
بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی
گروه شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس‌های فلزی نشانده شده بر بستر زیرکونیای عامل دار شده و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آن

دانشجو:

مهدیه شهرکی

اساتید راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۹۲

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به:

پدر و مادرم

آنان که مهر آسمانشان آرام بخش آلام زمینیم است. که هرچه آموخته‌ام در کتب عشق آنان بوده و هرچه بگو شدم قطره‌ای از دریای سیکران مهربانشان

را پاس نتوانم گفت.

خواهر و برادرانم

همراهان همیشگی و پشتوانه‌های زندگیم بودند.

و دوستانی که

نحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه‌های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور آن‌هاست.

شکر و قدردانی

شکر و سپاس خدای را که با الطاف ربانی اش توفیق داد تا این پایان نامه را به پایان رسانده و از خداوند منان توفیق و سعادت همه پیوندگان و رهروان علم و دانش را خواهم.

اینک که حاصل همه تلاش ها به ثمر رسید بر خود واجب می دانم تا در مجال ادب و احترام مراتب سپاس و قدردانی خالصانه و صمیمانه را از همه کسانی که من را در این پایان نامه یاری نموده اند ابراز داشته به ویژه از اساتید بزرگوارم جناب آقایان دکتر، دکتر مهدی میرزایی، بهرام بهرامیان که از مشاوره و راهنمایی های بی شائبه ایشان بهره بردم.

تعهد نامه

اینجانب مهدیه شهرکی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس های فلزی نشانده شده بر بستر زیرکونیای عامل دار شده و بررسی ویژگی های کاتالیزوری آن تحت راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی و بهرام بهرامیان متعهد می شوم.

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

مقالات برگرفته از پایان نامه

Mirzaee M., Bahramian B., Shahraki M., (۱۳۹۲), “Preparation and Characterization of $\text{MoO}_3(\text{acac})_3$ Supported on Nano- Zirconia”, ۱۵th Iranian Chemistry Conference, Hakim Sabzevari University.

Mirzaee M., Bahramian B., Shahraki M., (۱۳۹۲), “Catalytic Application of $\text{MoO}_3(\text{acac})_2$ Supported on Nano- Zirconia in Epoxidation of Alkenes”, ۱۵th Iranian Chemistry Conference, Hakim Sabzevari University.

چکیده

اخیرا به دلیل نگرانی‌های زیست محیطی، فرایندهای دوست‌دار محیط زیست در صنایع شیمیای رو به گسترش هستند. یکی از این شیوه‌ها استفاده دوباره از کاتالیست‌ها و مواد شیمیایی می‌باشد. در این پژوهش، اکسید معدنی نانو زیرکونیا به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل فراوان با روش سل-ژل تهیه شد. و سپس با لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین عامل‌دار شد. در ادامه برای تهیه کاتالیزگر ناهمگن کمپلکس مولیبدن به نانو زیرکونیای عامل‌دار شده افزوده گردید. این کاتالیزگر در واکنش‌های اپوکسایش سیکلو اکتن به کار گرفته شد و بازده واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. این کاتالیزگر ۳ بار بدون کاهش بازده، بازیافت و دوباره مورد استفاده قرار گرفت.

کلمات کلیدی: نانو زیرکونیا، اپوکسایش، سل-ژل، ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، سیکلو اکتن، کمپلکس مولیبدن دی اکسواستیل استناتو.

فهرست مطالب

- ۱-۱ زیرکونیا ۱
- ۲-۱ شیمی مولیبدن ۳
- ۱-۲-۱ Mo (VI) ۳
- ۳-۱ کاتالیزگرها ۴
- ۱-۳-۱ تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن ۴
- ۴-۱ ویژگی‌ها و برتری‌های به کارگیری نگهدارنده‌ها ۷
- ۵-۱ اپوکسایش اولفین‌ها ۱۰
- ۱-۵-۱ اپوکسایش اولفین‌ها با کاتالیزگرهای مولیبدن نشانده شده بر بستر ۱۱
- ۲-۵-۱ مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر مولیبدن ۱۶
- ۱-۲ مواد و معرف‌های به کار گرفته شده ۲۰
- ۲-۲ دستگاه‌ها و تجهیزات استفاده شده ۲۰
- ۱-۲-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ۲۰
- ۲-۲-۲ دستگاه آنالیز عنصری ۲۱
- ۳-۲-۲ دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT IR) ۲۱
- ۴-۲-۲ دستگاه آنالیز حرارتی (TGA) ۲۲
- ۵-۲-۲ دستگاه TEM ۲۲
- ۳-۲ تهیه مواد اولیه و کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن تثبیت شده بر روی نانو زیرکونیا ۲۲
- ۱-۳-۲ تهیه نانو زیرکونیا عامل دار شده با گروه آمین [AFNZ] ۲۲
- ۲-۳-۲ تهیه کاتالیزگر مولیبدن دی اکسو استیل استئاتو نشانده شده بر روی نانو زیرکونیا عامل دار شده با گروه آمین [Mo-AFNZ] ۲۳
- ۴-۲ بررسی فرایند اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ ۲۳

۲۳	۱-۴-۲- بررسی اثر نوع حلال
۲۴	۲-۴-۲- بررسی اثر زمان
۲۴	۳-۴-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۲۵	۴-۴-۲- بررسی اثر نوع اکسنده
۲۵	۵-۴-۲- بررسی اثر مقدار اکسنده
۲۶	۶-۴-۲- بررسی اثر مقدار حلال
۲۶	۷-۴-۲- بررسی اثر دما
۲۶	۸-۴-۲- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ
۲۷	۹-۴-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ در اپوکسایش سیکلو اکتن
۳۱	۱-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ
۳۸	۲-۳- بررسی کارایی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ
۳۸	۱-۲-۳- بررسی اثر نوع حلال
۴۰	۲-۲-۳- بررسی اثر زمان
۴۲	۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۴۴	۴-۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده
۴۶	۵-۲-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده
۴۸	۶-۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال
۴۹	۷-۲-۳- بررسی اثر دما
۵۱	۸-۲-۳- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ
۵۳	۹-۲-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo - AFNZ در اپوکسایش سیکلو اکتن
۵۴	۱۰-۲-۳- جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری Mo - AFNZ
۵۵	۱۱-۲-۳- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری دارای مولیبدن (VI)

۳-۳ نتیجه گیری ۵۷

۳-۴ آینده نگری ۵۹

فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی ۲۱
- جدول (۱-۳): بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌لیتر سیکلو اکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ به مدت ۲۷۰ دقیقه ۳۹
- جدول (۲-۳) بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۱
- جدول (۳-۳) بررسی مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۲
- جدول (۴-۳) بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۴
- جدول (۵-۳) بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۷
- جدول (۶-۳): داده‌های حاصل از اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ، ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم در زمان‌های مختلف و در دمای جوش حلال ۵۲
- جدول (۷-۳) بررسی بازیابی کاتالیزگر Mo - AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر به مدت ۲۷۰ دقیقه ۵۳
- جدول (۸-۳) شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن ۵۵

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): شیوه‌های گوناگون ناهمگن کردن کاتالیزورها. ۵.....
- شکل (۲-۱): به کارگیری زئولیت Y برای کپسول کردن یک کاتالیزگر مولیبدن. ۶.....
- شکل (۳-۱): شیوه‌های گوناگون ایجاد پیوندهای کووالانس میان بستر و کاتالیزگر (A) کوپلیمریزاسیون یک سالن عامل‌دار شده (B) اتصال از سمت دی آمینی به بستر (C) اتصال از قسمت سالیسیل آلدهید به بستر. ۶.....
- شکل (۴-۱): به کارگیری نانولوله‌های کربنی برای ناهمگن کردن کاتالیزورها با اتصال کووالانسی. ۷.....
- شکل (۵-۱): قرار گرفتن کمپلکس مولیبدن بر روی نانولوله‌های کربنی. ۹.....
- شکل (۶-۱): کمپلکس مولیبدن نشانده شده بر روی بستر MCM-۴۱. ۱۰.....
- شکل (۷-۱): اپوکسایش استایرن با پربنزوئیک اسید. ۱۰.....
- شکل (۸-۱): نشانده کمپلکس Mo بر روی بستر MCM-۴۱. ۱۲.....
- شکل (۹-۱): نشانده کمپلکس مولیبدن بر روی MCM-۴۱ عامل دار شده. ۱۳.....
- شکل (۱۰-۱): نشانده کمپلکس‌های مولیبدن و تنگستن بر روی MCM-۴۱. ۱۴.....
- شکل (۱۱-۱): نشانده کمپلکس مولیبدن بر روی بستر MCM-۴۱. ۱۵.....
- شکل (۱۲-۱): چرخه کاتالیزوری جابه‌جا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن. ۱۷.....
- شکل (۱-۳): پیوند لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به نانو زیرکونیا. ۳۱.....
- شکل (۲-۳): تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ. ۳۲.....
- شکل (۳-۳): طیف FT-IR زیرکونیا. ۳۳.....
- شکل (۴-۳): طیف FT-IR زیرکونیای آمین دار شده AFNZ. ۳۴.....
- شکل (۵-۳): طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ. ۳۴.....
- شکل (۶-۳): طیف FT-IR کمپلکس مولیبدن. ۳۵.....

- شکل (۳-۷) : طیف آنالیز حرارتی کاتالیزگر ناهمگن Mo- AFNZ ۳۶
- شکل (۳-۸) : تصویر TEM کاتالیزگر ناهمگن Mo- AFNZ ۳۷
- شکل (۳-۹) : واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر Mo-AFNZ ۳۸
- شکل (۳-۱۰) بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo- AFNZ به مدت ۲۷۰ دقیقه. ۴۰
- شکل (۳-۱۱) بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۴ میلی مول TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo- AFNZ ۴۲
- شکل (۳-۱۲) بررسی مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۳
- شکل (۳-۱۳) بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۶
- شکل (۳-۱۴) بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۴۸
- شکل (۳-۱۵) : بررسی اثر مقدار حلال کلروفرم در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی - مول اکسنده TBHP و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ به مدت ۲۷۰ دقیقه. ۴۹
- شکل (۳-۱۶) بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی لیتر TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ در مدت ۲۷۰ دقیقه ۵۰
- شکل (۳-۱۷) : بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo - AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۲۷۰ دقیقه. ۵۴
- شکل (۳-۱۸) : مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلو اکتن با کمپلکس مولیبدن. ۵۶

بخش نخست

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱ زیرکونیا

زیرکونیوم توسط مارتین هانریش کلاپروت، شیمیدان آلمانی در سال ۱۷۸۹ کشف شد. وی این عنصر را از آنالیز ترکیب جارگون $ZrSiO_4$ بدست آورد. این عنصر در سال ۱۸۲۴ توسط یک شیمیدان سوئدی به نام

ژاکوب برزیلیوس^۱ جدا شد و عاقبت در سال ۱۹۱۴ خالص سازی شد. زیرکونیوم دی اکسید (ZrO_2) اکسید کریستالی سفید رنگی است که به نام زیرکونیا شناخته شده است. در طبیعت به صورت ساختار کریستالی منوکلینیک در کانی بدلایت^۲ دیده می شود. زیرکون $ZrSiO_4$ یکی از کانی های زیرکونیوم است که می تواند ساختارهای متفاوتی داشته باشد. کریستال های فاز مکعبی زیرکون به دلیل شباهت در ساختار بلوری و ضریب شکست بالا شبیه الماس بوده و در جواهرسازی به کار می رود [۱].

زیرکونیا سه فاز بلوری پایدار ترمودینامیکی دارد، یکی فاز منوکلینیک که زیر $1170^\circ C$ پایدار است. دیگری فاز تتراگونال که در محدوده $1170^\circ C - 2370^\circ C$ دیده می شود و فاز مکعبی که در محدوده $2680^\circ C - 2370^\circ C$ تشکیل می شود. فازهای مکعبی و تتراگونال در شرایط محیط ناپایدارند به همین سبب کاتیون های دو یا سه ظرفیتی همچون Mg^{+2} ، Ca^{+2} ، Y^{+3} ، Sc^{+3} به مقدار کم در زیرکونیا دوپه می شود تا این فازها پایدار شوند [۲]. منوکلینیک تنها فاز پایدار بلور زیرکونیا در دمای اتاق و فشار معمولی است که در کاتالیست ها، دی الکتریک ها و پوشش های بیواکتیو روی ایمپلنت های استخوان به کار می رود [۳].

فاز مکعبی زیرکونیا به دلیل هدایت یونی بالای اکسیژن در سنسورهای اکسیژن و غشاهای سلول های سوختی به کار گرفته می شود. زیرکونیا در دمای بالا به یون های اکسیژن اجازه می دهد که آزادانه اطراف ساختار بلوری حرکت کنند. این هدایت یونی بالا، زیرکونیا را به یکی از مفیدترین الکتروسرامیک ها تبدیل می کند [۴].

کاربرد کاتالیستی زیرکونیوم اکسید به جهت ویژگی آموختنی گروه های هیدروکسیل سطح آن و پایداری حرارتی و شیمیایی بالای آن نسبت به دیگر بسترهای اکسیدی است [۵]. زیرکونیا به عنوان بستر در CO_2

^۱ Berzelius

^۲ Baddelite

واکنش‌های مهم صنعتی بسیاری همچون اکسایش الکل‌ها، سنتز متانول، متان دار کردن، هیدروژناسیون و واکنش Fischer-Tropsch مناسب عمل می‌کند [۷۶]. نتایج مطالعات ku cuk و همکارانش روی زیرکونیا نشان می‌دهد، این ماده اکسیدی به سبب داشتن ماهیت سرامیکی، شرایط عایق گرمایی مناسبی را فراهم می‌کند. رسانایی گرمایی این ماده سرامیکی به مراتب از رسانایی گرمایی فلزات، آلیاژها و بسیاری از سرامیک‌ها بهتر است [۸].

۱-۲ شیمی مولیبدن

شیمی مولیبدن دارای تنوع بسیار گسترده‌تری نسبت به دیگر عناصر واسطه است. مولیبدن با بسیاری از عناصر غیرفلزی ترکیبات دوتایی تشکیل می‌دهد که برخی از آنها همچون هالیدها، اکسیدها، سولفیدها، کاربیدها، نیتريد‌ها و سیلیسیدها از نظر صنعتی مورد توجه اند.

مهمترین حالت‌های اکسایش مولیبدن ۶ و ۵، ۴، ۳، ۲، ۰ می‌باشد. حالت‌های اکسایش بالاتر در ترکیبات مولیبدن با اتم‌های الکترون‌گاتیو مانند اکسیژن و هالوژن‌ها شناسایی شده است [۹].

۱-۲-۱ Mo (VI)

مولیبدن شش ظرفیتی در سیستم‌های صنعتی و بیولوژیکی دارای اهمیت بسیار زیادی است. رفتار آن به شدت وابسته به pH است. در pH‌های بیشتر از ۷ مولیبدن VI به صورت اکسی آنیون چهاروجهی مولیبدات $(MoO_4)^{2-}$ وجود دارد در حالیکه در pH‌های کمتر از ۷ یک سری تعادلات پیچیده وابسته به غلظت، دما و pH وجود دارد [۱۰].

فلز مولیبدن دارای شمار بسیاری حالت اکسایش پایدار و در دسترس است و جایگاه ویژه‌ای در واکنش‌های صنعتی و بیولوژیکی دارد. کمپلکس‌های مولیبدن کاتالیست‌های کارآمدی برای انتقالات کاهشی هستند [۱۱]. از آن میان کمپلکس $[MoO_4]^{+2}$ به خاطر تهیه آسان، انعطاف پذیری ساختار و پایداری بالا به طور گسترده بررسی شده است [۱۲]. آنزیم‌های حاوی مولیبدن نیز در همه شکل‌های حیات از باکتری‌ها تا انسان وجود دارند، و بسیاری از واکنش‌ها را در متابولیسم کربن، گوگرد و نیتروژن کاتالیز می‌کنند.

