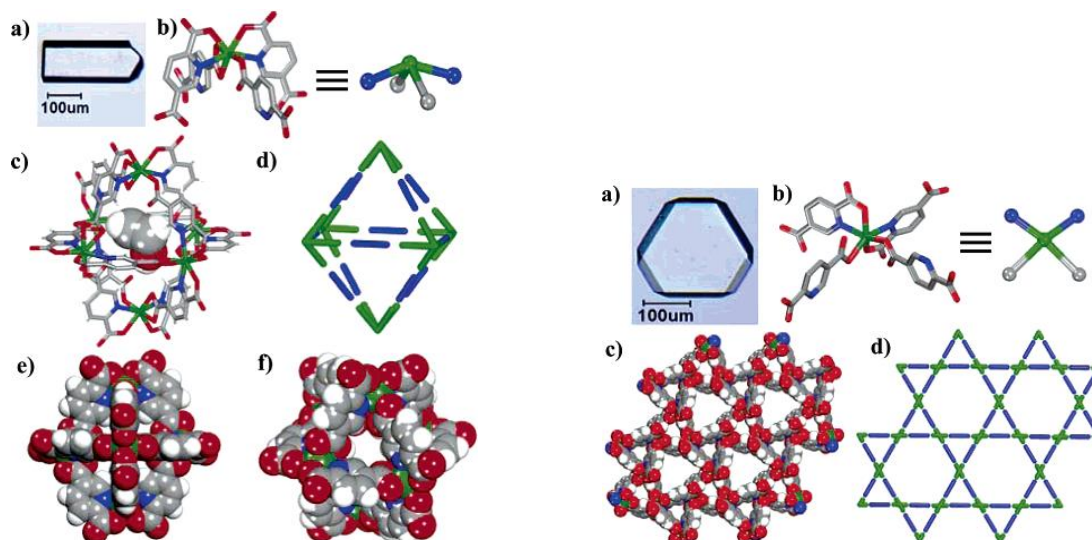
شکل ۹-۱- ساختار $Ni_8(HimDC)_{12}$ [۱۸].

لیگاند ۵،۲-پیریدین دی کربوکسیلیک اسید و فلز In^{+3} در حضور عامل‌های هدایت ساختار متفاوت^{۲۴} (SDAS) ساختارهای متفاوتی می‌دهند. در حضور ۴،۴-تری فنیلن دی پای پیریدین ساختار $kgm-MOF$ ^{۲۵} و در حضور ۲،۱-دی آمینوسیکلو هگزان ساختار oct-MOP را می‌دهند (شکل ۱-۱) [۱۸].

در ساختار $kgm-MOF$ از هر چهار لیگاند دو تا از سر نیتروژن و اکسیژن متصل شده‌اند، در صورتی که دو تای دیگر تنها از سر اکسیژن متصل شده‌اند و دارای MBB های $MN_2(CO_2)_2$ و رؤوس $MN_2(CO_2)_2$ هستند.

²⁴ Different Structure Directing Agents

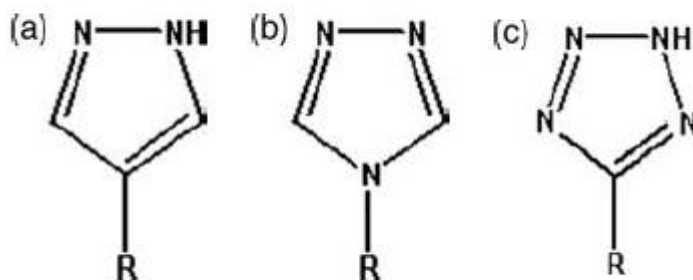
²⁵ Kagome lattic topology



شکل ۱۰-۱- ساختارهای a)kgm-MOF b)oct-MOF [۱۹].

۱-۳-۵- لیگاندهای نیتروژن دهنده چند موضعی

شبکه‌های فلزی-آلی با لیگاندهای عامل دار کاربردهای متفاوتی دارند، یک دسته از این لیگاندها آزول‌ها هستند. آزول‌ها شامل حلقه‌ی هتروسیکلی پنج تایی است که از مخلوط کربن (۱-۳) و نیتروژن (۲-۴) و با کمترین نیتروژن پروتونه شده تشکیل شده‌اند. ویژگی منحصر به فرد آزول‌ها نیمه‌دی نیتروژن این ترکیبات است که توانایی کوئوردینه شدن دارند [۱۹].



شکل ۱۱-۱- انواع آزول‌ها a)1,2-pyrazol-4-yl, b)1,2,4-triazol-4-yl, c)tetraazol-4-yl [۱۹].

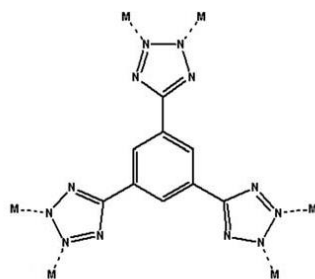
ایمیدازول، آزول دیگری است با این تفاوت که اتم‌های نیتروژن جدا از هم دارد و به صورت دو

تک‌دندانه به فلز متصل می‌شود $M_2(N_2.azr)$. یکی از MOMهای حاوی پیرازول، کلاستر سه هسته‌ای $M_3(N_4CR)_3$ است که در شکل ۱۲-۱ نشان داده شده است [۲۰].



شکل ۱۲-۱- کلاسترهای دو هسته‌ای و سه هسته‌ای $M_3(N_4CR)_3$ [۲۰].

لیگاند دیگر از دسته‌ی آزولها لیگاند 1,3,5-بنزن تریس‌تتراآزولات است که به صورت کلاستر سه هسته‌ای $M_3(N_2C_3R)_3$ در شبکه‌ی آلی فلزی $[Mn(DMF)_6]_3[(Mn_4Cl)_3(BTT)_8(H_2O)_{12}]_2$ وجود دارد [۲۱].



شکل ۱۳-۱- لیگاند 1,3,5-بنزن تریس‌تتراآزولات (BTT) [۲۱].

۱-۳-۶- شبکه‌های فلزی-آلی زئولیت مانند^{۲۶} (ZMOFs)

طراحی و سنتز شبکه‌های فلزی-آلی با خواص و ساختاری شبیه زئولیت‌ها اهمیت بسیاری دارد. بر خلاف شبکه‌های فلزی-آلی، زئولیت‌ها قدرت نفوذ در یکدیگر را ندارند که برتری این ساختارها به حساب می‌آید. نفوذ شبکه‌ها باعث محدودیت در جذب گازها می‌شود.

²⁶ Zeolite like Metal-Organic Frameworks

در شبکه‌های فلزی-آلی زئولیت، مانند کلاسترهای چهاروجهی، جای یون فلزی تتراهدرال را می-گیرند و لبه‌های ساختار با اتصال دهنده‌های طولانی‌تری جایگزین می‌شوند. اولین شبکه دارای این ساختار MIL-100 بود که در گوشه‌های ساختار کلاسترهای چهاروجهی $Cr_3O(O_2CR_6)L_3$ وجود دارد و با لیگاندهای ۱،۳،۵-بنزن‌تری‌کربوکسیلیک‌اسید به هم متصل شده‌اند و ساختاری شبیه زئولیت MTN را بوجود آورده‌اند. کربوکسیلیک‌اسیدها تامین‌کننده‌ی یون‌های اکسید (O^{2-}) هستند و مشابه پل‌های تتراهدرالی عمل می‌کنند که Si و Al را در زئولیت‌های معدنی کنار هم نگه می‌دارد. برای ساخت این شبکه‌ها دو ویژگی برای لیگاند و فلز لازم است: (۱) لیگاند باید در دو انتهای خود اتم‌های نیتروژن و اکسیژن داشته باشد مانند کربوکسیلات‌پیریمیدین یا ایمیدازول، (۲) فلز باید ۶-۸ کوئوردینه باشد. برای فلز ۶ کوئوردینه گوشه‌های ساختار دارای واحد $MN_2(CO_2)_2$ یا $MN_2(CO_2)_4$ است و برای فلز ۸ کوئوردینه گوشه‌های ساختار دارای واحد $MN_4(CO_2)_4$ یا $MN_2(CO_2)_6$ است که در نهایت در هر دو مورد در گوشه‌های ساختار واحدهای MN_4 یا $MN_2(CO_2)_2$ خواهند بود.

بر این اساس مولکول H_3ImDC ^{۲۷} بهترین گزینه برای ساخت شبکه‌های فلزی-آلی زئولیت مانند است. اتصال In^{+3} و H_3ImDC در کنار ایمیدازول (Him) شبکه‌ی sod-ZMOF را میدهد در صورتی که در کنار HPP شبکه‌ی rho-ZMOF بدست می‌آید. ساختار sod-ZMOF دارای MBB $[InN_4(CO_2)_2]$ و $[InN_4]$ TUB است و ساختار rho-ZMOF دارای MBB $[InN_4(CO_2)_4]$ و TBU $[InN_4]$ است. این شبکه‌های فلزی-آلی دارای حفراتی بزرگتر از مشابه‌های معدنی خود هستند [۲۲ و ۲۳ و ۲۴].

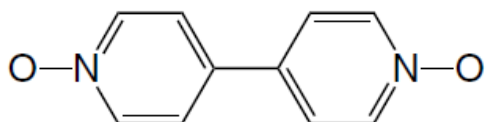
۴-۱- مفهوم بلوک‌های ساختمانی^{۲۸}

شبکه‌های آلی-فلزی از دو قسمت تشکیل شده‌اند، لیگاندها (شکل ۱-۱۴) که نقش اتصال دهنده را دارند و اغلب اتم‌های الکترون دهنده‌ی اکسیژن و نیتروژن دارند و گره‌ها که بین اتصال دهنده‌ها قرار

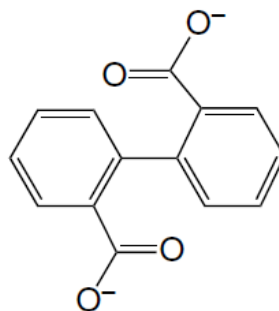
²⁷ 4,5-imidazolecarboxylic acid

²⁸ Building-Block Methodology

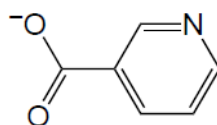
می‌گیرند. گروه‌ها به صورت ساده یا کلاسترهای فلزی هستند [۲۵].



L^{20H} 4,4'-Bipyridine- N,N' -dioxide



L^{22E} Biphenyl-2,2'-dicarboxylate



L^{21B} Pyridine-3-carboxylate
(Nicotinate)

شکل ۱-۱۴-لیگندهای پل دوسر دندان [۲۵].

۱-۴-۱- گروه هفت اتصالی

ساختارهای هفت اتصالی با گروه‌های هفت اتصالی بسیار کمیاب است و تنها ۳ مثال از این نوع گروه

وجود دارد. $\{[La(L^{20H})_4].BPh_4.3ClO_4.2.75MeOH\}_\infty$ 7A, $\{[PrL^{21B}](L^{22E})\}_\infty$ 7B,

$[La_2(L^{20H})_7.3(MeOH)(H_2O)0.4].6CF_3SO_3\}_\infty$ 7C [26]. در ساختار 7A هشت لیگاند L^{20H} به

صورت پل بین دو فلز La^{+3} قرار می‌گیرند که از این هشت لیگاند ۲ تا به صورت پل دوگانه عمل می‌-

کنند اما ساختار 7B دارای لایه‌های دو بعدی است و لیگاند L^{21B} دارای دو نیمه‌ی نیتروژن و اکسیژن

است که لایه‌ها را بهم متصل می‌کند. در ساختار 7C یک La با هشت لیگاند L^{20H} و La بعدی توسط ۷ لیگاند کوئوردینه شده است [۲۶].

۱-۴-۲- گره هشت اتصالی

سه گروه مشخص از شبکه‌های سه بعدی حاوی توپولوژی ۸ اتصالی گزارش شده است [۲۷].



(Ln=La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Y)

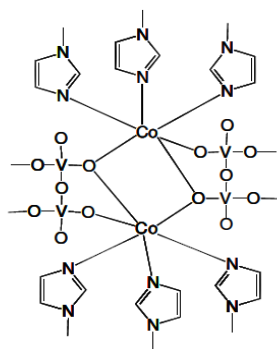


ساختارهای مشاهده شده در a بسیار ساده است، در این ساختارها هر فلز به صورت ضدمنشور مربعی به هشت لیگاند L^{20H} یا L^{20G} متصل می‌شود و یک شبکه b.c.c را می‌سازد. ساختارهای b و c قدری پیچیده‌تر هستند و به صورت دو گرهی عمل می‌کنند. در این ساختارها هر فلز دارای هشت اتصال و دارای محیط کوئوردیناسیونی LaO_8 است.

۱-۴-۳- فلز کلاسترها به‌عنوان گره‌های اتصال بالا

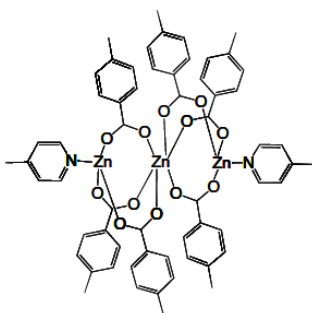
به دلیل پایین بودن عدد کوئوردیناسیون فلزات گروه d، برای ایجاد گره‌هایی با اتصالات بالا باید از کلاسترهای فلزی استفاده کنیم. تعدادی از این کلاسترها در طی واکنش بین نمک فلزی و لیگاندها به وجود می‌آیند که به آن‌ها SBU^{29} می‌گوییم. بیش از ۲۰ شبکه اتصال بالا براساس گره‌های کلاستری گزارش شده‌اند. کاتیون‌های رایج در این شبکه‌ها Co, Cu, Zn, Cd هستند که البته تعدادی کاتیون مثل Ni, Fe, Rb, K, La, Pd نیز به طور محدودی استفاده می‌شوند. برای مثال گره‌ها به صورت زیر هستند: (۱) گره دو هسته‌ای [۲۸].

²⁹ Secondary Building Units



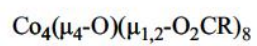
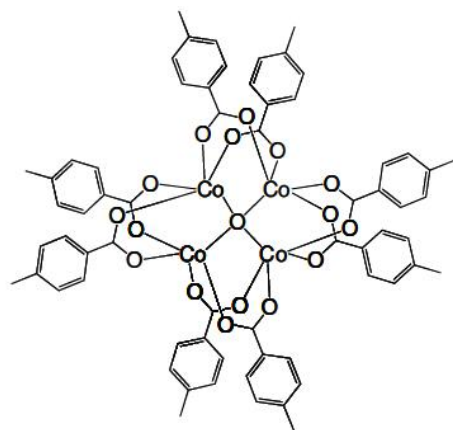
$\text{Co}_2(\text{im})_6(\mu\text{-}1,2\text{-V}_2\text{O}_6)$

۲) گره ۳ هسته‌ای [۲۹].

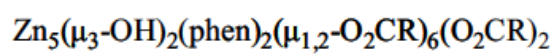
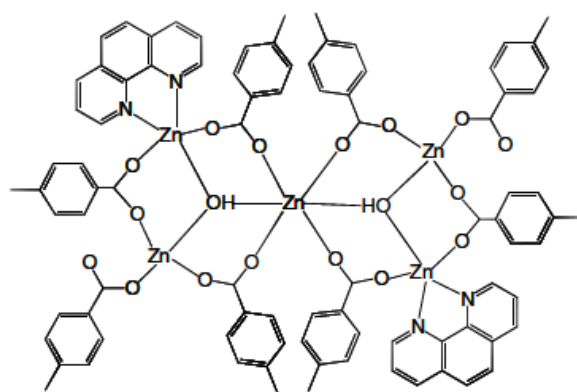


$\text{Zn}_3(\text{py})_2(\mu_{1,2}\text{-O}_2\text{CR})_6$

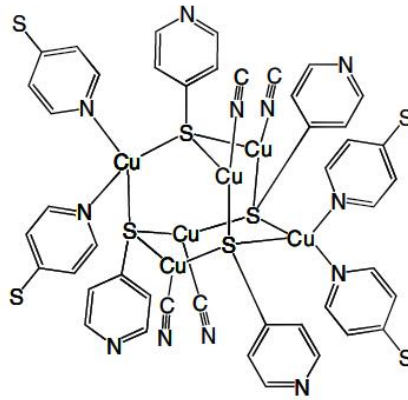
۳) کلاستر ۴ چهار هسته‌ای [۳۰].



(۴) ۵ هسته‌ای [۳۱].

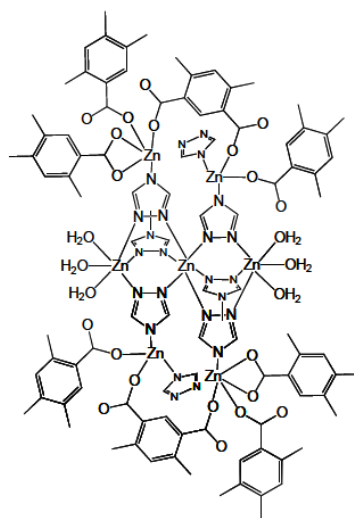


(۵) شش هسته‌ای [۳۲].



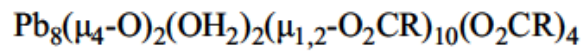
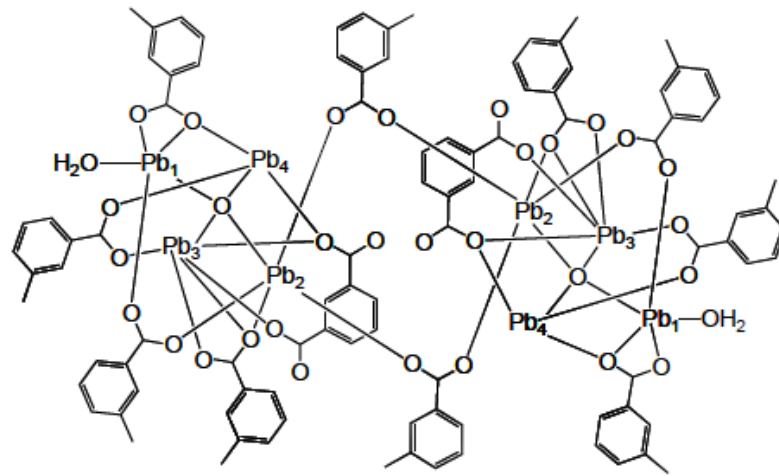
$\text{Cu}_6(\mu_3\text{-Spy})_4(\text{pyS})_4(\text{CN})_4$

(۶) هفت هسته‌ای [۳۳].

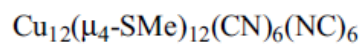
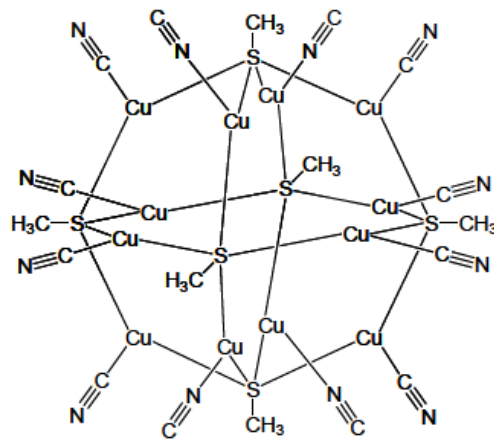


$\text{Zn}_7(\text{OH}_2)_6(\mu_{1,2,3}\text{-tr})_6(\text{O}_2\text{CR})_8$

۷) هشت هسته‌ای [۳۴].



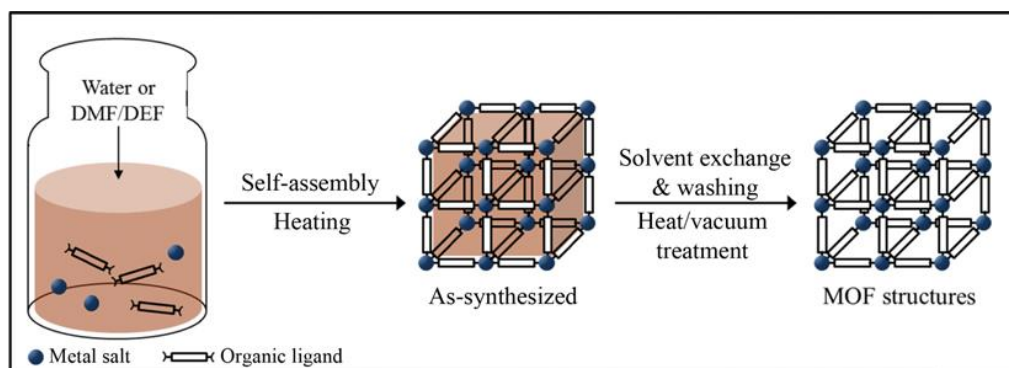
۸) دوازده هسته‌ای [۳۵].



