

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه و شناسایی کمپلکس مولیبدن نشانده شده بر بستر نانوبوهمیت عامل دار شده با تری-

متوکسی سایلنیل پروپیل کلرید و بررسی ویژگی های کاتالیزوری آن

دانشجو:

عبداله فیضی

اساتید راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

دکتر مهدی میرزایی

آذر ۹۲



ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به:

پدر و مادرم

آنان که مهر آسایشان آرام بخش آلام زمینیم است. که هر چه آموخته‌ام در مکتب عشق آنان بوده  
و هر چه بگو شم قطره‌ای از دریای بیکران مهربانیشان را پاس توانم گفت.

خواهر و برادرانم

همراهان همیشگی و پشتیبان‌های زندگیم بودند.

و دوستانی که

لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه های  
یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور آن هست.

## مشکر 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 پویندگان و رهرهوان علم و دانش را خواهانم.

اینک که حاصل همه تلاش ها به ثمر رسید بر خود واجب می دانم تا در کمال ادب و احترام مراتب  
سپاس و قدرانی 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 بهرام بهرامیان، دکتر مهدی میرزایی که از مشاوره و  
راهنمایی های بی شائبه ایشان بهره بردم.



# تعهد نامه

اینجانب عبدالله فیضی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس مولیبدن نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت عامل دار شده و بررسی ویژگی های 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: ۹۲/۰۹/۱۲

امضای دانشجو

## مالکیت نتایج و حق نشر

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

## چکیده:

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  $100^{\circ}\text{C}$  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 ۲ مرحله با لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید و ایمیدازول عامل‌دار شد. در ادامه کمپلکسی از مولیبدن به نانوبوهمیت عامل‌دار شده اضافه گردید و کاتالیزگر ناهمگن تهیه شد. به جهت تایید پیوند لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید، ایمیدازول و کمپلکس مولیبدن به بستر نانو بوهمیت، تکنیک‌های طیف بینی فرسرخ، آنالیز عنصری، ICP و الگوی پراش XRD به کار گرفته شد. سپس این کاتالیزگر در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن بکار رفت و پارامترهای گوناگونی همچون مقدار کاتالیزگر (۰، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم)، نوع حلال ( کلروفرم، دی‌کلرومتان، تتراکلرید کربن، تولوئن، متانول، استون و استونیتریل)، مقدار حلال (۱، ۲، ۳ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن)، نوع اکسنده ( ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید، اوره هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات)، مقدار اکسنده (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ میلی‌لیتر)، دما ( $25^{\circ}\text{C}$ ، 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  $80^{\circ}\text{C}$  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 مولیبدن، اپوکسایش، سیکلواکتن



## 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 Alkensä”, Advanced Materials World Congress, Izmir, Turkey.

## فهرست مطالب

عنوان

### فصل اول: مقدمه

۱-مقدمه.....	۲
۱-۱- مولیبدن.....	۲
۲-۱- تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن.....	۳
۳-۱- تثبیت کمپلکس های مولیبدن.....	۴
۳-۱-۱- نشاندن بر سطح بسترهای پلیمری آلی.....	۴
۳-۱-۲- نشاندن نانو تیوب های کربنی.....	۵
۳-۱-۳- کپسول کردن کمپلکس درون زئولیت ها.....	۶
۳-۱-۴- نشاندن بر روی اکسیدهای معدنی.....	۷
۴-۱- نانو کاتالیزورها.....	۱۰
۴-۱-۱- نانوبوهمیت.....	۱۰
۵-۱- سل ژل.....	۱۱
۶-۱- روش هیدروترمال.....	۱۳
۷-۱- اکسایش اولفین ها.....	۱۴
۷-۱-۱- اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزورهای حاوی مولیبدن.....	۱۵
۸-۱- مروری بر پژوهش های انجام شده با کاتالیزگرهای مولیبدن.....	۱۷
۹-۱- هدف.....	۲۲
فصل دوم: تجربی.....	۲۲

- ۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله سیستم کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن تثبیت‌شده بر روی نانوبوهمیت ..... ۲۳
- ۲-۱- مواد و معرف‌های به کار گرفته‌شده..... ۲۳
- ۲-۲- دستگاه‌های به کار گرفته‌شده..... ۲۴
- ۲-۲-۱- دستگاه کروماتوگراف گازی..... ۲۴
- ۲-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری..... ۲۴
- ۲-۲-۳- دستگاه پراش پرتو ایکس..... ۲۴
- ۲-۲-۴- دستگاه‌های طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه..... ۲۵
- ۲-۲-۵- ICP..... ۲۵
- ۲-۳- تهیه واکنشگرها و کاتالیزگرهای مولیبدن نشانده شده بر روی نانوبوهمیت..... ۲۵
- ۲-۳-۱- تهیه آلکوکسید آلومینیوم ۲- بوتوکسید..... ۲۵
- ۲-۳-۲- تهیه بستر نانوبوهمیت..... ۲۶
- 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  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  نشانده شده بر روی نانو بوهمیت دارای گروه آمین..... ۲۷
- ۲-۴- بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن..... ۲۷
- ۲-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال..... ۲۷
- ۲-۴-۲- بررسی اثر نوع اکسنده..... ۲۸
- ۲-۴-۳- بررسی اثر مقدار حلال..... ۲۸
- ۲-۴-۴- بررسی اثر زمان..... ۲۹
- ۲-۴-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده..... ۲۹

۳۰	۶-۴-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر .....
۳۰	۷-۴-۲- بررسی اثر دما.....
۳۰	۸-۴-۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن.....
۳۱	۹-۴-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۳۲	<b>فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری.....</b>
۳۳	۳- بررسی نتایج.....
۳۳	۱-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن .....
۴۲	۲-۳- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۴۳	۱-۲-۳- بررسی اثر نوع حلال .....
۴۵	۲-۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده.....
۴۷	۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال.....
۴۸	۴-۲-۳- بررسی اثر زمان.....
۵۰	۵-۲-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده.....
۵۱	۶-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن.....
۵۳	۷-۲-۳- بررسی اثر دما.....
۵۴	۹-۲-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۵۶	۱۰-۲-۳- جمع‌بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری ناهمگن.....
۵۶	۸-۲-۳- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها.....
۵۸	۱۱-۲-۳- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از ترشيو بوتيل هيدروژن پراکسيد به آلکن.....
۶۰	۳-۳- نتیجه‌گیری.....

## فهرست شکل ها

### فصل اول: مقدمه

- شکل ۱-۱: انواع شیوه‌های ناهمگن کردن کاتالیزگرها.....۳
- شکل ۱-۲: مولیبدن نشانده شده بر روی پلیمر آلی.....۵
- شکل ۱-۳: قرار گرفتن مولیبدن (۰) بر روی نانو لوله‌های کربنی.....۷
- شکل ۱-۴: استفاده از زئولیت Y برای هتروژن کردن کمپلکس‌های وانادیم.....۹
- شکل ۱-۵: قرار گرفتن مولیبدن (VI) روی MCM-41.....۷
- شکل ۱-۶: ساختار نانو بوهمیت.....۸
- شکل ۱-۷: تترا اتوکسی سیلان.....۱۱
- شکل ۱-۸: فناوری سل-ژل و مراحل آن.....۱۲
- شکل ۱-۹: تصویر اتوکلاو ناپیوسته.....۱۴
- شکل ۱-۱۰: اپوکسایش استایرن با پربنزوئیک اسید.....۱۵
- شکل ۱-۱۱: چرخه کاتالیزوری جابه‌جا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن.....۱۶
- شکل ۱-۱۲: قرار گرفتن مولیبدن (IV) روی MCM-41 عامل‌دار شده.....۱۷
- شکل ۱-۱۳: قرار گرفتن مولیبدن (IV) بر روی نانو لوله‌های کربن.....۱۸
- شکل ۱-۱۴: قرار گرفتن مولیبدن (IV) بر روی سیلیکای عامل‌دار شده.....۱۹
- شکل ۱-۱۵: قرار گرفتن M(Mo,W) بر روی MCM-41 عامل‌دار شده با شیف با.....۲۰
- فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری.....۳۲

- شکل ۳-۱: عامل دار کردن نانو بوهمیت با لیگاند کلردار. تهیه‌ی CL-FNB ..... ۳۴
- شکل ۳-۲: آمین دار کردن نانو بوهمیت عامل دار شده، تهیه‌ی AFNB ..... ۳۴
- شکل ۳-۳: تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB ..... ۳۵
- شکل ۳-۴: طیف FT-IR بوهمیت تهیه شده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  ..... ۳۷
- شکل ۳-۵: طیف FT-IR بوهمیت کلردار شده CL-FNB ..... ۳۷
- شکل ۳-۶: طیف FT-IR بوهمیت آمین دار شده AFNB ..... ۳۸
- شکل ۳-۷: طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFN ..... ۳۸
- شکل ۳-۸: الگوی XRD نانو بوهمیت ..... ۴۰
- شکل ۳-۹: الگوی XRD کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB ..... ۴۰
- شکل ۳-۱۰: شمای کلی اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر ناهمگن ..... ۴۲
- شکل ۳-۱۱: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش  $0/5$  میلی مول سیکلواکتن در  $3$  میلی لیتر حلال با  $1/12$  میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت  $180$  دقیقه و با به کارگیری  $20$  میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB ..... ۴۴
- شکل ۳-۱۲: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش  $0/5$  میلی مول سیکلواکتن در  $3$  میلی لیتر حلال با  $1/12$  میلی مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت  $180$  دقیقه و با به کارگیری  $20$  میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB ..... ۴۵
- شکل ۳-۱۳: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش  $0/5$  میلی مول سیکلواکتن با  $1/12$  میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت  $180$  دقیقه و با به کارگیری  $20$  میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB ..... ۴۷
- شکل ۳-۱۴: بررسی اثر زمان در اپوکسایش  $0/5$  میلی مول سیکلواکتن با  $1/12$  میلی مول اکسنده TBHP در  $1$  میلی لیتر حلال تترا کلرید کربن و با به کارگیری  $20$  میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB ..... ۴۸

شکل ۳-۱۵: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP و با به کارگیری ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.....۵۰

شکل ۳-۱۶: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال.....۵۱

شکل ۳-۱۷: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن MoAFNB به مدت ۶۰ دقیقه.....۵۳

شکل ۳-۱۸: بررسی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال.....۵۴

شکل ۳-۱۹: مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس مولیبدن.....۵۷

## فهرست جدول‌ها

### فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- جدول ۱-۳: مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های نانو بوهمیت تهیه شده Mo-AFNB با نمونه استاندارد بوهمیت..... ۴۱
- جدول ۲-۳: الگوی XRD نمونه استاندارد بوهمیت..... ۴۱
- جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۸۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۴۳
- جدول ۴-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت ۱۸۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۴۵
- جدول ۵-۳: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۸۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۴۶
- جدول ۶-۳: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۴۸
- جدول ۷-۳: بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۴۹
- جدول ۸-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال..... ۵۱



جدول ۳-۹: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB به مدت ۶۰ دقیقه.....۵۲

جدول ۳-۱۰: بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال.....۵۴

جدول ۳-۱۱: شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن.....۵۵

جدول ۳-۱۲: داده‌های حاصل از اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB، ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن در زمان‌های مختلف و در دمای جوش حلال.....۵۶

جدول ۳-۱۳: مقایسه سیستم کاتالیزوری Mo-AFNB با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه.....۵۹



## فصل اول

# مقدمه و تئوری

## ۱- مقدمه

### ۱-۱- مولیبدن<sup>۱</sup>

مولیبدن اولین بار توسط شیله<sup>۲</sup> در سال ۱۷۷۸ کشف شد و در سال ۱۷۸۱ جاکوب<sup>۳</sup> آن را جداسازی کرد. مولیبدن اغلب در آلیاژها، الکترودها، کاتالیزورها و فلامنت‌های الکترونیکی استفاده می‌شود. در طول جنگ جهانی دوم مولیبدن به عنوان جزء اصلی و عامل آلیاژ ساز استفاده شد چون با افزودن آن به فولاد، فولادهایی با سختی بالا تشکیل می‌شد که می‌توانست دماهای بالا و همچنین فشار بالای ۳۰۰۰۰۰ پوند بر اینچ را تحمل کند.

از نظر خواص فیزیکی مولیبدن عنصری با عدد اتمی ۴۲، وزن اتمی ۹۵/۴ گرم، دمای ذوب °C ۲۶۲۳، دمای جوش °C ۴۶۳۹ و دانسیته  $10/22 \text{ g/cm}^3$  است که به اشکال مختلف ورقه، سیم، سیم عایق‌بندی شده و شبکه مورد استفاده قرار می‌گیرد.

از نظر خواص شیمیایی مولیبدن از عناصر واسطه گروه ۶ است که آرایش الکترونی  $4d^5 5s^1 [kr]$  دارد و ترکیباتی با اعداد اکسایش +۲، +۳، +۴، +۵، +۶ را تشکیل می‌دهد. ۳۵ ایزوتوپ برای مولیبدن شناسایی شده که از آن میان ایزوتوپ‌های با جرم اتمی ۹۲، ۹۴، ۹۶، ۹۷، ۹۸ و ۱۰۰ در طبیعت یافت می‌شوند و ۵ ایزوتوپ پایدار آن جرم اتمی ۹۴ تا ۹۸ دارند. حالت‌های اکسایش (II) تا (IV) و اعداد کوئوردیناسیون ۴ تا ۸ برای مولیبدن دیده شده است [۱]. افزون بر این، به سبب داشتن شیمی فضایی متنوع و توانایی تشکیل کمپلکس با اغلب لیگاندهای آلی و معدنی، ترکیبات دو یا چند هسته‌ای دارای پیوندهای Mo-Mo و

<sup>۱</sup>Molybdenum

<sup>۲</sup>scheele

<sup>۳</sup>jacob

لیگاندهای پل ساز را تشکیل می دهد. از این رو شیمی مولیبدن جالب و کاربرد ترکیبات آن بسیار متنوع و زیاد است. مولیبدن یکی از فلزات واسطه‌ای است که با سولفور ترکیبات متنوعی دارد و سنگ معدن اصلی مولیبدن،  $\text{MoS}_2$  می باشد. ترکیبات دوتایی دیگری نیز از مولیبدن با سولفور در آنزیم‌ها دیده شده است. به علاوه  $\text{MoS}_2$  به عنوان یک کاتالیزگر مهم صنعتی شناخته شده است. همچنین به کارگیری کاتالیزگرهای همگن دارای مولیبدن، در اپوکسیداسیون اولفین‌ها یک روش بسیار کارآمد است که در صنعت نیز مورد استفاده قرار می گیرد [۲].

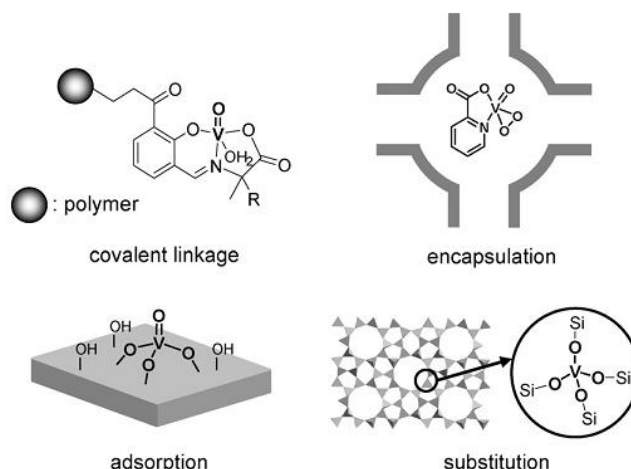
## ۱-۲- تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن<sup>۴</sup>

یکی از معایب کاتالیزورهای همگن<sup>۵</sup> مشکل بودن جداسازی کاتالیزگرهای گران قیمت از مخلوط واکنش در پایان فرایند است. انواع شیوه‌های گوناگون برای ناهمگن کردن کاتالیزگرها که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است عبارت است از اتصال کووالانسی، کپسول کردن، جذب سطحی و جانشینی یا تبادل یونی که در ادامه مورد بررسی قرار می گیرند [۳،۴].

---

<sup>4</sup>Heterogeneous

<sup>5</sup>Homogeneous



شکل ۱-۱: انواع شیوه‌های ناهمگن کردن کاتالیزورها [۳]

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

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

الف) کوپلیمریزاسیون یک مونومر عامل‌دار شده با یک پلیمر آلی

ب) اتصال یک گروه عامل‌دار به یک پلیمر

برتری کوپلیمریزاسیون مونومرهای عامل‌دار شده این است که بیشترین مراکز فعال را دارا می‌باشد. درحالی‌که اتصال به یک پلیمر ساخته شده این برتری را دارد که کمپلکس نهایی به آسانی طراحی شده و از اتلاف کاتالیزگر در فعل و انفعال بین یون‌های فلزی و پلیمر پشتیبان اجتناب می‌شود.

افزون بر آن بسیاری از جامدات متخلخل، مانند زئولیت‌ها و سیلیکاهای مزوپور می‌توانند تبادل یونی داشته باشند. این پدیده می‌تواند برای تثبیت کاتیون فلزی و کمپلکس، از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی به‌کار گرفته شود.