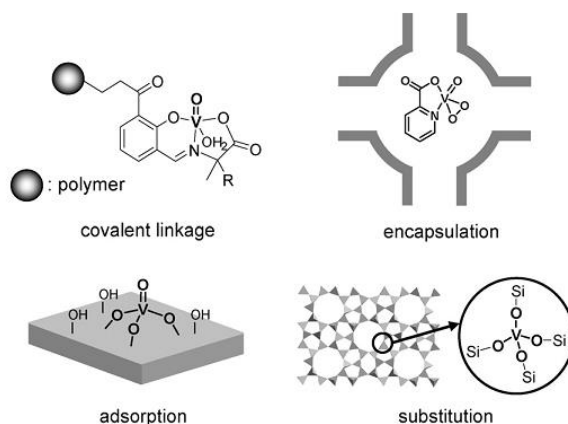
۱-۳ کاتالیزگرها

نخستین واکنش کاتالیزوری صنعتی در سال ۱۷۵۰ شناسایی شد. این واکنش اکسایش SO_2 به SO_3 با استفاده از NO به عنوان کاتالیزگر همگن، در فاز گازی بود. با این حال نخستین بار برزیلیوس در سال ۱۸۳۶ واژه کاتالیزگر را در واکنش‌های شیمیایی به کار گرفت، اما کاتالیزگرها جایگاه ویژه‌ی خود را در قرن ۲۰ در صنایع شیمیایی نشان دادند [۱۳].

۱-۳-۱ تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن

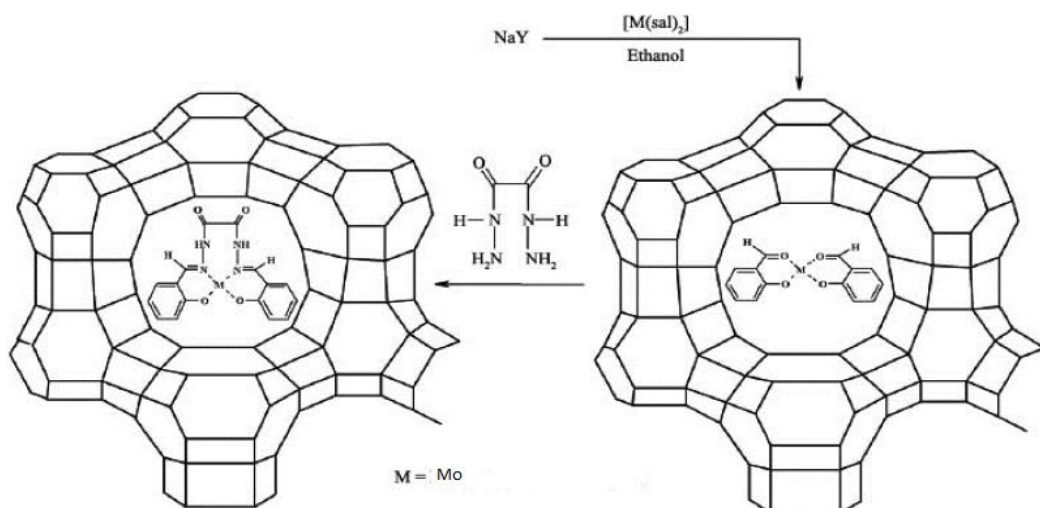
در سالهای گذشته تلاش‌های بسیاری برای گسترش شیوه‌های بازیابی کمپلکس‌های همگن صورت گرفته است. یکی از این شیوه‌ها، قرار دادن عوامل فلزی بر روی بستر و تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن است که نسبت به سیستم‌های همگن دارای برتری‌های بسیاری همچون جداسازی ساده‌تر کاتالیزگر از واکنش‌گرها و فرآورده‌ها، کاهش فراریت و سمیت به ویژه برای گونه‌ها و فلزات سمی، سادگی روش‌های بازیابی و به کارگیری دوباره‌ی کاتالیزگرها می‌باشد [۱۴ و ۱۵].

شیوه‌های گوناگون ناهمگن کردن کاتالیزگرهای همگن در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.



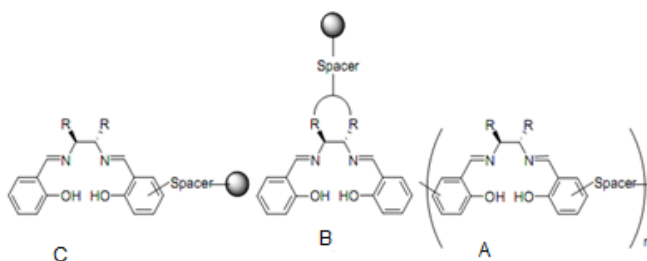
شکل (۱-۱): شیوه‌های گوناگون ناهمگن کردن کاتالیزگرها [۱۵].

یکی از این شیوه‌ها جذب سطحی است که برهم کنش کاتالیزگر و بستر با پیوندهای ضعیف واندروالس یا پیوند هیدروژنی همراه است. شیوه‌ی دیگر کپسول کردن است که نیازی به برهم کنش بستر و کاتالیزگر ندارد.



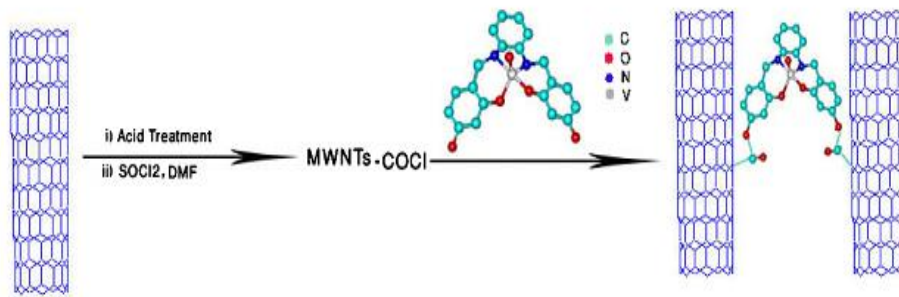
شکل (۲-۱): به کارگیری زئولیت Y برای کپسول کردن یک کاتالیزگر مولیبدن [۱۴].

شیوه دیگر ایجاد پیوندهای کووالانس میان بستر و کاتالیزگر است که خود دو شیوه دارد. یکی از آنها کوپلیمریزاسیون یک مونومر عامل دار شده با یک پلیمر آلی می‌باشد (شکل ۱-۳-A) و دیگری اتصال کاتالیزگر به یک بستر پیش ساخته است که با یک اتصال دهنده از مکان‌های مختلف امکان پذیر می‌باشد (شکل ۱-۳-B,C) [۱۶].



شکل (۳-۱): شیوه‌های گوناگون ایجاد پیوندهای کووالانس میان بستر و کاتالیزگر (A) کوپلیمریزاسیون یک سالن عامل دار شده (B) اتصال از سمت دی آمینی به بستر (C) اتصال از قسمت سالیسیل آلدهید به بستر [۱۶].

برتری کوپلیمریزاسیون مونومرهای عامل دار شده، داشتن بیشترین مراکز فعال می‌باشد. در حالی که اتصال به یک پلیمر ساخته شده این برتری را دارد که کمپلکس نهایی به سادگی طراحی می‌شود. علاوه بر بسترهای پلیمری، بسترهای معدنی نظیر سیلیکا و همچنین نانو تیوب‌های کربنی تک لایه (SWNTS) و چند لایه (MWNTS) نیز به این شیوه بررسی شده‌اند [۱۷].



شکل (۴-۱) : به کار گیری نانولوله‌های کربنی برای ناهمگن کردن کاتالیزورها با اتصال کووالانسی [۱۷].

۴-۱ ویژگی‌ها و برتری‌های به کارگیری نگهدارنده‌ها

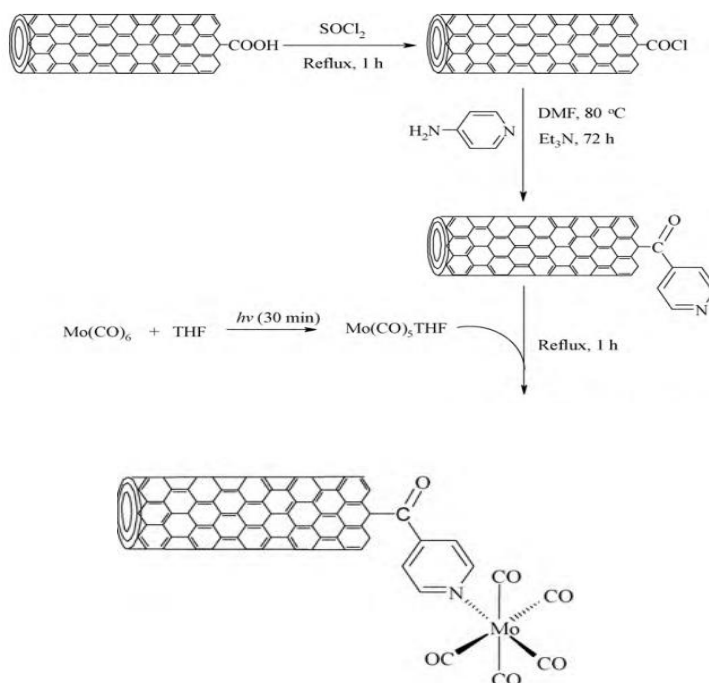
یکی از ابزارهای مهم در کنترل ساختار و مقاومت یک کاتالیزگر، انتخاب نگهدارنده‌ی مناسب است. نگهدارنده اغلب فعالیت کاتالیزوری ندارد و با توجه به مساحت سطح و تخلخل بر فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزگر اثر دارد. چرا که فعالیت کاتالیزوری به تعداد مراکز فعال و نیز توزیع این مراکز بستگی دارد. برتری بکارگیری نگهدارنده‌ها عبارتند از: ۱- افزایش گزینش پذیری کاتالیزگر، ۲- افزایش فعالیت کاتالیزگر، ۳- کاهش حساسیت در مقابل سموم و کمک به پخش گرما و جلوگیری از بالارفتن گرما در یک نقطه.

نگهدارنده‌ها می‌توانند پلیمرهای آلی یا اکسیدهای معدنی باشند. پلیمرهای آلی پرکاربرد پلی استایرن، پلی آمینواسیدها و پلی اکریلیک‌ها هستند و اکسیدهای معدنی نیز شیشه، سیلیکا، آلومینا، زئولیت‌ها و MCM هستند [۱۸].

یک نگهدارنده پلیمری مناسب ویژگی‌هایی همچون پایداری مکانیکی و گرمایی بالا، حلالیت پایین در محیط واکنش و دستیابی آسان به حفرات برای پیوند کاتالیزگر را دارا می‌باشد. پایداری مکانیکی و

گرمایی، به ویژگی‌های ذاتی پیوندهای درون زنجیر پلیمری وابسته است و این نیز به تعداد پیوندهای عرضی و شکل گیری شبکه بستگی دارد. تمایل به دایمر شدن سبب از بین رفتن و کاهش کارایی کاتالیزگر می‌گردد. بنابراین، افزایش سختی پلیمر با تشکیل اتصال عرضی از دایمر شدن ممانعت به عمل آورده و موجب افزایش کارایی کاتالیزگر می‌شود [۱۹].

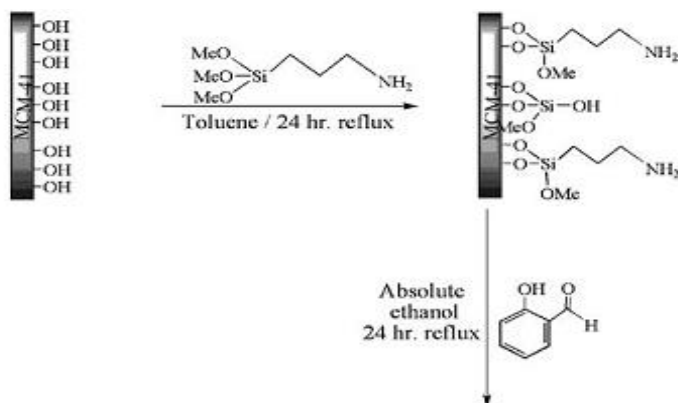
نانولوله‌های کربنی تک لایه و چند لایه به سبب رسانایی حرارتی، هدایت الکتریکی و مساحت سطح بالا مورد توجه بسیاری از پژوهشگران قرار گرفته‌اند. به عنوان مثال کارایی کاتالیزوری Mo(CO)_6 نشانده شده بر روی نانولوله‌های کربنی چند لایه اصلاح شده با ۴- آمینو پیریدین مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۱-۵). این کاتالیزگر برای اپوکسایش آلکن‌ها با ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید در حلال تتراکلرید کربن به کار گرفته شده است [۲۰].

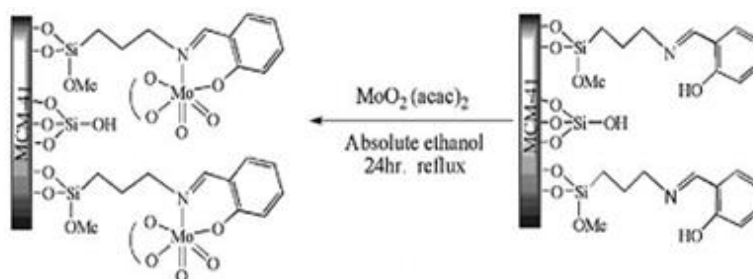


شکل (۱-۵): قرار گرفتن کمپلکس مولیبدن بر روی نانو لوله‌های کربنی [۲۰].

به کار بردن عناصر معدنی در ساختار پایه نگهدارنده‌ها سبب می‌شود تا نگهدارنده‌های معدنی پایداری حرارتی بسیار بالایی داشته باشند و نسبت به نگهدارنده‌های پلیمری یا نانو تیوب‌های کربنی برتری داشته باشند. یکی دیگر از برتری‌های بسترهای معدنی کاهش واکنش‌های تراکمی بین مولکولی است که به غیر فعال شدن کاتالیزگر می‌انجامد. برتری دیگر این نگهدارنده‌ها کنترل بهتر فاکتورهای نفوذ است چراکه همچون پلیمرها، نفوذ به تورم پلیمر که با تغییر دما و شرایط محلول تغییر می‌کند وابسته نیست. این برتری‌ها، هر دو به سبب سختی و انعطاف ناپذیری ساختار اکسیدهای معدنی است [۲۱].

به عنوان مثال مزوپور MCM-۴۱ که با ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان پیوند کووالانسی ایجاد شده بود را با لیگاندهای فورفورال، پیرول کاربالدهید، ۲- استیل پیرول، ۲- آمینو استوفنون، سالیسیل آلدهید و استیل استونات اصلاح نمودند و کمپلکس‌های مولیبدن را روی آن‌ها نشانندند. این کاتالیزگرها اپوکسایش سیکلو اکتن، سیکلو هگزن، ۱- هگزن و ۱- اکتن را با اکسندهی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) با گزینش پذیری ۹۸٪-۱۰۰٪ انجام می‌دهند (شکل ۱-۶) [۲۲].

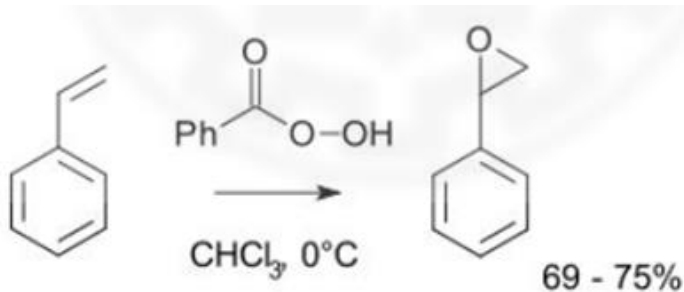




شکل (۶-۱): کمپلکس مولیبدن نشانده شده بر روی بستر MCM-41 [۲۲].

۱-۵ اپوکسایش اولفین‌ها

اپوکسیدها حدواسط‌های آلی مهمی هستند. در دهه گذشته پیشرفت‌های زیادی در زمینه اپوکسایش کاتالیزوری بدست آمده است. اپوکسیدها از واکنش آلکن‌ها با واکنشگرهای دارای پراکسید بدست می‌آیند. واکنشگرهای پراکسیدی ترکیباتی همچون هیدروژن پراکسید، پراکسی کربوکسیلیک اسیدها و آلکیل هیدرو پرواکسیدها می‌باشند. شکل (۷-۱) نشان دهنده اپوکسایش استایرن با پر بنزوئیک اسید به استایرن اکسید می‌باشد [۲۳].

