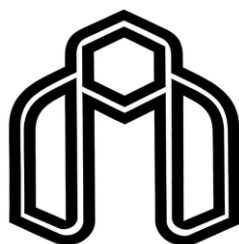


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه و شناسایی کمپلکس‌های وانادیوم نشانده شده بر بستر نانوبوهمیت عامل‌دار شده با تری

متوکسی سایلیل پروپیل کلرید و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آن

دانشجو:

جعفر قلیزاده

اساتید راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

دکتر بهرام بهرامیان

آذر ۹۲

ما حصل آموخته هایم را تقدیم می‌کنم به:

پدر و مادرم

آنان که مهر آسمانیشان آرام بخش آلام زمینیم است. که هر چه آموخته‌ام در مکتب عشق آنان بوده و هر چه بکوشم قطره‌ای از دریای بیکران مهربانیشان را سپاس نتوانم گفت.

خواهر و برادرانم

همراهان همیشگی و پشتوانه‌های زندگیم بودند.

و دوستانی که

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

تشکر و قدردانی

شکرو سپاس خدای را که با الطاف ربانی‌اش توفیق داد تا این پایان‌نامه را به پایان رسانده و از خداوند منان توفیق و سعادت همه پویندگان و رهروان علم و دانش را خواهانم.

اینک که حاصل همه تلاش‌ها به ثمر رسید بر خود واجب می‌دانم تا در کمال ادب و احترام مراتب سپاس و قدرانی خالصانه و صمیمانه را از همه کسانی که من را در این پایان‌نامه یاری نموده‌اند ابراز داشته به ویژه از اساتید بزرگوارم جناب آقایان دکتر بهرام بهرامیان، دکتر مهدی میرزایی که از مشاوره و راهنمایی‌های بی‌شائبه ایشان بهره بردم.

تعهد نامه

اینجانب جعفر قلیزاده دانشجوی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس های وانادیوم نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت عامل دار شده با تری متوکسی سایلبل پروپیل کلرید و بررسی خواص کاتالیزوری آن تحت راهنمایی آقای دکتر بهرام بهرامیان و دکتر مهدی میرزایی متعهد می شوم.

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

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

مقالات برگرفته از پایان نامه

Mehdi Mirzaee, Bahram Bahramian, Abdollah Feizi, Jafar Gholizadeh., (2013) “Vanadium and Molybdenum Acetylacetonate Supported on Silyl Chloride Functionalized Nano-Boehmite for Epoxidation of Alkyls”, **Advanced Materials World Congress, Izmir, Turkey.**

فهرست مطالب

صفحه

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- وانادیوم و نقش کاتالیزوری آن..... ۲
- ۲-۱- تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن..... ۴
- ۳-۱- تثبیت کمپلکسهای وانادیوم..... ۵
- ۱-۳-۱- نشانیدن بر سطح بسترهای پلیمری آلی..... ۵
- ۲-۳-۱- نشانیدن بر سطح نانو تیوبهای کربنی..... ۶
- ۳-۳-۱- کپسول کردن درون زئولیتها..... ۷
- ۴-۳-۱- نشانیدن بر روی اکسیدهای معدنی..... ۸
- ۴-۱- نانو کاتالیزگرها..... ۱۱
- ۱-۴-۱- نانو بوهمیت..... ۱۱
- ۵-۱- روش سل-ژل..... ۱۲
- ۶-۱- روش هیدروترمال..... ۱۳
- ۷-۱- اپوکسایش اولفینها..... ۱۴
- ۱-۷-۱- مکانیسم واکنشهای اپوکسایش اولفینها با کمپلکسهای وانادیوم..... ۱۵
- ۲-۷-۱- مروری بر پژوهشهای گزارش شده در اپوکسایش آلکنها با کاتالیزگرهای دارای کمپلکسهای وانادیوم..... ۱۶
- ۸-۱- هدف..... ۲۰

فصل دوم: تجربی

- تجربی ۲۲
- ۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله سیستم کاتالیزوری کمپلکس وانادیوم تثبیت شده بر روی نانو بوهمیت ۲۳
- ۲-۱- مواد به کار گرفته شده ۲۳
- ۲-۲- دستگاه‌های به کار گرفته شده ۲۳
- ۲-۲-۱- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC) ۲۳
- ۲-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری ۲۴
- ۲-۲-۳- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ۲۴
- ۲-۲-۴- دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه FT-IR ۲۴
- ۲-۲-۵- دستگاه ICP ۲۴
- ۲-۳- تهیه مواد اولیه و کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم نشانده شده بر روی نانو بوهمیت ۲۵
- ۲-۳-۱- تهیه آلکوکسید آلومینیوم ۲- بوتوکسید ۲۵
- ۲-۳-۲- تهیه بستر نانو بوهمیت ۲۵
- ۲-۳-۳- تهیه نانو بوهمیت عامل‌دار شده با لیگاند کلردار ۲۶
- ۲-۳-۴- آمین‌دار کردن نانوبوهمیت عامل‌دار شده ۲۶
- ۲-۳-۵- تهیه کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم نشانده شده بر روی نانو بوهمیت ۲۶
- عامل‌دار شده با آمین ۲۶
- ۲-۴- بررسی فرایند اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن ۲۷
- وانادیوم ۲۷
- ۲-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال ۲۷
- ۲-۴-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ۲۷
- ۲-۴-۳- بررسی اثر نوع اکسنده ۲۸

۲۸.....	۴-۴-۲- بررسی اثر مقدار اکسنده
۲۹.....	۵-۴-۲- بررسی اثر مقدار حلال
۲۹.....	۶-۴-۲- بررسی اثر زمان
۲۹.....	۷-۴-۲- بررسی اثر دما
۳۰.....	۸-۴-۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر
۳۰.....	۹-۴-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم در اپوکسایش سیکلواکتن

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۳۰.....	بحث و نتیجه‌گیری
۳۴.....	۳- بررسی نتایج
۳۶.....	۱-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم V-AFNB
۴۰.....	۲-۳- بررسی کارایی کاتالیزوری
۴۰.....	۱-۲-۳- بررسی اثر نوع حلال
۴۲.....	۲-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۴۳.....	۳-۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده
۴۸.....	۴-۲-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده
۴۶.....	۵-۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال
۵۱.....	۶-۲-۳- بررسی اثر زمان
۴۹.....	۷-۲-۳- بررسی اثر دما
۵۱.....	۸-۲-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن
۵۲.....	۹-۲-۳- شرایط بهینه
۵۷.....	۱۰-۲-۳- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB
۵۹.....	۱۱-۲-۳- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری دارای وانادیوم

۳-۳- نتیجه‌گیری ۶۱

۳-۴- آینده نگری ۶۳

فهرست شکل‌ها

فصل اول: مقدمه

- شکل ۱-۱: انواع واکنش‌های اکسایش که به وسیله کمپلکس‌های وانادیوم پراکسید انجام می‌گیرد..... ۳
- شکل ۱-۲: شیوه‌های ناهمگن کردن کاتالیزگرها..... ۴
- شکل ۱-۳: بکارگیری پلیمر آلی جهت تثبیت کمپلکس‌های وانادیوم..... ۶
- شکل ۱-۴: بکارگیری نانولوله‌های کربنی برای ناهمگن کردن کاتالیزگرها..... ۷
- شکل ۱-۵: کپسول کردن کمپلکس وانادیوم به شیوه‌ی سنتز زئولیت در حفره‌ی زئولیت..... ۸
- شکل ۱-۶: پیوند [VO(salten)] روی MCM-41 و SBA-15 با جداکننده..... ۹
- شکل ۱-۷: نشانیدن وانادیوم (IV) روی بستر MCM-41..... ۹
- شکل ۱-۸: واکنش $VO(acac)_2$ با لیگاندهای سیلیل و تثبیت آن روی بستر MCM-41..... ۱۰
- شکل ۱-۹: ساختار بوهمیت..... ۱۱
- شکل ۱-۱۰: فناوری سل-ژل و فرآورده‌های آن..... ۱۲
- شکل ۱-۱۱: راکتور اتوکلاو..... ۱۳
- شکل ۱-۱۲: اپوکسایش استایرن..... ۱۴
- شکل ۱-۱۳: مکانیسم‌های احتمالی واکنش اپوکسایش آلکن‌ها با کمپلکس‌های وانادیوم..... ۱۵
- شکل ۱-۱۴: کمپلکس‌های اکسو وانادیوم (IV) برای کاتالیز اپوکسیداسیون کاتالیزوری سیکلوهگزن..... ۱۶
- شکل ۱-۱۵: اکسایش سیکلوهگزن با اکسیژن مولکولی در حضور کاتالیزور شیف باز وانادیوم در محیط همگن..... ۱۶
- شکل ۱-۱۶: اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزگر وانادیوم در محیط همگن..... ۱۷
- شکل ۱-۱۷: نمایش چگونگی تشکیل کمپلکس V-MCM-41 در داخل کانال‌های خالی MCM41..... ۱۸

شکل ۱-۱۸: مسیر واکنش اپوکسایش با کمپلکس وانادیوم و H_2O_2 فعال شده..... ۱۹

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

شکل ۳-۱: ساختار نانو بوهمیت..... ۳۲

شکل ۳-۲: عامل دار کردن نانو بوهمیت با لیگاند کلردار..... ۳۳

شکل ۳-۳: آمین دار کردن بوهمیت عامل دار شده با لیگاند کلردار..... ۳۳

شکل ۳-۴: سنتز کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم V-AFNB..... ۳۳

شکل ۳-۵: طیف FT-IR بوهمیت تهیه شده در دمای $100^{\circ}C$ ۳۵

شکل ۳-۶: طیف FT-IR بوهمیت عامل دار شده با لیگاند کلردار..... ۳۵

شکل ۳-۷: طیف FT-IR بوهمیت آمین دار شده با اتیلن دی آمین..... ۳۶

شکل ۳-۸: طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB..... ۳۶

شکل ۳-۹: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه استاندارد نانوبوهمیت..... ۳۸

شکل ۳-۱۰: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پودر کاتالیزگر ناهمگن..... ۳۸

شکل ۳-۱۱: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله‌ی کاتالیزگر V-AFNB..... ۴۰

شکل ۳-۱۲: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش $0/5$ میلی مول سیکلواکتن در 1 میلی لیتر حلال با $1/12$ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت 100 دقیقه در حضور 25 میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB..... ۴۱

شکل ۳-۱۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در اپوکسایش $0/5$ میلی مول سیکلواکتن در 1 میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با $1/12$ میلی مول TBHP به مدت 100 دقیقه در دمای جوش حلال..... ۴۱

شکل ۳-۱۴: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای رفلاکس به مدت ۱۰۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB..... ۴۴

شکل ۳-۱۵: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB به مدت ۱۰۰ دقیقه..... ۴۶

شکل ۳-۱۶: بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB به مدت ۱۰۰ دقیقه..... ۴۷

شکل ۳-۱۷: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن..... ۴۹

شکل ۳-۱۸: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن به مدت ۱ ساعت..... ۵۰

شکل ۳-۱۹: بررسی بازیابی کاتالیزگر V-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی -مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن به مدت ۱ ساعت..... ۵۲

شکل ۳-۲۰: مکانیسم پیشنهادی در اپوکسایش سیکلواکتن کاتالیز شده با اکسو وانادیوم..... ۵۶

فهرست جدول‌ها

فصل اول: مقدمه

جدول ۱-۱: نتایج اکسایش سیکلو هگزن با اکسیژن مولکولی در حضور کاتالیزگر.....۱۶

جدول ۲-۱: نتایج اپوکسایش کاتالیستی ترکیبات اولفینی با کاتالیزگر V-MCM-41.....۱۹

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

جدول ۱-۳: مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های نانو بوهمیت تهیه شده V-AFNB با نمونه استاندارد بوهمیت.....۳۹

جدول ۲-۳: الگوی XRD نمونه استاندارد بوهمیت.....۳۹

جدول ۳-۳: بررسی اثر حلال در اپوکسایش آلکن‌ها (۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۱ میلی‌لیتر حلال، ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در زمان ۱۰۰ دقیقه و دمای رفلاکس).....۴۱

جدول ۴-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به مدت ۱۰۰ دقیقه در دمای جوش حلال.....۴۲

جدول ۵-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای رفلاکس به مدت ۱۰۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB.....۴۴

جدول ۳-۶: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 به مدت ۱۰۰ دقیقه..... ۴۵

جدول ۳-۷: بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB به مدت ۱۰۰ دقیقه..... ۴۷

جدول ۳-۸: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن..... ۴۸

جدول ۳-۹: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن به مدت ۱ ساعت..... ۵۰

جدول ۳-۱۰: بررسی بازیابی کاتالیزگر V-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن به مدت ۱ ساعت..... ۵۱

جدول ۳-۱۱: شرایط بهینه کلی..... ۵۲

جدول ۳-۱۲: داده‌های حاصل از اپوکسایش دیگر آلکن‌ها بوسیله ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB، ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن..... ۵۴

جدول ۳-۱۳: مقایسه کارایی کاتالیزگر وانادیوم با کاتالیزگرهای مشابه..... ۵۸

چکیده:

افزایش نگرانی‌های زیست محیطی و پیشرفت فرآیندهای شیمی سبز، جایگزینی کاتالیزگرهای همگن را با انواع ناهمگن آن ضروری کرده است. در این پژوهش نانو بوهمیت که با استفاده از پیش ماده آلومینیوم ۲- بوتوکسید ۲ مولار به روش هیدروترمال سل- ژل در دمای 100°C تهیه شد، به سبب مساحت سطح بالا ($326\text{m}^2/\text{g}$) و دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل فراوان به عنوان یک بستر مناسب به کار گرفته شد. سپس طی دو مرحله با لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید و اتیلن دی آمین عامل‌دار شد. در ادامه کمپلکسی از وانادیوم به نانوبوهمیت عامل‌دار شده اضافه گردید و کاتالیزگر ناهمگن تهیه شد. سپس این کاتالیزگر در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن بکار رفت و پارامترهای گوناگونی همچون مقدار کاتالیزگر (۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ میلی‌گرم)، نوع حلال (کلروفرم، دی‌کلرومتان، تتراکلرید کربن، تولوئن، متانول، استون و استونیتریل)، مقدار حلال (۰، ۱، ۲، ۳ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن)، نوع اکسنده (ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید، اوره هیدروژن پراکسید و سدیم پیریدات)، مقدار اکسنده (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ میلی‌لیتر)، دما (25°C و ۴۰ و ۸۰) و زمان (۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ دقیقه) بهینه سازی شد. شرایط بهینه برای ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با این کاتالیزگر ناهمگن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر، ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در دمای 80°C بدست آمد. همچنین بالاترین بازده برای این کاتالیزگر در مدت زمان ۱ ساعت بود و این کاتالیزگر ۴ بار بدون افت بازده، بازیافت و دوباره به کار گرفته شد.

کلمات کلیدی: نانو بوهمیت، هیدروترمال، سل- ژل، کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم، اپوکسایش، سیکلواکتن

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱- وانادیوم و نقش کاتالیزوری آن

اولین بار در سال ۱۸۰۱ یک معدن شناس به نام دل ریو^۱، وانادیوم را در معادن سرب مکزیک کشف و آن را اریترونیوم^۲ نامید. دل ریو این ترکیب را به دانشگاه‌های اروپا فرستاد تا کشف وی را تأیید کنند اما آن‌ها نتیجه گرفتند که این عنصر، همان کروم ناخالص است. در سال ۱۸۳۱ سفستروم^۳ وانادیوم را هنگام کار در معادن آهن کشف و به دلیل زیبایی رنگ‌های ترکیبات وانادیوم این عنصر را به خاطر الهه زیبایی اسکاندیناوی، وانادیس نام‌گذاری کرد [۱]. وانادیوم (با عدد اتمی ۲۳) فلزی به رنگ نقره‌ای خاکستری است و ساختار بلوری مکعبی مرکزپر دارد. وانادیوم در اسیدهای اکسنده مانند نیتریک اسید و سولفوریک اسید و همچنین در هیدروفلوریک اسید حل می‌شود. آرایش الکترونی وانادیوم در حالت پایه $3d^3 4s^2$ [Ar] است بنابراین ماکزیمم حالت اکسایش آن $+5$ و مربوط به آرایش d^0 است. ترکیبات با این عدد اکسایش به طور طبیعی دیامغناطیس و اغلب بی‌رنگ هستند. وانادیوم دارای هشت حالت اکسایش (-3 تا $+5$ بجز -2) است. ترکیبات وانادیوم با اعداد اکسایش $+4$ ، $+3$ و $+2$ معمولاً رنگی و پارامغناطیس می‌باشند که ممان مغناطیسی آن‌ها به ترتیب مربوط به یک، دو و سه الکترون منفرد در وانادیوم است. وانادیوم فلزی است که در طبیعت وجود ندارد اما ترکیبات آن در ۶۵ کانی مختلف یافت می‌شود. مهم‌ترین منابع این فلز پاترونیت (VS_4)، وانادنیت $[Pb_5(VO_4)_3Cl]$ و کارنوتیت $[K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O]$ و تولیدکنندگان اصلی وانادیوم کشورهای افریقای جنوبی، چین و روسیه

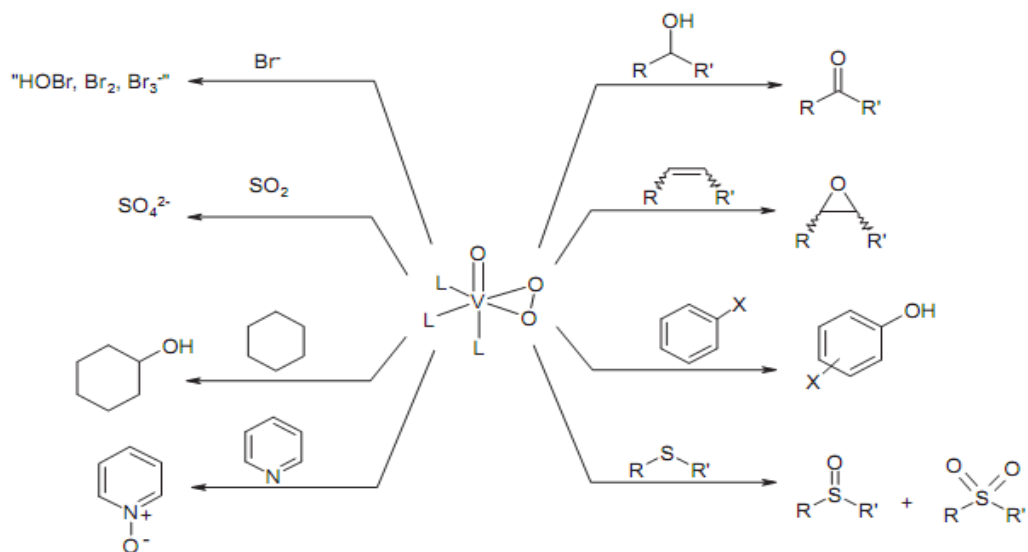
¹Andres Manuel del Rio

²Erythronium

³Sefstrom

می‌باشند [۲]. با توجه به اینکه وانادیوم (+۵) اسید لوویس قوی بوده و توانایی فعال‌سازی معرف‌های اکسیدکننده را دارا می‌باشد لذا ترکیبات آن در بسیاری از واکنش‌های اکسایش و کاهش نقش کاتالیزوری دارند [۳]. مثلاً برای تولید صنعتی سولفوریک اسید و به ویژه در اکسایش SO_2 به SO_3 در فرایند تماس^۴ از آن به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. وانادیوم (IV) به صورت یون وانادیل VO^{2+} وجود دارد که در حلال‌های اسیدی پایدار است و در محیط قلیایی به آسانی به وانادیوم (V) تبدیل می‌شود. VO^{2+} کاتیونی است که با آنیون‌های Cl ، O ، F ، N و غیره ترکیبات پایدار ایجاد می‌کند.