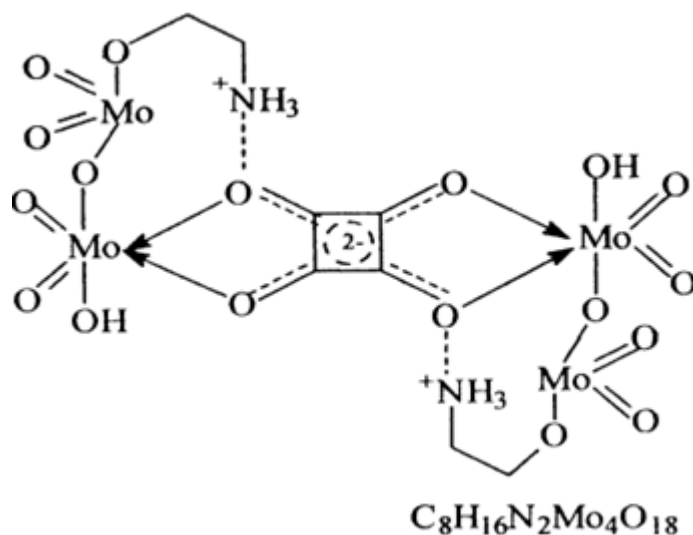
از میان این ۴ شیوه، تثبیت با اتصال کووالانسی و برهم‌کنش الکترواستاتیک، کاتالیزگرهای پایدار و دارای توانایی به کارگیری دوباره را بوجود می‌آورند [۵].

### ۱-۳- تثبیت کمپلکس‌های مولیبدن

انواع بسترهایی که برای تثبیت کمپلکس‌های مولیبدن مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: بسترهای آلی، نانوتیوپ‌های کربنی، زئولیت‌ها و اکسیدهای معدنی که هر کدام در ادامه توضیح داده خواهد شد.

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

یک نگهدارنده پلیمری آلی بایستی ویژگی‌هایی همچون پایداری مکانیکی، حلالیت پایین در محیط واکنش و امکان دستیابی آسان به حفره‌های فعال را داشته باشد که این بستگی به‌شمار پیوندهای عرضی و نحوه شکل‌گیری شبکه دارد. بسیاری از پلیمرهای آلی غیرفعال هستند ولی با عامل‌دار کردن می‌توانند فعال شوند [۶]. پلیمرهای گوناگونی همچون پلی استایرن، پلی وینیل کلرید، پلی وینیل پیریدین، پلی آنیلین، پلی آلایل، پلی آمینو اسید و پلی آکرلیک می‌توانند عامل‌دار شده و بستری برای اتصال کووالانسی کاتالیزورهای همگن بدست دهند [۷].



شکل ۱-۲: مولیبدن نشانده شده بر روی پلیمر آلی [۸].

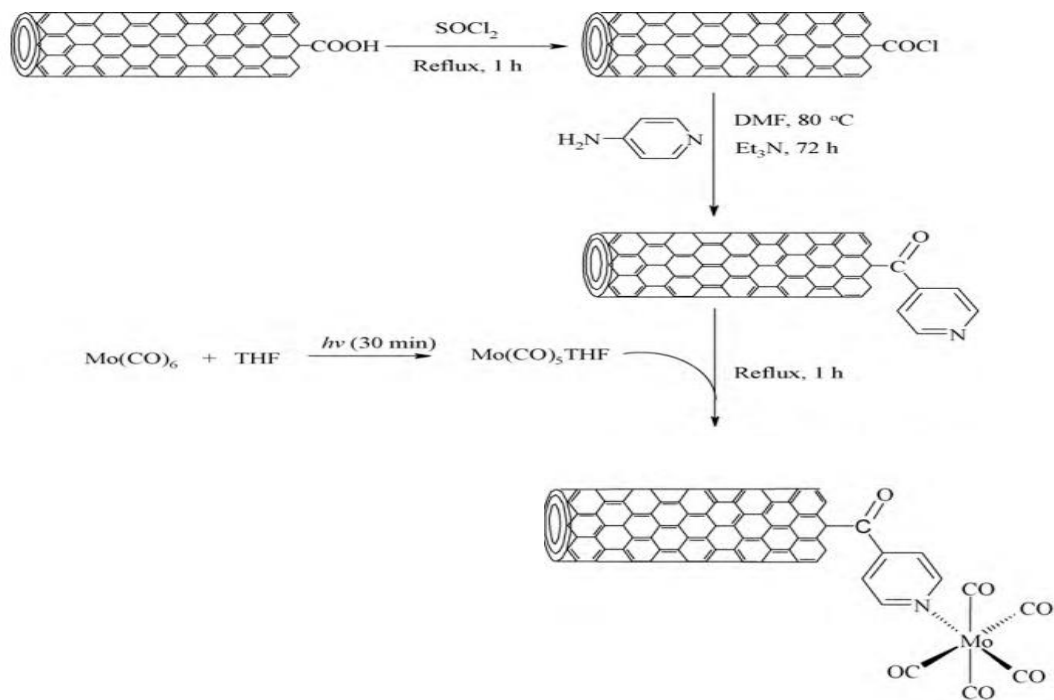
### ۱-۳-۲- نشاندن بر سطح نانو تیوب‌های کربنی

نانو تیوب‌های کربنی یک لایه (SWNTs)<sup>۶</sup> و چند لایه (MWNTs)<sup>۷</sup> می‌توانند برای ناهمگن کردن کاتالیزگرهای همگن به کار روند [۹]. نانو لوله‌ها دارای چندین ویژگی منحصر به فرد هستند همچون رسانایی حرارتی، هدایت الکتریکی بالا، مساحت سطح بالا. افزون بر آن‌ها عملکرد عالی نانو تیوب‌های کربنی برای جذب نیتروژن برای عامل دار کردن آن‌ها جهت اتصال کاتالیزگرهای همگن و بدست آوردن کاتالیزگرهای ناهمگن به کار گرفته شده است [۱۰]. کارایی کاتالیزور  $Mo(CO)_6$  قرار گرفته بر روی نانو لوله‌های کربن بهبود یافته با ۴- آمینوپیریدین مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۱-۳). این کاتالیزگر ناهمگن نوین کاتالیزگر مناسبی برای اپوکسایش آلکن‌ها با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تترا کلرید کربن است و پایداری بالایی در واکنش‌های اپوکسایش از خود نشان داد [۱۱].

<sup>۶</sup> Single-wall carbon nano tube

<sup>۷</sup> Multi-wall carbon nano tube





شکل ۱-۳: قرار گرفتن کمپلکس مولیبدن بر روی نانولوله‌های کربنی [۱۱].

### ۱-۳-۳- کپسول کردن کمپلکس درون زئولیت‌ها

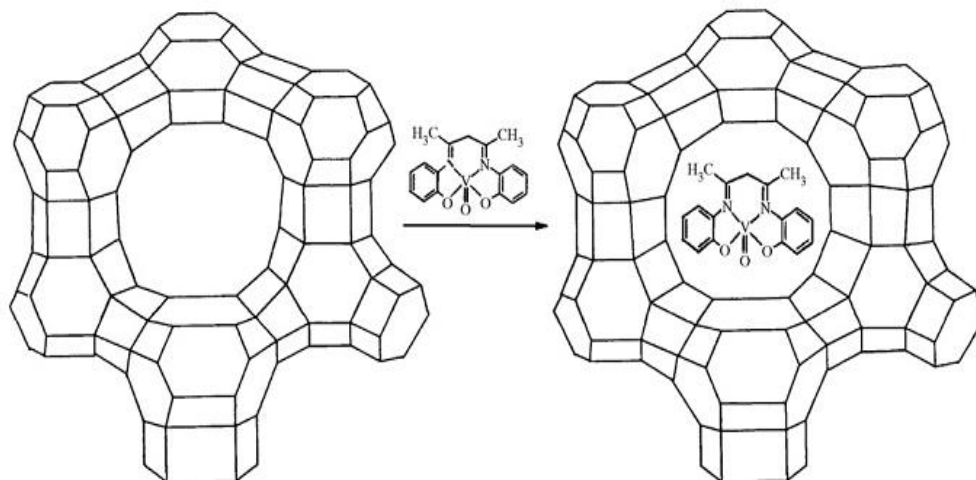
زئولیت‌ها آلومینا سیلیکات‌هایی هستند که از واحدهای ساختاری  $\text{SiO}_4$  و  $\text{AlO}_4$  تشکیل شده‌اند و دارای حفره‌ها و کانال‌هایی با قطری در حدود  $1/3$  نانومتر می‌باشند که با مولکول‌های آب پر می‌شوند [۱۲]. سه روش برای کپسول کردن وجود دارد. روش  $\text{TS}^A$ ،  $\text{FL}^A$  و روش سنتز زئولیت<sup>۱۰</sup>. در کپسول کردن کمپلکس-

<sup>8</sup> Template Synthesis method

<sup>9</sup> Flexible Ligand method

<sup>10</sup> Zeolite Synthesis method

های وانادیوم در نانو حفره‌های زئولیت Y با روش TS لیگاندها از گونه‌های کوچک‌تر در داخل حفره‌ها ساخته می‌شوند. در روش FL، لیگاند می‌بایست برای عبور از منافذ زئولیت و وارد شدن به حفره‌های بزرگ‌تر و واکنش با یون‌های  $VO^{2+}$  انعطاف‌پذیر باشد. در روش سنتز زئولیت هم، ساختار سه بعدی زئولیت در اطراف کمپلکس ساخته که در شکل ۴-۱ نمونه‌ای از این شیوه آورده شده است [۱۳، ۱۴].



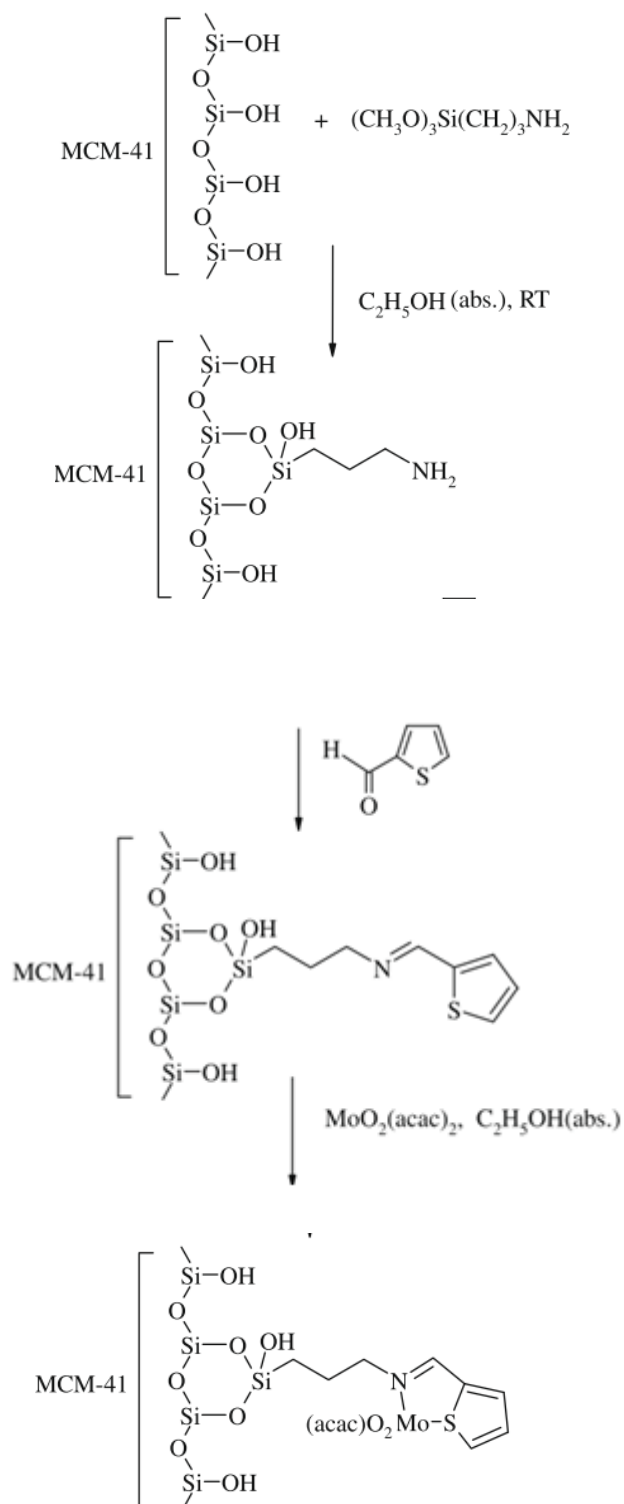
شکل ۴-۱: استفاده از زئولیت Y برای هتروژن کردن کمپلکس‌های وانادیم به شیوه‌ی سنتز زئولیت [۱۵].

### 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 نگهدارنده‌های معدنی وجود دارد که شامل سیلیکا، آلومینا، تیتانا و همچنین مواد متخلخل مانند زئولیت‌ها هستند. نگهدارنده‌های سیلیکاتی می‌توانند به صورت آمورف، کریستالی و مزوپور می‌باشند. 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. با توجه به وجود گروه‌های سیلانول (Si-OH) روی سطح این ترکیبات، تثبیت کمپلکس‌های فلزی بیشتر با عامل‌دار کردن آن‌ها با جداکننده‌های آلی مناسب و به دنبال آن، اتصال کووالانسی لیگاند یا فلز به مزوپور عامل‌دار شده انجام می‌پذیرد [۱۶، ۱۷].

اپوکسایش کاتالیزوری اولفین با کاتالیزگر  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  نشانده شده روی بستر MCM-41، مورد بررسی قرار گرفته است. این کاتالیزگر دارای لیگاند باز شیف کی‌لیت شده از اتم‌های دهنده N-S بود (شکل ۱-۵) که برای اپوکسایش اولفین‌ها در حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان به‌کار گرفته شد. این سیستم کاتالیزوری کارایی بالایی در اپوکسایش آلکن‌ها نشان داد و بازیابی آن در چندین فرآیند پیایی گزارش شد [۱۸].



شکل ۱-۵: قرار گرفتن مولیبدن (VI) روی MCM-41 [۱۸].

## ۱-۴-۱- نانو کاتالیزورها<sup>۱۱</sup>

کاربرد گسترده کاتالیزگرهای صنعتی، پژوهشگران را به سوی تهیهی کاتالیزگرهایی با ویژگی‌های کاتالیستی بالا رهنمون کرده است این فرایند با به‌کارگیری فناوری نانو در تهیه ذرات کاتالیستی در ابعاد نانومتر رخ داده است [۱۹]. به دو دلیل نانو کاتالیزورها از کاتالیزورهای معمولی بسیار مؤثرترند: اول اندازه بسیار کوچک آن‌ها مساحت سطح به حجم بالایی ایجاد می‌کند و دوم اینکه وقتی مواد در مقیاس نانو ساخته می‌شود خواصی را بدست می‌آورد که در همتای ماکروسکوپی آن‌ها یافت نمی‌شود که هر دوی این دلایل سبب کارآمدی نانو کاتالیست‌ها می‌شود. نانو کاتالیزورها جایگاه‌های کارآمد بی‌شماری برای پیشبرد واکنش‌ها بدست می‌دهند. افزایش جایگاه‌های کارآمد و مساحت سطح بسیار بالای نانوکاتالیزورها، بهبود چشمگیری در کارایی، گزینش‌پذیری، بازده و پایداری کاتالیزگر نسبت به کاتالیزگرهای معمولی بدست داده‌اند. نانوکاتالیزگرها به شیوه‌های گوناگونی تهیه می‌شوند که سه روش پایه و پرکاربرد در تهیه آن‌ها نشست شیمیایی یا فیزیکی بخار، شیمی محلول‌ها و آسیاب مکانیکی هستند [۲۰].

## ۱-۴-۱-۱- نانوبوهمیت<sup>۱۲</sup>

بوهمیت، اکسید هیدروکسید آلومینیوم،  $\text{AlOOH}$ ، با مقادیر مولکول‌های آب و اندازه بلوری گوناگون می‌باشد که جایگاه ویژه‌ای در تهیه کاتالیزگرها و مواد گوناگون با پایه آلومینا دارد. بوهمیت دارای آرایش h.c.p از آنیون‌های اکسیژن است که تمامی حفره‌های هشت‌وجهی آن را کاتیون‌های Al پر کرده‌اند. این ساختار از واحدهای  $\text{AlO}_3(\text{OH})_2$  هشت‌وجهی انحراف یافته که با پیوندهای هیدروژنی کنار هم نشسته‌اند،

<sup>11</sup> Nanocatalyst

<sup>12</sup> NanoBoehmite

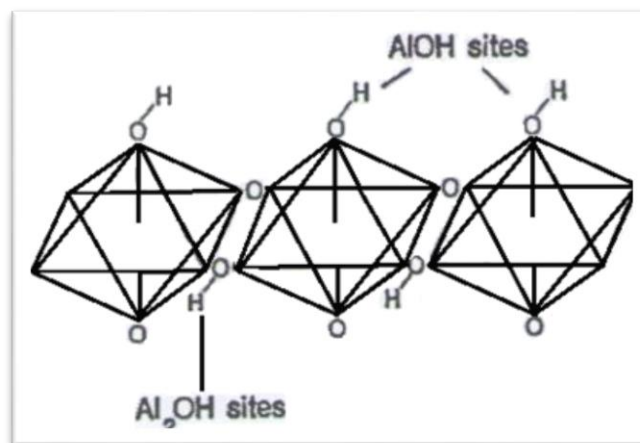
شکل گرفته است. اتم‌های اکسیژن که بر روی سطح بوهمیت قرار گرفته‌اند دهنده‌های الکترون هستند که می‌توانند با گونه‌های کارآمد ویژه به‌سادگی پیوند کووالانسی برقرار کنند. این ساختار با داشتن ذره‌هایی در ابعاد نانو مساحت سطح بسیار بالایی داشته و می‌تواند در جایگاه یک نگهدارنده برای ساخت نانو کاتالیزورها به کار رود [۲۱].