۱-۵-۱- روش‌های سنتز [۳۶].

۱-۵-۱- سنتز سولواترمال^{۳۰}

روش سولواترمال یکی از قدیمی‌ترین و پربازده‌ترین روش‌ها برای تهیه‌ی شبکه‌های فلزی-آلی است که به دو صورت انجام می‌گیرد (شکل ۱-۱۵)، اگر در حین مخلوط کردن نمک فلزی، لیگاند آلی و حلال مخلوط کدری حاصل شد مخلوط به ظرف تفلون و سپس به راکتور منتقل می‌شود تا فشار ایجاد شده از حلال واکنش را پیش ببرد. ولی اگر محلول بدست آمده شفاف بود به ویال‌های شیشه‌ای منتقل می‌شود و در دمای متوسط ۸۰-۱۰۰ درجه‌ی سلسیوس قرار می‌گیرد تا بلورهای شبکه‌ی فلزی-آلی تشکیل شوند. در سنتز شبکه‌های فلزی-آلی که از لیگاندهای H_2BDC و H_2BTC استفاده می‌شود برای بالاتر بردن بازده محصول از عامل دپروتونه کننده استفاده می‌شود. برای مثال در سنتز MOF-2 از تری‌اتیل‌آمین برای دپروتونه کردن H_2BDC استفاده می‌کنند و بازده تا ۹۰٪ افزایش می‌یابد.



شکل ۱-۱۵-۱- سنتز سولواترمال [۳۶].

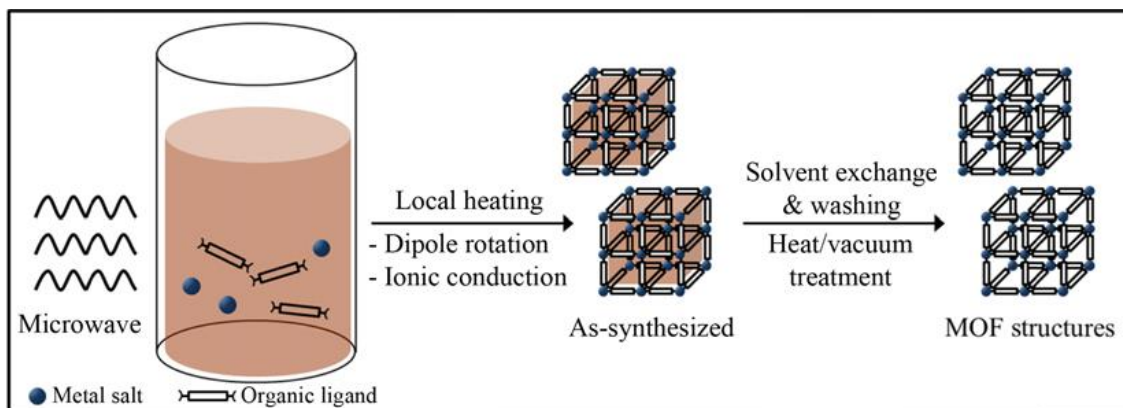
۱-۵-۲- سنتز مایکروویو-سولواترمال^{۳۱}

یکی از ویژگی‌های سنتز به روش مایکروویو زمان کوتاه آن است (شکل ۱-۱۶). اساس این روش برهمکنش امواج الکترومغناطیس با بارهای متحرک است که می‌توانند مولکول‌های قطبی حلال، یون-

³⁰ Solvothermal synthesis

³¹ Microwave-assisted solvothermal synthesis

ها یا الکترون‌های جامدات باشند. گرمای ایجاد شده در این روش از مقاومت الکتریکی ایجاد شده در اثر جریان الکتریکی بوجود آمده در جامدات است. پخش هموزن گرما در کل محلول ناشی از تغییر جهت میدان مغناطیسی است که باعث افزایش انرژی سینتیکی محلول و افزایش دما می‌شود. این روش دارای مزایای زیر است (۱) سرعت هسته‌زایی بالا (۲) تشکیل نانوذرات (۳) خالص سازی آسان (۴) امکان سنتز پلی‌مورف‌ها



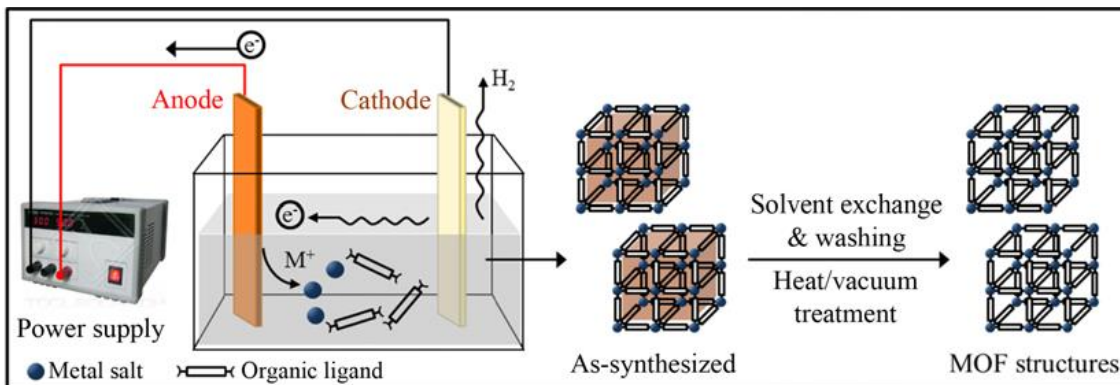
شکل ۱-۱۶-۱- سنتز مایکروویو [۳۶].

۱-۵-۳- سنتز الکتروشیمیایی^{۳۲}

سنتز الکتروشیمیایی شبکه‌های فلزی-آلی برای اولین بار توسط باسف^{۳۳} در سال ۲۰۰۵ انجام گرفت (شکل ۱-۱۷). هدف او از این کار رفع آنیون‌های نیترات، پرکلرات و کلرید بود که در طی سنتز تولید می‌شدند و در مقیاس بزرگ مزاحمت ایجاد می‌کردند. در این روش به جای استفاده از نمک فلزی از آند فلزی استفاده می‌شود و به طور پیوسته به محلول دارای لیگاند آلی و نمک هدایت کننده یون‌های فلزی اضافه می‌شود. موقعیت کاتد با حلال‌های پروتون‌دار ثابت باقی می‌ماند و از روی سطح کاتد گاز H₂ خارج می‌شود. حلال‌هایی که به سرعت کاهش می‌شوند، برای این سنتز مناسب هستند که از آن جمله می‌توان به دی‌آکریلونیتریل، آکریلیک و استرمالئیک اشاره کرد.

³² Electrochemical synthesis

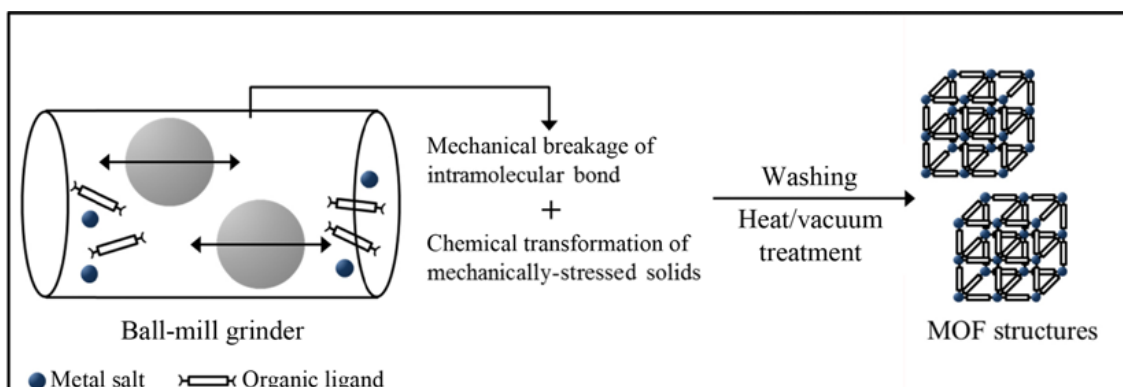
³³ BASF



شکل ۱-۱۷-سنتر الکتروشیمیایی [۳۶].

۱-۵-۴- سنتر مکانیکی-شیمیایی^{۳۴}

اساس انجام واکنش در این روش شکستن پیوند بین مولکولی است (شکل ۱-۱۸). واکنش در دمای اتاق، بدون حلال و در حداقل زمان ۱۰-۶۰ دقیقه انجام می‌شود. اکسیدهای فلزی و لیگاندهای مورد استفاده باید ذوب پائینی داشته باشند تا محصولی با بازده خوب بدست آید. راه دیگر برای بالاتر بردن بازده محصول، افزودن مقداری آب است که سبب جابجا کردن مواد می‌شود و سرعت تشکیل محصول را بالا می‌برد.

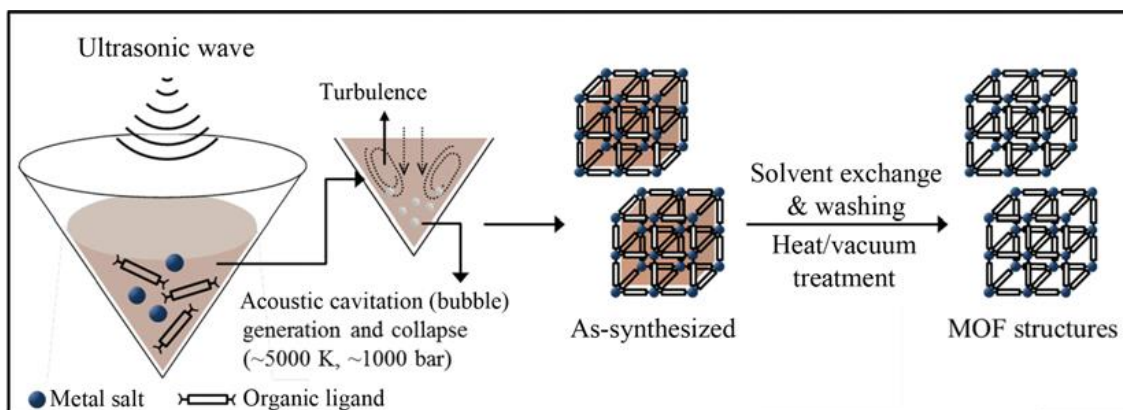


شکل ۱-۱۸-سنتر مکانیکی-شیمیایی [۳۶].

³⁴ Mechanochemical synthesis

۱-۵-۵- سننز سونوشیمیایی^{۳۵}

امواج اولتراسونیک، ارتعاشی مکانیکی با طول موج بلندتر از ابعاد مولکولی است (شکل ۱-۱۹). برهمکنش مستقیمی بین این ارتعاشات و ملکول‌ها وجود ندارد ولی زمانی که انرژی بالای اولتراسونیک با مایع تماس برقرار می‌کند نواحی دارای فشار بالا و پایین بوجود می‌آید. ناحیه‌ی فشار پایین فشاری پایین‌تر از فشار حلال و مواد واکنش دهنده دارد که باعث تولید حباب‌های کوچکی می‌شود. مواد واکنش دهنده و حلال درون این حباب‌ها قرار می‌گیرند و جابه‌جا می‌شوند، زمانی که این حباب‌ها به بالاترین سایز (در حد میکرومتر) می‌رسند می‌ترکند و علاوه بر انتقال مواد گرما را نیز منتقل می‌کنند. دما در این روش تا ۵۰۰۰ کلوین و فشار تا ۱۰۰۰ bar افزایش می‌یابد. پارامترهای زیادی در رشد و شکسته شدن حباب‌ها تاثیر دارند مانند: (۱) اندازه و شدت فرکانس، (۲) انتخاب مایع مناسب (فشار بخار پایین، ویسکوزیته بالا و بی اثر)، (۳) دما، (۴) گاز اتمسفر. حلال‌های آلی برای این روش نامناسب هستند زیرا فشار بخار بالایی دارند و سرعت حباب‌زایی را کاهش می‌دهند، بنابراین دما و فشار نیز کاهش پیدا می‌کند.



شکل ۱-۱۹- سننز سونوشیمیایی [۳۶].

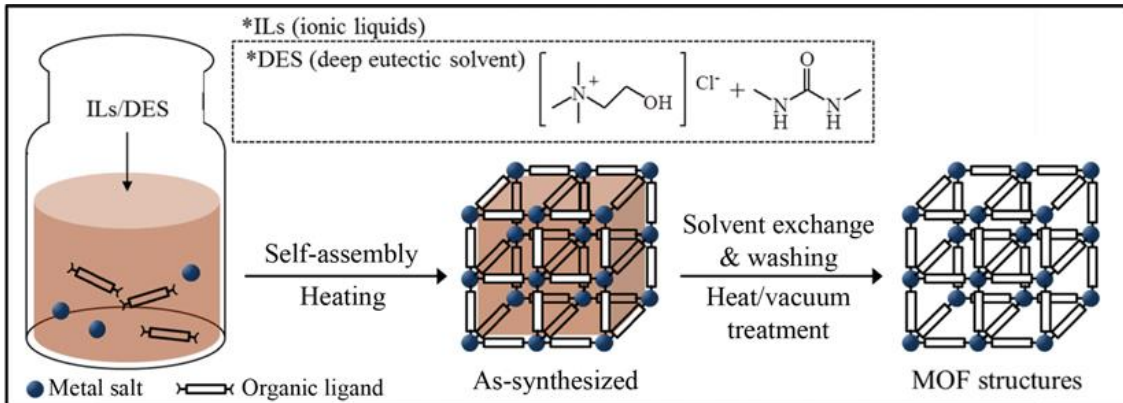
۱-۵-۶- سننز با مایع یونی (ILs)^{۳۶}

در این روش بیشتر بر روی حلال واکنش بحث می‌شود (شکل ۱-۲۰). مناسب‌ترین حلال باید دارای

³⁵ Sonochemical synthesis

³⁶ Ionic Liquids synthesis

فشار بخار صفر، حلالیت بالا و پایداری گرمایی بالا باشد. بیشتر حلال‌های IIs مشتقاتی از ۱-آلکیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هستند. حلال‌های DES^{۳۶} نیز خواصی شبیه IIsها دارند و از ترکیب دو یا چند ماده با نقطه ذوب پایین‌تر از نقطه‌ی ذوب مواد واکنش دهنده تشکیل شده‌اند.

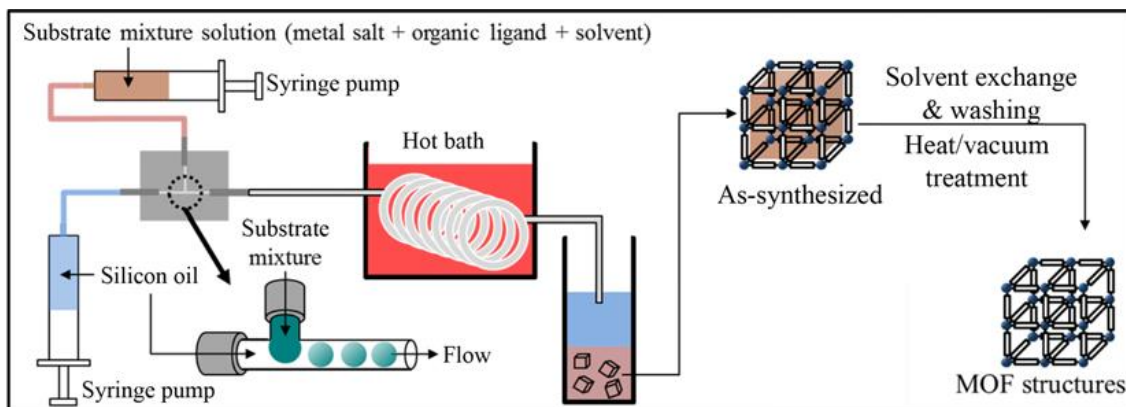


شکل ۱-۲۰-۱- سنتز با مایع یونی [۳۶].

۱-۵-۷- سنتز میکروسیال^{۳۷}

در این روش سنتزی از دو مخلوط استفاده می‌کنیم که یکی محلول لیگاند در یک مایع آلی و دیگری مخلوط نمک فلزی در یک مایع آلی است (شکل ۱-۲۱). این دو مخلوط با یک سرنگ به ستون T شکل تزریق می‌شوند. سپس محلول توسط ستون مارپیچی درون حمام آب گرم قرار می‌گیرد. پس از خروج از ستون مارپیچ، محلول آبی به صورت قطره‌هایی در محلول آلی قرار می‌گیرد و شبکه‌ی فلزی-آلی در سطح تماس دو مایع تشکیل می‌شود و به فاز آلی منتقل می‌شود.

³⁷ Microfluidic synthesis



شکل ۱-۲۱-سنترز میکروسیال [۳۶].

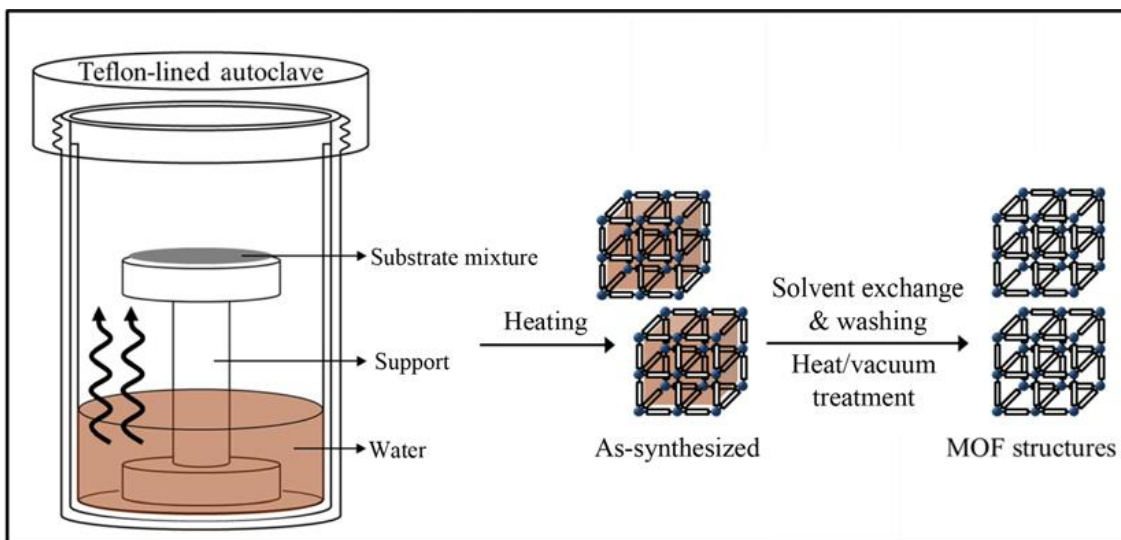
۱-۵-۸- سنترز ژل خشک^{۳۸}

روش تبدیل ژل خشک DGC (شکل ۱-۲۲) بیشتر برای تهیه زئولیت‌ها کاربرد دارد که ژل آمورف آلومینیوم سیلیکات در حضور بخار آب و آمین فرار به زئولیت کریستالی تبدیل می‌شود. روش DGC به دو دسته تقسیم می‌شود: (۱) VPT^{۳۹} که در آن ژل خشک در بخار آب و آمین کریستالی می‌شود (۲) SAC^{۴۰} که بلوری شدن فقط در بخار آب صورت می‌گیرد. شبکه‌های فلزی-آلی زیادی به روش دوم سنتز شده‌اند به این صورت که لیگاند آلی و نمک فلزی آبدار بر روی پایه‌ای قرار می‌گیرند و فشار بخار آب، واکنش را پیش می‌برد.

³⁸ Dry-gel synthesis

³⁹ Vapor-phase transport

⁴⁰ Steam-assisted crystallization



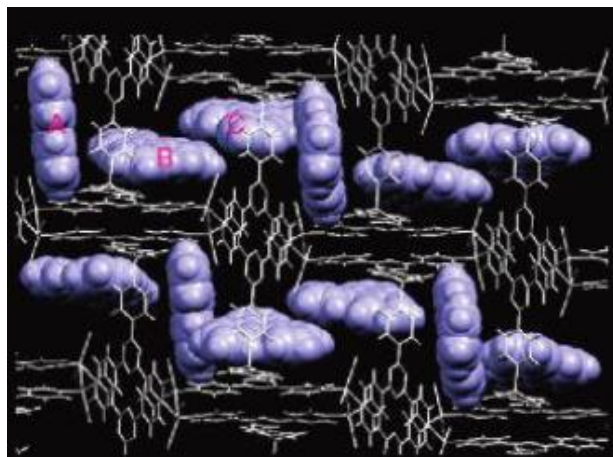
شکل ۱-۲۲- سنتر ژل خشک [۳۶].