لانبیگر^۵ و گری^۶ در سال ۱۹۹۷ اولین اپوکسایش انتخابی اولفین‌ها با اکسیژن مولکولی، در حضور کاتالیزورهای مونومر وانادیلی را گزارش کرده‌اند [۴]. در شکل ۱-۱ استفاده از وانادیوم پراکسید به عنوان کاتالیزور برای اکسایش سوبستراهای آلی و معدنی مختلف نشان داده شده است [۵].



شکل ۱-۱: انواع واکنش‌های اکسایش که به وسیله کمپلکس‌های وانادیوم پراکسید انجام می‌گیرد، L می‌تواند یک لیگاند

آلی و یا مولکول خنثی باشد [۵]

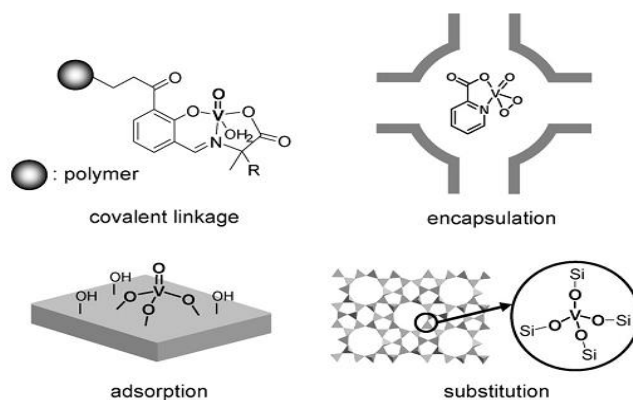
⁴Contact process

⁵Lanbiger

⁶Gray

۱-۲- تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن

یکی از معایب کاتالیزگرهای همگن مشکل بودن جداسازی کاتالیزگرهای گران قیمت از مخلوط واکنش در پایان فرایند است. شیوه‌های گوناگون برای ناهمگن کردن کاتالیزگرها که در شکل (۱-۲) نشان داده شده است عبارتست از اتصال کووالانسی، کپسول کردن، جذب سطحی و جانشینی یا تبادل یونی که در ادامه مورد بررسی قرار می‌گیرند [۶، ۷].



شکل (۱-۲): شیوه‌های ناهمگن کردن کاتالیزگرها [۶].

در روش جذب سطحی کاتالیزگر با برهمکنش‌های ضعیف واندروالس به بستر متصل می‌شود که برای تقویت این برهمکنش‌ها می‌توان کاتالیزگر را جهت ایجاد پیوند هیدروژنی اصلاح نمود. اما در کپسول کردن نیازی به برهم‌کنش کاتالیزگر و بستر نیست.

اتصال با پیوندهای کووالانسی خود به دو صورت می‌تواند انجام شود:

(الف) کوپلیمریزاسیون یک مونومر عامل‌دار شده با یک پلیمر آلی

(ب) اتصال یک ساختار به یک پلیمر

برتری‌های کوپلیمریزاسیون مونومرهای عامل‌دار شده این است که بیش‌ترین مراکز فعال را دارا می‌باشد. درحالی‌که اتصال به یک پلیمر ساخته‌شده این برتری را دارد که کمپلکس نهایی به آسانی طراحی شده و

از افت خاصیت کاتالیزگر در فعل و انفعال بین یون‌های فلزی و پلیمر پشتیبان اجتناب می‌شود. همچنین بسیاری از جامدات متخلخل، مانند زئولیت‌ها و سیلیکاهای مزوپور می‌توانند تبادل یونی داشته باشند. این پدیده برای تثبیت کاتیون فلزی و کمپلکس، با برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی به کار گرفته می‌شود. از میان چهار شیوه‌ی بالا، تثبیت با اتصال کووالانسی و برهم‌کنش الکترواستاتیک، کاتالیزگرهای پایدارتر و دارای توانایی به کارگیری دوباره را به وجود می‌آورند.

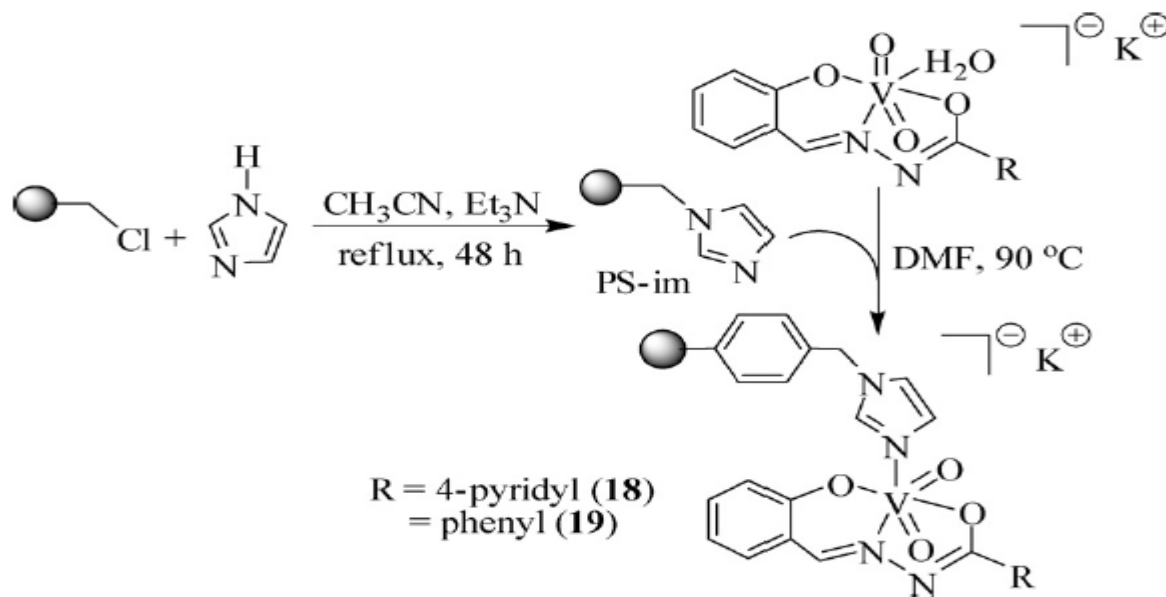
۳-۱- تثبیت کمپلکس‌های وانادیوم

۳-۱-۱- نشاندن بر سطح بسترهای پلیمری آلی

یک نگهدارنده پلیمری آلی بایستی ویژگی‌هایی مثل پایداری مکانیکی، حلالیت پایین در محیط واکنش و امکان دستیابی آسان به حفره‌های فعال^۷ را داشته باشد که این بستگی به شمار پیوندهای عرضی و نحوه شکل‌گیری شبکه دارد. بسیاری از پلیمرهای آلی غیرفعال هستند ولی با عامل‌دار کردن می‌توانند فعال شوند [۸]. پلیمرهای گوناگون همچون پلی استایرن، پلی وینیل کلرید، پلی وینیل پیریدین، پلی آنیلین، پلی آلایل کلرید، پلی آمینو اسید و پلی آکرلیک می‌توانند عامل دار شده و بستری برای اتصال کووالانسی کاتالیزورهای همگن به دست دهند [۹]. کلرو متیل پلی استایرن (PS-CH₂-Cl) یکی از این پلیمرها است که موریا^۸ و همکارانش کمپلکسی از وانادیوم را روی آن تثبیت نمودند. برای این کار نخست PS-CH₂-Cl با ایمیدازول عامل‌دار شده و برای اتصال به کمپلکس وانادیوم فعال می‌شود. مراحل این فرآیند در شکل ۳-۱ نشان داده شده است [۱۲، ۱۱، ۱۰].

⁷Active Sites

⁸Maurya



شکل (۳-۱): بکارگیری پلیمر آلی جهت تثبیت کمپلکس‌های وانادیوم و تشکیل $\text{PS-K[VO}_2(\text{sal-inh})(\text{im})]$ و

$\text{PS-K[VO}_2(\text{sal-bhz})(\text{im})]$ [۱۲].

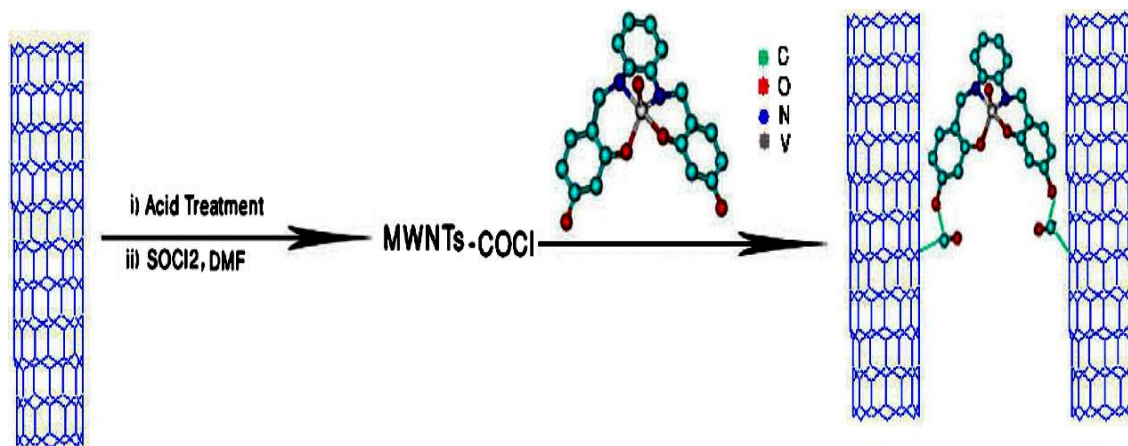
۱-۳-۲- نشاندن بر سطح نانو تیوب‌های کربنی

نانو تیوب‌های کربنی یک لایه (SWNTs) و چند لایه (MWNTs) می‌توانند برای ناهمگن کردن کاتالیزگرهای همگن بکار روند [۱۳]. نانو لوله‌ها دارای چندین ویژگی منحصر به فرد هستند همچون رسانایی حرارتی و الکتریکی و مساحت سطح بالا. افزون بر آن‌ها، عملکرد عالی نانو تیوب‌های کربنی برای جذب نیتروژن برای عامل‌دار کردن آن‌ها جهت اتصال کاتالیزگرهای همگن و به دست آوردن کاتالیزگرهای ناهمگن بکار گرفته شده است. در سال ۲۰۱۱ صلواتی و همکارانش شیف باز وانادیوم

هیدروکسی عامل دار شده، $(N,N\text{-bis(4-hydroxysalicylidene)phenylene-1,2-}$

$\text{diamine)oxovanadium(IV)}$ را روی MWNTs نشاندهند، شکل (۴-۱)، و خاصیت کاتالیزوری آن را مورد

بررسی قرار دادند.



شکل (۴-۱): بکارگیری نانولوله‌های کربنی برای ناهمگن کردن کاتالیزگرها [۱۳].

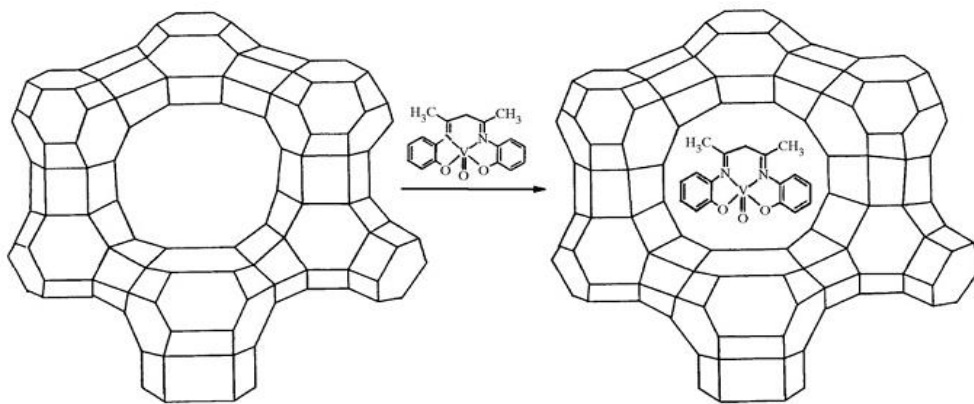
۱-۳-۳- کپسول کردن درون زئولیت‌ها

زئولیت‌ها آلومینا سیلیکات‌هایی هستند که از واحدهای ساختاری SiO_4 و AlO_4 تشکیل شده‌اند و دارای حفره‌ها و کانال‌هایی با قطری در حدود $1/3$ نانو متر می‌باشند که با مولکول‌های آب پر می‌شوند [۱۴]. سه روش برای کپسول کردن وجود دارد. روش ^9TS ، ^1FL و روش سنتز زئولیت^{۱۱}. در کپسول کردن کمپلکس‌های وانادیوم در نانو حفره‌های زئولیت Y با روش TS، مونتاژ لیگاندها از گونه‌های کوچک‌تر و تشکیل کمپلکس در داخل حفره‌ها انجام می‌شود. در روش FL لیگاند می‌بایست برای عبور از منافذ زئولیت و وارد شدن به حفره‌های بزرگ‌تر و واکنش با یون‌های VO^{2+} انعطاف‌پذیر باشد و در روش سنتز زئولیت که ساختار سه بعدی زئولیت در اطراف کمپلکس ساخته شده، تشکیل می‌شود. در شکل ۱-۵ نمونه‌ای از شیوه‌ی سنتز زئولیت آورده شده است [۱۵، ۱۶، ۱۷].

⁹template synthesis method

¹⁰flexible ligand method

¹¹zeolite synthesis method



شکل (۵-۱): کپسول کردن کمپلکس وانادیوم به شیوهی سنتز زئولیت در حفره‌ی زئولیت Y [۱۴].

۱-۳-۴- نشانند بر روی اکسیدهای معدنی

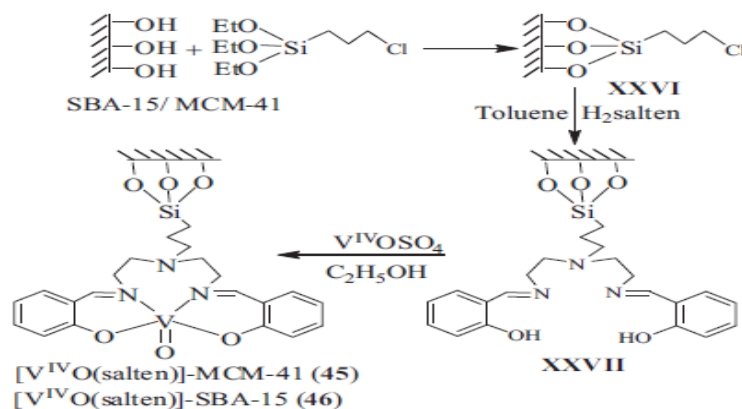
نگهدارنده‌های معدنی از دیدگاه گرمایی و شیمیایی پایدارتر از نگهدارنده‌های آلی هستند. برتری دیگر این سیستم‌ها کنترل بهتر فاکتورهای نفوذ است که از متورم شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند. چندین دسته از نگهدارنده هادی معدنی وجود دارد که بهترین آن‌ها سیلیکا، آلومینا، تیتانا و همچنین مواد متخلخل مانند زئولیت‌ها هستند. نگهدارنده‌های سیلیکاتی می‌توانند به صورت آمورف، کریستالی و مزوپور باشند. مزوپورها به دلیل پایداری مکانیکی بالا، آرایش حفره منظم، مساحت سطح ویژه بزرگ، یکنواختی توزیع اندازه ذرات و قطر منافذ بزرگ (۴-۱۵ نانومتر)، بیشتر از زئولیت‌ها مورد توجه هستند. مزوپورهایی مانند MCM-41 و SBA-15 بیشتر برای تثبیت کاتالیزگرهای همگن کایرال استفاده می‌شوند [۱۸]. با توجه به وجود گروه‌های سیلانول (Si-OH) روی سطح این ترکیبات، تثبیت کمپلکس‌های فلزی بیشتر با عامل‌دار کردن آن‌ها با جداکننده‌های^{۱۲} آلی مناسب و به دنبال آن، اتصال کووالانسی لیگاند یا فلز به مزوپور عامل-دار شده انجام می‌پذیرد [۱۹]. جوزف^{۱۳} و هالیگودی^{۱۴} اتصال کمپلکسی از وانادیوم را روی SBA-15 و

¹²organic spacer

¹³Joseph

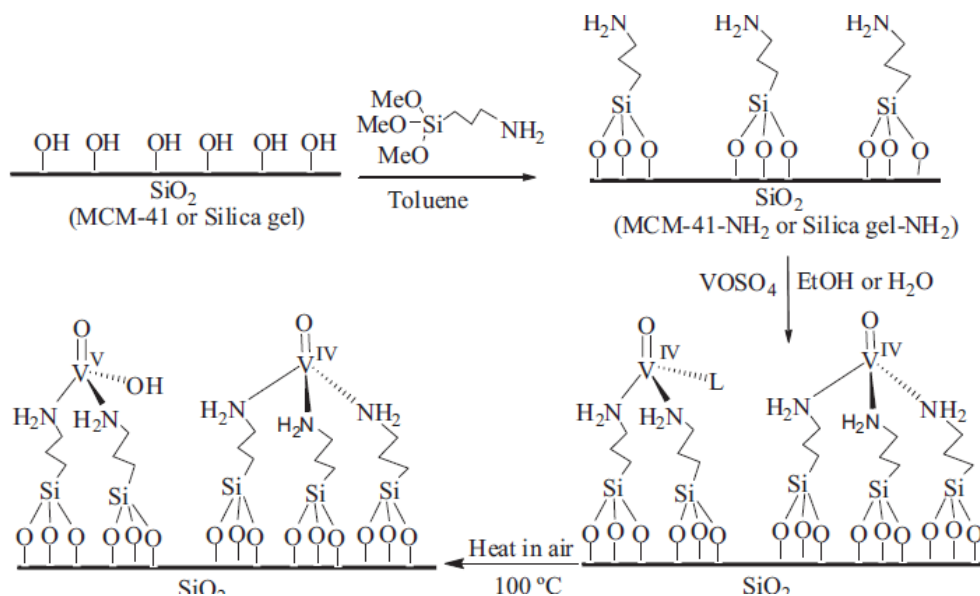
¹⁴Halligudi

MCM-41 با عامل دار کردن مطابق شکل (۶-۱) گزارش داده‌اند. در این بررسی نخست مزوپور سیلیکا با گروه آلی ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل کلراید عامل دار شد و سپس در حضور لیگاند $H_2salten$ در تولوئن رفلکس شده و در نهایت با کمپلکس $VOSO_4$ در متانول واکنش داده شده است و بدین ترتیب کاتالیزگر ناهمگنی بدست آمده است که پایداری بالایی نیز از خود نشان می‌دهد [۲۰, ۲۱].



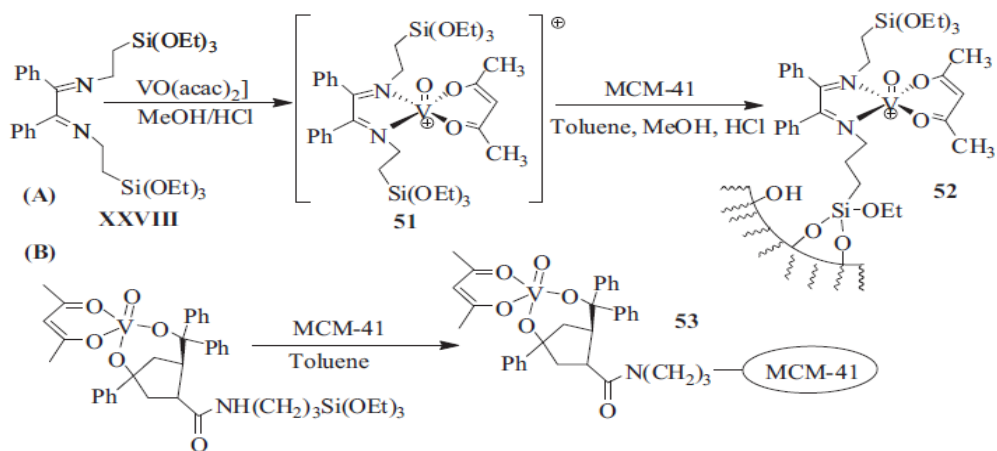
شکل (۶-۱): پیوند [VO(salten)] روی MCM-41 و SBA-15 با جداکننده [۲۰].

