

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس وانادیوم نشانده شده بروی بستر نانو زیرکونیای  
عامل دار شده با تری متوکسی سایللیل پروپیل کلرید و  
بررسی خواص کاتالیزوری آن در اپوکسایش آلکن ها

احسان نظری ساسی کلومی

استاد راهنما

دکتر مهدی میرزایی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

آذر ۹۳

## قدردانی

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که فرصت بودن و بهره‌مندی از حیات را روزی ام کرد

تا به وسع توان خویش و کرامت او گامی کوچک در گستره علم و معرفت بردارم.

ما حاصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به:

آمان که عمر آسمانی‌شان آرام بخش آلام زمینی ام است،

به استوارترین نکیه‌گاهم، دستان پر مهر پدرم، به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان مادرم،

که هرچه آنچه آموختم در کتب عشق شما آموختم هرچه بگوختم قطره‌ای از دریای بی‌کران  
مهربانیتان را سپاس نتوانم بگویم. امروز هستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشت

رضای شما.

امروز دست آوردی گران سنگ تراز این نداشتیم تا به خاک پایتان نشار کنم، باشد که حاصل تلاشم

نسیم کونه، غبار حسنی‌تان را بزداید.

تقدیم به، مسموم :

که با سایه مهربانش سایه سار زندگیم و نشانه لطف الهی در زندگی من است، او که با عشق و محبت خود محیطی سرشار از آرامش و آسایش را برایم فراهم آورد.

با تقدیر و سپاس فراوان از استاد راهنمای فرهیخته ام دکتر مهدی میرزایی که با دانش و

آموزه های خود، همواره راه گشای من در اتمام پایان نامه بوده و در طی این دو سال، همواره

با محبت و معرفت ارزنده خود مرا مورد لطف قرار داده است، و نیز برای برادرانم و

همه دوستانی که طی این مدت تحصیلی صمیمانه و مشتاقانه مرا یاری نمودند آرزوی موفقیت میکنم.

# تعهد نامه

اینجانب احسان نظری ساسی کلومی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی

دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس وانادیوم

نشاندگی شده بروی بستر نانو زیرکونیای عامل دار شده با تری متوکسی سایلین پروپیل کلرید

و بررسی خواص کاتالیزوری آن در اپوکسایش آلکن ها تحت راهنمایی 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.

\* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد

## مقالات برگرفته شده از پایان نامه

1) شانزدهمین سمینار شیمی معدنی ایران-دانشگاه بوعلی سینا همدان، شهریور ۹۳

Mirzaee M., Nazari Sasi Colomi E., (1393), "Preparation and Characterization of VO(acac)<sub>2</sub> Supported on Diamine Functionaized Nano-Zirconia ", 16<sup>th</sup> Iranian Chemistry Conference, Bu-Ali Sina University.

2) شانزدهمین سمینار شیمی معدنی ایران-دانشگاه بوعلی سینا همدان، شهریور ۹۳

Mirzaee M., Nazari Sasi Colomi E., (1393), "Catalytic Application of VO(acac)<sub>2</sub> Supported on Ethylene Diamine Functionaized Nano-Zirconia in Epoxidation of Alkens ", 16<sup>th</sup> Iranian Chemistry Conference, Bu-Ali Sina University.

## چکیده:

در سال‌های اخیر استفاده از نانو زیرکونیا به عنوان کاتالیزور و بستر کاتالیزوری افزایش فراوانی یافته است. نانو زیرکونیا می‌تواند به عنوان نگهدارنده سبب افزایش گزینش پذیری و واکنش پذیری شود. کاربرد کاتالیستی زیرکونیا به جهت ویژگی آمفوتری گروه‌های هیدروکسیل سطح آن و پایداری حرارتی و شیمیایی بالای آن نسبت به دیگر بسترهای اکسیدی است. در این پژوهش، اکسید معدنی نانو زیرکونیا به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل فراوان با روش سل-ژل تهیه شد. سپس طی دو مرحله با لیگاند ۳-تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌کلرید و اتیلن‌دی‌آمین عامل‌دار شد. در ادامه کمپلکسی از وانادیوم بر روی نانو زیرکونیا عامل‌دار شده نشانده و کاتالیزگر ناهمگن تهیه شد. سپس این کاتالیزگر در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بکار رفت و پارامترهای گوناگونی همچون مقدار کاتالیزگر، نوع حلال و اکسنده، مقدار حلال و اکسنده و همچنین دما و زمان بهینه سازی گردید. این کاتالیزگر نیز بازیابی خوبی را در اپوکسایش سیکلواکتن از خود نشان داد.

کلمات کلیدی: نانو زیرکونیا، سل-ژل، کاتالیزگر ناهمگن وانادیم، اپوکسایش، سیکلواکتن.

# فهرست

---

- ۱- مقدمه ..... ۲
- ۱-۱ زیرکونیا ..... ۲
- ۱-۲ کاربردهای نانوزیرکونیا ..... ۴
- ۱-۳ وانادیوم ..... ۵
- ۱-۴ نانو کاتالیزگر ..... ۶
- ۱-۴-۱ کاتالیزگر همگن ..... ۶
- ۱-۴-۲ معایب کاتالیزگر همگن ..... ۷
- ۱-۴-۳ کاتالیزگر ناهمگن ..... ۷
- ۱-۴-۴ مزایای کاتالیزگر ناهمگن ..... ۸
- ۱-۵ بستر کاتالیزگر ..... ۹
- ۱-۶ انواع نگهدارنده ها ..... ۹
- ۱-۶-۱ مایعات یونی ..... ۹
- ۱-۶-۲ نگهدارنده آلی ..... ۹
- ۱-۶-۳ نگهدارنده هیبریدی ..... ۱۰
- ۱-۶-۴ نگهدارنده معدنی ..... ۱۰
- ۱-۷ تثبیت کمپلکس وانادیوم ..... ۱۰



- ۸-۱ اپوکسایدها ..... ۱۱
- ۱-۸-۱ کاربرد اپوکسایدها ..... ۱۲
- ۹-۱ مکانیسم واکنش اپوکسایش آلکنها با کاتالیزورهای حاوی وانادیوم ..... ۱۳
- ۱۰-۱ مروری بر پژوهش های گزارش شده در اپوکسایش آلکنها با کاتالیزگرهای دارای کمپلکس های وانادیوم ..... ۱۴
- فصل دوم : تجربی..... ۲۳
- ۲-۲ بررسی اپوکسایش آلکنها با سیستم کاتالیزگری ناهمگن وانادیوم تثبیت شده بر روی نانو زیرکونیا ..... ۲۴
- ۱-۲ مواد و معرف های به کار گرفته شده ..... ۲۴
- ۲-۲ دستگاه های به کار گرفته شده ..... ۲۴
- ۱-۲-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی ..... ۲۴
- ۲-۲-۲ دستگاه آنالیز عنصری ..... ۲۵
- ۳-۲-۲ دستگاه های طیفسنج فروسرخ تبدیل فوریه ..... ۲۶
- ۴-۲-۲ دستگاه آنالیز عنصری ICP ..... ۲۶
- ۳-۲ تهیه مواد اولیه و کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم تثبیت شده بر روی نانو زیرکونیا ..... ۲۶
- ۱-۳-۲ تهیه زیرکونیا عامل دار شده با لیگاند کلردار ..... ۲۷
- ۲-۳-۲ تهیه نانو زیرکونیا عامل دار شده با آمین بوسیله جایگزینی با کلر ..... ۲۷
- ۳-۳-۲ تهیه کاتالیزگر کمپلکس وانادیوم نشانده شده بر روی نانو زیرکونیا عامل دار شده با آمین ..... ۲۷
- ۱-۴-۲ بررسی اثر نوع حلال ..... ۲۸
- ۲-۴-۲ بررسی اثر نوع اکسنده ..... ۲۸

۲۹	..... بررسی اثر زمان ۳-۴-۲
۲۹	..... بررسی اثر مقدار اکسنده ۴-۴-۲
۲۹	..... بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ۵-۴-۲
۳۰	..... بررسی اثر مقدار حلال ۶-۴-۲
۳۰	..... بررسی اثر دما ۷-۴-۲
۳۰	..... بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ ۸-۴-۲
۳۱	..... بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در اپوکسایش سیکلو اکتن ۹-۴-۲
۳۲	..... فصل سوم : بحث و نتیجه گیری ۳۲
۳۳	..... بررسی نتایج ۳-۳
۳۳	..... تهیه کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ ۱-۳
۴۰	..... بررسی کارایی کاتالیزوری ۲-۳
۴۱	..... بررسی اثر نوع حلال ۱-۲-۳
۴۲	..... بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ۲-۲-۳
۴۳	..... بررسی اثر نوع اکسنده ۳-۲-۳
۴۵	..... بررسی اثر مقدار اکسنده ۴-۲-۳
۴۶	..... بررسی اثر مقدار حلال ۵-۲-۳
۴۸	..... بررسی اثر زمان ۶-۲-۳
۴۹	..... بررسی اثر دما ۷-۲-۳
۵۲	..... بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ ۸-۲-۳

- ۹-۲-۳ بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در اپوکسایش سیکلواکتن ..... ۵۳
- ۱۰-۲-۳- شرایط بهینه‌ی کلی ..... ۵۴
- ۱۱-۲-۳ مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم کاتالیزوری دارای وانادیوم ..... ۵۴
- ۳-۳ نتیجه گیری ..... ۵۵
- ۴-۳ آینده نگری ..... ۵۶

### فهرست شکل ها

- شکل (۱-۱) : شیوه‌های گوناگون ناهمگن کردن کاتالیزگرها ..... ۸
- شکل (۲-۱) کمپلکس های تهیه شده با نگهدارنده های معدنی ..... ۱۱
- شکل (۳-۱) مکانیسم های احتمالی واکنش اپوکسایش الکن ها با کمپلکس های وانادیوم ..... ۱۳
- شکل (۴-۱) سنتز کمپلکس دی اکسو تنگستن و مولیبدن ..... ۱۴
- شکل (۵-۱) لیگاند های مورد استفاده در سنتز کمپلکس های دی اکسو تنگستن و مولیبدن ..... ۱۵
- شکل (۶-۱) کاتالیزگرهای سنتز شده ..... ۱۵
- شکل (۷-۱) تهیه بستر سیلیکا عامل دار شده با لیگاند ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان ..... ۱۷
- شکل (۸-۱) تهیه کاتالیزگر  $ATPES@SiO_2 [VO(acac)_2]$  ..... ۱۷
- شکل (۹-۱) واکنش اپوکسایش ژرانیول با کاتالیزگر تهیه شده در دمای اتاق ..... ۱۷
- شکل (۱۰-۱) مکانیسم اپوکسایش  $SZ_1-MO$  ..... ۱۹
- شکل (۱۱-۱) تهیه لیگاند N- سالیسیدین -۲- برومو اتیلن آمین در شرایط رفلکس ..... ۲۰
- شکل (۱۲-۱) تهیه کمپلکس وانادیوم N- سالیسیدین -۲- برومو اتیلن آمین ..... ۲۰

شکل (۱-۱۴) مکانیسم اکسایش کاتالیست اکسو واندیوم با TBHP..... ۳۲

شکل (۳-۱) عامل دار کردن نانو زیرکونیا با لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید..... ۳۴

شکل (۳-۲): آمین دار کردن نانو زیرکونیا عامل دار شده، تهیهی AFNZ..... ۳۴

شکل (۳-۳): سنتز کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ..... ۳۵

شکل (۳-۴) : طیف FT-IR بستر زیرکونیا..... ۳۵

شکل (۳-۵) : طیف FT-IR زیرکونیای عامل دار شده با لیگاند کلردار..... ۳۶

شکل (۳-۶) : طیف FT-IR زیرکونیای آمین دار شده AFNZ..... ۳۷

شکل (۳-۷) : طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن V- AFNZ..... ۳۸

شکل (۳-۸) نمودار TGA مربوط به کاتالیزگر V-AFNZ..... ۳۹

شکل (۳-۸) : واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن بوسیلهی کانالیزگر سنتز شده V-AFNZ..... ۴۰

شکل(۳-۹): بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱/۵ میلی لیتر حلال با

۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۰۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم

کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ..... ۴۰

شکل (۲-۱۰): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن

در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به مدت ۱/۵ ساعت در دمای رفلکس..... ۴۱

شکل (۳-۱۱): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱/۵ میلی لیتر حلال

با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای رفلکس به مدت ۱/۵ ساعت در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر

ناهمگن V-AFNZ..... ۴۲

شکل (۳-۱۲) : بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱/۵ میلی لیتر حلال

تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP با ۱/۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ به مدت ۱/۵ ساعت.....۴۳

شکل (۳-۱۳): بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول

اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ به مدت ۱/۵ ساعت.....۴۴

شکل (۳-۱۴): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده

TBHP ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن.....۴۵

شکل (۳-۱۵): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده

TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن

به مدت ۱ ساعت.....۴۶

شکل (۳-۱۶): بررسی بازیابی کاتالیزگر V-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲

میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید.....۵۳

شکل (۳-۱۷): مکانیسم پیشنهادی در اپوکسایش سیکلو اکتن کاتالیز شده با اکسو و انادیوم.....۵۴

## فهرست جدول ها

جدول (۱-۱) نتایج مربوط به درصد اپوکسایش کاتالیزگرهای مختلف.....۱۶

جدول (۲-۱) درصد اپوکسایش ژرانیول را در حضور و عدم حضور کاتالیزور.....۱۸

جدول (۳-۱) نتایج اپوکسایش آلکن های مختلف با کاتالیزورهای SZ<sub>1</sub>-Mo و SZ<sub>2</sub>-Mo.....۱۹

جدول (۴-۱) درصد اپوکسایش در حلال های مختلف.....۲۱

جدول (۵-۱) اپوکسایش آلکنهای گوناگون را در حلال کربن تتراکلرید و اکسنده TBHP.....۲۱

جدول (۱-۲): مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی.....۲۵

- جدول (۱-۳) نتایج اندازه گیری میزان تخلخل و سطح موثر نانوزیرکونیا بوسیله دستگاه BET ..... ۳۸
- جدول (۲-۳): بررسی اثر حلال در اپوکسایش آلکنها (۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۱/۵ میلی لیتر حلال، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در زمان ۱/۵ ساعت و دمای رفلاکس)..... ۲۵
- جدول (۳-۳): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به مدت ۱/۵ ساعت در دمای رفلاکس..... ۴۰
- جدول (۴-۳): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده به مدت ۱/۵ ساعت در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB..... ۴۱
- جدول (۵-۳): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در با اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ به مدت ۱/۵ ساعت..... ۴۳
- جدول (۶-۳): بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با اکسنده TBHP با ۱/۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ به مدت ۱/۵ ساعت..... ۴۶
- جدول (۷-۳): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در ۱/۵ میلی لیتر حلال کربن تتراکلرید..... ۴۷
- جدول (۸-۳): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ به مدت ۱ ساعت..... ۴۹
- جدول (۹-۳): داده‌های حاصل از اپوکسایش دیگر آلکنها بوسیله ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ، ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP..... ۵۱
- جدول (۱۰-۳): بررسی بازیابی کاتالیزگر V-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با

۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر در ۱/۵ میلی لیتر حلال

کربن تتراکلرید.....۵۳

جدول (۳-۱۱): شرایط بهینه کلی .....۵۳

جدول (۳-۱۲): مقایسه کارایی کاتالیزگر وانادیوم با کاتالیزگرهای مشابه.....۵۵

# بخش اول

---

## مقدمه



## ۱- مقدمه

### ۱-۱ زیرکونیا

زیرکونیوم از زمانهای قدیم به عنوان یک گوهر قیمتی شناخته شده بود که نام فلز زیرکونیوم از شکل عربی زرگون به معنی طلایی رنگ که به نوبه خود از دو واژه فارسی زر ( طلا) و گون (شکل) آمده است. زیرکونیوم در سال ۱۷۸۹ توسط شیمیدان آلمانی مارتین هنریش کلاپروت<sup>۱</sup> کشف شد. او این عنصر را از آنالیز ترکیب جارگون  $ZrSiO_4$  بدست آورد که برای یک مدت طولانی به منظور رنگدانه های سرامیکی مورد استفاده قرار می گرفت. سرانجام زیرکونیوم در سال ۱۸۲۴ توسط ژاکوب برزیلیوس<sup>۲</sup> از  $ZrSiO_4$  جداسازی و سپس در سال ۱۹۱۴ خالص سازی شد [۱]. اکسید زیرکونیوم که اکسید بلوری سفید رنگ است که هم خصلت اسیدی و هم خصلت بازی دارد. این اکسید فلزی در شرایط دمایی مختلف تغییرات بلوری متعددی از خود نشان می دهد از جمله:

۱- مونوکلینیک: این ساختار از لحاظ ترمودینامیکی پایدار است و در دماهای پایین تر از ۱۱۷۲ درجه سانتی گراد تشکیل می شود که در کاتالیست ها، دی الکتریک ها و پوشش های بیواکتیو روی ایمپلنت های استخوان به کار می رود [۲].

۲- تتراگونال: این ساختار مهم در محدوده دمایی ۲۳۴۷-۱۱۷۲ درجه سانتی گراد پایدار است و به صورت  $TZP^3$  معرفی می شود. این شکل زیرکونیا ترکیبی است که فقط از فاز تتراگونالی ناپایدار تشکیل شده است.

