

الله أكبر



دانشکده شیمی
گروه شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس مولیبدن نشانده شده بروی بستر زیرکونیم عامل دار
شده و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آن

هادی مقدم

استاد راهنما

دکتر مهدی میرزایی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

آبان 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.

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به:

آمان که عمر آسمانی‌شان آرام بخش آلام زمینی ام است،

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

که هرچه آنچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم هرچه بگویم قطره‌ای از دریای

بی‌کران مهربانیتان را سپاس نستانم بگویم. امروز هستی ام به امید شماست

و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما.

امروز دست آوری گران سنگ تراز این نداشتیم تا به خاک پایتان نشار کنم، باشد که
حاصل تلاشم نسیم کوزه، غبار هستگی تان را برزید.

با تقدیر و سپاس فراوان از استاد راهنمای خوبم دکتر مهدی میرزایی که با لطف و
صبر خود همواره راه‌کشی من در اتمام پایان نامه بوده و در طی این دو سال همواره با
محبت ما و راهنمایی‌های ارزنده مرا مورد لطف خود قرار داده است، و نیز استاد
بزرگوارم دکتر بهرام بهرامیان که زحمت زیادی برایم کشید و همچنین برای برادران و
خواهران و همه دوستانی که طی این مدت تحصیلی صمیمانه و مشتاقانه مرا یاری نمودند آرزوی
موفقیت میکنم.

تعهد نامه

اینجانب هادی مقدم دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه

صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس مولیبدن

نشاندۀ شده بروی بستر زیرکونیم عامل‌دار شده و بررسی ویژگی‌ها کاتالیزوری آن تحت راهنمایی دکتر مهدی میرزایی

متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد 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 می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

استفاده از زیرکونیا به عنوان بستر کاتالیزور در طول دهه گذشته به میزان چندین برابر افزایش یافته است. در این پژوهش نانو زیرکونیا بدست آمده با روش سل-ژل با ۳-تری متوکسی سایلبل پروپیل آمین در تولوئن رفلکس و آمین دار گردید. سپس گروه آمینی بوسیله سالیسیل آلدهید در اتانول تبدیل به شیف باز شد و در نهایت با مولیبدن استیل استونات در حلال تری کلرومتان فلزدار گردید. آنالیز CHN و ICP نشان داد که میزان نیتروژن و مولیبدن ۰/۳۳۰ و ۰/۲۳۷ میلی مول بر گرم می باشد. این کاتالیزور با آنالیز های FT-IR و TEM مورد بررسی قرار گرفت. برای این فرایند کاتالیزوری پارامترهایی از جمله: مقدار کاتالیزورهای استفاده شده، نوع حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، و زمان، بهینه شد. بدین ترتیب شرایط بهینه با این کاتالیزور ۱۵ میلی گرم از کاتالیزور، ۱/۵ میلی لیتر تتراکلرید کربن به عنوان حلال و ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروپروکساید به عنوان اکسنده در زمان ۶۰ دقیقه انتخاب شد.

کلمات کلیدی: نانو زیرکونیا، اپوکسایش، سل-ژل، ۳-تری متوکسی سایلبل پروپیل آمین، سیکلو اکتن.

مقالات برگفته شده از پایانامه:

Mirzaee M., Moghadam H., (1393) Catalytic Application of $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ Supported on Schiff basefunctionalized Nano-Zirconia in epoxidation of Alkenes , 16th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Bu-Ali Sina University.

Mirzaee M., Moghadam H., (1393) Preparation and Characterization of $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ Supported on Schiff base Functionalized Nano-Zirconia , 16th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Bu-Ali Sina University.

فهرست

- ۱-۱ کاتالیزور ۲
- ۱-۱-۱ کاتالیزور همگن ۲
- ۲-۱-۱ کاتالیزور ناهمگن ۲
- ۳-۱-۱ کاتالیزورهای آنزیمی ۳
- ۲-۱ نگهدارنده ها ۳
- ۱-۲-۱ نگهدارنده های آلی ۳
- ۲-۲-۱ نگهدارنده های معدنی ۴
- ۳-۱ نانو زیرکونیا ۴
- ۴-۱ بازهای شیف ۵
- ۱-۴-۱ مکانیسم تشکیل شیف بازها ۶
- ۲-۴-۱ کاربرد کمپلکس های بازشیف ۷
- ۳-۴-۱ کمپلکس های بازشیف به عنوان کاتالیزور در اپوکسایش آلکن ها ۸
- ۵-۱ کاتالیزورهای گزارش شده از کمپلکس های فلزات واسطه ۹
- ۶-۱ مولیبدن ۱۰
- ۱-۶-۱ مکانیسم اپوکسایش با کمپلکس های مولیبدن ۱۱
- ۲-۶-۱ مروری بر کارهای گزارش شده در خصوص کاربردهای کاتالیزوری کمپلکس های مولیبدن ۱۲
- ۷-۱ کاربردهای اپوکسیدها ۲۱
- ۸-۱ هدف ۲۲
- ۲- بررسی اپوکسایش آلکن ها با سیستم کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن تثبیت شده بر روی نانوزیرکونیا ۲۴
- ۱-۲ مواد و معرف های به کار گرفته شده ۲۴
- ۲-۲ دستگاه ها و تجهیزات به کار برده شده ۲۵
- ۱-۲-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ۲۵
- ۲-۲-۲ دستگاه آنالیز عنصری ۲۵

۲۶(FT IR) تبدیل فوریه سنج فرسرخ
۲۶(TGA) دستگاه آنالیز حرارتی
۲۶SEM, TEM دستگاه
۲۶BET دستگاه
۲۶تهیه مواد اولیه و کاتالیزگر باز شیف مولیبدن تثبیت شده بر روی نانوزیرکونیا
۲۶ ۱-۳-۲ تهیه نانوزیرکونیا عامل دار شده با گروه آمین AFNZ
۲۷ ۲-۳-۲ واکنش سالیسیل آلدهید با نانو زیرکونیا عامل دار شده (IFNZ)
۲۷ ۳-۳-۲ تهیه کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن بر روی نانوزیرکونیای دارای گروه ایمین (شیف باز)
۲۸ ۴-۲ بررسی فرایند اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ
۲۸ ۱-۴-۲ بررسی اثر نوع حلال
۲۹ ۲-۴-۲ بررسی اثر زمان
۲۹ ۳-۴-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۲۹ ۴-۴-۲ بررسی اثر نوع اکسنده
۳۰ ۵-۴-۲ بررسی اثر مقدار اکسنده
۳۰ ۶-۴-۲ بررسی اثر مقدار حلال
۳۱ ۷-۴-۲ بررسی اثر دما
۳۱ ۸-۴-۲ بررسی اپوکسایش دیگر آلکن ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ
۳۲ ۹-۴-۲ بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ در اپوکسایش سیکلواکتن
۳۴ ۳- بررسی نتایج
۳۵ ۱-۳ تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ
۴۲ ۲-۳ بررسی کارایی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ
۴۲ ۱-۲-۳ بررسی اثر نوع حلال
۴۴ ۲-۲-۳ بررسی اثر زمان
۴۶ ۳-۲-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۴۸ ۴-۲-۳ بررسی اثر نوع اکسنده

۵۰ بررسی اثر مقدار اکسنده
۵۲ بررسی اثر مقدار حلال
۵۴ بررسی اثر دما
۵۵ بررسی اپوکسایش دیگر آلکن ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNZ
۵۷ بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ در اپوکسایش سیکلو اکتن
۵۸ جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری Mo-IFNZ
۵۹ مکانیسم احتمالی انتقال اکسژن در سیستم های کاتالیزوری دارای مولیبدن (VI)
۶۱ نتیجه گیری
۶۳ آینده نگری

فهرست جداول

جدول (۱-۱): میزان واکنش آلکن های مختلف در هیدروپروکساید تحت کاتالیزور مولیبدن نشانده شده بر روی پلیمر Diaion CR-20..... ۱۷

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

جدول (۱-۳) : نتایج اندازه گیری میزان تخلخل و سطح موثر نانوزیرکونیا بوسیله دستگاه BET..... ۳۷

جدول (۲-۳) : بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی لیتر سیکلو اکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ به مدت ۶۰ دقیقه..... ۴۳

جدول (۳-۳) بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱/۵ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ ۴۵

جدول (۴-۳) بررسی مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱/۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ ۴۷

جدول (۵-۳) بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ ۴۹

جدول (۶-۳) بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ ۵۱

جدول (۷-۳) : بررسی اثر مقدار حلال تتراکلریدکربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ به مدت ۶۰ دقیقه..... ۵۳

جدول (۸-۳) : بررسی اثر اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی لیتر TBHP در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن و ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ در مدت ۶۰ دقیقه..... ۵۴

جدول (۹-۳) : داده های حاصل از اپوکسایش آلکن های گوناگون با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ، ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن در زمان های مختلف و در دمای جوش حلال..... ۵۶

جدول (۱۰-۳) بررسی بازیابی کاتالیزگر Mo-IFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱/۵ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۶۰ دقیقه..... ۵۷

جدول (۳-۱۱) شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن..... ۵۹

جدول (۳-۱۲) : مقایسه سیستم کاتالیزوری Mo-IFNZ با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه..... ۶۰