۱-۶- ویژگی‌های شبکه‌های فلزی-آلی

۱-۶-۱- تبدیل تک‌بلور به تک‌بلور^{۴۱}

یکی از مزیت‌های شبکه‌های فلزی-آلی نسبت به زئولیت‌ها انعطاف‌پذیری و حفظ ساختار است. این شبکه‌ها به دلیل انعطاف‌پذیری بالا قادرند مولکول‌های مختلفی را در خود جای دهند. برای مثال شبکه‌ی فلزی-آلی 5.5 nitrobenzene [(ZnI₂)₂(TPT)₂(1)] (1=triphenylene) حفراتی دارد (شکل ۱-۲۳) که توسط نیترو بنزن پر شده‌اند، با قرار دادن این بلور درون محلول تری‌فنیلین و سیکلووهگزان این دو ملکول جایگزین نیتروبنزن درون حفره می‌شوند. این جابه‌جایی تغییری در شبکه بلوری ایجاد نمی‌کند و با کریستالوگرافی، موقعیت‌های مختلفی که تری‌فنیلین اشغال کرده، قابل مشاهده است [۳۷].

⁴¹ Single-Crystal-to-Single-Crystal

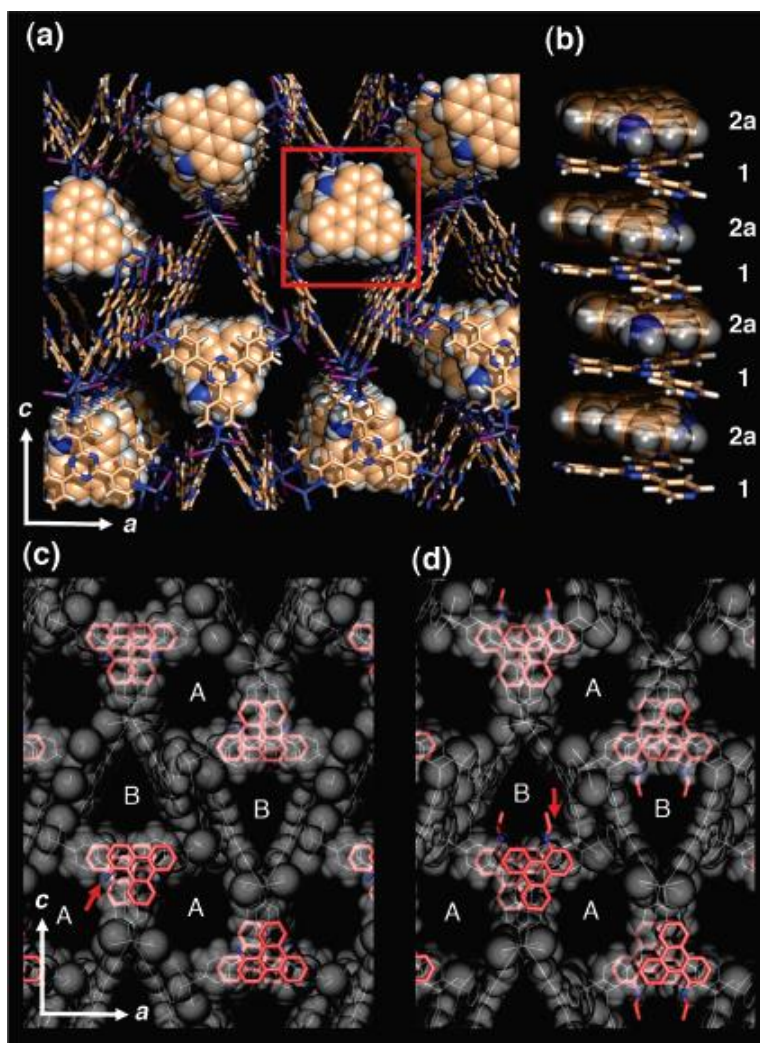


شکل ۱-۲۳- موقعیت‌های مختلف تری‌فنیلین در ساختار $[(ZnI_2)_2(TPT)_2(1)]$ [۳۷].

این شبکه‌ها در مقابل واکنش‌هایی که درون حفره‌ها انجام می‌شود نیز پایدار هستند. برای مثال تأیید تشکیل ایمین‌های ناپایدار در شرایط معمولی آزمایشگاهی قابل انجام نیست اما این ایمین‌ها درون حفره‌ها آمین‌دار شبکه‌های آلی-فلزی با تزریق آلدئیدها تشکیل می‌شوند و کریستالوگرافی، ساختار محصول را نشان می‌دهد. برتری این شبکه‌ها از دست ندادن بلورینگی در شرایط مختلف است آن‌ها تنها از یک بلور به بلور دیگری تبدیل می‌شوند و تشخیص این وقایع با کریستالوگرافی امکان پذیر است برای مثال در ساختار

$[(ZnI_2)_2(TPT)_2(2a)]$ (2a=1-aminotriphenylene) آمین‌های 2a به سمت حفره قرار می‌گیرند

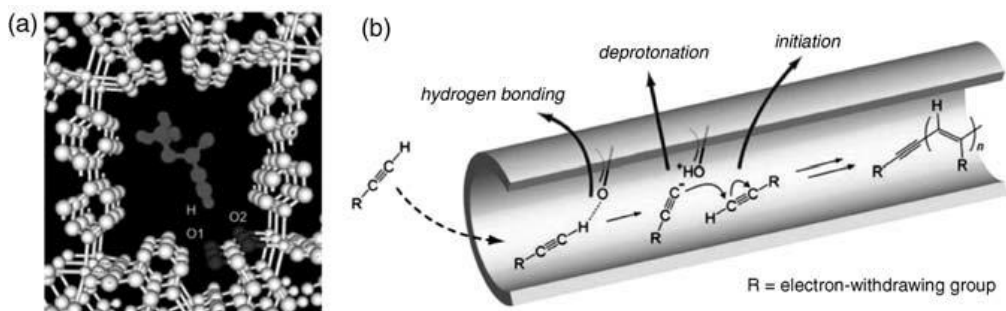
و با آلدئیدها واکنش می‌دهند که در شکل ۱-۲۴ نشان داده شده است [۳۸].



شکل ۱-۲۴-۱- حفظ بلورینگی شبکه $[(ZnI_2)_2(TPT)_2(2a)]$ [۳۸].

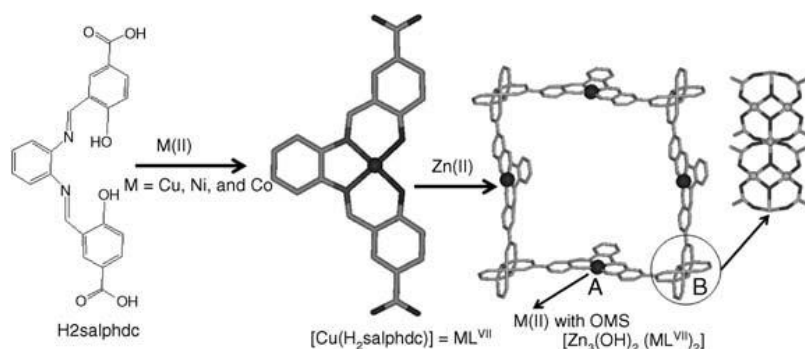
۱-۶-۲- طراحی حفرات

راههای مختلفی برای عامل دار کردن و طراحی حفرات شبکه‌ها وجود دارد، یکی از این راهها استفاده از لیگاندهای عامل دار است که در ساخت شبکه‌ها بکار می‌روند. یکی از این ساختارها $[Cu_2(Pzdc)_2(pyZ)]_n$ است. گروههای کربوکسیل لیگاند در تشکیل شبکه دخالت ندارند و به سمت حفره جهت‌گیری کرده‌اند. گروههای $C=O$ عامل‌های بازی خوبی برای انجام واکنش‌ها هستند، این گروهها با هیدروژن اسیدی استیلن پیوند می‌دهند و گروه عاملی آنیونی استیلنی را بوجود می‌آورند و این عامل به استیلن دیگری حمله می‌کند و تولید پلی‌مر می‌کند (شکل ۱-۲۵) [۳۹].



شکل ۱-۲۵-واکنش استیلن با حفره‌ی عامل‌دار [۳۹].

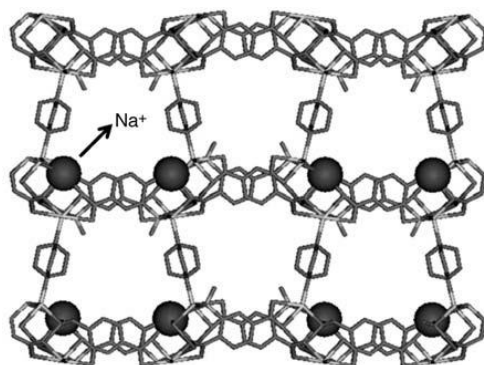
یکی دیگر از روش‌های عامل‌دار کردن با استفاده از جایگزینی فلز-لیگاند^{۴۲} به جای اتصال دهنده-های قبلی است (شکل ۱-۲۶). در این روش فلز M_1 ی انتخاب می‌شود که عدد کئوردیناسیون ۶ یا بالاتر داشته باشد، فلز-لیگاند به‌عنوان اتصال دهنده بین سایت‌های فلزی عمل می‌کند. این فلز-لیگاند در موقعیت ترانس خود سایت باز دارد و بهترین گزینه برای فعالیت کاتالیستی فلز است [۴۰].



شکل ۱-۲۶-استفاده از فلز-لیگاند به عنوان اتصال دهنده [۴۰].

استفاده از فلزات قلیایی نیز می‌تواند در طراحی حفرات موثر باشد، در این روش فلز قلیایی در حین تشکیل شبکه به آن اضافه می‌شود و مکان‌هایی روی اتصال دهنده را اشغال می‌کند (شکل ۱-۲۷). به دلیل بار مثبت فوق‌العاده‌ای که روی این فلزات است توانایی جذب گازهای مختلف را دارند [۴۱].

⁴² Metallo-Ligands (MLs)



شکل ۱-۲۷-۱- اتصال اتم‌های سدیم به شبکه [۴۱].

۱-۷-۱- کاربردها

۱-۷-۱-۱- ذخیره و جداسازی گازها [۴۲].

با مطالعه‌ی میزان آنتالپی جذب و بررسی موادی که قابلیت ذخیره مولکول‌های گاز را دارا هستند متوجه می‌شویم که پلی‌مرهای کوئوردیناسیونی متخلخل بهترین کاندید جهت جذب و آزادسازی مولکول‌های گاز در دما و فشار معمول هستند. این پلی‌مرها در سطح داخلی غنی از هیدروکربن و گروه‌های آروماتیک هستند که به‌عنوان گروه‌های جاذب مولکول‌های مهمان معروف‌اند. حفره‌های مورد نیاز برای جذب مولکول‌های گاز مختلف از جمله H_2 ، CO_2 ، C_2H_4 و O_2 از جهت اندازه، شکل و طبیعت شیمیایی، متفاوت هستند.

۱-۷-۱-۱-۱- ذخیره گاز هیدروژن و متان

اگر شبکه‌ی فلزی-آلی بتواند با مولکول‌های هیدروژن برهمکنش‌هایی قوی‌تر از واندروالس ولی ضعیف‌تر از پیوند هیدروژنی برقرار نماید به عنون یک ذخیره‌کننده‌ی گاز هیدروژن پیشنهاد می‌شود. برهمکنش مولکول‌های گاز هیدروژن با شبکه‌های فلزی-آلی اغلب ضعیف بوده و در بسیاری از این شبکه‌ها بیشترین آنتالپی جذب در حدود ۱۰/۵ کیلو ژول بر مول گزارش شده است. این مقدار آنتالپی جذب، قابل افزایش بوده و در صورتی که دیواره‌های درونی کانال‌های موجود در شبکه را با سایت‌های فعال تقویت نمائیم، برهمکنش بین مولکول‌های گاز هیدروژن و چهارچوب شبکه افزایش خواهد یافت.

ذخیره گاز متان نیز شبیه هیدروژن است با این تفاوت که چهار فاکتور مهم در افزایش جذب موثر هستند که عبارتند از: مساحت سطح، ظرفیت حجمی آزاد، توزیع اندازه حفرات و قدرت برهمکنش-های انرژی.

۱-۷-۱-۲- ذخیره و جداسازی گاز استیلن

استیلن را نمی‌توان در دمای محیط و فشارهای بالا در ظروف استیل ذخیره نمود زیرا این گاز حتی در غیاب اکسیژن نیز پتانسیل ایجاد انفجار را دارد. در مقایسه با هیدروژن، متان و دی‌اکسیدکربن، استیلن دارای ساختار خطی با هیدروژن‌های فعال انتهایی است. بنابراین می‌تواند به‌عنوان گیرنده‌ی الکترون عمل نموده و به سادگی با دهنده‌های الکترونی در دیواره‌های کانال‌های جاذب پیوند هیدروژنی برقرار نماید. به این ترتیب شبکه‌های فلزی-آلی می‌توانند برای خالص سازی و جداسازی استیلن نیز بکار گرفته شوند.

۱-۷-۱-۳- جداسازی و جذب گاز CO₂

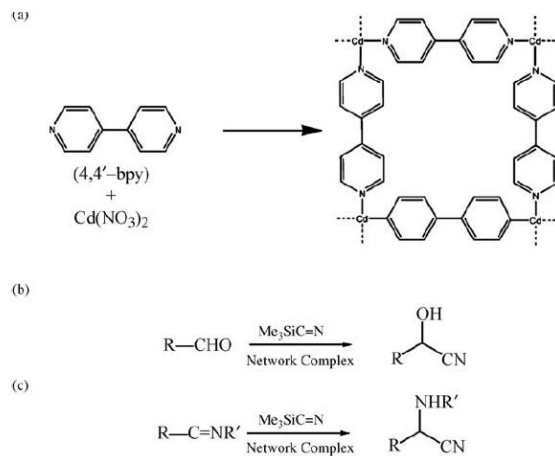
شبکه‌های فلزی-آلی همچنین ظرفیت بالایی برای جذب دی‌اکسید کربن در دما و فشار معمولی نشان می‌دهند. برای توسعه‌ی ظرفیت جذب CO₂ در این شبکه‌ها می‌توان گروه‌های عاملی مانند OH و NH₂ را بر روی اتصال دهنده‌های آلی قرار داد و یا مکان‌های کوئوردیناسیونی فلز مرکزی را جهت جذب مولکول‌های دی‌اکسیدکربن بکار گرفت.

۱-۷-۲- کاتالیزور

گزارش‌های بسیاری از ویژگی کاتالیزوری شبکه‌های فلزی-آلی منتشر شده است. سایت‌های باز فلزی، کپسوله کردن فلزات و هتروپلی‌آنیون‌ها، اصلاح سطح و بکارگیری فلز-لیگاند در ساختار شبکه‌ها از جمله راههایی است که می‌توان به شبکه‌ها ویژگی کاتالیزوری بخشید.

شبکه فلزی-آلی [Cd(4,4-bpy) (NO₃)₂] اولین شبکه فلزی آلی بود که به‌عنوان کاتالیزور شناخته شد (شکل ۱-۲۸) [43]. این شبکه دارای لایه‌های دوبعدی است که شبیه گرافیت لایه‌ها بر روی

همدیگر قرار دارند، اما موقعیت ترانس Cd خالی بود و می توانست به عنوان کاتالیزور عمل کند.

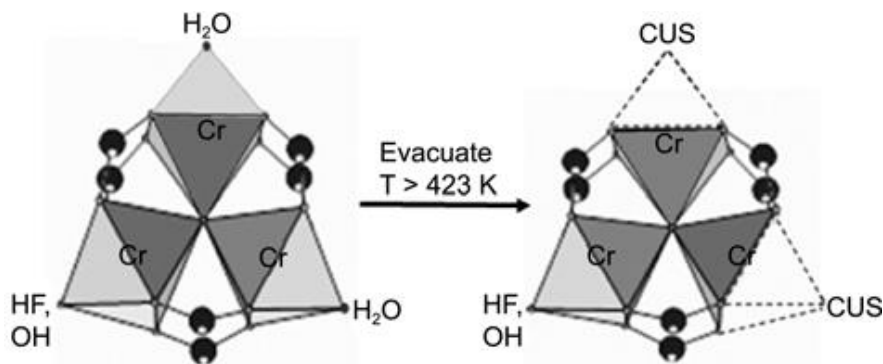


شکل ۱-۲۸- ساختار و سیستم های کاتالیزوری $[\text{Cd}(4,4\text{-bpy})(\text{NO}_3)_2]$ [۴۳].

۱-۸- بستر MIL-101

شبکه فلزی-آلی MIL-101 را سال ۲۰۰۵ فری^{۴۳} و همکارانش سنتز نمودند. این شبکه با فرمول $\text{Cr}_3\text{X}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}(\text{bdc})_3$ ، $\text{X}=\text{F}, \text{OH}$ ، $\text{bdc}=\text{benzene-1,4-dicarboxylic acid}$ دارای مساحت سطح بالای $3000\text{m}^2/\text{g}$ و حجم حفرات $2\text{cm}^3/\text{g}$ است. این شبکه دارای مکان های کئوردیناسیونی اشغال نشده ای (CUS) است که می تواند با عوامل هسته دوست واکنش دهند (شکل ۱-۲۹) [۴۴]. پایداری حرارتی و شیمیایی بالا و تعداد CUS های بالا سبب برتری آن به عنوان کاتالیزگر شده است. از این ساختار انواع گوناگونی از کاتالیزورها سنتز شده است به دلیل حجم بالای حفرات قابلیت حبس انواع فلزات و همچنین هتروپلی آنیون ها را دارد و به دلیل سایت بازی فلزی توانایی اتصال به انواع اتصال- دهنده ها را داراست که مزیت این نوع کاتالیزور بازده و کارایی بالاتر آن است.

⁴³ Ferey



شکل ۱-۲۹-۱- ساختار MIL-101 و تعداد CUS ها [۴۴].

۹-۱- واکنش اپوکسایش کاتالیزوری آلکنها

۹-۱-۱- مکانیسم واکنش‌های اپوکسایش کاتالیزوری با آلکیل هیدروژن پراکسیدها

انتخاب‌گری بالا و فضاگزینی در اپوکسایش آلکن‌ها تنها با مکانیسم گسستنی سازگار است. در این مکانیسم انتقال اکسیژن از کمپلکس پراکسو فلز الکترون‌دوست، به پیوند دو گانه آلکن رخ می‌دهد. با اینکه بررسی‌های فراوانی در این زمینه انجام شده است اما مکانیسم فرآیند جابجا شدن اکسیژن هنوز جای گفتگوی بسیاری دارد. مکانیسمی توسط شلدون^{۴۴} در سال ۱۹۷۳ گزارش شده است که در شکل (۱-۳۰) آورده شده است [۴۵]. بعدها شارپلس^{۴۵} مکانیسمی را بر پایه مزاحمت‌های فضایی ارائه داد که در آن کوئوردیناسیون آلکیل‌پراکسو با اکسیژن نزدیک^{۴۶} نسبت به اکسیژن دور^{۴۷} امکان‌پذیرتر است شکل (۱-۳۱) [۴۵].