۳- مکعبی: این ساختار مهم در دماهای بالاتر از ۲۳۴۷ درجه سانتی گراد پایدار است [۳]. فاز مکعبی زیرکونیا به دلیل هدایت یونی بالای اکسیژن در سنسورهای اکسیژن و غشاهای سلول های سوختی به

---

<sup>۱</sup>Klaproth

<sup>۲</sup>Berzelius

<sup>۳</sup>Tetragonal Cubic zirconia

کارگرفته می‌شود. زیرکونیا در دمای بالا به یون‌های اکسیژن اجازه می‌دهد که آزادانه اطراف ساختار بلوری حرکت کنند. این هدایت یونی بالا، زیرکونیا را به یکی از مفیدترین الکتروسرامیک‌ها تبدیل می‌کند که به صورت  ${}^4\text{CZ}$  معرفی می‌شود [۴]. به دلایلی همچون دوام، استحکام ساختاری بالا و درخشندگی تهیه این ترکیب از نظر گوهرشناسی مهم بوده و  $\text{CZ}$  یک ترکیب شبیه به الماس ساخته است [۵]. بنابراین تهیه آن از نظر اقتصادی از اهمیت خاصی برخوردار است؛ چرا که از لحاظ بلورشناسی دارای ذرات بلوری هم‌اندازه و تا حد زیادی هم‌شکل با الماس نیز هست. با این حال از نگرانی‌هایی که در مورد آن وجود دارد این است که یک ساختار تقریباً ترد و شکننده دارد که آن هم به سبب سختی بالا می‌باشد. تحت امواج کوتاه‌تر ناحیه فرابنفش،  $\text{CZ}$  نور زرد رنگ خاصی را از خود منتشر می‌کند که متمایل به سبز است، اما تحت امواج بلندتر ناحیه فرابنفش، اثر این نور کم‌تر شده و متمایل به رنگ سفید می‌شود.

۴- رومبیک (لوزی وار): برای تشکیل این ساختار بلوری کمیاب، فشار بسیار بالایی نیاز است.

زیرکونیا به طور طبیعی اغلب به صورت ساختار بلوری مونوکلینیک ظهور پیدا می‌کند. بادلیت<sup>۵</sup> یکی از شکل‌های نادر آن می‌باشد و اشکال بلوری تازرانیت<sup>۶</sup> به شکل کلی  $(\text{Zr,Ti,Ca})\text{O}_2$  و همچنین ساختار کمیاب آرکلیت<sup>۷</sup> نیز از جمله ساختارهای غیر متداول اکسید زیرکونیوم می‌باشند. نکته‌ای که باید به آن اشاره کرد این است که به طور کلی در بین ساختارهای بلوری متداول زیرکونیا ساختارهای بلوری تتراگونالی و مکعبی قابلیت تشکیل در دماهای پایین‌تر (۷۵۰-۵۵۰ درجه سانتی‌گراد) را دارند، به همین جهت در دسته‌بندی‌های ساختاری این دو شکل بلوری از انواع مهم به شمار می‌رود. با این وجود، در این محدوده دمایی این ساختارها ناپایدارند و همین شکنندگی ساختاری سبب شده که از

---

<sup>۴</sup>Cubic zirconia

<sup>۵</sup>Baddeleyite

<sup>۶</sup>Tazheranite

<sup>۷</sup>Arkelite

زیرکونیای تتراگونالی در صنایع سرامیک استفاده شود. به طور کلی در فرآیند تبلور زیرکونیای آب‌دار و بی‌شکل، تشکیل فاز تتراگونالی نسبت به مونوکلینیک، ارجعیت دارد. با افزایش دمای کلسینه شدن فاز مونوکلینیک زیرکونیای بی‌شکل دچار اندک تغییر ساختاری شده و به سمت ساختار بلوری تتراگونالی پیش می‌رود و بعد از دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، تا حوالی دمای ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد این انتقال تدریجی فاز کامل می‌شود. زیرکونیای خالص در دمای اتاق یک ساختار بلوری مونوکلینیک دارد که با افزایش دما تغییر یافته و به سمت تشکیل ساختارهای بلوری تتراگونالی و مکعبی پیش می‌رود [۶]. برای نانوذرات زیرکونیا باند انرژی در محدوده ۷-۵ الکترون ولت دیده می‌شود.

## ۱-۲ کاربردهای نانوزیرکونیا

نانوذرات زیرکونیا دارای ویژگی‌های مغناطیسی می‌باشند و در ساخت الکترودهای  $Zr/ZrO_2$  استفاده می‌شوند [۷]. زیرکونیا یک ترکیب دی‌الکتریک مهم با ثابت دی‌الکتریک بالا است که به عنوان یک ماده عایق، پتانسیل بالقوه‌ای در ترانزیستورها و دستگاه‌های نانوالکتریکی از خود نشان داده است. این مواد هم‌چنین به عنوان فیلم‌های الکترولیتی در پیل‌های سوختی جامد و اکسیدی به کار گرفته شده‌اند. از طرفی بخاطر برخورداری از هدایت گرمایی و الکتریکی پایین، این ترکیب هم‌چنین در عایق بندی فیبرهای سرامیکی، دودکش پیل‌های سوختی نیز به کار رفته است. افزون بر آنها در تراشده‌ها، لعاب‌های سرامیکی، کوره‌های حرارتی به منظور رشد ذرات بلوری، سیستم‌های گرمایشی زیرقرمز، تهیه مواد نسوز نیز کاربرد فراوانی دارد. از دیگر کاربردهای زیرکونیا می‌توان به تهیه سنسورهای اکسیژنی اشاره کرد. کاربرد کاتالیستی زیرکونیا به جهت ویژگی آمفوتری گروه‌های هیدروکسیل سطح آن و پایداری حرارتی و شیمیایی بالای آن نسبت به دیگر بسترهای اکسیدی است [۸]. زیرکونیا به عنوان بستر در واکنش‌های مهم صنعتی بسیاری همچون اکسایش الکل‌ها، سنتز متانول، متان دار کردن و هیدروژناسیون مناسب عمل می‌کند [۹، ۱۰].

## ۱-۳ وانادیوم

وانادیم اولین بار توسط دل ریو<sup>۸</sup>، در معادن مکزیک کشف و آن را اریترونیوم<sup>۹</sup> نامید ولی پس از انجام تحقیقات بیشتر نتیجه گرفتند که این عنصر، همان کروم ناخالص است. در سال ۱۸۳۱ سفستروم<sup>۱۰</sup> وانادیم را در هنگام کار در معادن آهن کشف و به دلیل زیبایی رنگ‌های ترکیبات وانادیم این عنصر بخاطر الهه زیبایی اسکاندیناوی وانادیس نامگذاری کرد [۱۱]. وانادیوم با عدد اتمی ۲۳ فلزی به رنگ نقره‌ای خاکستری است و ساختار بلور مکعبی مرکز پر دارد. وانادیوم در اسیدهای اکسنده مانند نیتریک اسید و سولفوریک اسید و همچنین در هیدروفلوریک اسید حل می‌شود. آرایش الکترونی وانادیوم در حالت پایه  $[Ar]4d^3 4s^2$  است و بنابراین ماکزیمم حالت اکسایش +۵ و مربوط به آرایش  $d^0$  است. ترکیبات با این عدد اکسایش بطور طبیعی دیامغناطیس و اغلب بی‌رنگ می‌باشند. وانادیوم دارای هشت حالت اکسایش (۳- تا +۵ بجز ۲-) است. ترکیبات وانادیوم با اعداد اکسایش +۲، +۳، +۴ 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 ( $VS_4$ )، وانادیت  $[Pb_8(VO_4)_3Cl]$ ، و کارنوتیت  $[K_2(UO_2)(VO_4)_2 \cdot 3H_2O]$  می‌باشند [۱۲]. با توجه به اینکه وانادیوم (+۵) اسید لویس قوی می‌باشد و توانایی فعال سازی معرف های اکسید کننده را دارد از این جهت ترکیبات آن در بسیاری از واکنشهای اکسایشی و کاهشی نقش کاتالیزوری را دارند [۱۳].

---

<sup>۸</sup>Andres manuel del rio

<sup>۹</sup>Erythronium

<sup>۱۰</sup>Sefstrom

## ۱-۴ نانو کاتالیزگر

کاربرد فراوان کاتالیزگرهای صنعتی پژوهشگران را به سمت تهیه کاتالیزگرهایی با خاصیت کاتالیستی بالا هدایت کرده است و سبب بکارگیری فناوری نانو در تهیه ذره‌های کاتالیستی شده است [۱۴]. این نانو ذره‌ها از روشهای گوناگونی مثل نشت شیمیایی یا فیزیکی بخار، شیمی محلول‌ها و فرسایش مکانیکی به دست می‌آیند [۱۵].

نانو کاتالیزگرها در صنایع پتروشیمی و پالایش کاربردهای فراوانی دارند مثل :

۱- بهبود فرایندهای تبدیل گاز

۲- کاهش مشکلات زیست محیطی صنایع پتروشیمی

۳- افزایش بازده سیستم با جلوگیری از واکنش جانبی

## ۱-۴-۱ کاتالیزگر همگن

کاتالیزگرها را با توجه به فازی که واکنش در آن انجام می‌شود تقسیم بندی می‌کنند. زمانی که کاتالیزگر و واکنش‌گر در یک فاز باشند، سیستم کاتالیزگر همگن می‌باشد.

در فرایند کاتالیزگرهای همگن بر مبنای اثر متقابل واکنش‌گر و کاتالیزگر، واکنش‌ها را به دو گروه اکسایش-کاهش و اسید-باز دسته بندی می‌کنند. کاتالیزگرهای اکسایش-کاهش موادی هستند که هادی جریان الکتریسیته می‌باشند که از آنها می‌توان به فلزات و نیز نیمه هادی‌هایی مثل : اکسیدها، سولفیدهای فلزات و کمپلکس‌های آلی فلزی اشاره کرد.

برای کاتالیزگرهای اسید-باز می‌توانیم اسیدهای جامد که فقط هادی یونی می‌باشد را مثال بزنیم ، نمک‌های اسیدی ( فسفات‌ها، سولفات‌ها ) و ترکیبات جامد یونی که توانایی جا به جایی آنیون‌ها را دارند ، نیز در این گروه قرار می‌گیرند. نمونه‌ای از فعالیت‌های کاتالیزگر همگن، واکنش فاز گازی تولید  $SO_3$  از مخلوط  $O_2$  و  $SO_2$  در مجاورت کاتالیزگر NO است. این واکنش‌گر یکی از مراحل تولید

اسید سولفوریک است که در دمای ۲۷ درجه سانتی گراد انجام می گیرد. مخلوط  $O_2$  و  $SO_2$  در دمای اتاق پایدار است و واکنش بسیار کند می باشد. این واکنش اهمیت اقتصادی بالایی دارد از این رو تلاش های گسترده ای برای یافتن کاتالیزگر مناسب روی این واکنش گرفته است [۱۶]. واکنش های هیدراتاسیون، دهیدراتاسیون، ایزومریزاسیون، الکیلاسیون توسط این کاتالیزگرها تسهیل می شود. کاتالیزگرهای همگن به دلیل در دسترس بودن مولکولهای کاتالیزگر، نداشتن انتقال جرم و حرارت و نیز داشتن فعالیت و گزینش پذیری بالا مورد استفاده قرار می گیرند [۱۷].

### ۱-۴-۲ معایب کاتالیزگر همگن

کاتالیزگر همگن به دلیل قیمت بالا، مشکل بازیابی و استفاده مجدد از آن، عملاً دارای صرفه اقتصادی نمی باشد و نیز بخاطر باقی ماندن مقدار کمی از آن در محصول به ویژه در مورد محصولات دارویی مورد قبول نمی باشد.

### ۱-۴-۳ کاتالیزگر ناهمگن

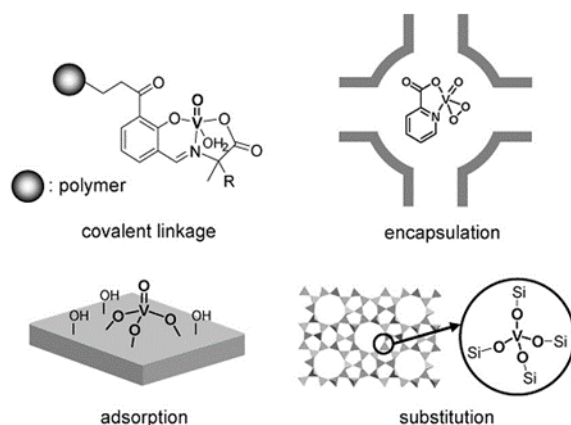
کاتالیزگرها با مواد واکنش دهنده ها در یک فاز نمی باشند. در فرایندهای شیمیایی که در حضور کاتالیزگر انجام می شود، مولکولهای واکنش دهنده بر سطح کاتالیزگر جذب شده و واکنش در همان سطح انجام می شود. معمولاً این نوع جذب سطحی از نوع شیمیایی بوده و مولکولهای جذب شده با پیوندهایی که از لحاظ قدرت مشابه با پیوند موجود در ترکیبات شیمیایی هستند، به سطح می پیوندند. پس از تشکیل این پیوندها مولکولهای جذب شده به طریق شیمیایی، دستخوش تغییراتی از لحاظ آرایش الکترونی شده و برخی از پیوندها کشیده و ضعیف می شوند و یا در مواردی ممکن است که شکسته شوند، که در این صورت نقش حد واسط را بازی خواهد کرد. تبدیل گاز سمی CO به  $CO_2$  بر روی سطح طلا مثالی از این واکنش می باشد [۱۸].

## ۴-۴-۱ مزایای کاتالیزگر ناهمگن

کاتالیزگر ناهمگن به خاطر سهولت جداسازی کاتالیزگر از واکنش گرما و محصولات واکنش، کاهش فراریت و سمیت به ویژه برای عوامل و فلزات سمی، سادگی روش بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزگرها به ویژه برای کاتالیزگرهای گران قیمت و سهولت نگهداری آنها مورد استفاده قرار می گیرد [۱۹].

با توجه به اینکه تهیه اغلب کمپلکس‌های فلزی مشکل و گران قیمت می باشد لذا از تکنیک قرار دادن کمپلکس‌ها بر روی بسترهای مناسب پلیمری یا معدنی استفاده می شود. در این تکنیک، کاتالیزگرهای مورد استفاده به راحتی پس از اتمام واکنش با یک صاف کردن ساده از مخلوط واکنش جدا شده و می تواند برای دفعات بعدی مورد استفاده قرار بگیرد.

شیوه های گوناگونی که برای ناهمگن کردن کاتالیزگرها در شکل (۱) نشان داده شده است عبارتند از : اتصال کوالانسی، کپسول کردن، جذب سطحی، جانشینی یا تبادل یونی می باشد [۲۰،۲۱].



شکل (۱-۱): شیوه‌های گوناگون ناهمگن کردن کاتالیزگرها [۲۲].

از میان چهار شیوه بالا، تثبیت با اتصال کوالانسی و برهم کنش الکترواستاتیک، کاتالیزگرهای پایدارتر و دارای توانایی به کارگیری دوباره را بوجود می آورد.

## ۱-۵ بستر کاتالیزگر

بستر به موادی گفته می شود که قسمت بدنه کاتالیزگر را تشکیل می دهند و ترکیبات فعال روی آن قرار می گیرد و اغلب فعالیت کاتالیزوری ندارند که بر اساس میزان مساحت و منافذ آن ، روی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزگر تاثیر می گذارد [۲۳]. بستر نه تنها به عنوان نگهدارنده ترکیبات فعال کاتالیزوری عمل می کند بلکه نقش پایدار کننده و توزیع کننده مراکز فعال را داشته و باعث جلوگیری از کلوخه شدن فلز فعال در اثر شوکهای حرارتی می شود [۲۴]. رایج ترین بسترهای مورد استفاده در کاتالیزگرهای ناهمگن، اکسید روی، اکسید منیزیم، اکسید زیرکونیوم، آلومینا، سیلیکات هستند. اثرات بستر در سنتز مواد شیمیایی بررسی شده است، که نوع بستر عامل مهمی در فعالیت ویژه کاتالیزگر به شمار می آید [۲۵]. یکی از ویژگی های مهم کنترل ساختار و افزایش مقاومت کاتالیزگر می باشد [۲۶].

## ۱-۶ انواع نگهدارنده ها

### ۱-۶-۱ مایعات یونی

این نوع از نگهدارنده ها با داشتن ویژگی های فیزیکی و پایداری حرارتی مناسب، قطبیت بالا و همینطور به جهت حل کردن کمپلکس های معدنی در خود به عنوان حلال مولکولی مورد توجه هستند و یک جایگزین بدون آب برای کاتالیزگرهای دو فازی نیز هستند که در هر کدام از دو فاز، کاتالیزگر تثبیت شده است. بیشترین استفاده از این نوع نگهدارنده در اپوکسایش کاتالیزوری می باشد.

### ۱-۶-۲ نگهدارنده آلی

نگهدارنده های آلی به سبب داشتن قطبیت مناسب، حلالیت کم در محیط شیمیایی، سهولت



دستیابی به حفرات و محل مناسب پلیمر جهت اتصال کاتالیزورها و خواص مکانیکی نسبتاً خوب از بسیاری از جهات مناسب هستند. همچنین فاکتورهایی مانند شکل، بافت، منجر به افزایش گزینش پذیری می شود. ولی این نگهدارنده با محدودیت هایی مثل داشتن سطح کم و فرسودگی مکانیکی و عدم پایداری شیمیایی و واکنش جاننشینی رو به رو می باشند [۲۷].

### ۱-۶-۳ نگهدارنده هیبریدی

مواد هیبریدی آلی - معدنی منجر به بارگیری بیشتر کاتالیزگر می شود. به عنوان مثال  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  که بروی بستر هتروژن بارگیری شده است، به وسیله کوپلیمریزاسیون سل-ژل لیگاند کی لیت N و (۳-تری اتوکسی سیلیل پروپیل (۲،۳-پیریدیل) سنتز شده است. این بستر منجر به بارگیری دو برابر نمونه نسبت به روش پیوند زدن نرمال می شود [۲۸].