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱) : مکانیسم تشکیل شیف باز ۶
- شکل (۲-۱) : باز شیف‌های طبیعی و غیر طبیعی ۷
- شکل (۳-۱) : مونواکسیژن د ار شدن انانتیو گزین دی ان ها و ان این‌های مزدوج با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز(III) ۹
- شکل (۴-۱) : دو مکانیسم پیشنهادی اپوکسایش اولفین توسط می مون و شارپلس ۱۱
- شکل (۵-۱) : اپوکسایش سیکلوهگزن با کاتالیزور مولیبدن ۱۲
- شکل (۶-۱) : مولیبدن نشانده شده بر روی Amberlite IRC-84 ۱۳
- شکل (۷-۱) : منگنز نشانده شده بر روی ماتریس معدنی ۱۵
- شکل (۸-۱) : چرخه کاتالیزوری اپوکسایش سیکلو اکتن با مولیبدن نشانده شده بر روی سیلیکا ۱۶
- شکل (۹-۱) : ساختار Hhpbmz و واکنش تشکیل PS-Hhpbmz از آن ۱۸
- شکل (۱۰-۱) : ساختار کتالیزورهای $PS-[MoO_2(hpbmz)_2]$ ، $PS-[VO(hpbmz)_2]$ ۱۸
- شکل (۱۱-۱) : واکنش کاتالیستی اپوکسایش اتیل بنزن با کاتالیزورهای $PS-[MoO_2(hpbmz)_2]$ ، $PS-[Cu(hpbnz)_2]$ و $PS-[VO(hpbmz)_2]$ ۱۹
- شکل (۱۲-۱) : واکنش کاتالیستی اکسیداسیون سولفید با کاتالیزورهای $PS-[MoO_2(hpbmz)_2]$ ، $PS-[Cu(hpbnz)_2]$ و $PS-[VO(hpbmz)_2]$ ۱۹
- شکل (۱۳-۱) : واکنش کاتالیستی اکسیداسیون استایرن توسط کاتالیزورهای $PS-[MoO_2(hpbmz)_2]$ ، $PS-[Cu(hpbnz)_2]$ و $PS-[VO(hpbmz)_2]$ ۲۰
- شکل (۱۴-۱) : کاتالیزور باز شیف کربونیل مولیبدن تثبیت شده روی پلیمر ۲۱
- شکل (۱۵-۱) : شکل ۱-۱ مکانیسم تشکیل شیف باز اپوکسایش سیس-سیکلواکتن با کاتالیزور کربونیل مولیبدن قرار گرفته روی پلیمر ۲۱

- شکل (۱-۳) : پیوند لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به نانوزیرکونیا ۳۶
- شکل (۲-۳) : اتصال باز شیف به نانو زیرکونیا ۳۶
- شکل (۳-۳) : تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo- IFNZ ۳۷
- شکل (۴-۳) : نمودار TG کاتالیزور ۳۹
- شکل (۵-۳) : طیف FT-IR کاتالیزور ۴۰
- شکل (۶-۳) : تصاویر TEM کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ ۴۱
- شکل (۷-۳) : واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر Mo-IFNZ ۴۲
- شکل (۸-۳) : بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۱/۵ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo- AFNZ به مدت ۶۰ دقیقه. ۴۴
- شکل (۹-۳) : بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP در ۱/۵ میلی لیتر حلال کلروفرم با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo- IFNZ ۴۶
- شکل (۱۰-۳) : بررسی مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ ۴۸
- شکل (۱۱-۳) : بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ۱/۱۲ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ ۵۰
- شکل (۱۲-۳) : بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱۵ میلی گرم کاتا Mo-AFNZ ۵۲
- شکل (۱۳-۳) : ۱۲ بررسی اثر مقدار حلال تتراکلریدکربن در اپوکسایش ۰/۴ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ به مدت ۶۰ دقیقه Mo-IFNZ و ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر TBHP میلی مول اکسنده ۵۳
- شکل (۱۴-۳) : بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی لیتر TBHP در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن و ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ در مدت ۶۰ دقیقه ۵۵
- شکل (۱۵-۳) : : بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo – IFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۶۰ دقیقه..... ۵۸
- شکل (۱۶-۳) : مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلو اکتن با کمپلکس مولیبدن ۶۰

پیوست ها

- شکل ۱: طیف FT-IR زیرکونیا..... ۶۵
- شکل ۲: طیف FT-IR زیرکونیای آمین دار شده..... ۶۶
- شکل ۳: طیف FT-IR زیرکونیای ایمین دار شده ۶۷
- شکل ۴: طیف FT-IR کاتالیزور ناهمگن Mo-IFNZ ۶۸
- شکل ۵: طیف FT-IR کمپلکس مولیبدن ۶۹

بخش نخست

مقدمه

۱- مقدمه

۱-۱ کاتالیزور

تقریباً تمام فرایندهایی که در صنعت انجام می شود از جمله هیدرو کراکینگ، هیدروگوگرد زدایی و واکنش های پلیمریزاسیون بوسیله کاتالیزور انجام می شوند [۱]. امروزه کاتالیزورهای زیادی شناخته شده اند که با توجه به فازی که در آن واکنش انجام می شود به انواع همگن، ناهمگن و آنزیمی تقسیم می شوند [۲ و ۱].

۱-۱-۱ کاتالیزور همگن

هرگاه کاتالیزور و واکنش دهنده در یک فاز باشند کاتالیزور همگن است که در آن سرعت واکنش متناسب با غلظت کاتالیزور می باشد. پروتون ها، اتم ها، و مولکول ها همگی همگن هستند و همچنین کمپلکس های فلزی که در آن فلز مرکزی بوسیله ی تعدادی اتم که به عنوان لیگاند در اطراف آن کوئوردینه شده اند را نیز می توان در این دسته قرار داد که انتخاب گری و فعالیت آنها وابسته به لیگاندهای اطراف آن است [۳].

۲-۱-۱ کاتالیزور ناهمگن

کاتالیزورهای ناهمگن با مواد اولیه در یک فاز نیستند. در فرایندهای شیمیایی که در حضور کاتالیزورهای ناهمگن صورت می گیرند واکنش دهنده ها بر سطح کاتالیزور جذب شده و واکنش در همان سطح انجام می گیرد، معمولاً این نوع جذب شیمیایی بوده و مولکولهای جذب شده با قدرت بالایی نگه داشته می شوند. پس از تشکیل این پیوندها، گاهی مولکول های جذب شده در آرایش الکترونی خود دچار تغییر شده و پیوند ها کشیده و ضعیف شده و یا در مواردی شکسته می شوند. تبدیل گاز در روی بستر طلا نمونه ای از واکنش ناهمگن است [۴].

از آنجا که این واکنش ها در سطح رخ می دهند معمولا داشتن مساحت بالا در هر واحد وزنی اهمیت دارد. مساحت بالا می تواند با استفاده از ایجاد تخلخل بدست آید. کاهش فعالیت کاتالیزوری با زمان به غیر فعال شدن کاتالیزور مربوط می شود که می تواند به پدیده های مختلفی از جمله مسموم شدن، مسدود شدن منافذ و یا کلوخه شدن کاتالیزور نسبت داده شود [۵].

۳-۱-۱ کاتالیزورهای آنزیمی

این کاتالیزورها بوسیله سلول های زنده تولید می شوند. آنزیم ها با تشکیل سیستم کلوئیدی عمل کاتالیز واکنش های بیوشیمیایی را انجام می دهند. عمل کاتالیزوری آنزیم ها انتخابی می باشد. مثلا اوره آز با غلظت کم در محلول (۰/۱ PPM) به عنوان کاتالیزور برای آب کافت اوره عمل می کند در حالی که بر روی مشتقات اوره اثری ندارد.

۲-۱ نگهدارنده ها

با توجه به اینکه اهمیت کاتالیزورهای ناهمگن وابسته به گزینش پذیری و طول عمر آنها می باشد، بنابراین در انتخاب کاتالیزور علاوه بر خاصیت کاتالیزوری، ساختمان و پایداری مناسب آن نیز مورد اهمیت می باشد [۷].

۱-۲-۱ نگهدارنده های آلی

استفاده از پلیمرهای آلی به عنوان نگه دارنده به دلیل میکرومحیط به وجود آمده برای واکنشگرها در بافت پلیمری دارای مزایای زیادی مانند: قطبیت منحصر به فرد، کمترین حلالیت در محیط واکنش، سهولت دست یابی به حفرات و محل های مناسب پلیمر جهت اتصال کاتالیزورها و خواص مکانیکی نسبتا خوب

می باشند. اما استفاده از پلیمرهای آلی در مقایسه با نگهدارنده های معدنی محدودیت های زیر را دارا می باشد:

- ۱- سطح نگهدارنده های آلی در مقایسه با نگه دارنده های معدنی کم است.
- ۲- در طول واکنش امکان واکنش های جانبی پلیمر با مواد واکنشگر وجود دارد.
- ۳- تهیه این پلیمرها ممکن است سخت و به سنتز آلی خاصی نیاز داشته باشد.
- ۴- پلیمر های آلی عمدتاً پایداری شیمیایی کمی دارند و همچنین امکان فرسودگی مکانیکی آنها نیز وجود دارد [۸].

۲-۲-۱ نگهدارنده های معدنی

ساختار سخت و مقاوم نگه دارنده های معدنی از جمله مزایای آن ها نسبت به نگه دارنده های آلی می باشد. مزیت دیگر این نگه دارنده ها کنترل بهتر فاکتور های نفوذ است. تورم پلیمر با تغییر دما و شرایط محلول تغییر می کند، بنابراین کنترل متغیرهای نفوذ مشکل است. در صورتی که نگه دارنده های معدنی را می توان برای ویژگی های نفوذ پایدار انتخاب کرد [۹].