نانو بوهمیت‌ها به سه روش تهیه می‌شوند:

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

۲- رسوب از محلول بازی یا اسیدی نمک‌های آلومینیوم

۳- هیدرولیز الکوکسیدهای آلومینیوم در شرایط هیدروترمال [۲۲]

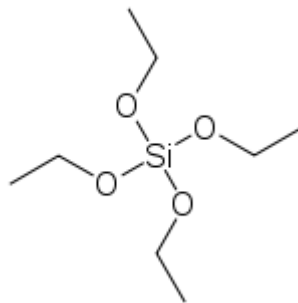


شکل ۱-۶: ساختار نانو بوهمیت

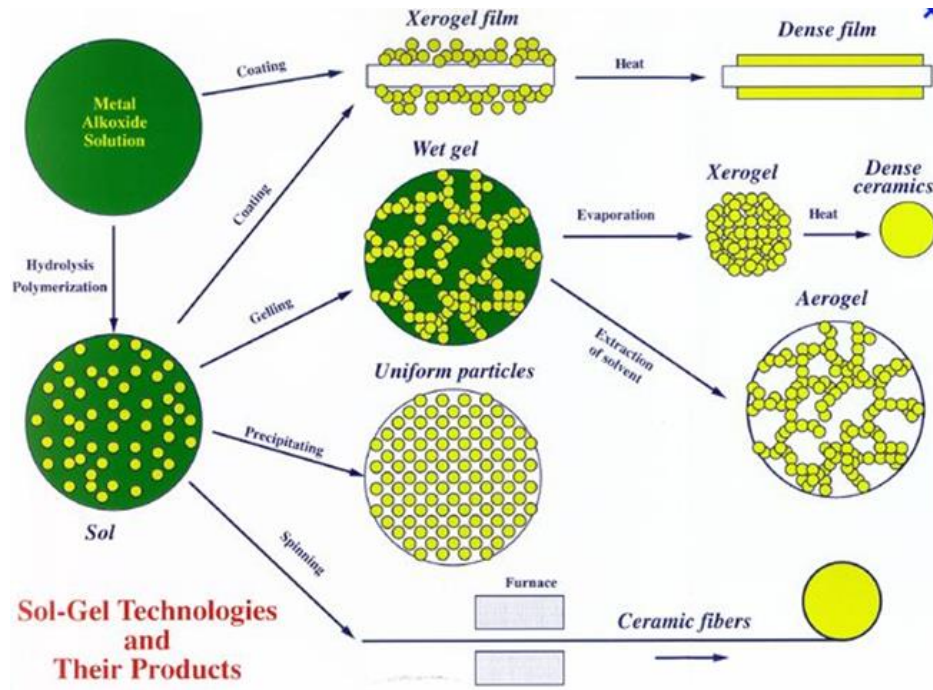
۱-۵- سل ژل<sup>۱۳</sup>

فرایند سل ژل یک روش شیمیایی تر برای تهیهی انواع نانو ساختارها به ویژه نانو ذرات اکسیدهای فلزی هادی می باشد که نسبت به روش های دیگر دارای برتری های زیادی است از جمله اینکه سنتز در دمای پایین انجام شده و محصول با بازدهی بسیار بالا بدست می آید. افزون بر آن به سبب واکنش پذیری بالای پیش ماده ها و به دلیل انجام فرایند در فاز محلول، امکان کنترل دقیق ساختار مواد با تنظیم متغیرهای مرحله اولیه تشکیل سل و ژل وجود خواهد داشت. از این رو جهت تولید قطعات اپتیکی با اشکال پیچیده، تهیهی اکسیدهای کامپوزیتی، تهیهی الیاف، آئروژل ها و پوشش دهی سطوح، تهیهی مواد در حالت آمورف و به صورت لایه های نازک، تولید مواد متخلخل، ساخت سرامیک ها جهت قالب گیری، جهت تهیهی فیلم های نازک از اکسیدهای فلزی استفاده می شود. مواد حاصل از روش سل-ژل می تواند در کاربردهای متفاوت نوری، الکترونیک، سنسورهای زیستی، دارویی و تکنولوژی جداسازی به کار برده شود [۲۳].

الکوکسیدهای فلزی به عنوان پیش ماده های روش سل ژل یک دسته از ترکیبات فلزی آلی می باشند که شامل یک بنیان آلی متصل به یک عنصر فلزی یا شبه فلزی هستند. یکی از آنها که بسیار مطالعه شده است، تترا اتوکسید سیلیسیم یا  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  می باشد. این پیش ماده با نام تترا اتوکسی سیلان نیز شناخته می شود که در شکل ۱-۷ نشان داده شده است [۲۴، ۲۵].

<sup>13</sup>Sol-gel

شکل ۱-۷: تترا اتوکسی سیلان



شکل ۱-۸: فناوری سل-ژل و مراحل آن [۲۶]

## ۱-۶- روش هیدروترمال<sup>۱۴</sup>

تکنیک هیدروترمال به سبب برتری‌های این فرایند برای تولید مواد نانو ساختار که در الکترونیک، تکنولوژی مربوط به دانش نور، کاتالیست‌ها، سرامیک‌ها، بیوپزشکی و بیوفتونیک مورد توجه قرار گرفته است. هیدروترمال در شرایط فوق بحرانی به دو صورت انجام می‌شود: الف) روش سنتی ب) با استفاده از آب فوق بحرانی.

<sup>14</sup>Hydrothermal



هیدروترمال با استفاده از آب فوق بحرانی به دو صورت پیوسته<sup>۱۵</sup> و ناپیوسته<sup>۱۶</sup> انجام می‌شود. در روش ناپیوسته همانند روش‌های سنتی، واکنش در یک راکتور از نوع اتوکلاو انجام می‌گیرد که مزیت این روش امکان کنترل حالت‌های اکسیداسیون عناصر می‌باشد. در روش هیدروترمال پیوسته واکنش با سرعت بالا در زمان ماند کوتاه انجام می‌گیرد و مشخصات ذره از قبیل اندازه، شکل و توزیع اندازه را با تغییر دما، فشار، دبی جریان و غلظت واکنش‌دهنده‌ها می‌توان کنترل کرد [۲۷].



شکل ۱-۹: تصویر اتوکلاو ناپیوسته

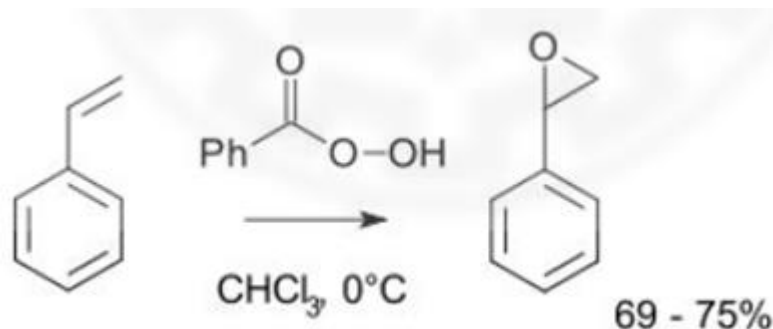
با توجه به برتری‌هایی همچون خلوص و همگنی بالای فرآورده، تقارن کریستال‌ها، توزیع اندازه باریک، بازه گسترده‌ی ترکیبات شیمیایی، تک مرحله‌ای بودن فرایند، امکان تولید نانو ذرات با اندازه‌های مختلف و کم بودن مصرف انرژی، این روش برای سنتز ترکیبات نانو از جمله نانو فلزات، نانو اکسیدهای فلزی، نانو ذرات سولفید فلزی، نانو مواد کربنی و نانو لوله‌ها به کار گرفته می‌شود [۲۸].

<sup>15</sup>Continuous

<sup>16</sup>Discontinuous

## ۱-۷- اکسایش اولفین‌ها

اپوکسیدها از واکنش الکن‌ها با پراکسیدها تولید می‌شوند. معرف‌های پراکسید معمولاً شامل هیدروژن پراکسید، پراکسی کربوکسیلیک اسید و آلکیل هیدروپراکسید است. یکی از پرکاربردترین اپوکسیدها، پروپیلن اپوکسید است که از واکنش پروپیلن با ترشیو بوتیل هیدروپراکسید یا اتیل بنزن هیدروپراکسید بدست می‌آید. در شکل ۱-۱۰ نیز اپوکسایش استایرن با پربنزوئیک اسید نشان داده شده است [۲۹].



شکل ۱-۱۰: اپوکسایش استایرن با پربنزوئیک اسید [۲۹]

اپوکسیدها یکی از محصولات حائز اهمیت حاصل از اکسایش هیدروکربن‌های اشباع نشده هستند. اپوکسیدها نقش مهمی در بافت‌های فعال بیولوژیکی دارند و پیش ماده‌های با ارزشی 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 با نوکلئوفیل‌ها در واکنش‌های باز شدن حلقه‌ی فضا ویژه، شرکت نموده و ترکیبات ۲و۱- عاملی تشکیل دهند. به سبب کامل نبودن همپوشانی اوربیتالی در اپوکسیدها، پیوند آن‌ها سست‌تر از اترهای معمولی بوده و مولکول پایدار کمتری دارد. در نتیجه اپوکسیدها به سادگی در حضور کاتالیزگر اسیدی وارد واکنش شده و برخلاف اترهای معمولی حتی در حضور بازها نیز پیوند اتری آن‌ها گسسته می‌شود [۳۰].

## ۱-۷-۱- اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزورهای حاوی مولیبدن

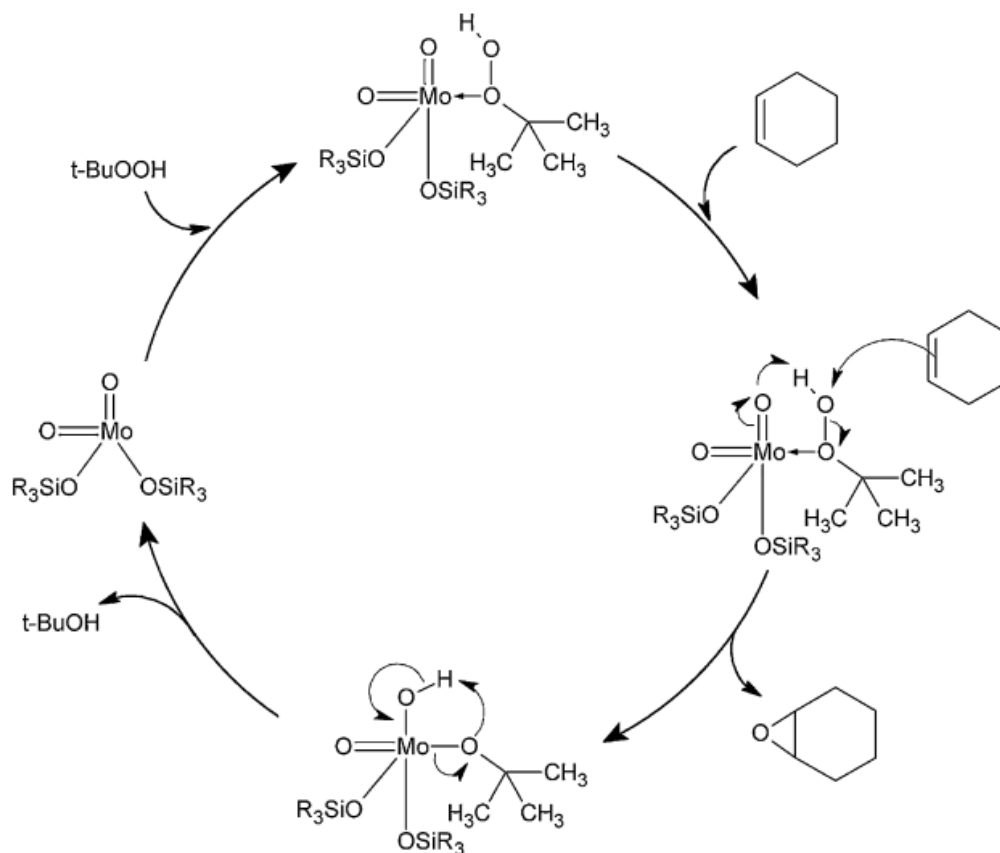
کمپلکس‌های مولیبدن برای واکنش‌های اپوکسایش در حضور آلکیل هیدروژن پراکسید در جایگاه اکسند بسیار مناسب هستند. مکانیسم سویزاک بر مبنای تشابه ساختاری کاتالیزگر در این زمینه پذیرفته شده است که نمونه‌ای از آن برای اپوکسایش سیکلوهگزن با TBHP در شکل ۱-۱۱ آمده است. فرایندهای پایه به قرار زیر هستند:

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

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

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

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



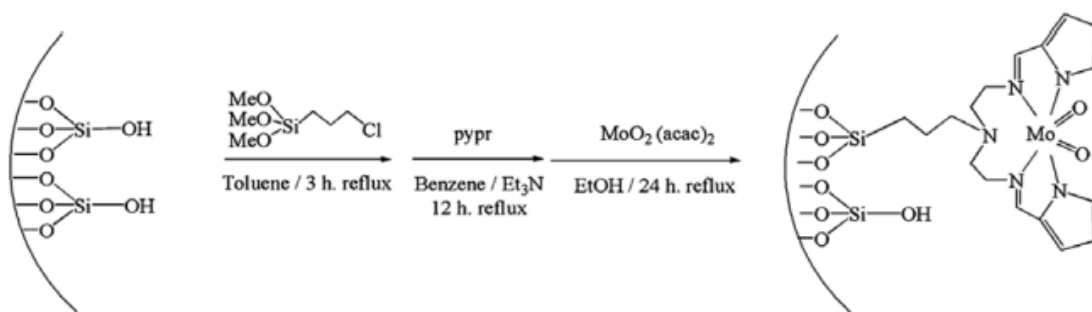
شکل ۱-۱۱: چرخه کاتالیزوری جابه‌جا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر

مولیبدن [۳۱]

## ۱-۸- مروری بر پژوهش‌های انجام شده با کاتالیزگرهای مولیبدن

در سال ۲۰۰۷ فراهانی<sup>۱۷</sup> و همکارانش با نشان دادن مولیبدن روی بستر MCM-41 عامل‌دار شده با یک لیگاند شیف باز کاتالیزگری تهیه کردند (شکل ۱-۱۲) که در حضور اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با حلال کلروفرم، اپوکسیداسیون اولفین‌ها را به صورت انتخابی انجام می‌داد [۳۲].

<sup>17</sup>Farahani

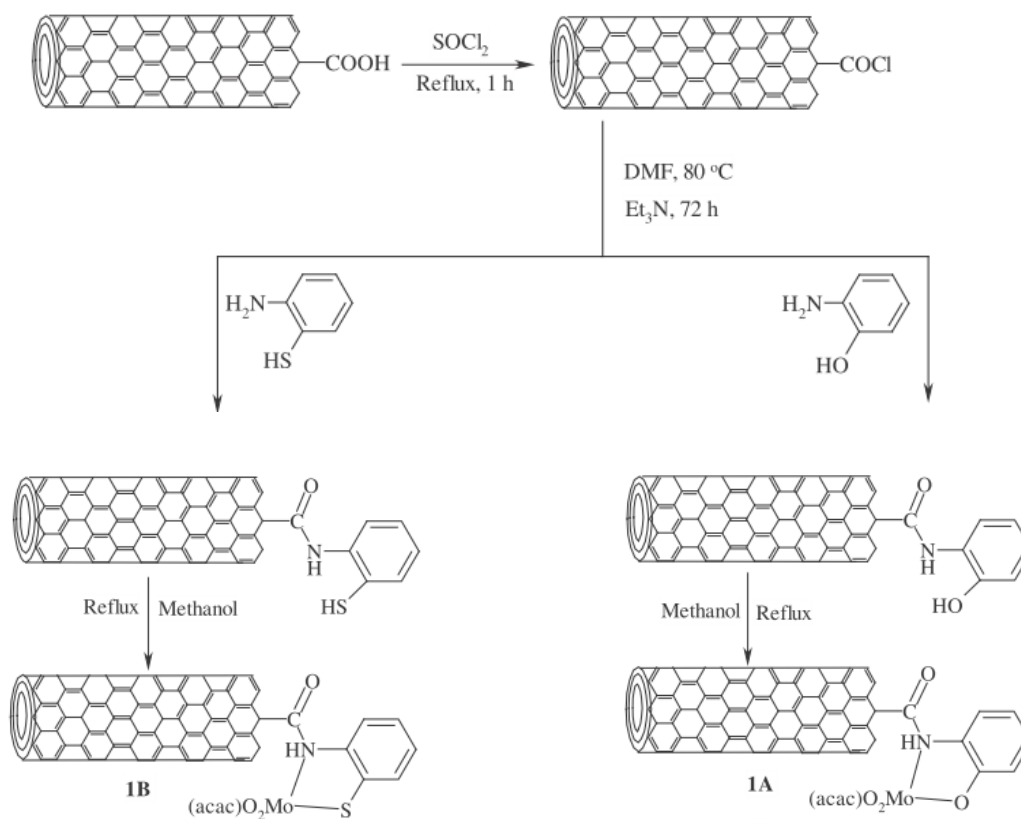


شکل ۱-۱۲: فرار گرفتن مولیبدن (IV) روی MCM-41 عامل دار شده [۳۲]

در سال ۲۰۱۲ نیز اثنی عشری<sup>۱۸</sup> و همکارانش فعالیت کاتالیزوری MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> بر روی نانو لوله‌های کربن<sup>۱۹</sup> اصلاح شده با ۲- آمینو فنول و ۲- آمینو تیوفنول را بررسی کردند (شکل ۱-۱۴). این کاتالیزگر برای اپوکسایش آلکن‌ها با ترشيو بوتیل هیدروژن پراکسید در جایگاه اکسندۀ در حلال ۱ و ۲- دی کلو اتان به کار گرفته شد. این سیستم کاتالیزوری کارایی بالایی در اپوکسایش آلکن‌ها نشان داده و بازیابی آن در چندین فرایند پی‌درپی بی-هیچ کاهش کارایی کاتالیزوری گزارش شده است [۳۳].