### ۱-۶-۴ نگهدارنده معدنی

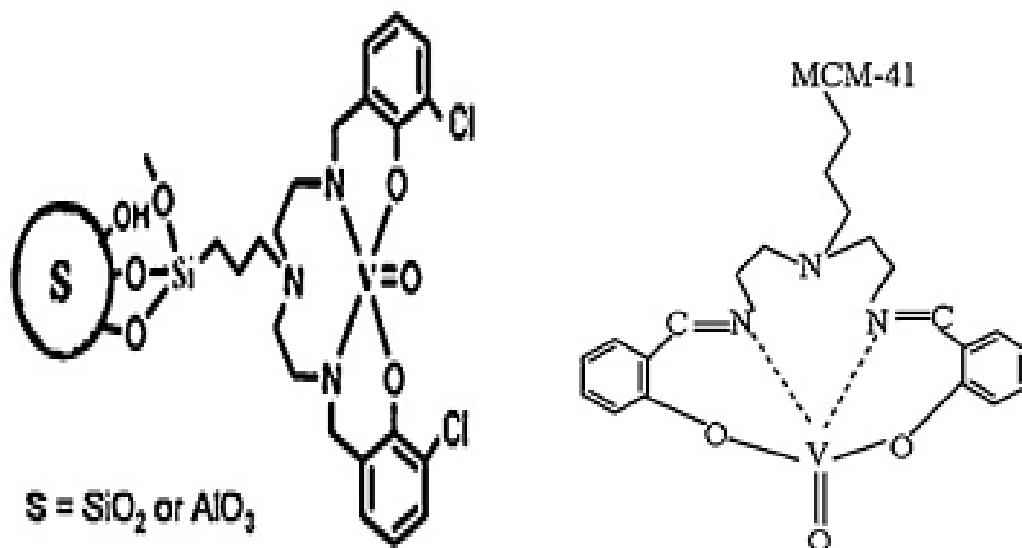
این نوع نگهدارنده ها به سبب داشتن ساختار انعطاف ناپذیر مانع واکنش های تراکمی بین مولکولی میان کاتالیزگر های اتصال یافته به نگهدارنده های معدنی می شود و نیز سبب کنترل بهتر فاکتور نفوذ می شود [۲۹]. بسیاری از نگهدارنده های اکسیدهای فلزی دارای گروه های فعال سطح جهت قرار دادن کمپلکس های فلزی بروی آنها هستند. گروه های سیلانول سطحی و پلی سیلوکسانها می توانند مستقیم با برخی کمپلکس های فلزی واکنش داده و با تشکیل پیوند با فلز، به آن متصل می شوند [۳۰].

### ۱-۷ تثبیت کمپلکس وانادیوم

تثبیت و نشان دادن کمپلکس ها از روش های مختلفی انجام می شود همچون :

- ۱- نشان دادن بر سطح بسترهای پلیمر آلی
- ۲- نشان دادن بر سطح نانو تیوب های کربنی
- ۳- کپسول کردن داخل زئولیت ها
- ۴- نشان دادن روی اکسید های معدنی

نگهدارنده های معدنی از دیدگاه گرمایی و شیمیایی پایدارتر از نگهدارنده های آلی هستند. از مزیت های دیگر این سیستم ها کنترل بهتر فاکتور نفوذ می باشد که از متورم شدن جلوگیری می کند. از گونه های مختلف نگهدارنده معدنی می توان سیلیکا، آلومینا، تیتانا و همچنین مواد متخلخل مانند زئولیت ها هستند. مزوپورهایی مانند MCM-41 و SBA-15 بیشتر برای تثبیت کاتالیزگرهای همگن استفاده می شود [۳۱].



شکل (۲-۱) کمپلکس های تهیه شده با نگهدارنده های معدنی [۳۲].

## ۸-۱ اپوکسیدها

اپوکسیدها از جمله مواد کلیدی در تهیه مواد شیمیایی گوناگونی از قبیل گلیکول ها، گلیکول اترها،

آمینو الکل‌ها و پلیمرهایی نظیر پلی استرها می باشند. تهیه اپوکسید ابتدا توسط میلان<sup>۱۱</sup> در سال ۱۹۳۰ گزارش شد که از واکنش آلکن‌ها با پراکسید در ترشری بوتانول در حضور برخی اکسیدهای فلزی نظیر  $V_2O_5$ ،  $MoO_3$ ،  $OsO_4$  می باشد. مطالعات بعدی در مورد بسیاری از حد واسط‌های اپوکسید نشان داد که در برخی موارد حتی در شرایط بازی یا خنثی نیز می توانند به عنوان ماده اصلی باشند. اولین گزارش در مورد اپوکسایش با کاتالیزورهای فلزی و هیدرو پراکسید توسط هاوکینز<sup>۱۲</sup> و همکارانش گزارش شد [۳۳]. آنها با بکار بردن کومن هیدرو پراکسید همراه با  $V_2O_5$  اپوکسایش سیکلو هگزن را بررسی نمودند. ساده ترین اپوکسید، اتیلن اکسید است که از اکسایش فاز بخار اتیلن با هوا یا اکسیژن بر روی کاتالیست نقره که به صورت ناهمگن بر روی نگهدارنده قرار گرفته، تهیه می شود.

### ۱-۸-۱ کاربرد اپوکسیدها

اپوکسیدها از واکنش آلکن‌ها با پراکسیدها تولید می‌شوند. معرف‌های پراکسید معمولاً شامل هیدروژن پراکسید، پراکسی کربوکسیلیک اسید و آلکیل هیدروپراکسید است. اپوکسید هم به عنوان محصولات نهایی و هم به عنوان حد واسط کاربردهای فراوانی در پزشکی، داروسازی، مواد غذایی، ساخت لوازم آرایشی و بهداشتی دارند. عمده ترین محصولات تولید شده با اکسایش اتیلن اکسید و پروپیلن اکسیدها می باشند، که اتیلن اکسیدها یک ماده شیمیایی مهم برای تولید اتیلن گلیکول و عوامل فعال کننده سطح می باشد. اتیلن اکسیدها بطور گسترده در تهیه ی پاک کننده ها و شوینده ها، حشره کش ها، کاغذ و تصفیه روغن کاربرد دارند.

---

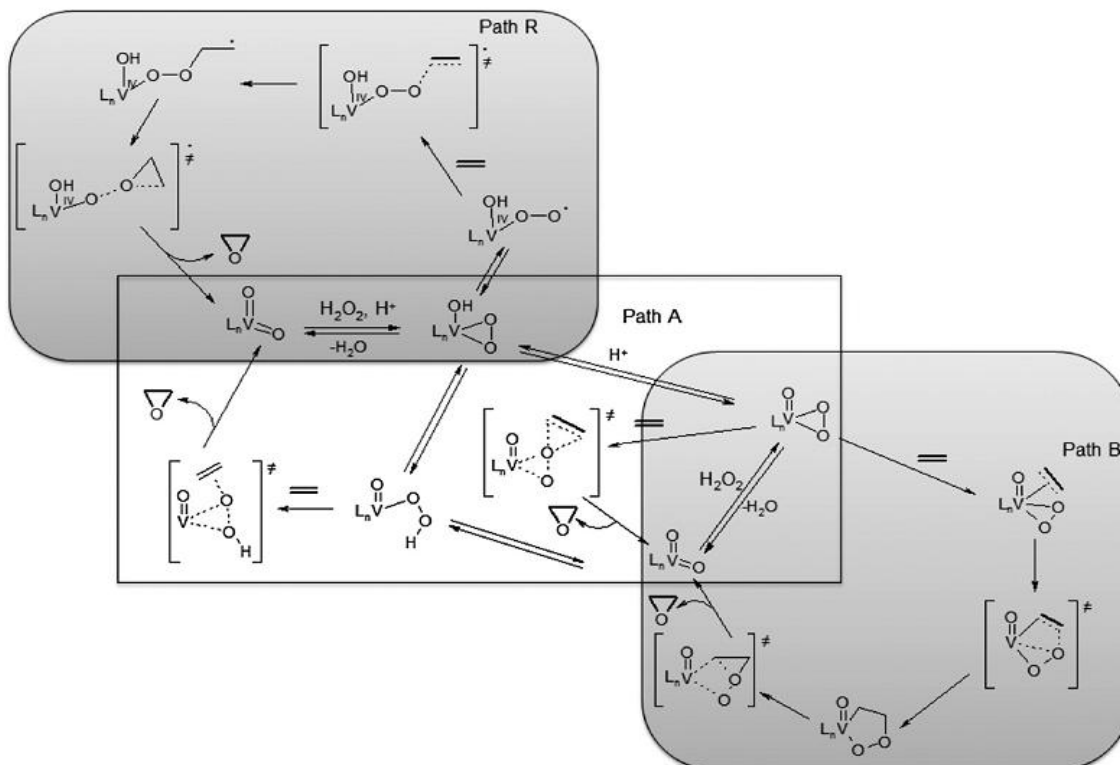
<sup>۱۱</sup>. Millas

<sup>۱۲</sup>. Hawkinz

## ۹-۱ مکانیسم واکنش اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزورهای حاوی

### وانادیوم

مسیرهای مختلفی برای واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها با کمپلکس وانادیوم در مراجع ارائه شده است که در شکل (۳-۱) خلاصه شده است [۳۴]. مسیر A شامل حمله مستقیم سوبسترا به وسیله اکسیژن پراکسو الکترون دوست می باشد و طی آن هیچ حد واسطی بجز حالت گذار حلقه اسپرو تشکیل نمی شود. اما مسیر B در مراحل اول پیوند دوگانه به ظرفیت خالی یا محل فعال فلز، کوئوردینه می شود و باعث افت شدید خاصیت هسته دوستی سوبسترا می گردد. سپس یک حدواسط پنج عضوی از طریق افزایش حلقه ۳و ۱ دو قطبی (مثل حدواسط های جدا شده از برخی از کمپلکس‌های پراکسو Pd و Pt) ایجاد می شود. البته تا کنون حدواسط های پراکسو با فلزات  $d^0$  گزارش نشده است. مسیر R نیز مکانیسم رادیکالی است که شامل تشکیل گونه سوپر اکسو وانادیوم IV است.



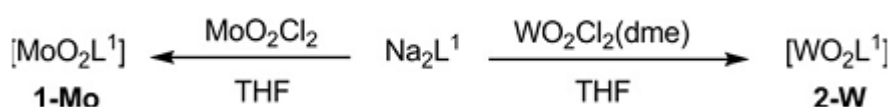
شکل (۳-۱) مکانیسم های احتمالی واکنش اپوکسایش آلکن ها با کمپلکس های وانادیوم [۳۴].

## ۱-۱۰ مروری بر پژوهش های گزارش شده در اپوکسایش آلکن ها با

### کاتالیزگرهای دارای کمپلکس های وانادیوم

انتقال اکسید های فلزی در کاربرد کاتالیزوری آنها در فرایندهای صنعتی و سیستم های بیولوژیکی دارای اهمیت فراوان می باشند. اکسیدهای مولیبدن، تنگستن، وانادیوم انتقالات فلزی بیولوژیکی مهمی دارند و عملکرد حیاتی آنها در آنزیم های مختلفی از قبیل انتقالات اکسو مشخص شده است [۳۵]. علاوه بر اینها کاتالیزورهای مهمی در واکنش های شیمیایی مختلف از جمله واکنش های الفین ها و نیز فرایند اکسایش می باشند [۳۶,۳۷]. اهمیت کمپلکس اکسو وانادیوم مربوط به کاربرد کاتالیزوری آن به همراه هالو پراکسیدها است.

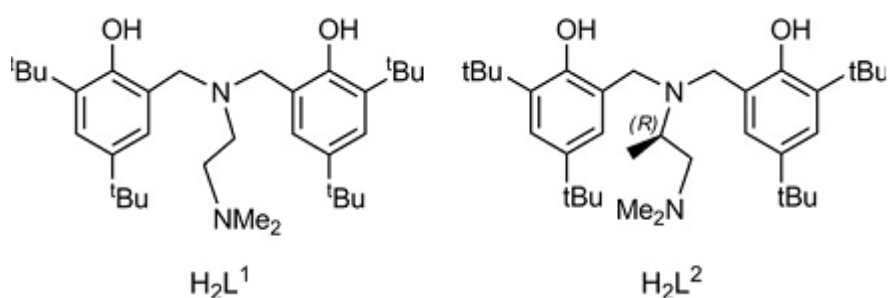
در سال ۲۰۱۲ فیلیپ مدیرا<sup>۱۳</sup> و همکارانش پس از تهیه کمپلکس هایی از مولیبدن، وانادیوم و تنگستن همراه با لیگاند دی آمین بیس فنولات آنها را در واکنش های اپوکسایش سیس سیکلو اکتن با  $H_2O_2$  و TBHP به عنوان اکسنده مورد بررسی قرار دادند. آنها کمپلکس های دی اکسو مولیبدن و دی اکسو تنگستن را با لیگاند دی آمین بیس فنولات از  $MoO_2Cl_2$  و  $WO_2Cl_2$  طی یک فرآیند مناسب مطابق شکل زیر تهیه نمودند [۳۸].



شکل (۱-۴) سنتز کمپلکس دی اکسو تنگستن و مولیبدن [۳۸].

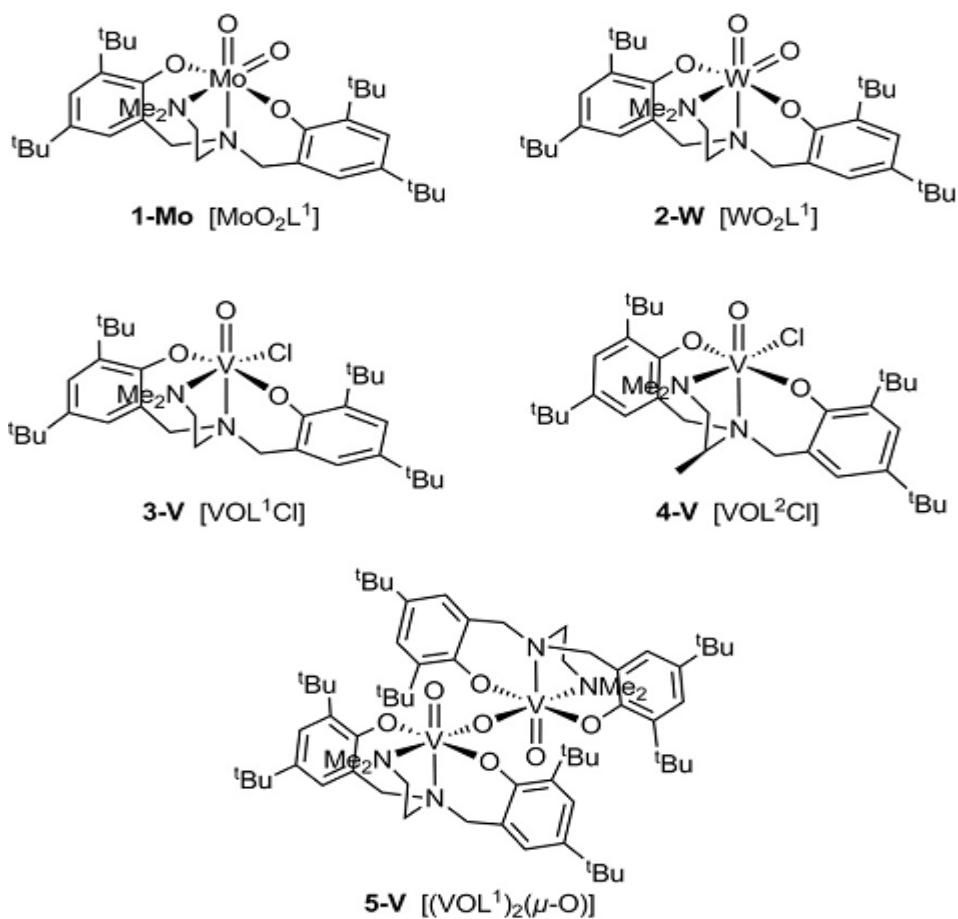
لیگاند های استفاده  $L^1$  و  $L^2$  در شکل (۱-۵) نشان داده شده است.

<sup>۱۳</sup>. Filipe Madeira



شکل (۵-۱) لیگاند های مورد استفاده در سنتز کمپلکس های دی اکسو تنگستن و مولیبدن.

در ادامه کاتالیزورهای سنتز شکل ۶-۱، جهت اکسایش سیکلو اکتن بکار گرفته شده است و نتایج جدول ۱-۱ بدست آمده است.



شکل (۶-۱) کاتالیزورهای سنتز شده [۳۹].

جدول (۱-۱) نتایج مربوط به درصد اپوکسایش کاتالیزگرهای مختلف.

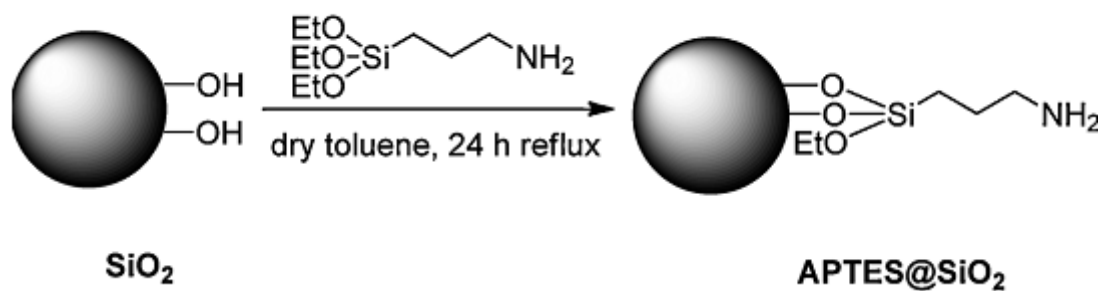
Catalyst	Oxidant	Solvent	Yield of epoxide (%)	T (°C)	Time (h)
1-Mo	TBHP	CH <sub>3</sub> CN	93	72	6
1-Mo	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CHCl <sub>3</sub>	traces	55	6
2-W	TBHP	CH <sub>3</sub> CN	20	72	18.5
2-W	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	84	72	6
3-V	TBHP	CHCl <sub>3</sub>	87	55	6
3-V	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	37	72	7
4-V	TBHP	CHCl <sub>3</sub>	98	55	6
4-V	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	39	72	6
5-V	TBHP	CHCl <sub>3</sub>	98	55	6
5-V	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> CN	traces	72	6

همان طور که در جدول مشاهده می شود، کاتالیزگر حاوی فلز وانادیوم (5-V) با اکسنده TBHP، بیشترین درصد اپوکسایش را دارد.