⁴⁴ Sheldon

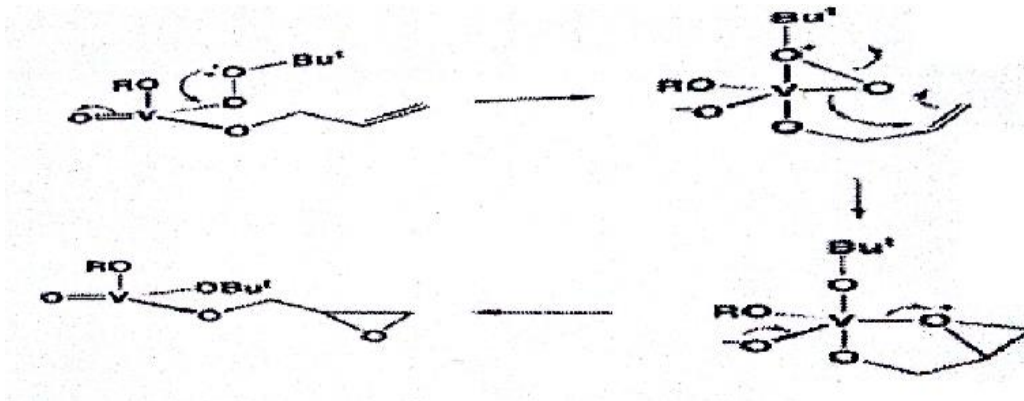
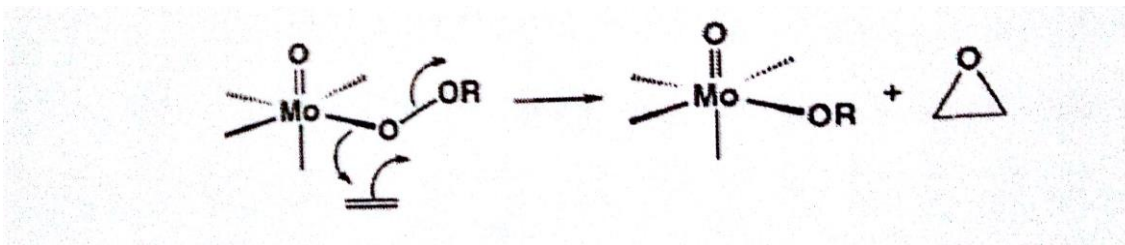
⁴⁵ Sharples

⁴⁶ Initial oxygen

⁴⁷ Distal oxygen



شکل ۱-۳۰- مکانیسم شلدون در اپوکسایش آلکن‌ها [۴۵].



شکل ۱-۳۱- مکانیسم شارپلس در اپوکسایش آلکن‌ها [۴۵].

۱-۹-۲- اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگرهای حاوی مولیبدن

کمپلکس‌های مولیبدن برای واکنش‌های اپوکسایش با آلکیل هیدروژن پراکسید در جایگاه اکسندۀ بسیار مناسب هستند. مکانیسم سویزاک بر مبنای تشابه ساختاری کاتالیزگر در این زمینه پذیرفته

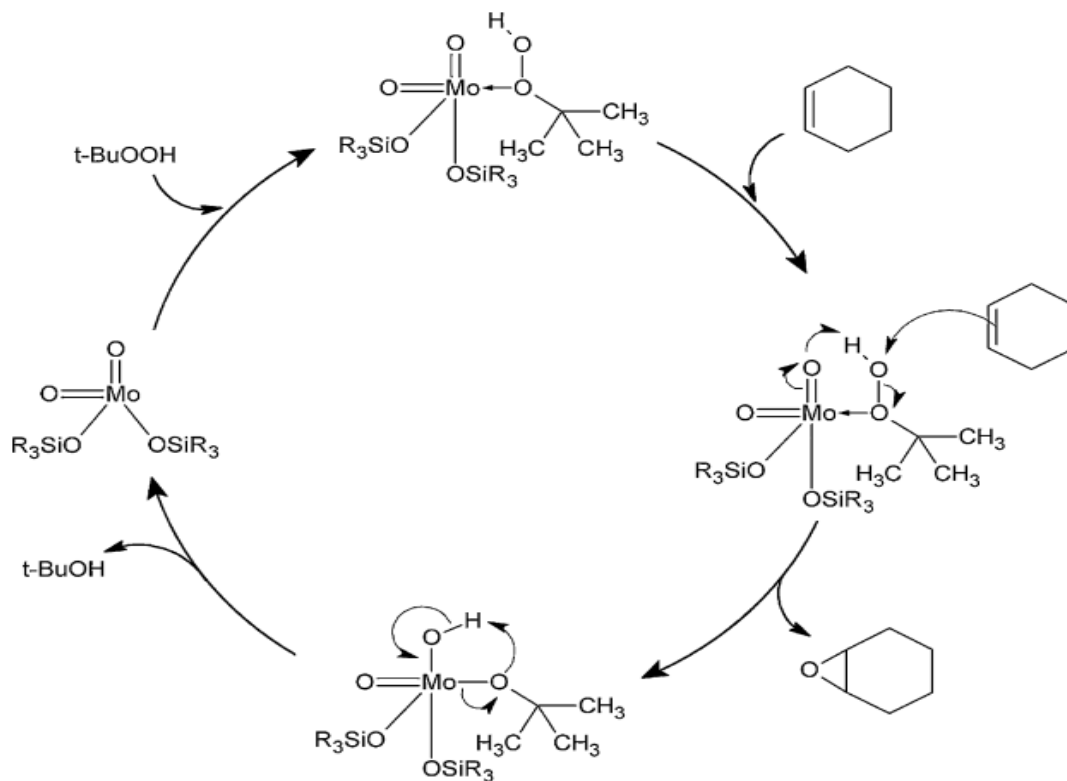
شده است که نمونه‌ای از آن برای اپوکسایش سیکلوهگزن با TBHP در شکل ۱-۳۲ آمده است. فرایندهای پایه به قرار زیر هستند:

۱- تشکیل کمپلکس میانی $t\text{-BuOOH(L)}_2\text{MoO}_2$ و فعال سازی مولکول TBHP

۲- برهم کنش بین آلکن و مولکول TBHP که در کوئوردیناسیون کمپلکس مولیبدن رخ می‌دهد.

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

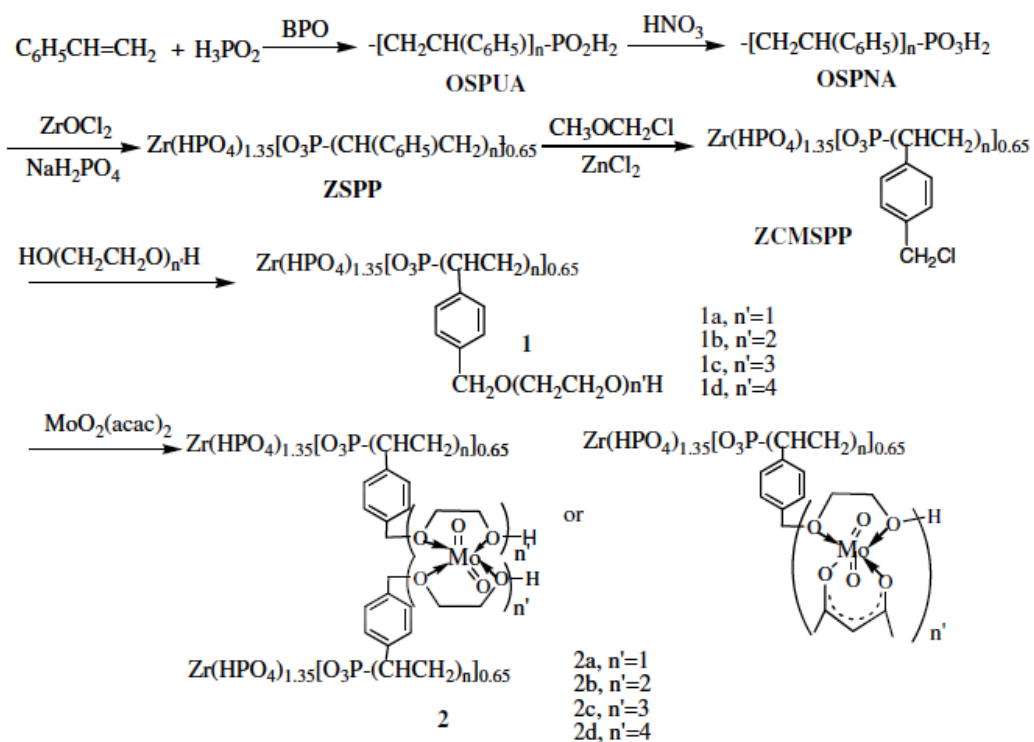
۴- جانشینی $t\text{-BuOOH}$ با TBHP و بدست آوردن دوباره کمپلکس میانی $t\text{-BuOOH(L)}_2\text{MoO}_2$



شکل ۱-۳۲- چرخه کاتالیزوری جابه‌جا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن [۴۵].

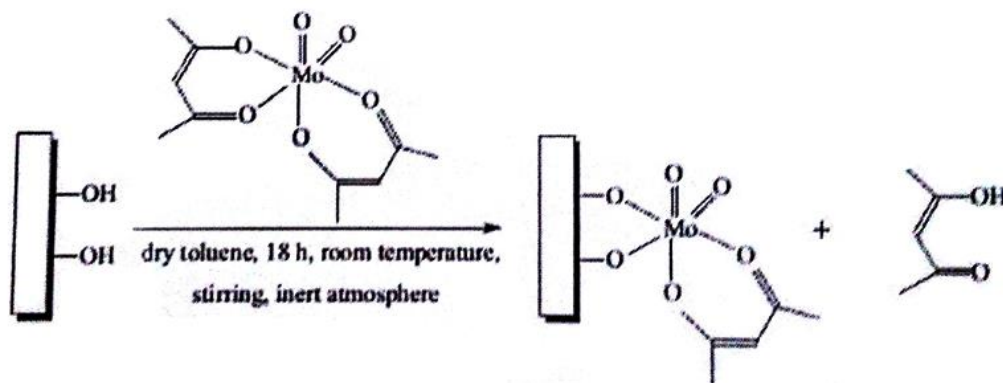
از دهه‌ی ۱۹۷۰ کمپلکس‌های Mo(VI) با لیگاندهای کایرال مختلفی مثل دی‌ایزوپروپیل‌تارتارات‌ها، لاکتامیدها و چندین هیدروکسی‌اسید آمید در زمینه اپوکسایش کایرال بکار رفت. در سال

۱۹۲۸ شورینگ و همکارانش تهیه یک کمپلکس فعال نوری اکسو دی پراکسو Mo(VI) و کاربرد آن را در اپوکسایش انانتیومرگزین ترانس بوتان-۲-ان گزارش کردند [۴۵] در سال ۲۰۰۸ یان سوئی و همکارانش با نشاندن پلی اتیلن گلیکول روی بستر زیرکونیوم الیگواستیرنیل فسفونات هیدروژن-فسفات (ZSPP) و سپس قرار دادن $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ، نوع جدیدی از کاتالیزگر ناهمگن را برای اپوکسایش اولفین ها تهیه کردند (شکل ۱-۳۳). این کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلواکتن با ترشیوبوتیل-هیدروژن پراکسید به کار گرفته شد. داده ها نشان داد که پس از چندین بار بازیابی کارایی کاتالیزوری همچنان حفظ شده است [۴۶].



شکل ۱-۳۳- قرار دادن کمپلکس (VI) روی ZSPP با بکارگیری گروه های پلی اتیلن گلیکول [۴۶].

در سال ۲۰۱۱ ماریتانا فارایس و همکارانش، کاتالیزگر ناهمگنی را با نشاندن ترکیبی از مولیبدن بر روی خاک مونت موریلونت K10 تهیه کردند شکل (۱-۳۴). این کاتالیزگر برای اپوکسایش روغن سویا و کرچک به کار گرفته شد. این کاتالیزگر نیز کارایی و پایداری کاتالیزوری بالایی را از خود نشان داد [۴۷].



شکل ۱-۳۴-۱-قرار گرفتن مولیبدن (VI) روی خاک مونت موریلونیت K10 [۴۷].

بررسی‌ها نشان می‌دهد ۹۰ درصد از فرآورده‌های شیمیایی به کمک کاتالیزگرها تهیه می‌شوند. کاتالیزگرهای ناهمگن دارای پایداری حرارتی بالا جایگاه ویژه‌ای در صنعت دارند و توجه زیادی به آن‌ها شده است. هدف این پژوهش ساخت کاتالیزگرهای هتروژن مولیبدن است که در اپوکسایش اولفین‌ها به کار می‌روند. با این هدف نخست به روش هیدروترمال بستر شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101 تهیه شد. آن‌گاه در فرآیندی با دی‌اتیلن‌تری‌آمین عامل‌دار شد. در پایان فلز مولیبدن بر روی بستر عامل‌دار نشانده شد و ویژگی‌های کاتالیزوری آن در اپوکسایش سیکلواکتن بررسی شد.

۲ فصل دوم

بخش تجربی

۱-۲- مواد بکار گرفته شده

مواد بکار گرفته شده شامل ترفتالیک اسید (C_8H_6O)، نیترات کروم ۹ آبه ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)، اسید فلئوریدریک (HF)، کمپلکس مولیبدن $MoO_2(acac)_2$ و سایر مواد شامل آلکنها (سیکلو اکتن، استایرن، α -متیل استایرن، ۱-اکتن و ترانس استیلبن)، اکسندها (ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (70% TBHP)، اوره هیدروژن پراکسید ($urea-H_2O_2$))، آب اکسیژنه 32% (H_2O_2) و حلالها استون نیتریل (CH_3CN)، تتراکلرید کربن (CCl_4)، کلروفرم ($CHCl_3$)، دی کلرومتان (CH_2Cl_2)، استون (C_3H_6O)، اتانول (C_2H_5OH)، تولوئن (C_7H_8) است، که تمامی این مواد از شرکت Merek و Fluka خریداری شدند و در فرایند سنتز و بهینه سازی بکار گرفته شدند.

۲-۲- دستگاه های بکار گرفته شده

۱-۲-۲- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

محصولات اپوکسایش از طریق مقایسه‌ی زمان بازداری آنها با نمونه‌های خالص شناسایی شدند و بازده آنها تعیین شد. بدین منظور دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون Silicon DC-200، ساخت شرکت طیف گستر به کار گرفته شد که مشخصات دستگاه در جدول (۱-۲) آورده شده است.

جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی.

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

۲-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری (CHN)

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

۳-۲-۲- دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

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

برمید (KBr) خشک گرفته شد.

۴-۲-۲- دستگاه ICP

درصد فلز نشانده شده با دستگاه ICP ساخت شرکت Integralxl انجام شد.

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

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

۶-۲-۲- کوره الکتریکی 1200°C

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

استفاده شد.

۳-۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله‌ی سیستم کاتالیزوری هتروژن مولیبدن تثبیت شده بر روی شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101(Cr) عامل دار شده

در اینجا ابتدا کاتالیزگر هتروژن با آمین دار کردن شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101 و با نشان دادن فلز مولیبدن بر روی آن تهیه و با استفاده از روش‌های مختلف طیف سنجی ساختار آن شناسایی شد. در مرحله‌ی بعد این کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن‌ها به کار رفت و تاثیر پارامترهای مختلفی چون نوع حلال، نوع اکسنده، مقدار حلال، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، دما و آلکن‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۲-۱- تهیه واکنشگرها و کاتالیزگرهای مولیبدن نشانده شده بر روی MIL-101

۳-۲-۱-۱- تهیه‌ی شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101(Cr) [۴۸]

برای تهیه شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101(Cr) مقدار ۰/۸ گرم نیترات کروم ۹آبه ($(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$) و ۰/۲۲۳ گرم ترفتالیک اسید (H_2BDC) با ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر در داخل ظرف تفلون ۱۵ میلی‌لیتری به مدت ۵-۱۰ دقیقه هم‌زده شده تا ترفتالیک اسید و نیترات کروم کامل حل شوند. مقدار ۰/۹۶۰ میلی‌لیتر فلوئوریدریک اسید به محلول افزوده شد. ظرف تفلون در راکتور استیل قرار داده شد و راکتور به مدت ۸ ساعت در دمای 120°C داخل کوره قرار گرفت. پس از پایان زمان واکنش راکتور در دمای محیط به آرامی سرد شد. در این مرحله BDC واکنش نداده به صورت بلورهای سوزنی شکل روی دیواره ظرف، از محصول جدا شده و رسوب سبز رنگ به‌دست آمده به وسیله‌ی سانتریفیوژ جدا شد و در دمای 150°C به مدت یک شبانه‌روز قرار گرفت تا کاملاً خشک

شود. سپس پودر به دست آمده در اتانول حل شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 80°C با همزن مغناطیسی هم خورد تا BDC اضافی در اتانول حل شده و از محصول جدا شود. در پایان محلول سانتریفیوژ شد و رسوب به دست آمده در دمای 100°C به مدت ۳ ساعت خشک شد. در مرحله آخر به منظور حذف BDC موجود در حفره‌های شبکه، پودر به دست آمده از مرحله قبل در دی متیل فرم آمید (DMF) حل شد و به مدت یک ساعت در اولتراسونیک قرار گرفت، سپس محلول سانتریفیوژ شد و رسوب به مدت ۱۲ ساعت در دمای 150°C قرار گرفت تا کاملاً خشک شود.



شکل ۲-۱- راکتور و ظرف تفلون ۱۵ میلی لیتری.

طیف IR، تصویر SEM و الگوی پراش XRD و TG به ترتیب در شکل‌های ۳-۲ و ۳-۳ و ۳-۴ و ۳-۵ نشان داده شده است.

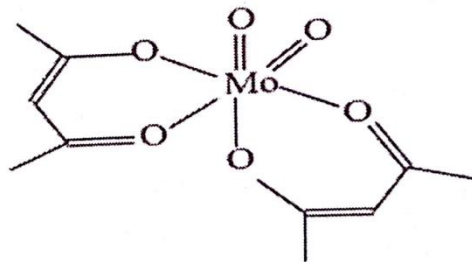
۲-۱-۳-۲- تهیه DETA-MIL-101 [۴۸]

برای آمین دار کردن شبکه‌ی آلی-فلزی MIL-101(Cr) در یک بالن ۲۵ میلی لیتری مقدار ۰/۱ گرم MIL-101(Cr) با ۱۰ میلی لیتر تولوئن و ۰/۳ میلی لیتر دی اتیلن تری آمین (DETA)، به مدت ۱۲ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفت. بعد از پایان رفلاکس مخلوط سانتریفیوژ شده و به ترتیب با تولوئن، آب مقطر و اتانول شستشو داده شده و در دمای 100°C به مدت ۳ ساعت خشک شد. طیف FT-IR آن در شکل ۳-۳ نشان داده شده است.

۲-۱-۳-۳- تهیه کمپلکس دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن $(\text{MoO}_2(\text{acac})_2)$

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، ۶ میلی لیتر محلول آمونیاک ۱۵٪ به ۳ گرم $(2/4)$ میلی مول آمونیوم

پارا مولیبدات $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\cdot \text{H}_2\text{O}]$ اضافه شد. سپس به مخلوط واکنش ۷ میلی لیتر (۶۸/۲۵) استیل استون افزوده شد و به وسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر ۷ ساعت همزده شد تا محلول زرد روشن به دست آید. ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ، به آرامی همراه با همزدن به محلول اضافه گردید و در پایان محلول زرد رنگی حاصل شد. سپس محلول در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه سرد گردید و رسوب حاصل به وسیله قیف بوخزر، جدا گردید. رسوب به ترتیب با آب و اتانول شستشو داده شد و در محیط خشک گردید [۴۹]. نقطه ذوب رسوب حاصل 180°C تعیین شد. داده‌های طیفی با مرجع [۴۹] مطابقت دارد.



شکل ۲-۲- ساختار کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ [۴۹].

۲-۳-۱-۴- تهیه کاتالیزگر هتروژن (Cr)-Mo-DETA-MIL-101

برای فلزدار کردن DETA-MIL-101(Cr) در یک بالن ۲۵ میلی لیتری مقدار ۰/۰۶ گرم از DETA-MIL-101 و ۰/۰۳۲۸ گرم $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ و مقدار ۱۰ میلی لیتر اتانول به مدت ۶ ساعت در شرایط رفلکس قرار گرفت، بعد از پایان عمل رفلکس مخلوط سانتریفیوژ شد و ۲ مرتبه با اتانول شستشو داده شده و به مدت ۳ ساعت در دمای ۳۷۳k خشک شد.

طیف FT-IR، تصویر SEM، الگوی پراش XRD و آنالیز TG در شکل‌های ۳-۴ و ۳-۵ و ۳-۸ نشان داده

شده است.

۲-۳-۲- اپوکسایش آلکن‌ها با ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید (TBHP) با کاتالیزگر هتروژن-Mo-DETA

MIL-101

به این منظور، پارامترهای گوناگونی مثل اثر نوع و مقدار حلال، دما، زمان، نوع و مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر هتروژن Mo-DETA-MIL-101 مورد بررسی قرار گرفت. همچنین کاتالیزگر هتروژن Mo-DETA-MIL-101 برای اپوکسایش آلکن‌های دیگری مانند استایرن، α -متیل استایرن، ۱-اکتن و ترانس استیلبن به کار گرفته شد. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد.

۲-۳-۲-۱- بررسی اثر نوع حلال

به این منظور ۷ واکنش موازی و مشابه برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-DETA-MIL-101، ۵۶ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) TBHP اضافه گردید. سپس ۲ میلی‌لیتر استونیتریل، متانول، استون، دی‌کلرومتان، تولوئن، کلروفرم یا تتراکلریدکربن به مخلوط واکنش اضافه گردید. سپس در حمام روغن در دمای مورد نیاز (نقطه‌ی جوش حلال) در فشار اتمسفر به مدت ۱۶۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. نتایج واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است. براساس داده‌های به دست آمده تتراکلریدکربن به عنوان بهترین حلال جهت ادامه بررسی‌ها انتخاب گردید.