<sup>18</sup>Esnaashari

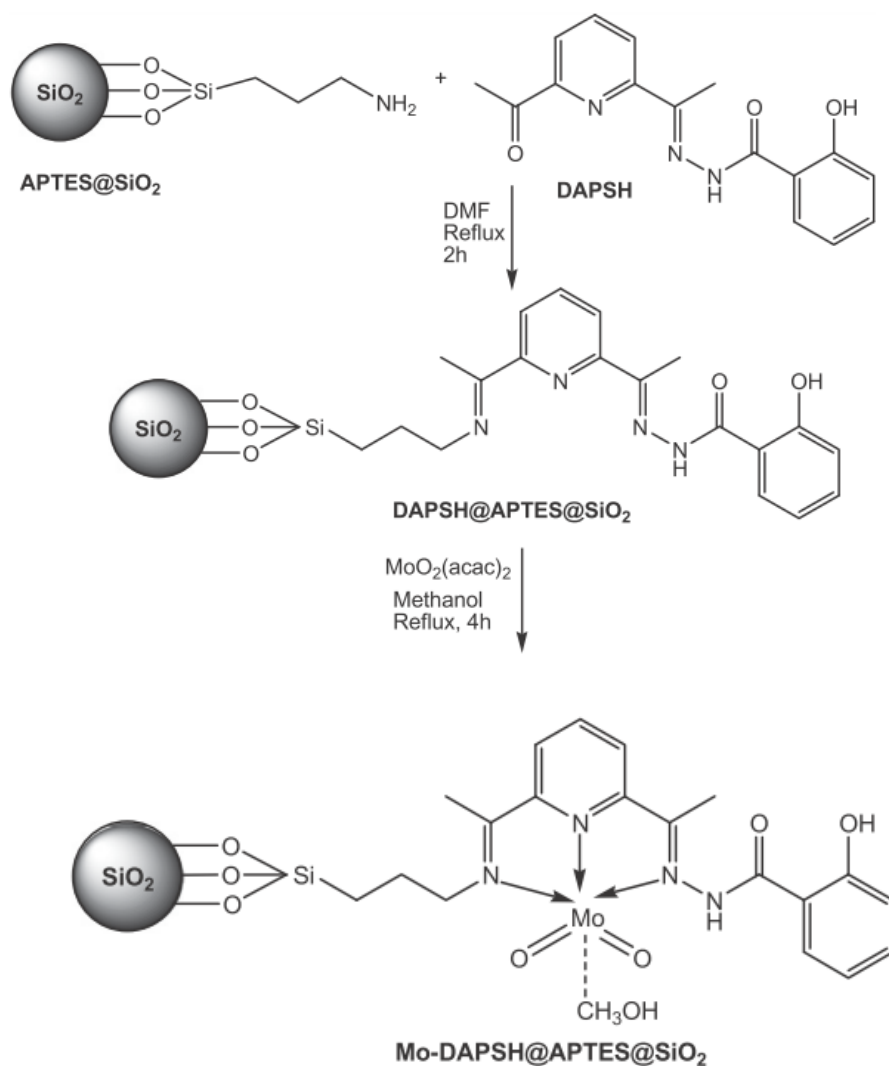
<sup>19</sup>Multi-wall carbon nano tube



شکل ۱-۱۳: قرار گرفتن مولیبدن (IV) بر روی نانو لوله‌های کربن [۳۳]

در سال ۲۰۱۲ نیز شرما<sup>۲۰</sup> و همکارانش خاصیت کاتالیزوری MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> را بر روی سیلیکای عامل‌دار شده (شکل ۱-۱۵) در حضور اکسندۀ ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید مورد بررسی قرار دادند که گزینش‌پذیری، کارایی و ثبات بالایی از خود نشان داده و با چندین بار بازیابی خاصیت کاتالیزوری آن بدون هیچ کاهشی کارایی حفظ شده است [۳۴].

<sup>20</sup>Sharma

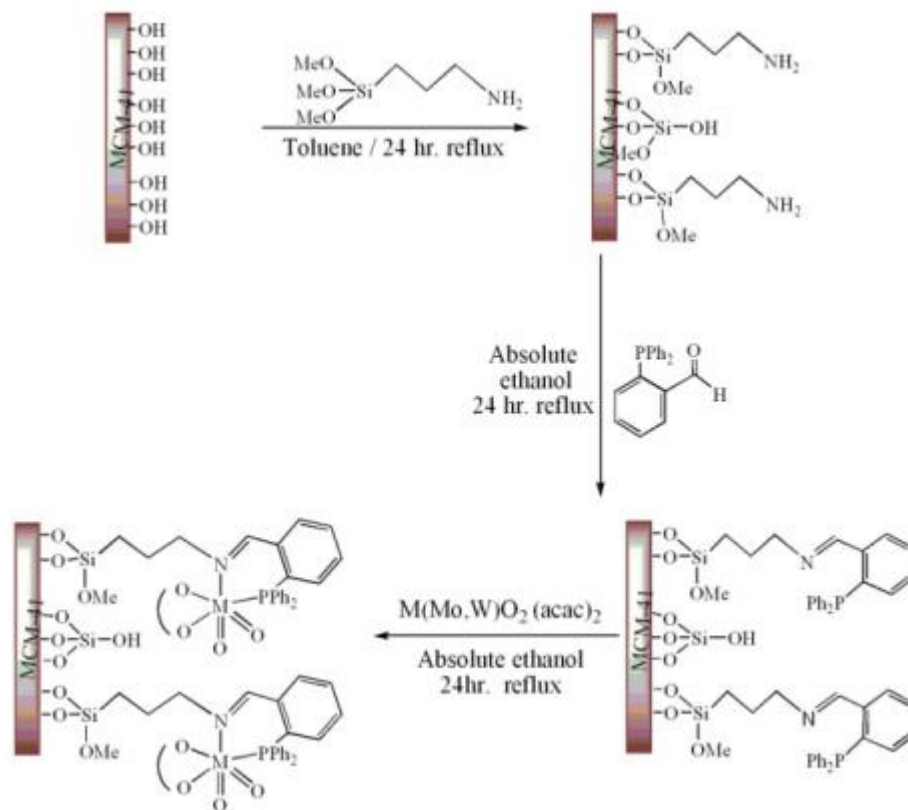


شکل ۱-۱۵: فرار گرفتن مولیبدن (IV) بر روی سیلیکای عامل‌دار شده [۳۴]

همچنین در سال ۲۰۱۲ مقدم و همکارانش خاصیت کاتالیزوری  $M(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_2(\text{acac})_2$  بر روی MCM-41 عامل‌دار شده با لیگاند باز شیف دی فنیل فسفینو بنز آلدهید را بررسی کردند

(شکل ۱-۱۶). در این بررسی  $WO_2(acac)_2$  در حضور اکسنده  $H_2O_2$  و  $MoO_2(acac)_2$  در حضور اکسنده

ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال استونیتریل فعالیت بالایی از خود نشان داده‌اند [۳۵].



شکل ۱-۱۶: قرار گرفتن  $M(Mo,W)$  بر روی MCM-41 عامل دار شده با شیف باز [۳۵]



## ۱-۹- هدف

از آن جایی که بیشتر واکنش‌های کاتالیزوری در سطح کاتالیزورها رخ می‌دهد نانو ذرات با مساحت بالای خود می‌توانند گزینه‌های بسیار مناسبی برای این هدف باشند نانو کاتالیزورها با ویژگی‌های بی‌همتا جایگاه ویژه‌ای در صنعت دارند و توجه زیادی به آن‌ها شده است.

در این پژوهش از نانوبه‌همیت به سبب دارا بود بودن گروه‌های هیدروکسیل سطحی فراوان و نانو مساحت سطح بسیار زیاد به عنوان بستر استفاده شد که در ابتدا با روش هیدروترمال- سل ژل سنتز شد، آن‌گاه در دو فرآیند پی‌درپی ابتدا با ۳- متوکسی سیلیل پروپیل کلرید و سپس با ایمیدازول عامل‌دار شد. در پایان فلز مولیبدن بر روی بستر عامل‌دار نشانده شد و ویژگی‌های کاتالیزوری آن در اپوکسایش سیکلواکتن بررسی شد.



فصل دوم

**تجرّبی**

## ۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله سیستم کاتالیزوری

### ناهمگن مولیبدن تثبیت‌شده بر روی نانو بوهمیت

کاتالیزگرهای ناهمگن با عامل‌دار کردن بستر نانو بوهمیت و با نشانیدن فلز مولیبدن بر روی آن تهیه شد و روش‌های طیف‌سنجی ساختار آن بررسی شد. در مرحله بعد این کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن‌ها به کار رفت و پارامترهای مختلفی چون اثر نوع حلال، نوع اکسنده، مقدار حلال، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، زمان، دما و آلکن‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۱- مواد و معرف‌های به کار گرفته‌شده

تری متوکسی سایلیل پروپیل کلرید، ایمیدازول،  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ، آلکن‌ها، حلال‌ها و مواد دیگر از شرکت مرک و فلوکا تهیه و به کار گرفته شد.

آلکن‌های مورد استفاده: سیکلواکتن، سیکلوهگزن، ۱-اکتن،  $\alpha$ -متیل استایرن،  $\alpha$ -پاین، استایرن و ۱-هگزن.

حلال‌های مورد استفاده: استونیتریل، تتراکلریدکربن، کلروفرم، دی کلرومتان، استون، اتانول، متانول و تولوئن.

اکسنده‌های مورد استفاده: ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، اوره هیدروژن پراکسید، آب اکسیژنه و سدیم پریدات.

## ۲-۲- دستگاه‌های به کار گرفته شده

### ۱-۲-۲- دستگاه کروماتوگرافی گازی

فرآورده‌های اپوکسایش بوسیله مقایسه‌ی زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی و مقدار آن‌ها به دست آمد و میزان پیشرفت واکنش‌ها بررسی شد. به این منظور دستگاه کروماتوگرافی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون silicon DC-200، ساخت شرکت طیف گستر به کار گرفته شد. گاز حامل نیتروژن با فشار ۲ بار، سرعت گاز اکسیژن ۱۵۰ ml/min، هیدروژن ۳۰ ml/min و دما بر حسب نوع الکن ۶۰-۱۸۰°C تنظیم گردید.

### ۲-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری

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

### ۲-۲-۳- دستگاه پراش پرتو ایکس

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

## ۴-۲-۲- دستگاه‌های طیف‌سنج فرسرخ تبدیل فوریه

تمامی طیف‌های IR مربوط به ترکیب با دستگاه Rayleigh WQF-500 FT-IR و با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شد.

## ICP -۵-۲-۲

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

## ۳-۲- تهیه واکنشگرها و کاتالیزگر مولیبدن نشانده شده بر روی نانو

### بوهمیت

## ۱-۳-۲- تهیه آلکوکسید آلومنیوم ۲- بوتوکسید

آلومنیوم ۲- بوتوکسید مطابق روش‌های گزارش شده [۳۶] تهیه و در دمای  $167^{\circ}\text{C}$  و در فشار حدود ۵ میلی متر جیوه تقطیر و خالص‌سازی شد. سپس با حلال ۲- بوتانول تا ۲ مولار رقیق شد و در ظرف بسته دور از رطوبت نگهداری گردید که از این ترکیب به عنوان پیش‌ماده در تهیه نانو بوهمیت به روش سل ژل استفاده شد.

### ۲-۳-۲- تهیه بستر نانوبوهمیت

۱۰ میلی لیتر محلول ۲ مولار آلومنیوم ۲- بوتوکسید درون یک بشر ۲۵ میلی لیتری ریخته و داخل راکتور استیل حاوی ۸۰ میلی لیتر آب مقطر قرار داده شد. سپس راکتور به مدت ۵ ساعت در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  در آون حرارت داده شد که با نفوذ آب به الکوکسید آبکافت انجام شود. سپس فرآورده در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  خشک و بعد از پودر کردن به عنوان ماده اولیه برای مرحله ی بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲-۳-۳- تهیه نانوبوهمیت عامل دار شده با لیگاند کلردار

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۴۰۰ میکرولیتر از تری متوکسی سالیسیل پروپیل کلرید و ۱ گرم نانو بوهمیت آماده شده به همراه ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  رفلاکس شد. فرآورده بعد از سانتریفیوژ مخلوط واکنش، جدا و پس از چند بار شستشو با تولوئن در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  در آون خشک گردید.

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

۱ گرم از نانو بوهمیت عامل دار شده در یک بالن ۵۰ میلی لیتری با ۳۰ میلی لیتر حلال استونیتریل مخلوط گردید. سپس مقدار ۰/۶۴ میلی مول ایمیدازول و ۰/۱ میلی مول پتاسیم یدید به آن اضافه شده و به مدت ۴۸ ساعت در دمای  $85^{\circ}\text{C}$  رفلاکس گردید. و پس از انجام واکنش مخلوط واکنش با سانتریفیوژ صاف و پس از چند بار شستشو نانوبوهمیت آمین دار شده در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  در آون خشک گردید.

## ۲-۳-۵- تهیه کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن نشانده شده بر روی نانو بوهمیت دارای

### گروه آمین

دریک بالن ۲۵ میلی لیتری مقدار ۰/۵ گرم از بوهمیت آمین دار شده با ۱۵ میلی لیتر تولوئن خشک مخلوط سپس مقدار ۰/۳ گرم  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  به آن اضافه گردید. این مخلوط به مدت ۶ ساعت در دمای  $110^\circ\text{C}$  رفلاکس گردید. پس از اتمام واکنش، مخلوط حاصل بوسیله سانتریفیوژ جدا و چند بار با تولوئن شستشو داده شد و سپس کاتالیزگر حاصل در دمای  $100^\circ\text{C}$  در آون خشک گردید.

## ۲-۴- بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن در واکنش اپوکسایش

### سیکلواکتن

#### ۲-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال

برای بررسی اثر نوع حلال، ۷ واکنش همسان برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در بالن ۱۰ میلی لیتری، ۱/۴ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۳ میلی لیتر حلال (تتراکلرید کربن، کلروفرم، استونیتریل، دی کلرومتان، استون، متانول و تولوئن) باهم مخلوط شدند و به مدت ۱۰۰ دقیقه در نقطه جوش حلال های مورد نظر (به ترتیب ۷۶، ۶۲، ۸۲، ۴۰، ۵۶، ۶۵ و  $110^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس) در فشار اتمسفر رفلاکس گردید. نتایج واکنش ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی مورد بررسی قرار گرفت که براساس داده های به دست آمده تتراکلرید کربن به عنوان بهترین حلال برای بررسی پارامترهای بعدی انتخاب شد (جدول ۳-۳).



## ۲-۴-۲ بررسی اثر نوع اکسنده

برای بررسی اثر نوع اکسنده، ۳ واکنش همسان برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن باهم مخلوط شدند. سپس به هر بالن یکی از اکسنده‌های زیر اضافه شد: ۱/۴ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۱/۴ میلی مول هیدروژن پراکسید و ۱/۴ میلی مول اوره هیدروژن پراکسید. سپس مخلوط هر واکنش به مدت ۱۰۰ دقیقه رفلاکس گردید سپس در ۳ بالن دیگر، واکنش‌های مشابهی با ۳ میلی لیتر حلال استونیتریل به جای تتراکلرید کربن به عنوان حلال مورد بررسی قرار گرفت. نتایج واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگراف گازی بررسی شد که بر این اساس، اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن به عنوان بهترین اکسنده برای بررسی دیگر پارامترها انتخاب شد (جدول ۴-۳).

## ۲-۴-۳ بررسی اثر مقدار حلال

در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۴ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با مقدارهای مختلف حلال تتراکلرید کربن (۳-۱ میلی لیتر) مخلوط شد. سپس به مدت ۱۰۰ دقیقه مخلوط هر واکنش رفلاکس شد. نتایج واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد که میزان ۱ میلی لیتر به عنوان بهترین مقدار حلال برای بررسی دیگر پارامترها انتخاب شد (جدول ۴-۵).

## ۲-۴-۴- بررسی اثر زمان

در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۴ میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط و در زمان‌های مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، و ۸۰ دقیقه) رفلاکس شد. نتایج با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد که بالاترین بازده پس از ۶۰ دقیقه رفلاکس در این شرایط حاصل شد (جدول ۶-۳).

## ۲-۴-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

در ۵ بالن ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن در مقدارهای مختلف (۰/۲۸، ۰/۵۶، ۰/۸۴، ۱/۱۲ و ۱/۴ میلی‌مول) اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مدت یک ساعت رفلاکس گردید و مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد (جدول ۷-۳).

## ۲-۴-۶- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

در ۴ بالن ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن و ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مقدارهای مختلف (۰، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم) کاتالیزگر اضافه شد که بعد از یک ساعت رفلاکس نتایج با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت و مقدار ۱۵ میلی‌گرم به عنوان مقدار بهینه برای بررسی‌های بعدی انتخاب شد (جدول ۸-۳).

## ۲-۴-۷- بررسی اثر دما

در ۳ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۱۲ میلی مول اکسندۀ ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شد. سپس مخلوط واکنش در دماهای مختلف (۲۵، ۴۰ و رفلاکس) به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شد. پیشرفت واکنشها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت که بر این اساس شرایط رفلاکس به عنوان دمای بهینه انتخاب شد (جدول ۹-۳).

## ۲-۴-۸- بررسی اپوکسایش آلکنهای دیگر

در ۵ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول از ۵ آلکن مختلف (۱- اکتن، استایرن،  $\alpha$ - متیل استایرن،  $\alpha$ - پاین، ۱- هگزن و سیکلوهگزن) با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۱۲ میلی مول اکسندۀ ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شد. مخلوط واکنشها در مدت زمانهای مختلف (۶۰ تا ۱۸۰ دقیقه) رفلاکس شد و نتایج واکنشها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱۰-۳).

## ۲-۴-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن در اپوکسایش سیکلواکتن

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شد و به مدت ۶۰

دقیقه رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش سانتریفیوژ و پس از خشک شدن کاتالیزگر، دوباره در واکنش مشابه به کار رفت. این بازیابی ۴ بار انجام شد و پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱۱-۳).