۳-۱ نانو زیرکونیا

به تازگی نانو مواد اهمیت ویژه ای با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردشان در مقایسه با سایر همتایان خود پیدا کرده اند. امروزه بسیاری از فنون از جمله روش سل ژل در روش نانو توسعه داده شده است، ولی این استراتژی همیشه نیاز به انرژی بالا و زمان طولانی دارد [۱۰ و ۱۱].

دی اکسید زیرکونیوم یکی از مواد سرامیکی است که بطور گسترده ای در زمینه های مختلف از جمله مسیر حرارتی، موتورهای جت و دیزل، مواد ساینده، لعاب سرامیک، سنسور اکسیژن، غشای سلول سوخت، جذب کننده های سطحی درمان دندان، مواد عایق و الکترو سرامیک با توجه به خواص فیزیکی ذاتی خود مانند سختی، قدرت اسیدی بالا، مقاومت قلیایی، مقاومت در برابر اصطکاک و دمای ذوب بالا استفاده می شود [۱۳ و ۱۴ و ۱۵].

پودر نانو ذرات دی اکسید زیرکونیوم با روش های مختلفی چون روش سل-ژل، هیدروترمال و غیره آماده شده است. امروزه مشخص شده که خواص مکانیکی، الکتریکی، شیمیایی و همچنین کاتالیزوری از دی اکسید زیرکونیوم در سطح نانو نسبت به میکرومتر بسیار بهبود یافته اند [۱۶ و ۱۷].

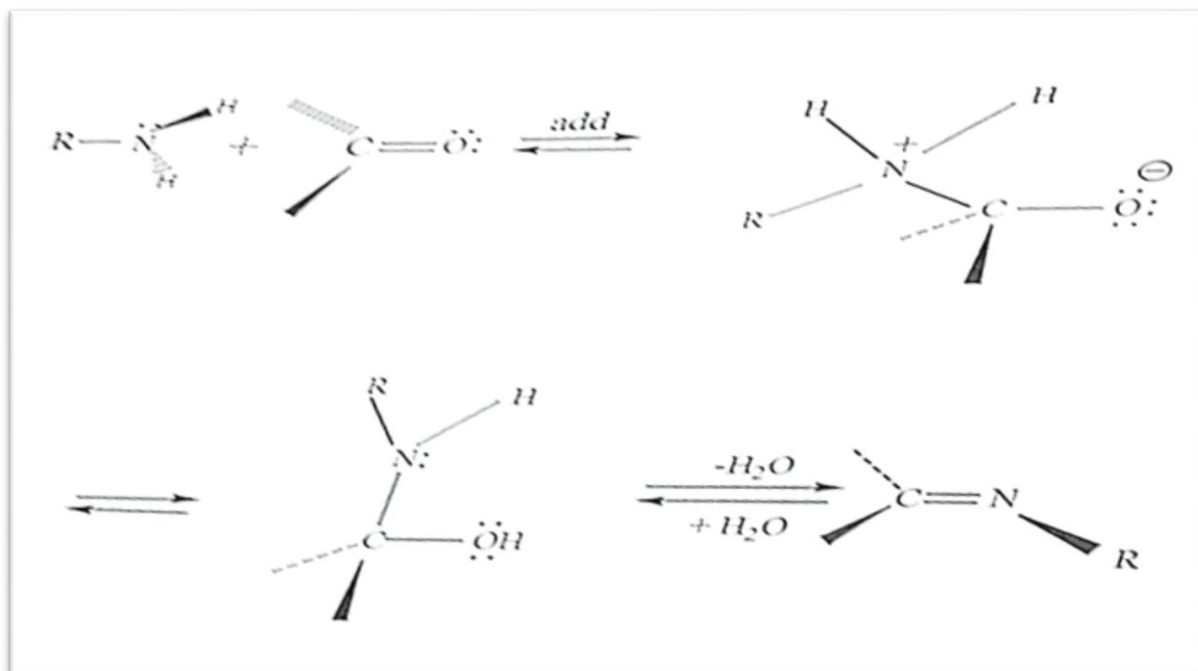
۴-۱ بازهای شیف

تقریباً بیش از یک قرن است که از تهیه اولین ترکیب باز شیف می گذرد و در طول این مدت ترکیبات مختلفی از باز شیف ها با فلزات اصلی و واسطه که پایداری متفاوتی دارند تهیه و از جنبه های مختلف مورد بررسی قرار گرفته اند. باز شیف ها به خاطر پایداری بالای ترکیبات کوالانسی و حلالیت خوبشان در حلال های معمولی بسیار کاربرد دارند [۱۸].

لیگاندهای باز شیف توانایی کوئوردینه شدن به بسیاری از فلزات را دارند. کمپلکس های باز شیف در واکنش های کاتالیزوری به عنوان مدل برای سیستم های بیولوژیکی استفاده می شوند. همچنین برخی از شیف بازها و کمپلکس هایشان به دلیل خواص جالب توجهی مانند توانایی برای اتصال برگشت پذیر اکسیژن، فعالیت های ضد ویروسی، ضد باکتریایی و ضد سرطانی، به عنوان لیگاندهای کی لیت کننده در زمینه شیمی کوئوردیناسیونی برای بدست آوردن پلیمرهای کریستال، به عنوان کاتالیزور در اکسیداسیون و در الکتروشیمی توجه زیادی را به خود جلب کرده اند [۱۹ و ۲۰].

۱-۴-۱ مکانیسم تشکیل شیف بازها

مکانیسم حذف آب از همی آمینال با پروتون دار شدن گروه هیدروکسی شروع می شود، پروتون دار شدن نیتروژن به برگشت واکنش و تشکیل ترکیب کربونیل دار منجر می شود. سپس حذف آب و پروتون زدایی از یون ایمینیوم واسطه صورت می گیرد (شکل ۱-۱) [۲۱].

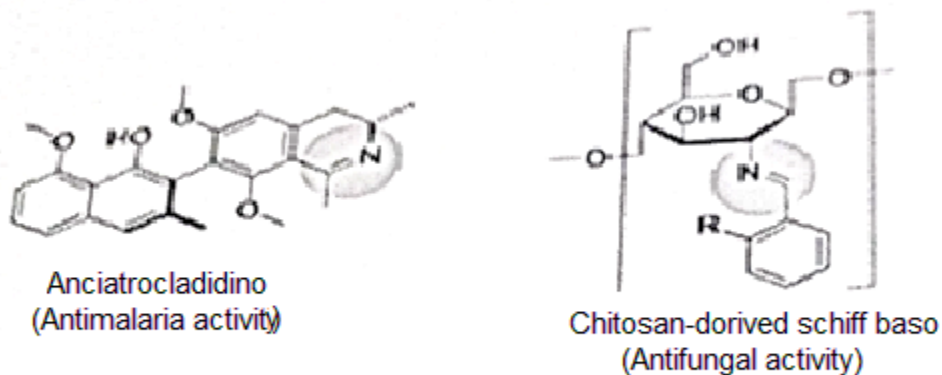


شکل ۱-۱ مکانیسم تشکیل شیف باز [۲۱]

۲-۴-۱ کاربرد کمپلکس های باز شیف

با توجه به اینکه کمپلکس های باز شیف، مشابه ترکیبات موجود در جانداران بخصوص پروتئین ها و آنزیم های فلز دار، کنترل کننده ی اعمال مهم زیستی و حیاتی در سلول ها می باشند، سنتز کمپلکسهای باز شیف و بررسی خواص آنها، مورد توجه زیادی قرار گرفته است [۲۲].

مشتقات طبیعی و سنتزی گروه های ایمین یا آزومتین ویژگی های متفاوتی از خود نشان می دهند. وجود گروه ایمینی در ترکیبات سبب ایجاد فعالیت بیولوژیکی در آن ها می گردد [۲۳]. که دو مورد از آن ها در شکل ۲-۱ نشان داده شده است.



شکل ۲-۱ باز شیف های طبیعی و غیر طبیعی [۲۳]

در توضیح این پدیده باید گفت فعالیت بیولوژیکی احتمالا به سبب جفت الکترون اتم نیتروژن در این گروه می باشد [۲۴و۲۵]. باز شیف ها در نقش رنگ دانه^۱، رنگ^۲، کاتالیزگر، مواد افزودنی به لاستیک [۲۶] و تثبیت کننده ی پلیمری نیز به کار برده می شوند [۲۷].