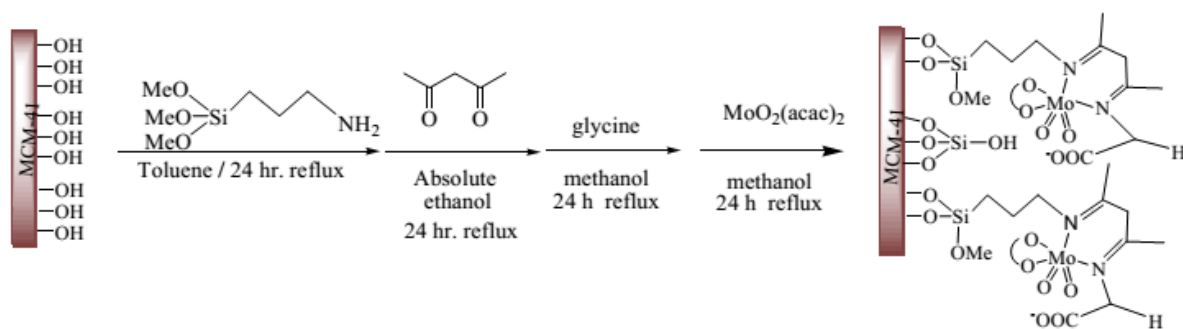


شکل (۷-۱): اپوکسایش استایرن با پر بنزوئیک اسید [۲۳].

اپوکسیدها در صنایع نساجی و آرایشی و همچنین در تولید فرآورده‌های صنعتی همچون سورفکتانت‌ها، شوینده‌ها، عوامل آنتی استاتیک و عوامل محافظت در برابر خوردگی کاربردهای فراوانی دارند. از طرفی اپوکسایش مرحله مهمی در سنتز ترکیبات فعال بیولوژیکی گوناگون به حساب می‌آید [۲۴]. اپوکسیدها یکی از محصولات حائز اهمیت حاصل از اکسایش هیدروکربن‌های اشباع نشده هستند، که به عنوان پیش ماده‌های با ارزش برای توسعه داروها و افزودنی‌ها به کار می‌روند. اهمیت این ترکیبات به سبب واکنش پذیری بالای آن‌ها است. پیوند اپوکسیدها به جهت کامل نبودن همپوشانی اوربیتالی از اثرهای معمولی سست‌تر بوده و مولکول پایداری کم‌تری دارد. از اینرو و همینطور به سبب قطبیت ذاتی، فشار حلقه سه عضوی و الکترون دوستی، اپوکسیدها به سادگی با نوکلئوفیل‌ها در واکنش‌های باز شدن حلقه فضا ویژه شرکت نموده و ترکیبات تک و دو عاملی تشکیل می‌دهند [۲۵].

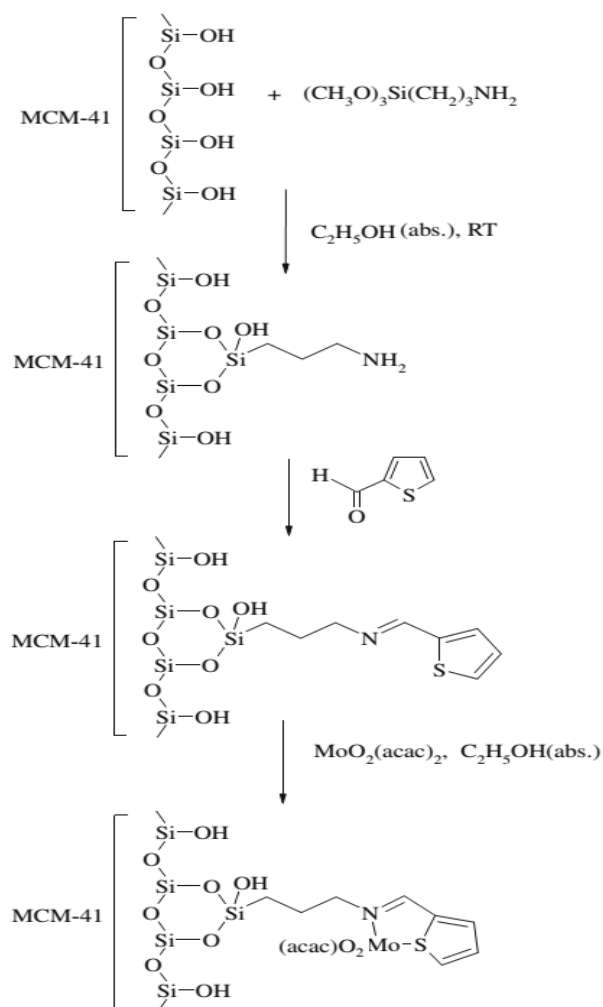
۱-۵-۱ اپوکسایش اولفین‌ها با کاتالیزگرهای مولیبدن نشانده شده بر بستر

فراهانی در سال ۲۰۱۲، اپوکسایش اولفین‌ها را با کاتالیزگر $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ بر روی بستر MCM-41 عامل-دار شده با ۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان گزارش داده است (شکل ۱-۸). این کاتالیزگر بازده بالایی در اپوکسایش اولفین‌ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید نشان داد [۲۶].



شکل (۸-۱) : نشاندن کمپلکس Mo بر روی بستر MCM-۴۱ [۲۶].

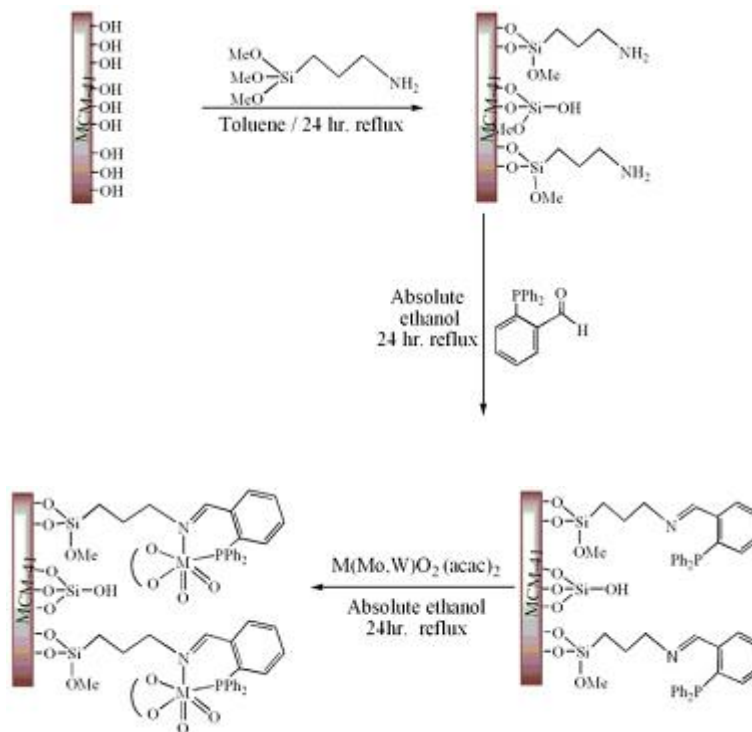
دکتر تنگستانی نژاد و همکارانش در سال ۲۰۰۸، اپوکسیداسیون اولفین‌ها را با کاتالیزگر $\text{MoO}_4(\text{acac})_2$ نشانده شده بر روی بستر MCM-۴۱ عامل دار شده با لیگاند باز شیف کی‌لیت N-S گزارش دادند (شکل ۹-۱). این کاتالیزگر ناهمگن با اکسندهی (TBHP) در حلال ۲ او دی کلرو اتان کارایی بالایی داشته و بازیابی آن در چندین فرایند پی در پی گزارش شده است [۲۷].



شکل (۱-۹): نشانیدن کمپلکس مولیبدن بر روی MCM-۴۱ عامل دار شده [۲۷].

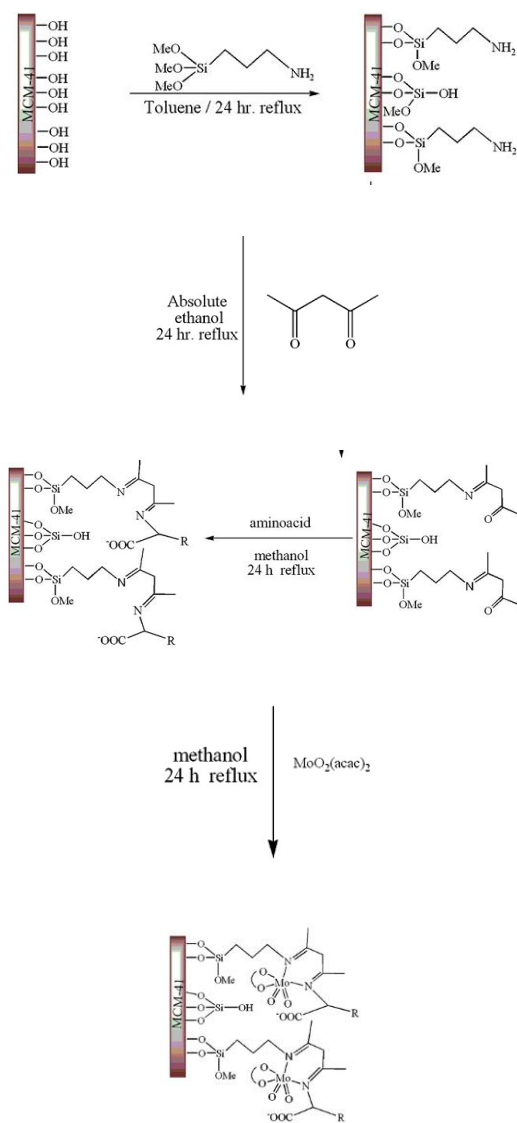
در سال ۲۰۱۲ فراهانی و همکارانش، دو نانو کاتالیست جدید برای واکنش اپوکسایش معرفی کردند که بر پایه ترکیبات مولیبدن و تنگستن بود. به این منظور بستر MCM-۴۱ با ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان به وسیله اتصال کووالانسی عامل دار شد و سپس با دی فنیل فسفینو بنزآلدهید اصلاح می‌گردد تا بتوانند به $\text{M} (\text{Mo}, \text{W}) \text{O}_2 (\text{acac})_2$ متصل شود. آنالیزهای عنصری حدود ۰/۱۵ میلی‌مول مولیبدن و ۰/۰۹ میلی‌مول تنگستن به ازای هر گرم کاتالیزگر را نشان داد. اپوکسایش اولفین‌ها به وسیله ترشیو بوتیل

هیدروژن پراکسید (TBHP) و هیدروژن پراکسید با این کاتالیزگرها انجام شد. کاتالیست مولیبدن در حضور ترشیو بوتیل هیدروپراکسید و کاتالیست تنگستن در حضور هیدروژن پراکسید فعال تر بودند [۲۸].



شکل (۱-۱) : نشانند کمپلکس‌های مولیبدن و تنگستن بر روی MCM-۴۱ [۲۸].

در سال ۲۰۰۹، فراهانی مزوپور MCM-۴۱ که با ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان پیوند کووالانسی ایجاد کرده بود را با آمینو اسیدهای آلانین، فنیل آلانین، لوسین، ایزولوسین، هیستیدین و والین اصلاح نمود و کمپلکس‌های مولیبدن را روی آن‌ها نشانند. این کاتالیزگرها اپوکسایش سیکلواکتن، سیکلو هگزن، ۱- اکتن و ۱- هگزن را با اکسنده ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید (TBHP) با گزینش پذیری بالایی انجام دادند [۲۹].



شکل (۱۱-۱) : نشاندن کمپلکس مولیبدن بر روی بستر MCM-۴۱ [۲۹].

۱-۵-۲ مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر مولیبدن

مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها بسیار بحث بر انگیز است. مکانیسم سویزاک بر مبنای تشابه ساختاری کاتالیزگر در این زمینه پذیرفته شده است. اپوکسایش سیکلو هگزن با TBHP در شکل (۱-۱۲) آمده است.

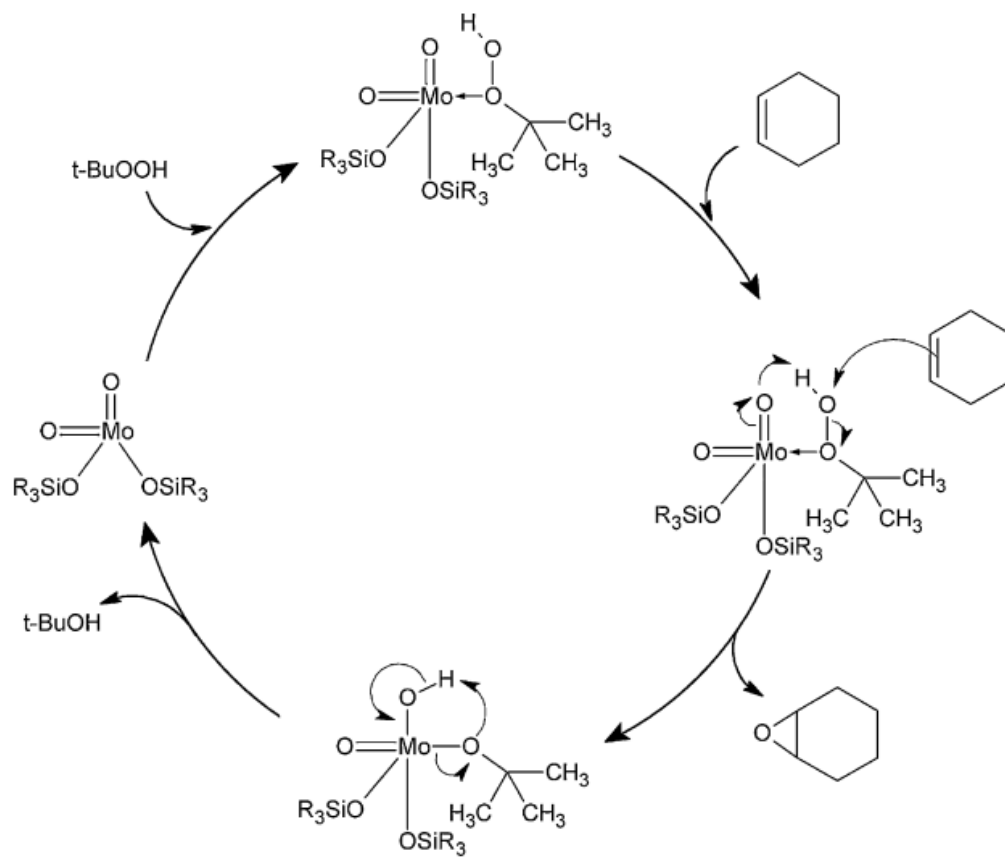
مراحل این فرایند عبارتند از:

۱- تشکیل کمپلکس حدواسط $t\text{-BuOOH(L}_2\text{)MoO}_2$ و فعال سازی مولکول TBHP (کوئوردیناسیون از طریق اکسیژن پراکسوی پیوند شده به اتم مولیبدن و تشکیل یک پیوند هیدروژنی با یکی از اکسیژن‌های انتهایی).

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

۳- تشکیل اپوکسید و تبدیل TBHP به $t\text{-BuOH}$

۴- جانشینی $t\text{-BuOH}$ با TBHP و تشکیل دوباره‌ی کمپلکس حدواسط $t\text{-BuOOH (L}_2\text{) MoO}$



شکل (۱-۱۲): چرخه کاتالیزوری جابه‌جا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسندۀ ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن [۳۰].

عمده‌ی واکنش‌های کاتالیزوری در سطح کاتالیزگرها رخ می‌دهد. از این رو نانو ذرات به دلیل داشتن مساحت سطح بالا برای این هدف مناسب هستند. به علاوه بررسی واکنش‌های اپوکسایش کاتالیز شده با ترکیبات فلزات واسطه توجه بسیاری از پژوهشگران را در سال‌های اخیر به خود جلب کرده است. در این میان، کمپلکس‌های فلزی دارای گونه‌های اکسو مولیبدن کارایی بالایی در واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها از خود نشان می‌دهند. با در نظر گرفتن این مسایل هدف از این پژوهش تهیه نانو زیرکونیای عامل‌دار شده جهت قرار گرفتن اکسو مولیبدن و بررسی کارایی آن در فرآیند اپوکسایش آلکن‌ها می‌باشد.