در سال ۲۰۱۱ نیز لی^{۱۵} و همکارانش کمپلکسی از وانادیوم را با گروه ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین روی MCM-41 نشانند و خواص کاتالیزوری آن را مورد بررسی قرار دادند که در شکل (۷-۱) نشان داده شده است [۲۲].



شکل (۷-۱): نشانیدن وانادیوم (IV) روی بستر MCM-41 [۲۲].

فورت^{۱۶} و همکارانش نیز با کمی تفاوت، نخست از واکنش کمپلکس $[VO(acac)_2]$ با لیگاندهای سیلیل داده شده است [۲۳، ۲۴].



شکل (۸-۱): واکنش $VO(acac)_2$ با لیگاندهای سیلیل و تثبیت آن روی بستر MCM-41 [۲۳، ۲۴].

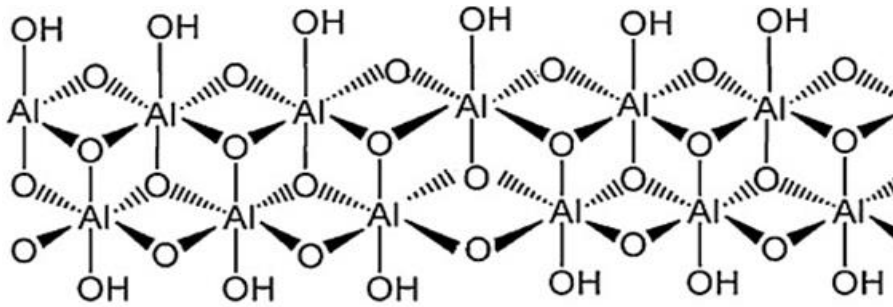
¹⁶Fuerte

۱-۴-۱- نانو کاتالیزرها

کاربرد گسترده کاتالیزگرهای صنعتی، پژوهشگران را به سوی تهیه کاتالیزگرهایی با ویژگی‌های بهتر رهنمون کرده است. این فرایند با به‌کارگیری فناوری نانو در تهیه ذره‌های کاتالیستی رخ داده است. نانو کاتالیزرها با داشتن جایگاه‌های فعال و مساحت سطح بالا، امروزه مورد توجه زیادی هستند [۲۶]. روش‌های سنتز نانو مواد، سل-ژل، هم رسوبی، هیدروترمال و روش‌های دیگر هستند که از میان موادی و از این روش‌ها بدست می‌آیند، فلزاتی مانند آهن، کبالت، نیکل، مولیبدن و پلاتین و اکسیدهای سدیم، آلومینیوم و همچنین کاربید و نیتريد وانادیوم، آهن، مولیبدن و تنگستن و برخی از نگهدارنده‌های معدنی و آلی خاصیت کاتالیزوری از خود نشان می‌دهند [۲۷، ۲۸].

۱-۴-۱-۱- نانو بوهمیت

بوهمیت اکسی هیدروکسید آلومینیوم، AlOOH ، با مقادیر آب و اندازه ذرات بلوری مختلف می باشد که جایگاه ویژه‌ای در تهیه کاتالیزرها به عنوان بستر واکنش‌های شیمیایی با پایه آلومینا دارد [۲۹]. بوهمیت دارای آرایش h.c.p از آنیون‌های اکسیژن است که تمام حفره‌های هشت وجهی آن با کاتیون‌های Al پر شده است. ساختار آن از واحدهای $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ یا $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ هشت وجهی انحراف یافته که با پیوندهای هیدروژنی کنار هم قرار گرفته‌اند، تشکیل شده است. وجود گروه‌های هیدروکسی روی سطح بوهمیت، امکان ایجاد پیوند کوالانسی را با سایر گونه‌ها میسر می‌کند [۳۰]. همچنین این ترکیب با داشتن ساختار نانو و مساحت سطح بالا، $(326\text{m}^2/\text{g})$ ، یک بستر مناسب برای ساخت نانو کاتالیزرها می‌باشد [۳۱].



شکل (۱-۹): ساختار بوهمیت.

بوهمیت به سه روش، [۳۲]، تولید می‌شود:

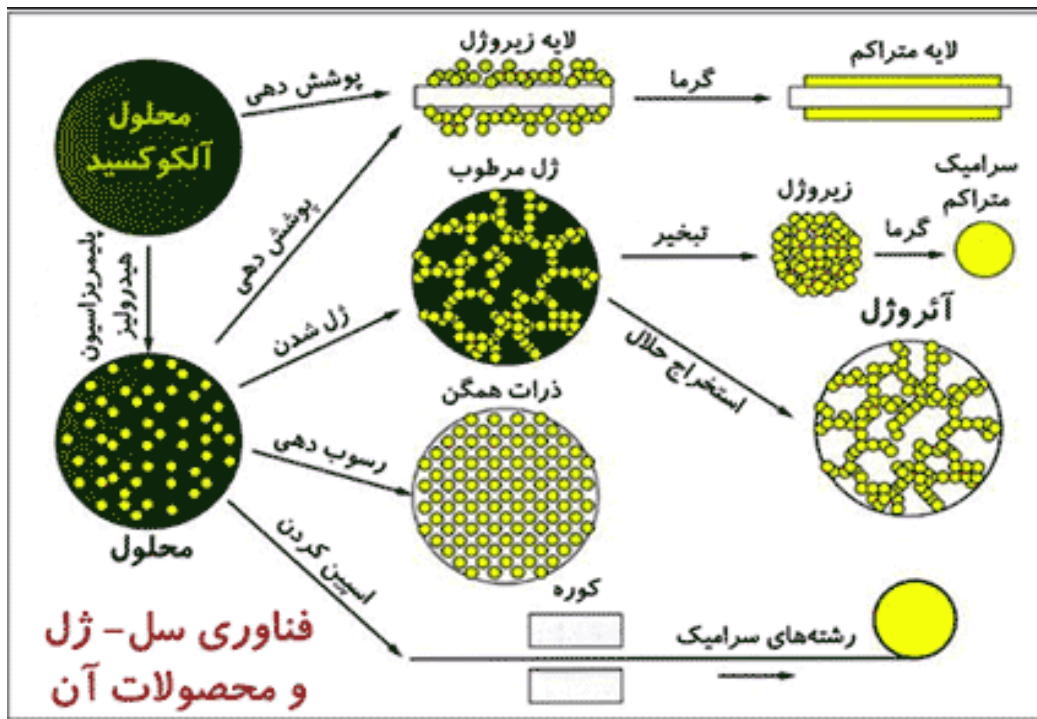
الف- تبدیل هیدروترمال گیبسیت، محصول میانی فرایند بایر در دماهای بالا در اتوکلاو

ب- رسوب از محلول بازی یا اسیدی نمک‌های آلومینیوم

ج- هیدرولیز آلکوکسیدهای آلومینیوم در شرایط هیدروترمال

۱-۵- روش سل-ژل

فرایند سل-ژل از یکسری واکنش‌های شیمیایی شکل گرفته است که با این واکنش‌ها از مولکول‌های محلول همگن اولیه با نام سل یک شبکه سه بعدی پلیمری به نام ژل بدست می‌آید. از این دیدگاه، ژل یک جامد الاستیک است که محلول در حفره‌های آن جا دارد [۳۳-۳۵]. این شیوه برای تولید نانو اکسیدهای فلزی به کار می‌رود و پیش ماده‌های پرکاربرد در این روش، آلکوکسیدها و کلریدهای فلزی هستند. فرایند سل-ژل برای به‌دست آوردن گونه‌های معدنی از پیش ماده‌های آلکوکسیدی در چند مرحله پی در پی رخ می‌دهد که هر مرحله همچون پلی بین مراحل پیش و پس از خود عمل می‌کند [۳۶]. شمایی از فناوری سل-ژل و فرآورده‌های آن در شکل ۱-۱۰ نشان داده شده است



شکل (۱-۱۰): روش سل-ژل و فرآورده‌های آن [۳۴].

۱-۶- روش هیدروترمال

تکنیک هیدروترمال به سبب برتری‌های این فرایند برای تولید نانو مواد در الکترونیک، تکنولوژی‌های مربوط به دانش نور، سرامیک‌ها، کاتالیست‌ها و بیوپزشکی مورد توجه قرار گرفته‌اند. سنتز هیدروترمال در شرایط فوق بحرانی و به دو صورت انجام می‌شود، الف) سنتز سنتی هیدروترمال، ب) سنتز هیدروترمال با استفاده از آب فوق بحرانی.

سنتز هیدروترمال با استفاده از آب فوق بحرانی خود به دو صورت پیوسته و ناپیوسته انجام می‌شود. در سنتز ناپیوسته همانند روش سنتی، واکنش در یک راکتور اتوکلاو انجام می‌شود که مزیت این روش امکان کنترل حالت‌های اکسیداسیون عناصر می‌باشد. در روش هیدروترمال پیوسته، واکنش با سرعت بالا، در

زمان ماند (یک دقیقه) انجام می‌شود و مشخصات ذاتی از قبیل اندازه، شکل و توزیع اندازه ذرات را با تغییر دما، فشار، دبی جریان و غلظت واکنش‌دهنده‌ها تا حدودی می‌توان کنترل کرد [۳۷].



شکل (۱-۱): راکتور اتوکلاو

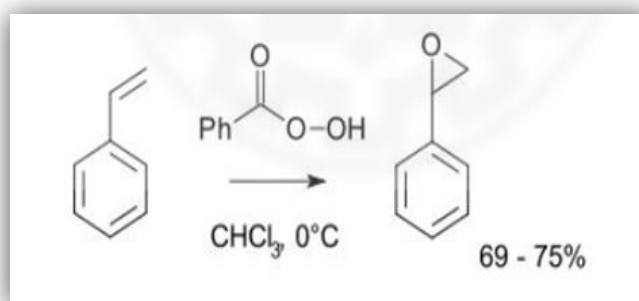
با توجه به برتری‌هایی همچون خلوص و همگنی بالای فرآورده، تقارن کریستال‌ها، توزیع اندازه ذرات باریک، بازه گسترده ترکیبات شیمیایی، تک مرحله‌ای بودن فرایند، امکان تولید نانو ذرات با اندازه دلخواه و مختلف و همینطور کم بودن مصرف انرژی، این روش در سنتز ترکیباتی مانند نانو فلزات، نانو اکسیدهای معدنی، نانو سولفیدهای فلزی و نانو مواد کربنی بکار گرفته می‌شود [۳۸].

۱-۷- اپوکسایش اولفین‌ها

اپوکسیدها یکی از محصولات حائز اهمیت حاصل از اکسایش هیدروکربن‌های اشباع نشده هستند. اپوکسیدها نقش مهمی در بافت‌های فعال بیولوژیکی دارند و پیش ماده‌های باارزشی برای توسعه داروها و افزودنی‌ها هستند. اهمیت اپوکسیدها به سبب واکنش‌پذیری بالای آن‌ها است. قطبیت ذاتی، فشار حلقه سه عضوی و الکترون‌دوستی سبب می‌شود که اپوکسیدها به سهولت در نوکلئوفیل‌ها با واکنش‌های باز شدن حلقه‌ی فضا ویژه شرکت نموده و ترکیبات ۱ و ۲- عاملی تشکیل دهند. به سبب کامل نبودن

همپوشانی اوربیتالی در اپوکسیدها، پیوند آن‌ها سست‌تر از اترهای معمولی بوده و مولکول پایداری کمتری دارد. در نتیجه اپوکسیدها به سادگی در حضور کاتالیزگر اسیدی وارد واکنش شده و بر خلاف اترهای معمولی حتی در حضور بازها نیز پیوند اتری آن‌ها گسسته می‌شود [۳۹].

معرف‌های پراکسید شامل هیدروژن اکسید، پراکسی کربوکسیلیک اسید و آلکیل هیدروپراکسید است. یکی از پرکاربردترین اپوکسیدها، پروپیلن اکسید است که از واکنش پروپیلن با ترشیو بوتیل هیدروپراکسید یا اتیل بنزن هیدروپراکسید به دست می‌آید [۴۰]. در شکل ۱-۱۲ نیز اپوکسایش استایرن با پربنزوئیک اسید نشان داده شده است.



شکل (۱-۱۲): اپوکسایش استایرن [۴۰].

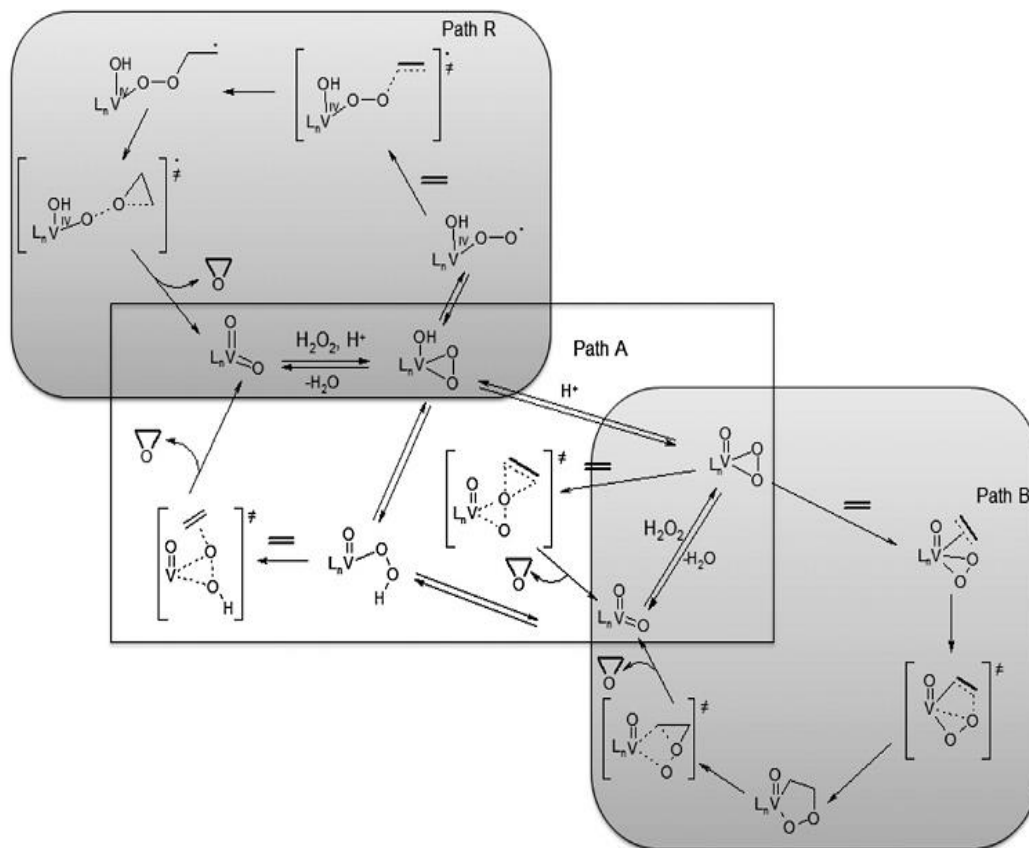
۱-۷-۱- مکانیسم واکنش‌های اپوکسایش اولفین‌ها با کمپلکس‌های وانادیوم

مسیرهای مختلفی برای واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها با کمپلکس‌های وانادیوم در مراجع ارائه شده است که در شکل (۱-۱۴) خلاصه شده است [۴۱].

مسیر A که شامل حمله مستقیم سوبسترا به وسیله اکسیژن پراکسو الکترون‌دوست می‌باشد و طی آن هیچ حدواسطی بجز حالت گذار حلقه اسپرو تشکیل نمی‌شود.

مسیر B که در مرحله اول پیوند دوگانه به ظرفیت خالی یا محل فعال فلز، کئوردینه می‌شود و باعث افت شدید خاصیت هسته دوستی سوبسترا می‌گردد. سپس یک حدواسط پنج‌عضوی از

طریق افزایش حلقه ۳ و ۱ دو قطبی (مثل حدواسط‌های جدا شده از برخی از کمپلکس‌های پراکسو Pt و Pd) ایجاد می‌شود. البته تاکنون حدواسط‌های پراکسو با فلزات d^0 گزارش نشده است. مسیر R نیز مکانیسم رادیکالی است که شامل تشکیل گونه سوپراکسو وانادیوم IV است.



شکل (۱۳-۱): مکانیسم‌های احتمالی واکنش اپوکسایش آلکن‌ها با کمپلکس‌های وانادیوم [۴۱].

۱-۷-۲- مروری بر پژوهش‌های گزارش شده در اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگرهای

دارای کمپلکس‌های وانادیوم

۱-۷-۲-۱- اپوکسایش اولفین‌ها با اکسیژن مولکولی

بقیایی^{۱۷} و همکارانش کمپلکس‌های مختلف باز شیف اکسو وانادیوم (IV) مطابق نمونه‌ای که در شکل ۱-۱۴ آورده شده است را سنتز و فعالیت کاتالیستی این کمپلکس‌ها را در اکسایش سیکلوهگزن با اکسیژن مولکولی بررسی کرده‌اند (شکل ۱-۱۵) جدول (۱-۱). آن‌ها به این نتیجه رسیدند که فعالیت کمپلکس‌های اکسو وانادیوم به فرم مونومری بیشتر از فرم پلیمری آن است و کمپلکس‌های اکسو وانادیوم با گروه‌های الکترون کشنده تمایل به تشکیل فرم پلیمری دارند [۴۲].



R: CH₂CH₂

VOL¹; R₁: H, R₂: Br

VOL²; R₁: H, R₂: NO₂

VOL³; R₁: NO₂, R₂: Br

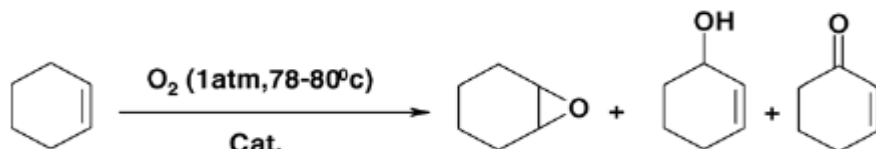
R: PhCHCHPh

VOL⁴; R₁: H, R₂: Br

VOL⁵; R₁: H, R₂: NO₂




VOL⁶; R₁: NO₂, R₂: Br

شکل (۱-۱۴) کمپلکس‌های اکسو وانادیوم (IV) برای کاتالیز اپوکسایش سیکلوهگزن [۴۲].



شکل (۱-۱۵): اکسایش سیکلوهگزن با اکسیژن مولکولی در حضور کاتالیزور شیف باز وانادیوم در محیط همگن [۴۲].

جدول (۱-۱): نتایج اکسایش سیکلو هگزن با اکسیژن مولکولی در حضور کاتالیزگر [۴۲].