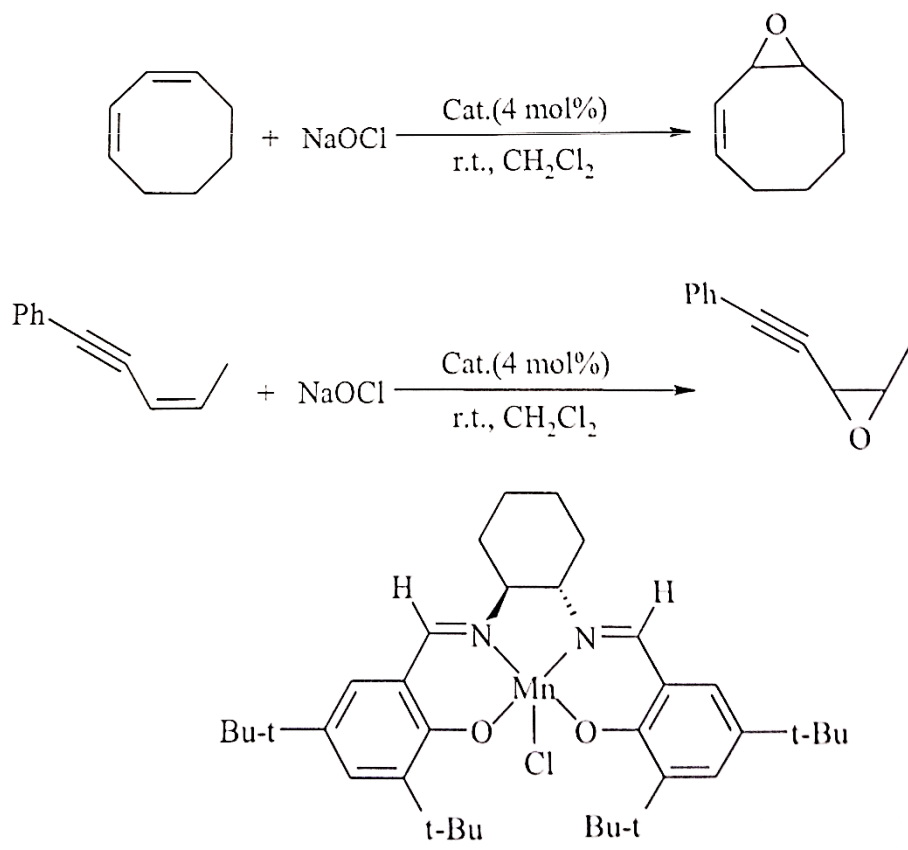
۱-۴-۳ کمپلکس های باز شیف به عنوان کاتالیزور در اپوکسایش آلکن ها

مطالعات اولیه واکنش های اپوکسایش الفین های کاتالیز شده با کروم، نشان داده که گونه های کروم (III) نقش مهمی را در چرخه کاتالیزوری ایفا می کنند [۲۸و۲۹].

جاکوبسن و همکارانش مونواکسیژن دار شدن انانتیو گزین دی ان ها و ان این های مزدوج را با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز(III) مورد مطالعه قرار داده اند (شکل ۱-۳) [۳۰].

1. Pigment^۱

2. Dyes^۲



شکل ۳-۱ مونواکسیژن دار شدن انانتیو گزین دی ان ها و ان این های مزدوج با استفاده از کمپلکس باز شیف منگنز(III) [۳۰]

۵-۱ کاتالیزور های گزارش شده از کمپلکس های فلزات واسطه

تابوشی^۳ و مونیر^۴ بطور جداگانه پورفیرین های منگنز(III) و آهن(III) را به عنوان کاتالیزور در واکنش های اپوکسایش به کار بردند [۳۱ و ۳۲]. کاترجی^۵ و همکارانش اپوکسایش ۱-هگزین را با استفاده از کمپلکس های منگنز(III) انجام دادند و نتایج خوبی بدست آوردند. آنها کمپلکس های نیکل(III) را نیز به همراه لیگاند های باز شیف برای کاتالیز کردن واکنش اپوکسایش استفاده کردند که کارایی آن از بقیه کمتر بود [۳۳].

3. Tabushi^۳

4. Meunier^۴

5. Chatterjee^۵

کورشی^۶ و همکارانش استفاده از کمپلکس های کایرال منگنز(III) و رودیوم(III) را به همراه لیگاند باز شیف در اپوکسایش استایرن گزارش کردند [۳۴]. آنیونهای تنگستن به صورت آزاد و کمپلکس شده از دیگر کاتالیزورهای مورد استفاده در اپوکسایش می باشد. با این وجود گزارش های داده شده در مورد مولیبدن (VI) که در ادامه مورد بررسی قرار می گیرد نشان می دهد این کمپلکس نسبت به کاتالیزورهای دیگر فعالتر بوده و بیشتر مورد توجه قرار دارد [۵۸و۵۵و۵۲].

۱-۶ مولیبدن

کمپلکس های مولیبدن با ظرفیت بالا در سال های اخیر توجه زیادی به خود جلب کرده است [۳۵]. دی اکسو مولیبدن (VI) با لیگاند های شیف باز به عنوان مدل برای درک بهتر فرایند های مختلف بیولوژیکی مورد بررسی قرار گرفته اند و اثبات شده است بعضی از این کمپلکس ها باعث تسریع در انتقال اکسیژن می شوند [۳۶و۳۷]. کمپلکس های مولیبدن مولکول های شناخته شده ای هستند که به عنوان کاتالیزور برای اپوکسایش آلکن های مختلف با اکسنده ترشیو بوتیل هیدرو پروکساید به کار می روند. فرایند هالکون شرح استفاده از یک کمپلکس مولیبدن محلول است که به تسریع تشکیل اکسید پروپیلن از پروپیلن در فاز مایع و در ۱۰۰C می پردازد [۳۸]. امروزه از مولیبدن بر روی بستر های پلیمری به منظور تولید کاتالیزورهای ناهمگن فعال در فرایند هالکون استفاده می شود. همچنین از رزین های تبادل کاتیونی [۳۹] و آنیونی [۴۰] به عنوان بستر استفاده می شود [۴۱و۴۲].

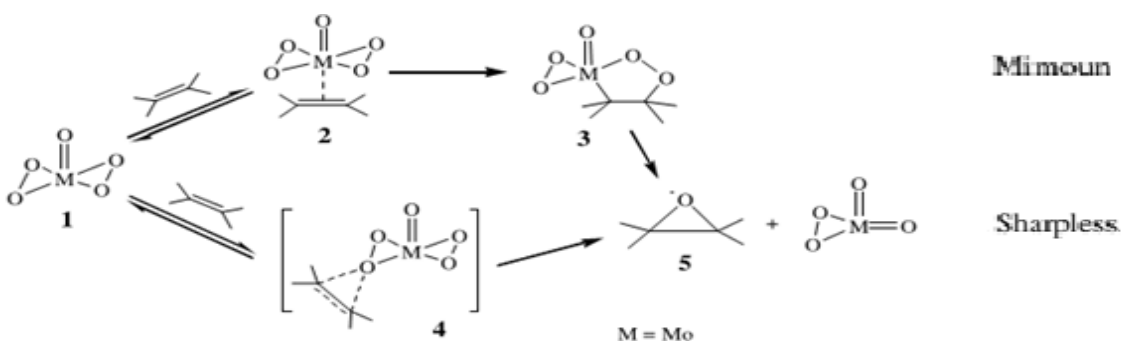
کاتالیزور مولیبدن با فرمول کلی [MoO₂X₂L₂] بصورت تجاری در دسترس می باشد، که گونه [MoO₂(acac)₂] (acac = acetylacetonone)، به عنوان یکی از بهترین مولکولها برای اپوکسیداسیون کاتالیزوری اولفین ها با TBHP در حلال های آلی شناخته شده است [۴۳و۴۴و۴۵و۴۶]. ولی متاسفانه

6. Kureshy^۶

بدلیل حلالیت ضعیف در آب و بی ثباتی هیدرولیتیکی، این کمپلکس نامناسب برای واکنش های دو فازی آبی آلی است [۴۷ و ۴۸]. اپوکسایش سیکلو هگزن به سیکلو هگزان دی ال نمونه ای از این فرایندهای کاتالیکی می باشد [۴۳].

۱-۶-۱ مکانیسم اپوکسایش با کمپلکس های مولیبدن

مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن ها با کمپلکس های مولیبدن بصورت جداگانه توسط می مون^۷ و شارپلس^۸ گزارش شد که در شکل (۴-۱) گزارش شده است [۵۱].



شکل (۴-۱) دو مکانیسم پیشنهادی اپوکسایش اولفین توسط می مون و شارپلس [۵۱]

ابتدا مکانیسم اول توسط می مون گزارش شد که این مکانیسم امروزه به دو دلیل کنار گذاشته شده:

[۴۹ و ۵۱]

۱- وجود حدواسط های این مکانیسم اثبات نشده است.

۲- تجربه نشان داده که محصول واکنش شکسته شدن در این مکانیسم آلدئید تولید می کند نه اپوکسی

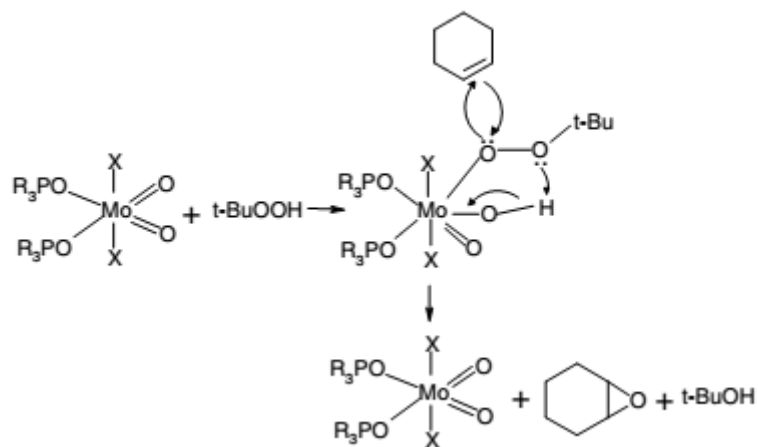
7. Mimoun^۷

8. Sharpless^۸

در مکانیسم دومی که توسط شارپلس گزارش شده است شرکت آلکن در کره ی کوئوردیناسیون ضرورتی ندارد و اپوکسایش با حمله ی مستقیم یکی از اکسیژن های گروه پراکسیدی به پیوند دوگانه انجام می شود، درستی این مکانیسم را امروزه شیمی کوانتوم تایید کرده است [۵۰ و ۵۱].