## فصل سوم

### بحث و نتیجه‌گیری

### ۳- بررسی نتایج

با افزایش نگرانی‌های محیط زیستی از یک‌سو و قیمت بالای کاتالیزگرهای همگن از سوی دیگر و همچنین به علت عدم بازیابی و به‌کارگیری دوباره آن‌ها، جایگزینی کاتالیزگرهای همگن با انواع ناهمگن ضروری به نظر می‌رسد. این کاتالیزگرها به دلیل جداسازی آسان و قابل بازیافت بودن آنها، از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی ارزشمند هستند.

برای تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن می‌توان، کاتالیزگرهای همگن را روی یک بستر جامد قرار داد که این بسترها می‌توانند پلیمرهای آلی یا معدنی باشند. به دلیل اینکه پلیمرهای معدنی پایداری دمایی خیلی بالایی از خود نشان می‌دهند و همچنین در مقابل تابش نور تخریب نمی‌شوند، اهمیت بیشتری نسبت به پلیمرهای آلی دارند. در این پژوهش از اکسند معدنی نانو بوهمیت به عنوان بستر استفاده شده که به علت داشتن مساحت سطح بسیار بالا، واکنش‌پذیری بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. جهت سنتز کاتالیزگر ناهمگن، لیگاند مناسب بر روی بستر پیوند داده شد، سپس با افزودن کمپلکس‌های مولیبدن، این بستر فلزدار گردیده و به عنوان کاتالیزگر، برای اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد.

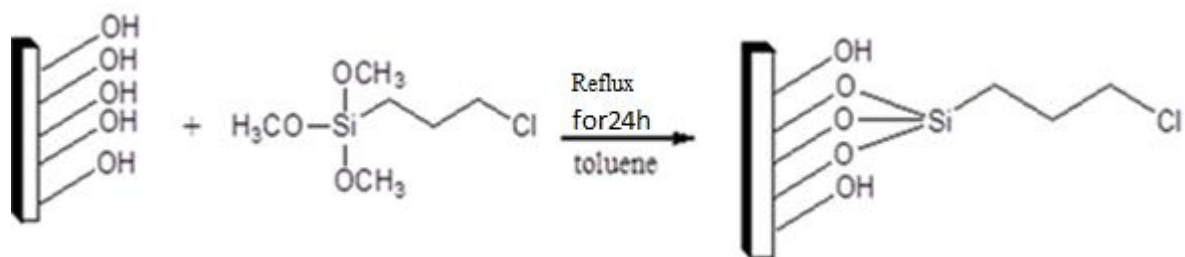
### ۳-۱- تهیه کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن

تهیه بستر نانو بوهمیت، پیوند لیگاند کلردار به آن، آمین‌دار شدن و همچنین افزایش کمپلکس فلز مولیبدن به ترتیب در بخش‌های (۲-۳-۲)، (۳-۳-۲)، (۴-۳-۲) و (۵-۳-۲) توضیح داده شده است.

شکل‌های

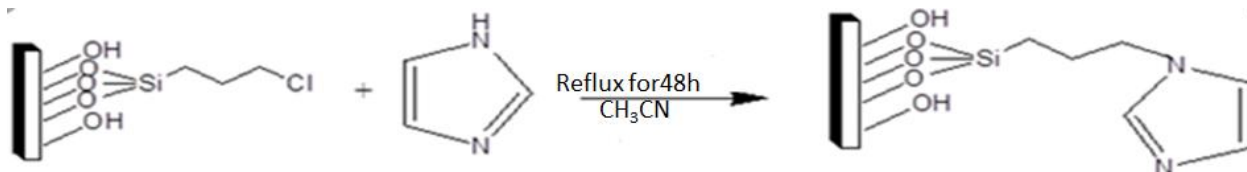
(۱-۳)، (۲-۳) و (۳-۳) مراحل تهیه کاتالیزگر ناهمگن را نشان می‌دهد.

در مرحله نخست، گروه عاملی کلردار از واکنش ترکیب ۳-تری متوکسی سایلیل پروپیل کلرید با گروه‌های هیدروکسیل سطحی نانو بوهمیت، با پیوند کووالانس، به بستر متصل شده و نانو بوهمیت عامل دار شده با گروه کلردار تهیه شد (CLFNB).



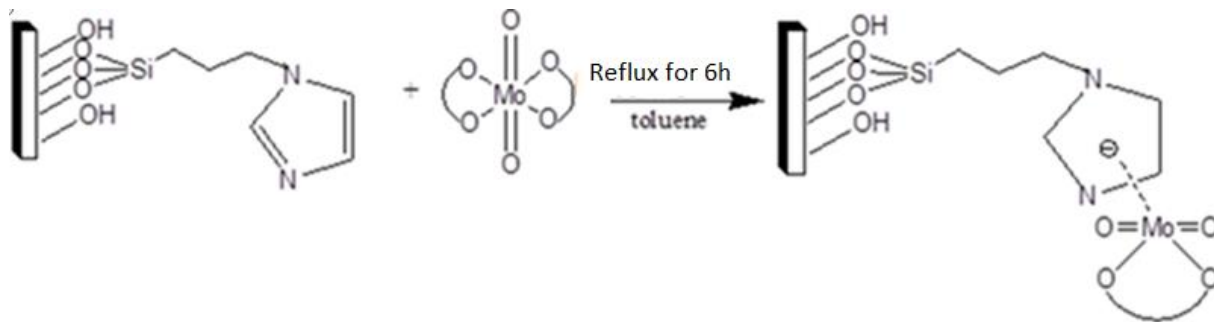
شکل ۳-۱: عامل دار کردن نانو بوهمیت با لیگاند کلردار. تهیه‌ی CLFNB

سپس نانو بوهمیت عامل دار شده با ایمیدازول واکنش داده شد تا با حذف کلر، نانو بوهمیت عامل دار شده با گروه آمین تهیه گردد (AFNB).



شکل ۳-۲: آمین دار کردن نانو بوهمیت عامل دار شده، تهیه‌ی AFNB

در مرحله پایانی تهیه کاتالیزگر، نانو بوهمیت آمین دار شده با کمپلکس MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> رفلکس شد تا با خارج کردن یک گروه acac از کره کوئوردیناسیون داخلی کمپلکس، کمپلکس فلزی به بستر پیوند داده شود (MoAFNB).

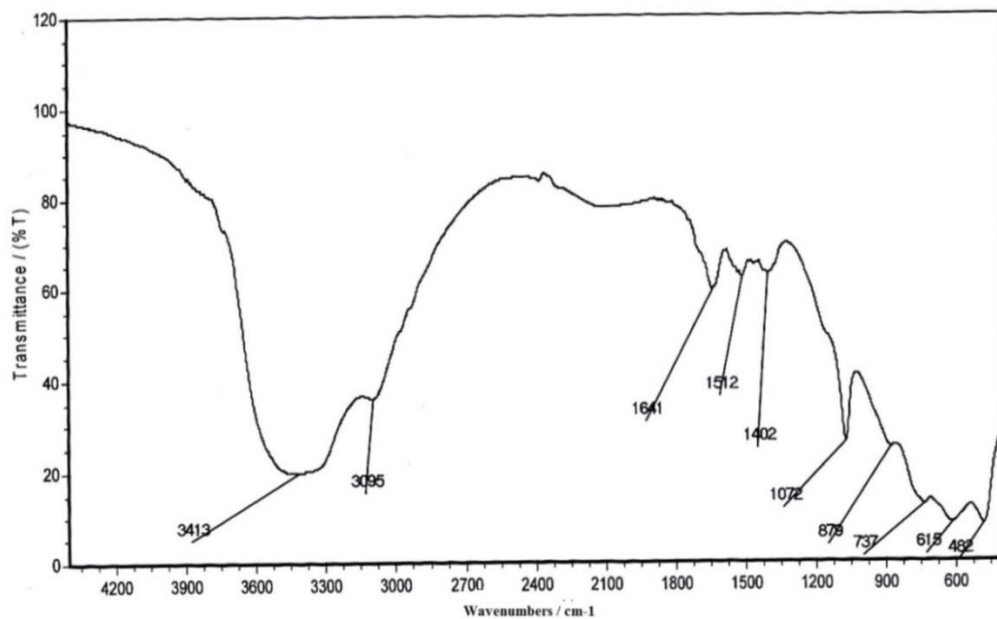


شکل ۳-۳: تهیه کاتالیزگر ناهمگن MoAFNB

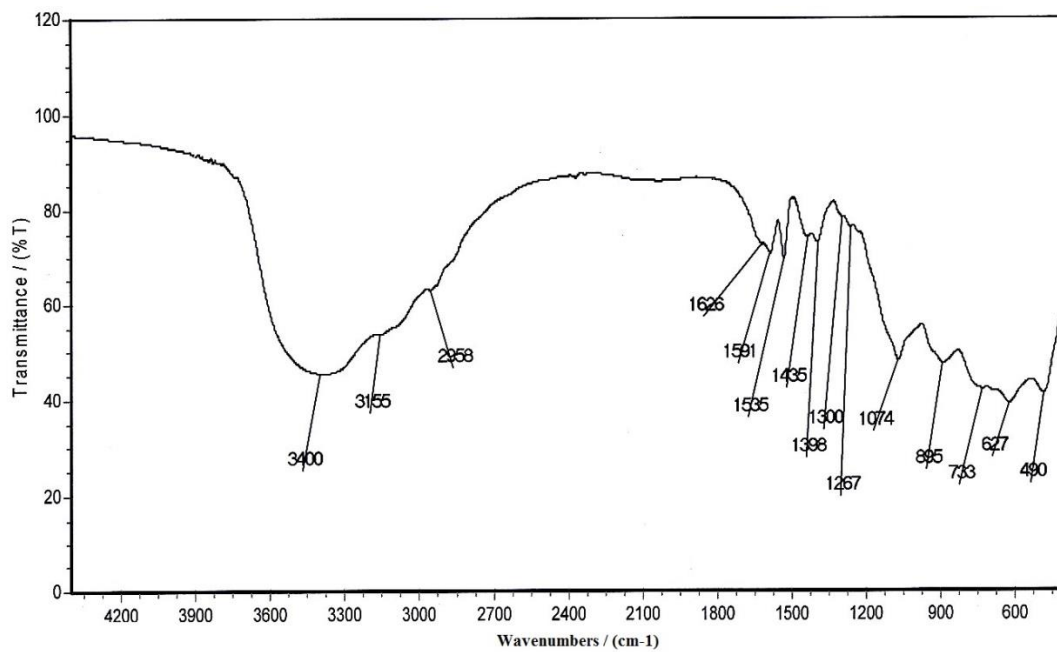
به جهت تایید پیوند لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید، ایمیدازول و کمپلکس مولیبدن به بستر نانو بوهمیت، تکنیک‌های طیف بینی فرورسرخ، آنالیز عنصری، ICP و الگوی پراش پرتو X به کار گرفته شد. در طیف IR نانوبوهمیت (شکل ۳-۴) یک نوار قوی در  $482\text{cm}^{-1}$  دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش خمشی Al-OH است همچنین نوار تیز در  $630\text{cm}^{-1}$  مربوط به حرکات انتقالی  $\text{O}^{2-}$  و نوار دیگر  $737\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی Al-OH است. نوار مشاهده شده در  $1072\text{cm}^{-1}$  نیز مربوط به ارتعاش خمشی Al-OH می‌باشد که با مقایسه طیف IR بستر نانو بوهمیت با طیف‌هایی که بعد از هر مرحله عامل‌دار شدن به دست آمده، مشخص می‌شود که ساختار نانو بوهمیت در تمام مراحل حفظ شده است. در بررسی طیف IR نانوبوهمیت کلردار شده (شکل ۳-۵) نوار جدیدی در ناحیه  $2958\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به ارتعاش گروه C-H باشد که نشان می‌دهد لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید بر روی نانو بوهمیت قرار گرفته است [۲۱]، از طرفی نوار مربوط به گروه C-Cl می‌بایست در ناحیه  $600-650$  ظاهر شود [۳۷] که به احتمال قوی با نوارهای مربوط به نانو بوهمیت همپوشانی کرده و قابل مشاهده نیست. شکل ۳-۶ طیف IR نمونه پس از افزایش ایمیدازول را نشان می‌دهد نوار مربوط به ارتعاش کششی C=N می‌بایست در ناحیه  $1600-1650$  ظاهر شود [۳۲] که به سبب همپوشانی با نوارهای مربوط به نانوبوهمیت مشاهده نشد. در بررسی طیف IR نمونه پس از پیوند



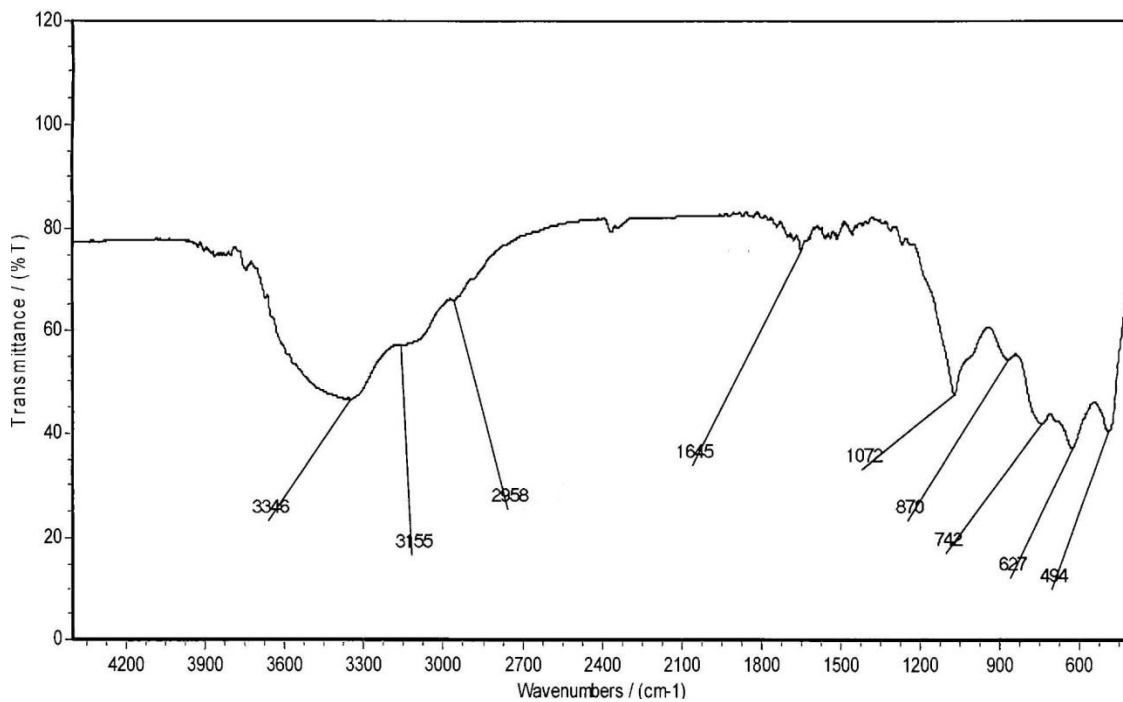
مولیبیدن استیل استوناتو بر روی نانو بوهمیت عامل‌دار شده (شکل ۳-۷)، می‌بایست دو نوار در محدوده  $900\text{ cm}^{-1}$  تا  $950\text{ cm}^{-1}$  به سبب ارتعاش گروه (Mo=O) کمپلکس مولیبیدن ظاهر گردد که به سبب کم بودن میزان کمپلکس پیوند شده به بستر قابل مشاهده نمی‌باشد [۳۷].