فصل دوم

بخش تجربی

۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها با سیستم کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن تثبیت شده بر روی نانو زیرکونیا

کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن با عامل دار کردن بستر زیرکونیا و سپس فلز دار کردن آن، تهیه و به وسیله روش های طیف سنجی شناسایی شد. این کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد. در این راستا پارامترهای گوناگون همچون اثر حلال، اکسنده و مقدار آن در واکنش اپوکسایش مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.

۲-۱ مواد و معرف های به کار گرفته شده

آلکن‌ها، معرف ها و سایر مواد از شرکت مرک و فلوکا تهیه شدند. مواد به کار رفته عبارتند از: سیکلواکتن (C_8H_{16})، α -متیل استایرن (C_9H_{10})، استایرن (C_8H_8)، ۱-هگزن (C_6H_{12})، ۱-اکتن (C_8H_{16})، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، آب اکسیژنه (H_2O_2) و ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین. حلال های به کار گرفته شده نیز عبارتند از: استونیتریل (CH_3CN)، تتراکلرید کربن (CCl_4)، دی کلرومتان (CH_2Cl_2)، کلروفرم ($CHCl_3$)، استون (C_2H_6O)، متانول (CH_3O) و تولوئن (C_7H_8).

۲-۲ دستگاه‌ها و تجهیزات استفاده شده

۲-۲-۱ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

فراورده‌های اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله مقایسه زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص، شناسایی و مقدار آن‌ها بدست آمد. بدین سبب دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله ای و ستون silicon DC-۲۰۰ به کار گرفته شد.

جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی

N _۲	گاز حامل
۲ bar	فشار N _۲
۱۵۰ mol/min	سرعت O _۲
۳۰ ml/min	سرعت H _۲
FID	نوع آشکار ساز
SE-۳۰	نوع ستون
۶۰-۱۸۰°C	دما بر حسب نوع آلکن

۲-۲-۲ دستگاه آنالیز عنصری

آنالیزهای عنصری به وسیله دستگاه Truspec CHN-S- Leco Analyzer انجام گرفت.

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

کلیه طیف‌های IR بوسیله دستگاه WQF-۵۱۰a Rayleigh و با استفاده از قرص پتاسیم برمید خشک گرفته شد.

۲-۲-۴ دستگاه آنالیز حرارتی (TGA)

طیف آنالیز حرارتی با دستگاه مدل Bahr - ۵۰۳ STA انجام گرفت.

۲-۲-۵ دستگاه TEM

تصویر TEM با دستگاه CM۳۰ با قدرت ۲۵۰ کیلو وات ساخت شرکت فیلیپس امریکا گرفته شد.

۲-۳ تهیه مواد اولیه و کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن تثبیت شده بر روی نانو زیرکونیا

۲-۳-۱ تهیه نانو زیرکونیا عامل دار شده با گروه آمین^۲ AFNZ

ابتدا محلول ۱۰٪ وزنی $ZrOCl_2$ در آب تهیه شد، به این ترتیب که ۲۵ میلی گرم $ZrOCl_2$ در ۵۰۰ میلی لیتر ریخته شد و با آب مقطر به وزن ۲۵۰ میلی گرم رسانده شده (pH = ۱) همچنین ۹۵ میلی لیتر محلول آمونیاک ۵ مولار تهیه شد. به این ترتیب که ۳۵/۴ میلی لیتر آمونیاک ۲۵٪ به حجم ۹۵ میلی لیتر رسانده شد (pH = ۱۳) سپس آمونیاک بوسیله یک بورت ۲۵ میلی لیتر، با حداقل سرعت به صورت قطره قطره به محلول $ZrOCl_2$ ضمن هم زدن شدید اضافه شد. رسوب حاصل با آب دیونیزه سوکسله شد. سوکسله تا زمانیکه آب داخل رابط سوکسله فاقد کلر گردید ادامه داده شد (تست کلر با نیترات نقره انجام شد) و سپس رسوب حاصل در دمای محیط خشک شد [۳۰]. مقدار ۰/۲ گرم بستر نانو زیرکونیای تهیه شده به این روش به لیگاند ۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان به مقدار ۰/۰۸۱۲ میلی لیتر (۰/۴۶ میلی مول) در یک بالن ۲۵ میلی لیتری در ۱۰ میلی لیتر تولوئن خشک به عنوان حلال افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت رفلاکس شد. سپس مخلوط واکنش با سانتریفوژ صاف شد و پس از چند بار شستشو با تولوئن در آون الکتریکی خشک گردید.

^۲ Amine Functionalized Nano-Zirconia

بر اساس آنالیز عنصری ، درصد نیتروژن قرار گرفته بر روی نمونه (AFNZ) برابر ۰/۶۱٪ (۰/۴۳۵ میلی مول بر گرم) تعیین شد.

۲-۳-۲ تهیه کاتالیزگر مولیبدن دی اکسو استیل استناتو نشانده شده بر روی نانو زیرکونیا عامل دارشده با گروه آمین Mo-AFNZ

مقدار ۰/۰۲ گرم $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ در یک بالن ۲۵ میلی لیتری ریخته شد و در ۲۰ میلی لیتر کلروفرم حل شد. سپس مقدار ۰/۱ گرم نانو زیرکونیای عامل دار شده، تهیه شده به روش ۲-۳-۱، اضافه گردید. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلکس قرار گرفت. سپس محتویات بالن با دستگاه سانتریفوژ صاف گردید و با کلروفرم چندین بار شستشو داده شد و در آون الکتریکی خشک گردید تا کاتالیزگر ناهمگن - Mo-AFNZ بدست آید. مقدار مولیبدن تثبیت شده روی نمونه Mo-AFNZ بر اساس آنالیز ICP برابر ۰/۳/۳۵٪ (۰/۳۵ میلی مول بر گرم) تعیین شد .

۲-۴-۴ بررسی فرایند اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ

۲-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال

برای بررسی اثر نوع حلال، ۶ واکنش همسان در اپوکسایش سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ، ۲ میلی لیتر حلال (تتراکلریدکربن، کلروفرم، دی کلرو متان، متانول، استونیتریل و استون) و ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی - مول) ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید با هم مخلوط شدند. این مخلوطها در نقطه جوش حلال مورد نظر (به ترتیب 77°C ، ۶۱، ۴۰، ۱۱۰، ۶۵، ۸۲ یا ۵۶) به مدت ۱۸۰ دقیقه رفلکس شد. پیشرفت واکنش

به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۱-۳) و شکل (۳-۱۰) آورده شده است. بر اساس این نتایج، حلال کلروفرم جهت ادامه بررسی ها انتخاب گردید.

۲-۴-۲- بررسی اثر زمان

در ۷ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر کلروفرم و ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. مخلوط ها در دمای ۶۱°C به مدت زمان های متفاوت (۲۷۰-۳۰ دقیقه) رفلاکس شدند. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۲-۳) و شکل (۳-۱۱) آورده شده است. بر اساس این نتایج، زمان بهینه ۲۷۰ دقیقه انتخاب گردید.

۲-۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی اثر مقدار کاتالیزگر، همانند اثر حلال ۶ واکنش همسان انجام شد. در ۶ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم، ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. سپس مقادیر متفاوتی از کاتالیزگر Mo-AFNZ (۲۵-۱۰ میلی گرم) به هر کدام از واکنش ها اضافه گردید. این مخلوط ها با همزن مغناطیسی در دمای ۶۱°C به مدت ۲۷۰ دقیقه رفلاکس و هم زده شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۱۲) آورده شده است. بر اساس این نتایج مقدار ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر جهت ادامه بررسی ها انتخاب گردید.

۲-۴-۴- بررسی اثر نوع اکسنده

در ۴ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری همسان، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ، ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن و ۲ میلی لیتر تتراکلرید کربن با هم مخلوط شدند و به هر بالن ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۲۵ گرم (۱/۱۲ میلی مول) سدیم پریدات، ۰/۱ گرم (۱/۱۲ میلی مول) اوره هیدروژن پراکساید و یا ۰/۱۶ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) هیدروژن پراکسید اضافه شد. این مخلوطها به مدت ۲۷۰ دقیقه در نقطه جوش حلال رفلاکس شد. همچنین در ۸ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری دیگر، فرایند مشابهی در ۲ میلی لیتر استونیتریل یا کلروفرم به جای تتراکلرید کربن به عنوان حلال انجام شد. پیشرفت واکنشها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است. بر این اساس، اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال کلروفرم جهت ادامه بررسیها انتخاب شد.

۲-۴-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

در ۴ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقدار ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ، ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن و ۲ میلی لیتر کلروفرم با هم مخلوط شدند. سپس مقادیرهای متفاوتی از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (۰/۵-۰/۱ میلی لیتر) به هرکدام اضافه شد. مخلوطها بوسیله هم زن مغناطیسی در دمای رفلاکس به مدت ۲۷۰ دقیقه همزده شدند. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۴) آورده شده است. بر این اساس، مقدار اکسنده ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) جهت ادامه بررسیها انتخاب شد.

۲-۴-۶- بررسی اثر مقدار حلال

در ۲ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ ، ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. سپس مقادیرهای گوناگونی از حلال کلروفرم (۳و۱ میلی لیتر) به هرکدام اضافه شد. مخلوطها به وسیله ی همزن مغناطیسی در نقطه جوش حلال و در شرایط رفلکس به مدت ۲۷۰ دقیقه همزده شد. پیشرفت واکنشها بوسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۵) آورده شده است. بر اساس این نتایج مقدار حلال مناسب، ۱ میلی لیتر گزارش شد.

۲-۴-۷- بررسی اثر دما

به ۲ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقدار ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ، ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۲ میلی لیتر کلروفرم و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید با هم مخلوط شدند و با همزن مغناطیسی در دمای ۴۰°C و نقطه جوش حلال به مدت ۲۷۰ دقیقه هم زده شد. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۶) آورده شده است. بر اساس این نتایج نقطه جوش حلال به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

۲-۴-۸- بررسی اپوکسایش دیگر آلکنها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ

در ۴ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۵ میلی مول استایرن، α متیل استایرن، ۱- اکتن و ۱- هگزن و سیکلو هگزن اضافه شد. سپس ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ و ۲ میلی لیتر کلروفرم و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به هر کدام اضافه گردید و با همزن

مغناطیسی در نقطه جوش حلال به مدت ۲۷۰ دقیقه همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۸) درج گردیده است.

۲-۴-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ در اپوکسایش سیکلو اکتن
بازیابی و به کارگیری دوباره کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن همچون روش کار شرح داده شده در بخش (۲-۴-۸-) به مدت ۲۷۰ دقیقه انجام شد و پس از هر بار واکنش، مخلوط واکنش صاف گردید و کاتالیزگر با کلروفرم شستشو داده شد. سپس رسوب حاصل خشک گردید و این رسوب دوباره برای واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن به کار گرفته شد. این کار ۳ بار تکرار شد که نتایج آن در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۷) ارائه شده است.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳- بررسی نتایج

افزایش نگرانی‌های زیست محیطی و پیشرفت فرآیندهای شیمی سبز، جایگزینی کاتالیزگرهای همگن را با انواع ناهمگن ضروری کرده است. برای این منظور، کاتالیزگر ناهمگن را روی یک بستر جامد یا تکیه گاه قرار می‌دهند. این بسترهای جامد می‌توانند پلیمرهای آلی یا معدنی باشند. بسترهای معدنی به دلیل داشتن مساحت سطح بالا و پایداری شیمیایی و حرارتی بالا در مقابل تابش فرابنفش تخریب نمی‌شوند، برتری ویژه‌ای نسبت به بسترهای آلی دارند. در این پژوهش، اکسید معدنی به کار گرفته شده نانو زیرکونیا است که به‌طور ویژه دارای مزیت‌های زیر می‌باشد:

۱- زیرکونیا به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل سطحی فراوان، دارای سطح فعالی است که بسیار واکنش پذیر بوده و به راحتی در واکنش‌ها شرکت می‌کند.

۲- تهیه این بستر به روش سل - ژل ذراتی در ابعاد نانو بدست می‌آید. که باعث می‌شود مساحت سطح ذرات بالا بوده و سرعت انجام واکنش‌ها بر روی بستر نانو افزایش یابد.

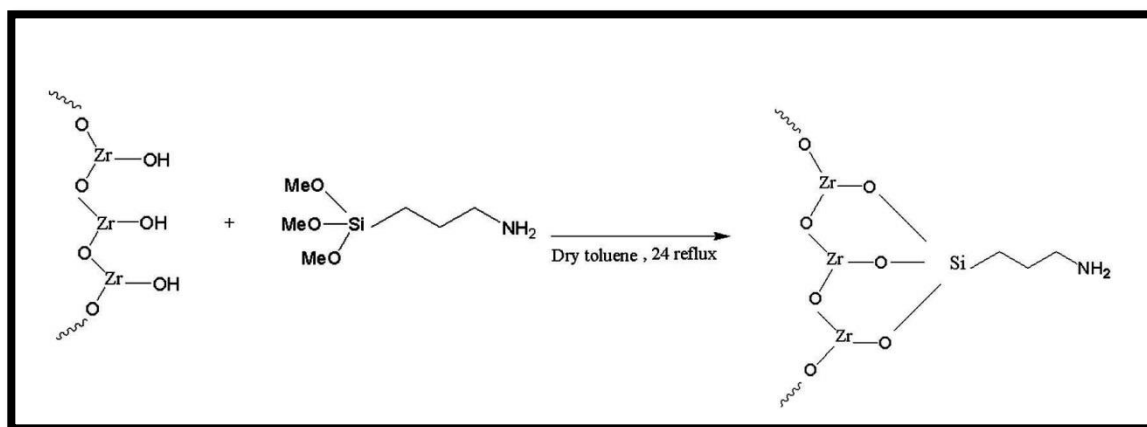
۳- تهیه زیرکونیا آسان است همچنین برهم کنش‌های قوی با فاز فعال و داشتن پایداری حرارتی و شیمیایی بالا نسبت به دیگر بسترهای اکسیدی از برتری‌های آن به شمار می‌آید.

بدین ترتیب با توجه به خصوصیات ذکر شده، پیوند لیگاند روی بستر به سادگی انجام شد و سپس با افزودن کمپلکس $\text{MoO}_4(\text{acac})_2$ ، بستر فلز دار گردید و به عنوان کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد. فرآیندهای اپوکسایش تمیز، ایمن و بسیار کارآمد هستند و مطالعات گسترده‌ای را به خود اختصاص داده اند.

۳-۱ تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ

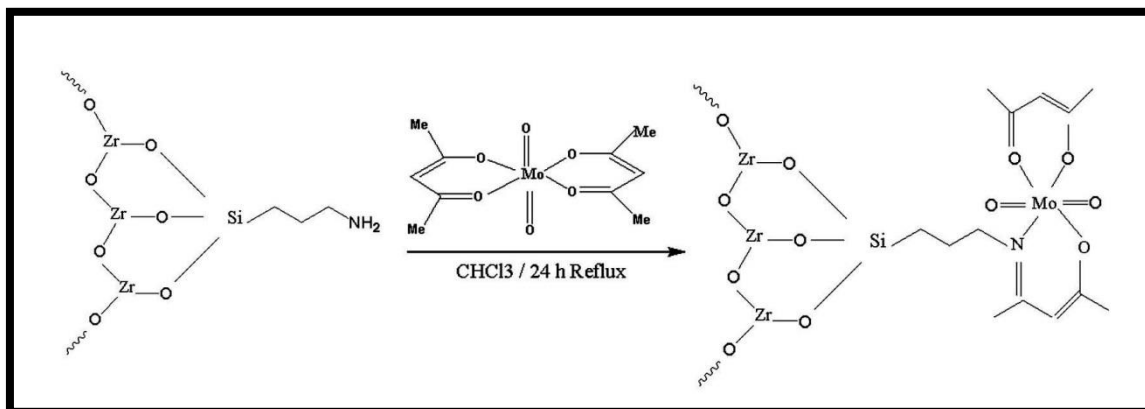
تهیه بستر نانو زیرکونیا، اتصال لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل آمین به آن و سپس پیوند کمپلکس فلز مولیبدن به ترتیب در بخش‌های (۱-۳-۲) و (۲-۳-۲) توضیح داده شده است. شکل‌های (۱-۳) و (۲-۳) مراحل تهیه کاتالیزگر ناهمگن را نشان می‌دهد.