۱-۶-۲ مروری بر کارهای گزارش شده در خصوص کاربردهای کاتالیزوری کمپلکس های مولیبدن

اپوکسی سیکلو هگزان حدواسط مهمی در سنتز داروها، رنگ اپوکسی، لاستیک و مواد رنگی می باشد. وانگ^۹ و همکارانش [۵۲] گزارشی در مورد اکسیداسیون همگن از سیکلو هگزن با ترشیو بوتیل هیدروپروکساید در حضور $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{opMeph}_2)]$ با بازده ۸۳٪ در زمان ۱ ساعت و در دمای محیط ارائه کرده اند. (شکل ۵-۱)

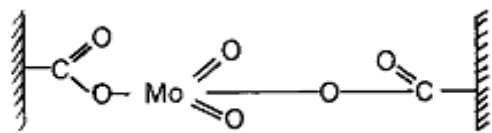


شکل ۵-۱ اپوکسایش سیکلو هگزن با کاتالیزور $[\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{opMeph}_2)]$ [۵۲]

یامازاکی^{۱۰} و همکاران وی اپوکسید را به عنوان تنها محصول از اکسیداسیون سیکلوهگزن با ترشیو بوتیل هیدرو پروکساید و Mo^{VI}-EDTA گزارش دادند ولی عملکرد کاتالیزور آن‌ها کم بوده و تنها ۴۴٪ محصول پس از ۴ ساعت واکنش در دمای ۷۵ c بدست آمده است [۵۳].

در سیستم های همگن مشابه، بریل^{۱۱} و همکارانش نشان دادند که اپوکسایش با ترکیبی از TBHP و کمپلکس های استیل استونات همچون [MoO₂(acac)₂] عملکرد بالایی دارد [۵۴].

اپوکسایش سیکلوهگزن با TBHP با استفاده از کاتالیزور جامد حاصل از تثبیت ترکیب مولیبدن در روی پلیمرها نیز گزارش شده است. به عنوان مثال می توان که کاتالیست ناهمگن تهیه شده از مولیبدات آمونیوم تثبیت شده روی رزین هایی مانند Amberlite IRC-84 اشاره کرد (شکل ۱-۶) [۵۶ و ۵۷].



شکل ۱-۶ مولیبدن نشانده شده بر روی Amberlite IRC-84 [۵۶ و ۵۷]

در گزارشی از بهادوری^{۱۲} و خاجا^{۱۳} رزین با کمپلکس تثبیت شده روی دی تیو کارباماتو مولیبدن، با اکسنده TBHP با بازده ۷۰٪ سیکلوهگزن را به اپوکسید آن تبدیل کرده است [۵۸].

به علاوه، اکسو مولیبدن (VI) مانند K₂MoO₄ بر روی بیس (۲-هیدروکسی اتیل) آمینو، بیس (فسفونومتیل) آمینو یا ایمینو دی استات به عنوان کاتالیزور در واکنش اپوکسیداسیون سیکلوهگزن، درصد تبدیل ۸۸٪ در دمای ۸۰ c و زمان ۲۴ ساعت را بدست داده است [۵۹ و ۶۰].

10. Yamazaki^{۱۰}

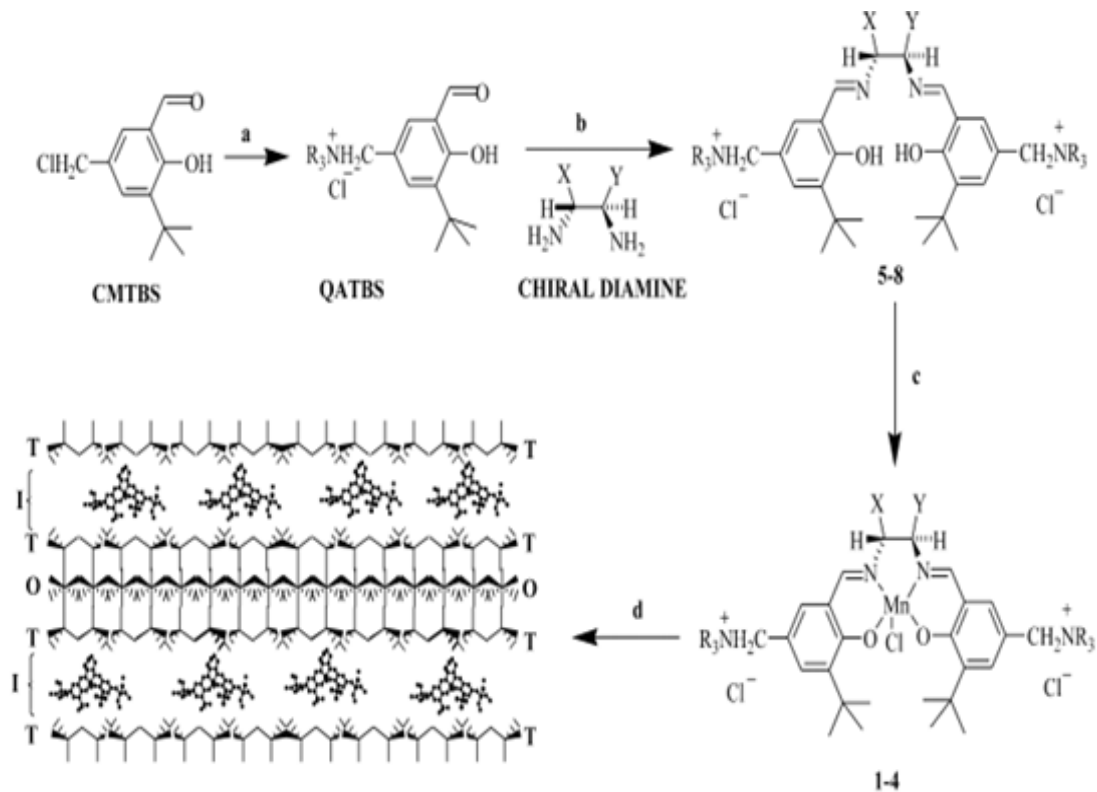
11. Brill^{۱۱}

13. Bhaduri^{۱۲}

14. Khwaja^{۱۳}

کوراسو^{۱۴} و همکاران وی نیز نتایج مشابهی از ۵ ساعت از واکنش در دمای ۶۰ c گزارش داده اند که در آن با استفاده از یک کاتالیزور مولیبدن پراکسید/تری اتیلن اترآمین بر روی بستر کلرومتیل استایرن واکنش اپوکسایش سیکلوهگزن رخ می دهد [۶۱].

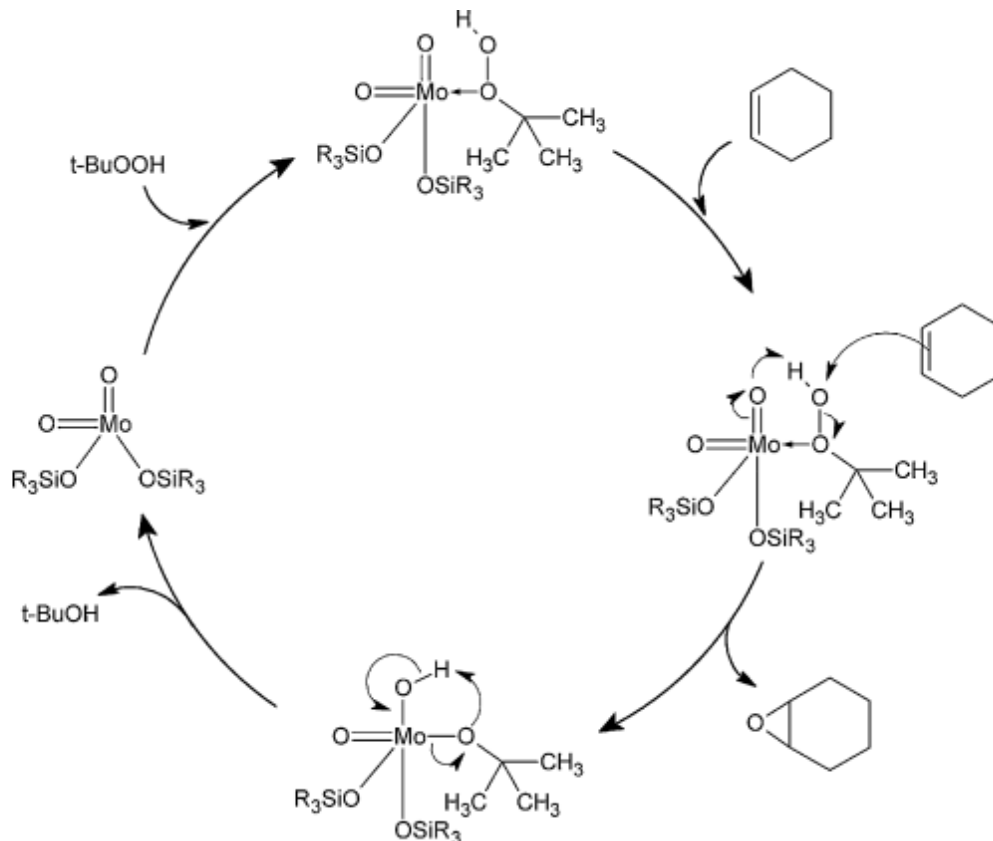
مزیت مهم کاتالیست ناهمگن به همگن امکان بازیابی مجدد کاتالیست در بسیاری از چرخه های کاتالیستی است. در سالهای اخیر تلاش زیادی برای بهبود خصوصیات کاتالیزورهای مولیبدن صورت گرفته است ولی با این حال اشکالاتی چند در این سیستم وجود دارد که از آن جمله می توان به بی ثباتی کاتالیزور به علت شسته شدن مولیبدن و ناپایداری مکانیکی اشاره نمود [۶۲]. مطالعات محدودی نیز در مورد اپوکسایش سیکلوهگزن با کاتالیزور Mn(III) در شرایط ناهمگن با بستر ماتریس معدنی گزارش شده است، چرا که این بستر بدلیل مقاومت الکتریکی بالا، مناسب برای واکنش های سنتز می باشد (شکل ۱-۷) [۶۳].