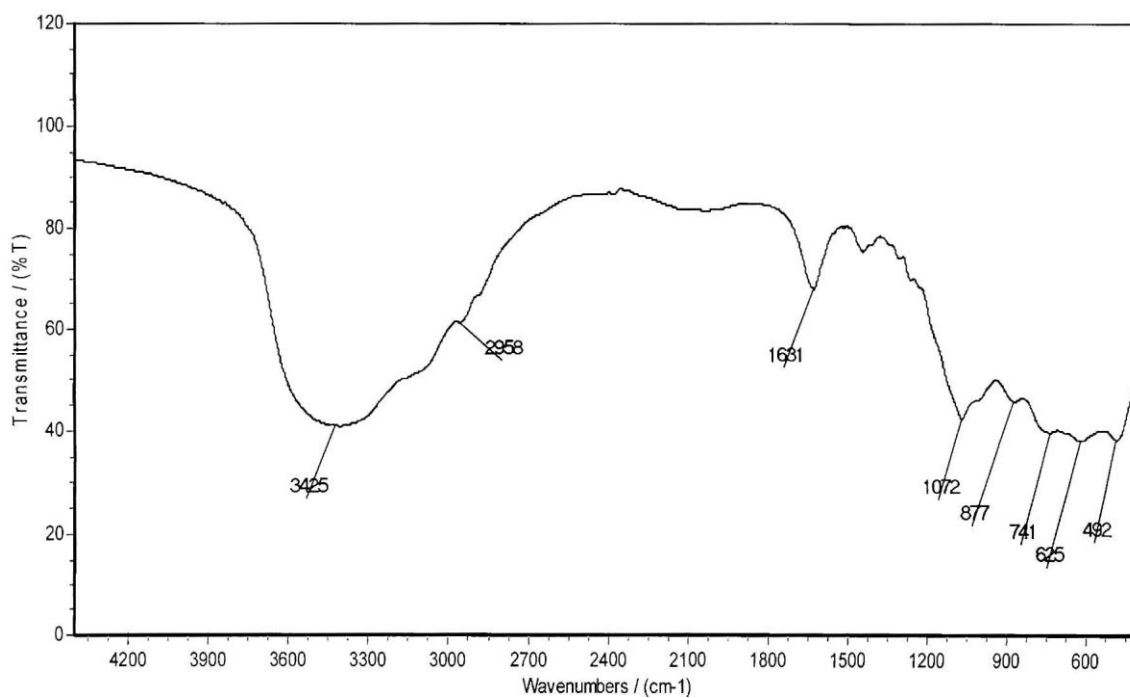
شکل ۳-۴: طیف FT-IR بوهمیت تهیه شده در دمای ۱۰۰°C



شکل ۳-۵: طیف FT-IR بوهمیت کلردار شده CLFNB



شکل ۳-۶: طیف FT-IR بوهمیت آمین‌دار شده AFNB

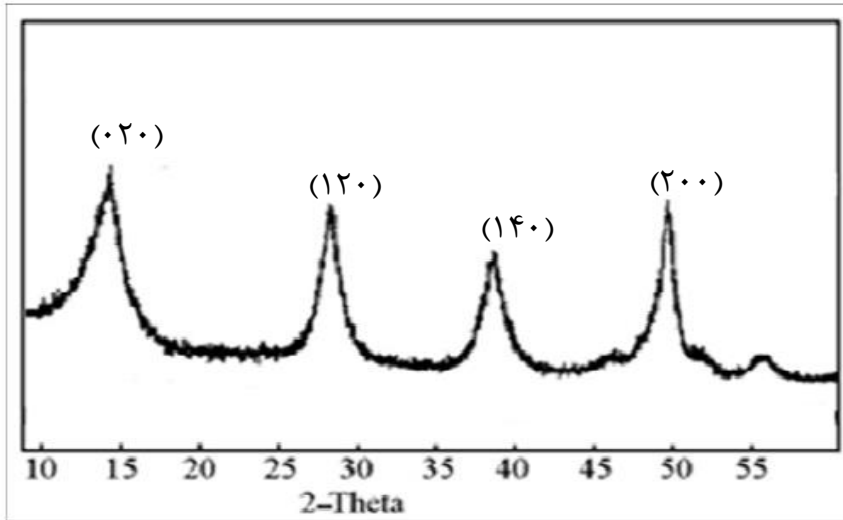


شکل ۳-۷: طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن MoAFNB

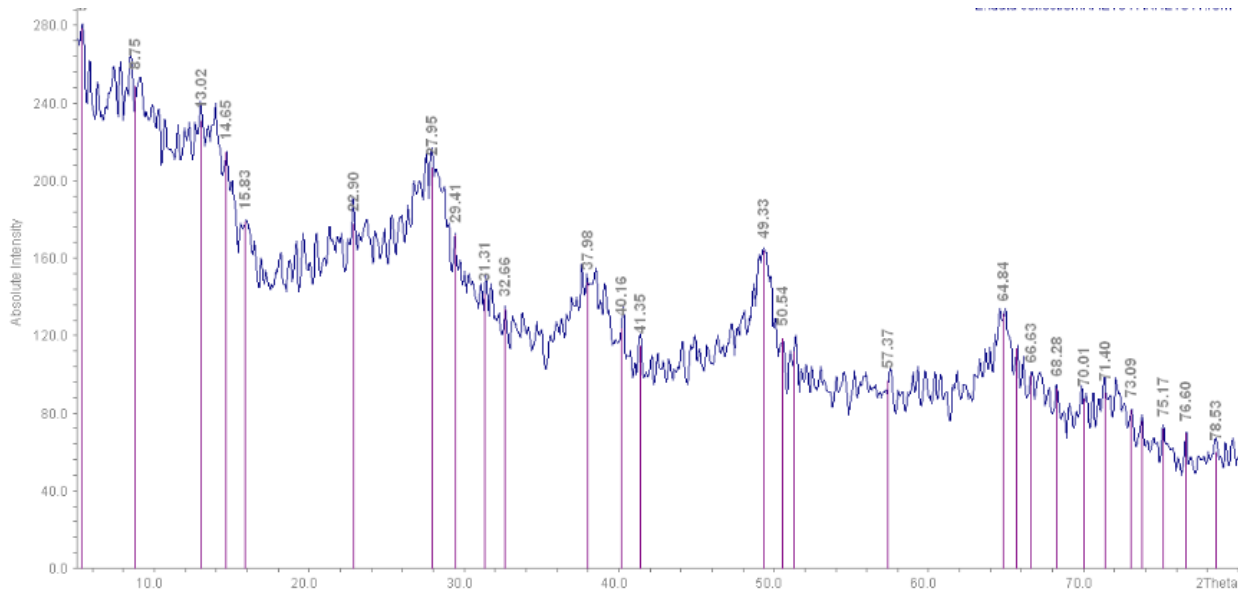
همچنین با تکنیک آنالیز عنصری قرار گرفتن لیگاندهای ۳-تری متوکسی سایلیل پروپیل کلرید و ایمیدازول روی بستر بررسی شد و درصدهای نیتروژن و کربن هر دو نمونه به این صورت گزارش شد: برای نانو بوهمیت عامل‌دار شده با لیگاند کلردار، درصد کربن ۱۰/۲۵ است که گواه قرار گرفتن ۲/۸۵ میلی مول لیگاند کلردار روی یک گرم نانو بوهمیت می باشد و برای نانو بوهمیت عامل‌دار شده با ایمیدازول درصد نیتروژن ۱/۰۰۶ می باشد که گواه قرار گرفتن ۰/۳۶ میلی مول نیتروژن روی یک گرم نانو بوهمیت عامل‌دار شده است. همچنین مقدار مولیبدن کاتالیزگر با استفاده از تکنیک ICP مقدار ۰/۳۲ mmol/g بود. بدین ترتیب این داده‌ها نشان می‌دهد که با توجه به مقدار لیگاندهای نشانده شده روی بستر نانو بوهمیت حدود ۹۰ درصد آنها با فلز مولیبدن پیوند داده است. بنابراین با توجه به مرجع [۳۷] می‌توانیم ساختار شکل ۳-۳ را پیشنهاد دهیم.

همانطور که مشاهده می‌شود داده‌های بررسی‌های IR با XRD نیز تایید می‌شود، زیرا شدت و پهنای نوارها در فرایندهای انجام گرفته جهت عامل‌دار کردن و فلزدار کردن نانو بوهمیت هیچ تغییری نداشته است. این پدیده به سبب ناچیز بودن مقدار کمپلکس نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت و ملایم بودن شرایط فرآیندهای عامل‌دار کردن و فلزدار کردن است. الگوی XRD همگی این نمونه‌ها با بوهمیت استاندارد مطابقت کامل دارد و هیچ ناخالصی فازی در آن دیده نمی‌شود. در جدول ۳-۱ داده‌های XRD نمونه‌ها با نمونه استاندارد بوهمیت مقایسه شده است.

با استفاده از رابطه شرر می‌توان اندازه ذره‌های بستر را در مراحل گوناگون بدست آورد. با مقایسه الگوی پراش پرتو X نانو بوهمیت و قبل و بعد از فلزدار شدن (شکل ۸-۳ و ۹-۳) نتیجه می‌گیریم که اندازه‌ی نانو ذره‌های بوهمیت در تمام مراحل واکنش حفظ شده است. اندازه‌ی ذره‌های بدست آمده بر اساس رابطه شرر برای بلندترین نوار دیده شده در الگوی پراش نمونه Mo-AFNB حدود ۶ نانومتر محاسبه شده که نسبت به اندازه ذرات گزارش شده برای نانو بوهمیت تغییر چشمگیری نداشته است.



شکل ۳-۸: الگوی XRD نانو بوهمیت



شکل ۳-۹: الگوی XRD کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

جدول ۳-۱: مقایسه داده های XRD نمونه های نانو بوهمیت کاتالیزگر MoAFNB با نمونه استاندارد بوهمیت

hkl	JCPDS card (Boehmite)	NB Sample	Mo-AFNB
	D		
۰۲۰	۶/۱۱۰	۶/۱۲۲	۶/۷۹۶
۱۲۰	۳/۱۶۴	۳/۱۶۱	۳/۱۸۹
۱۴۰، ۰۳۱	۲/۳۴۶	۲/۳۴۱	۲/۳۶۷
۲۰۰	۱/۸۵۰	۱/۸۵۱	۱/۸۴۳

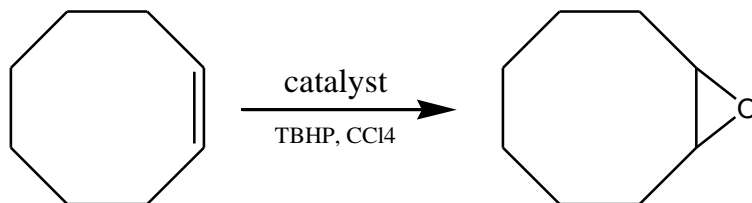
جدول ۳-۲: الگوی XRD نمونه استاندارد بوهمیت

21-1307

d	6.11	3.16	2.35	6.11	γ-AlOOH Aluminum Oxide Hydroxide	★ (Boehmite)
1/1 <sub>1</sub>	100	65	55	100		
Rad. CuKα <sub>1</sub> λ 1.5405	Filter Ni	Dia.		d Å	1/1 <sub>1</sub>	hkl
Cut off	1/1 <sub>1</sub>	Diffractometer		6.11	100	020
Ref. National Bureau of Standards, Circular 539, Vol. 3, 38 (1953)				3.164	65	120
				2.346	55	140,031
Sys. Orthorhombic	S.G. Amam (63)			1.980	6	131
a <sub>0</sub> 3.700	b <sub>0</sub> 12.227	c <sub>0</sub> 2.868	A	1.860	30	051
a	β	γ	Z 2	1.850	25	200
Ref. Ibid.			Dx 3.070	1.770	6	220
				1.662	14	151
				1.527	6	080
εα 1.64-1.65 nωβ		εγ	Sign	1.453	16	231
2V	D	mp	Color	1.434	10	002
Ref. Ibid.				1.412	2	180
				1.396	2	022
				1.383	6	171
This data was originally on 5-0190 with the a and c reversed, and called "α".				1.369	2	260
Sample from Aluminum Company of America.				1.312	16	251
Spec. Anal.: <0.1% Ca, Mg, Si; <0.01% Fe, Mn, Ni, Ti;				1.303	4	122
<0.001% Cr, Cu.				1.224	2	320
Pattern at 25°C.				1.209	2	320
				1.178	4	280
				1.1711	<2	062
				1.1609	4	271
				1.1337	6	202
				1.1152	2	222
				1.0917	<2	331
				1.0459	2	082
				1.0281	2	351
				0.9903	<2	262
				.9818	<2	
				.9506	2	371
				.9310	2	033
				.9247	2	400,322
				.9105	2	282
				.9023	2	133
				.8937	2	342
				.8907	2	053
				.8660	<2	153
				.8607	2	431
				.8316	2	233
				.8286	4	451

## ۲-۳- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن

کارایی کاتالیزوری Mo-AFNB، در واکنش اپوکسایش آلکن‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. از سیکلواکتن به عنوان آلکن پایه استفاده شد و اثر پارامترهای مختلف (نوع حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، زمان و دما) بررسی و بهینه شد که در ادامه بحث خواهد شد.



شکل ۳-۱۰: شمای کلی اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

## ۱-۲-۳- بررسی اثر نوع حلال

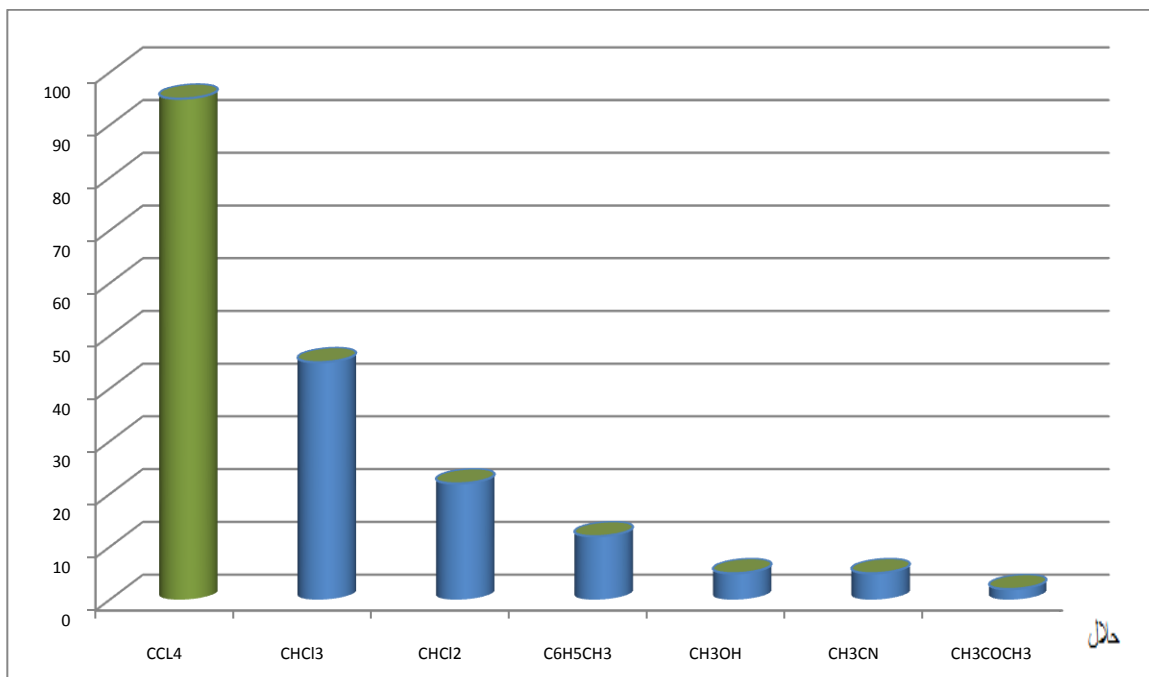
در بررسی این پارامتر واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB از حلال‌های گوناگون شامل تتراکلرید کربن، کلروفرم، دی‌کلرومتان، تولوئن، استونیتریل، استون و متانول مطابق بخش ۲-۴-۱ استفاده شد. داده‌های این بررسی که در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۱ نشان داده شده بیانگر آن است که واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن در حلال‌های استونیتریل، متانول، استون و تولوئن کمترین بازده را دارند. احتمالاً دلیل آن این است که در حلال‌های با قدرت کوئوردیناسیون بالا، حلال با فلز مرکزی کوئوردینه شده، با واکنش‌گر رقابت نموده و مانع اتصال واکنش‌گر به فلز مرکزی می‌شود در نتیجه

پیشرفت واکنش کند یا متوقف می‌شود از این‌رو بیش‌ترین بازده مربوط به تتراکلرید کربن است که حلالی غیرقطبی است چون توانایی کوئوردینه شدن به فلز مرکزی را ندارد [۳۸].

جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۰۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

حلال	بازده واکنش (%)
تتراکلرید کربن	۹۵
کلروفرم	۴۵
دی‌کلرومتان	۲۲
تولوئن	۱۲
متانول	۵
استونیتریل	۵
استون	۲





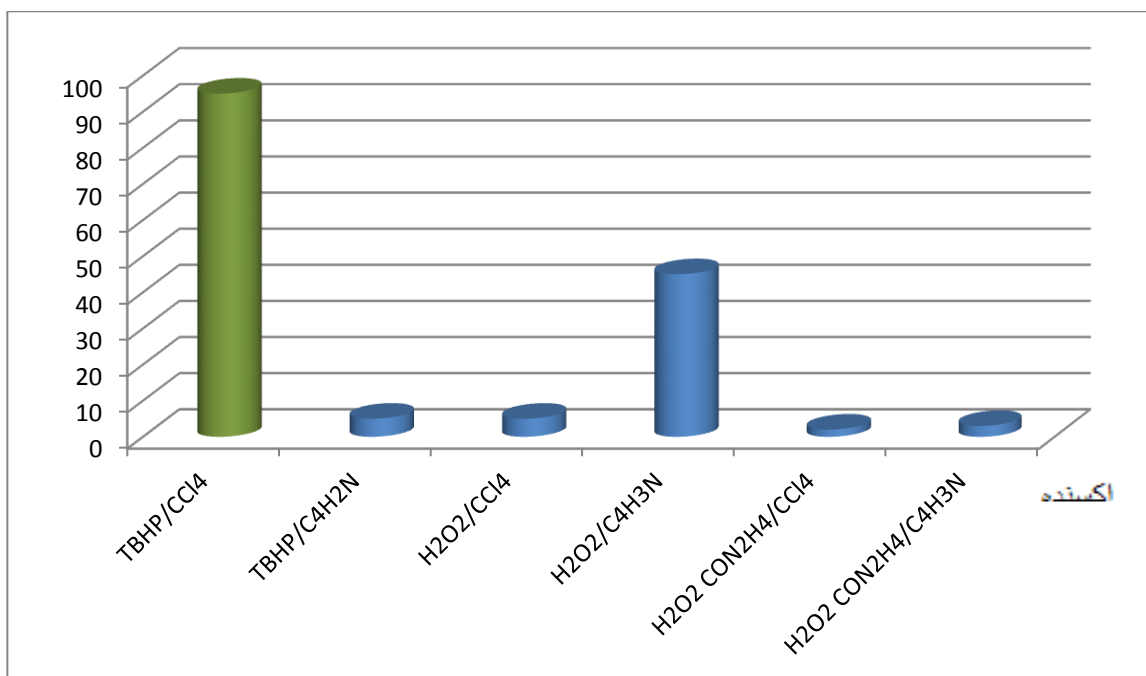
شکل ۳-۱۱: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسندۀ TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۰۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

### ۳-۲-۲- بررسی اثر نوع اکسندۀ

بر پایه‌ی روش گفته‌شده در بخش ۲-۴-۲ اثر نوع اکسندۀ با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در واکنش اپوکسایش بررسی شد. داده‌های جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۲ نشان می‌دهد که ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به همراه تتراکلرید کربن بازده بیشتری نسبت به اوره هیدروژن پراکسید و آب اکسیژنه دارد چون ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال‌های غیر قطبی بهتر حل شده و در نتیجه بهتر واکنش می‌دهد. بنابراین اکسندۀ ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن به عنوان اکسندۀ برتر برای ادامه بررسی‌ها انتخاب شد.