در مرحله نخست، از واکنش لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین با گروه‌های هیدروکسیل سطحی نانو زیرکونیا، با پیوند کووالانس، به بستر متصل شده و نانو زیرکونیای عامل‌دار شده تهیه شد (AFNZ).



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

در مرحله پایانی تهیه کاتالیزگر، نانو زیرکونیای آمین‌دار شده با کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ رفلکس شد. نیتروژن آمین با کربونیل لیگاند (acac) تشکیل پیوند ایمینی می‌دهد که در نهایت این نیتروژن ایمینی به فلز مولیبدن کوئوردینه می‌شود. بدین ترتیب کمپلکس فلزی به بستر پیوند داده شود (Mo-AFNZ).

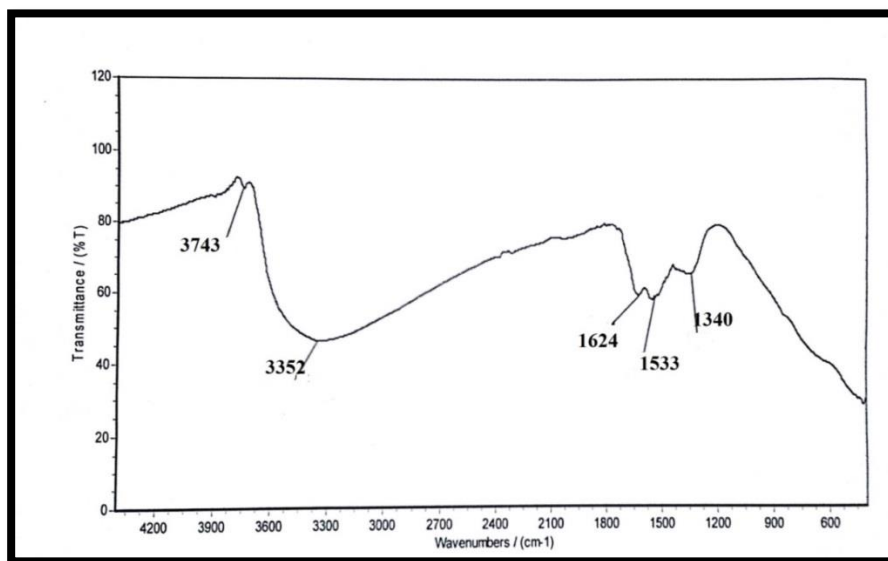


شکل (۳-۲) : تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ.

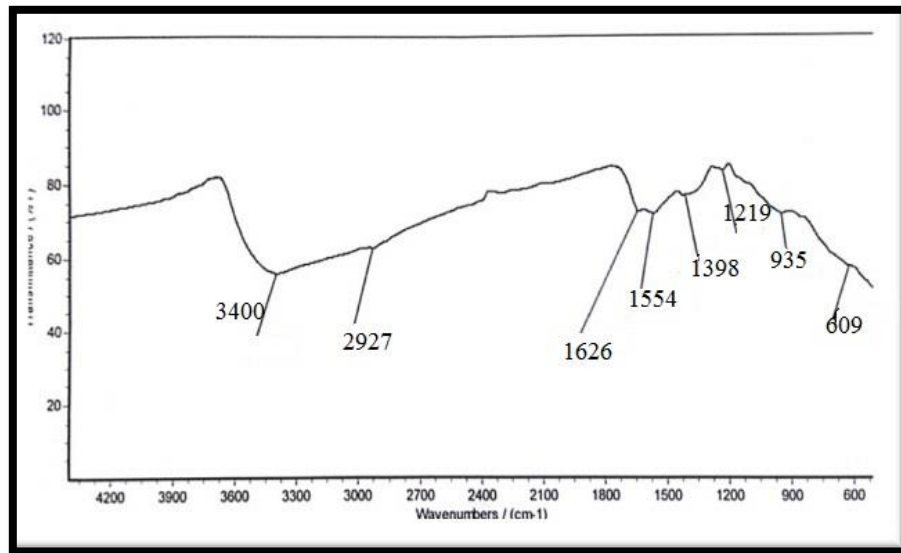
جهت گواهی پیوند ۳- تری متوکسی سیلسل پروپیل آمین و در ادامه پیوند کمپلکس مولیبدن به بستر نانو زیرکونیا از تکنیک‌های طیف بینی فرورسرخ، آنالیز عنصری و ICP استفاده شد. در طیف FT-IR نانو زیرکونیا نوار پهن در 3352 cm^{-1} وجود دارد که به گروه‌های هیدروکسیل سطحی مربوط است (شکل ۳-۳). اما در بررسی طیف FT-IR نانوزیرکونیای آمین‌دار شده (شکل ۳-۴)، نوار جدیدی در ناحیه 2927 cm^{-1} دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی گروه C-H باشد و گواهی آن است که لیگاند ۳- تری متوکسی سیلسل پروپیل آمین به نانو زیرکونیا متصل شده است. نواری که در 935 cm^{-1} مشاهده می‌شود، می‌بایست مربوط به ارتعاش پیوند Si-O باشد. نوار مربوط به ارتعاش گروه C-N می‌بایست در ناحیه $1000-1350\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شود که به احتمال قوی نوار مشاهده شده در ناحیه 1219 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-N می‌باشد.

پس از تایید نشانه شدن لیگاند بر روی بستر، جهت تعیین مقدار آن، تکنیک آنالیز عنصری به کار گرفته شد. بر اساس آنالیز عنصری، درصد نیتروژن برابر 0.61% تعیین شد که معادل قرار گرفتن 0.435 میلی-مول نیتروژن بر روی هر گرم از بستر است.

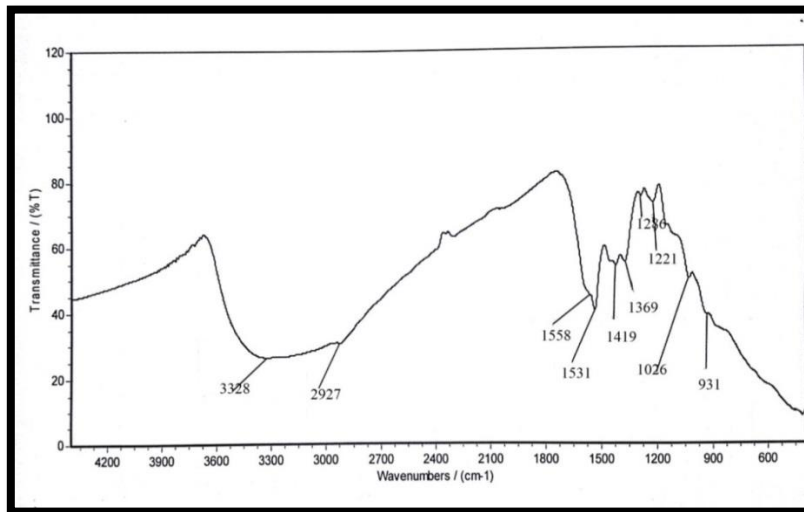
شکل (۳-۵)، طیف FT-IR نانو زیرکونیای عامل دار شده پس از پیوند کمپلکس مولیبدن دی اکسو استیل استونات را نشان می دهد. نوار مربوط به ارتعاش گروه C=N در ناحیه $1690 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می شود که به دلیل هم پوشانی با نوارهای بستر دیده نمی شود. نواری که در ناحیه 931 cm^{-1} دیده می شود مربوط به ارتعاش کششی پیوند Mo=O می باشد.



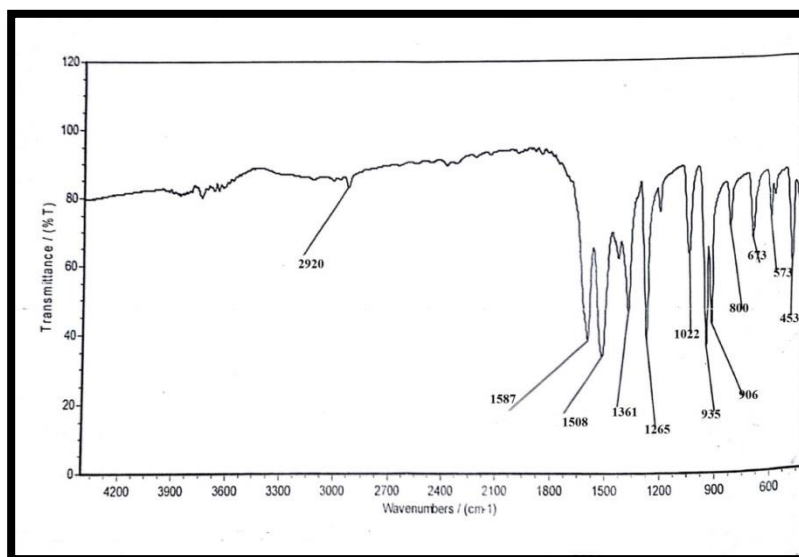
شکل (۳-۳) : طیف FT-IR زیرکونیا.



شکل (۳-۴) : طیف FT-IR زیرکونیای آمین دار شده AFNZ.



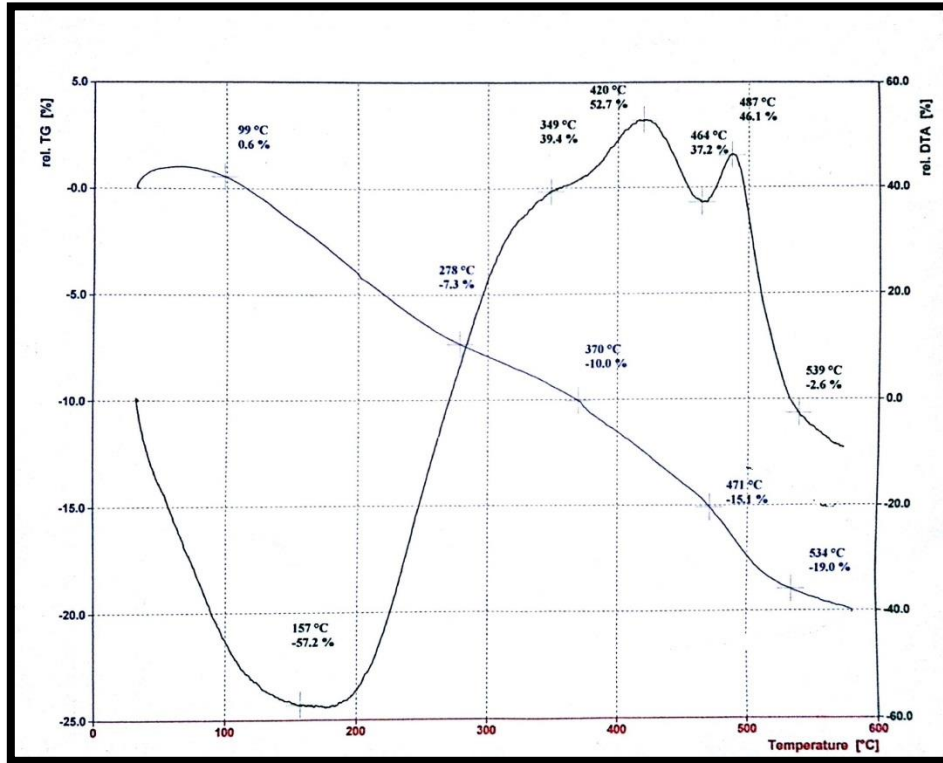
شکل (۳-۵) : طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ.



شکل (۳-۶): طیف FT-IR کمپلکس مولیبدن.

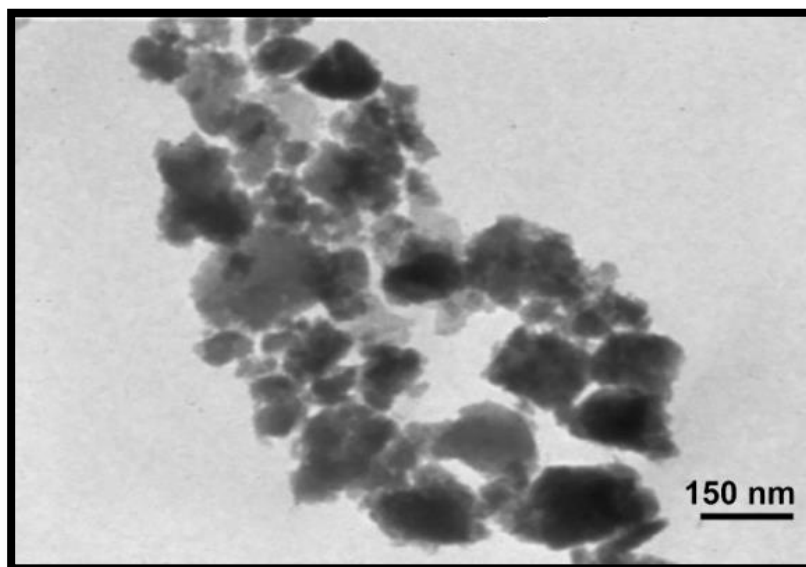
مقدار مولیبدن بر این اساس 0.35 mmol/g گزارش شد که نشان می‌دهد کمپلکس مولیبدن بر روی بستر قرار گرفته است. با توجه به نسبت میلی‌مول‌های نیتروژن نشانده شده بر روی بستر در مقابل میلی-مول‌های فلز می‌توان گفت که 80% اتم‌های نیتروژن لیگاند درگیر پیوند با فلز شده‌اند.

برای بررسی پایداری حرارتی کمپلکس مولیبدن نشانده شده روی بستر نانو زیرکونیا از آنالیز حرارتی (TGA) استفاده شد. در شکل (۳-۷) نمودار آنالیز حرارتی نمونه تا دمای 600°C نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود نواری در دمای 157°C با افت وزنی معادل $6/7\%$ در نمودار TG همراه است که با نوار گرماگیر در نمودار DTA همخوانی دارد. این کاهش وزن مربوط به حذف مولکول‌های آب از طریق کندانس شدن OH های سطحی نانو زیرکونیا می‌باشد [۳۱]. سه نوار گرمازای دیگر در دماهای 349°C ، 420°C و 487°C در نمودار DTA مشاهده می‌شود که به ترتیب با کاهش وزن $2/7\%$ ، $5/1\%$ و $3/9\%$ در نمودار TG همراه است که مربوط به سوختن اجزای آلی نشانده شده روی بستر نانو زیرکونیا می‌باشد.



شکل (۳-۷) : ترموگرام آنالیز حرارتی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ.

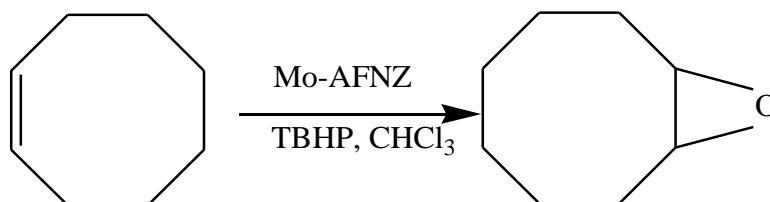
بررسی تصویر TEM کاتالیزگر ناهمگن Mo- AFNZ، شکل (۸-۳) گواه وجود ذراتی با اندازه های متفاوت است که برخی کوچکتر از ۵۰ نانومتر و بعضی دیگر بزرگتر از ۱۵۰ نانومتر می باشند. این پدیده نشان دهنده ی کلوخه ای بودن نمونه است.



شکل (۸-۳) : تصاویر TEM کاتالیزگر ناهمگن Mo- AFNZ .

۲-۳ بررسی کارایی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ

کارایی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در این واکنش‌ها که در شکل (۹-۳) آورده شده، از سیکلو اکتن به عنوان آلکن پایه استفاده شده است. پارامترهای گوناگون از جمله حلال، اکسنده، دما و زمان در این واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر آن‌ها بهینه شد که در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت.