در سال ۲۰۱۰ پیرا<sup>۱۴</sup> و همکارانش گزارشی درباره ی تهیه هیبریدی از کمپلکس VO(acac)<sub>۲</sub> بر روی نانو ذرات سیلیکا به عنوان بستر که با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی عامل دار شده بود را ارائه کردند [۴۰]. در این پژوهش کاتالیزگر تهیه شده در واکنش اپوکسایش گرانیول در دمای اتاق و در حضور اکسید کننده TBHP و دی کلرو متان به عنوان حلال در مقایسه با کمپلکس آزاد VO(acac)<sub>۲</sub> مورد بررسی قرار گرفت.

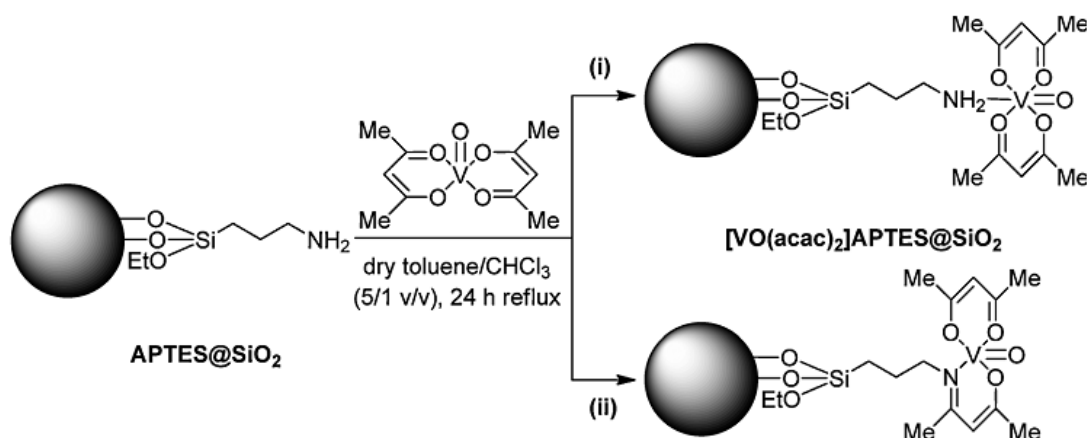
در مرحله اول این پژوهش ابتدا بستر سیلیکا با لیگاند ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان عامل دار می شود ( شکل ۱-۷).

<sup>۱۴</sup>.Clara Pereira



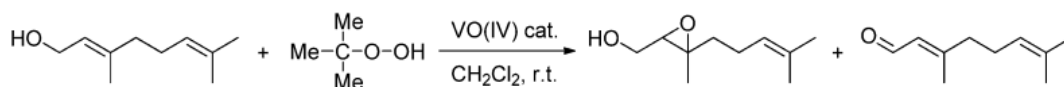
شکل (۷-۱) تهیه بستر سیلیکا عامل دار شده با لیگاند ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان [۴۰].

در مرحله بعد بستر سیلیکا عامل دار شده با کمپلکس  $\text{VO}(\text{acac})_2$  مورد واکنش قرار می دهند و کاتالیزگر مورد نظر تهیه می گردد (شکل ۸-۱).



شکل (۸-۱) تهیه کاتالیزگر  $[\text{VO}(\text{acac})_2]$  APTES@SiO<sub>2</sub> [۴۰].

بر طبق واکنش زیر در حضور کاتالیزگر تهیه شده و حلال دی کلرومتان در دمای اتاق واکنش (۹-۱) رخ می دهد. نتایج بدست آمده در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل (۹-۱) واکنش اپوکسایش ژرانیول با کاتالیزگر تهیه شده در دمای اتاق [۴۰].

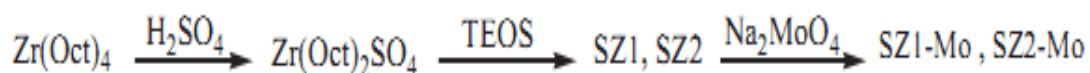


جدول (۱-۲) درصد اپوکسایش ژرانیول را در حضور و عدم حضور کاتالیزگر.

Sample	Run	t/h	Conv. <sup>b</sup> /%	S <sup>c</sup> /%		
				2,3-EG	Geranial	2,3-EG yield <sup>d</sup> /%
VO(acac) <sub>2</sub> ]APTES@SiO <sub>2</sub>	1st	2	100	99	1	98
	2nd	2	100	99	1	98
	3rd	2	100	98	2	98
	4th	2	100	98	2	98
	5th	2	100	98	2	98
VO(acac) <sub>2</sub> ] <sup>e</sup>	1st	0.25	100	100	0	100

در بسیاری از کمپلکس های انتقال فاز فلزاتی مثل Co، Ti، Mn، V و Mo به عنوان کاتالیزگر برای اپوکسایش الفین های حلقوی با گزینش پذیری بالا مورد استفاده قرار گرفته اند [۴۱،۴۲].

در سال ۲۰۱۴ شربتداران<sup>۱۵</sup> و همکارانش پلیمر معدنی سیلیکا زیرکونیا مولیبدات را به عنوان کاتالیزگر در واکنش اپوکسایش آلکنها مورد بررسی قرار دادند. کارایی این بستر پلیمری معدنی به سبب اسیدیته بالا حاصل از سیلیکای سولفات می باشد. این کاتالیزگرها فعالیت گسترده ای در فرایند های ایزومری شدن، الکیلاسیون، استری شدن و اکسیژن دار کردن هیدروکربنها دارند [۴۳]. در این پژوهش پلیمر معدنی سیلیکا زیرکونیا مولیبدات با استفاده از تترا اتیل اورتو سیلیکات، زیرکونیا اکتانو کسید سولفات و سدیم مولیبدات تهیه شده است.

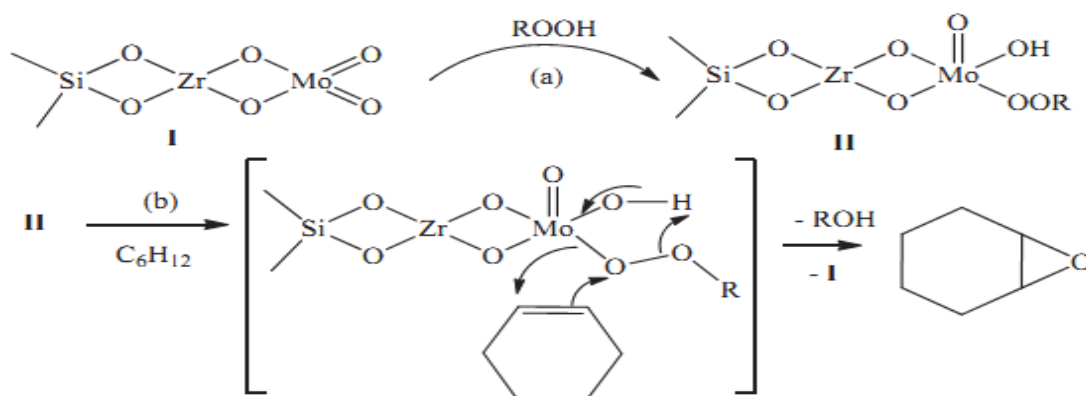


سپس فاکتورهایی مثل مقدار SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> یا Si در حضور Zr و رفتار اپوکسایش کاتالیزوری آنها در SZ-

<sup>۱۵</sup>. Sharbatdaran

MO با TBHP و  $H_2O_2$  بررسی گردیده است که در جدول ۳-۱ نشان داده شده است.

مکانیسم احتمالی برای اپوکسایش سیکلو هگزن با کاتالیزور  $SZ_1-Mo$  مطابق شکل ۱-۱۱ ارائه شده است.



شکل (۱-۱) مکانیسم اپوکسایش  $SZ_1-Mo$  [۴۳].

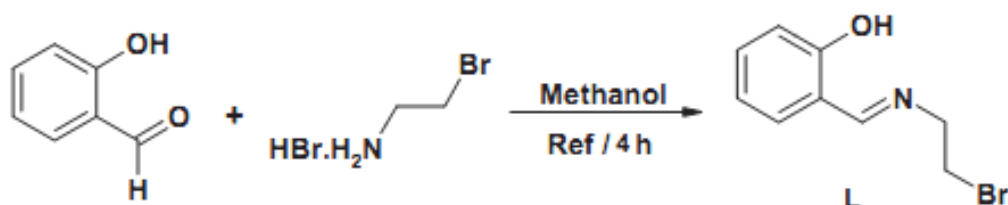
جدول (۳-۱) نتایج اپوکسایش الکن های مختلف با کاتالیزورهای  $SZ_1-Mo$  و  $SZ_2-Mo$ .

Entry	Alkene	Conversion (%) $SZ_1-Mo$ ( $SZ_2-Mo$ )	Product distribution (%)
1		85 (66)	 94 (92)
2		80 (38)	 61 (26)
3		38 (11)	 64 (73)
4		95 (54)	 100 (100)

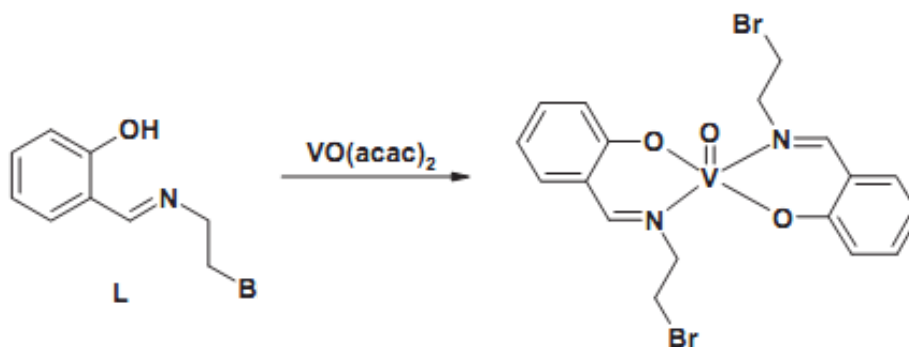
در سال های گذشته شیمی کوئوردیناسیون در کمپلکس های وانادیوم با لیگاندهای شیف باز بخاطر

ویژگی ساختاری و کاربرد های کاتالیزگری [۴۴,۴۵] و نقش آن در فرایند بیولوژیکی مانند هالو پراکسو دار کردن، تثبیت نیتروژن، فسفاتنه کردن [۴۶]، از جنبه های مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است.

در سال ۲۰۱۱ گریوانی<sup>۱۶</sup> و همکارانش کمپلکس N-سالیسیدین-۲-برومو اتیلن آمین را از واکنش سالیسیل آلدهید و ۲-برومو اتیلن آمونیوم هیدروبرمید سنتز و آن را با کمپلکس وانادیوم (VI) تهیه کردند و فعالیت کاتالیزگری آنها را بررسی نمودند.



شکل (۱۱-۱) تهیه لیگاند N-سالیسیدین-۲-برومو اتیلن آمین در شرایط رفلکس [۴۷].



شکل (۱۲-۱) تهیه کمپلکس وانادیوم N-سالیسیدین-۲-برومو اتیلن آمین [۴۷].

نتایج حاصل از بررسی فعالیت کاتالیزگری کمپلکس باز شیف تهیه شده در شرایط مختلف در

<sup>۱۶</sup>. Gholamhossein Grivani



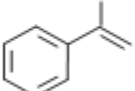
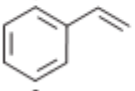
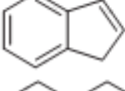


اپوکسایش سیکلواکتن در جدول ۴-۱ ارائه شده است.

جدول (۴-۱) درصد اپوکسایش در حلال های مختلف [۴۷].

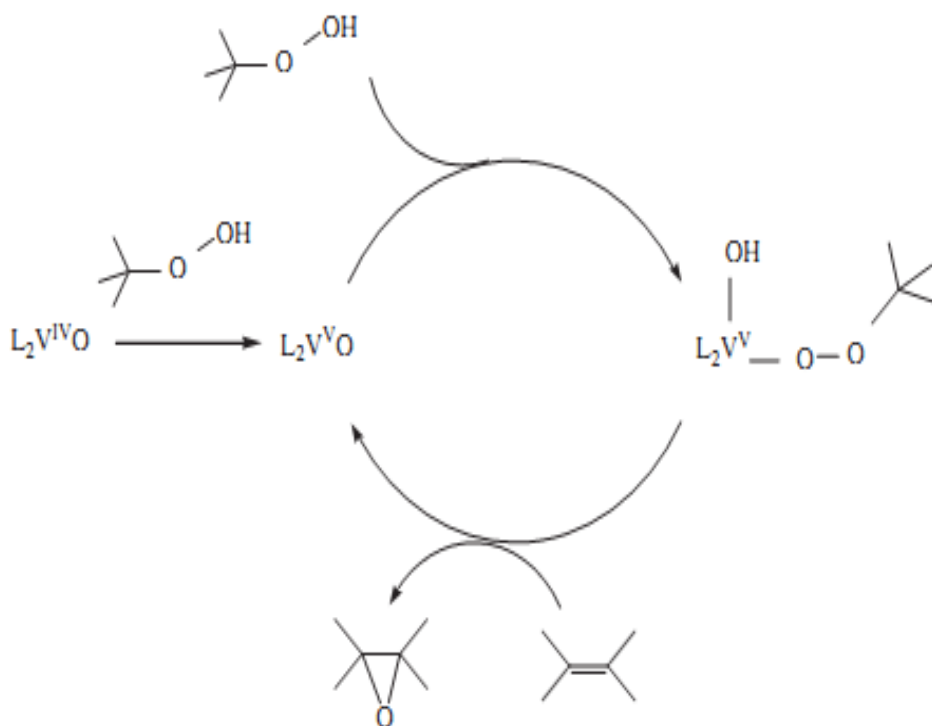
Solvent	Oxidant	Time (min)	%Conversion <sup>b</sup>
CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O (3:2)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	114	No reaction
CCl <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	114	No reaction
MeOH	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	114	No reaction
CHCl <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	114	7
THF	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	114	3.5
CH <sub>3</sub> CN	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	114	3
CH <sub>3</sub> CN/H <sub>2</sub> O (3:2)	NaIO <sub>4</sub>	114	13.5
CCl <sub>4</sub>	TBHP	114	86

همچنین آنها اپوکسایش آلکن های گوناگون را نیز در حلال کربن تتراکلرید و اکسنده TBHP در شرایط رفلاکس مورد بررسی قرار دادند و نتایج جدول ۵-۱ را بدست آوردند.

جدول (۵-۱) اپوکسایش آلکن های گوناگون را در حلال کربن تتراکلرید و اکسنده TBHP [۴۷].

Alkene	Time (min)	%Conversion (%epoxide) <sup>b</sup>
	114	86 (100)
	300	37 (100)
	50	87 (100)
	60	85 (100)
	240	50 (100)
	300	32 (100)
	300	27 (100)

کونته<sup>۱۷</sup> و همکارانش مکانیسم پیشنهادی جدیدی را برای اپوکسایش با کاتالیزگر اکسو واندیوم با پروکسیدها ارائه کرده‌اند که در شکل ۱-۱۴ نشان داده شده است.



شکل (۱-۱۳) مکانیسم اپوکسایش با کاتالیزگر اکسو واندیوم با TBHP [۴۸].

# بخش تجربی

## ۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها با سیستم کاتالیزوری ناهمگن وانادیوم

### تثبیت شده بر روی نانو زیرکونیا

کاتالیزگرهای ناهمگن با عامل‌دار کردن بستر زیرکونیا و با نشاندن فلز وانادیوم 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.

### ۱-۲ مواد و معرف‌های به کار گرفته شده

تری متوکسی‌سایلیل‌پروپیل‌کلرید، اتیلن‌دی‌آمین،  $\text{VO}(\text{acac})_2$ ، 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، دی‌کلرومتان، استون، اتانول و تولوئن. اکسنده‌های مورد استفاده: ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، اوره هیدروژن پراکسید، آب اکسیژنه و سدیم پریدات.

### ۲-۲ دستگاه‌های به کار گرفته شده

#### ۲-۲-۱- 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-۲۰۰، 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 آلکن ۶۰-۱۸۰°C تنظیم گردید.

جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی.

N <sub>۲</sub>	گاز حامل
۲ bar	N <sub>۲</sub> فشار
۱۵۰ ml/min	O <sub>۲</sub> سرعت
۳۰ ml/min	H <sub>۲</sub> سرعت
FID	نوع آشکار ساز
DC-۲۰۰	نوع ستون
۶۰-۱۸۰°C	دما بر حسب نوع آلکن

## ۲-۲-۲ دستگاه آنالیز عنصری

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



## ۲-۲-۳ - دستگاه‌های طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه

تمامی طیف‌های IR مربوط به ترکیب با دستگاه FT-IR ۵۰۰-Rayleigh WQF و با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شد.

## ۲-۲-۴ - ICP

درصد فلز نشانده شده با دستگاه ICP ساخت شرکت Integralx1 انجام شد.