۲-۳-۲-۲- بررسی اثر نوع اکسنده

برای بررسی اثر نوع اکسنده، ۳ واکنش همسان برای سیکلواکتن انجام شد. در هر بالن ۱۰ میلی‌لیتری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر هتروژن و ۲ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن با هم مخلوط شدند، سپس به هر بالن یکی از اکسنده‌های زیر اضافه گردید: ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید، ۰/۲۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) هیدروژن‌پراکسید، ۰/۳۸ گرم

(۱/۴ میلی مول) اوره هیدروژن پراکسید. تمامی واکنش‌ها به مدت ۱۶۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. در ۳ بالن ۱۰ میلی لیتری دیگر مقادیر ذکر شده واکنشگرها این بار با حلال استونیتریل مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۲ و شکل ۳-۱ نشان داده شده است. بنابر نتایج بدست آمده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن به عنوان مناسب‌ترین اکسنده برگزیده شد و در مراحل بعد به کار گرفته شد.

۲-۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال

به منظور بهینه کردن مقدار تتراکلرید کربن به عنوان حلال بهینه در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۴ آزمایش به شرح زیر انجام شد. به بالن‌ها مقادیر ۰/۵، ۱، ۲، ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن به همراه ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱/۴ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر اضافه شد. تمامی واکنش‌ها به مدت ۱۶۰ دقیقه در دمای ۸۰°C در شرایط رفلاکس قرار گرفت. نتایج واکنش‌ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج مقدار ۲ میلی لیتر حلال به عنوان مقدار بهینه برگزیده و در مراحل بعدی بکار گرفته شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۲ آورده شده است.

۲-۳-۲-۴- بررسی اثر زمان

به منظور بررسی اثر زمان ۷ آزمایش به شرح زیر انجام شد. در هر آزمایش مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۱/۴ میلی مول ترشیوبوتیل-هیدروژن پراکسید به یک بالن ۱۰ میلی لیتری اضافه شد و به مدت ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ یا ۱۶۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار داده شد. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج واکنش در زمان ۱۲۰ دقیقه به طور کامل انجام می‌شود. نتایج واکنش در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۳ آورده شده است.

۲-۳-۲-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی مقدار اکسنده مقادیر ۰، ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ میلی لیتر ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید مورد آزمایش قرار گرفت. در هر مورد ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر به بالن آزمایش اضافه شد. هر کدام از واکنش‌ها به مدت ۱۲۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. پیشرفت هر یک از واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج مقدار ۰/۴ میلی مول (۱/۲۱ میلی مول) اکسنده به عنوان بهترین مقدار اکسنده انتخاب شد. نتایج در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۴ آورده شده است.

۲-۳-۲-۶- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی بهترین مقدار کاتالیزگر، مقادیر ۰، ۱۰، ۱۵، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر مورد آزمایش قرار گرفت. هر آزمایش در یک بالن ۱۰ میلی لیتری با مقدار ۱/۱۲ میلی مول اکسنده، ۲ میلی لیتر حلال تراکلرید کربن و ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به مدت ۱۲۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. نتایج به دست آمده با بکارگیری دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. نتایج در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۵ آورده شده است.

۲-۳-۲-۷- بررسی اثر دما

برای انتخاب بهترین دمای واکنش، ۳ واکنش همزمان مورد مطالعه قرار گرفت. در هر واکنش مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر هتروژن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال تراکلرید کربن به مدت ۱۲۰ دقیقه در دماهای ۲۵، ۴۰، ۸۰ درجه سانتیگراد در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت که بر این اساس دمای ۸۰ °C به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. نتایج در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است.

۳-۳-۲- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزگر هتروژن-Mo-DETA

MIL-101

در یک بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۵ میلی‌مول از ۳ آلکن مختلف (۱-اکتن، ۱-هگزن، سیکلو هگزن، α -پینن، استایرن، α -متیل استایرن) با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر هتروژن، ۰/۴ میلی‌لیتر ترشیو بوتیل‌هیدروژن پراکسید و ۲ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شد. مخلوط واکنش‌ها در دمای 80°C به مدت ۲۴۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفتند و نتایج واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۸ نشان داده شده است.

۳-۳-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر هتروژن مولیبدن در اپوکسایش سیکلواکتن

بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلواکتن مشابه روش کار عمومی شرح داده شده در بخش ۲-۴-۸ انجام شد، بطوریکه پس از واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر، محتوای هر بالن واکنش صاف شد و پس از خشک شدن دوباره در واکنش مشابه به کار رفت. این بازیابی ۳ بار انجام شد و پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۱۹ آمده است.

۳ فصل سوم

بحث و نتیجه‌گیری

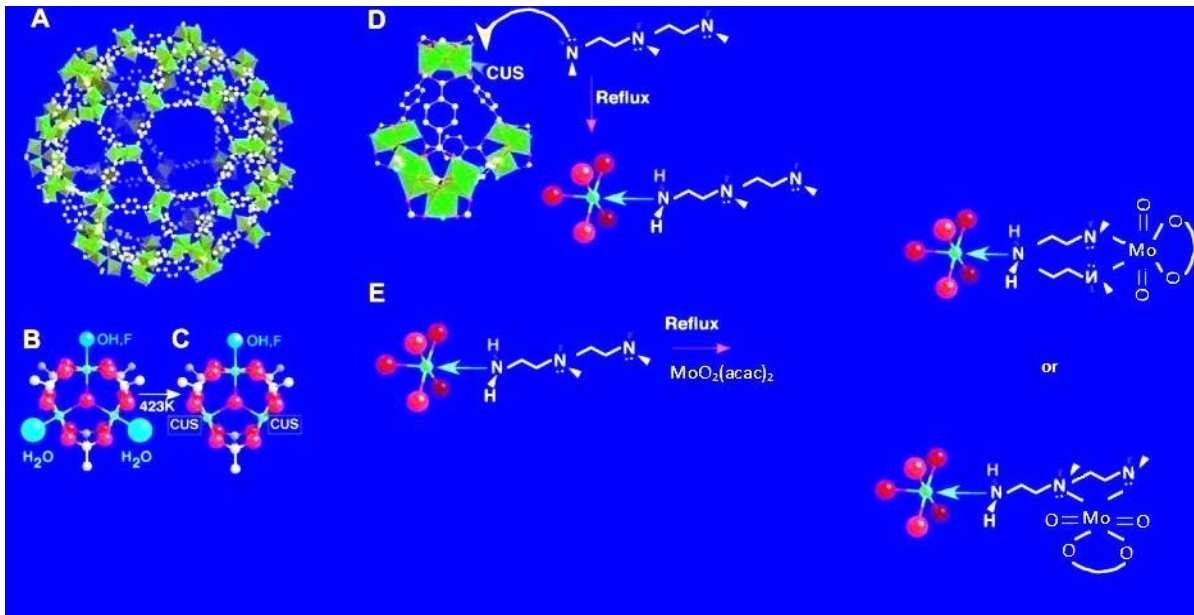
۳-۱- بررسی نتایج

اپوکسایش آلکن‌ها به اپوکسیدهای مربوطه یکی از موضوعات مهم در تهیه مواد شیمیایی گوناگون می‌باشد، زیرا اپوکسیدها حدواسط‌های مناسبی برای تهیه گونه‌های آلی پیچیده‌تر هستند. کمپلکس‌های فلزی که به طور موفقیت آمیزی در اپوکسایش آلکن‌ها به کاررفته‌اند شامل: ترکیبات حاوی فلزات $Ti(IV)$ ، $V(V)$ ، $Mo(VI)$ ، $W(VI)$ و $Mn(III)$ می‌باشند. در این میان کمپلکس‌های مولیبدن موثرترین کاتالیزورها در اپوکسایش انتخابی آلکن‌ها با آلکیل هیدروپراکسیدها مانند ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، اتیل بنزن هیدروپراکسید و کیومن هیدروپراکسید می‌باشند. ویژگی کاتالیزوری کمپلکس‌های مولیبدن وابستگی بسیاری به ماهیت لیگاندها دارد، به طوری که مشاهده شده است برای کمپلکس‌هایی با پایداری بیشتر اپوکسایش سریعتر انجام می‌شود. واکنش‌های اپوکسایشی از این نوع به عنوان واکنش‌های چرخه‌ای محسوب می‌شوند و مبنای انجام این کار بر انتقال الکترون است. در این واکنش‌ها فلز و اپوکسید به تنهایی قادر به واکنش با آلکن‌ها نیستند زیرا کاتالیزگر اتم اکسیژن فعال برای انتقال به پیوند دوگانه ندارد و اتم اکسیژن پراکسید نیز به اندازه کافی بار مثبت ندارد تا بتواند به پیوند دوگانه آلکن حمله کند. Mo^{+6} با لایه d خالی یک الکترون از یکی از اتم‌های اکسیژن پراکسید را جذب نموده و سپس اکسیژن با بار مثبت توانایی حمله به پیوند دوگانه آلکن را پیدا می‌کند. در طی فرایند اپوکسایش تغییری در ایزومری سیس و ترانس آلکن ایجاد نمی‌شود. در سیستم کاتالیزوری این تحقیق شبکه فلزی-آلی MIL-101 با مکان‌های آزاد فلزی نیازی به فعال سازی برای جذب آمین ندارد و این از برتری‌های MIL-101 نسبت به سایر شبکه‌های فلزی-آلی است. یکی دیگر از مزایای این بستر مساحت سطح بالای آن است که توانایی جذب آمین و بدنبال آن، فلز بیشتری را دارد. در نتیجه با مقدار بسیار کم کاتالیزگر بازده خوبی در فرایند اپوکسایش بدست خواهد آمد.

۳-۱-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری [MoO₂(acac)]-MIL-101-DETA

سنتز شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101، اتصال دی‌اتیلن‌تری‌آمین و کمپلکس دی‌اکسواستیل

استونانومولیدین بر روی سطح آن و تشکیل کاتالیزگر [MoO₂(acac)]-MIL-101-DETA در بخش ۱-۳-۲ و ۲-۳-۲ و ۴-۳-۲ توضیح داده شده است. نحوه اتصال آمین و کمپلکس در شکل ۱-۳-۲ نشان داده شده است.



شکل ۱-۳- نحوه اتصال آمین و کمپلکس مولیبدن به شبکه‌ی MIL-101

۳-۱-۲- شواهد تشکیل شبکه‌ی فلزی-آلی MIL-101، MIL-101-DETA و کاتالیزور DETA-

MIL-101[MoO₂(acac)]

۳-۱-۲-۱- طیف بینی ارتعاشی FT-IR

طیف بینی ارتعاشی FT-IR می‌تواند اطلاعاتی در مورد گروه‌های عاملی موجود در ساختار به دست

دهد. با توجه به اینکه تنها لیگاند آلی مورد استفاده در این شبکه ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید

است و تنها اتم‌های اکسیژن کربوکسیلیک اسید درگیر پیوند با کروم هستند، نوارهای مشخصه حلقه

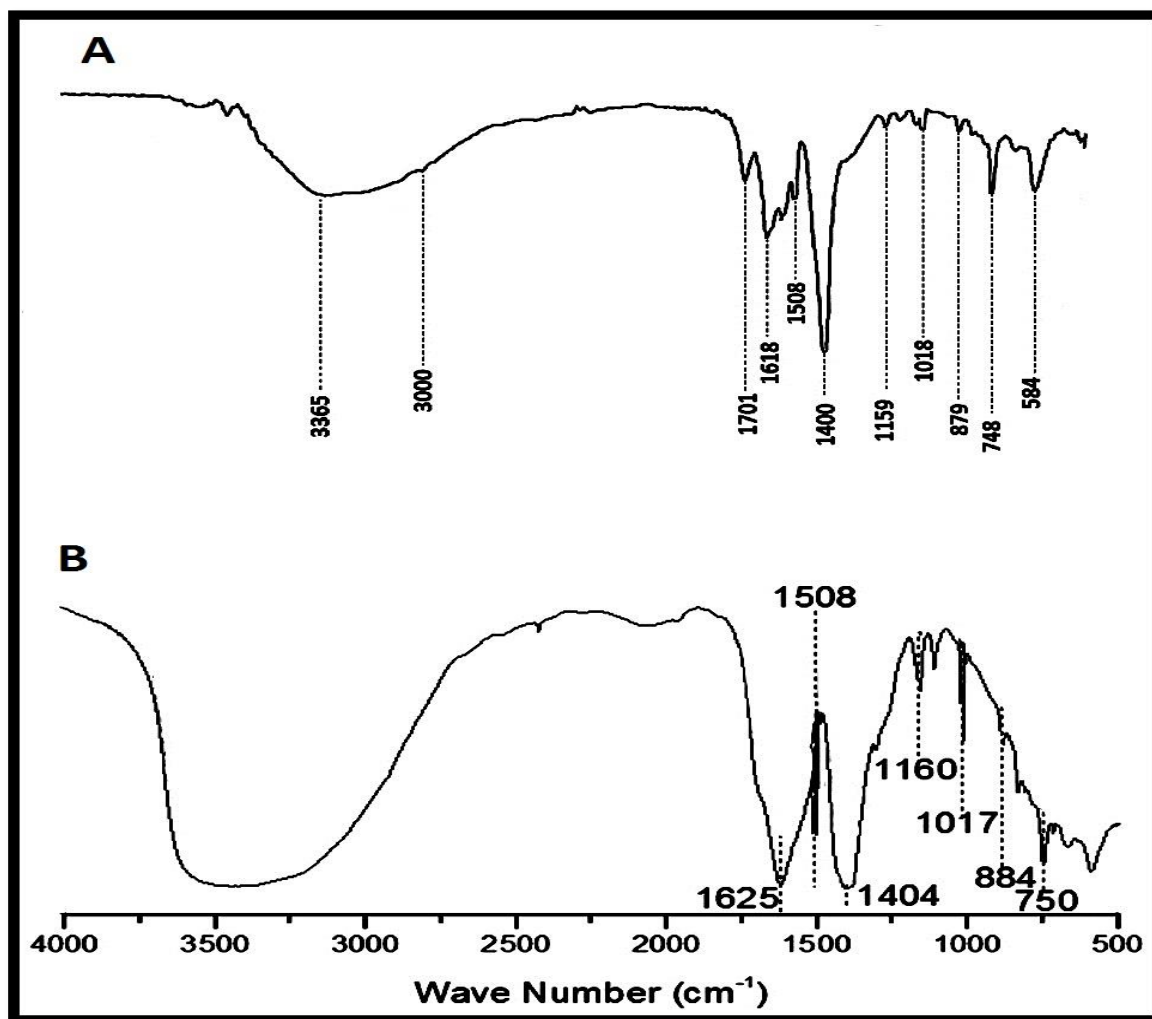
بنزن باید در طیف MIL-101 وجود داشته باشند. نوار C-H کششی حلقه آروماتیک می‌بایست در

ناحیه‌ی ۳۱۰۰-۳۰۰۰ cm⁻¹ دیده شود که به دلیل همپوشانی با نوار آب واضح نبوده و تنها نوار

کوچکی در ناحیه ۳۰۰۰ cm⁻¹ قابل مشاهده است. نوارهای C-H ارتعاشی حلقه در طول موج‌های

۱۱۵۹، ۱۰۱۸، ۸۷۹، ۷۴۸ cm⁻¹ دیده می‌شوند. نوارهای موجود در ناحیه‌ی ۱۶۲۵، ۱۵۰۸ و cm⁻¹

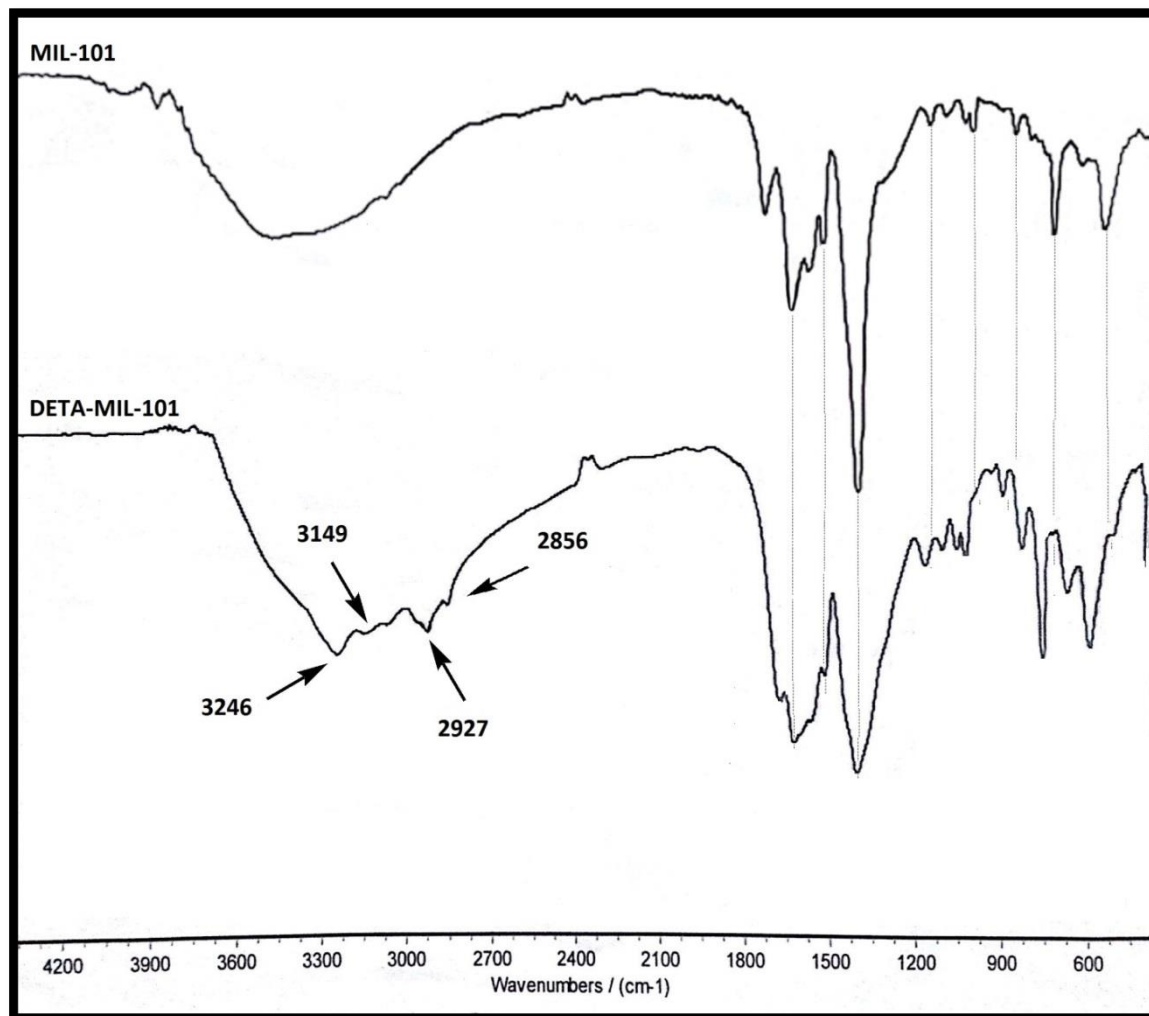
۱۴۰۴ به ترتیب مربوط به $C=C$ کششی حلقه و ارتعاش متقارن $O-C-O$ است. نوار موجود در ناحیه 1700 cm^{-1} نیز مربوط به مولکول‌های H_2BDC واکنش نداده است که درون حفره‌های محصول باقی مانده است. یکسان بودن طیف بدست آمده با نمونه استاندارد تاییدی بر تشکیل ساختار است که در شکل ۲-۳ نشان داده شده است [۴۸].



شکل ۲-۳-مقایسه طیف شبکه فلزی-آلی MIL-101 (A) سنتز شده با نمونه استاندارد (B) [۴۸].