شکل ۷-۱ منگنز نشانده شده بر روی ماتریس معدنی [۶۳]

باراداس^{۱۵} و همکاران وی در واکنش مخلوطی از سیکلو هگزان، ترشیو بوتیل هیدرو پروکساید و ۲ا دی کلرو اتان با کاتالیزور $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ نشانده شده بر روی سیلیکا عامل دار شده پس از رفلاکس ۴ ساعته بازده ۷۲٪ را بدست آوردند [۶۴]. اخیرا همان گروه بازده ۹۷٪ را برای واکنش در دمای ۷۰ c در حلال ۲ا دی کلرو اتان گزارش داده اند که کاتالیزور آن مولیبدن تثبیت شده بر روی ماتریس سیلیکا می باشد.



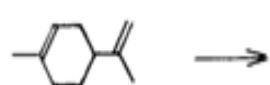
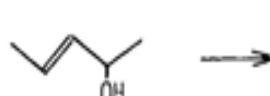
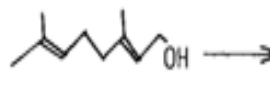
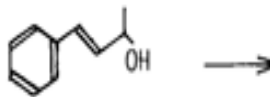
شکل ۸-۱ چرخه کاتالیستی $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ بر روی سیلیکا در اپوکسایش سیکلو اکتن را نشان می دهد [۶۹و۶۸].



شکل ۸-۱ چرخه کاتالیزوری اپوکسایش سیکلو اکتن با مولیبدن نشانده شده بر روی سیلیکا [۶۹و۶۸]

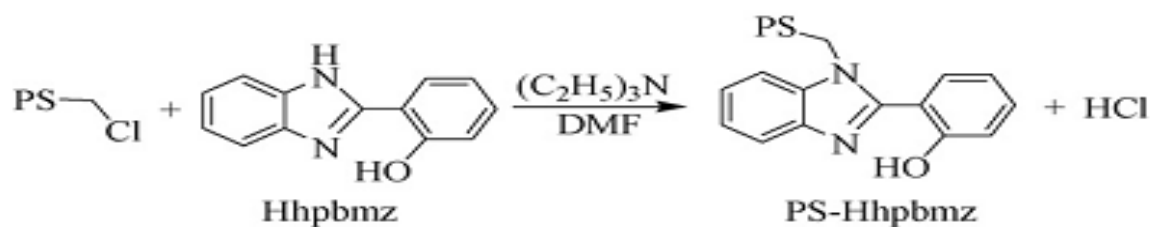
کوراسو^{۱۶} و همکارانش از واکنش پودر مولیبدن و یا تری اکسید مولیبدن با هیدروژن پراکسید در پلیمر Diaion CR-20 کاتالیزور تثبیت شده ای را تولید کردند که برای اکسایش اولفین ها با هیدروپروکساید استفاده می شود. جدول ۱-۱ میزان واکنش آلکن های مختلف با کاتالیزور ذکر شده در زمان و دمای بهینه واکنش را نشان می دهد [۷۰].

جدول ۱-۱ میزان واکنش آلکن های مختلف در هیدروپروکساید تحت کاتالیزور مولیبدن نشانده شده بر روی پلیمر Diaion [۷۰] CR-20

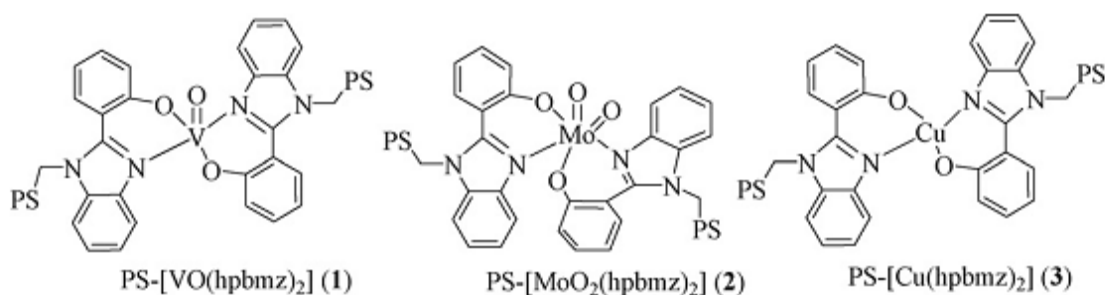
Run	Reaction	Poly Mo-y		
		time (h)	temp (°C)	yield ^a (%)
1		5	60	90
2		22	60	89 ^b
3		30	35	74
4		21	60	38
5		20	60	64
6		20	60	69

لیگاند ۲(۲-هیدروکسی فنیل) بنزیمیدازول (Hhpbmz) با تشکیل پیوند کوالانسی با پلی استایرن کلرو متیلات پیوند عرضی شده با دی وینیل بنزن ۵٪، رزین PS-Hhpbmz را می سازد. شکل (۱-۹).

این رزین با کمپلکسهای $[VO(acac)_2]$, $[MoO_2(acac)_2]$ و $[Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O]$ کاتالیزورهای $PS-[VO(hpbmz)_2]$, $PS-[MoO_2(hpbmz)_2]$ و $PS-[Cu(hpbmz)_2]$ را بدست می دهد(شکل ۱-۱۰)، که برای اکسیداسیون استایرن، اتیل بنزن و سولفید ها مورد استفاده قرار می گیرند [۷۱-۷۵].

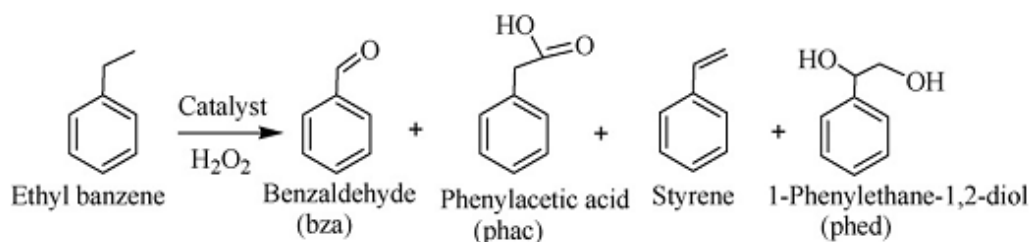


شکل ۹-۱ ساختار Hhpbmz و واکنش تشکیل PS-Hhpbmz از آن [۷۵-۷۱]



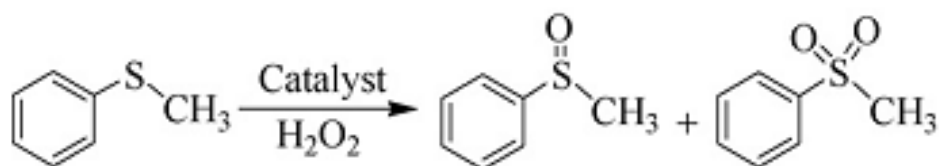
شکل ۱۰-۱ ساختار کتالیزورهای [PS-[VO(hpbmz)₂], PS-[MoO₂(hpbmz)₂], PS[Cu(hpbmz)₂] [۷۵-۷۱]

مزوپور^{۱۷} و همکارانش از سه کتالیزور مورد بحث برای اکسیداسیون اتیل بنزن با H₂O₂ و TBHP استفاده کردند [۷۶ و ۷۷] و محصول استوفنون را استخراج کردند. این محصول یک ماده اکسید کننده مهم محسوب می شود که به عنوان یک واسطه در تولید مواد دارویی، رزین ها، الکل ها، استرها، آلدهیدها و گاز اشک آور استفاده می شود [۷۸ و ۷۹].