شکل (۹-۳) : واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر Mo-AFNZ.

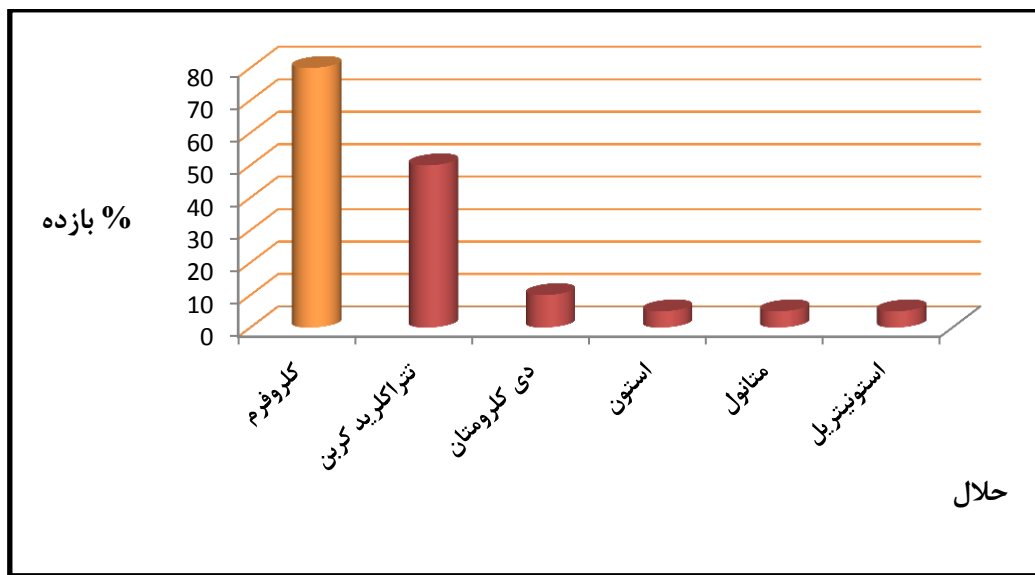
۱-۲-۳ بررسی اثر نوع حلال

جهت بررسی این پارامتر، واکنش سیکلو اکتن در حلال‌های گوناگون بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۲) انجام شد. داده‌های این بررسی در جدول (۱-۳) و شکل (۱۰-۳) آورده شده است. حلال‌های متانول، استونیتریل و استون بازده پایینی دارند در حالی که حلال‌های کلردار مانند کلروفرم، تتراکلریدکربن، و دی کلرومتان بازده بالاتری نشان دادند. اما بیشترین بازده در حلال‌های کلردار غیر قطبی همانند کلروفرم و تتراکلرید کربن بدست آمد. در بیان این پدیده می‌توان گفت حلال‌هایی با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه آب و متانول، به جهت پیوند قوی به فلز مرکزی از پیوند واکنشگرها به فلز

مرکزی و پیشرفت واکنش جلوگیری می کنند. بنابراین مناسبترین حلالها، حلالهایی با قدرت کئوردیناسیون پایین یعنی حلالهای هیدروکربنی کلردار هستند. این رخداد تایید کنندهی مشاهداتی است که در سیستمهای کاتالیزوری مشابه گزارش شده است [۳۲].

جدول (۳-۱) : بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی لیتر سیکلو اکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ به مدت ۲۷۰ دقیقه

حلال	بازده فراوری اپوکسید (درصد)
کلروفرم	۸۰
تتراکلریدکربن	۵۰
دی کلرومتان	۱۵
استون	ناچیز
متانول	ناچیز
استونیتریل	ناچیز



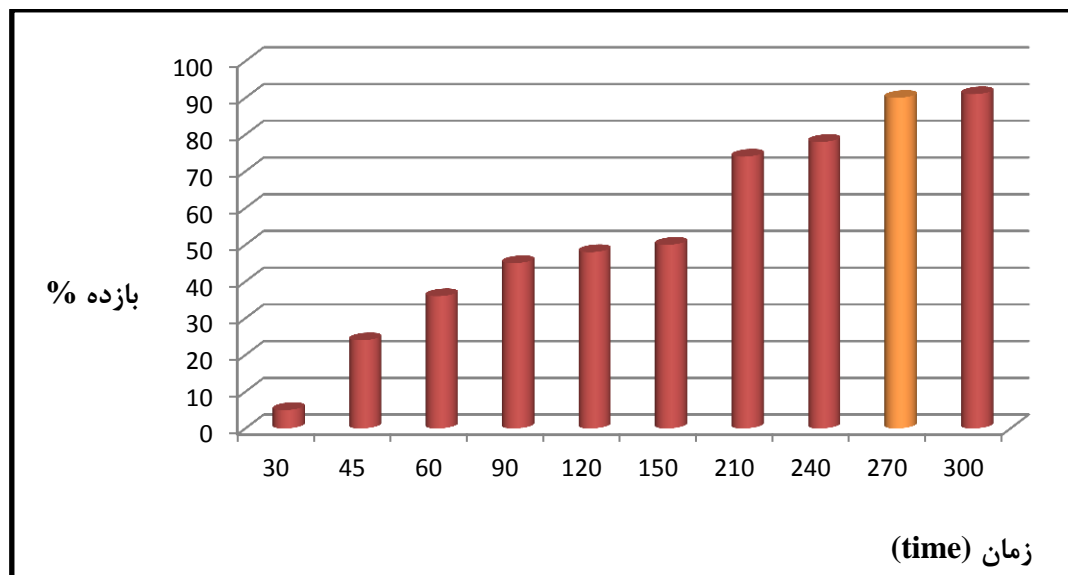
شکل (۳-۱۰): بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ به مدت ۲۷۰ دقیقه.

۳-۲-۲ بررسی اثر زمان

اثر پارامتر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن طبق روش بخش (۲-۴-۲) بررسی شد. داده‌ها در جدول (۳-۲) و شکل (۳-۱۱) آورده شده است. بر اساس این داده‌ها همانطور که انتظار می‌رود با افزایش زمان، بازده بیشتر شده، به طوری که پس از ۲۷۰ دقیقه به بیشترین مقدار رسیده و در آن مقدار ثابت می‌شود. بنابراین زمان ۲۷۰ دقیقه مناسب‌ترین زمان برای انجام واکنش اپوکسایش با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ است.

جدول (۲-۳) بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ

زمان(دقیقه)	بازده فراورده‌ی اپوکسید (درصد)
۳۰	۵
۴۵	۲۴
۶۰	۳۶
۹۰	۴۵
۱۲۰	۴۸
۱۵۰	۵۰
۲۱۰	۷۴
۲۴۰	۷۸
۲۷۰	۹۰
۳۰۰	۹۱



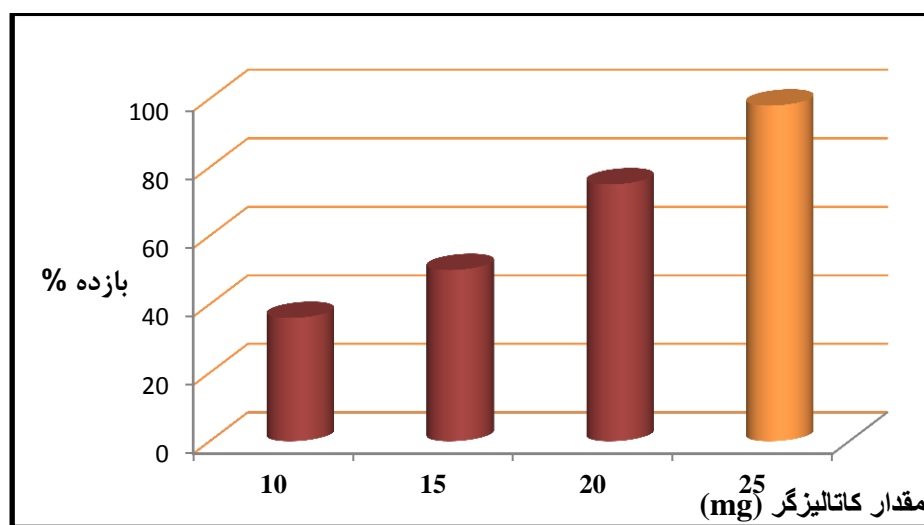
شکل (۳-۱۱): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۴ میلی مول TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ.

۳-۲-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

جهت بررسی پارامتر مقدار کاتالیزگر، واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در حلال کلروفرم و مقدارهای گوناگون از کاتالیزگر و بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۳) انجام شد. داده‌های جدول (۳-۳) و شکل (۳-۱۲) نشان می‌دهد با افزایش مقدار کاتالیزگر، کارایی کاتالیزوری در اپوکسایش سیکلو اکتن افزایش می‌یابد. افزون بر آن، این واکنش با بستر زیرکونیا و زیرکونیای آمین دار نیز مورد بررسی قرار گرفت و هیچ گونه فعالیت کاتالیزوری مشاهده نشد. با توجه به داده‌های بدست آمده مقدار ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. اکسنده به قدر کافی الکتروفیل نیست که بتواند به پیوند اولفینی آلکن حمله کند، از این رو کاتالیزگر به کار گرفته می‌شود تا ترشيو بوتیل هیدرو پراکسید با پیوند به یون فلزی جهت انتقال اکسیژن به آلکن فعال شود. این در حالیست که واکنش بدون یون فلزی رخ نمی‌دهد.

جدول (۳-۳) بررسی مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی-لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده فرآورده اپوکسید (%)
۰	۰
۱۰	۳۶
۱۵	۵۰
۲۰	۷۵
۲۵	۹۰
۳۰	۹۰



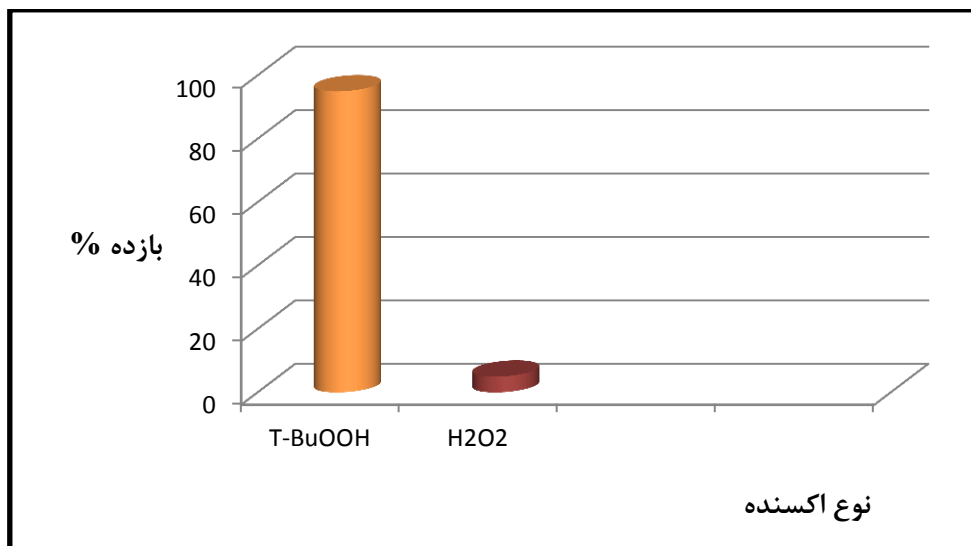
شکل (۳-۱۲): بررسی مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ

۳-۲-۴ بررسی اثر نوع اکسنده

جهت بررسی این پارامتر، بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۴) واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با کسنده‌های گوناگون انجام شد. داده‌های جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۳) نشان می‌دهد که با اکسنده‌ی آب اکسیژنه بازده پایین است. این در حالی است که اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید بازده بسیار بالایی نشان می‌دهد. بنابراین، این اکسنده به عنوان اکسنده برتر در واکنش انتخاب شد.

جدول (۳-۴) بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ.

اکسنده	حلال	بازده فرآورده اپوکسید (درصد)
T-BuOOH	کلروفرم	۹۰
	استونیتریل	۵
H ₂ O ₂	کلروفرم	۵
	استونیتریل	۵
H ₂ O ₂ -Urea	کلروفرم	ناچیز
	استونیتریل	ناچیز
NaIO ₄	کلروفرم	ناچیز
	استونیتریل	ناچیز



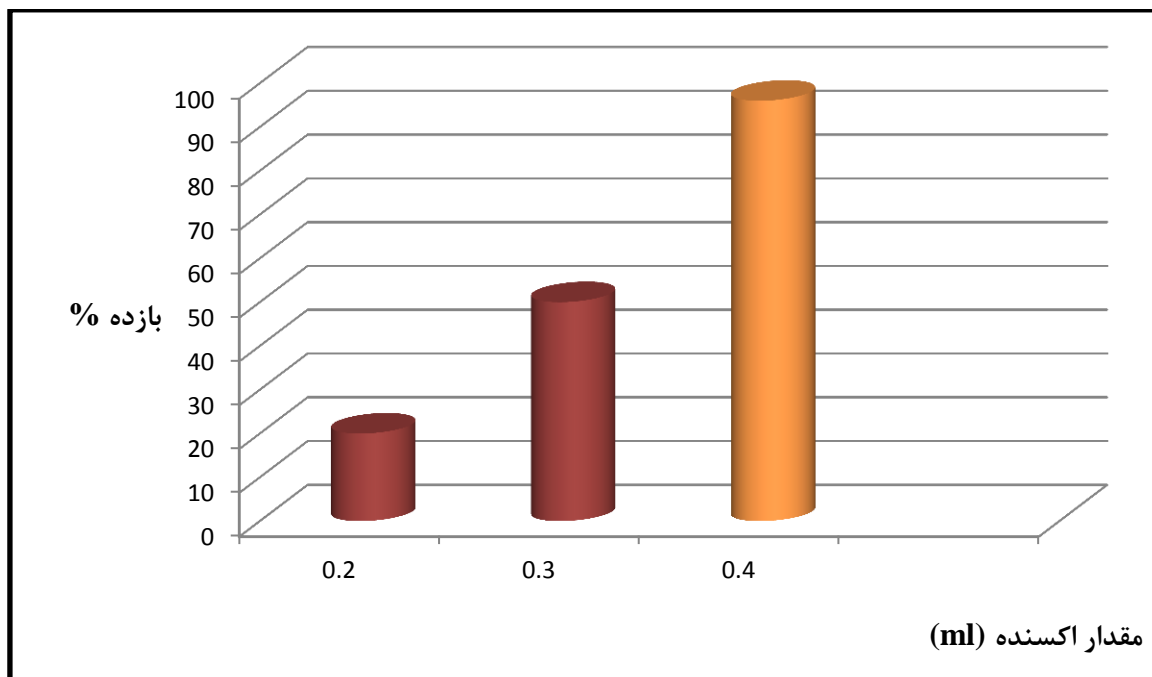
شکل (۳-۱۳) بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ.

۳-۲-۵ بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی پارامتر مقدار اکسنده، واکنش‌هایی بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۵) انجام شد و داده‌های آن در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۴) آورده شده است. بررسی‌ها نشان داد با افزایش مقدار اکسنده، بازده واکنش افزایش یافته و بیش‌ترین بازده در مقدار ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدرو پراکسید مشاهده می‌شود. بنابراین مقدار ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان مقدار بهینه برای ادامه کار انتخاب شد. بدین ترتیب نسبت مولی بهینه‌ی TBHP به سیکلو اکتن ۲:۱ می‌باشد که نسبت به مقدار ۳:۱ گزارش شده در برخی گزارش‌ها کمتر است [۳۳].

جدول (۳-۵) بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ.