جدول ۳-۴: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت ۱۰۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

حلال	اکسنده	بازده واکنش (%)
تتراکلرید کربن	t-BuOOH	۹۵
استونیتریل	t-BuOOH	۵
تتراکلرید کربن	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۵
استونیتریل	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۴۵
تتراکلرید کربن	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	۲
استونیتریل	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	۳



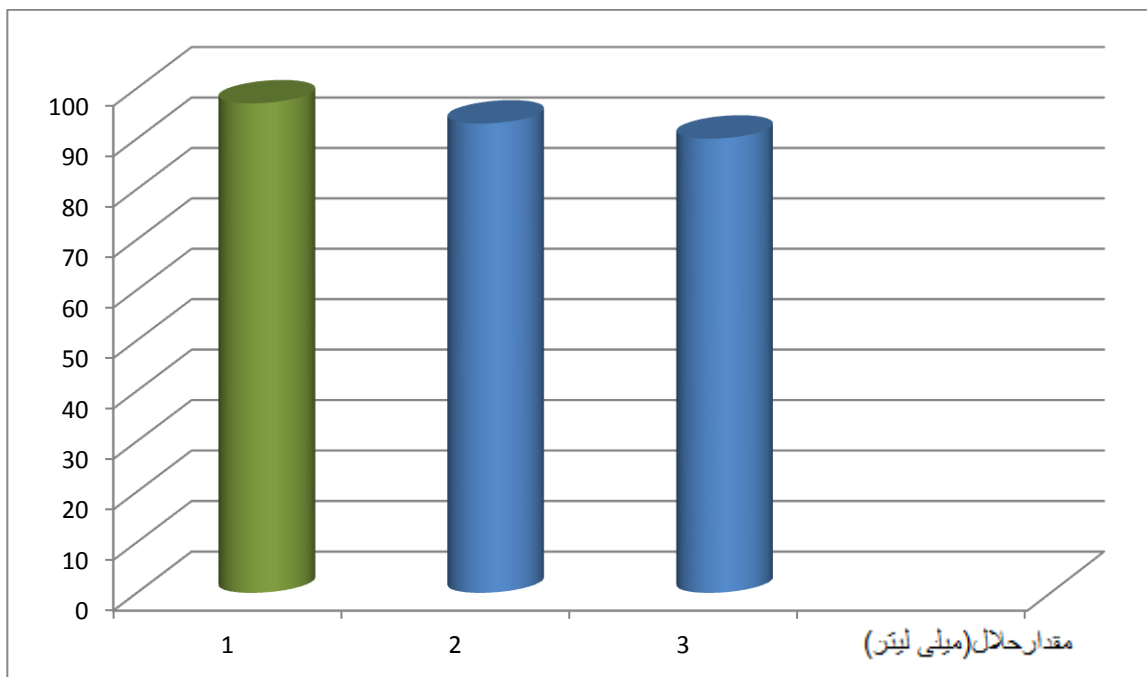
شکل ۳-۱۲: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت ۱۰۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

## ۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال

بر پایه روش‌های گفته‌شده در بخش ۲-۴-۳ واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با مقادیر گوناگون از حلال تتراکلرید کربن (۰-۳ میلی‌لیتر) انجام شد. داده‌های جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۳ نشان می‌دهد که هر چه مقدار حلال کمتر باشد بازده واکنش بیشتر می‌شود چون با کاهش مقدار حلال محلول واکنش غلیظ‌تر شده، تعداد برخوردهای موثر بیشتر شده و بدین ترتیب سرعت واکنش افزایش می‌یابد. بر اساس داده‌های به دست آمده در این مرحله مقدار ۱ میلی‌لیتر حلال به عنوان بهترین مقدار انتخاب شد.

جدول ۳-۵: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۰۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

زمان (دقیقه)	مقدار حلال (میلی‌لیتر)	بازده واکنش (%)
۱۰۰	۱	۹۷
۱۰۰	۲	۹۳
۱۰۰	۳	۹۰



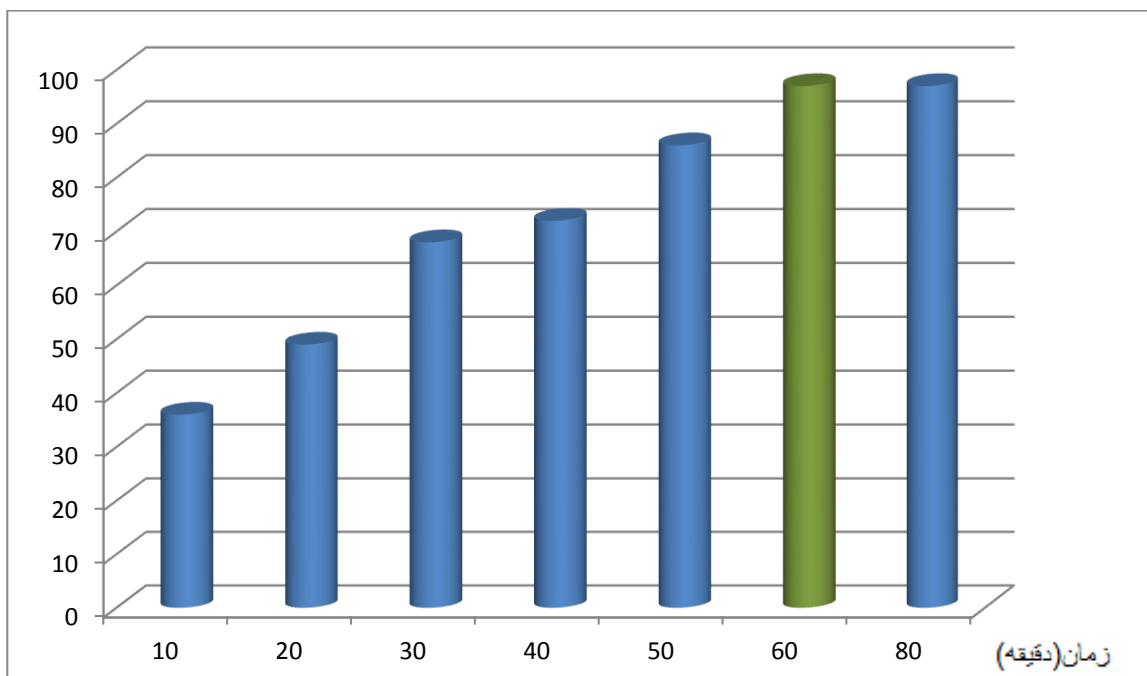
شکل ۳-۱۳: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش سیکلواکتن با ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسند TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۰۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

### ۳-۲-۴- بررسی اثر زمان

این پارامتر نیز با واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در مدت زمان‌های مختلف (۸۰-۱۰ دقیقه) بر پایه‌ی روش گفته‌شده در بخش ۲-۴-۴ بررسی شد. داده‌های جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۴ نشان می‌دهد مطابق انتظار با افزایش زمان، بازده نیز بیشتر می‌شود تا اینکه پس از ۶۰ دقیقه به بیش‌ترین مقدار خود رسیده و ثابت می‌ماند. بنابراین زمان ۶۰ دقیقه به عنوان بهترین زمان برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول ۳-۶: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱۰	۳۶
۲۰	۴۹
۳۰	۶۸
۴۰	۷۲
۵۰	۸۶
۶۰	۹۷
۸۰	۹۷



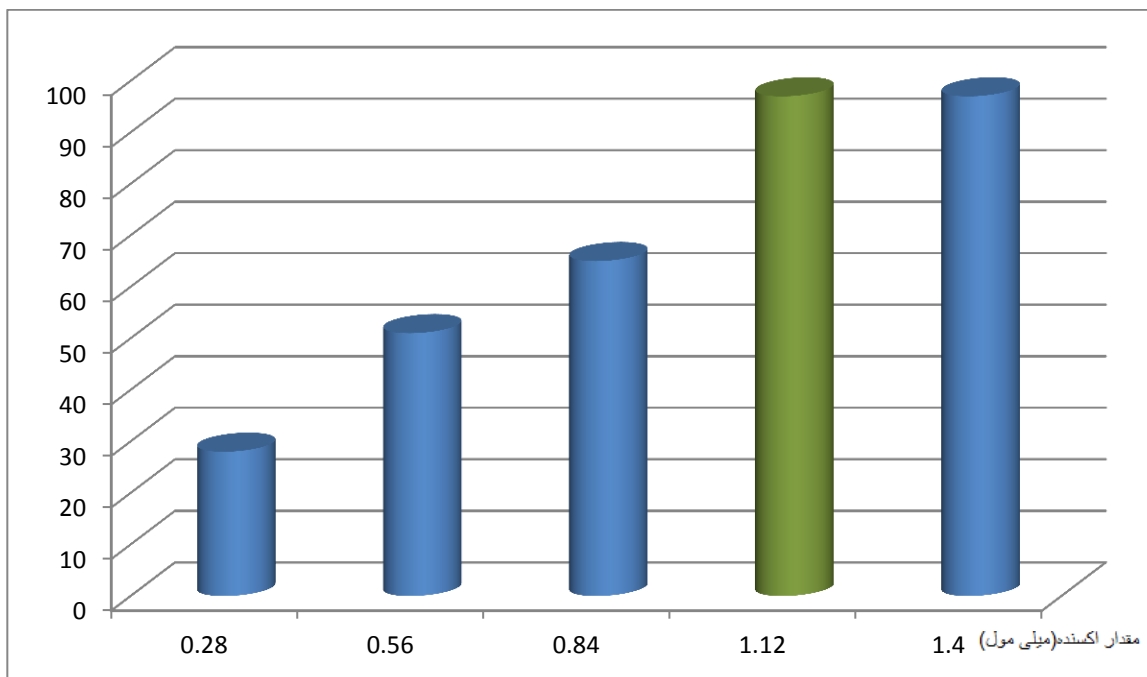
شکل ۳-۱۴: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

### ۳-۲-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی این پارامتر، واکنش‌هایی بر مبنای روش گفته‌شده در بخش ۲-۴-۵ انجام شد که داده‌های آن در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است. بررسی‌ها نشان داد با افزایش مقدار اکسنده، بازده واکنش افزایش یافته و بیش‌ترین بازده در مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید مشاهده می‌شود. بنابراین مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان مقدار بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول ۳-۷: بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن با اکسنده TBHP و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

بازده (%)	نسبت اکسنده: واکنشگر	مقدار اکسنده (میلی‌مول)
۲۸	۰/۵ : ۰/۲۸	۰/۲۸
۵۱	۰/۵ : ۰/۵۶	۰/۵۶
۶۵	۰/۵ : ۰/۸۴	۰/۸۴
۹۷	۰/۵ : ۱/۱۲	۱/۱۲
۹۷	۰/۵ : ۱/۴	۱/۴



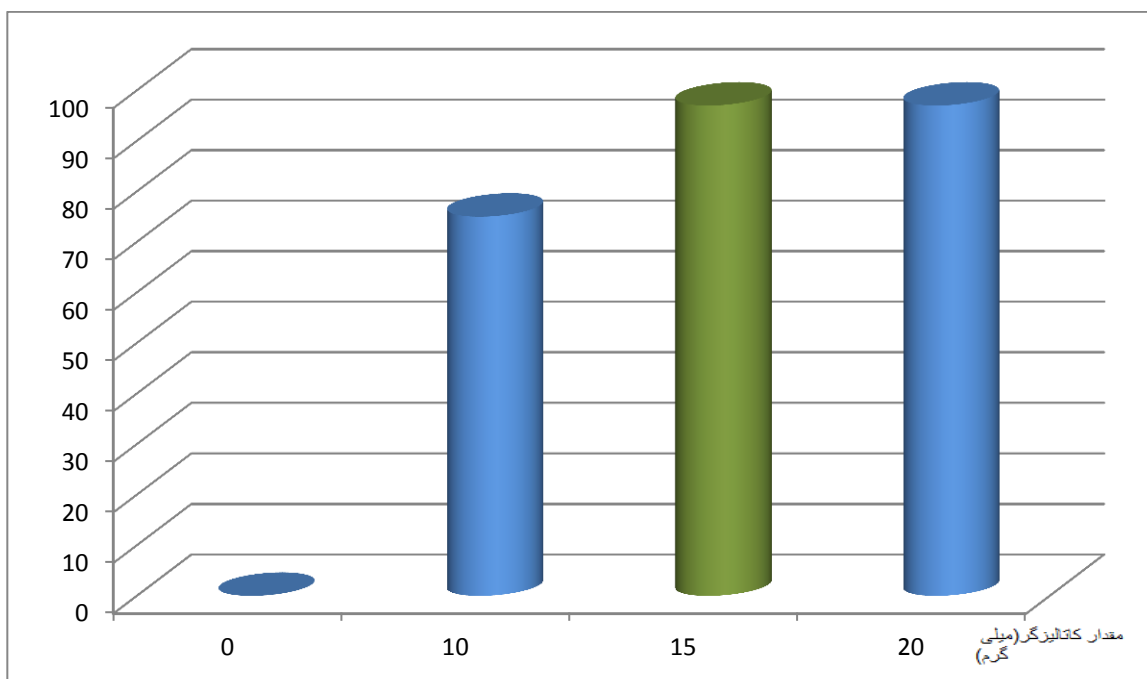
شکل ۳-۱۵: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

### ۳-۲-۶- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن

جهت بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال تتراکلرید کربن و مقدارهای مختلفی از کاتالیزگر (۱۰، ۲۰ و ۳۰ میلی‌گرم) و بر پایه‌ی روش گفته‌شده در بخش ۲-۴-۶ انجام شد. داده‌های جدول ۳-۸ و شکل ۳-۱۶ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کاتالیزگر، فعالیت کاتالیزوری ابتدا افزایش یافته و در ادامه ثابت می‌ماند. در اینجا نقش یون فلزی در کاتالیزگر، فعال کردن اتم اکسیژن در ترشید بوتیل هیدروژن پراکسید برای انتقال به آلکن می‌باشد. واکنش اپوکسایش بدون حضور یون فلزی انجام نمی‌شود، وجود فلز باعث کوئوردینه شدن با پراکسید شده و خاصیت الکتروفیلی اکسیژن را زیاد می‌کند. با توجه به داده‌های به دست آمده، مقدار ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNB به عنوان مقدار بهینه برای ادامه کار انتخاب شد [۳۹].

جدول ۳-۸: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

مقدار کاتالیزگر (میلی گرم)	بازده (%)
۰	۰
۱۰	۷۵
۱۵	۹۷
۲۰	۹۷



شکل ۳-۱۶: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

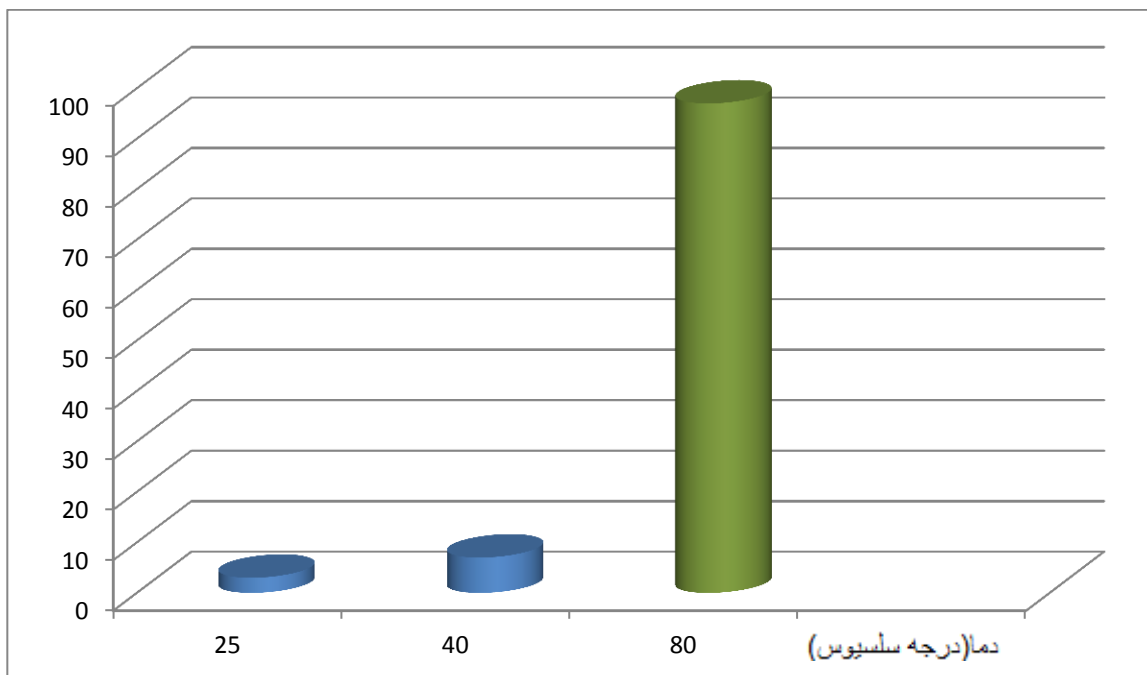


### ۳-۲-۷- بررسی اثر دما

این پارامتر نیز در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در زمان‌های گوناگون و بر پایه‌ی روش گفته‌شده در بخش ۲-۴-۷ بررسی شد داده‌های به‌دست آمده در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. داده‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد هر چه دمای واکنش بیشتر باشد بازده هم بیشتر می‌شود به طوری که در دمای جوش حلال بیش‌ترین بازده مشاهده می‌شود. بنابراین دمای جوش حلال به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۹: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB به مدت ۶۰ دقیقه.