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

### نانو زیرکونیا

ابتدا محلول ۱۰٪ وزنی  $ZrOCl_2$  در آب تهیه شد، به این ترتیب که ۲۵ گرم  $ZrOCl_2$  در ۵۰۰ میلی‌لیتر ریخته شد و با آب مقطر به وزن ۲۵۰ گرم رسانده شد (pH = ۱)، همچنین ۹۵ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۵ مولار تهیه شد. به این ترتیب که ۳۵/۴ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۵٪ به حجم ۹۵ میلی‌لیتر رسانده شد (pH = ۱۳). سپس آمونیاک بوسیله یک بورت ۲۵ میلی‌لیتر، با حداقل سرعت به صورت قطره قطره به محلول  $ZrOCl_2$  ضمن هم زدن شدید اضافه شد. رسوب حاصل با آب دیونیزه سوکسله شد. سوکسله تا زمانیکه آب داخل رابط سوکسله فاقد کلر گردید ادامه داده شد (تست کلر با نیترات نقره انجام شد) و سپس رسوب حاصل در دمای محیط خشک شد.

## ۲-۳-۱ - تهیه زیرکونیا عامل دار شده با لیگاند کلردار

در بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری، مقدار ۱ گرم نانو زیرکونیا به لیگاند ۳-تری‌متوکسی‌سایلیل‌پروپیل‌کلراید با مقدار ۴۰۰ میکرو لیتر اضافه گردید. مخلوط‌های واکنش در حضور ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک به

عنوان حلال، به مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلاکس، به وسیله‌ی همزن مغناطیسی همزده شد. سپس مخلوط واکنش صاف شده و پس از چندین بار شستشو با تولوئن در آون الکتریکی خشک شد.

## ۲-۳-۲- تهیه نانو زیرکونیا عامل دار شده با آمین بوسیله جایگزینی

### با کلر

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ گرم از زیرکونیا عامل دار شده با لیگاند کلردار به ۰/۵ میلی لیتر اتیلن دی آمین افزوده شد. مخلوط‌های واکنش در حضور ۲۵ میلی لیتر استونیتریل به عنوان حلال، به مدت ۴۸ ساعت در شرایط رفلاکس به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شدند. در طی این زمان ۱/۲ میلی لیتر دی اتیلن تری 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.

## ۳-۳-۲- تهیه کاتالیزگر کمپلکس وانادیوم نشانده شده بر روی نانو

### زیرکونیا عامل دار شده با آمین

مقدار ۰/۳ گرم ( میلی مول) از  $\text{VO}(\text{acac})_2$  در بالن ۵۰ میلی لیتری ریخته شد و ۰/۵ گرم نانو زیرکونیا عامل دار شده با آمین در مرحله قبل (۲-۳-۲) و ۲۵ میلی لیتر استونیتریل به عنوان حلال به آن اضافه گردید. این مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۲ درجه سانتی‌گراد در شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس محتویات بالن صاف گردیده و با استونیتریل چندین بار شستشو داده شد و در آون الکتریکی خشک گردید.

## ۱-۴-۲ بررسی اثر نوع حلال

برای بررسی اثر نوع حلال، چند واکنش همسان برای سیکلواکتان انجام شد. بدین ترتیب که در بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۱/۴ میلی‌مول (۰/۴ml) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۵ میلی‌مول (۰/۵ میلی‌لیتر) میکرولیتر) سیکلواکتان، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۱/۵ میلی‌لیتر حلال (تتراکلرید کربن، کلروفرم، استونیتریل، دی‌کلرومتان، استون) باهم مخلوط شدند و به مدت ۹۰ دقیقه در نقطه جوش حلال‌های مورد نظر (به ترتیب درجه سلسیوس) در فشار اتمسفر رفلکس گردید. نتایج واکنش‌ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی مورد بررسی قرار گرفت که براساس داده‌های به دست آمده تتراکلرید کربن به عنوان بهترین حلال برای بررسی پارامترهای بعدی انتخاب شد (جدول ۱-۴).

## ۲-۴-۲ بررسی اثر نوع اکسنده

برای بررسی اثر نوع اکسنده، سه واکنش همسان برای سیکلواکتان انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتان، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۱/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن باهم مخلوط شدند. سپس به هر بالن یکی از اکسنده‌های زیر اضافه شد: ۱/۴ میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۱/۴ میلی‌مول هیدروژن پراکسید و ۱/۴ میلی‌مول اوره هیدروژن پراکسید. سپس مخلوط هر واکنش به مدت ۹۰ دقیقه رفلکس گردید. در ۳ بالن دیگر، واکنش‌های مشابهی با ۱/۵ میلی‌لیتر حلال استونیتریل به جای تتراکلرید کربن به عنوان حلال مورد بررسی قرار گرفت. نتایج واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی 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 ۳-۳).

## ۳-۴-۲ 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 ۱/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط و در زمان‌های مختلف (۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ دقیقه) رفلاکس شد. نتایج با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد که بالاترین بازده پس از ۶۰ دقیقه رفلاکس در این شرایط حاصل شد (جدول ۳-۴).

## ۴-۴-۲ بررسی اثر مقدار اکسنده

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

## ۵-۴-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

در چهار بالن ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱/۵ 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 ۳-۲).

## ۲-۴-۶ بررسی اثر مقدار حلال

در دو بالن ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ، ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. سپس مقادیرهای گوناگونی از حلال کلروفرم (۱-۲/۵ میلی لیتر) به هرکدام اضافه شد. مخلوطها به وسیلهی همزن مغناطیسی در نقطه جوش حلال و در شرایط رفلاکس به مدت ۶۰ دقیقه همزده شد. پیشرفت واکنشها بوسیلهی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱) آورده شده است. بر اساس این نتایج مقدار حلال مناسب، ۱/۵ میلی لیتر گزارش شد.

## ۲-۴-۷ بررسی اثر دما

در سه بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱/۵ 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.

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

در پنج 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 اکسنده ترشیو بوتیل 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 ۳-۸).

## ۲-۴-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در اپوکسایش

### سیکلو اکتن

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط شد و به مدت ۶۰ دقیقه رفلاکس شد. سپس مخلوط واکنش سانتریفیوژ و پس از خشک شدن کاتالیزگر، دوباره در واکنش مشابه به کار رفت. این بازیابی سه بار انجام شد و پیشرفت واکنشها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۳-۹).

## بحث و نتیجه گیری

## ۳- بررسی نتایج

با افزایش نگرانی‌های محیط زیستی از یک سو 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 به‌دلیل جداسازی آسان و قابل بازیافت بودن آنها، از نظر اقتصادی و زیست محیطی 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 زیرکونیا 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 وانادیوم، این بستر فلزدار گردیده و به عنوان کاتالیزگر، برای اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد.

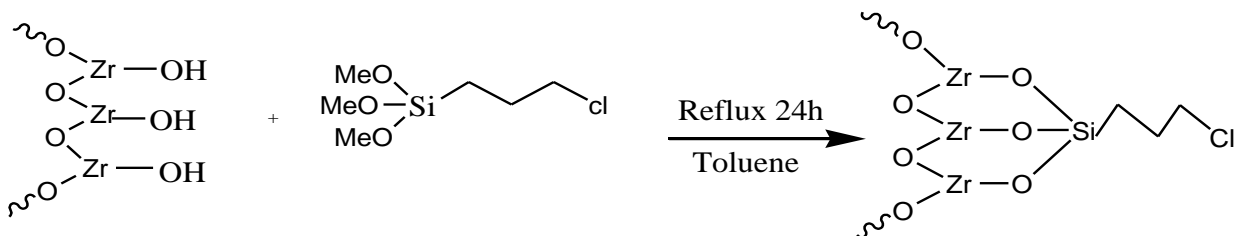
### ۳-۱ تهیه کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ

نحوه تهیه بستر نانو زیرکونیا، عامل دار کردن آن با لیگاند کلر دار و آمین دار و نشان دادن فلز مورد نظر روی آن به ترتیب در قسمت‌های (۲-۳-۲)، (۲-۳-۳)، (۲-۳-۴) و (۲-۳-۵) توضیح داده شده است. مراحل تهیه ی کاتالیزگر در شکل‌های (۳-۱)، (۳-۲)، (۳-۳) و (۳-۴) به صورت شماتیک نشان داده شده است.

نانو زیرکونیا در مرحله اول با لیگاند ۳-تری متوکسی سایلیل پروپیل کلراید عامل دار شد. در این واکنش گروه‌های متوکسی لیگاند کلردار توسط پیوند کوالانسی به گروه های هیدروکسیل بستر نانو

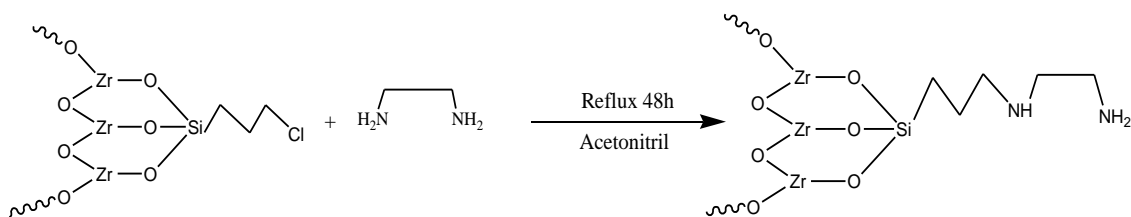


زیرکونیا متصل شده و نانوزیرکونیا عامل دار شده برای واکنش بعدی مهیا می شود.



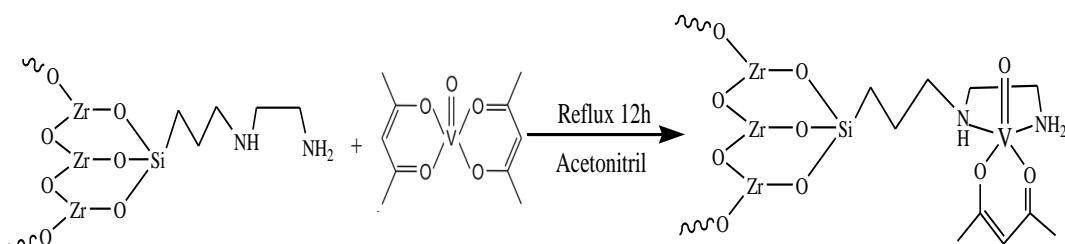
شکل (۱-۳) عامل دار کردن نانو زیرکونیا با لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید.

در مرحله ی بعد نانو زیرکونیا عامل دار شده با لیگاند کلر دار با اتیلن دی آمین واکنش می دهد. در این واکنش اتیلن دی آمین جایگزین گروه کلر شده و نانو زیرکونیا آمین دار تهیه می شود. واکنش در حضور یک باز انجام می شود تا خروج کلر آسانتر صورت گیرد.

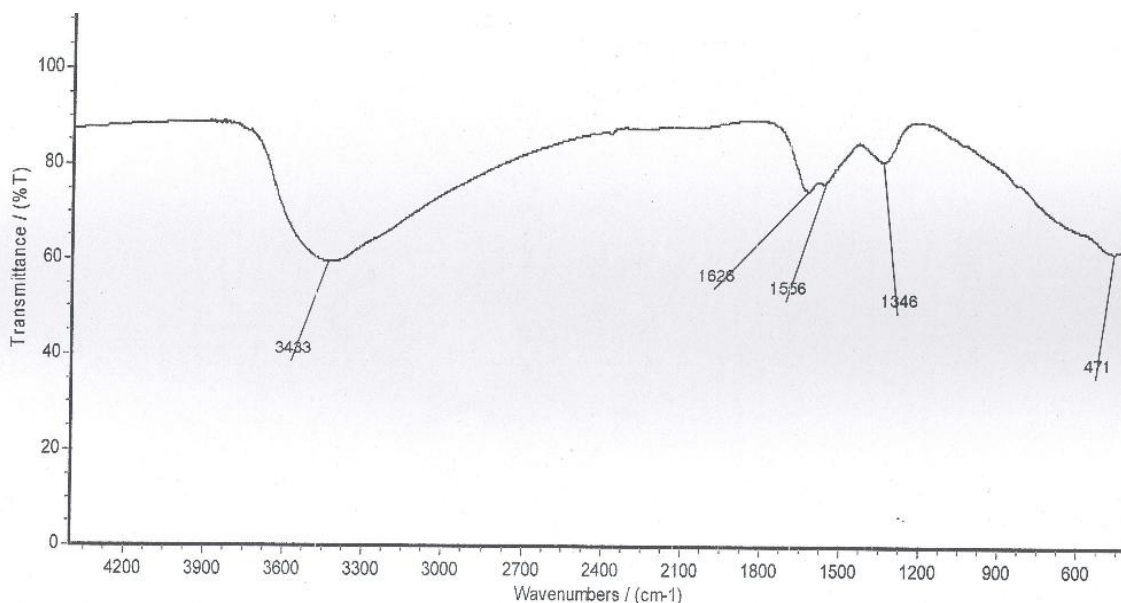


شکل (۲-۳): آمین دار کردن نانو زیرکونیا عامل دار شده، تهیه ی AFNZ.

در مرحله نهایی که تهیه کاتالیزگر می باشد نیز نانو زیرکونیا آمین دار شده با کمپلکس وانادیوم اکسو استیل استوناتو در حلال استونیتریل رفلاکس 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 زیرکونیا متصل می شود. برای تأیید پیوند شدن لیگاندهای ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل کلراید، اتیلن دی آمین و کمپلکس فلزی به بستر نانو زیرکونیا تکنیک های طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه، آنالیز عنصری ICP به کار گرفته شد.

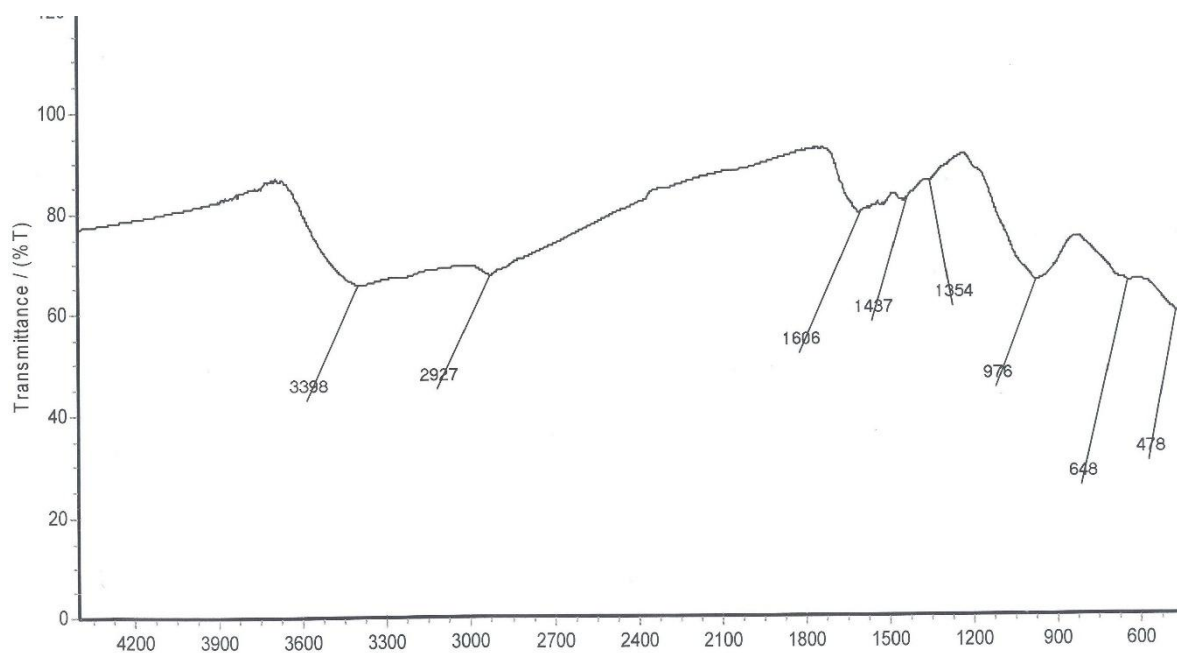


شکل (۳-۳): سنتز کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ.



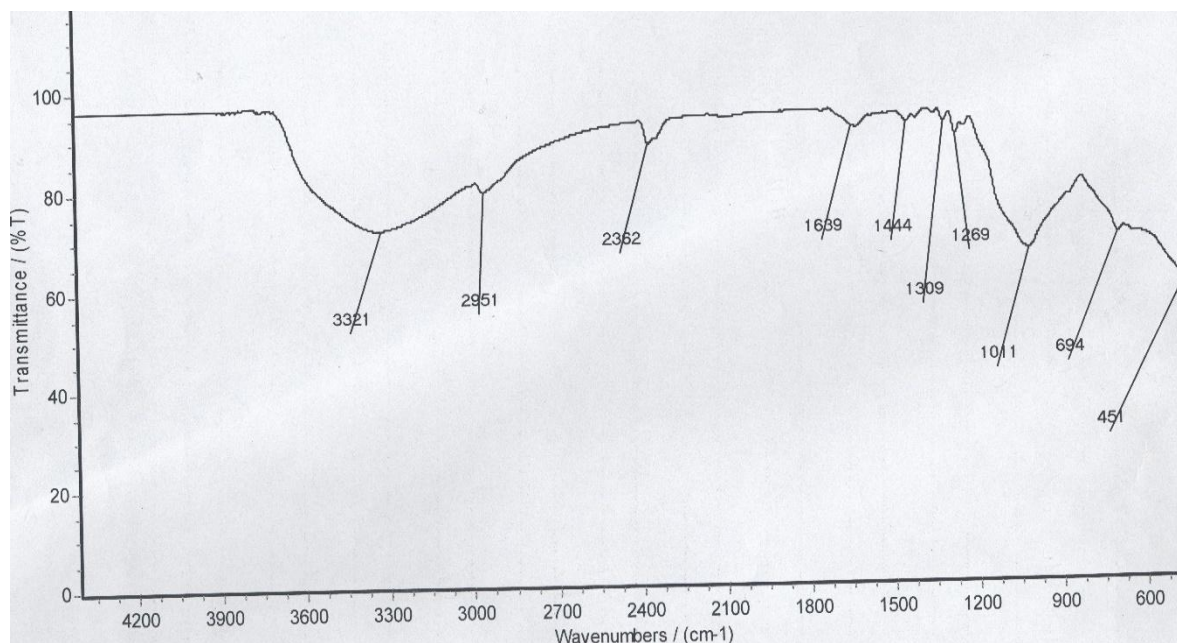
شکل (۴-۳): طیف FT-IR بستر زیرکونیا.