مقدار اکسنده		بازده فرآورده اپوکسید (%)
mmol	ml	
۰/۵۶	۰/۲	۲۰
۰/۸۴	۰/۳	۵۰
۱/۱۲	۰/۴	۹۰
۱/۴	۰/۵	۹۲



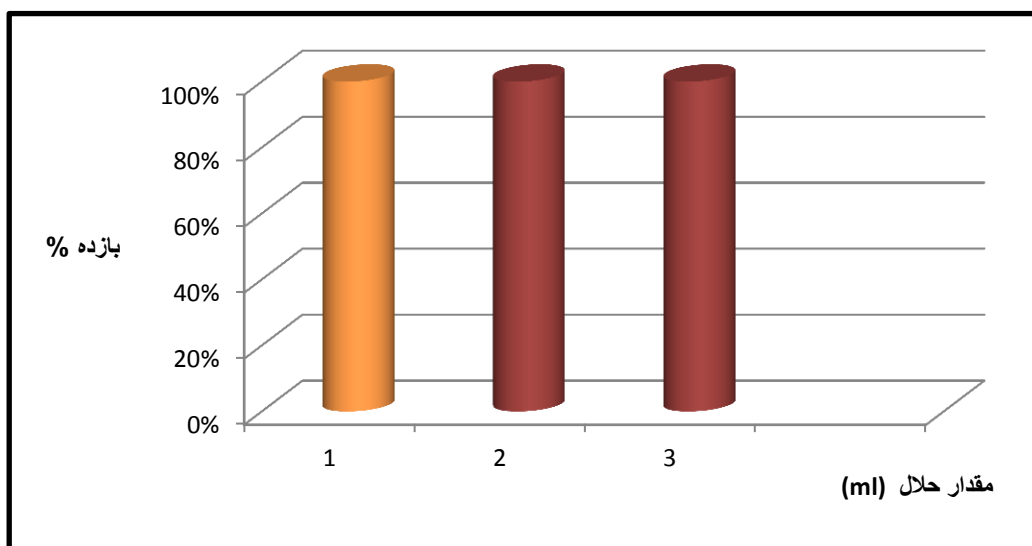
شکل (۳-۱۴): بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ.

۳-۲-۶ بررسی اثر مقدار حلال

در بررسی پارامتر مقدار حلال، واکنش اپوکسایش با مقادیرهای گوناگونی از حلال کلروفرم، بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۶) انجام شد. داده‌های شکل (۳-۱۵) و جدول (۳-۶) نشانگر آن است که هرچه حجم حلال کمتر باشد، پیشرفت واکنش بیشتر بوده است. زیرا تعداد برخوردهای موثر افزایش یافته و بازده واکنش نیز بالا می‌رود. بر اساس این داده‌ها مقدار ۱ میلی لیتر حلال، به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۶) : بررسی اثر مقدار حلال کلروفرم در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ به مدت ۲۷۰ دقیقه

مقدار حلال (mg)	بازده (%)
۱	۹۰
۲	۹۰
۳	۸۲



شکل (۳-۱۵) : بررسی اثر مقدار حلال کلروفرم در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ به مدت ۲۷۰ دقیقه

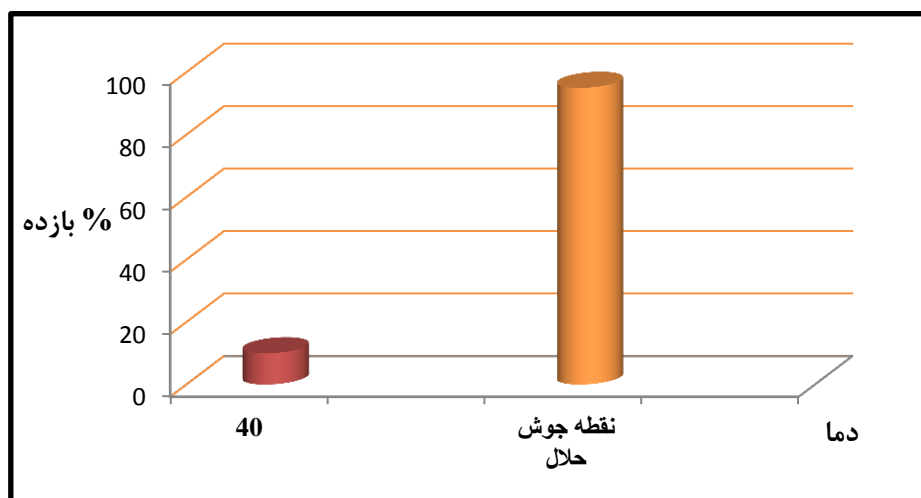
۷-۲-۳ بررسی اثر دما

همانطور که در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۶) دیده می شود. واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در دمای ۴۰، و نقطه جوش حلال بررسی شد. بر این اساس داده های بدست آمده نشان می دهد که هرچه دما بالاتر باشد،

پیشرفت واکنش بیشتر بوده و بازده فرآورده‌ها بالاتر است. از این جهت در این مرحله نقطه جوش حلال به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۷) : بررسی اثر اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی‌لیتر TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم و ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ در مدت ۲۷۰ دقیقه

بازده (درصد)	دما (درجه سانتی‌گراد)
۱۰	۴۰
۹۰	نقطه جوش حلال



شکل (۳-۱۶): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی‌لیتر TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم و ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ در مدت ۲۷۰ دقیقه .

۸-۲-۳ بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ

در این فرایند از آلکن‌های مختلف برای واکنش اپوکسایش، بر پایه‌ی روش گفته‌شده در بخش (۸-۴-۲)

به کار گرفته شد. داده‌های آن در جدول (۸-۳) آمده است. همه‌ی واکنش‌ها با ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۲۵

میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید و ۲ میلی‌لیتر حلال

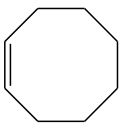
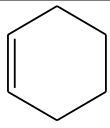
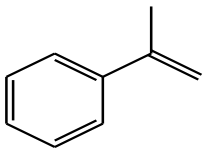
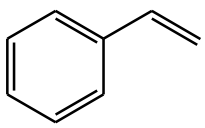


کلروفرم انجام شد. آلکن‌های انتهایی در مدت زمان طولانی‌تری واکنش اپوکسایش را انجام می‌دهند. این

افزایش زمان را می‌توان به ویژگی الکترون‌دوستی آلکن نسبت داد. هر چه آلکن الکترون‌دهنده‌تر باشد در

واکنش اپوکسایش راحت‌تر شرکت می‌کند. از آن جایی که آلکن‌های انتهایی ویژگی الکترون‌دهندگی

کمتری دارند از این رو، واکنش‌های اپوکسایش را در مدت زمان طولانی‌تری انجام می‌دهند.

جدول (۳-۸) : داده‌های حاصل از اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ، ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم در زمان‌های مختلف و در دمای جوش حلال.

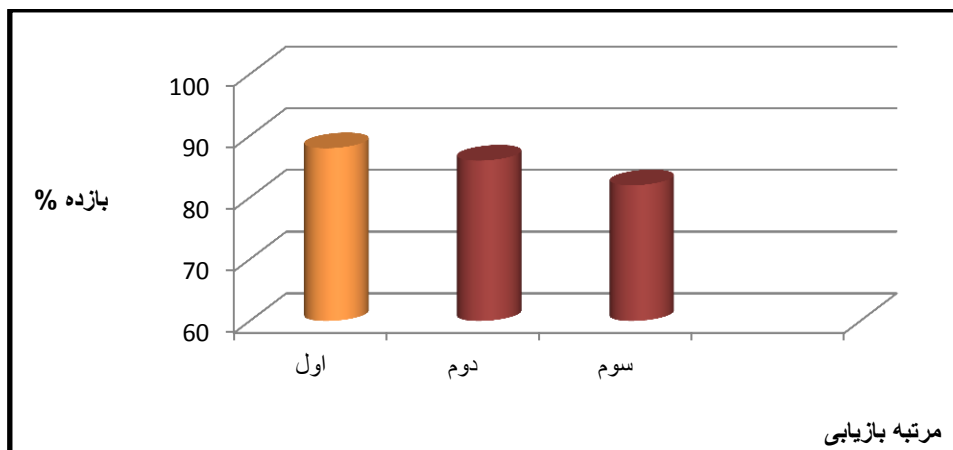
آلکن	ساختار	زمان (ساعت)	بازده %
سیکلو اکتن		۴/۵	۹۰
سیکلو هگزن		۴/۵	۸۸
α -متیل استایرن		۵	۸۵
استایرن		۷	۷۹
۱- هگزن		۷	۴۲
۱- اکتن		۷	۶۴

۹-۲-۳ بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo – AFNZ در اپوکسایش سیکلو اکتن

واکنش‌های انجام شده برای بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo- AFNZ در بخش (۲-۴-۹) گفته شده و داده‌ها در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۷) آورده شده است. با بررسی این داده‌ها، مشخص شد که این کاتالیزگر حتی پس از ۳ بار به کارگیری پی در پی همچنان کارایی کاتالیزوری خود را مانند شکل اولیه خود حفظ کرده است و این پایداری بالای این کاتالیزگر را نشان می‌دهد.

جدول (۳-۹) بررسی بازیابی کاتالیزگر Mo – AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر به مدت ۲۷۰ دقیقه.

مرتبه بازیابی	بازده فرآوردهی اپوکسید (درصد)
اول	۸۸
دوم	۸۶
سوم	۸۲



شکل (۳-۱۷) : بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo – AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی - مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۲۷۰ دقیقه.

۳-۲-۱۰ جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری Mo – AFNZ

همانطور که در جدول (۳-۱۰) دیده می شود، در شرایط بهینه، برای اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن نیاز به ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo- AFNZ، ۲ میلی لیتر حلال کلروفرم و ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروپراکسید به عنوان اکسنده در مدت ۲۷۰ دقیقه بوده است.

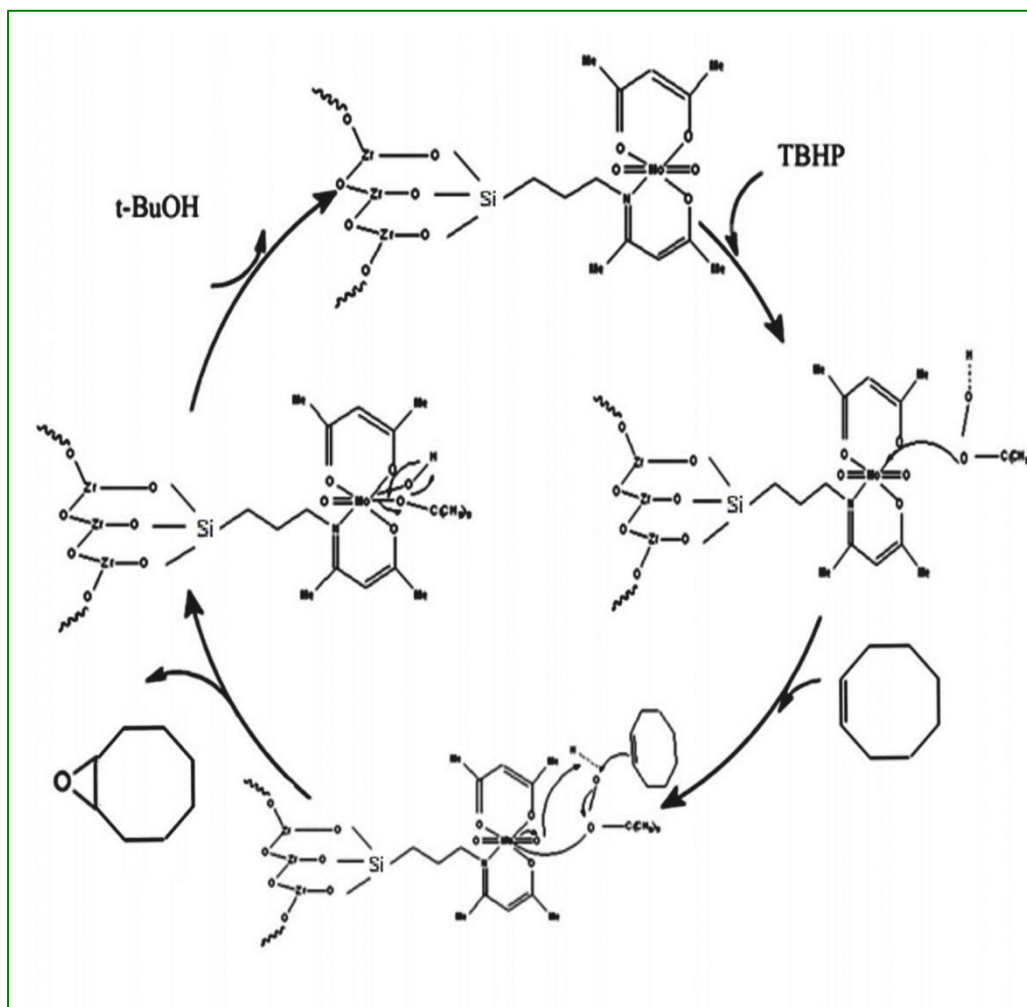
جدول (۳- ۱۰) شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن

حلال	کلروفرم
اکسنده	t-BuOOH
مقدار کاتالیزگر	۲۵ میلی گرم
مقدار اکسنده	۱/۱۲ میلی مول
زمان	۲۷۰ دقیقه

۳-۲-۱۱ مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری دارای مولیبدن (VI)

مطالعه مکانیسم انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری نیاز به بررسی‌های زیادی دارد که در بیشتر موارد شرایط لازم فراهم نیست. بنابراین، برای این سیستم مکانیسم واکنش مطالعه نشده است. فراهانی سیستم کاتالیزوری مشابهی را به صورت ناهمگن مطالعه کرده است [۲۹]. در مکانیسم انتقال اکسیژن پیشنهاد شده در این گزارش (شکل ۳-۱۹)، اکسنده t-BuOOH به فلز کوردینه شده و تولید حدواسط آلکیل پراکسو مولیبدن می‌کند. اکسیژن پراکسیدی خصلت الکتروفیلی دارد، این اتم اکسیژن مستقیماً به اولفین منتقل می‌شود. مطالعات نشان داده است کمپلکس آلکیل هیدروپراکسید یک حدواسط کارآمد

پذیرفته شده برای مکانیسم انتقال اکسیژن به اولفین با TBHP و کاتالیست کمپلکس مولیبدن می باشد. اپوکسید محصول اصلی آن محسوب می شود.



شکل (۳-۱۸) : مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس مولیبدن.

۳-۳ نتیجه گیری

مقایسه کارایی کاتالیزگر ناهمگن سنتز شده در این پژوهش با کاتالیزگرهای مشابه در فرآیند اپوکسایش آلکن‌ها در جدول (۳-۱۱) آورده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود، کاتالیزگر $\text{MoO}_2\text{gly}(\text{acac})@\text{AmpMCM}-41$ واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن را با نسبت ۲:۱ اکسنده به واکنشگر، با درصد تبدیل ۵۴ و $\text{TOF}=146 \text{ h}^{-1}$ به انجام رسانده است [۲۵]. در مقایسه با آن، کاتالیزگر $\text{MCM}-41\text{-SB}-\text{MoO}_2(\text{acac})$ ، واکنش اپوکسایش را با نسبت ۲:۱ اکسنده به واکنشگر، با درصد تبدیل ۹۴ و $\text{TOF}=147 \text{ h}^{-1}$ انجام داد [۲۶]. کاتالیزگر $\text{MoO}_2\text{dpp}@\text{AmpMCM}-41$ واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن را با درصد تبدیل برابر ۹۲٪ و TOF برابر 408 h^{-1} انجام داده است [۲۷]. در حالیکه این پژوهش بر روی بستر معدنی نانو زیرکونیا انجام گرفت و نشان داد این کاتالیزگر واکنش اپوکسایش را با نسبت ۲:۱ اکسنده به واکنشگر مشابه سیستم‌های کاتالیزوری بالا، اما با درصد تبدیل ۹۰ و بالاترین مقدار $\text{TOF} = 1143 \text{ h}^{-1}$ به انجام رسانده است. این نتایج نشان دهنده آن است که کاتالیزگر این پژوهش فعالیت کاتالیزوری را با بالاترین بازده نسبت به سایر کاتالیزگرها انجام داده است.

جدول (۳-۱۱) : مقایسه سیستم کاتالیزوری Mo-AFNZ با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه.