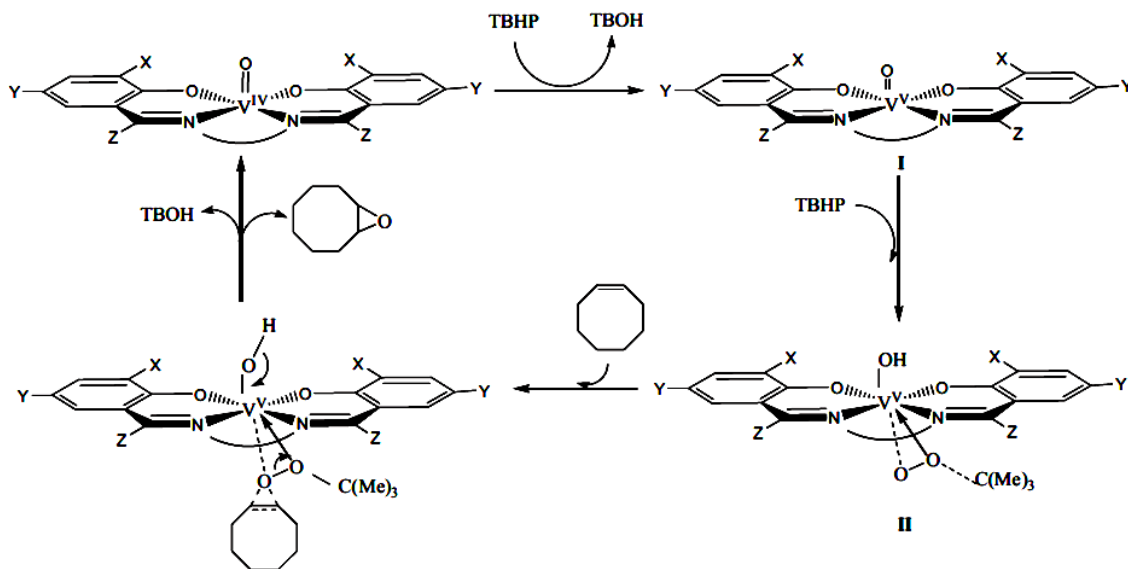
Complex	V=O stretching (cm ⁻¹)	E ^o (V ⁵⁺ /V ⁴⁺) (mV vs. AgCl/Ag)	Color	Conversion (turnover) ^b	Products (%)		
							
VOL ¹	978	601	Green	20 (76)	7	60	33
VOL ²	881	780	Orange	23 (87)	35	50	15
VOL ³	876	900	Orange	53 (200)	41	47	12
VOL ⁴	981	650	Green	16 (60)	20	55	25
VOL ⁵	903	841	Orange	26 (100)	39	50	11
VOL ⁶	976	1076	Green	89 (337)	49	42	9

بقایای و همکارانش همچنین وجود پدیده حلال‌رنگی^{۱۸} در مورد کمپلکس باز شیف اکسو وانادیوم IV، حاصل از تراکم مزو-۱،۲- دی‌فنیل-۱،۲- اتیلن دی‌آمین و ۵-برمو-۳-نیترو سالیسیل آلدهید را گزارش کرده‌اند. این کمپلکس در حلال‌های کوئوردینه شونده مثل پیریدین، DMF و DMSO نارنجی رنگ است در حالی که در CH₂Cl₂ و استونیتریل به رنگ سبز روشن و در THF به رنگ سبز تیره دیده می‌شود [۴۲].

۱-۲-۲- اپوکسایش اولفین‌ها با پراکسیدها

در سال ۲۰۱۲ رعیتی و عاشوری کمپلکس چهار دندانه باز شیف وانادیوم را تهیه کردند و خاصیت کاتالیزوری آن را در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن و استایرن با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید مورد مطالعه قرار دادند. بررسی‌ها نشان داد که در حضور این کاتالیزگر بازده فرایند اپوکسایش سیکلواکتن ۹۸ درصد و بازده استایرن ۱۰۰ درصد است [۴۳]. (شکل ۱-۱۶).

¹⁸Solvatochromic



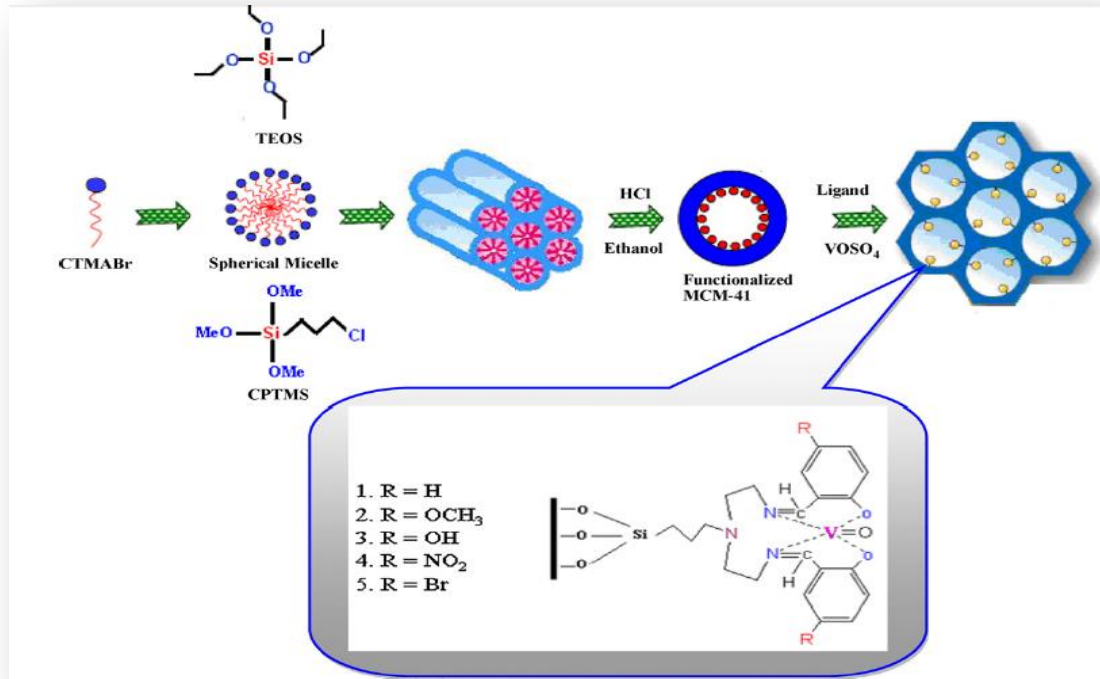
شکل (۱۶-۱): اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزگر وانادیوم در محیط

همگن [۴۳].

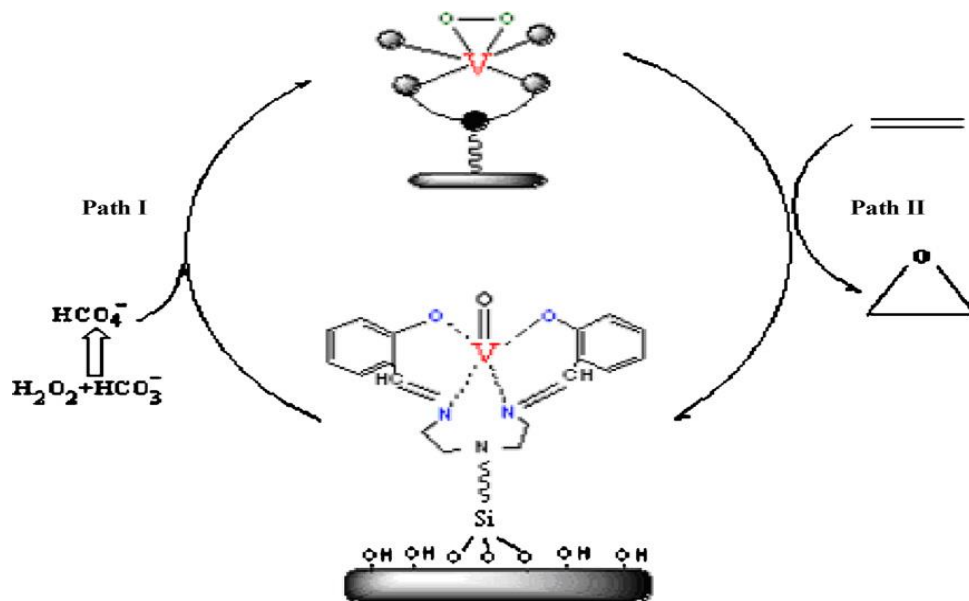
اپوکسایش آلکن‌ها علاوه بر محیط همگن، به صورت ناهمگن هم مورد بررسی قرار گرفته است. پاریدا^{۱۹} و همکارانش کاتالیزگر ناهمگن و هیبرید آلی- معدنی (V-MCM-41) را با نشان دادن کمپلکس شیف باز وانادیوم روی سیلیکای مزوپور عامل‌دار شده با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید (CP-MCM-41) سنتز کرده (شکل ۱-۱۷) و در واکنش اپوکسایش شرکت دادند (شکل ۱-۱۸) و نتایج را مطابق جدول (۲-۱) گزارش کرده‌اند [۴۴]. اثر کاتالیستی H_2O_2 وقتی که تنها به عنوان اکسنده در واکنش اپوکسایش آلکن شرکت داده شود، کمتر از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید است اما دارگو^{۲۰} و همکارانش با افزودن مقدار کمی $NaHCO_3$ به محیط واکنش و تولید گونه‌ی HCO_4^- فعالیت کاتالیزوری آن را به طور چشم‌گیری افزایش دادند [۴۵].

¹⁹Parida

²⁰Derago



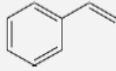
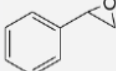
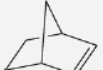

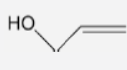
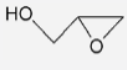


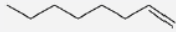

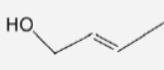



شکل (۱-۱۷): نمایش چگونگی تشکیل کمپلکس V-MCM-41 در داخل کانال‌های خالی MCM41 [۴۴].



شکل (۱-۱۸): مسیر واکنش اپوکسایش با کمپلکس وانادیوم و H₂O₂ فعال شده [۴۴].

جدول (۲-۱): نتایج اپوکسایش کاتالیستی ترکیبات اولفینی با کاتالیزگر V-MCM-41 [۴۴]

Entry	Substrate	Product	Time (h)	Conversion (%)	Selectivity	
					Epoxide	Others
1			8	84	94	6
2			8	83	93	7
3			8	87	97	3
4			6	95	94	6
5			8	82	98	2
6			8	88	90	10
7			6	90	94	6

شرایط واکنش: اولفین ۱۰ میلی مول، کاتالیزگر ۰/۰۵ گرم، استونیتریل ۱۰ میلی لیتر، ۲/۵ میلی مول سدیم کربنات، ۳۰ میلی مول هیدروژن پراکسید، واکنش در دمای محیط

۱-۸- هدف

با توجه به جایگاه غیرقابل انکار کاتالیزورها در صنعت و تولید فرآورده‌های شیمیایی به کمک آن‌ها، سنتز کاتالیزگرهایی با کارایی بهتر امروزه مورد توجه خاصی است. کاتالیزگرهایی که بیش‌ترین بازده را با صرف کمترین هزینه داشته باشند جایگاه ویژه‌ای در صنعت دارند. نانو کاتالیزورها با ویژگی‌های بی‌همتا امروزه نقش مهمی در این زمینه دارند. نوع ناهمگن آن با توجه به ویژگی‌هایی مثل پایداری حرارتی و قابلیت بازیافت و بکارگیری دوباره بیشتر مورد توجه هستند. هدف این پژوهش ساخت نوعی از این نانو کاتالیزورها به صورت ناهمگن و شرکت دادن آن‌ها در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آن است. بدین منظور، نخست بستر نانو بوهمیت به روش سل ژل - هیدروترمال تهیه شد. سپس طی دو فرایند پی در پی، ابتدا با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید و سپس با اتیلن دی آمین عامل دار شد. در پایان کمپلکسی از وانادیوم، $\text{VO}(\text{acac})_2$ ، روی بستر عامل‌دار شده نشانده شده و ویژگی‌های کاتالیزوری آن در اپوکسایش سیکلواکتن بررسی شد.

تجرّبی

۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله سیستم کاتالیزوری

کمپلکس وانادیوم تثبیت شده بر روی نانو بوهمیت

کاتالیزگر ناهمگن با عامل‌دار کردن بستر نانو بوهمیت و سپس نشانیدن فلز وانادیوم بر روی آن تهیه شد و با روش‌های طیف‌سنجی ساختار آن مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله بعد این کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد و پارامترهای مختلف مثل اثر حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شد.

۱-۲- مواد به کار گرفته شده

$\text{VO}(\text{acac})_2$ ، تری متوکسی سیلیل پروپیل کلراید، اتیلن دی آمین و آلکن‌ها و حلال‌های تهیه شده از شرکت مرک آلمان و فلوکا مورد استفاده قرار گرفت. آلکن‌های به کار گرفته شده شامل سیکلواکتن، سیکلوهگزن، ۱-اکتن، α -متیل استایرن، استایرن ۱-هگزن و α -پابین بود. حلال‌های استفاده شده شامل تتراکلریدکربن، کلروفرم، تولوئن، استونیتریل، متانول، اتانول، استون و دی‌کلرومتان بود. ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، اوره هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات نیز به عنوان اکسنده استفاده شد.

۲-۲- دستگاه‌های به کار گرفته شده

۱-۲-۲- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)

محصولات حاصل از اپوکسایش بوسیله زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی و مقدار آن‌ها به دست آمد و میزان پیشرفت واکنش‌ها بررسی شد. به این منظور از دستگاه کروماتوگراف گازی مدل

میکروپارس با آشکارساز یونش شعله‌ی و ستون SiliconDC-200 ساخت شرکت طیف گستر استفاده شد.

N ₂	گاز حامل
2 Bar	فشار N ₂
150 mol/min	سرعت O ₂
30 ml/min	سرعت H ₂
FID	نوع آشکارساز
DC-200	نوع ستون
60-180 °C	دما بر حسب نوع الکن

۲-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری

آنالیز عنصری به وسیله TruSpec CHN شرکت leco USA انجام گرفت.

۲-۲-۳- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری به وسیله دستگاه STOE با لامپ مس ثبت شد.

۲-۲-۴- دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه FT-IR

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

قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شد.

۲-۲-۵- دستگاه ICP

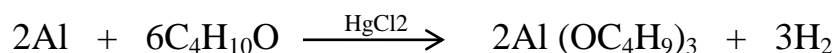
درصد فلز نشانده شده با دستگاه ICP ساخت شرکت Integralxl انجام شد.

۲-۳- تهیه مواد اولیه و کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم نشانده شده بر روی

نانو بوهمیت

۲-۳-۱- تهیه آلکوکسید آلومینیوم ۲- بوتوکسید

آلومینیوم ۲- بوتوکسید طبق واکنش زیر و با روش‌های گزارش شده تهیه گردید [۴۶].



آلومینیوم ۲- بوتوکسید در دمای $167^\circ C$ و فشار حدود 5 mmHg تقطیر و خالص سازی شد و با حلال

۲- بوتانول به غلظت ۲ مولار رسانده شد و در ظرف در بسته به دور از رطوبت نگهداری گردید. این

ترکیب به عنوان پیش‌ماده در تهیه نانو بوهمیت به کار رفت.

۲-۳-۲- تهیه بستر نانو بوهمیت

۱۰ میلی‌لیتر از محلول ۲ مولار آلومینیوم ۲- بوتوکسید درون بشر ۲۵ میلی‌لیتری ریخته شد و داخل

راکتور استیل حاوی ۶۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار داده شد. سپس به مدت ۵ ساعت در دمای $100^\circ C$ درون

آون الکتریکی حرارت داده شد. در طی این مدت آلکوکسید با نفوذ بخار آب هیدرولیز شد. سپس فرآورده

صاف شده و در دمای $100^\circ C$ در آون خشک گردید. طیف IR و الگوی پراش پرتو ایکس نانو بوهمیت در

شکل‌های (۳-۵) و (۳-۹) نشان داده شده است. مساحت سطح نانو بوهمیت تهیه شده $326 \text{ m}^2/\text{g}$ تعیین

شد [۴۷].

۲-۳-۳- تهیه نانو بوهمیت عامل دار شده با لیگاند کلردار

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، مقدار ۱ گرم نانو بوهمیت به همراه ۴۰۰ میکرولیتر ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل کلراید در ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک به عنوان حلال، به مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلاکس، به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. مخلوط واکنش صاف شد و پس از چندین بار شستشو با تولوئن در آون الکتریکی خشک شد.

۲-۳-۴- آمین دار کردن نانوبوهمیت عامل دار شده

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ گرم از بوهمیت عامل دار شده با لیگاند کلردار به ۸ میلی مول (۰/۵ میلی لیتر) اتیلن دی آمین افزوده شد و ۲۵ میلی لیتر تولوئن خشک به عنوان حلال، به مدت ۴۸ ساعت در شرایط رفلاکس به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. در طی این زمان ۱/۲ میلی لیتر تری اتیل آمین به عنوان باز هر ۶ ساعت به مخلوط واکنش اضافه شد. سپس مخلوط واکنش صاف شده و پس از چندین بار شستشو با تولوئن خشک در آون الکتریکی خشک گردید.

۲-۳-۵- تهیه کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم نشانده شده بر روی نانو بوهمیت

عامل دار شده با آمین

مقدار ۰/۳ گرم از $\text{VO}(\text{acac})_2$ در بالن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و ۰/۵ گرم نانو بوهمیت عامل دار شده با آمین در مرحله قبل (۲-۳-۴) و ۲۵ میلی لیتر کلروفرم به عنوان حلال به آن اضافه گردید. این مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای 62°C در شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس محتویات بالن صاف گردیده و با کلروفرم چندین بار شستشو داده شد و در آون الکتریکی خشک گردید.

۲-۴- بررسی فرایند اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن

وانادیوم

۲-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال

برای بررسی اثر نوع حلال، هفت واکنش همسان در اپوکسایش سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در بالن ۱۰ میلی لیتری، ۶۵ میکرو لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۲۵ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن وانادیوم، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر از حلال‌های تتراکلرید کربن، کلروفرم، دی کلرومتان، تولوئن، متانول، استونیتریل و استون با هم مخلوط شدند. این مخلوط‌ها در نقطه جوش حلال مورد نظر (به ترتیب ۷۷، ۶۱، ۴۰، ۱۱۰، ۶۵، ۸۲ و ۵۶ درجه سانتی گراد) به مدت ۳ ساعت رفلاکس شدند. پیشرفت واکنش به وسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۱۲) آورده شده است. بر اساس این نتایج حلال تتراکلرید کربن جهت بررسی دیگر پارامترها انتخاب گردید.

۲-۴-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی اثر مقدار کاتالیزگر چهار واکنش همسان انجام شد. در چهار بالن ۱۰ میلی لیتری، ۶۵ میکرو لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن به عنوان حلال ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. سپس مقدارهای صفر، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۳ گرم از کاتالیزگر ناهمگن به هر یک از بالن‌ها اضافه گردید. این مخلوط‌ها با همزن مغناطیسی در دمای ۸۰°C به مدت ۱۰۰ دقیقه هم زده و رفلاکس شدند. پیشرفت واکنش توسط دستگاه

کروماتوگرافی گازی دنبال شد نتایج در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است. براساس این نتایج مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر جهت ادامه بررسی ها انتخاب شد.

۲-۴-۳- بررسی اثر نوع اکسنده

در سه بالن ۱۰ میلی لیتری، ۶۵ میکرولیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن به عنوان حلال و ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر ناهمگن با هم مخلوط شدند. به هر بالن یکی از اکسندهای ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول)، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید ۰/۱۶ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) هیدروژن پراکسید و ۰/۱ گرم (۱/۱۲ میلی مول) اوره هیدروژن پراکسید اضافه شد. مخلوط هر یک از بالن ها به مدت ۱۰۰ دقیقه در دمای 80°C رفلاکس شد. همچنین در ۳ بالن ۱۰ میلی لیتری دیگر واکنش های مشابهی در ۱ میلی لیتر استونیتریل به جای تتراکلرید کربن به عنوان حلال انجام شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۴) آورده شده است. بر این اساس اکسنده ی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن جهت ادامه بررسی ها انتخاب گردید.

۲-۴-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده

در پنج بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر ناهمگن، ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن ۶۵ میکرولیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن با هم مخلوط شدند. سپس مقدارهای متفاوتی از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (۰/۵-۰/۱ میلی لیتر) به هر کدام از بالن ها اضافه شد. مخلوط ها بوسیله ی هم مغناطیسی در دمای 80°C و در شرایط رفلاکس به مدت ۱۰۰ دقیقه همزده شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۵) آورده شده است.

بر این اساس، مقدار ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید جهت ادامه بررسی‌ها انتخاب شد.

۲-۴-۵- بررسی اثر مقدار حلال

در سه بالن ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۶۵ میکرولیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. سپس مقدارهای مختلفی از حلال تتراکلرید کربن (۳-۱ میلی لیتر) به هر کدام اضافه شد. مخلوط‌ها بوسیله‌ی همزن مغناطیسی در دمای ۸۰°C در شرایط رفلاکس به مدت ۱۰۰ دقیقه همزده شدند. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۶) آورده شده است. بر اساس این نتایج مقدار ۱ میلی لیتر به عنوان مقدار بهینه حلال تتراکلرید کربن انتخاب شد.