مقایسه طیف MIL-101 با DETA-MIL-101 در شکل ۳-۳ نشان می‌دهد پس از آمین‌دار کردن MIL-101، دو دسته نوار جدید مربوط به دی‌اتیلن‌تری‌آمین در طیف IR ظاهر می‌شوند. یک دسته از آنها نوارهای موجود در ناحیه 2856 cm^{-1} و 2927 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $C-H$ لیگاند دی‌اتیلن‌تری‌آمین هستند و دسته دیگر نوارهای موجود در 3246 cm^{-1} و 3149 cm^{-1} مربوط به ارتعاش

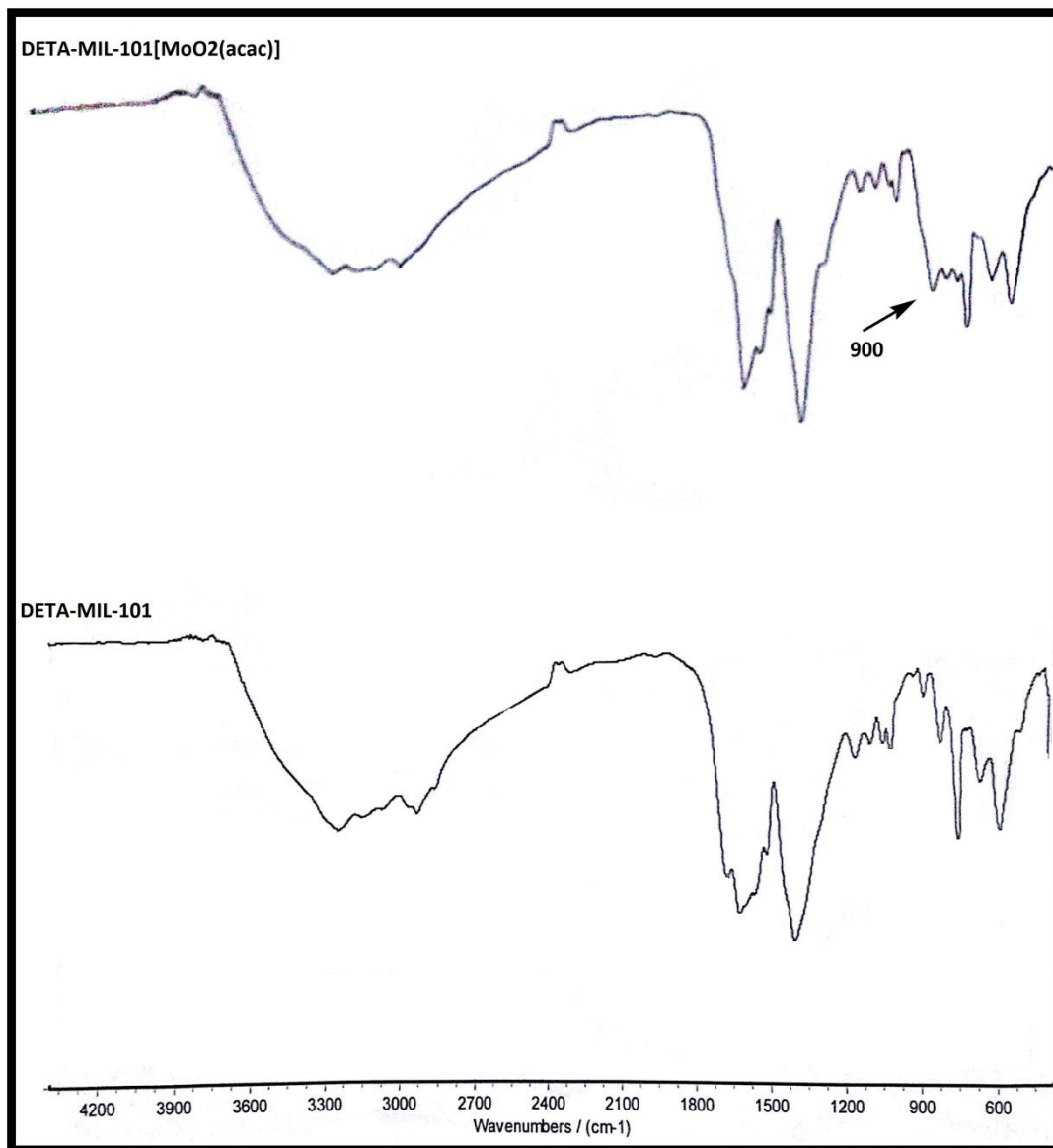
های کششی N-H این لیگاند است به علاوه موقعیت نوارها در ناحیه ی ۱۸۰۰-۶۰۰ تغییر نکرده و تنها کمی پهن شدگی در آنها مشاهده می شود.



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

در طیف IR DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] (شکل ۳-۴) نوارهای مربوط به ارتعاش کششی C-H آمین وجود دارند. این در حالی است که نوارهای مربوط به ارتعاش های کششی N-H ضیف تر شده اند و این پدیده می تواند مربوط به اتصال کمپلکس مولیبدن به آمین بر روی بستر MIL-101 باشد. به علاوه نوار جدید مشاهده شده در حدود ۹۰۰ cm⁻¹ می تواند مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند مولیبدن-اکسو باشد که آن نیز تأییدکننده ی قرار گرفتن فلز مولیبدن بر روی بستر MIL-101

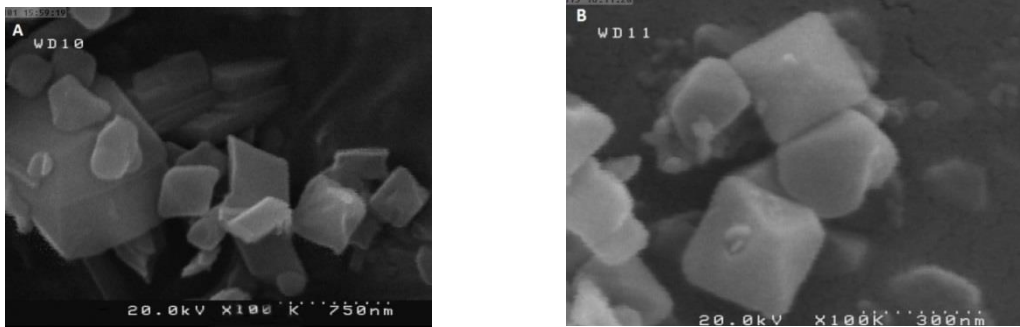
است.



شکل ۳-۴- مقایسه طیف DETA-MIL-101 و DETA-MIL-101[MoO₂(acac)].

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

SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت عکس برداری از سطوح با بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیکی در حد ۳ تا ۱۰۰ نانومتر را دارد. با استفاده از آنالیز SEM می‌توان اطلاعاتی نظیر شکل، اندازه و ضخامت ساختار را بدست آورد. از اینرو تصاویر SEM، MIL-101 و MIL-101 فلز دار شده بررسی گردید. همانطور که در شکل ۳-۵ نشان داده شده است، ساختار ذرات هشت وجهی است و در طی فرایند آمین دار و فلز دار کردن تغییری در شکل و مورفولوژی آن بوجود نمی‌آید.



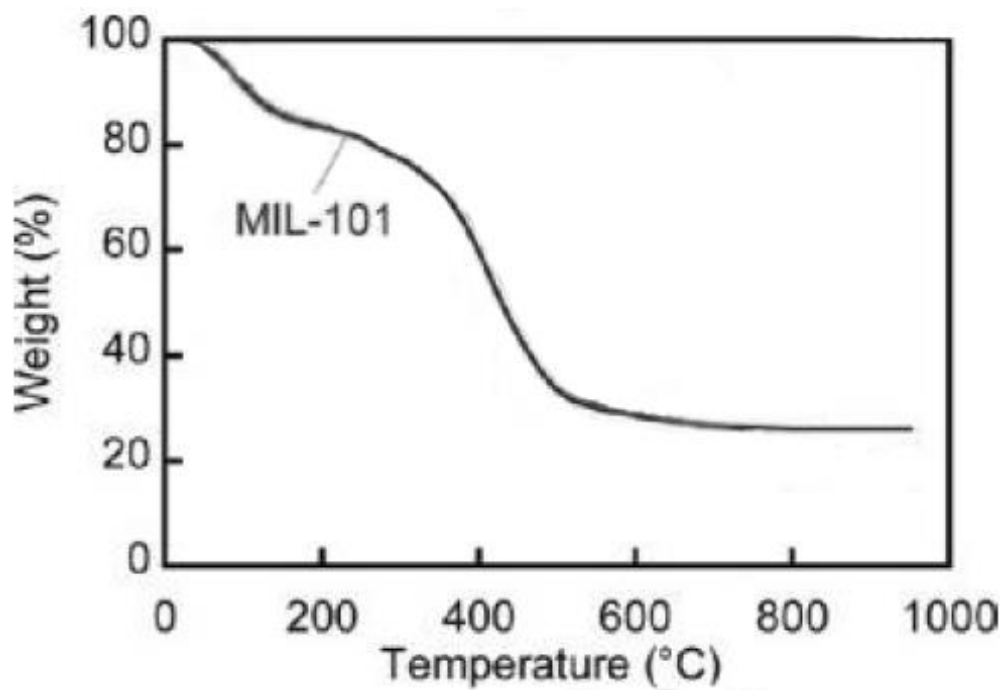
شکل ۳-۵- تصویر SEM MIL-101(A) و MIL-101[MoO₂(acac)](B)

۳-۱-۲-۳- آنالیز عنصری ICP و CHN

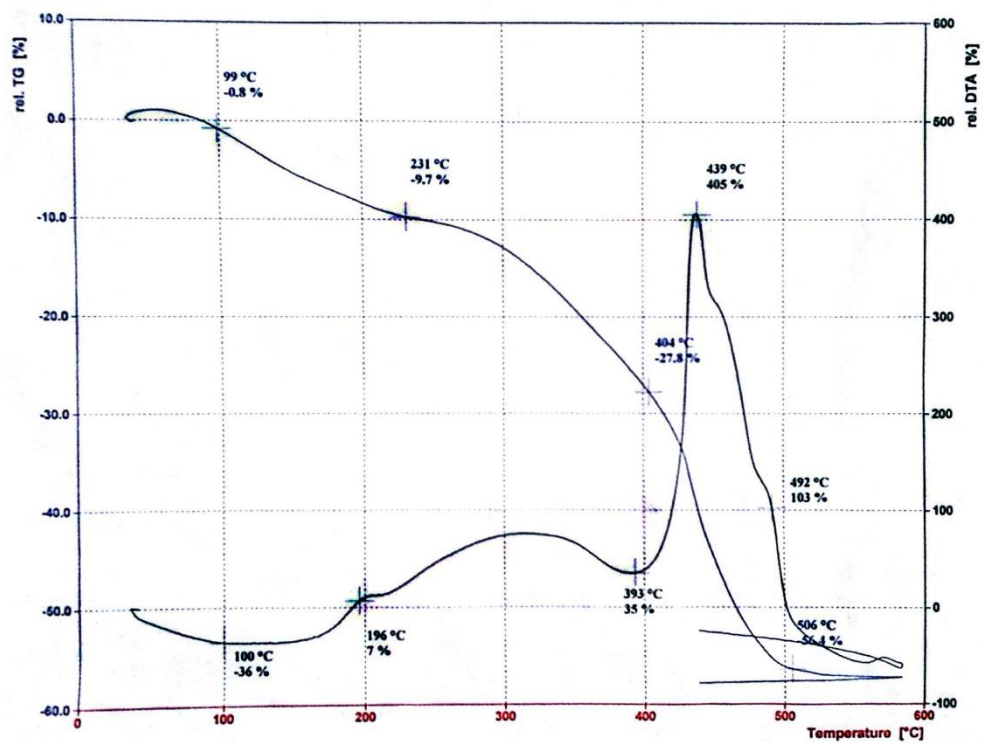
با بکارگیری تکنیک CHN مقدار نیتروژن DETA-MIL-101 ۱۶/۵۷٪ (معادل ۳/۹۴ میلی‌مول لیگاند) بدست آمد و میزان مولیبدن موجود در نمونه [MoO₂(acac)]-MIL-101 بوسیله تکنیک ICP ۱۶/۸٪ (۰/۸۵ میلی‌مول) تعیین شد. با توجه به این داده‌ها تنها ۲۱٪ از آمین‌های متصل به بستر بوسیله فلز اشغال شده است.

۳-۱-۲-۴- آنالیز حرارتی (TG/DTA)

جهت بررسی پایداری گرمایی نمونه [MoO₂(acac)]-MIL-101 و مقایسه آن با MIL-101، آنالیز حرارتی TG/DTA به کار گرفته شد که در شکل های ۳-۷ و ۳-۸ نشان داده شده است.



شکل ۳-۶- نمودار تجزیه حرارتی MIL-101.



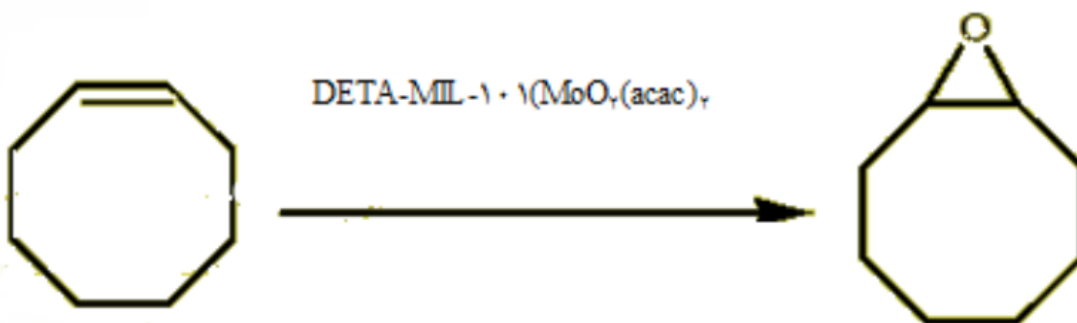
شکل ۳-۷- نمودار تجزیه حرارتی (TG/DTA) DETA-MIL-101[MoO₂(acac)].

همانطور که در نمودار شکل ۳-۷ نشان داده شده است MIL-101 دارای دو مرحله کاهش وزن است، یکی در محدوده دمایی زیر 200°C است که دارای کاهش وزنی معادل ۲۷ درصد است و مربوط به از دست دادن مولکول‌های آب درون حفرات است. مرحله‌ی بعد در محدوده دمایی 500°C -۳۵۰ است که با ۴۹ درصد کاهش وزن همراه بوده و مربوط به تخریب شبکه و احتمالاً سوختن لیگاندهای آلی است که در نهایت ماده جامد اکسید کروم (Cr_2O_3) برجای می‌ماند. این نمودار پایداری حرارتی شبکه MIL-101 را تا دمای 350°C نشان می‌دهد.

نمودار شکل ۳-۷ مربوط به آنالیز حرارتی [MoO₂(acac)]-MIL-101-DETA است که دارای سه مرحله کاهش وزن است، مرحله اول در محدوده دمایی زیر 200°C بوده و مربوط به از دست دادن مولکول‌های آب شبکه است که با کاهش وزن حدود ۱۰ درصد همراه است. مرحله بعدی که در محدوده دمایی 400°C - رخ داده و با کاهش وزن حدود ۲۸ درصد همراه است، احتمالاً مربوط به سوختن مولکول‌های آلی دی‌اتیلن‌تری‌آمین است، نوار گرمازا در نمودار DTA در همین محدوده این پدیده را تایید می‌کند. در محدوده دمایی 500°C -۴۰۰ کاهش وزن ۵۶ درصدی رخ می‌دهد که با توجه به نوار گرمازای نمودار DTA در این محدوده، احتمالاً به سبب سوختن لیگاندهای آلی ۱،۴-دی‌بنزوئیک اسید و از همپاشی شبکه است. جسم جامد باقی مانده اکسید کروم و اکسید مولیبدن است.

۳-۱-۳- بررسی کارایی کاتالیزگر [MoO₂(acaca)]-MIL-101-DETA در اپوکسایش سیکلواکتن

جهت بررسی فعالیت کاتالیزگر ناهمگن نشانده شده بر روی بستر DETA-MIL-101 در اپوکسایش آلکن‌ها، سیکلواکتن به عنوان آلکن مبنا انتخاب شد و عوامل مختلف مانند نوع حلال، نوع و مقدار اکسنده و مقدار کاتالیزور بهینه گردید و سپس برای سایر آلکن‌ها استفاده شد. طرح کلی واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله‌ی کاتالیزگر ناهمگن [MoO₂(acac)]-MIL-101-DETA در شکل ۳-۸ نشان داده شده است.



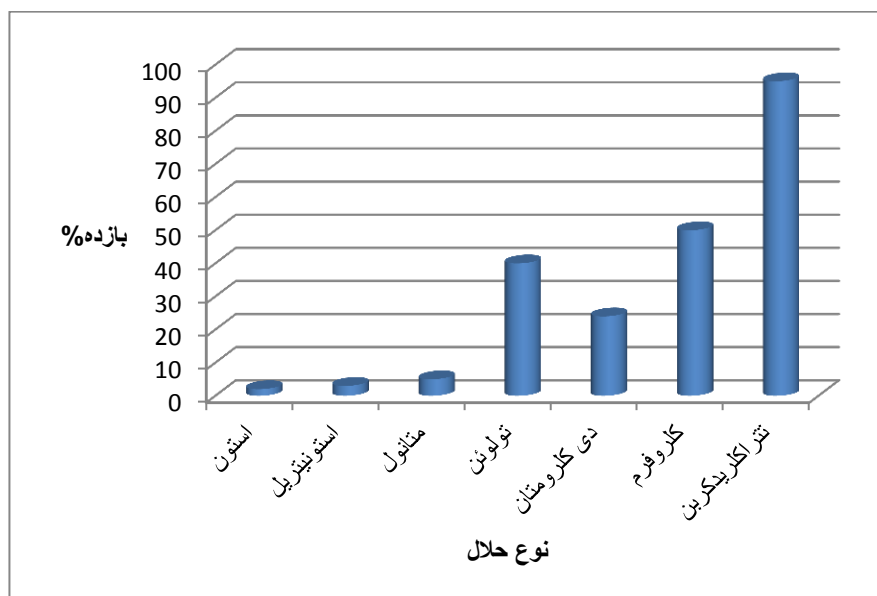
شکل ۳-۸- طرح کلی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101.

۳-۱-۳-۱- اثر حلال

واکنش‌ها مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۱-۴-۱ انجام شد. نتایج بررسی اثر حلال های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101 با اکسنده TBHP در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۹ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که این واکنش با حلال‌های قطبی همچون متانول، استون و استونیتریل پیشرفتی ندارد. چرا که حلال‌هایی با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه الکل‌ها و آب به شدت از پیشرفت واکنش با رقابت برای کوئوردینه شدن به فلز مرکزی جلوگیری می‌کنند. در حالی که با حلال‌های کلردار مانند دی‌کلرومتان، کلروفرم و تتراکلریدکربن بازده خوبی بدست می‌آید. مکانیسم‌های پیشنهادی برای واکنش‌های اپوکسایش کاتالیز شده با کمپلکس‌های مولیبدن و اکسنده TBHP، همگی دارای یک مرحله‌ی فعال‌سازی هیدروپراکسید با کوئوردینه شدن به مرکز فلزی (با خاصیت اسید لوئیس) هستند. بنابراین حلال‌هایی با ویژگی کوئوردینه شونده بالا مانند الکل‌ها با رقابت برای اشغال محل‌های کوئوردیناسیونی روی فلز مانع از فعال شدن اکسنده بوسیله‌ی کاتالیزگر شده و در نتیجه بهره واکنش را به میزان قابل توجهی کاهش می‌دهند [۴۹]. بنابراین مناسب‌ترین حلال‌ها، حلال‌های هیدروکربنی کلردار هستند که توانایی کوئوردینه شدن و رقابت با اکسنده را ندارند. براین اساس مناسب‌ترین حلال، تتراکلریدکربن است که اپوکسایش در آن بازده ۹۵ درصد دارد.

جدول ۳-۱- بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۶۰ دقیقه با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101.