در طیف FT-IR نانو زیرکونیا نوار پهن در  $3433 \text{ cm}^{-1}$  وجود دارد که به گروه‌های هیدروکسیل سطحی مربوط است و همچنین بررسی طیف FT-IR نانو زیرکونیا عامل دار شده با لیگاند ۳-تری متوکسی سایلایل پروپیل کلراید نشان می‌دهد که وجود نوار در محدوده  $2927 \text{ cm}^{-1}$  می‌تواند مربوط به پیوند C-H لیگاند فوق باشد و همچنین نواری در محدوده  $1437 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی و نوار  $648 \text{ cm}^{-1}$  برای ارتعاش کششی C-Cl می‌باشد. نوار مشاهده شده در ناحیه  $976 \text{ cm}^{-1}$  می‌بایست مربوط به ارتعاش پیوند Si-O باشد و گواه آنست که لیگاند ۳-متوکسی پروپیل کلراید به بستر زیرکونیا نشانده شده است.



شکل (۵-۳) : طیف FT-IR زیرکونیای عامل دار شده با لیگاند کلردار.

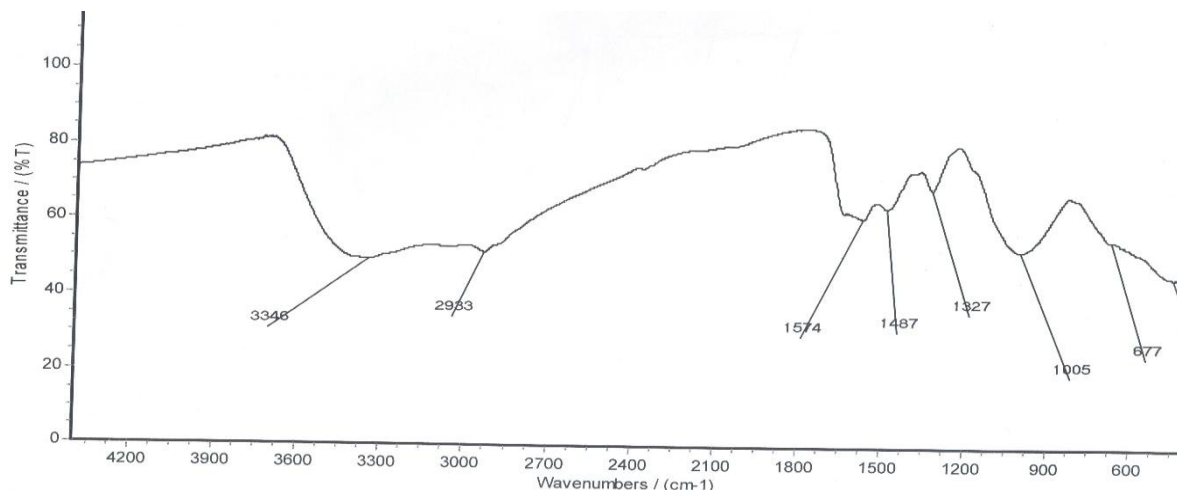
در بررسی شکل (۳-۶) که مربوط به نانو زیرکونیای آمین دار شده می باشد، یک نوار در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۲۹۵۱ دیده می شود که مربوط به ارتعاش کششی گروه C-H می باشد. همچنین نوار مشاهده شده در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۰۱۱ به ارتعاش پیوند Si-O و نوار ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۱۲۶۹ به ارتعاش کششی پیوند C-N مربوط می باشند. ارتعاش کششی N-H در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۰۰ - ۳۳۰۰ احتمالاً به سبب همپوشانی با نوار مربوط به هیدروکسیل بستر مشاهده نمی شود. این مشاهدات گواه آنست که لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین بروی بستر نانو زیرکونیا پیوند شده است.



شکل (۳-۶) : طیف FT-IR زیرکونیای آمین دار شده AFNZ .

پس از تایید نشانه شدن لیگاند آمین دار روی بستر، جهت تعیین مقدار آن تکنیک آنالیز عنصری بکار گرفته شد. بر اساس آنالیز عنصری درصد نیتروژن برابر ۳/۶ درصد تعیین شد که معادل ۱/۲۸ میلی مول لیگاند اتیلن دی آمین بر روی هر گرم از بستر نانو زیرکونیا می باشد.

در بررسی طیف FT-IR نمونه پس از واکنش استیل استوناتو وانادیوم اکسو با نانو زیرکونیا عامل دار شده با اتیلن دی آمین V-AFNZ که در شکل (۳-۷) نشان داده شده است. ظاهر شدن نوار جدید در ناحیه  $1005\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش گروه (V=O) کمپلکس وانادیوم می باشد.



شکل (۷-۳) : طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن AFNZ-۷.

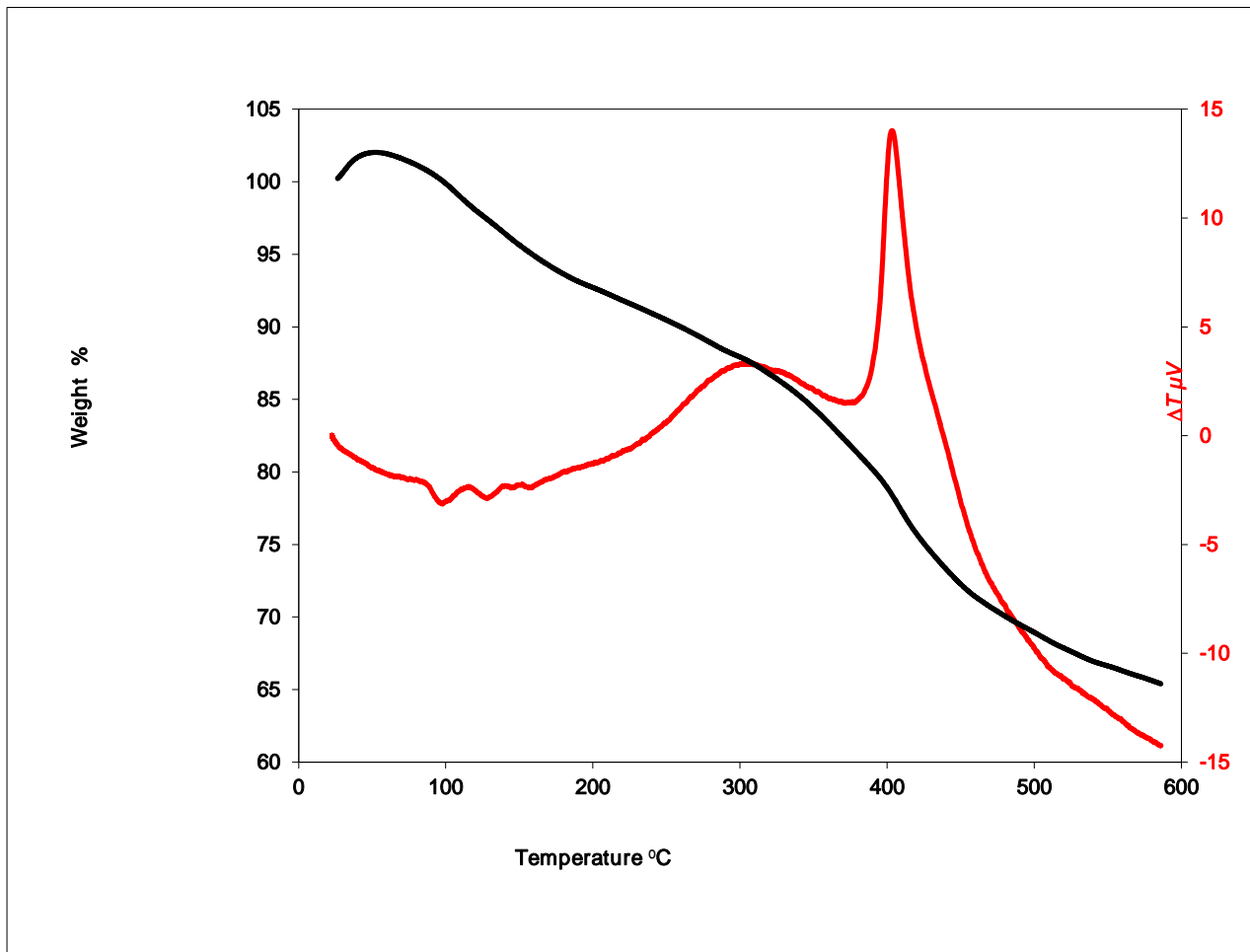
بوسیله تکنیک ICP مقدار وانادیوم نمونه فلزدار شده نیز بررسی شد که معادل ۰/۹۲ میلی مول بر گرم بود. با توجه به نسبت میلی مول‌های نیتروژن نشانده شده بر روی بستر در مقابل میلی مول‌های فلز می‌توان گفت که ۷۲٪ اتم‌های نیتروژن لیگاند درگیر پیوند با فلز شده‌اند.

نتایج اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطح موثر به وسیله دستگاه BET بستر نانوزیرکونیا در دمای تکلیس ۷۰۰ نشان داد که میانگین قطر ورودی ذرات ۴/۴ nm و میانگین حجم کلی حفرات ۰/۱۹  $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$  و سطح ویژه بستر ۱۷۳  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  می‌باشد.

جدول ۱-۳ نتایج اندازه‌گیری میزان تخلخل و سطح موثر نانوزیرکونیا بوسیله دستگاه BET.

Calcined Temperature	$a_s, \text{BET}$ [ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ]	Total pore volume ( $p/p_0=0/990$ )[ $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ ]	Average pore diameter[nm]
۷۰۰	۱۷۳	۰/۱۹	۴/۴

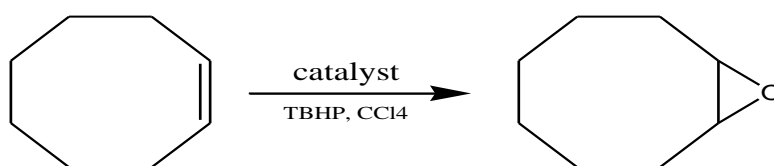
برای بررسی پایداری حرارتی کمپلکس مولیبدن نشانده شده روی بستر نانو زیرکونیا از آنالیز حرارتی TGA استفاده شد که در شکل نشان داده شده است. بر اساس TG کاهش وزن برابر ۳۲٪ و خاکستر باقی مانده ۶۸٪ می باشد. همچنین در نمودار DTA دو نوار گرمازا یکی در ۳۰۰ °C و یکی در ۴۲۰ °C دیده می شود که مربوط به تجزیه کاتالیزور و سوختن مواد آلی آن می باشد.



شکل (۸-۳) نمودار TGA مربوط به کاتالیزگر V-AFNZ.

## ۳-۲- بررسی کارایی کاتالیزوری

برای بررسی کارایی کاتالیزور سنتز شده V-AFNZ، این کاتالیزور 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 مختلفی مثل حلال، اکسنده، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر آن‌ها بهینه سازی شد که در ادامه به آنها خواهیم پرداخت.



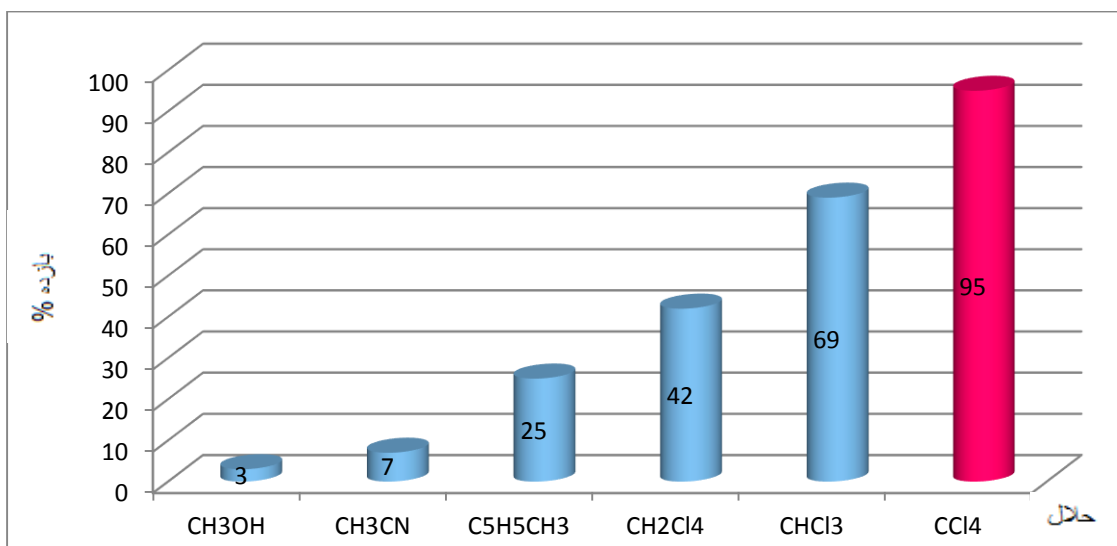
شکل (۳-۹): واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله‌ی کانالیزگر سنتز شده V-AFNZ.

## ۳-۲-۱ بررسی اثر نوع حلال

برای بررسی این پارامتر واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-AFZB سنتز شده در حلال‌های گوناگون مطابق روشی که در قسمت (۲-۴-۱) گفته شده است انجام شد. داده‌های این بررسی در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۱۰) آورده شده است. این داده‌ها نشان می‌دهد که واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال‌های غیر قطبی مانند کربن تتراکلرید و کلروفرم بازده بالاتری نسبت به حلال‌های دیگر نظیر متانول و استونیتریل دارند. در توضیح این نتایج می‌توان گفت که حلال‌های با قدرت کوئوردینه کنندگی بالا مثل آب و متانول با واکنش‌گر برای کوئوردینه شدن به فلز رقابت می‌کنند و مانع پیوند شدن واکنشگر به فلز می‌شوند. در نتیجه بازده واکنش پایین می‌آید و حتی به نزدیک صفر هم می‌رسد.

جدول (۳-۲): بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱/۵ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در زمان ۱/۵ ساعت و دمای جوش حلال.

حلال	بازده واکنش اپوکسایش (درصد)
کربن تتراکلرید	۹۵
کلروفرم	۶۹
دی کلرومتان	۴۲
تولوئن	۲۵
استونیتریل	۷
متانول	۳



شکل (۳-۱۰): بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱/۵ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسند TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱/۵ ساعت در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ.

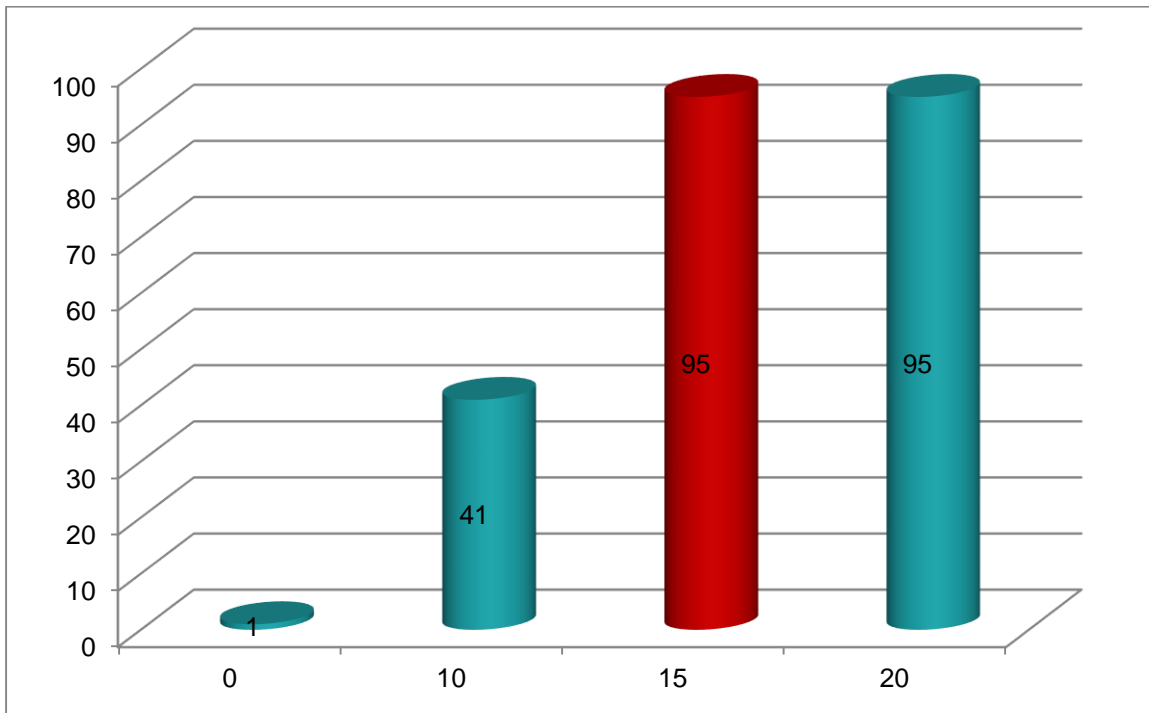


### ۳-۲-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در حلال تترا کلرید کربن و مقادیر مختلفی از کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ سنتز شده بر اساس روش گفته شده در قسمت (۲-۴-۵) انجام شد. بازده واکنش‌ها در مقادیر مختلف از کاتالیزگر در جدول (۳-۲) و شکل (۳-۱۱) 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 ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-AFNZ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد که با توجه به مقدار کم آن، دارای اهمیت می‌باشد.