۲-۴-۶- بررسی اثر زمان

در بالن ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۶۵ میکرولیتر (۰/۵ میلی مول) در سیکلواکتن، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. مخلوط‌ها بوسیله‌ی همزن مغناطیسی در دمای ۸۰°C در شرایط رفلاکس به مدت زمان‌های مختلف (۲۴۰-۱۵ دقیقه) همزده شدند. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۱۷) آورده شده است. براساس این نتایج زمان ۱ ساعت به عنوان زمان مناسب انتخاب گردید.

۲-۴-۷- بررسی اثر دما

در سه بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن، ۶۵ میکرو لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید اضافه شد. مخلوطها در دمای محیط، ۴۰°C یا در دمای رفلاکس به مدت ۱ ساعت هم زده شدند. پیشرفت واکنشها با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۸) آورده شده است. براساس این نتایج دمای رفلاکس به عنوان دمای بهینه فرآیند انتخاب گردید.

۲-۴-۸- بررسی اپوکسایش آلکنهای دیگر

در شش بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول از آلکنهای مختلف (استایرن، α -متیل استایرن، ۱-هگزن، سیکلو هگزن، α -پایین و ۱-اکتن)، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن اضافه شد. سپس ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به مخلوط واکنش اضافه گردید و در دمای ۸۰°C در زمانهای مختلف رفلاکس شد. پیشرفت واکنشها به وسیلهی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۱۰) آورده شده است.

۲-۴-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن و انادیوم در اپوکسایش سیکلواکتن

بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزگر ناهمگن و انادیوم در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در شرایط بهینه انجام شد و پس از هر بار واکنش، مخلوط واکنش صاف شده، سپس رسوب بدست آمده خشک گردید. این رسوب دوباره برای اپوکسایش سیکلواکتن به کار گرفته شد. این کار برای چهار بار تکرار شد. نتایج در جدول (۳-۱۱) و شکل (۳-۱۹) آورده شده است.

بحث و نتیجه گیری

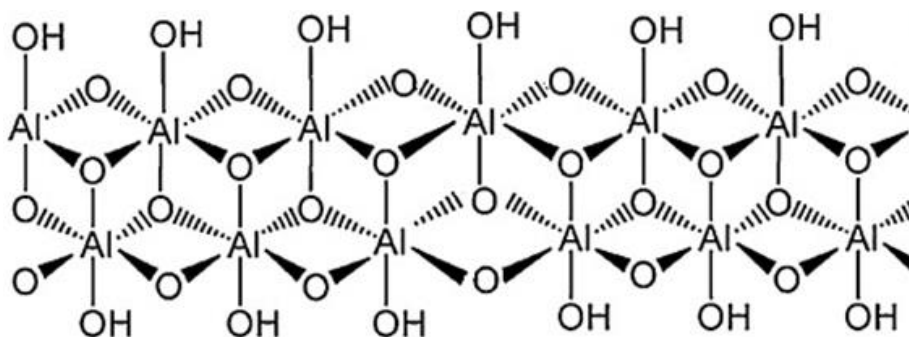
۳- بررسی نتایج

با توجه به افزایش نگرانی‌های زیست‌محیطی در استفاده از کاتالیزگرهای همگن و همچنین مشکل عدم بازیابی و قیمت بالای آن‌ها، می‌توان با جایگزین کردن کاتالیزگرهای ناهمگن به جای نوع همگن، مشکلات ذکرشده را بر طرف نموده و کاتالیزگرهای قابل بازیابی را تهیه نمود. برای این کار، کاتالیزگر همگن را روی یک بستر جامد یا تکیه‌گاه قرار می‌دهند. این بسترهای جامد می‌توانند پلیمرهای آلی یا بسترهای معدنی باشند. در این پژوهش، برای قرار دادن گونه‌های کاتالیزوری بر روی بستر، روش پیوند کووالانسی لیگاند بر روی بستر به کار گرفته شد. این روش یکی از روش‌های پایه برای سنتز کاتالیزگرهای ناهمگن می‌باشد که در آن پلیمرهای آلی و بسترهای معدنی نخست با یک لیگاند عامل‌دار شده و سپس کمپلکس‌های فلزی با این عامل پیوند شده، پیوند کووالانسی - کئوردیناسیونی برقرار نموده و به بستر پیوند می‌شوند. این عوامل پیوند دهنده همواره دارای یک یا چند اتم دهنده الکترون مانند فسفر، نیتروژن، اکسیژن و گوگرد می‌باشند. در این پژوهش نیز ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید و اتیلن دی آمین به عنوان پیوند دهنده به کار گرفته شدند. مزیت استفاده از آن‌ها افزایش طول زنجیر و ایجاد کیفیت هنگام اتصال به کمپلکس وانادیوم است که باعث پایداری کمپلکس می‌شود. از طرف دیگر، اکسیدهای معدنی به سبب وجود عناصر فلزی در اسکلت اصلی آن‌ها نسبت به پلیمرهای آلی دارای برتری هستند. پلیمرهای آلی در دمای بالا یا با تابش امواج فرابنفش و گاما تخریب می‌شوند، اما اکسیدهای معدنی پایداری حرارتی بالایی دارند و در مقابل تابش نور فرابنفش تخریب نمی‌شوند. از این رو در این پژوهش اکسید معدنی نانو بوهمیت به عنوان بستر و تکیه‌گاه استفاده شد. علاوه بر برتری‌هایی که ذکر شد، نانو بوهمیت دارای برتری‌های قابل توجه دیگری نیز می‌باشد که به شرح زیر است:

۱- وجود گروه‌های هیدروکسیل فراوان روی سطح نانو بوهمیت آن را بسیار واکنش‌پذیر کرده و به راحتی عامل‌دار می‌شود.

۲- تهیه این بستر به روش سل-ژل انجام شده و آبکافت هیدروترمال ذراتی در ابعاد نانو به دست می دهد که دارای مساحت سطح بسیار بالایی هستند و این امر موجب می شود سرعت انجام واکنش ها بر روی بسترهای نانو بسیار بالاتر باشد.

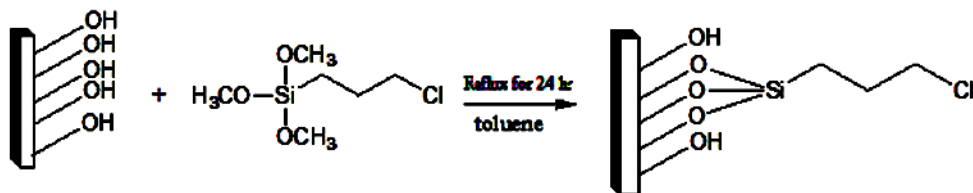
۳- تهیه نانو بوهمیت آسان بوده و از پایداری حرارتی بالایی برخوردار می باشد. در شکل زیر تصویر ساختار سطحی نانو بوهمیت آورده شده است که در آن به هر اتم آلومینیوم یک گروه هیدروکسیل متصل شده است. این گروه ها آماده ی پیوند لیگاند بر روی بستر بوده و سپس با افزودن کمپلکسی از وانادیوم، فلزدار می شوند. آنگاه می توان آن را به عنوان کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش آلکن ها به کار گرفت.



شکل (۳-۱): ساختار نانو بوهمیت.

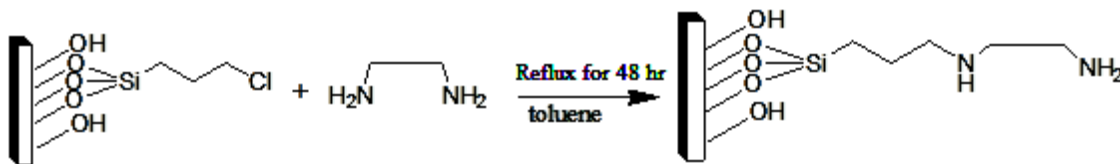
۳-۱- تهیه کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم V-AFNB

نحوه تهیه بستر نانو بوهمیت، عامل دار کردن آن با لیگاند کلردار و آمین دار و نشان دادن فلز مورد نظر روی آن به ترتیب در قسمت‌های (۲-۳-۲)، (۳-۳-۲)، (۴-۳-۲) و (۵-۳-۲) توضیح داده شده است. مراحل تهیه کاتالیزگر در شکل‌های (۲-۳)، (۳-۳) و (۴-۳) به صورت شماتیک نشان داده شده است.



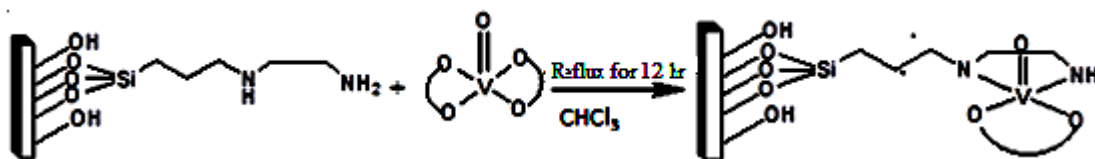
شکل (۲-۳): عامل دار کردن نانو بوهمیت با لیگاند کلردار

نانو بوهمیت در مرحله اول با لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید عامل دار شد. در این واکنش گروه‌های متوکسی لیگاند کلردار با پیوند کوالانسی به گروه‌های هیدروکسیل بستر نانو بوهمیت متصل شده و نانو بوهمیت عامل دار شده برای واکنش بعدی آماده می‌شود.



شکل (۳-۳): آمین دار کردن بوهمیت عامل دار شده با لیگاند کلردار

در مرحله‌ی بعد نانو بوهمیت عامل دار شده با لیگاند کلردار با اتیلن دی آمین واکنش می‌دهد. در این واکنش اتیلن دی آمین جایگزین گروه کلر شده و نانو بوهمیت آمین دار تهیه می‌شود. واکنش در حضور یک باز انجام می‌شود تا خروج آنیون کلرید راحت تر صورت گیرد.

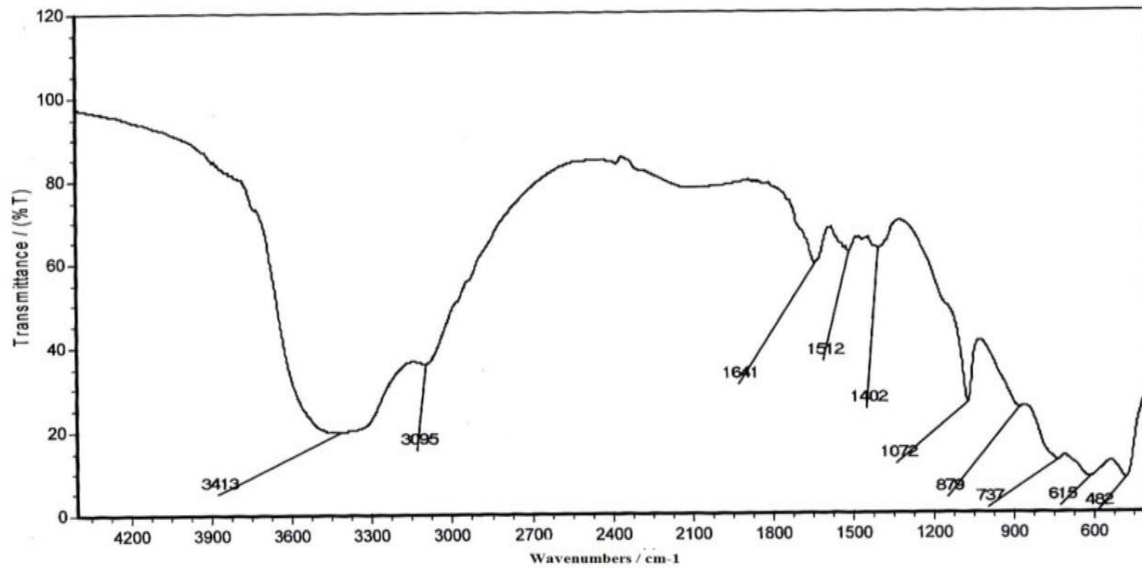


شکل (۴-۳): سنتز کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم V-AFNB

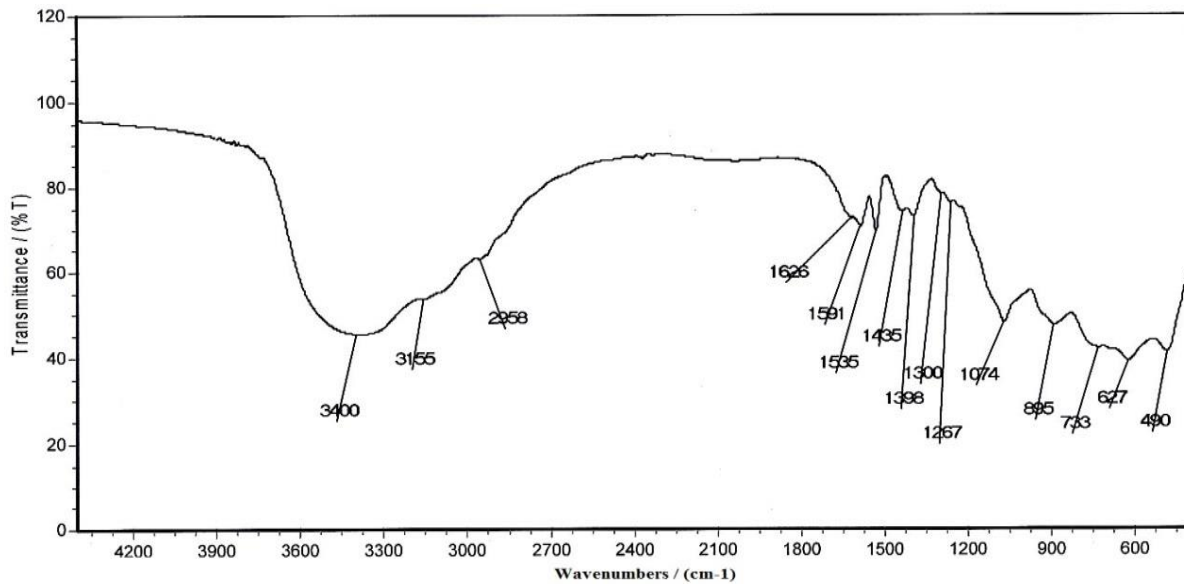
در مرحله نهایی نیز نانو بوهمیت آمین دار با کمپلکس استیل استوناتو وانادیوم اکسو در حلال کلروفرم رفلکس شده و با خروج یک گروه استیل استوناتو از کره کئوردیناسیون داخلی کمپلکس، اتیلن دی آمین با اتصال از هر دو نیتروژن خود جایگزین آن شده و به این ترتیب کمپلکس فلزی به بستر نانو بوهمیت متصل می‌شود [۲۳]. برای تأیید پیوند شدن ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید، اتیلن دی آمین و کمپلکس فلزی به بستر نانو بوهمیت تکنیک‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، آنالیز عنصری، ICP و الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) به کار گرفته شد.

طیف IR نانوبوهمیت در شکل (۳-۵) آورده شده است که در آن، یک نوار قوی در 482 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش خمشی Al-OH است. نوار دیگری هم در 615 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به حرکات انتقالی O^{2-} و نوار 737 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Al-OH است. نواری هم که در محدوده 1072 cm^{-1} دیده می‌شود ارتعاش خمشی AIO-H را نشان می‌دهد. دو نوار در 3095 cm^{-1} و 3413 نیز مربوط به ارتعاش‌های کششی AIO-H هستند. با مقایسه طیف IR نانو بوهمیت با طیف‌هایی که بعد از هر بار عامل دار شدن از ترکیب گرفته شده است، مشخص می‌شود که ساختار نانو بوهمیت در تمام مراحل حفظ شده است. بررسی طیف IR نانو بوهمیت عامل دار شده با لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل کلراید شکل (۳-۶) نشان می‌دهد که وجود نواری در محدوده 2958 cm^{-1} می‌تواند مربوط به پیوند C-H لیگاند باشد و با توجه به این که مقدار این لیگاند در ترکیب کم است، پیوند C-Cl که باید در محدوده $600-650$ دیده می‌شد ظاهر نشده است. به غیر از این مورد تغییر دیگری نسبت به نانو بوهمیت دیده نمی‌شود. در بررسی طیف IR نانو بوهمیت آمین دار شده با اتیلن دی آمین (شکل ۳-۷)، ظاهر شدن نوار جدید در (1072) می‌تواند مربوط به ارتعاش خمشی N-H اتیلن دی آمین باشد. ارتعاش کششی N-H در ناحیه $3300-3400 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود که با نوار مربوط به گروه هیدروکسیل بستر همپوشانی کرده است. در بررسی طیف IR نمونه پس از واکنش استیل استوناتو وانادیوم اکسو با نانو

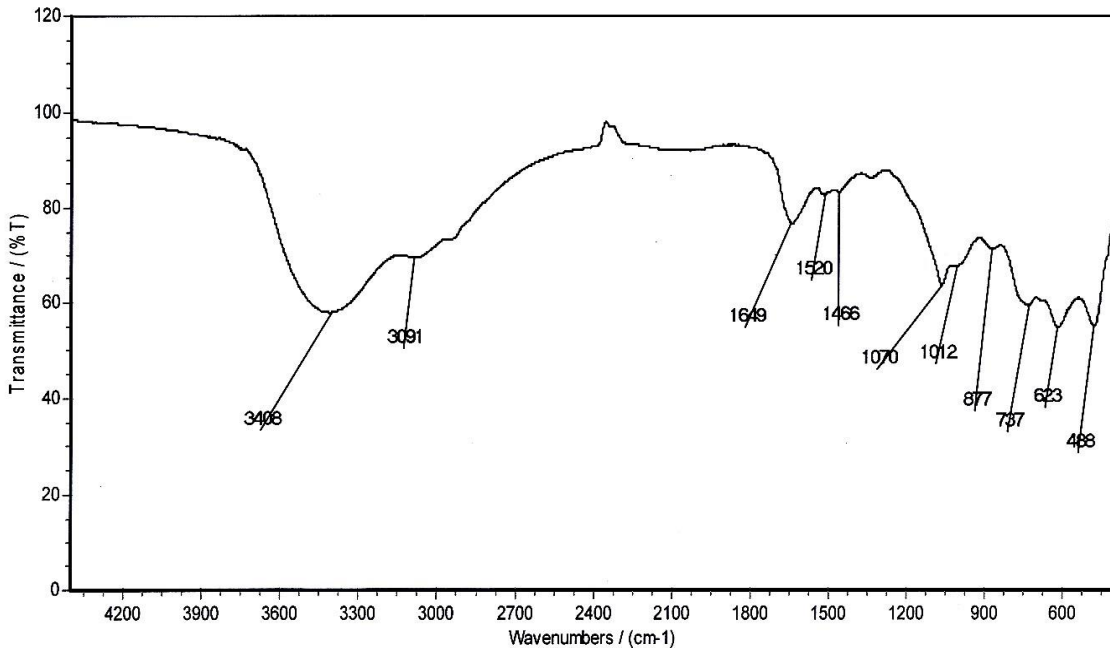
بوهمیت عامل دار شده با اتیلن دی آمین، V-AFNB در شکل (۳-۸)، ظاهر شدن نوار جدید در ناحیه cm^{-1} 984^1 مربوط به ارتعاش گروه (V=O) کمپلکس وانادیوم می باشد.