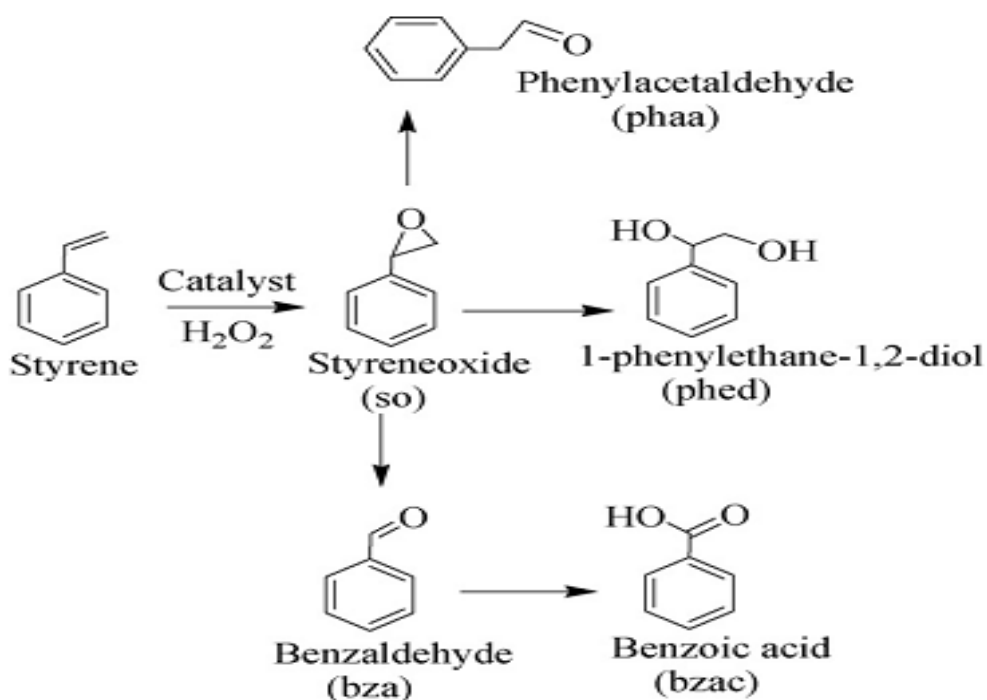
شکل ۱-۱۱ واکنش کاتالیستی اپوکسایش اتیل بنزن با کاتالیزورهای $[\text{PS}-[\text{MoO}_2(\text{hpbmz})_2]$ ، $[\text{PS}-[\text{VO}(\text{hpbmz})_2]$ و $[\text{PS}-[\text{Cu}(\text{hpbmz})_2]$ [۷۶، ۷۷]

اکسیداسیون سولفید یکی از مهمترین واکنش های کاتالیزوری در نظر گرفته می شود، که با این سه کاتالیزور همراه با H_2O_2 به عنوان اکسنده مورد بررسی قرار گرفته است. در این واکنش با افزایش اکسنده، کاهش بازده سولفوکسید و افزایش بازده سولفون مشاهده شده است (شکل ۱-۱۲) [۸۰-۸۲].



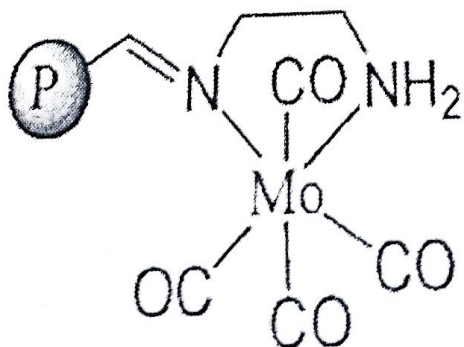
شکل ۱-۱۲ واکنش کاتالیستی اکسیداسیون سولفید با کاتالیزورهای $[\text{PS}-[\text{MoO}_2(\text{hpbmz})_2]$ ، $[\text{PS}-[\text{VO}(\text{hpbmz})_2]$ و $[\text{PS}-[\text{Cu}(\text{hpbmz})_2]$ [۸۰-۸۲]

اکسیداسیون استایرن نیز با سه کاتالیزور $[\text{PS}-[\text{MoO}_2(\text{hpbmz})_2]$ ، $[\text{PS}-[\text{VO}(\text{hpbmz})_2]$ ، $[\text{PS}-[\text{Cu}(\text{hpbmz})_2]$ با اکسنده هیدروژن پروکساید توسط هیوله^{۱۸} و همکارانش مورد آزمایش قرار گرفته است [۸۳] که به تولید محصولات اکسید استایرن، بنز آلدهید، ۱-فنیل اتان-۱ و ۲-دی ال، بنزوئیک اسید و فنیل استالدهید می انجامد (شکل ۱-۱۳).

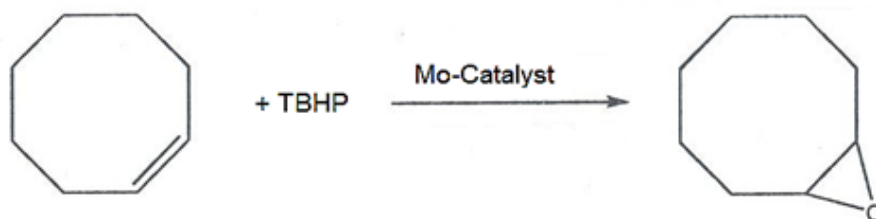


شکل ۱-۱۳ واکنش کاتالیستی اکسیداسیون استایرن توسط کاتالیزورهای PS-[MoO₂(hpbmz)₂]، PS-[Cu(hpbnz)₂]، [VO(hpbmz)₂] [۸۳]

فعالیت کاتالیزوری باز شیف کربونیل مولیبدن تثبیت شده روی پلی استایرن (شکل ۱-۱۰) هم در اپوکسایش سیس-سیکلواکتن با اکسندۀ ترشیو بوتیل هیدروپراکسید در حضور حلال های مختلف مورد بررسی قرار گرفته و نتایج خوبی را به همراه داشته است (۱-۱۱) [۸۴].



شکل ۱-۱۴ کاتالیزور باز شیف کربونیل مولیبدن تثبیت شده روی پلیمر [۸۴]



شکل ۱-۱۵ اپوکسایش سیس-سیکلوآکتن با کاتالیزور کربونیل مولیبدن قرار گرفته روی پلیمر [۸۴]

۷-۱ کاربردهای اپوکسیدها

عمده ترین مواد شیمیایی تولید شده بوسیله اپوکسایش، اتیلن اکسید و پروپیلن اکسید می باشد [۸۵]. اتیلن اکسید (EO) یک ماده شیمیایی مهم است که برای تولید اتیلن گلیکول و عوامل فعال سطحی مثل آلکیل فنل اتوکسیلات های غیر یونی و الکل اتوکسیلات های پاک کننده به کار می رود که در تولید شوینده ها، داروهاو حشره کش ها، تهیه پارچه ها، ساخت کاغذو تصفیه روغن کاربرد دارند.

پروپیلن اکسید (PO) نیز در تولید پلی اورتان پلی ال ها (۶۵٪-۶۰)، پروپیلن گلیکول ها (۲۵٪-۲۰)، گلیکول اترها (۵٪-۳)، دی و تری پروپیلن گلیکول ها (۵٪-۳) و دیگر ترکیبات شیمیایی گوناگون که شامل پلی آلکیلن گلیکول ها، آلیل الکل و ایزوپروپیل آمین ها می باشد، کاربرد دارد [۸۶]. پلی اورتان پلی ال ها در تولید کف های پلی اورتانی استفاده می شود. پروپیلن گلیکول ها نیز برای ساخت رزین های پلی استر غیر اشباع برای منسوجات و صنایع ساختمانی به کار می رود. همچنین پروپیلن گلیکول ها در داروسازی، وسایل آرایشی، حلال ها، نرم کننده ها، سیال های هیدرولیک و ضد یخ ها کاربرد دارند.

اپوکسیدها کاربرد دارویی فراوانی دارند [۸۷]. به عنوان مثال ترانس-استیلین اکسید، خواص شبه استروژن دارد و آنزیم های متابولیز کننده دارو را در کبد موش تحریک می کند. حد واسط ۳،۴-اپوکسی تتراهیدروفوران به عنوان یک جزء کلیدی برای تولید داروهای ضد ایدز به کار می رود [۸۸].

۸-۱ هدف

ما در این پژوهش قصد داریم ابتدا مولکول سایلین آمین را بر روی بستر نانو زیرکونیا نشانده سپس با استفاده از سالیسیل آلدهید آمین مربوطه را به ایمین تبدیل کرده و با فلزدار کردن آن با $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ کاتالیزور مورد نظر را بسازیم، سپس عملکرد این کاتالیزور را بر روی آلکن های مختلف بوسیله اکسنده های مختلف و در دماها و زمان و حلالهای مختلف مورد بررسی قرار دهیم که در بخش تجربی بطور مفصل به آن خواهیم پرداخت.

فصل دوم

بخش تجربی

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

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

۱-۲ مواد و معرف های به کار گرفته شده

آلکن‌ها، معرف ها و سایر مواد از شرکت مرک و فلوکا تهیه شدند. مواد به کار رفته عبارتند از: سیکلواکتن (C_8H_9)، α -متیل استایرن (C_9H_{10})، استایرن (C_8H_7)، ۱- هگزن (C_6H_{11})، ۱- اکتن (C_8H_{16})، ترشری بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، آب اکسیژنه (H_2O_2)، ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین و سالیسیل آلدهید حلال های به کار گرفته شده نیز عبارتند از: استونیتریل (CH_3CN)، تتراکلرید کربن (CCl_4)، دی کلرومتان (CH_2Cl_2)، کلروفرم ($CHCl_3$)، استون (C_2H_6O)، اتانول (CH_3CH_2OH) و تولوئن (C_7H_8).

۲-۲ دستگاه‌ها و تجهیزات استفاده شده

۱-۲-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

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

جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی

N ₂	گاز حامل
۲ bar	فشار N ₂
۱۵۰ mol/min	سرعت O ₂
۳۰ ml/min	سرعت H ₂
FID	نوع آشکارساز
SE-۳۰	نوع ستون
۶۰-۱۸۰°C	دما بر حسب نوع آلکن

۲-۲-۲ دستگاه آنالیز عنصری

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

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

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

۴-۲-۲ دستگاه آنالیز حرارتی (TGA)

آنالیز حرارتی با دستگاه مدل STA 503 – Bahr انجام گرفت.