جدول (۳-۳): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به مدت ۱/۵ ساعت در دمای رفلکس.

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده فرآورده‌ی اپوکسایش (درصد)
۰	۱
۱۰	۴۱
۱۵	۹۵
۲۰	۹۵



شکل (۱۱-۳): بررسی اثر مقدار گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به مدت ۱/۵ ساعت در دمای جوش حلال.

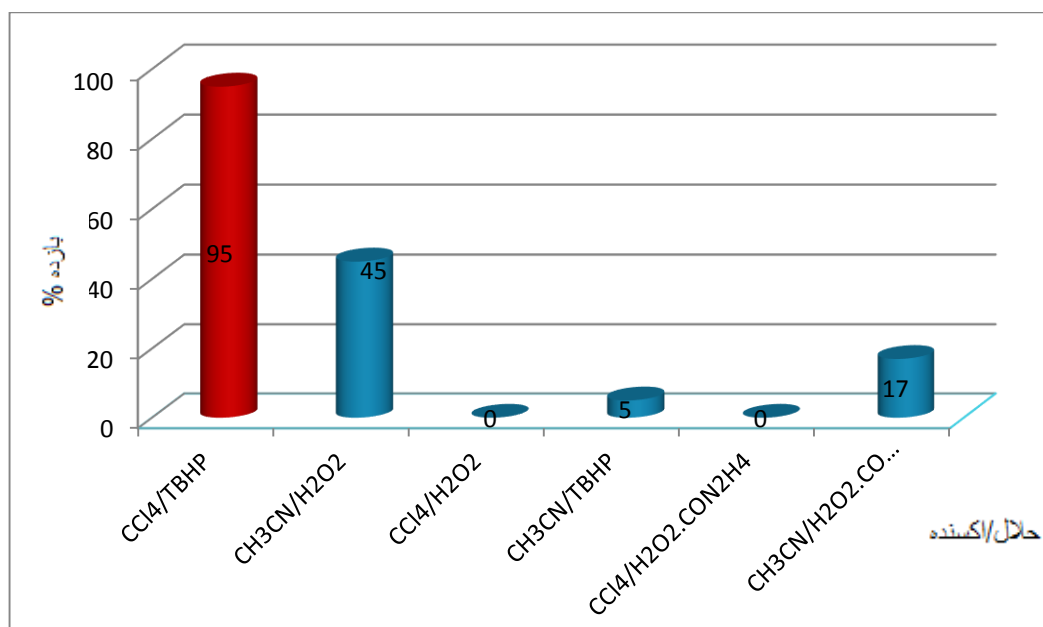
### ۳-۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده

نتایج بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ که در قسمت (۲-۴-۲) توضیح داده شد، در جدول (۳-۳) و شکل (۱۲-۳) آورده شده است. با توجه به این نتایج، ترشيو بوتيل 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، با توجه به این که ترشيو بوتيل هیدروژن پراکسید غیرقطبی است در حلال‌های غیر قطبی بهتر حل می‌شود و واکنش آن با بازده بیشتری همراه است، بنابراین ترشيو بوتيل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده برتر انتخاب شد.

جدول (۳-۴): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱/۵ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی

مول اکسنده در دمای رفلاکس به مدت ۱/۵ ساعت در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB.

حلال	اکسنده	بازده واکنش %
تتراکلرید کربن	t-BuOOH	۹۵
استونیتریل	t-BuOOH	۵
تتراکلرید کربن	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ناچیز
استونیتریل	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۴۵
تتراکلرید کربن	NaIO <sub>4</sub>	ناچیز
استونیتریل	NaIO <sub>4</sub>	۱۷



شکل (۳-۱۲): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱/۵ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی

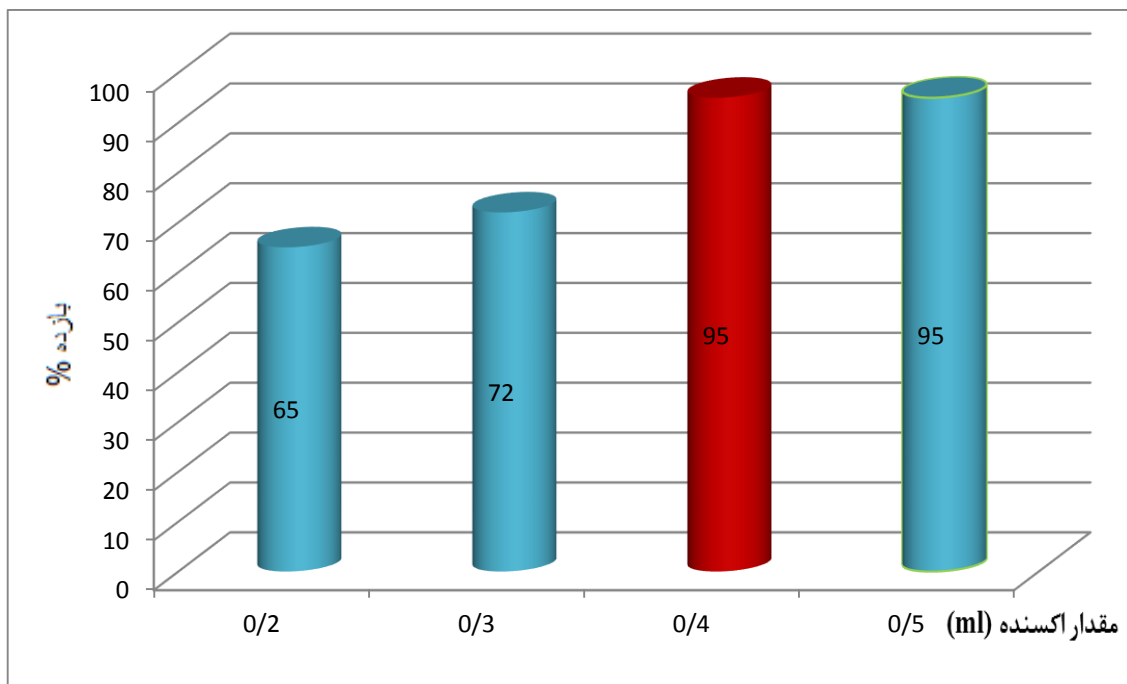
میلی مول اکسنده در دمای رفلاکس به مدت ۱/۵ ساعت در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNB.

### 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 (۳-۴) و شکل (۳-۱۳) 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 سیکلو اکتان ۲:۱ می‌باشد که نسبت به مقدار ۳:۱ گزارش شده در برخی منابع کمتر می‌باشد.

جدول (۳-۵): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتان در ۱/۵ میلی لیتر حلال تراکلریدکربن با اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFZV به مدت ۱/۵ ساعت.

مقدار اکسنده ( ml )	بازده واکنش %
۰/۲	۶۵
۰/۳	۷۲
۰/۴	۹۵
۰/۵	۹۵



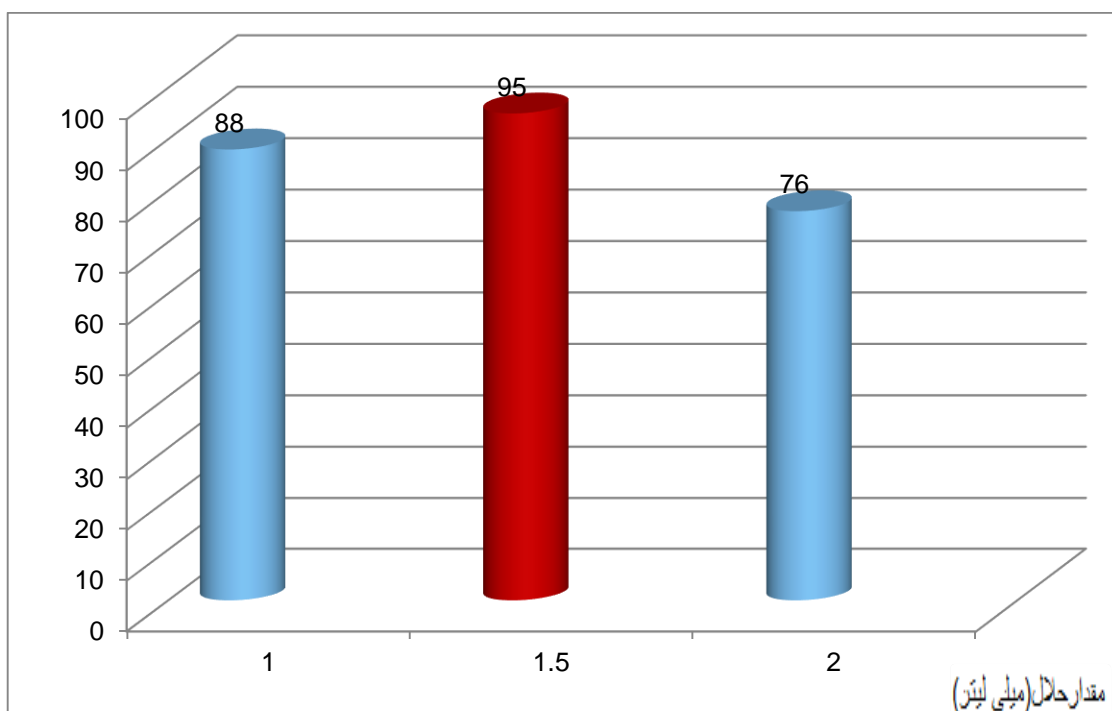
شکل (۳-۱۳): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP با ۱/۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ به مدت ۱/۵ ساعت.

### ۳-۲-۵- بررسی اثر مقدار حلال

در بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش با مقدارهای گوناگونی از حلال تتراکلرید کربن بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۶) انجام شد. داده های بدست آمده نشان می دهد هر چه حجم حلال کمتر باشد پیشرفت واکنش بیشتر است، چون در حجم کمتر تعداد برخورد ذرات بیشتر بوده و بازده آن افزایش می یابد که البته اگر حجم حلال نیز خیلی کم باشد نیز سبب می شود که واکنش گرها به خوبی با یکدیگر واکنش ندهند و بازده واکنش اپوکسایش کاهش یابد. بر اساس این داده ها مقدار ۱/۵ میلی لیتر حلال به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۶): بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با اکسنده TBHP با ۱/۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ به مدت ۱/۵ ساعت.

مقدار حلال (میلی لیتر)	بازده واکنش (%)
۱	۸۸
۱/۵	۹۵
۲	۷۶



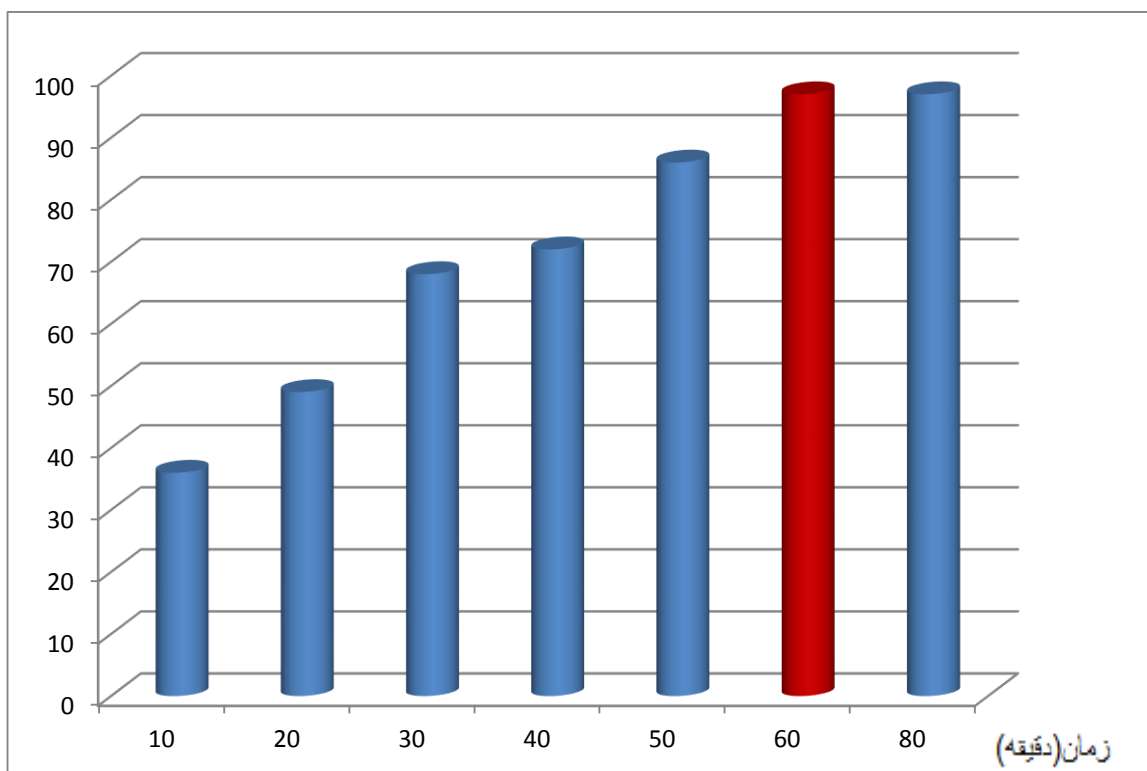
شکل (۳-۱۴): بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ به مدت ۱/۵ ساعت.

### ۳-۲-۶ بررسی اثر زمان

این پارامتر نیز در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در زمان‌های گوناگون و بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۲-۴-۳) بررسی شد. داده‌ها در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۵) 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-AFNZ است.

جدول (۳-۷): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن.

زمان (min)	بازده فرآورده‌ی اپوکسید (درصد)
۲۰	۴۳
۳۰	۶۰
۴۵	۷۲
۶۰	۹۵
۹۰	۹۵



شکل (۳-۱۵): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن.

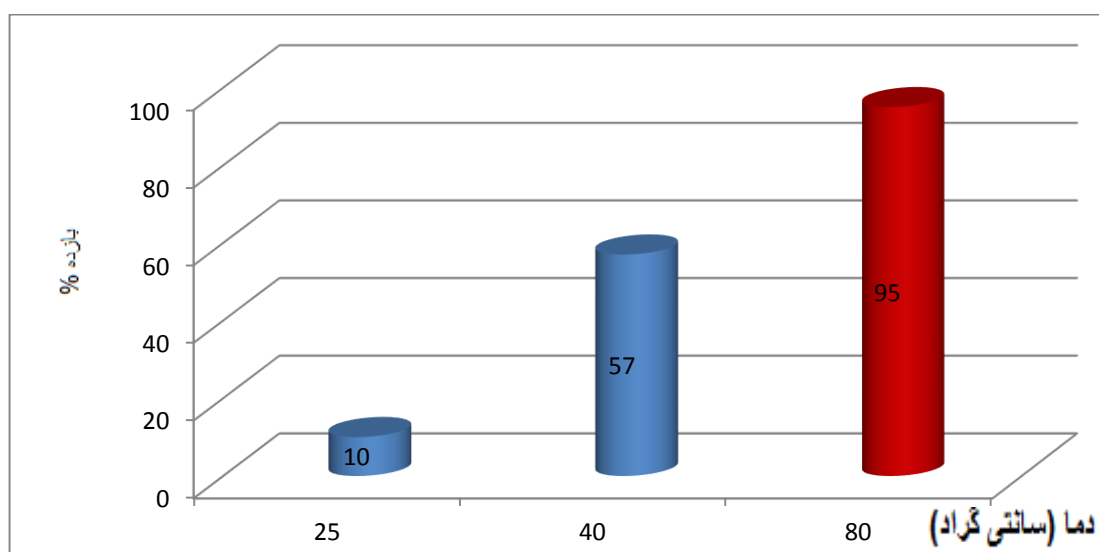
### ۷-۲-۳ بررسی اثر دما

واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن همانطور که در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۶) دیده می‌شود، در دماهای ۲۵، ۴۰ و ۸۰ درجه 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. از این رو در این مرحله دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.



جدول (۳-۸): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن به مدت ۱ ساعت.

دما (درجه سانتی گراد)	بازده فرآوردهی اپوکسید (درصد)
۲۵	۱۰
۴۰	۵۷
۸۰	۹۵



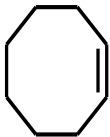
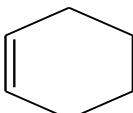
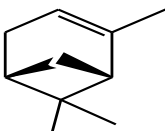
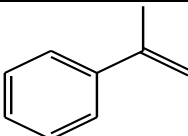
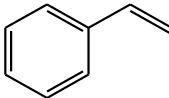
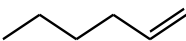

شکل (۳-۱۶): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن به مدت ۱ ساعت.

## ۳-۲-۸- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن-V

### AFNZ

در این بررسی از آلکن‌های گوناگون برای واکنش اپوکسایش، مطابق روش گفته شده در بخش (۲-۴-۸) استفاده شد. داده‌ها در جدول (۳-۸) آورده شده است. همه این واکنش‌ها با ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ و ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در ۱/۵ میلی لیتر 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 خصلت الکترون دهنده‌گی کمتری دارند و در مدت زمان بیشتری واکنش اپوکسایش را انجام می‌دهند اما معمولاً بازده واکنش در این آلکن‌ها پایین است. بنابراین در این سیستم کاتالیزوری ناهمگن آلکن‌های غیر خطی و حلقوی کارایی مناسب‌تری از آلکن‌های خطی نشان می‌دهند.

جدول (۳-۹) : داده‌های حاصل از اپوکسایش دیگر آلکن‌های مختلف بوسیله‌ی ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن-V-AFNZ، ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP و ۱/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن.