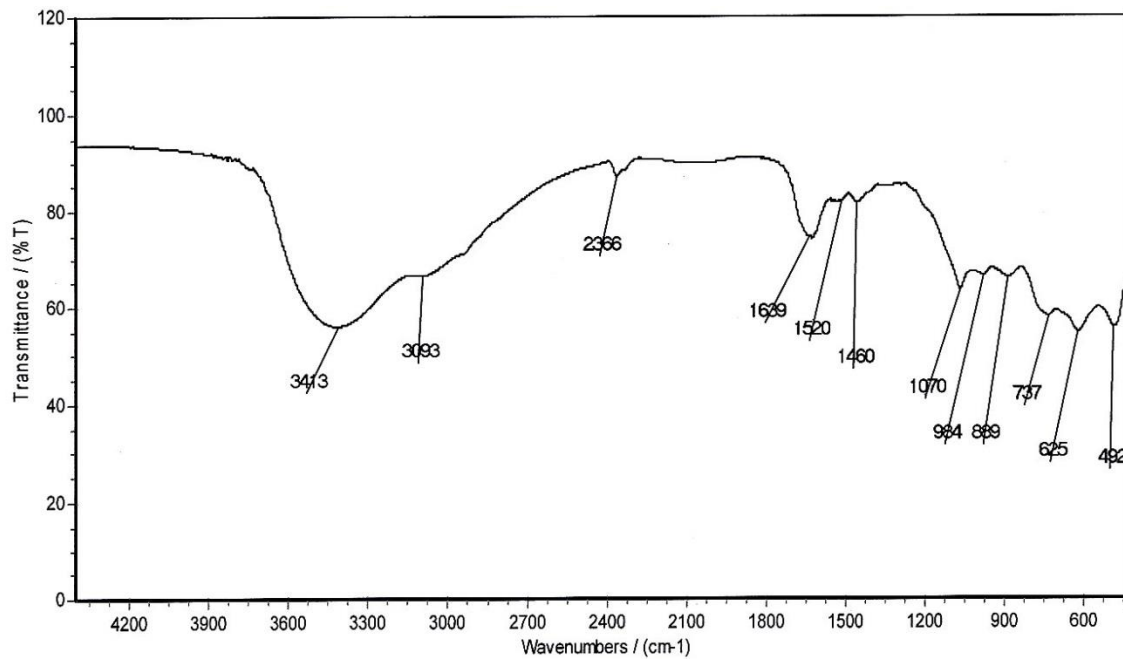
شکل (۳-۵): طیف FT-IR بوهمیت تهیه شده در دمای 100°C



شکل (۳-۶): طیف FT-IR بوهمیت عامل دار شده با لیگاند کلردار



شکل (۷-۳): طیف FT-IR بوهمیت آمین دار شده با اتیلن دی آمین



شکل (۸-۳): طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2

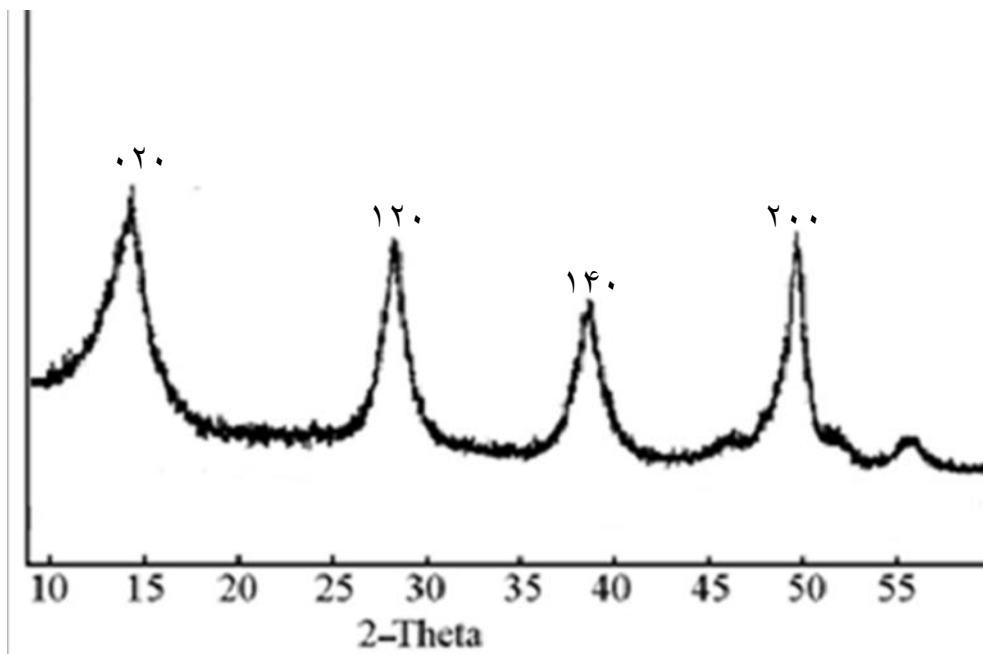
همچنین با تکنیک آنالیز عنصری قرار گرفتن لیگاندهای ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید و اتیلن دی آمین روی بستر بررسی شد و درصدهای نیتروژن و کربن هر دو نمونه به این صورت گزارش شد: برای نانو بوهمیت عامل دار شده با لیگاند کلردار، درصد کربن ۱۰/۲۵ است که گواه قرار گرفتن ۲/۸۵ میلی مول لیگاند کلردار روی یک گرم نانو بوهمیت می باشد و برای نانو بوهمیت عامل دار شده با اتیلن دی آمین درصد نیتروژن ۵/۷۷۲ می باشد که گواه قرار گرفتن ۲/۰۴ میلی مول اتیلن دی آمین روی یک گرم نانو بوهمیت عامل دار شده است.

بوسیله تکنیک ICP مقدار وانادیوم نمونه فلزدار شده نیز بررسی شد که معادل ۰/۶۶ mmol/g بود. بدین ترتیب این داده ها نشان می دهد که با توجه به مقدار لیگاندهای نشانده شده روی بستر نانو بوهمیت، تقریباً ۳۲ درصد آن ها با فلز وانادیوم پیوند داده است.

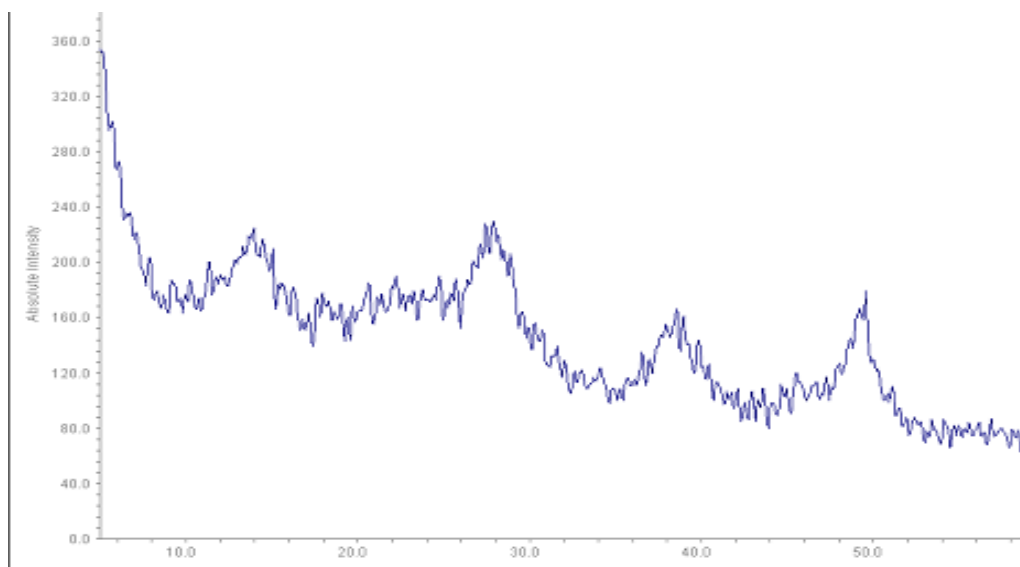
همچنین داده های حاصل از XRD همانند IR نشان می دهد که نانوبوهمیت در فرآیندهای عامل دار کردن و فلزدار کردن تغییری نکرده است زیرا شدت و پهنای نوارها در الگوی XRD کاتالیزگر ناهمگن کاملاً با الگوی نانو بوهمیت مطابقت کامل دارد و هیچ ناخالصی فازی در آن دیده نمی شود. این پدیده به سبب ناپیچ بودن مقدار کمپلکس نشانده شده بر بستر نانوبوهمیت و ملایم بودن شرایط عامل دار و فلزدار کردن آن است. در جدول ۱-۳ داده های XRD نمونه با نمونه استاندارد نانوبوهمیت در جدول ۲-۳ مقایسه شده است. با استفاده از رابطه شرر می توان اندازه ذره های بستر را در مراحل گوناگون بدست آورد. با مقایسه الگوی پراش پرتو X نانوبوهمیت (شکل ۳-۹) و کاتالیزگر ناهمگن سنتز شده (شکل ۳-۱۰) نتیجه می گیریم که اندازه ی نانو ذره های بوهمیت در تمام مراحل واکنش حفظ شده است. اندازه ذره های بدست آمده بر اساس رابطه ی شرر برای بلندترین نوار دیده شده در الگوی پراش نمونه V-AFNB، حدود ۶ نانومتر محاسبه شده که نسبت به اندازه ذره های گزارش شده برای نانوبوهمیت [۴۷] تغییر چشمگیری

نکرده است. رابطه ی شرر:

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



شکل (۳-۹): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه استاندارد نانوبوهمیت



شکل (۳-۱۰): الگوی پراش پرتو ایکس نمونه پودر کاتالیزگر ناهمگن

جدول ۱-۳: مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های نانو بوهمیت کاتالیزگر V-AFNB با نمونه استاندارد بوهمیت

hkl	JCPDS card (Boehmite)	NB Sample	V-AFNB
	D		
۰۲۰	۶/۱۱۰	۶/۱۲۲	۶/۳۶۸
۱۲۰	۳/۱۶۴	۳/۱۶۱	۳/۲۰۵
۱۴۰	۲/۳۴۶	۲/۳۴۱	۲/۳۳۹
۲۰۰	۱/۸۵۰	۱/۸۵۱	۱/۸۴۸

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

21-1307

d	6.11	3.16	2.35	6.11	γ-AlOOH Aluminum Oxide Hydroxide	★				
1/1 ₁	100	65	55	100			(Boehmite)			
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Ni Dia. Cut off 1/1 ₁ Diffractometer Ref. National Bureau of Standards, Circular 539, Vol. 3, 38 (1953)					d Å	I/I ₁	hkl	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. Orthorhombic S.G. Amam (63) a ₀ 3.700 b ₀ 12.227 c ₀ 2.868 A C α β γ Z 2 Dx 3.070 Ref. Ibid.					6.11	100	020	1.1711	<2	062
εα 1.64-1.65 nωβ 2V D mp Color Sign Ref. Ibid.					3.164	65	120	1.1609	4	271
This data was originally on 5-0190 with the a and c reversed, and called "α". Sample from Aluminum Company of America. Spec. Anal.: <0.1% Ca, Mg, Si; <0.01% Fe, Mn, Ni, Ti; <0.001% Cr, Cu. Pattern at 25°C.					2.346	55	140,031	1.1337	6	202
					1.980	6	131	1.1152	2	272
					1.860	30	051	1.0917	<2	331
					1.850	25	200	1.0459	2	082
					1.770	6	220	1.0281	2	351
					1.662	14	151	0.9903	<2	262
					1.527	6	080	.9818	<2	
					1.453	16	231	.9506	2	371
					1.434	10	002	.9310	2	033
					1.412	2	180	.9247	2	400,322
					1.396	2	022	.9105	2	282
					1.383	6	171	.9023	2	133
					1.369	2	260	.8937	2	342
					1.312	16	251	.8907	2	053
					1.303	4	122	.8660	<2	153
					1.224	2	320	.8507	2	431
					1.209	2	320	.8316	2	233
					1.178	4	280	.8286	4	451

۲-۳- بررسی کارایی کاتالیزوری

برای بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر V-AFNB این کاتالیزگر در واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. در این واکنش‌ها که شمایی از آن در شکل (۳-۹) نشان داده شده است، از سیکلواکتن به عنوان آلکن پایه استفاده شد و پارامترهای گوناگونی همچون حلال، اکسنده، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر آن‌ها بهینه سازی شد که در ادامه به آن‌ها خواهیم پرداخت.



شکل (۳-۱۱): واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله‌ی کاتالیزگر V-AFNB

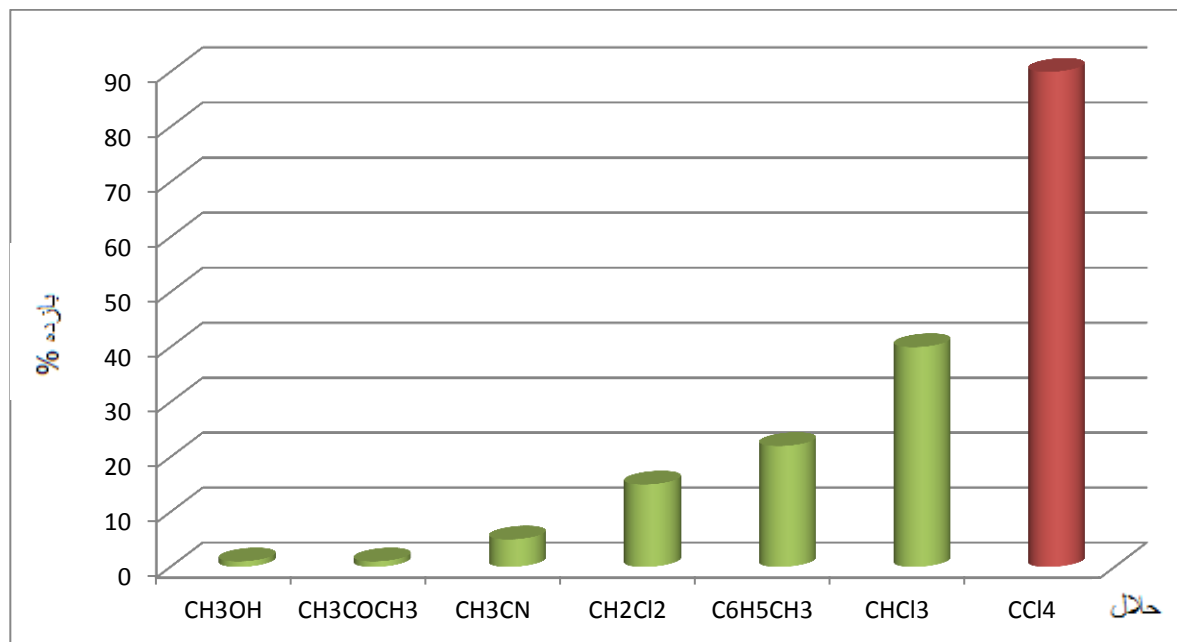
۱-۲-۳- بررسی اثر نوع حلال

برای بررسی این پارامتر واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در حلال‌های گوناگون مطابق روشی که در قسمت (۲-۴-۱) گفته شده است انجام شد. داده‌های این بررسی در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۱۲) آورده شده است. این داده‌ها نشان می‌دهد که واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال‌های غیر قطبی مانند تتراکلرید کربن و کلروفرم بازده بالاتری نسبت به حلال‌های دیگر نظیر استون، متانول و استونیتریل دارند. بازده این واکنش در حلال‌های تولوئن و دی‌کلرومتان که حلال‌های با قطبیت کم هستند خوب است ولی بسیار کمتر از تتراکلریدکربن که حلال کاملاً غیرقطبی و بدون قابلیت کوئوردینه شونده است، می‌باشد. در توضیح این نتایج می‌توان گفت که حلال‌های با قدرت کوئوردینه کنندگی بالا مثل آب و متانول، با فلز مرکزی وارد واکنش شده و با واکنش‌گر برای کوئوردینه شدن به فلز

رقابت می کنند و مانع پیوند شدن واکنشگر به فلز می شوند در نتیجه بازده واکنش پایین می آید و حتی به نزدیک صفر هم می رسد. با توجه به این که حلال های کلردار توانایی کوئوردینه شدن ندارند، حلال های مناسبی برای این واکنش ها می باشند [۴۸،۴۹].

جدول (۳-۳): بررسی اثر حلال در اپوکسایش آلکن ها (۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱ میلی لیتر حلال، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در زمان ۱۰۰ دقیقه و دمای رفلکس)

حلال (ml)	بازده واکنش اپوکسایش (درصد)
تتراکلریدکربن	۹۵
کلروفرم	۴۵
دی کلرو متان	۱۵
تولوئن	۲۲
استونیتربیل	۵
متانول	۱
استون	۱



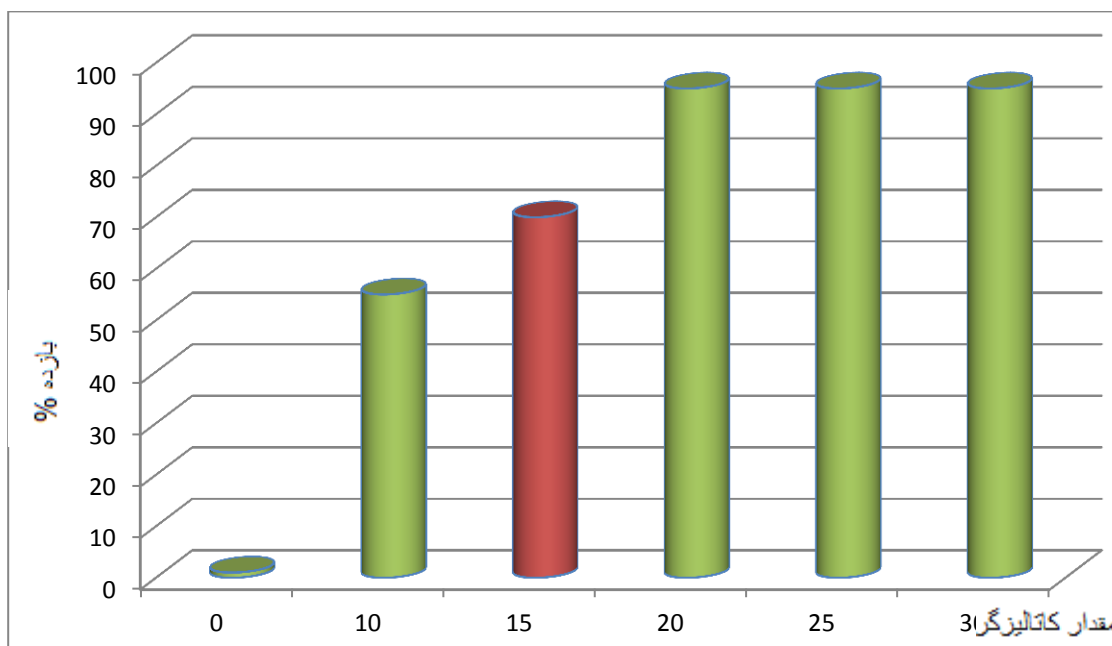
شکل (۳-۱۲): بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۰۰ دقیقه در حضور ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB

۳-۲-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال تتراکلریدکربن و مقادیر مختلفی از کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB بر اساس روش گفته شده در قسمت (۲-۴-۲) انجام شد. بازده واکنش‌ها در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است. این داده‌ها نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کاتالیزگر بازده واکنش در ابتدا افزایش و سپس ثابت باقی می‌ماند. از آنجایی که ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید برای حمله به پیوند اولفینی آلکن الکتروفیل ضعیفی است، یون فلزی کاتالیزگر ناهمگن با اتصال به آن، اکسیژن را برای اپوکسایش پیوند دوگانه فعال می‌کند و این واکنش بدون حضور یون فلزی انجام نمی‌شود. با توجه به داده‌های بدست آمده، مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNB به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد که با توجه به مقدار کم آن نسبت به سایر سیستم‌های کاتالیزوری، دارای اهمیت می‌باشد.