بازده (%)	دما (درجه سلسیوس)
۳	۲۵
۷	۴۰
۹۷	دمای جوش



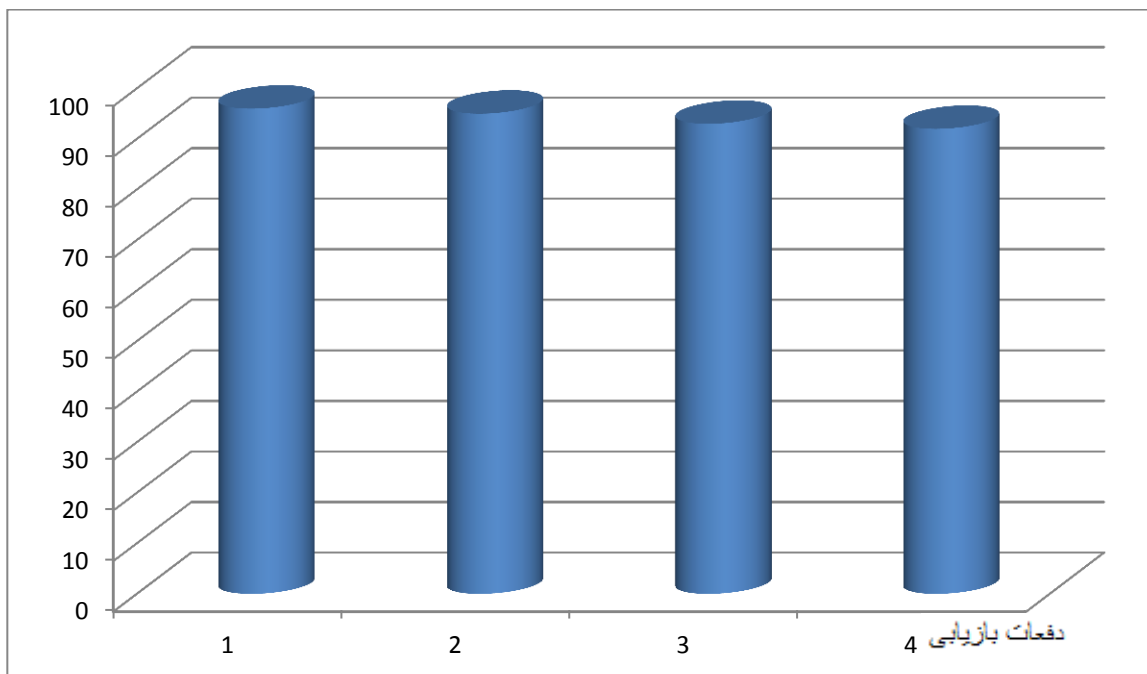
شکل ۳-۱۷: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۱ میلی‌لیتر حلال تترا کلرید کربن با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن MoAFNB به مدت ۶۰ دقیقه.

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

این پارامتر نیز در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بر پایه‌ی روش گفته‌شده در بخش ۲-۴-۹ بررسی شد. داده‌ها در جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۱۸ 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 ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

مرتبه بازیابی	بازده (%)
اول	۹۶
دوم	۹۵
سوم	۹۳
چهارم	۹۲



شکل ۳-۱۸: بررسی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

### ۳-۲-۹- جمع‌بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری ناهمگن

همان طور که در جدول ۳-۱۱ آورده شده است در شرایط بهینه، برای اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، به ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده در زمان ۶۰ دقیقه و در دمای ۸۰°C نیاز بوده است.

جدول ۳-۱۱: شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن

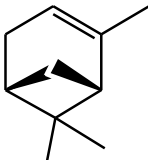
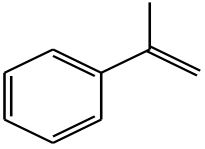
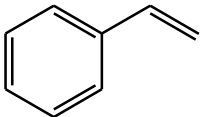
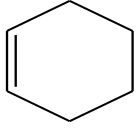
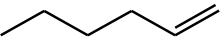
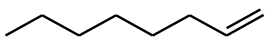
تتراکلرید کربن	حلال
۱ میلی لیتر	مقدار حلال
t-BuOOH	اکسنده
۱/۱۲ میلی مول	مقدار اکسنده
۱۵ میلی گرم	مقدار کاتالیزگر
۶۰ دقیقه	زمان
دمای جوش	دما

### ۳-۲-۸- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها

در این فرایند از آلکن‌های مختلف برای واکنش اپوکسایش، بر پایه‌ی روش گفته‌شده در بخش ۲-۴-۸ به کار گرفته شد. داده‌های آن در جدول ۳-۱۲ آمده است. همه‌ی واکنش‌ها با ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱۵

میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۱۲ میلی مول اکسندۀ ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تترا کلرید کربن انجام شد. آلکن‌های خطی در مدت زمان طولانی‌تر واکنش انجام می‌دهند این افزایش زمان را می‌توان به ویژگی الکترون‌دوستی آلکن نسبت داد. هر چه آلکن الکترون‌دهنده‌تر باشد در واکنش اپوکسایش راحت‌تر شرکت می‌کند چون آلکن‌های خطی ویژگی‌های الکترون‌دهندگی پایین‌تری دارند پس در زمان طولانی‌تری واکنش اپوکسایش را انجام می‌دهند [۴۰].

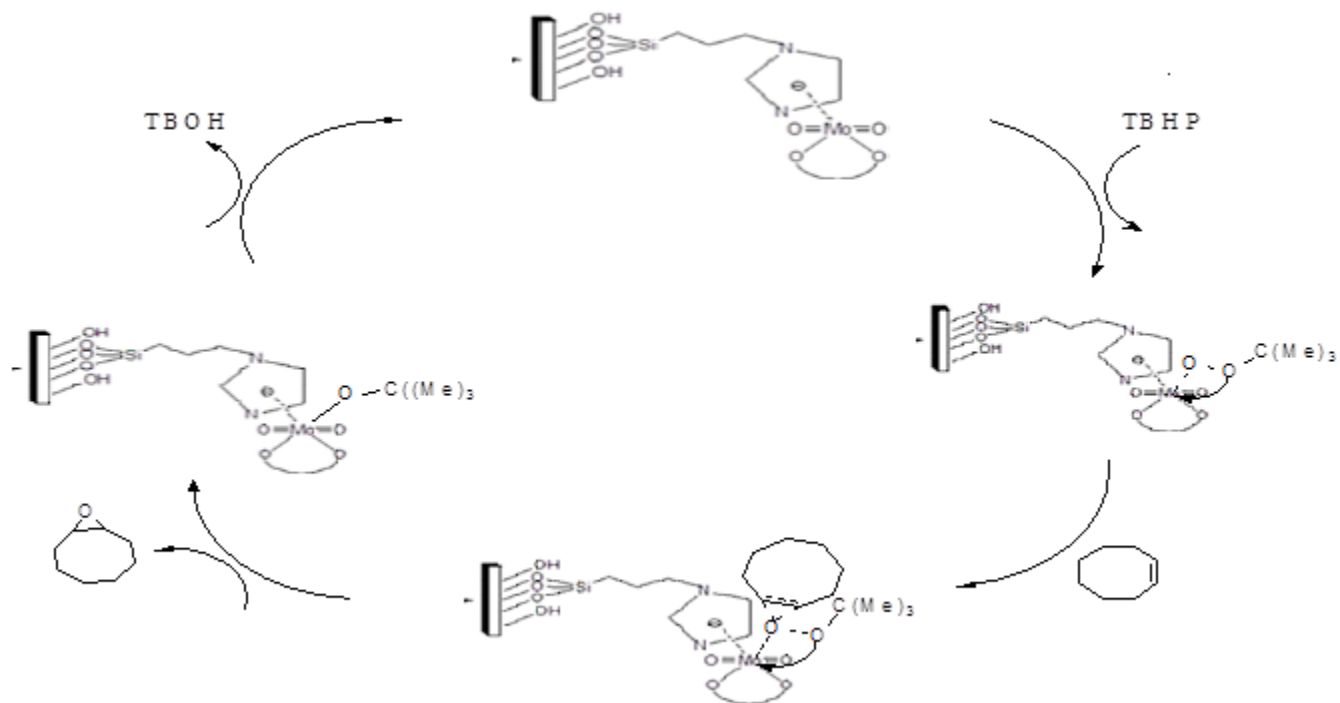
جدول ۳-۱۲: داده‌های حاصل از اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB، ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن در زمان‌های مختلف و دردمای جوش حلال.

آلکن	ساختار	زمان (دقیقه)	بازده (%)
$\alpha$ -پایین		۱۰۰	۸۷
$\alpha$ -متیل استایرن		۸۰	۸۷
استایرن		۱۵۰	۷۶
سیکلوهگزن		۶۰	۹۶
۱-هگزن		۱۵۰	۶۵
۱-اکتن		۱۵۰	۵۸

### ۳-۲-۱۱- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به

#### آلکن

در مکانیسم انتقال اکسیژن پیشنهاد شده در این گزارش (شکل ۳-۱۹) در ابتدا ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به فلز مولیبدن کوئوردینه می‌شود. در مرحله بعد با کوئوردینه شدن آلکن همراه است. در ادامه با شکسته شدن پیوند دوگانه در آلکن و جدا شدن ترشیو بوتانول، فرآورده‌های اپوکسید تولید و کاتالیزگر به همان شکل نخست بازیابی می‌شود. در این فرآیند اگر حلال قدرت کوئوردینه کنندگی بالایی داشته باشد، از کوئوردینه شدن اکسنده به فلز جلوگیری می‌شود. در سیستم کاتالیزوری این پژوهش نیز داده‌های بدست آمده با این پدیده هم‌خوانی دارد. پس مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در این پژوهش نیز، همین مکانیسم است.



شکل ۳-۱۹: مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس مولیبدن.

### ۳-۳- نتیجه‌گیری

کاتالیزگر ناهمگن سنتز شده در این تحقیق با کاتالیزگرهای مشابه که در زمینه اپوکسایش آلکن‌ها کاربرد دارند مقایسه شد که نتایج آن در جدول ۳-۱۳ آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، کاتالیزگر ۱ واکنش اپوکسایش سیکلواکتن را با استفاده از ۰/۰۱۷ میلی‌مول کاتالیزگر در ۴ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن به انجام رسانده است [۱۱]. در حالی که در این پژوهش تنها از ۰/۰۰۴ میلی‌مول کاتالیزگر و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن در واکنش اپوکسایش استفاده شد. در نمونه دوم که ویژگی کاتالیزوری فلز مولیبدن نشانده شده روی بستر عامل‌دار بررسی شده، با اینکه بازده واکنش بالا است، اما میزان آلکن استفاده شده و زمان انجام واکنش بالاست [۳۲]. مثال بعدی مربوط به کاتالیزگر باز شیف و انادیوم است. این کاتالیزگر واکنش اپوکسایش را در زمان ۸ ساعت و نسبت مولی اکسنده به واکنشگر ۱:۳ انجام داده است [۴۱]، در حالی که کاتالیزگر ما این کار را در زمان ۱ ساعت و نسبت مولی ۱:۲ انجام داد. مثال آخر مربوط به کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن نشانده شده بر روی بستر نانو بوهمیت است که واکنش اپوکسایش را در زمان ۲ ساعت انجام داده است [۲۱]، ولی کاتالیزگر مولیبدن تهیه شده در این پژوهش این واکنش را در زمان ۱ ساعت به انجام رسانده است.

جدول ۳-۱۳: مقایسه سیستم‌های کاتالیزوری Mo-AFNB با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه

بازده (درصد)	شرایط بهینه				کاتالیزگر			
	نسبت مولی اکسند به آلکن	مقدار حلال	مقدار کاتالیزگر	زمان	کمپلکس	لیگاند	بستر	ردیف
۵۶	-	۴ میلی-لیتر	۰/۰۱۷ میلی‌مول	-	Mo(CO) <sub>6</sub>	۴- آمینو پیریدین	نانولوله کربنی	۱
۹۰	۲:۳	-	-	۹ ساعت	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین	MCM-41	۲
۸۵	۱:۳	-	-	۸ ساعت	VO شیف	۳- کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان	MCM-41	۳
۹۵	۱:۲	۱ میلی‌لیتر	۰/۰۰۴ میلی‌مول	۲ ساعت	Mo(CO) <sub>6</sub>	۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، سالیسیل آلدهید	نانوبوهمیت	۴
۹۷	۱:۲	۱ میلی‌لیتر	۰/۰۰۴ میلی‌مول	۱ ساعت	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید و ایمیدازول	نانوبوهمیت	۵



### 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.

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

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

همچنین با به کارگیری فلزهای دیگر مثل رنیم، تیتانیوم و منگنز می‌توان کاتالیزگرهای جدید سنتز کرد و در واکنش‌های اپوکسایش به کار برد.

با این کاتالیزگر همچنین می‌توان اپوکسایش سولفیدها را نیز مورد بررسی قرار داد.

منابع:

- [۱] پایان نامه کارشناسی ارشد شمشاد، ندا به راهنمایی دکتر مجتبی باقرزاده، دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۸۷)
- [۲] پایان نامه دکتری لطیفی، رضا به راهنمایی دکتر مجتبی باقرزاده، دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۸۸)
- [3] M. R. Maurya, A. Kumar, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2315.
- [4] R. Ando, S. Mori, M. Hayashi, *Chim. Acta.* 357 (2004) 817.
- [5] P. McMorn, J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* 33 (2004) 108.
- [6] M. R. Maurya, A. Kumar, J. Costa Pessoa, *Coord. Chem. Rev.* 255 (2011) 2315.
- [7] R.B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2149.
- [8] Stefan V. Kotov, Tsonko M. Kolev, Mariana G. Georgieva, *J. Catal. Chem.* 106 (2002) 5105.
- [9] M. Salavati-Niasari, A. Badiei, K. Saberyan, *Chem. Eng.* 173 (2011) 651.
- [10] Paulo Forte and Dirk De Vos. "Oxidations Mediated by Heterogenized Catalysts"  
Book. Chapter 10.
- [11] Majid Moghadam, Shahram Tangestaninejad, Valiollah Mirkhani, Iraj Mohammadpoor-Baltork, Arsalan Mirjafari, Naghmeh Sadat Mirbagheri, *J. Mol. Catal.* 329 (2010) 44.
- [12] M. Salavati-Niasari, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 65 (2009) 349.
- [13] F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* 144 (1995) 39.
- [14] K.J. Balkus Jr., A.G. Gabrielov, *J. Incl. Phenom. Mol. Recog. Chem.* 21 (1995)
- [15] Masoud Salavati-Niasari, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 65 (2009) 349.
- [16] C. Li, H.D. Zhang, D.M. Jiang, Q.H. Yang, *Chem. Commun.* 157 (2007) 547.

[17] 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.

[18] Shahram Tangestaninejad, Majid Moghadam, Valiollah Mirkhani, Iraj Mohammadpoor-Baltork, Kamal Ghani, J. Catal. Commun. 10 (2009) 853.

[19] Champion Y., Fecht H, Wiley-VCH, New York. (2004) 159.

[20] Moshfegh A. Z, Journal of physics D: Applied physics. 42 (2009) 23.

[۲۱] پایان نامه کارشناسی ارشد آدنیس آملی به راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی و دکتر بهرام

بهرامیان. دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۱)

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

[23] Rondinini S. Ardizzone S. Cappelletti A. A. Minguzzi . Vertova, Encyclopedia Of Electrochemical Power Sources, Italy. (2009) 613.

[24] M. Niederberger, N. Pinna, Springer Verlag, London. **2009**.

[25] N. Pinna, M. Niederberger, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 5292.

[26] C. J. Brinker, J. Non-Crystalline Solids. 48 (1982) 47

[27] J. Lee, A. Teja, J. Supercritical Fluids. 35 (2005) 83

[28] K. Byrappa, T. Adshiri, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 53 (2007) 117

[29] K. C. Gupta, C. C. Lin, Coord. Chem. Rev. 253 (2009) 1926.

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

[31] Heron Vrabel, Katia J. Ciuffi, Gustavo P. Ricci, Fa´ bio S. Nunes, Shirley Nakagaki, J. homepage. 368 (2009) 139.

- [32] M. Masteri-Farahani, F. Farzaneh, M. Ghandi, J. Catal. 8 (2007) 6.
- [33] Fariba Esnaashari, Majid Moghadam, Valiollah Mirkhani, Shahram Tangestaninejad, Iraj Mohammadpoor-Baltork, Ahmad Reza Khosropour, Maryam Zakeri, J. homepage. 137 (2012) 69.
- [34] R.K. Sharma, Amit Pandey, Shikha Gulati, J. homepage. Polyhedron. 45 (2012) 86.
- [35] M. Masteri-Farahania , M. Sadeghib, Y. Abdollahic, M. Mehdi Kashani Motlaghb, F. Salimic, J. Nanostructures. JNS. 2 (2012) 111.
- [۳۶] پایان نامه دکتری میرزایی، مهدی به راهنمایی دکتر محمد مصطفی پورامینی، دانشگاه شهید بهشتی (۱۳۸۵)
- [37] Shahram Tangestaninejad, Majid Moghadam, Valiollah Mirkhani, Iraj Mohammadpoor-Baltork, Kamal Ghani, Inorganic Chemistry Communications. 11 (2008) 270.
- [38] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, Catal. Commun. 7 (2009) 853.
- [39] Sheldon R. A., Kochi J. K, Academic Press, NewYork. (1981).
- [40] S. Tangestaninejad, V, Mirkhani, M. Mogadam, G. Ghirvani, Readily. Catal. Commun. (2007) 839.
- [41] K. M. Parida, S. Singha, P. C. Sahoo, J. Mol. Catal. A: Chem. 32, (2010) 40.

## 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 elucidaion 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 imidazole (IFNB)). Then molybdenum-oxo-acetylacetonate supported on IFNB. ICP analysis showed that molybdenum loaded on IFNB was  $0.32\text{ mmol/g}$ . 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 both 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 15mg of catalyst, 1ml  $\text{CCl}_4$  as solvent, and 1.12 mmol t-butyl-hydro-peroxide as oxidant at  $85^\circ\text{C}$ . The differences between these nano-catalysts were arisen on total time of catalytic process. The maximum yields were obtained after 60min, for Mo-IFNB. 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, Mo-IFNB can be chosen as the best because it was yielded the maximum efficiency in shorter period of time which is a crucial factor in scaling up the process to pilot plant.

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



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

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

**A. Feizi**

**Supervisors:  
Dr. B. Bahramian  
Dr. M. Mirzaee**

**November 2013**