حلال	بازده واکنش (%)
استون	ناچیز
استونیتریل	ناچیز
متانول	ناچیز
تولوئن	۴۰
دی کلرومتان	۲۴
کلروفرم	۵۰
تتراکلرید کربن	۹۵



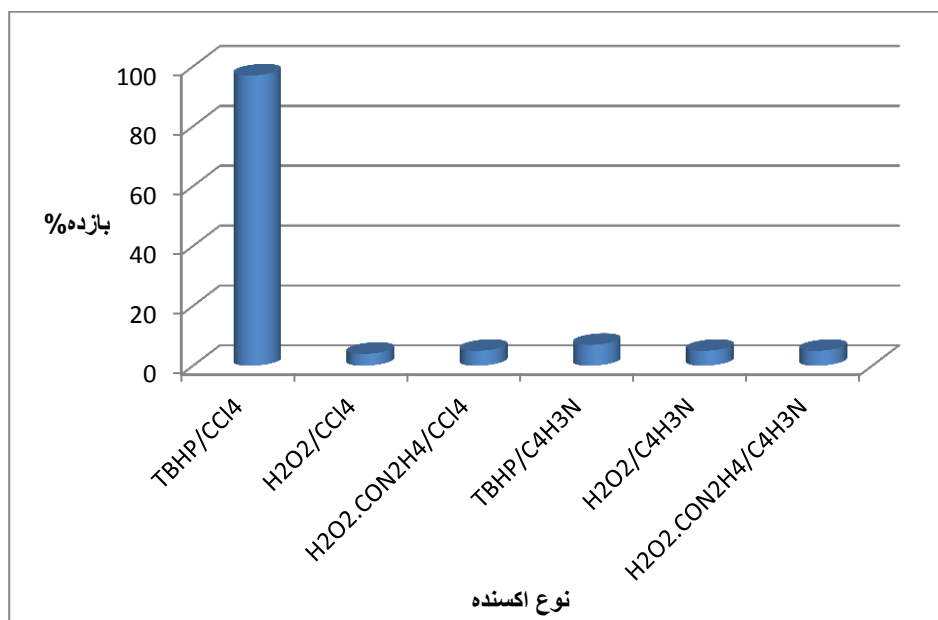
شکل ۳-۹- بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۶۰ دقیقه با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO₂(acac)]-MIL-101-DETA

۳-۱-۳-۲- اثر اکسنده

۶ واکنش موازی مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۴-۱-۲ انجام شد. نتایج در جدول ۳-۲ و شکل ۳-۱۰ نشان می دهد که واکنش با اکسنده های هیدروژن پراکسید و اوره هیدروژن پراکسید بازده پایینی دارند. هیدروژن پراکسید و اوره هیدروژن پراکسید در حضور MoO₂(acac)₂ ترکیبی با ساختار Mo(O₂)₂OL ایجاد می شود که برای اپوکسایش فعال نیست. مناسب ترین اکسنده TBHP است که بالاترین بازده اپوکسید (۹۵ درصد) را بدست می دهد. بنابراین این اکسنده به عنوان اکسنده ی مناسب انتخاب گردید [۵۰].

جدول ۳-۲- بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال طی ۱۶۰ دقیقه با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101.

حلال	اکسنده	بازده واکنش (%)
تتراکلرید کربن	ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید	۹۵
تتراکلرید کربن	هیدروژن پراکسید	۴
تتراکلرید کربن	اوره هیدروژن پراکسید	۵
استونیتریل	ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید	۷
استونیتریل	هیدروژن پراکسید	۱۵
استونیتریل	اوره هیدروژن پراکسید	۵



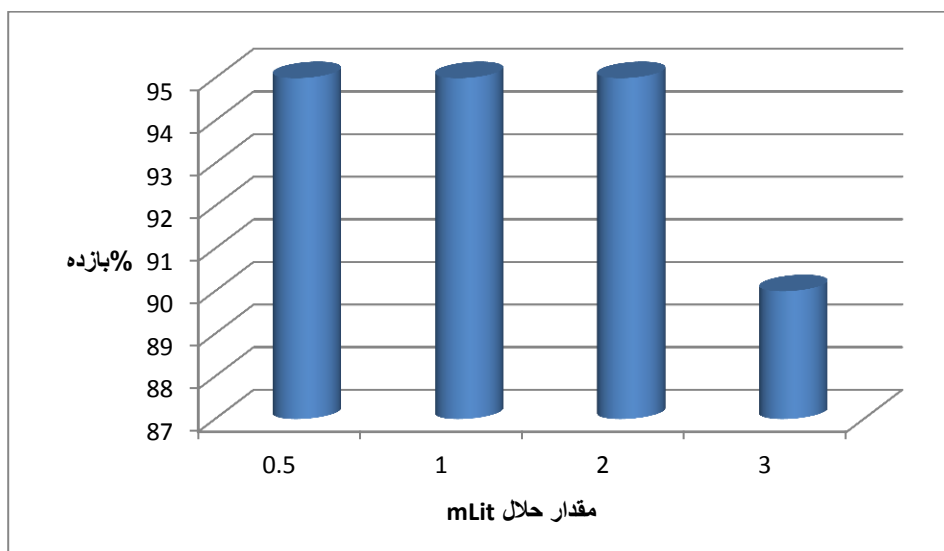
شکل ۳-۱۰- بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال طی ۱۶۰ دقیقه با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101.

۳-۳-۱-۳- اثر مقدار حلال

بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۳-۴-۱-۲، واکنش اپوکسایش با مقادیر گوناگون از حلال تراکلریدکربن انجام شد. داده‌ها در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۱ نشان می‌دهد که مقدار حلال تاثیر چندانی بر بازده ندارد. اما مقادیر کمتر حلال (بین ۱ تا ۲ میلی‌لیتر) بهترین بازده را داشته و مقادیر کمتر از یک میلی‌لیتر بدلیل همخوردن نامناسب بازده پایینی دارند.

جدول ۳-۳- بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۶۰ دقیقه با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101.

مقدار حلال (ml)	بازده واکنش (%)
۰/۵	۸۹
۱	۹۰
۲	۹۵
۳	۹۰



شکل ۳-۱۱- بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال طی ۱۶۰ دقیقه با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101.

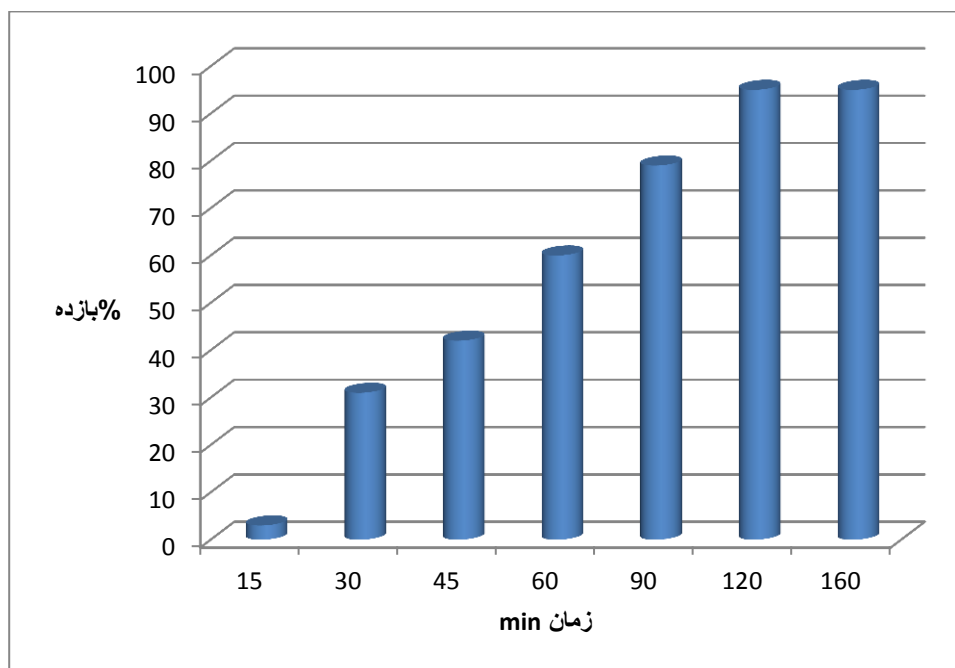
۳-۱-۳-۴- اثر زمان

۷ واکنش موازی مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۱-۴-۴ انجام شد. نتایج در جدول ۳-۳-

۴ و شکل ۳-۱۲ نشان داده شده که بهترین زمان انجام واکنش ۱۲۰ دقیقه بود.

جدول ۳-۴- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101

زمان (min)	بازده واکنش (%)
۱۵	۳-۲
۳۰	۳۱
۴۵	۴۲
۶۰	۶۰
۹۰	۷۹
۱۲۰	۹۵
۱۶۰	۹۵



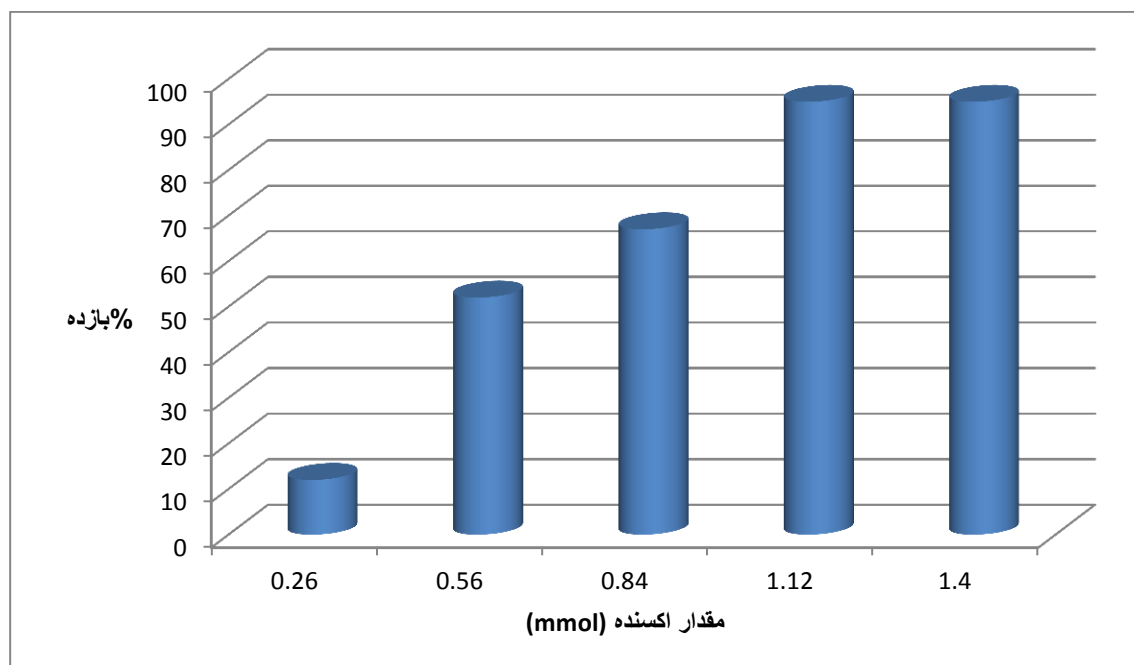
شکل ۳-۱۲- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر $[\text{MoO}_2(\text{acac})]$ DETA-MIL-101

۳-۱-۳-۵- اثر مقدار اکسنده

۴ واکنش موازی مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۱-۴-۵ انجام شد. نتایج در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۳ نشان می دهد با افزایش اکسندهی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید بازده افزایش یافت تا اینکه با ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده بیشترین بازده بدست آمد. در مطالعات قبلی نسبت مولی اکسنده به سیکلواکتن ۳:۱ است در حالی که در اینجا ۵/۲:۱ است. اکسنده در این واکنش ها منبع اکسیژن است که با اتصال به کاتالیزگر فعال شده و سبب اپوکسایش پیوند دوگانه آلکن می شود.

جدول ۳-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO₂(acac)] DETA-MIL-101 طی ۱۲۰ دقیقه

مقدار اکسنده		نسبت اکسنده به سیکلواکتن	بازده واکنش (%)
mLit	mmol		
۰	۰	۰	۰
۰/۱	۰/۲۸	۰/۵۶	۱۲
۰/۲	۰/۵۶	۱/۱۲	۵۲
۰/۳	۰/۸۴	۱/۶۸	۶۷
۰/۴	۱/۱۲	۲/۲۴	۹۵
۰/۵	۱/۴	۲/۸	۹۵



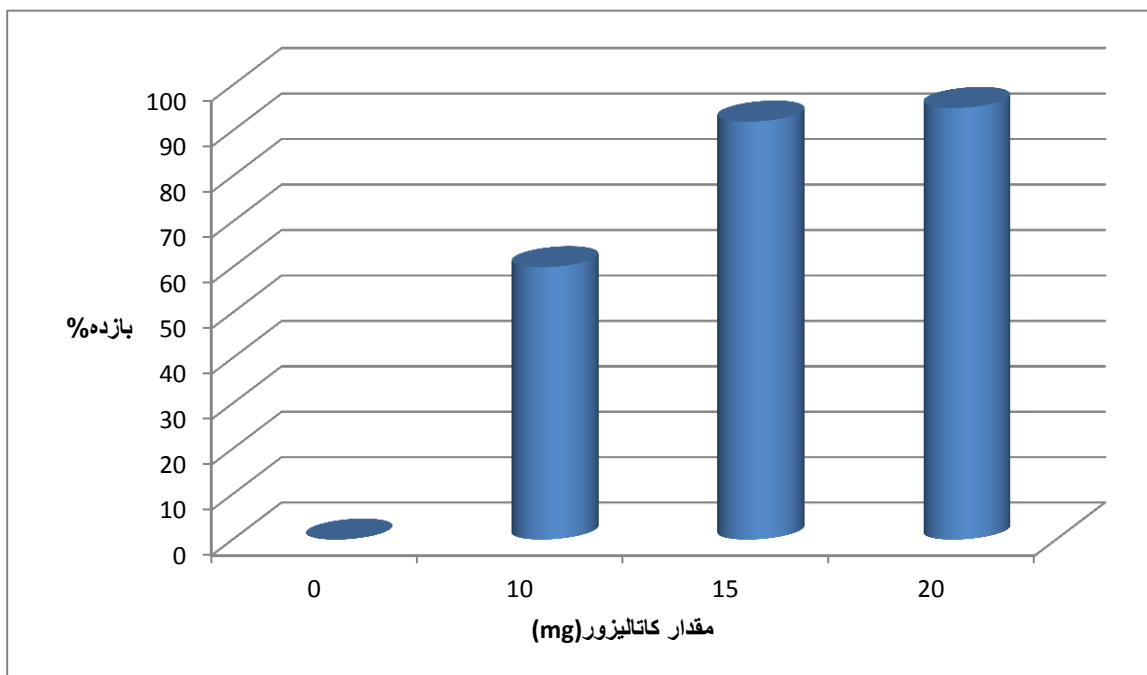
شکل ۳-۱۳- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر [MoO₂(acac)] DETA-MIL-101 طی ۱۲۰ دقیقه

۳-۱-۳-۶- اثر مقدار کاتالیزور

۴ واکنش موازی مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۱-۴-۶ انجام شد. نتایج در جدول ۳-۳-۶ و شکل ۳-۱۴ نشان می‌دهد با افزایش مقدار کاتالیزگر، فعالیت کاتالیزوری در اپوکسایش سیکلو اکتن افزایش پیدا می‌کند. نقش فلز فعال کردن ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید است. اکسیژن TBHP به اندازه کافی الکترون دوست نیست تا بتواند به پیوند دوگانه اولفین حمله کند. مطابق جدول ۳-۶ واکنش در مقدار کم کاتالیزگر از پیشرفت خوبی برخوردار است ولی ۱۵ میلی‌گرم مقدار بهینه کاتالیزگر هتروژن $[MoO_2(acac)]$ DETA-MIL-101 است. مقادیر کمتر کاتالیزگر موجب کاهش گونه‌ی حدواسط شده و مقادیر بیشتر، کمکی به افزایش بازده نمی‌کند.

جدول ۳-۶- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر $[MoO_2(acac)]$ DETA-MIL-101 در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۲۰ دقیقه.

مقدار کاتالیزور (mg)	بازده واکنش (%)
۰	۰
۱۰	۶۰
۱۵	۹۲
۲۰	۹۵



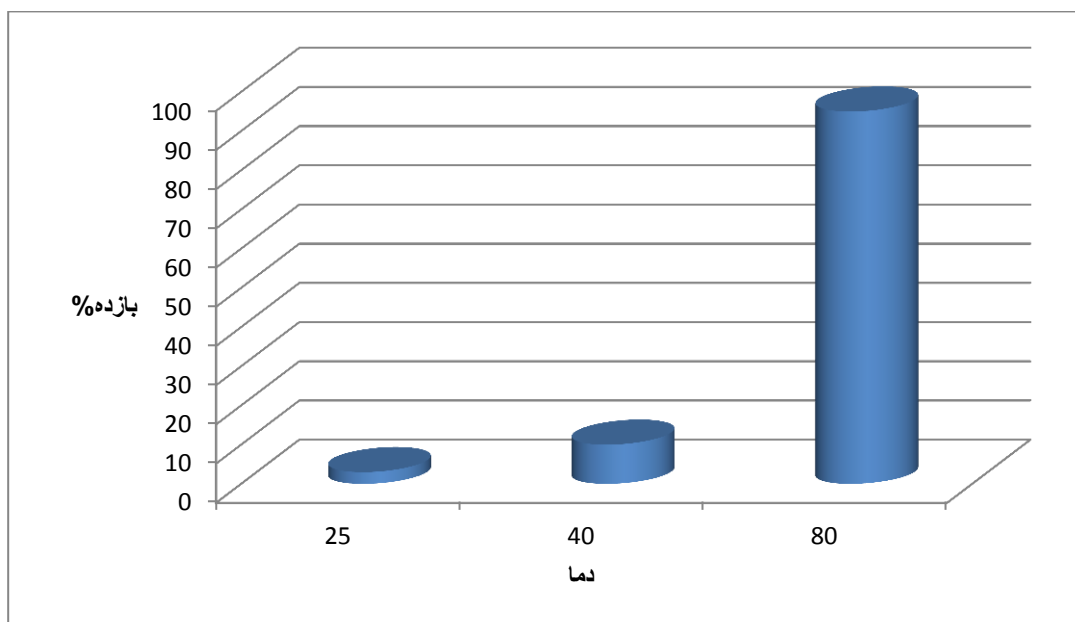
شکل ۳-۱۴- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101 در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۱۲۰ دقیقه.

۳-۱-۳-۷- اثر دما

۳ واکنش موازی مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۱-۴-۷ انجام شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۵ نشان می دهد که فعالیت این کاتالیزگر رابطه‌ی مستقیمی با دما دارد و در دماهای پائین بازده کمتر از دمای بالا است. در دمای ۸۰°C که نقطه جوش حلال تتراکلرید کربن است بالاترین بازده بدست می آید. مقادیر بالای آنتالپی فعال سازی نشان می دهد که در مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت، شکسته شدن پیوند نسبت به تشکیل پیوند اهمیت بیشتری دارد. این موضوع فعالیت کم این دسته از کمپلکس‌ها را در دمای پائین و افزایش بارز فعالیت آن‌ها با افزایش دما را توجیه می کند.

جدول ۳-۷ بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی گرم کاتالیزور [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101 طی ۱۲۰ دقیقه.

دما °C	بازده واکنش (%)
۲۵	۳
۴۰	۱۰
۸۰	۹۵



شکل ۳-۱۵- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی گرم کاتالیزور [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101 طی ۱۲۰ دقیقه

۳-۱-۳-۸- اپوکسایش دیگر آلکن‌ها بوسیله ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید با کاتالیزگر هتروژن


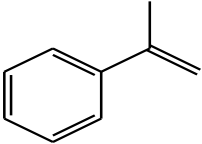
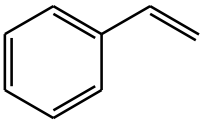
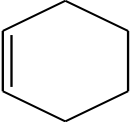

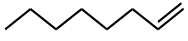
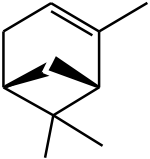
DETA-MIL-101[MoO₂(acac)]

در این سیستم نیز از اکسنده TBHP و کاتالیزگر هتروژن طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۱-۴-۸ استفاده شد و نتایج در جدول ۳-۸ آورده شده است. تمام واکنش‌ها با ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر هتروژن و ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل‌هیدروژن پراکسید انجام شد. در این سیستم استایرن ۸۶ درصد محصول اپوکسید، α-متیل استایرن ۹۱ درصد، α-پینن ۸۸ درصد، ۱-اکتن ۵۳ درصد، ۱-هگزن ۶۲ درصد و سیکلو هگزن ۹۲ درصد محصول اپوکسید داشتند. همانطور که داده‌ها نشان می‌دهند آلکن‌های حلقوی فعالیت مناسب‌تری نسبت به آلکن‌های خطی از خود نشان می‌دهند.