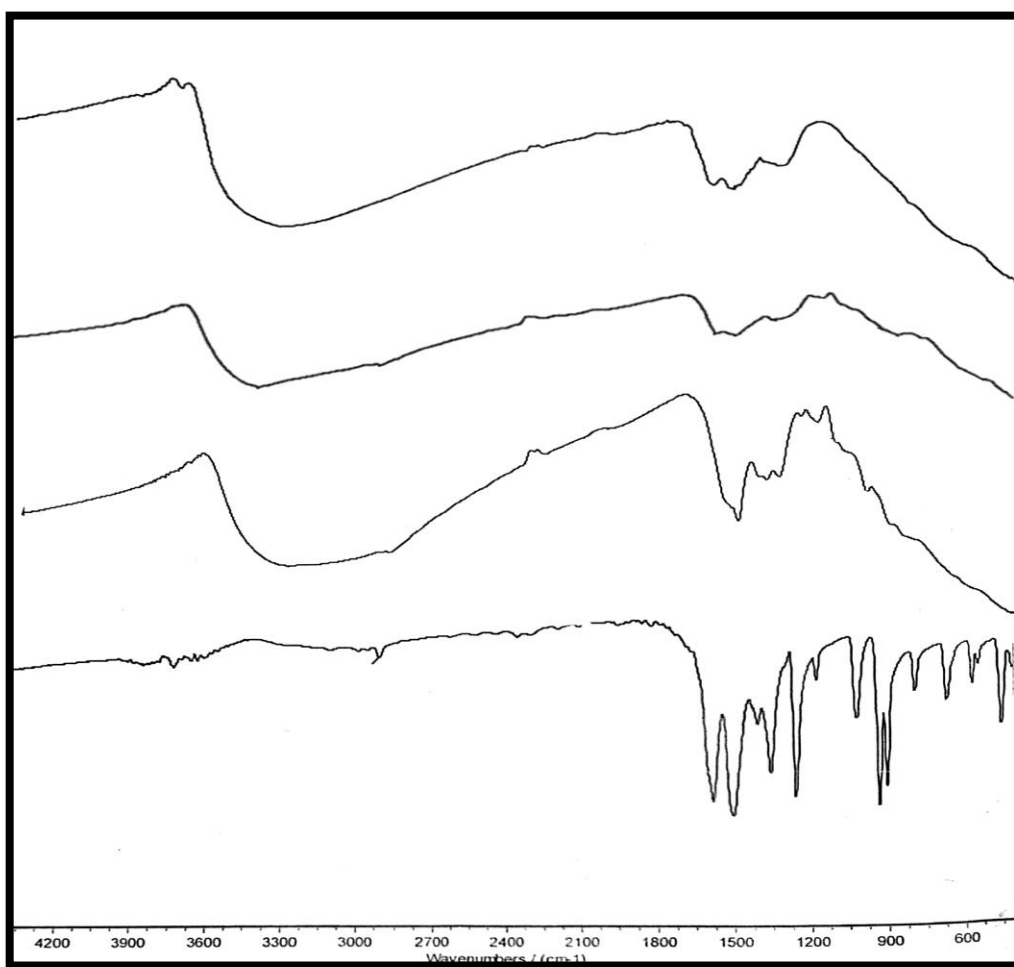
Ref	TOF(h^{-1})	درصد تبدیل	مقدار کاتالیزگر (mmol/g)	نسبت اکسنده به واکنشگر	زمان min	اولفین mmol	اکسنده mmol (ml)	بستر
[۲۵]	۱۴۶	۵۴	۰/۰۰۷۴	۲:۱	۱۲۰	۸	۱۴/۴ (-)	MoO _۳ glyacac @ AmpMCM-۴۱
[۲۶]	۱۴/۷	۹۴	۱/۶	۲:۱	۱۲۰	۰/۵	۱ (-)	MCM-۴۱-SB-MoO _۳ (acac)
[۲۷]	۴۰۸	۹۲	۰/۱۵	—	۵۴۰	۶	- (۱/۵)	MoO _۳ dpp@ AmpMCM-۴۱
-	۱۱۴۳	۹۰	۰/۰۰۸۷	۲:۱	۲۷۰	۰/۵	۱/۱۲ (-)	MoO _۳ (acac)@ AFNZ

۳-۴ آینده نگری

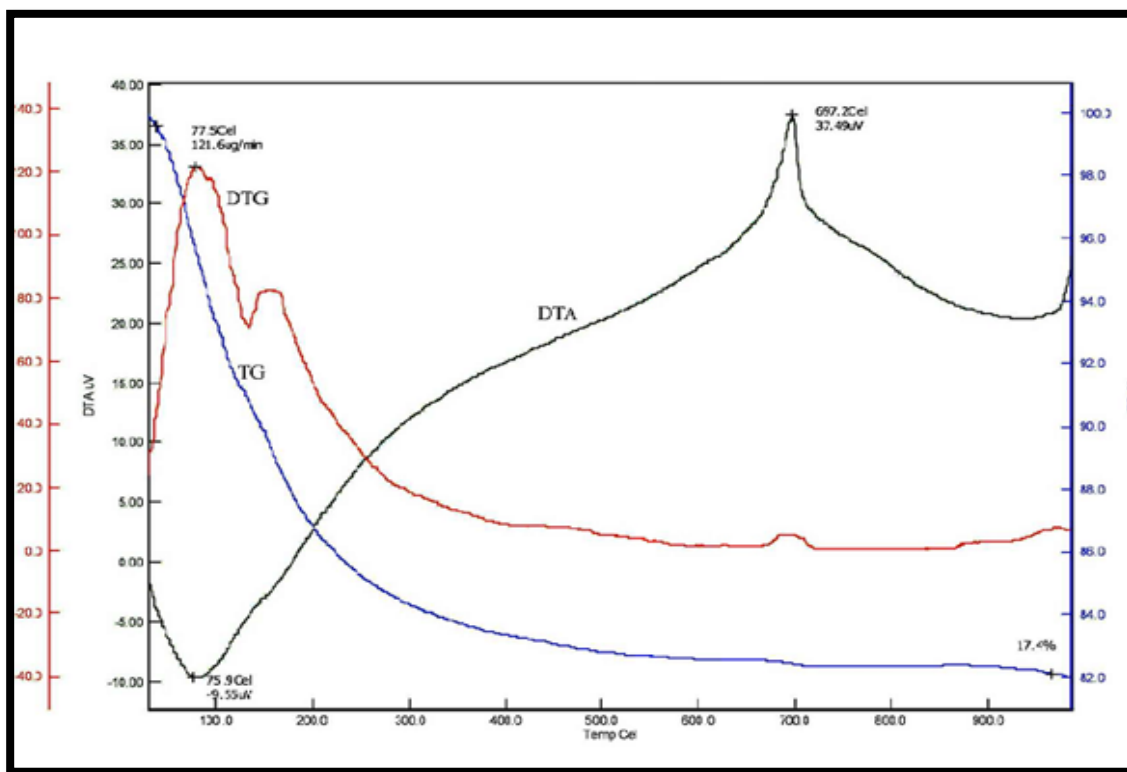
اپوکسایش اولفین‌ها نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون و سنتز بسیاری از حدواسط‌ها، مواد شیمیایی و دارویی دارد. از این رو، می‌توان تهیه سایر اپوکسیدها را با این کاتالیزورها مورد بررسی قرار داد. همچنین تغییر فلز با استفاده از کمپلکس‌های دیگری همچون Mo(CO)_6 ، $\text{VO(SO}_4)_2$ و $\text{WO}_2(\text{acac})_2$ و تغییر لیگاند، روش‌های پیشنهادی برای تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن دیگری با این بستر می‌باشد. بدین ترتیب امکان بررسی توانایی فلزات دیگر در این سیستم کاتالیزوری فراهم می‌شود.



پیوست



شکل ۱: طیف FT-IR (a) بستر نانو زیرکونیا (b) نانو زیرکونیای آمین دار شده (c) AFNZ کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ



شکل ۲: ترمو گرام آنالیز حرارتی بستر نانو زیر کونیا

- [۱] W. Stichert & F. Schuth, *Chem. Mater.* (۱۹۹۸), ۱۰, ۲۰۲۰-۲۰۲۶.
- [۲] A. Behbahani, S. Rowshanzamir, A. Esmailifar, *Procedia Eng.* (۲۰۱۲), ۴۲, ۹۰۸-۹۱۷.
- [۳] K. Sato, H. Abe, S. Ohara, *J. Am. Chem. Soc.* (۲۰۱۰), ۱۳۲, ۲۵۳۸-۲۵۳۹.
- [۴] B. Tyagi, K. Sidhpuria, B. Shaik and R.V. Jasra, *Ind. Eng. Chem. Res.* ۲۰۰۶, ۴۵, ۸۶۴۳-۸۶۵۰.
- [۵] X. M. Liu, G. Q. Lu, Z. F. Yan, *J. Phys. Chem. B.* (۲۰۰۴), ۱۰۸, ۱۵۵۲۳-۱۵۵۲۸.
- [۶] M. Bhagwat, V. Ramaswamy. *Materials Research Bulletin.* ۲۰۰۴, ۳۹, ۱۶۲۷-۱۶۴۰.
- [۷] N. Zhao, D. Pan, W. Nie, X. Ji, *J. Am. Chem. Soc.* (۲۰۰۶), ۱۲۸, ۱۰۱۱۸-۱۰۱۲۴.
- [۸] Sh. Xie, E. Iglesia, A.T. Bell, *Chem. Mater.* (۲۰۰۰), ۱۲, ۲۴۴۲-۲۴۴۷.
- [۹] B. Tyagi, K. Sidhpuria, B. Shaik, R. Vir jasra, *Ind. Eng. Chem. Res.* (۲۰۰۶), ۴۵, ۸۶۴۳-۸۶۵۰.
- [۱۰] پایان نامه کارشناسی ارشد غزالی اصفهانی، سعیده (۱۳۸۶) به راهنمایی دکتر باقرزاده. دانشگاه صنعتی شریف.
- [۱۱] پایان نامه کارشناسی ارشد شمشاد، ندا (۱۳۸۷) به راهنمایی دکتر باقرزاده. دانشگاه صنعتی شریف.
- [۱۲] R. K. Sharma, A. Pandey, Sh. Gulati, *Polyhedron.* (۲۰۱۲), ۴۵, ۸۶-۹۳.
- [۱۳] J. A. Brito, H. Teruel, G. Muller, S. Massou, M. Gomez, *Inorg. Chim. Acta.* (۲۰۰۸), ۲۷۴۰-۲۷۴۶.
- [۱۴] A. A. Osowole, *E-J. Chem.* (۲۰۰۸), ۵, ۱۳۰-۱۳۵.

[۱۵] M. R. Maurya, A. Kumar, *Coord. Chem. Rev.* (۲۰۱۱), ۲۵۵, ۲۳۱۵-۲۳۴۴.

[۱۶] R. Ando, S. Mori, M. Hayashi, *Inorg. Chim. Acta.* (۲۰۰۴), ۳۵۷, ۸۱۷-۸۲۳.

[۱۷] V. Conte, A. Coletti, b. floris, *Coord. Chem. Rev.* (۲۰۱۱), ۲۵۵, ۲۱۶۵-۲۱۷۷.

[۱۸] M. Salavati-Niasari, A. Badiei, K. Saberyan, *J. Chem. Eng.* (۲۰۱۱), ۱۷۳, ۶۵۱-۶۵۸.

[۱۹] پایان نامه کارشناسی ارشد گل محمد پور، آزاده (۱۳۹۰) به راهنمایی دکتر بهرامیان. دانشگاه شاهرود.

[۲۰] T. A. Fernandes, C.D. Nunes, P. D. Vaz, M. J. Calhorda, P. Brandao, J. Rocha, I.S. Goncalves, A.A. Valente, L.P. Ferreira, M. Godinho, P. Ferreira, *Microporous Mesoporous Mater.* (۲۰۰۸), ۱۱۲, ۱۴.

[۲۱] M. Moghadam, Sh. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I.M. Baltork, A.Mirjafari, N.

Mirbagheri, *J. Mol Catal A: Chem.* ۳۲۹ (۲۰۱۰) ۴۴-۴۹.

[۲۲] پایان نامه کارشناسی ارشد میر ابراهیمی، ماریه (۱۳۹۱) به راهنمایی دکتر میرزایی و دکتر بهرامیان. دانشگاه شاهرود.

[۲۳] M. M. Farahani, F. Farzaneh, M. Ghandi, *J. Mol Catal A: Chem.* (۲۰۰۶), ۲۴۸, ۶۰.

[۲۴] K.C. Gupta, C.C. Lin, *Coord. Chem. Rev.* (۲۰۰۹), ۲۵۳, ۱۹۲۶.

[۲۵] T. Luts, R. Frank, W. Suprun, S. Fritsch, E.H Hawkins, H. Papp, *J. Mol. Catal A: Chem.* (۲۰۰۷), ۲۷۳, ۲۵۰-۲۵۸.

[۲۶] H. Arzoumanian, *Coord. Chem. Rev.* (۱۹۹۸), ۱۷۸-۱۸۰, ۱۹۱-۲۰۲.

[۲۷] M. M. Farahani, *JNS* ۲(۲۰۱۲) ۴۳-۵۰.

[۲۸] Sh. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani I. M. Baltork, K. Ghani, *Catal. Commun.* (۲۰۰۹), ۱۰, ۸۵۳-۸۵۸.

[۲۹] M. M. Farahani, M. Sadeghi, Y. Abdollahi, M. M. Kashani Motlagh, F. Salimi, *JNS* (۲۰۱۲), ۲, ۱۱۱-۱۱۸.

[۳۰] H. Vrabel, K. J. Ciuffi, F. S. Nunes, Sh. Nakagaki, *Appl. Catal. A.* (۲۰۰۹), ۳۶۸, ۱۳۹-۱۴۵.

[۳۱] M. M. Farahani, *J. Mol. Catal. A. Chem.* (۲۰۱۰), ۳۱۶, ۴۵-۵۱.

[۳۲] پایان نامه کارشناسی ارشد خسروی، مریم (۱۳۹۰) به راهنمایی دکتر میرزایی. دانشگاه شاهرود.

[۳۳] M. Bagherzadeh & S. Ghazali Esfahani, *Transactions C: Chemistry and Chemical Engineering.* (۲۰۱۰), ۱۷, ۱۳۱-۱۳۸.

Abstract

Use of zirconia as a catalyst and a catalyst support has increased manifold over the past decade. Zirconia powder has been exploited as a catalyst in a variety of reactions like alkylation, amination, condensation, isomerization, cracking, hydration and oxidation. Partial oxidation of alkenes to epoxides and reaction products based on epoxides are both of academic and industrial interest. Various epoxides are among the most widely used intermediates in organic synthesis, pharmaceuticals as well as polymer production. In order to make the epoxidation process cleaner, safer and more efficient, the use of catalysts is mandatory. In this work we have been used sol-gel derived nano-zirconia as catalytic bed. Then, this inorganic bed was covalently functionalized by refluxing nano-zirconia with γ -(trimethoxysilyl)propyl amine in toluene (AFNZ). Functionalized zirconia, then was refluxed in a solution of $\text{MoO}_3(\text{acac})_3$ in CHCl_3 and metalated catalyst, Mo-AFNZ, was prepared. CHN and ICP analysis showed that the amount of nitrogen and Mo loading on Mo-AFNZ are 0.632 and 0.303 mmol/g respectively. Mo-AFNZ also was characterized by FT-IR, TG-DTA and TEM technique. Then Mo-AFNZ was used as catalyst for the epoxidation of cis-cyclooctene and yields of products were investigated by GC. The catalytic procedure for this reaction were optimized for different parameters such as amount of catalyst, type and amount of solvent, type and amount of oxidant and time. It was found that the optimized conditions with this heterogeneous nano-catalyst were 20 mg Mo-AFNZ, 2 ml chloroform as solvent, and 1.12 mmol tert-butyl hydrogen peroxide as oxidant.

Keywords: *Nano-Zirconia; Epoxidation; Sol-gel; γ -trimethoxy silyl propyl amine; Acetyl acetonato-dioxoMolybdenum (VI).*



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

**Preparation and Characterization of Metal Complexes Supported On
Zirconia and Investigation of Its Catalytic Application**

M. Shahraki

Supervisors:

Dr.M. Mirzaee

Dr.B.Bahramian

February ۲۰۱۴