جدول (۳-۴): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به مدت ۱۰۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده فرآوردهی اپوکسایش (درصد)
۰	۱
۱۰	۵۵
۱۵	۷۰
۲۰	۹۵
۲۵	۹۵
۳۰	۹۵



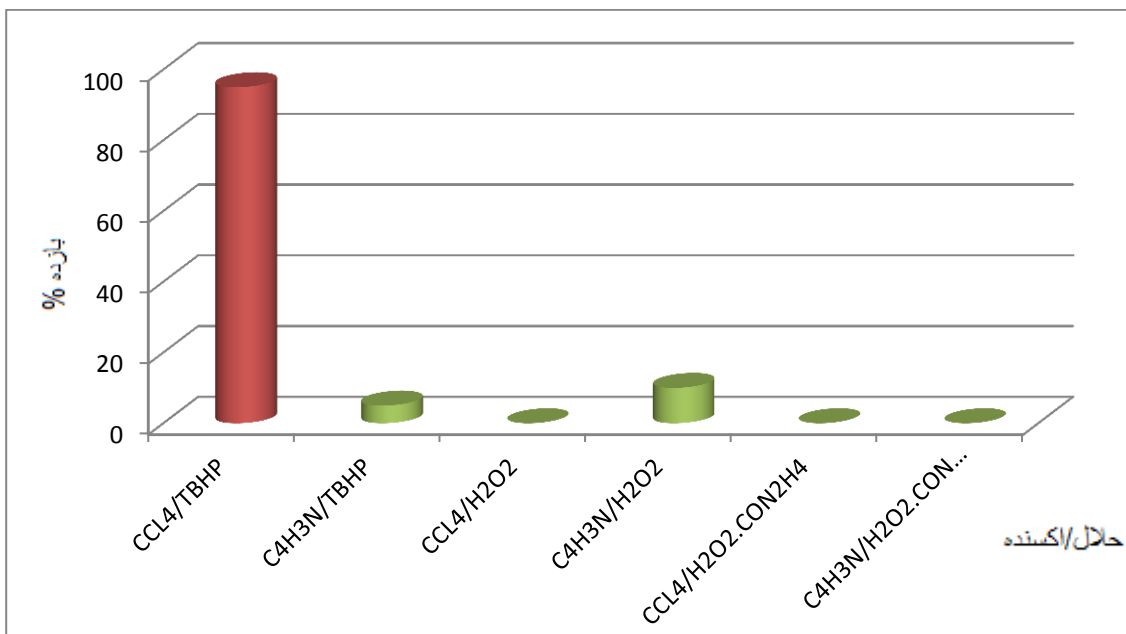
شکل (۳-۱۳): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به مدت ۱۰۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

۳-۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده

نتایج بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB که در قسمت (۳-۴-۲) توضیح داده شد، در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۴) آورده شده است. با توجه به این نتایج، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به همراه تتراکلرید کربن بازده بیشتری نسبت به هیدروژن پراکسید و اوره هیدروژن پراکسید نشان می‌دهد. این نتایج می‌تواند به این علت باشد که ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال‌های غیر قطبی بهتر حل می‌شود و واکنش آن با بازده بیشتری همراه است، ولی اکسنده‌های دیگر مثل هیدروژن پراکسید به دلیل وجود آب در ساختارشان، در حلال‌های قطبی مثل استونیتریل بهتر جواب می‌دهد ولی بازده واکنش به علت رقابت آب با اکسنده در اتصال به کمپلکس فلزی پایین است. بنابراین ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده برتر انتخاب شد.

جدول (۳-۵): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای رفلکس به مدت ۱۰۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB

بازده واکنش %	اکسنده	حلال
۹۵	t-BuOOH	تتراکلرید کربن
۵	t-BuOOH	استونیتریل
۰	H ₂ O ₂	تتراکلرید کربن
۱۰	H ₂ O ₂	استونیتریل
۰	H ₂ O ₂ .CON ₂ H ₂	تتراکلرید کربن
۰	H ₂ O ₂ .CON ₂ H ₂	استونیتریل



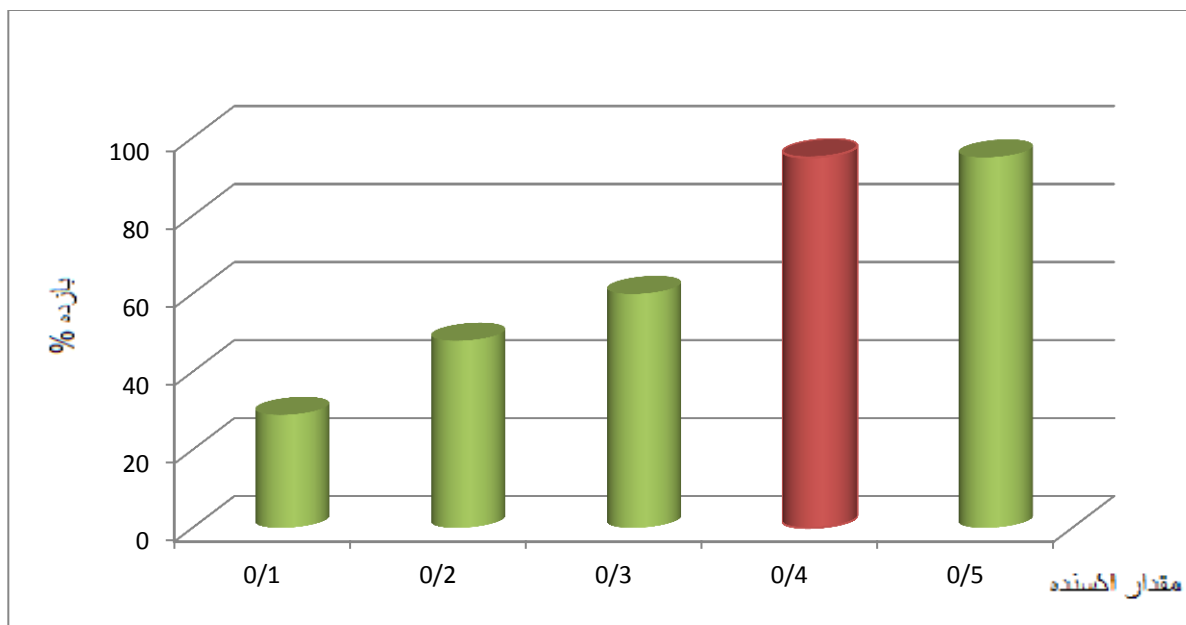
شکل (۳-۱۴): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای رفلکس به مدت ۱۰۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB

۳-۲-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده

برای بررسی این پارامتر، واکنش‌هایی بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۲-۴-۴) انجام شد و داده‌های آن در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۵) آورده شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد در شرایط آزمایش، با افزایش مقدار اکسنده بازده افزایش می‌یابد تا اینکه با استفاده از مقدار ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید بازده به بیش‌ترین مقدار رسیده و ثابت می‌شود. بنابراین این مقدار به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. بدین ترتیب نسبت مولی بهینه‌ی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به سیکلواکتن ۲:۱ می‌باشد که نسبت به مقدار ۳:۱ گزارش شده در منابع کمتر می‌باشد [۵۰].

جدول (۳-۶): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 به مدت ۱۰۰ دقیقه

مقدار اکسنده		نسبت اکسنده به سیکلواکتن	بازده واکنش %
ml	mmol		
۰/۱	۰/۲۸	۰/۵۶	۲۹
۰/۲	۰/۵۶	۱/۱۲	۴۸
۰/۳	۰/۸۴	۱/۶۸	۶۰
۰/۴	۱/۱۲	۲/۲۴	۹۵
۰/۵	۱/۴	۲/۸	۹۵



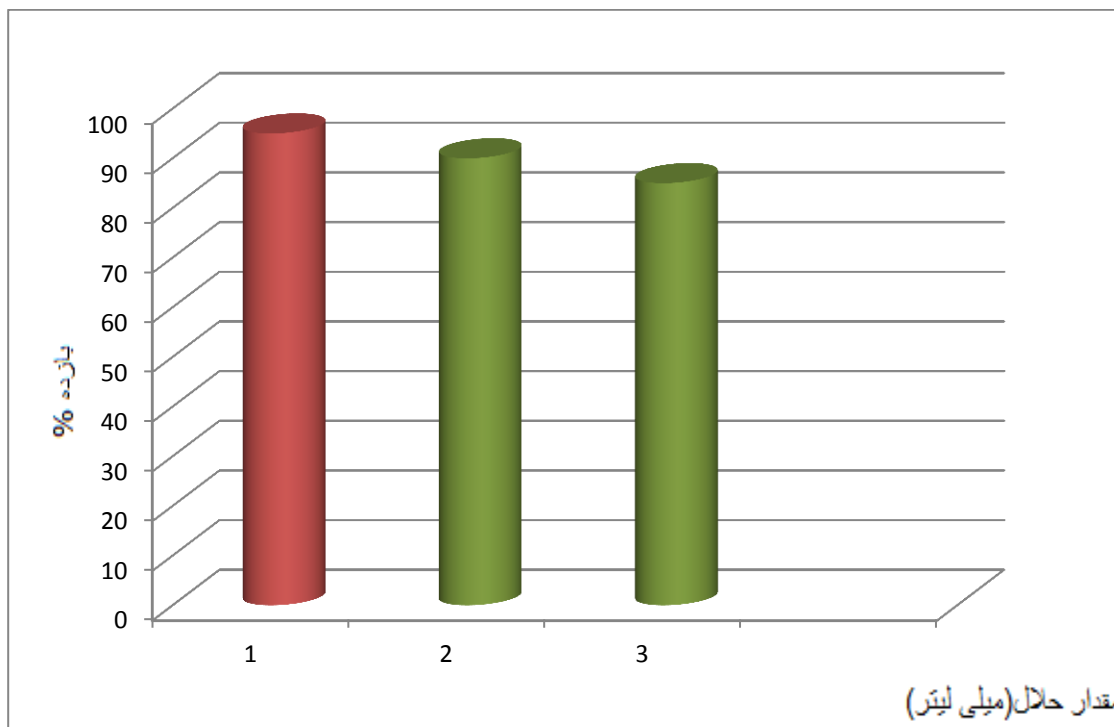
شکل (۳-۱۵): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB2 به مدت ۱۰۰ دقیقه

۳-۲-۵- بررسی اثر مقدار حلال

در بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش با مقادیرهای گوناگونی از حلال تتراکلرید کربن بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۵) انجام شد. داده‌های بدست آمده نشان می‌دهد هرچه حجم حلال کمتر باشد پیشرفت واکنش بیشتر است، چون در حجم کمتر تعداد برخورد ذرات بیشتر بوده و بازده افزایش می‌یابد که این پدیده یکی از مزیت‌های این سیستم است. بر اساس این داده‌ها مقدار ۱ میلی‌لیتر حلال به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۷): بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB به مدت ۱۰۰ دقیقه

مقدار حلال	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
۱	۹۵
۲	۹۰
۳	۸۵



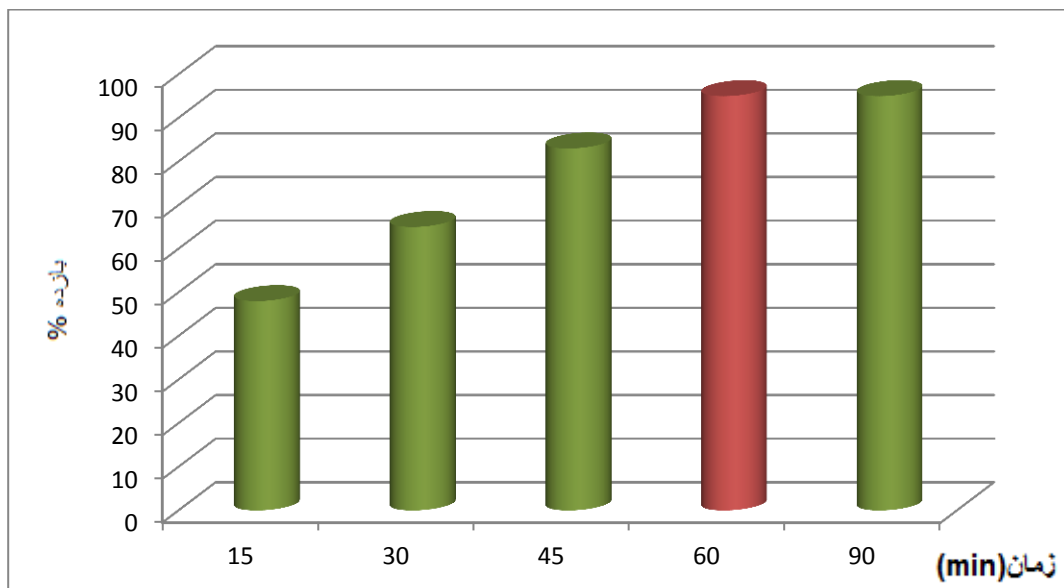
شکل (۳-۱۶): بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB به مدت ۱۰۰ دقیقه

۳-۲-۶- بررسی اثر زمان

این پارامتر نیز در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در زمان‌های گوناگون و بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۲-۴-۶) بررسی شد. داده‌ها در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۱۷) آورده شده است. این داده‌ها نشان می‌دهد مطابق انتظار با افزایش زمان، بازده بیشتر می‌شود تا اینکه پس از ۶۰ دقیقه به بیش‌ترین مقدار رسیده و ثابت می‌شود. بنابراین زمان ۶۰ دقیقه مناسب‌ترین زمان برای انجام واکنش اپوکسایش با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB است.

جدول (۳-۸): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن

زمان (min)	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
۱۵	۴۸
۳۰	۶۵
۴۵	۸۳
۶۰	۹۵
۹۰	۹۵



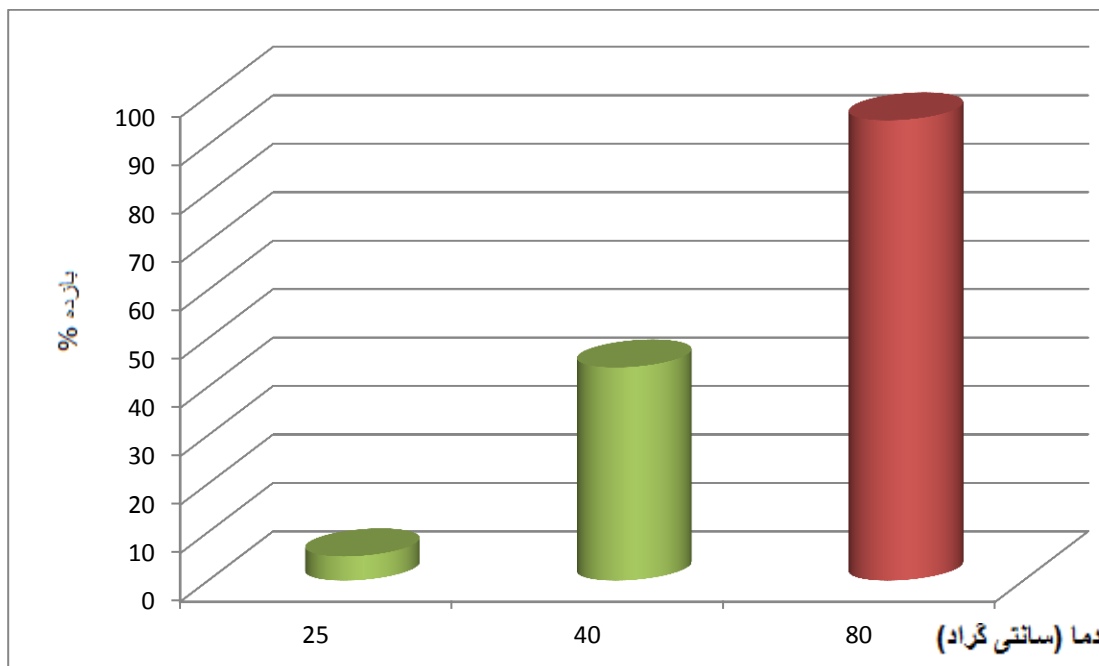
شکل (۳-۱۷): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن

۳-۲-۷- بررسی اثر دما

واکنش اپوکسایش سیکلواکتن همان طور که در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۸) دیده می‌شود در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بررسی شد. همچون پارامترهای دیگر، این پارامتر هم بر پایه‌ی واکنش‌های اپوکسایش گفته شده در بخش (۲-۴-۷) بررسی شد. داده‌های بدست آمده نشان می‌دهد که هرچه دما بالاتر باشد پیشرفت واکنش بیشتر بوده و بازده بالا است [۵۱]. از این رو در این مرحله دمای ۸۰°C دمای بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۹): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن به مدت ۱ ساعت

دما (درجه سانتی‌گراد)	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
۲۵	۵
۴۰	۴۴
۸۰	۹۵



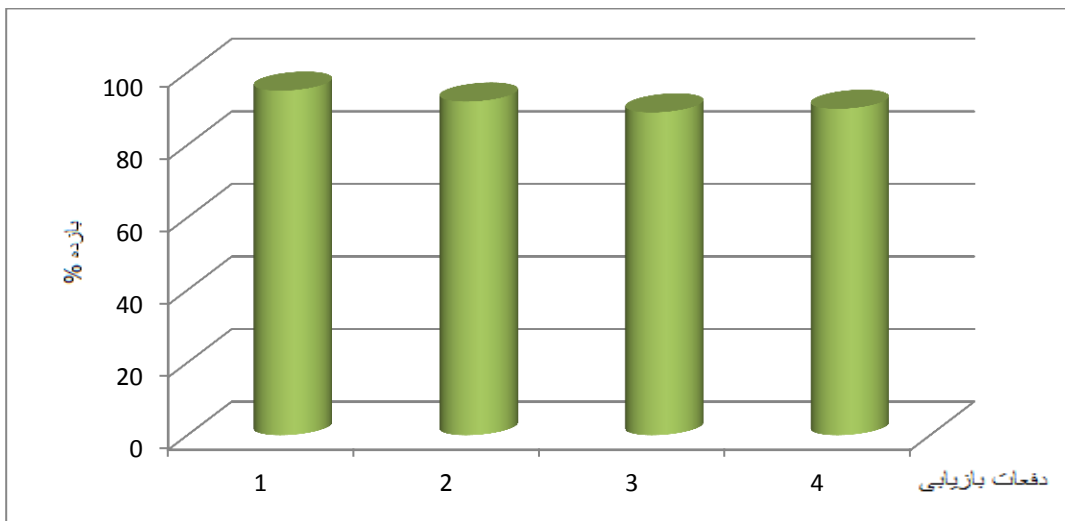
شکل (۳-۱۸): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن به مدت ۱ ساعت

۳-۲-۸- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن

این پارامتر نیز در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۲-۴-۹ بررسی شد. داده‌ها در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۹ آورده شده است. با بررسی داده‌ها، مشاهده می‌شود که این کاتالیزگر حتی پس از ۴ بار استفاده پی‌درپی نیز همچنان کارایی کاتالیزوری خود را تا حدود زیادی حفظ کرده است که این بیانگر پایداری بسیار بالای این کاتالیزگر است.

جدول (۳-۱۰): بررسی بازیابی کاتالیزگر V-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن به مدت ۱ ساعت

مرتبه بازیابی	بازده فراورده‌ی اپوکسید (درصد)
۱	۹۵
۲	۹۲
۳	۸۹
۴	۹۰



شکل (۳-۱۸): بررسی بازیابی کاتالیزگر V-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن به مدت ۱ ساعت

۳-۲-۹- شرایط بهینه

جمع بندی شرایط بهینه برای واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB در جدول ۳-۳ آورده شده است. مناسب ترین شرایط استفاده از ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر برای ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن به عنوان حلال و ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده در مدت زمان ۱ ساعت می باشد.

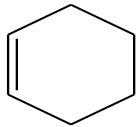
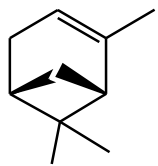
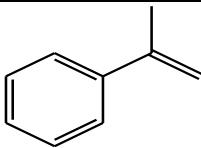
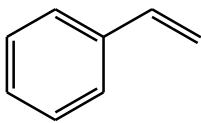
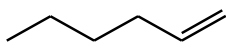
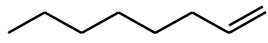
جدول (۳-۱۱): شرایط بهینه کلی

تتراکلرید کربن	حلال
TBHP	اکسنده
۲۰ میلی گرم	مقدار کاتالیزگر
۱/۱۲ میلی مول	مقدار اکسنده
۶۰ دقیقه	زمان

۳-۲-۱۰- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB

در این بررسی از آلکن‌های گوناگون برای واکنش اپوکسایش، مطابق روش گفته شده در بخش (۲-۴-۸) استفاده شد. داده‌های بدست آمده در جدول (۳-۱۲) آورده شده است. همه این واکنش‌ها با ۰/۵ میلی مول آلکن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB و ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن در زمان‌های مختلف انجام شد. در این بررسی برخی از آلکن‌ها برای واکنش اپوکسایش به زمان بیشتری در حدود ۶ ساعت نیاز داشتند. این افزایش زمان را می‌توان به ویژگی الکترون دوستی آلکن نسبت داد. هر چه آلکن الکترون دهنده‌تر باشد در واکنش اپوکسایش بهتر و ساده‌تر شرکت می‌کند، از این رو آلکن‌های خطی که الکترون دهنده‌تری دارند در مدت زمان بیشتری واکنش اپوکسایش را انجام می‌دهند و بازده واکنش در این آلکن‌ها پایین است. بنابراین در این سیستم کاتالیزوری ناهمگن آلکن‌های غیرخطی و حلقوی کارایی مناسب‌تری نسبت به آلکن‌های خطی نشان می‌دهند. در مقایسه با کاتالیزگرهایی که در اپوکسایش آلکن‌ها با سیستم‌های پورفیرینی توسط تنگستانی نژاد و همکارانش به کار گرفته شده، این کاتالیزگر انتخابگری بهتری را به ویژه برای سیکلوهگزن و α -متیل استایرن نشان می‌دهد [۵۰].