جدول ۳-۸- نتایج حاصل از اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن های گوناگون با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر هتروژن

کربن DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] و ۱/۱۲ میلی مول TBHP در دمای ۸۰°C و در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید

کربن

آلکن	ساختار	زمان (دقیقه)	بازده (%)
سیکلواکتن		۱۲۰	۹۵
α -متیل استایرن		۱۸۰	۹۱
استایرن		۲۴۰	۸۶
سیکلوهگزن		۱۲۰	۹۲
۱-هگزن		۲۴۰	۶۲
۱-اکتن		۲۴۰	۵۳
α -پینن		۱۲۰	۸۸

۳-۱-۳-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر هتروژن [MoO₂(acac)]-MIL-101-DETA در اپوکسایش

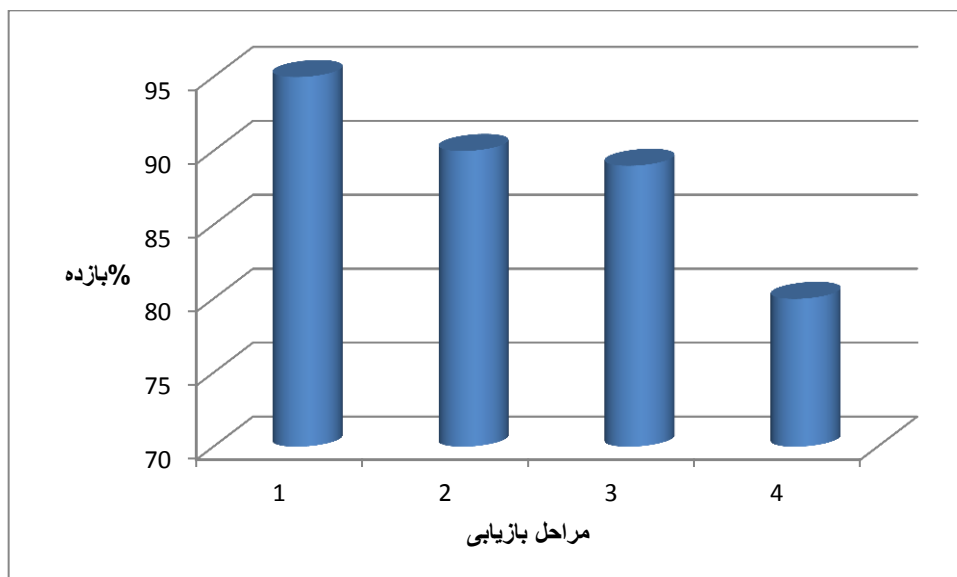
سیکلواکتن با TBHP

بررسی بازیابی کاتالیزگر هتروژن در بخش ۲-۱-۴-۱۰ شرح داده شده است. نتایج حاصل در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۱۶ آورده شده است. در بیشتر تحقیقاتی که در سال‌های اخیر در مورد کاتالیزگرهای جدید انجام شده است، محققین به دنبال یافتن کاتالیزورهایی با فعالیت بالا و قابلیت بازیابی و بکارگیری دوباره طی مراحل متوالی هستند. در این تحقیق نیز، پس از هر بار انجام واکنش اپوکسایش با کاتالیزگر مورد نظر، مخلوط واکنش صاف گردید و کاتالیزور خشک شد و دوباره در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با در نظر گرفتن همان نسبت‌های مولی واکنش اولیه بکار گرفته شد. این کار تا چهار مرحله بررسی گردید. نتایج نشان می‌دهد که این کاتالیزگر حتی پس از ۴ بار استفاده متوالی هنوز ویژگی کاتالیزوری خود را حفظ کرده است. این رفتار نشان‌دهنده اتصال قوی و محکم کمپلکس مولیبدن بر بستر است و کاتالیزگر پایداری بالایی دارد. بنابراین می‌توان این کاتالیزگر را به عنوان یک کاتالیزگر بسیار کارآمد در اپوکسایش آلکن‌ها با قابلیت بازیافت بسیار موفق، معرفی نمود.

جدول ۳-۹- بررسی بازیابی کاتالیزور در اپوکسایش در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر [MoO₂(acac)]-MIL-101-DETA طی ۱۲۰ دقیقه

بازده واکنش (%)	مرتبه بازیابی
۹۵	اول
۹۰	دوم

سوم	۸۹
چهارم	۸۵



شکل ۳-۱۶- بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر [MoO₂(acac)]-DETA-MIL-101 طی ۱۲۰ دقیقه

۳-۱-۴- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر هتروژن

DETA-MIL-101[MoO₂(acac)]

مکانیسم احتمالی برای اپوکسایش آلکن‌ها با اکسنده ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید در طرح

شماتیک در شکل ۳-۱۷ آورده شده است [۴۹].

۱-انتقال اتم هیدروژن TBHP به کی لیت استیل استوناتو و باز شدن یکی از اتم‌های اکسیژن به

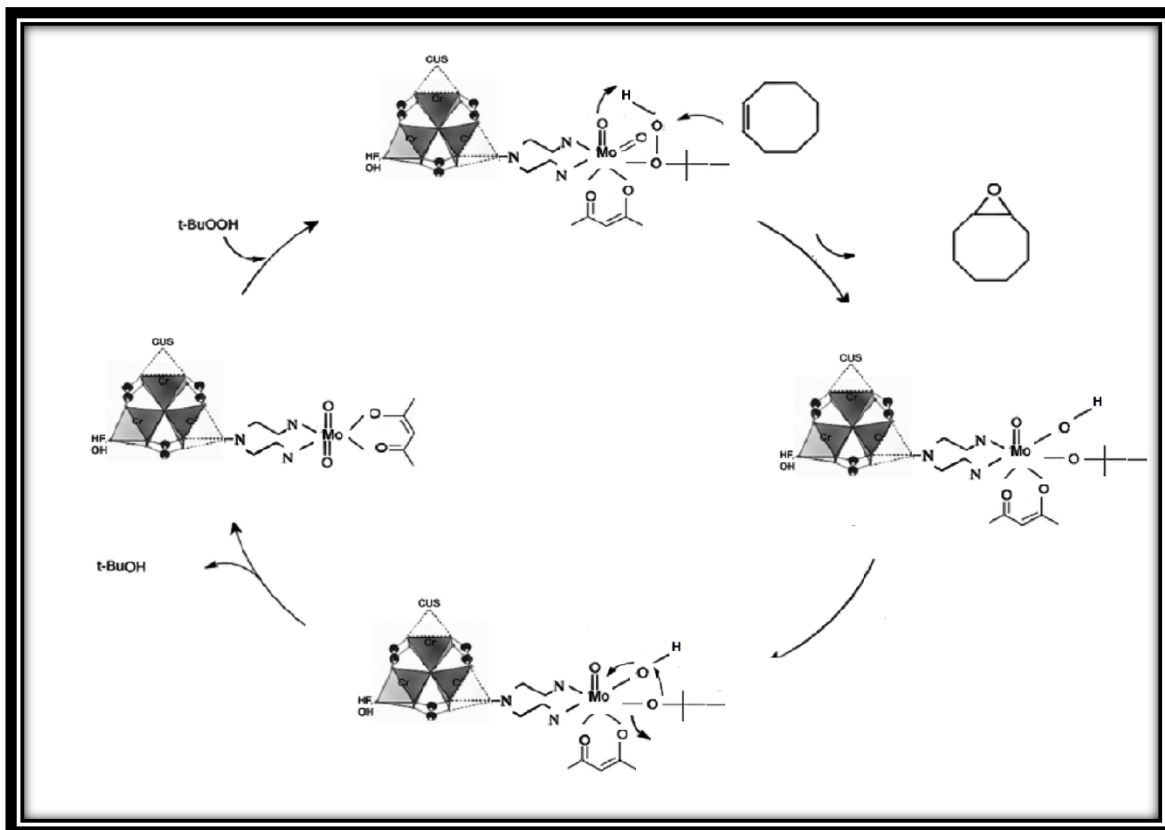
صورت OH

۲-اتصال t-BuOO⁻ به فلز مولیبدن

۳-حمله آلکن به اکسیژن فعال شده متصل به مولیبدن

۴-حمله استیل استوناتو به فلز و آزاد سازی $t\text{-BuO}^-$

۵-انتقال اتم هیدروژن از استیل استوناتو به $t\text{-BuO}^-$ و تولید $t\text{-BuOH}$



شکل ۳-۱۷- چرخه کاتالیزوری انتقال اکسیژن به سیکلواکتن توسط ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر
هتروژن $\text{DETA-MIL-101}[\text{MoO}_2(\text{acac})]$

۳-۱-۵- نتیجه گیری

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

۱- تثبیت آمین بر روی سطح MIL-101، بدون فعال‌سازی سطح یکی از مزایای این سیستم است.

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

۳- مناسب‌ترین حلال جهت اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن کمپلکس مولیبدن (VI) تتراکلریدکربن است.

۴- مناسب‌ترین اکسنده جهت اپوکسایش آلکن‌ها با این کاتالیزگر اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید است.

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

۶- مقدار بهینه برای کاتالیزگر، اکسنده و مدت زمان لازم برای سیستم کاتالیزوری DETA-MIL-101[MoO₂(acac)] به ترتیب ۱۵ میلی‌گرم، ۱/۱۲ میلی‌مول و ۲ ساعت است.

۷- از ویژگی‌های بسیار خوب این کاتالیزگر تثبیت کمپلکس مولیبدن بر DETA-MIL-101 است که قابلیت بازیابی و بکارگیری دوباره را دارد.

در مقایسه سیستم کاتالیزوری تهیه شده در این پژوهش با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه که

در سال‌های گذشته مورد بررسی قرار گرفته‌اند می‌توان به نتایج زیر اشاره کرد.

جدول ۳-۱۰- مقایسه سیستم کاتالیزوری [MoO₂(acac)] DETA-MIL-101 با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه

منبع	مقدار کاتالیزور	زمان	بازده٪	مقدار آلکن	لیگاند	بستر	TOF ⁴⁸
[۵۱]	۱ mmol	۱ ساعت	۸۰	۱۵۳ mmol	-	PEO	۱۲۲/۴۰
[۵۲]	۰/۰۳ mmol	۱ ساعت	۹۳	۰/۵ mmol	(CH ₃ O) ₃ Si(CH ₂) ₃ Cl	MCM-41	۱۵/۵۰
[۴۶]	۵/۶ gr	۱ ساعت	۹۳	۵۰ mmol	پلی‌اتیلن گلیکول	ZSP	۴/۰۶
[۵۳]	۱۰۰ mg	۹ ساعت	۹۹	۶ mmol	dppb	Amp MCM-41	۸/۲۵
[۵۴]	۰/۰۰۸ mmol	۲ ساعت	۹۸	۰/۵ mmol	-	نانوهیدروکسی آپاتیت	۳۰۶/۲۵
	۰/۰۱۲۷ mmol	۲ ساعت	۹۵	۰/۰۱۲۷ mmol	DETA	MIL-101	۱۸/۶۲

با توجه به TOF های نشان داده شده در جدول ۳-۱۰ سیستم کاتالیزوری

[MoO₂(acac)]₂ DETA-MIL-101 به جز ۲ مورد دارای TOF بالاتری نسبت به موردهای گزارش

شده است. مقدار بالاتر این فاکتور کارایی بالاتر آن را نسبت به مشابه‌های خود نشان می‌دهد. در

سیستم PEO، TOF گزارش شده مقدار بالایی است اما به دلیل نبود پیوند میان MoO₂(acac)₂ با

کاتالیزگر شبیه کاتالیزگرهای هموزن عمل می‌کند و با زیاد شدن نسبت MoO₂(acac)₂/PEO

کاتالیزور به صورت شناور روی سطح قرار می‌گیرد و بازده محصول به سرعت افت می‌کند. در بقیه

موارد مشاهده شده نسبت به کاتالیزور استفاده شده در دیگر پژوهش‌های گزارش شده مقدار کاتالیزگر

⁴⁸ Turn Over Factor

استفاده شده بسیار بیشتر از مدار این پژوهش است و تنها مورد با TOF بالاتر و مقدار کاتالیزگر کمتر مربوط به کاتالیزگر $\text{HAP} - [\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ است.

۳-۱-۶- آینده نگری:

اپوکسایش اولفین‌ها در ۱۰ سال گذشته بسیار مورد توجه بوده و نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون دارند. از این رو ایده‌ای تولید سایر اپوکسیدها بوسیله‌ی این کاتالیزگرها می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. با تثبیت سایر کمپلکس‌های فلزی بر روی DETA-MIL-101 می‌توان خاصیت کاتالیزوری آن‌ها را بررسی کرد. همچنین می‌توان اکسیداسیون سایر ترکیبات آلی را بوسیله‌ی این سیستم کاتالیزوری بررسی کرد.

منابع

- [1] K. A. Hofmann, F. Kuspert. *Anorg. Chem.* **1897**, *15*, 204.
- [2] T. Iwamoto, T. Miyoshi, T. Miyamoto, Y. Sasaki, S. Fujiwara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1967**, *40*, 1174.
- [3] T. Iwamoto, T. Nakano, M. Morita, T. Miyoshi, T. Miyamoto, Y. Sasaki. *Inorg. Chim. Acta.* **1968**, *2*, 313.
- [4] T. Miyoshi, T. Iwamoto, Y. Sasaki. *Inorg. Chim. Acta.* **1972**, *6*, 59.
- [5] B. F. Hoskins, R. Robson. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5962.
- [6] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. Okeeffe, O. M. Yaghi. *Science.* **2002**, *995*, 469-472.
- [7] B. F. Hoskins, R. Robson. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1546-1554.
- [8] O. M. Yaghi, D. A. Richardson, G. Li, C. E. Davis, T. L. Gray. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, *371*, 15-19.
- [9] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571-8572.
- [10] S. S.Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant. *Science.* **1999**, *283*, 1148-1150.
- [11] G. Ferey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surble, J. Dutour, I.

- Margiolaki. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6296-6301.
- [12] K. Koh, A. G. Wong-Fillard, A. J. Matzger. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 667-680.
- [13] H. Lin, J. Jia, P. Hubberstey, M. Schroeder, N. R. Champness. *CrystEngComm.* **2007**, *9*, 438-448.
- [14] M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. I. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 140-143.
- [15] J. A. Brant, J. Lin, D. F. Sava, D. Beauchamp, M. Eddaoudi. *J. Mol. Struct.* **2006**, *796*, 160-164
- [16] M. Eddaoudi, J. F. Eubank. *In Organic Nanostructure.* **2008**, 251-276.
- [17] J. Liu, V. Ch. Kravtsov, R. D. Walsh, P. Poddar, S. Hariharan, M. Eddaoudi. *Chem. Commun.* **2004**, 2806-2807.
- [18] J. Liu, V. Ch. Kravtsov, D. A. Beauchamp, J. F. Eubank, M. Eddaoudi. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7266-7267.
- [19] F. H. Allen. *Acta Crystallogr.*, **2002**, *58*, 380-388.
- [20] M. Dinca, A. F. Ju, J. R. Long. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8904-8913.
- [21] M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16876-16883.
- [22] X. G. Huang, J. Lin, J. Zhang, X.-M. Chen. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1557-1559.
- [23] K. S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J. J. Choi, R. Huang, F. J. Uribe-Romo, H. K. Chae, M. O'keeffe, O. M. Yaghi. *Proc. Natl Acad. Sci. USA.* **2006**, *103*, 10186-10191.
- [24] Y. Liu, V. Ch. Kravtsov, R. Larsen, M. Eddaoudi. *Chem. Commun.* **2006**, 1488-1490.
- [25] T. M. Reineke, M. Eddaoudi, M. Fehr, D. Kelley, O. M. Yaghi. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1651.

- [26] D. L. Long, A. J. Blake, N. R. Champness, C. Wilson, M. Schroder. *Angew. Chem. Int.* **2001**, *40*, 2444.
- [27] D. L. Long, R. J. Hill, A. J. Blake, N. R. Champness, P. Hubberstey, D. M. Proserpio, C. Wilson, M. Schroder. *Angew. Chem. Int.* **2004**, *43*, 1851.
- [28] J. F. Qi, D. Xiao, E. Wang, Z. Zhang, X. Wang. *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 871.
- [29] Q. Fang, X. Shi, G. Wa, G. Tian, G. Zhu, R. Wang, S. Qui. *J. Solid State Chem.* **2003**, *176*. 1.
- [30] S. Ma, H. C. Zhou. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *128*, 11734.
- [31] X. L. Wang, C. Qin, E. B. Wang, Z. M. Su, L. Xua, S. R. Batten. *Chem. Commun.* **2005**, 4789.
- [32] X. M. Zhang, R. Q. Fang, H. S. Wu. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7670.
- [33] Q. G. Zhai, C. Z. Lu, X. Y. Wu, S. R. Batten. *Cryst. Growth. Des.* **2007**, *7*, 2332.
- [34] E. G. Yang, J. Li, B. Ding, Q. Q. Liang, X. G. Wang. X. Y. Zhao. *Cryst. Eng. Comm.* **2008**, *10*, 158.
- [35] D. Li, T. Wu, X. P. Zhou, X. C. Hung. *Angew. Chem. Int.* **2005**, *44*, 4175.
- [36] Y-Ri Lee, Y. Kim, W-S. Ahn. *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, 1-11.
- [37] O. Ohmori, M. Kawano, M. Fujita. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16292-16293.
- [38] T. Haneda, M. Kawano, T. Kawamichi, M. Fujita. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1578-1579.
- [39] T. Uemura, R. Kitaura, J. Ohta, M. Nagaoka, S. Kitagawa. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4112-4116.
- [40] R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Noro, S. Kitagawa. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2684-2687.
- [41] S. Horike, R. Matsuda, D. Tanaka, M. Mizuno, K. Endo, S. Kitagawa. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4222-4223.

[۴۲] ماهنامه فناوری نانو. چهارچوب‌های فلز-آلی، دسته جدیدی از ترکیبات نانومتخلخل. لیدا

هاشمی، کامران اخباری و علی مرسلی. دانشگاه تربیت مدرس، گروه شیمی معدنی. ۱۳۸۹

[43] M. Fujita, J. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1151.

[44] H. G. T. Huong, O. K. Farha, J. T. Hupp, S. B. T. Nguyen. *CrystEngComm*. **2012**, *14*, 4115-4118

[45] B. Comils, W. A. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometelic Catalyst. Wiley VCH Verlag GmbH*, New york. **2002**.

[46] J. Sui, X. Fu, J. Chen, L. Jin. *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2616.

[47] M. Farais, M. Martinelli. *Appli. Catal.* **2011**, *403*, 119.

[48] S-N. Kim, S-T. Yang, J. Kim, J-E. Park , W-S. Ahn, *CrystEngComm*, **2012**, *14*, 4142-4147

[49] O. A. Rayan.a)Chakravorty. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 660. b) G. J. Chen, J. W. Mc Donald, W. E. Newton. *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2612.

[50] S. T. Oyama. *elsevier*. **2008**

[51] K. Dallmann, R. Buffon, W. Loh. *Molecular Catalyst.* **2002**, *178*, 43-46

[52] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohamma poor-Baltork, K. Ghani. *J. Iran. Chem. Soc.* **2005**, *5*, 71-79

[53] M. Masteri-Farahani, M. Sadeghi, Y. Abdollahi, M. Mehdi kashani motlagh, F. Salimi. *JNS.* **2012**, *2*, 111-118

[۵۴] پایان‌نامه کارشناسی ارشد قنبری، فرزانه به راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان، تهیه و شناسایی

دی‌اکسواستیل‌استون‌اتومولیبیدن تثبیت شده بر روی نانوهیدروکسی‌آپاتیت و بررسی خاصیت

کاتالیزوری آن، (بهمن ۱۳۹۱)

Abstract

Heterogeneous catalyst have been used extensively for variety of organic reactions. In this research Metal-organic framework (MIL-101) with high surfacearea (up to 3000m²/g) and high degree of coordination unsaturated metal sites (CUS) were prepared by hydrothermal processing. Then it was covalently functionalized with diethylenetriamine and molybdenum-oxo-acetylacetonate. This catalyst were analyzed by FT-IR, ICP, TG and SEM and then it was used in epoxidation of Alkenes and yields of products were investigated by GC. The catalytic procedur were optimized for dirfferent parameters such as amount of catalyst, solvent, oxidant, temperature and time. It was found that the optimized conditions with over 95% yield for epoxidation of 0.5 mmol cis-cyclooctene with 15 mg of catalyst were 2ml CCl₄ as solvent and 1.12 mmol t-butyl-hydroperoxide as oxidant at 85°C. The maximum yield were obtained after 120min for DETA-MIL-101[MoO₂(acac)]. In addition recycling experiments revealed that these catalyst could be repeatedly applied for nearly complete epoxidation of alkenes for at least four successive cycles.

Keyword:MIL-101, MoO₂(acac)₂, epoxidation, cis-cyclooctene



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Preparation and characterization of some metalo-organic
frameworks MOFs and investigation of their catalytic applications**

by

E. khodakaram

Supervisor:

Dr. B. Bahramian

Dr. M. Mirzaee

February 2014