ردیف	آلکن	ساختار	درصد اپوکسید	زمان (ساعت)
۱	سیکلواکتن		۹۵	۱
۲	سیکلوهگزن		۹۲	۱
۳	$\alpha$ -پینن		۹۰	۱/۵
۴	$\alpha$ -متیل استایرن		۹۲	۱/۵
۵	استایرن		۸۸	۲/۵
۶	۱-هگزن		۶۵	۳
۷	۱-اکتن		۶۰	۳

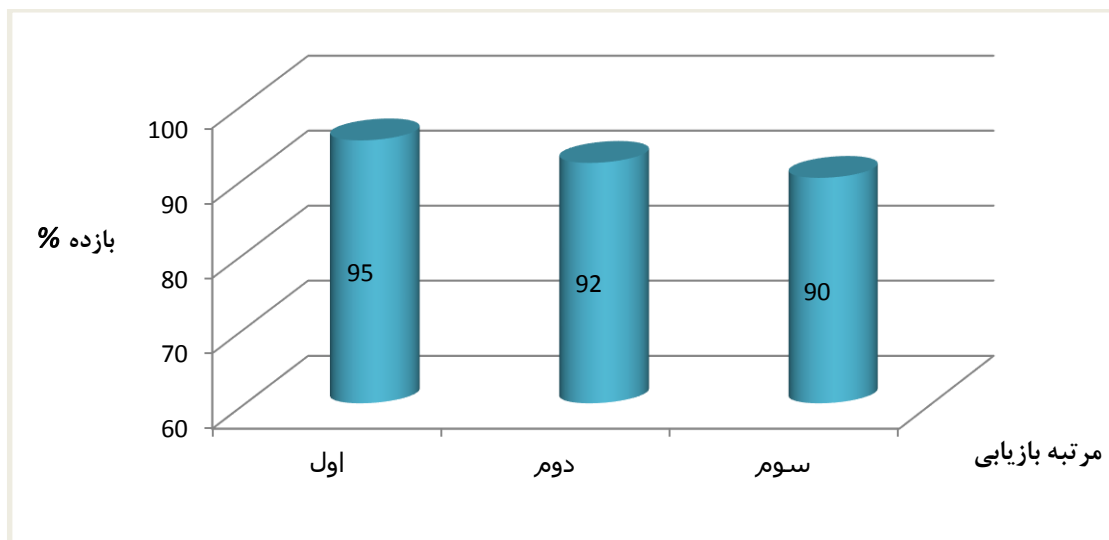
### ۳-۲-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در اپوکسایش

#### سیکلواکتن

واکنش‌های که برای بررسی اثر بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ انجام شد در بخش (۲-۴-۹) آورده شده و داده‌ها در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۷) گزارش شده است. با مشاهده نتایج این بررسی، دیده می‌شود که کاتالیزگر حتی پس از سه بار به کارگیری پی در پی در واکنش اپوکسایش، همچنان کارایی کاتالیزوری خود را به همان شکل اولیه حفظ کرده است که این حاکی از پایداری بالای این کاتالیزگر می‌باشد.

جدول (۳-۱۰): بررسی بازیابی کاتالیزگر V-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن به مدت ۱ ساعت.

مرتبه بازیابی	درصد بازده فرآورده‌ی اپوکسید
۱	۹۵
۲	۹۲
۳	۹۰



شکل (۳-۱۷): بررسی بازبایی کاتالیزگر V-AFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن به مدت ۱ ساعت.

### ۳-۲-۱۰- شرایط بهینه کلی

جمع بندی شرایط بهینه برای واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-AFNZ در جدول زیر آورده شده است. مناسب ترین شرایط استفاده از ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر برای ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱/۵ 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.

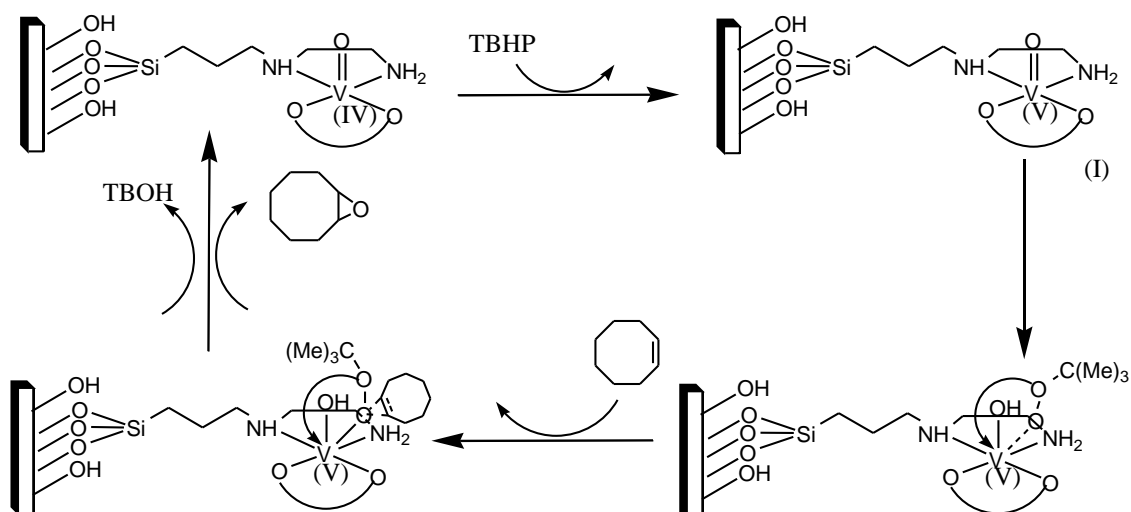
جدول (۳-۱۱): شرایط بهینه کلی.

حلال	تتراکلرید کربن
اکسنده	TBHP
مقدار کاتالیزگر	۱۵ میلی گرم
مقدار اکسنده	۱/۱۲ میلی مول
زمان	۶۰ دقیقه

## ۳-۲-۱۱ مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم کاتالیزوری

### دارای وانادیوم

مطالعه مکانیسم انتقال اکسیژن در سیستم کاتالیزوری نیاز به بررسی های پیچیده ای دارد که در بیشتر موارد امکانات لازم فراهم نمی باشد، بنابراین برای این سیستم نیز مکانیسم واکنش بررسی نشده است اما رعیتی سیستم کاتالیزوری مشابهی را به صورت همگن مطالعه کرده اند که مکانیسم پیشنهاد شده برای آن را می توان به سیستم کاتالیزوری ناهمگن این پژوهش نیز نسبت داد [۴۹]. در مکانیسم انتقال اکسیژن پیشنهاد شده در این گزارش ابتدا اکسو وانادیوم (IV) به اکسو وانادیوم (V) اکسید می شود و سپس اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به فلز کوئوردینه می شود. 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 می شود. در این فرایند نیز اگر حلال قدرت کوئوردینه کنندگی بالایی داشته باشد، مانع از کوئوردینه شدن اکسنده شده و فرآیند از پیشرفت باز خواهد ماند.



شکل (۳-۱۸) : 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 آلکن ها کاربرد دارند در جدول (۳-۱۲) مقایسه شد. در این پژوهش تنها از ۱/۱۲ میلی مول اکسنده که نسبت مولی ۲:۱ به واکنشگر دارد و مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر در مدت زمان ۶۰ دقیقه واکنش اپوکسایش را انجام می دهد که کارایی بالاتری را نسبت به کاتالیزگرهای ارائه شده در جدول (۳-۱۲) را از خود نشان می دهد. [۵۰, ۵۱]

جدول (۳-۱۲): مقایسه کارایی کاتالیزگر وانادیوم با کاتالیزگرهای مشابه.

TOF(h <sup>-1</sup> )	درصد بازده	زمان	مقدار اکسنده به واکنشگر	کمپلکس	لیگاند	بستر
۱۶/۶	% ۷۸	۱/۵ ساعت	۰/۰۰۹	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	اتیلن دی آمین	پلی وینیل کلرید
۱۴/۷	% ۹۴	۸ ساعت	۱ به ۳	VO بازشیف	۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید	MCM-41
۴۳	% ۸۶	۲ ساعت	۱ به ۲	VOSO <sub>4</sub>	۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین	نانو بوهمیت
۲۸/۱۲	% ۹۲	۳ ساعت	۱ به ۲	MoO <sub>2</sub> (acac)	۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین	نانو زیرکونیا
۳۴/۴۲	% ۹۵	۱ ساعت	۱ به ۲	VO(acac) <sub>2</sub>	۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید	نانو زیرکونیا

## ۳-۴ آینده نگری

اپوکسایش اولفین ها نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون به ویژه در صنعت پتروشیمی دارند بنابراین اپوکسایش اولفینهای بیشتری بوسیله این کاتالیزگر می تواند بررسی شود. همچنین می توان بستر نانو زیرکونیا را در سایر دماها و به خصوص در دماهای پایین تر سنتز کرد و با تغییر لیگاندهایی که پایداری بیشتری به ترکیب می دهند و نیز با تغییر فلز، کاتالیزگرهایی با کارایی بهتری را سنتز کرد و در واکنش های اپوکسایش به کار برد.



## فهرست منابع

- [1] W. Stichert & F. Schuth, *Chem. Mater.* (1998), 10, 2020-2026.
- [2] K. Sato, H. Abe, S. Ohara, *J. Am. Chem. Soc.* (2010), 132, 2538–2539.
- [3] A. Behbahani, S. Rowshanzamir, A. Esmaeilifar, *Procedia Eng.* (2012), 42, 908–917.
- [4] B. Tyagi, K. Sidhpuria, B. Shaik and R. V. Jasra, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2006), 45, 8643-8650.
- [5] M. Bowker, "The growth of metal nanoparticles on oxides." *Surf. Sci.* (2006), 600, 5115–5119.
- [6] Salavati-Niasari, M. Dadkhah, M. Davar, *Polyhedron.* (2009), 362, 3969–3974.
- [7] K. Sato, H. Abe, S. Ohara, *J. Am. Chem. Soc.* (2010), 132, 2538–2539.
- [8] X. M. Liu, G. Q. Lu, Z. F. Yan, *J. Phys. Chem.* (2004), 108, 15523-15528.
- [9] M. Bhagwat, V. Ramaswamy. *Materials Research Bulletin.* (2004), 39, 1627-1640.
- [10] N. Zhao, D. Pan, W. Nie, X. Ji, *J. Am. Chem. Soc.* (2006), 128, 10118-10124.
- [11] J. O. Nriagu, "Vanadium in environment " *John Wiley & Sons.* 1998.
- [12] D. Rehder, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* (1991), 30, 148.
- [13] V. Conte, F. Difuria, S. Moro, *J. Phys. Org. Chem.* (1996), 9, 329.
- [14] Champion Y., Fecht H "Nano-Architected and nano structured material Fabrication, Control and properties" *John Wiley.* (2004).
- [15] Moshfegh A, Z, "Nanoparticle catalysts" *Jornal of physics D, Applied Physics.* (2009), 42, 23.
- [16] A, D, Pomogailo, Kinetics and Catalysis, *Springer.*(2004), 45, 61.
- [17] D, Keilin, E, F, Hartree "Biological catalysis of mutarotation of Glucose" *Biochem. J.* (1952), 50, 341.
- [18] F. Zaera, Z, Ma, "Heterogeneous Catalysis by metals" Encyclopedia of inorganic chemistry, *John Wiley.* (2006).
- [19] T, J, Dikerson, N. N. Resad, K. D. Janda, *Chem. Rev.*, (2002), 102, 3385.

- [20] M. R. Maurya, A. Kumar, *Coord. Chem. Rev.*, (2011), 255, 2315.
- [21] R. Ando, S. Mori, M. Hayashi, *Inorg. Chem. Acta.*, (2004), 357, 817.
- [22] B. Delmon, *J. Thermal. Anal. Calor.*, (2007), 90, 49-65.
- [23] جی باند "کاتالیزورهای ناهمگن" ترجمه دکتر محمد حسین پیروی و مهندس ایرج ناصری.  
شهید بهشتی چاپ اول.
- [24] پایان نامه کارشناسی ارشد شرانلو، حسین. (1376) به راهنمایی دکتر محمد حسین پیروی.  
دانشگاه شهید بهشتی.
- [25] F. Tarina, N. Pernicon. "La Chemical El. Industrial"., (1970), 50, 1.
- [26] C. L. Thomas. "Catalytic process and proven catalyst". *London: Academia press.* (1970).
- [27] C. A. Macnamara, M. J. Dioxan, M. Bradley. *Chem. Rev.*, (2002), 102, 3275.
- [28] F. Cheristelle, H. Wolfgang, E.K. Fritz, *Organomet Chem.*, (2007). 22. 39-77.
- [29] C. J. H. Rodes, M. F. White. *Royal. Soc. Chem.*, (2000), 52, 57.
- [30] Q. H. Xia, H. Q. Ge, C. P. Ye, Z. M. Liu and K. X. Su, *Chem. Rev.*, (2004), 105, 1603- 1662.
- [31] C. Li, H. D. Zhang, D. M. Jiang, Q. H. Yang, *Chem. Commun.*, (2007), 547.
- [32] G. S. Mishra, A. Kumar, S. Mukhopadhyay, P. B. Tavares, *Appl. Catal. A. Gen.*, (2010), 136, 384.
- [33] E. G. E. Hawkinz, *J. Chem. Soc.*, (1950), 2169.
- [34] V. Conte, A. Coletti, B. Floris, *Coord. Chem. Rev.*, (2011), 255, 2165.
- [35] R. Hille, *Chem. Rev.*, (1996), 96, 2757-2780.
- [36] F. J. de la Mata, R. H. Grubbs, *Organometallics* ., (1996), 15, 577.
- [37] S. B. Yu, R. H. Holm, *Inorg. Chem.*, (1989), 28, 4385.

- [38] G. C. Colpas, B. J. Hamstra, J. W. Kampf, V. L. J. Pecoraro, *Am. Chem. Soc.*, (1996), 118, 3469.
- [39] F. Madeira, S. Barooso, S. Namorodo, *Inorg Chimica Acta.*, (2012), 383, 152–156.
- [40] C. Pereira, A. M. Pereira, P. Quaresma, P. B. Tavares, E. Pereira, J. P. Araujo and C. Freire, Dalton Trans, John Wiley., (2010), 39, 2842–2854.
- [41] M. Abrantes, F.A. Almeida Paz, A.A. Valente, C. L. Pereira S. Gago, A. E. Rodrigues, J. Klinowski, M. Pillinger, I. S. Goncalves, *J. Organomet. Chem.*, (2009), 694, 1826–1833.
- [42] S. Figueiredo, A. C. Gomes, J. A. Fernandes, F. A. Almeida Paz, A. D. Lopes, J. P. Lourenco, M. Pillinger, I. S. Goncalves, *J. Organomet. Chem.*, (2013), 723, 56–64.
- [43] M. Sharbatdaran, L. Jafari Foruzin, F. Farzaneh, M. M. Larijani, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*., (2014), 382, 79-85.
- [44] H. Hosseini Monfared, R. Bikas, P. Mayer, *Inorg. Chim. Acta.*, (2010), 363, 2574.
- [45] S. Rayati, N. Torabi, A. Ghaemi, S. Mohebbi, A. Wojtczak, A. Kozakiewicz, *Inorg. Chim. Acta.*, (2008), 361, 1239.
- [46] T.S. Smith, C.A. Root, J. W. Kampf, P.G. Rasmussen, V. L. Pecoraro, *J. Am. Chem. Soc.*, (2000), 122, 767.
- [47] G. Grivani, A. Dehno, V. Tahmasebi, K. Gotoh, *Polyhedron.*, (2012), 31, 265-271.
- [48] V. Conte, A. Coletti, B. Floris, G. Licini, C. Zonta, *Coord. Chem. Rev.*, (2011), 255, 2165.
- [49] S. Rayati, M. Koliaei, F. Ashouri, A. Kozakiewicz, *Inorg Chem Acta.*, (2008), 346, 65-71.
- [50] T. Luts, R. Frank, W. Suprun, S. Fritsch, E.H Hawkins, H. Papp, *J. Mol. Catal A: Chem.* (2007), 273, 250–258.
- [51] H. Arzoumanian, *Coord. Chem. Rev.* (1998), 178-180, 191–202.

## Abstract

Nano Zirconia is currently attracting considerable interest as support material in a variety of catalytic systems. In most of the cases, this interest can be ascribed to at least one of the following two properties of zirconia: (i) as a carrier, it gives rise to a unique kind of interaction between the active phase and support, this being manifested in both the catalytic activity and selectivity of the system; and (ii) it is more chemically inert than the classical supports ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$ ). In this work, sol-gel derived nano-zirconia has been covalently functionalized by refluxing with (3-chloropropyl)trimethoxysilane in toluene. Then, it was refluxed with ethylenediamine and triethylamine in  $\text{CH}_3\text{CN}$  for replacing chlorine atom with an amine by elimination of  $\text{HCl}$ . Amine functionalized zirconia, then was refluxed in a solution of  $\text{VO}(\text{acac})_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  and metalated catalyst,  $\text{VO}(\text{acac})_2$  supported on nano-zirconia was prepared. CHN and ICP analysis showed that the amount of nitrogen and vanadium loading on this support are 1.63 and 0.92 mmol/g, respectively. The functionalized zirconia was also characterized by FT-IR, GC and TGA technique.

Keywords: Nano-Zirconia; Sol- gel; 3- trimethoxy silyl propyl chloride; vanadyl acetyl acetate (IV); Epoxidation.



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

**Preparation and characterization of vanadium complexes  
supported on functionalized zirconia with tri-methoxy silyl  
propyl chloride and investigation of its catalytic properties in  
epoxidation of alkenes**

**E. Nazari Sasi Colomi**

**Supervisor:  
Dr. M. Mirzaee**

**November 2014**