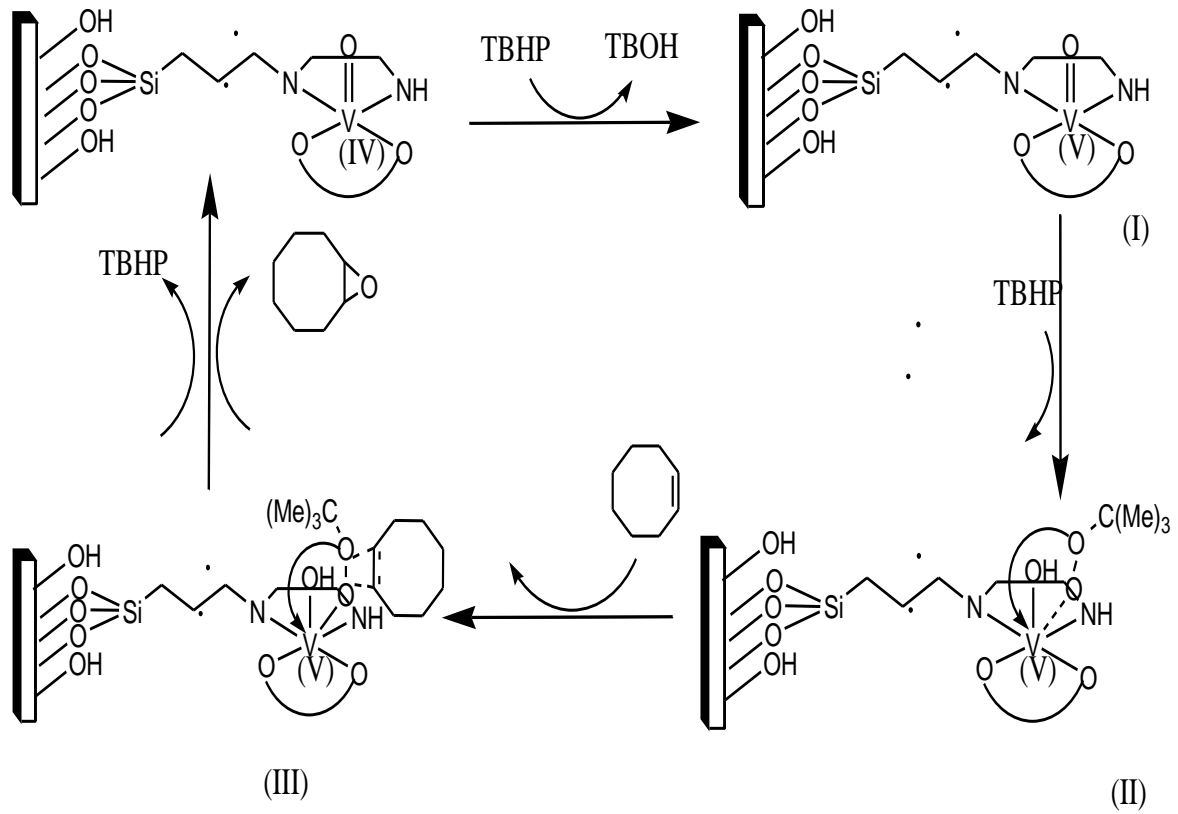
جدول (۱-۱۲): داده‌های حاصل از اپوکسایش دیگر آلکن‌ها بوسیله‌ی ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB، ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن

ردیف	آلکن	ساختار	درصد اپوکسید	زمان (ساعت)
۱	سیکلو هگزن		۹۶	۱
۲	α -پاینن		۹۰	۱/۵
۳	α -متیل استایرن		۹۰	۱/۵
۴	استایرن		۸۶	۲/۵
۵	۱-هگزن		۶۵	۳
۶	۱-اکتن		۶۰	۳

۳-۲-۱۱- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری دارای

وانادیوم

مطالعه مکانیسم انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری نیاز به بررسی‌های پیچیده‌ای دارد که در بیشتر موارد امکانات لازم فراهم نیست، بنابراین برای این سیستم نیز مکانیسم واکنش بررسی نشده است اما سعید رعیتی و فاطمه آشوری [۴۳]، سیستم کاتالیزوری مشابهی را به صورت همگن مطالعه کرده‌اند که مکانیسم پیشنهاد شده برای آن را می‌توان به سیستم کاتالیزوری ناهمگن این پژوهش نیز نسبت داد. در مکانیسم انتقال اکسیژن پیشنهاد شده در این گزارش (شکل ۳-۲۰) ابتدا اکسو وانادیوم (IV) به اکسو وانادیوم (V) اکسید می‌شود (ترکیب ۱) و سپس اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به فلز کوئوردینه می‌شود (ترکیب ۲). در مرحله بعد الکن به اکسنده کوئوردینه شده و در ادامه با شکسته شدن پیوند دوگانه در الکن و جدا شدن ترشیو بوتانول، فرآورده اپوکسید تولید و کاتالیزگر به همان شکل اولیه بازیابی می‌شود. در این فرایند نیز اگر حلال قدرت کوئوردینه‌کنندگی بالایی داشته باشد، مانع از کوئوردینه شدن اکسنده شده و فرآیند از پیشرفت باز خواهد ماند. از آنجا که در این سیستم کاتالیزوری V-AFNB هم داده‌های مشابهی با حلال‌های با قدرت کوئوردینه‌کنندگی بالا همچون متانول و استون بدست آمد، به نظر می‌رسد مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم کاتالیزوری این پژوهش نیز مکانیسم پیشنهادی رعیتی و همکارش باشد.



شکل (۳-۲۰): مکانیسم پیشنهادی در اپوکسایش سیکلواکتن کاتالیز شده با اکسو وانادیوم

۳-۳- نتیجه گیری

کاتالیزگر ناهمگن سنتز شده در این تحقیق با کاتالیزگرهای مشابه که در زمینه اپوکسایش آلکن‌ها کاربرد دارند در جدول (۳-۱۲) مقایسه شد. همان طور که مشاهده می‌شود، کاتالیزگر ۱ واکنش اپوکسایش سیکلواکتن را با استفاده از ۵۰ میکرومول کاتالیزگر در ۱۵ میلی‌لیتر حلال استونیتریل در زمان ۲۴ ساعت به انجام رسانده است [۵۲]، در حالی که در این پژوهش تنها از () میلی‌مول کاتالیزگر ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن در واکنش اپوکسایش استفاده شد. کاتالیزگر ۲ که در آن از بستر سیلیکاتی مونت موریلونیت استفاده شده است، واکنش اپوکسایش را در زمان طولانی ۲۴ ساعت و با نسبت مولی اکسنده به واکنشگر ۴:۱ انجام داده است [۵۳]، در حالی که کاتالیزگر وانادیوم تهیه شده در این کار تنها در زمان ۱ ساعت و نسبت مولی اکسنده به واکنشگر ۲:۱ واکنش اپوکسایش را کامل کرده است. در کاتالیزگر سوم از بستر آلی پلی وینیل کلرید استفاده شده است. که ۰/۰۰۹ میلی مول کاتالیزگر واکنش اپوکسایش را در زمان ۷۵ دقیقه انجام داده است [۵۴]، اما در این پژوهش واکنش مشابه با کاتالیزگر وانادیوم تثبیت شده بر روی بستر معدنی نانو بوهمیت بررسی شد و کارایی بالاتری از خود نشان داد. مثال چهارم مربوط به کاتالیزگر باز شیف وانادیوم است. این کاتالیزگر واکنش اپوکسایش را در زمان ۸ ساعت و نسبت مولی اکسنده به واکنشگر ۳:۱ انجام داده است [۴۴] ، در حالی که کاتالیزگر ما این کار را در زمان ۱ ساعت و نسبت مولی ۲:۱ انجام داد. مثال پنجم مربوط به کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم اکسو سولفات نشانده شده بر روی بستر نانو بوهمیت است که واکنش اپوکسایش را در زمان ۳ ساعت انجام داده است [۵۵] ، ولی کاتالیزگر استیل استوناتو اکسو وانادیوم تهیه شده در این پژوهش این واکنش را در زمان ۱ ساعت به انجام رسانده است.

جدول (۳-۱۲): مقایسه کارایی کاتالیزگر وانادیوم با کاتالیزگرهای مشابه ردیف ۶ مربوط به کاتالیزگر سنتز شده در این پژوهش است.

شرایط بهینه در اپوکسایش				کاتالیزگر			ردیف	
بازده	مقدار حلال	نسبت مولی اکسنده به واکنشگر	مقدار کاتالیزگر	زمان	کمپلکس	لیگاند		بستر
۸۹	۱۵ میلی لیتر	-----	۵ میکرومول	۲۴ ساعت	$VO(OH)_2$	salophen	نانو لوله کربنی MWNT _s	۱
۹۰	-----	۴:۱	-----	۲۴ ساعت	$MoO_2(acac)_2$	-----	مونت موریلونیت	۲
۸۵	----	----	0/009 میلی مول	۱:۱۵ ساعت	$Mo(CO)_6$	اتیلن دی آمین	پلی وینیل کلرید	۳
۹۵	----	۳:۱	-----	۸ ساعت	VO باز شیف	۳-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان	MCM-41	۴
۹۰	۱ میلی لیتر	۲:۱	0/006 میلی مول	۳ ساعت	$VOSO_4$	۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل امین	نانو بوهمیت	۵
۹۵	۱ میلی لیتر	۲:۱	0/005 میلی مول	۱ ساعت	$VO(acac)_2$	۳-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان و اتیلن دی آمین	نانو بوهمیت	۶

۳-۴- آینده نگری

اپوکسیداسیون اولفین‌ها نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون به ویژه در صنعت پتروشیمی دارند بنابراین اپوکسایش اولفین‌های با کاربرد بیشتر در صنعت همچون اتیلن، پلی بوتادی ان بوسیله این کاتالیزگر می‌تواند بررسی شود.

گزینش پذیری کاتالیزگر با اپوکسایش سیس و ترانس استیلبن می‌تواند بررسی شود.

همچنین می‌توان بستر نانو بوهمیت را در دماهای ۵۰، ۱۵۰ یا ۲۰۰ و به خصوص در دمای پایین‌تر سنتز کرده و اثر آن را بر فرایند کاتالیزوری بررسی نمود.

با بکارگیری لیگاندهای چند دندانه مانند دی اتیلن تری آمین که پایداری بیشتری به ترکیب می‌دهند و یا فلزات دیگر همچون تنگستن، می‌توان کاتالیزگرهای جدید سنتز کرد و در واکنش‌های اپوکسایش اولفین‌ها کارایی آن‌ها را بررسی نمود.

کارایی کاتالیزگر تهیه شده را می‌توان در دیگر فرایندهای کاتالیزوری مانند اکسایش الکل‌ها یا ایزومریزاسیون نیز بررسی نمود.

5- فهرست منابع

- [1] J.O. Nriagu, vanadium in the environment, **John Wiley & Sons, New York**, 1998.
- [2] D. Rehder , **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, 30 (1991) 148.
- [3] V. Conte, F. Difuria, S. Moro, , **J. Phys. Org. Chem**, 9 (1996) 329.
- [4] M. Spieglen, W.R. Thiel, **Metal Catalyzed Oxidation**, part 7&8, 1 (1998).
- [5] V. Conte, B. Floris, **Inorg. Chim. Acta**, 363 (2010) 1935-1946.
- [6] M. R. Maurya, A. Kumar, **Coord. Chem. Rev.**, 255 (2011) 2315-2344.
- [7] R. Ando, S. Mori, M. Hayashi, **Inorg. Chim. Acta**, 357 (2004) 817-823.
- [20] P. McMorn, J. Hutchings, **Chem. Soc. Rev.** 33 (2004) 108.
- [8] M . R . Maurya, A . Kumar, J. Costa Pessoa, **Coord. Chem. Rev**, 255 (2011) 2315-2344.
- [9] R.B. Merrifield, **J. Am. Chem. Soc.** 85 (1963) 2149.
- [10] R. Arshady, G.W. Kenner, A. Ledwith, **Makromol. Chem.** 177 (1976) 2911.
- [11] M.M. Miller, D.C. Sherrington, **J. Catal.** 152 (1995) 368.
- [12] M.R. Maurya, M. Kumar, S. Sikarwar, **React. Funct. Polym.**, **66**, 808 (2006).
- [13] M. Salavati-Niasari, A. Badiei, K. Saberyan, **Chem. Eng. J.** , 173 (2011) 651-65
- [14] M. Salavati-Niasari, **J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.** 65 (2009) 349.
- [15] F. Bedioui, **Coord. Chem. Rev.** 144 (1995) 39.
- [16] K.J. Balkus Jr., A.G. Gabrielov, **J. Incl. Phenom. Mol. Recog. Chem.** 21 (1995) 159.

- [17] M. Salavati-Niasari, M.R. Ganjali, P. Norouzi, **J. Porous Mater.** 14 (2007) 423.
- [18] C. Li, H.D. Zhang, D.M. Jiang, Q.H. Yang, **Chem. Commun.** (2007) 547.
- [19] 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.** 112 (2008) 14
- [20] T. Joseph, S.B. Halligudi, **J. Mol. Catal. A: Chem.** 229 (2005) 241.
- [21] T. Joseph, M. Hartmann, S. Ernst, S.B. Halligudi, **J. Mol. Catal. A: Chem.** 207 (2004) 131.
- [22] C.-H. Lee, T.S. Lin, C.Y. Mou, **J. Phys. Chem. B:** 107 (2003) 2543
- [23] 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.** 112 (2008) 14.
- [24] A. Fuerte, M. Iglesias, F. Sanchez, A. Corma, **J. Mol. Catal. A: Chem.** 211 (2004) 227.
- [26] Fukui, Takehisa, Murata, Kenji, Ohara, Satoshi, Abe, Hiroya, Naito, Makio, Nogi, Kiyoshi, **Journal of Power Sources**, 125 (2004) 17.
- [27] Yu, Weiyong, Liu, Manhong, Liu, Hanfan, An, Xiaohua, Liu, Zhijie, Ma, Xiaoming, **Journal of Molecular catalysis A**, 142 (1999) 201-211.
- [28] A Z. Moshfegh, **Journal of Physics D: Applied Physics**, 42 (2009) 23.
- [29] S. L. Hem, J. L. White, **Pharm. Biotechnol**, 6 (1995) 249.
- [30] K. T. Hwang, H. S. Lee, S. H. Lee, K. C. Chung, S.S. Park, J. H. Lee, **J. Eur. Ceram. Soc**, 21 (2001) 375.

[۳۱] پایان نامه کارشناسی ارشد میرابراهیمی سیده ماریه (۱۳۹۱) به راهنمایی دکتر مهدی میرزایی و دکتر بهرام

بهرامیان، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[32] C. A. I. Weiquan, L. I. Huiquan, Z. Guangxu, **Chinese Journal of Chemical Engineering**, 18 (2010) 500-505.

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

[34] C. J. Brinker, et al., **J. Non-Crystalline Solids**, 48 (1982) 47.

[35] A. Einstein, **Ann.Phys.** 19 (1906) 289.

[36] C. J. Brinker, G.W. Scherer, Sol-Gel Science: “**The Pysics and Chemistry of Sol-Gel Processing**” . Academic Press. ISBN 0-12-134970-5.

[37] J. Lee, A. Teja, **J. Supercritical Fluids**, 35 (2005) 83–90.

[38] K. Byrappa a, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, 53 (2007) 117-166.

[۳۹] پایان نامه دکتری لطیفی رضا (۱۳۸۸) به راهنمایی دکتر مجتبی باقرزاده، دانشگاه صنعتی شریف.

[40] K. C. Gupta, A. K. Sutara, C. C. Lin, **Coord. Chem. Rev.**, 253 (2009) 1929.

[41] V. Conte, A. Coletti, b. floris, **Coord. Chem. Rev.**, 255 (2011) 2165-2177.

[42] D.M. Boghaei, A. Bezaatpour, M. Behzad, **J. Mol. Catal.**, 245 (2006) 12-16.

[43] S. Rayati, F. Ashouri, **C. R. Chimie** (2012).

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

[45] R.S. Drago, K.M. Frank, Y.-C. Yang, G.W. Wagner, Proceedings of 1997 ERDEC Scientific Conference on Chemical and Biological Defense Research, ERDEC, 1998.

[46] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gauer: “**Metal Alkoxides**” , Academic Press, New York 2002.

[۴۷] پایان نامه دکتری میرزایی. مهدی به راهنمایی دکتر محمد پور امینی. دانشگاه شهید بهشتی (۱۳۸۵).

[48] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, **Catal. Commun.**, 7 (2009) 853.

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

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

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

[52] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, **J. Molecular Catal. A**: 329 (2009) 44.

[53] M. Farais, Martinelly, **App. Catal. A**: 403, (2011).

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

[۵۵] پایان نامه کارشناسی ارشد میر ابراهیمی. ماریه به راهنمایی دکتر مهدی میرزایی، دکتر بهرام بهرامیان، دانشگاه

صنعتی شاهرود، (۱۳۹۱).

Abstract

Supported metal complexes as heterogeneous catalyst have been used extensively for a wide variety of applications. In these systems, the most important phenomenon is the catalyst eluciation from the support which will be overcome by use of covalent bonding of metal complexes to the functionalized support. In this research, nano-boehmite with high surface area ($326\text{m}^2/\text{g}$) and high degree of surface hydroxyl groups, was prepared via hydrothermal assisted sol-gel processing of aluminum 2-butoxide. Then it was covalently functionalized with 3-(tri-methoxysilyl)propyl chloride (CFNB). The terminal chloride group of CFNB then was replaced by ethylene diamine (EFNB). Then vanadium-oxo-acetylacetonate supported on EFNB. ICP analysis showed that vanadium loaded on EFNB was 0.66 mmol/g . XRD experiment confirmed the retention of the nano-boehmite structure after functionalizing and metal supporting procedures. These supported catalysts were used in epoxidation of cis-cyclooctene and yields of products were investigated by GC. The catalytic procedure for catalyst were optimized for different 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 cis-cyclooctene with these heterogeneous nano-catalysts were 20mg of catalyst, 1ml CCl_4 as solvent, and 1.12 mmol t-butyl-hydroperoxide as oxidant at 80°C . The differences between these nano-catalysts were arisen on total time of catalytic process. The maximum yields were obtained after 60min, for V-EFNB. In addition, recycling experiments revealed that these nano-catalysts could be repeatedly applied for nearly complete epoxidation of alkenes for at least five successive cycles. On the other hand, among these catalysts, V-EFNB can be chosen as the best because it was yielded the maximum efficiency in shorter period of time which is a crucial factor in scaling up the process to pilot plant.

Keywords: Heterogeneous catalyst; nano-boehmite; sol-gel; epoxidation; cyclooctene.



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

Preparation and characterization of vanadium complex supported on nano-boehmite Functionalized with tri-methoxy silyl propyl chloride and Investigation of its catalytic application

J. Golizadeh

Supervisors:

Dr. M. Mirzaee

Dr. B. Bahramian

November 2013