۵-۲-۲ دستگاه SEM و TEM

تصویر TEM با دستگاه CM30 با قدرت ۲۵۰ کیلو وات ساخت شرکت فیلیپس آمریکا تهیه شد.

۶-۲-۲ دستگاه BET

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

زیرکونیا

۱-۳-۲ تهیه نانو زیرکونیا عامل دار شده با گروه آمین^{۱۹} AFNZ

ابتدا محلول ۱۰٪ وزنی $ZrOCl_2$ در آب تهیه شد، به این ترتیب که ۲۵ گرم $ZrOCl_2$ در ۵۰۰ میلی لیتر ریخته شد و با آب مقطر به وزن ۲۵۰ گرم رسانده شد، (pH = ۱) همچنین ۹۵ میلی لیتر محلول آمونیاک ۵ مولار تهیه شد. به این ترتیب که ۳۵/۴ میلی لیتر آمونیاک ۲۵٪ به حجم ۹۵ میلی لیتر رسانده شد (۱۳ = pH) سپس آمونیاک بوسیله یک بورت ۲۵ میلی لیتر، با حداقل سرعت به صورت قطره قطره به محلول $ZrOCl_2$ ضمن هم زدن شدید اضافه شد. رسوب حاصل با آب دیونیزه سوکسله شد. سوکسله تا زمانی که 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 [۸۹]. مقدار ۱ گرم بستر نانو زیرکونیای تهیه شده به این روش به لیگاند

^{۱۹} Aniline Functionalized Nano-Zirconia

۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان به مقدار ۰/۰۸۱۲ میلی لیتر (۰/۴۶ میلی مول) در یک بالن ۲۵ میلی لیتری در ۱۰ میلی لیتر تولوئن خشک به عنوان حلال افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش با سانتریفوژ صاف شد و پس از چند بار شستشو با تولوئن در آون الکتریکی خشک گردید.

بر اساس آنالیز عنصری ، درصد نیتروژن قرار گرفته بر روی نمونه (AFNZ) برابر ۰/۴۶۵٪ (۰/۳۳۱ میلی مول بر گرم) تعیین شد.

۲-۳-۲ واکنش سالیسیل آلدهید با نانوزیرکونیای عامل دار شده (نشاندن باز شیف بر روی بستر نانوزیرکونیا) (IFNZ)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مقدار ۱ گرم از نانوزیرکونیای عامل دار شده (تهیه شده در بخش ۲-۳-۱) با ۲۰ میلی لیتر اتانول مخلوط گردید. سپس متناسب با میلی مول آمین ۷۳ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) سالیسیل آلدهید اضافه شده و به مدت ۱۶ ساعت در دمای ۸۵ رفلکس گردید. رسوب حاصل چند بار با اتانول شستشو داده شد. سپس در دمای ۹۰ خشک گردید. بر اساس آنالیز عنصری، درصد نیتروژن قرار گرفته روی بستر ۰/۴۶۱٪ (۰/۳۳ میلی مول بر گرم) تعیین شد.

۳-۳-۲ تهیه کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن بر روی نانوزیرکونیای دارای گروه ایمین (شیف باز)

مقدار ۰/۰۴ گرم $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ در یک بالن ۲۵ میلی لیتری ریخته شد و در ۱۵ میلی لیتر CHCl_3 حل شد. سپس مقدار ۰/۱ گرم نانو زیرکونیای عامل دار شده، تهیه شده به روش ۲-۳-۲، اضافه گردید. مخلوط به مدت ۶ ساعت در شرایط رفلکس قرار گرفت. سپس بوسیله سانتریفوژ جدا شد و با CHCl_3 چندین بار شستشو داد و سپس در آون الکتریکی خشک گردید تا کاتالیزگر ناهمگن Mo - IFNZ بدست آید. مقدار

مولیبدن تثبیت شده روی نمونه Mo-IFNZ بر اساس آنالیز ICP برابر (۰/۲۳۷ میلی مول بر گرم) تعیین شد.

۴-۲ بررسی فرایند اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ

۱-۴-۲ بررسی اثر نوع حلال

برای بررسی اثر نوع حلال، ۵ واکنش همسان در اپوکسایش سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ، ۲ میلی لیتر حلال (تتراکلریدکربن، کلروفرم، دی کلرو متان، اتانول و استونیتریل) و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشری بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. این مخلوط‌ها در نقطه جوش حلال مورد نظر (به ترتیب ۷۷°C، ۶۱، ۴۱، ۷۸، ۸۲) به مدت ۱۲۰ دقیقه رفلاکس شد. پیشرفت واکنش بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۲-۳) و شکل (۳-۸) آورده شده است. بر اساس این نتایج، حلال تتراکلریدکربن جهت ادامه بررسی‌ها انتخاب گردید.

۲-۴-۲ بررسی اثر زمان

در ۵ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر تتراکلرید کربن و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشری بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. مخلوط ها در دمای ۷۷°C به مدت زمان های متفاوت (۲۴۰-۳۰ دقیقه) رفلکس شدند. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۹-۳) آورده شده است. بر اساس این نتایج، زمان بهینه ۶۰ دقیقه انتخاب گردید.

۳-۴-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی اثر مقدار کاتالیزگر، همانند اثر حلال ۵ واکنش همسان انجام شد. در ۵ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. سپس مقادیر متفاوتی از کاتالیزگر Mo-IFNZ (۰-۲۵ میلی گرم) به هر کدام از واکنش ها اضافه گردید. این مخلوط ها با همزن مغناطیسی در دمای ۷۷ °C به مدت ۶۰ دقیقه رفلکس و هم زده شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۴-۳) و شکل (۱۰-۳) آورده شده است. بر اساس این نتایج مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر جهت ادامه بررسی ها انتخاب گردید.

۴-۴-۲ بررسی اثر نوع اکسنده

در ۳ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری همسان، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن و ۲ میلی لیتر تتراکلرید کربن با هم مخلوط شدند و به هر بالن ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول)

ترشری بوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۲۵ گرم (۱/۱۲ میلی مول) سدیم پریدات، و یا ۰/۱۶ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) هیدروژن پراکسید اضافه شد. این مخلوطها به مدت ۶۰ دقیقه در نقطه جوش حلال رفلاکس شد. همچنین در ۳ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری دیگر، فرایند مشابهی در ۲ میلی لیتر استونیتریل به جای تتراکلرید کربن به عنوان حلال انجام شد. پیشرفت واکنشها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۱) آورده شده است. بر این اساس، اکسند ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن جهت ادامه بررسیها انتخاب شد.

۲-۴-۵ بررسی اثر مقدار اکسند

در ۵ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ، ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن و ۲ میلی لیتر تتراکلرید کربن با هم مخلوط شدند. سپس مقدارهای متفاوتی از ترشری بوتیل هیدروژن پراکسید (۰/۵-۰/۱ میلی لیتر) به هر کدام اضافه شد. مخلوطها بوسیله هم زن مغناطیسی در دمای رفلاکس به مدت ۶۰ دقیقه همزده شدند. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۲) آورده شده است. بر این اساس، مقدار اکسند ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) جهت ادامه بررسیها انتخاب شد.

۲-۴-۶ بررسی اثر مقدار حلال

در ۳ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ، ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشری بوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. سپس مقدارهای گوناگونی از حلال تتراکلرید کربن (۱ و ۱/۵ و ۲ میلی لیتر) به هر کدام اضافه شد. مخلوطها به وسیله 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 (۷-۳) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است. بر اساس این نتایج مقدار حلال مناسب ۱/۵ میلی‌لیتر گزارش شد.

۷-۴-۲ بررسی اثر دما

به ۲ بالن ته گرد ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ، ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن، ۱/۵ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن و ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشری بوتیل هیدرو پراکسید با هم مخلوط شدند و با همزن مغناطیسی در دمای ۴۰°C و ۶۰ و نقطه جوش حلال به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شد. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۱۴) آورده شده است. بر اساس این نتایج نقطه جوش حلال به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

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

در ۶ بالن ته گرد ۱۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۵ میلی‌مول استایرن، α متیل استایرن، ۱- اکتن، ۱- هگزن، سیکلو هگزن، استایرن و α پنین اضافه شد. سپس ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ و ۱/۵ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن و ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشری بوتیل هیدروژن پراکسید به هر کدام اضافه گردید و با همزن مغناطیسی در نقطه جوش حلال به مدت ۶۰ الی ۲۴۰ دقیقه همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۹) درج گردیده است.

۹-۴-۲ بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ در اپوکسایش سیکلو اکتن

بازیابی و به کارگیری دوباره کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن به مانند روش کار شرح داده شده در بخش (۸-۴-۲) به مدت ۶۰ دقیقه انجام شد و پس از هر بار واکنش، مخلوط واکنش صاف گردید و کاتالیزگر با تتراکلرید کربن شستشو داده شد. سپس رسوب حاصل خشک گردید و این کاتالیزگر دوباره برای واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن به کار گرفته شد. این کار ۳ بار تکرار شد که نتایج آن در جدول (۱۰-۳) و شکل (۱۵-۳) ارائه شده است.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳- بررسی نتایج

لیگاندهای بازشیف به آسانی تهیه می شوند و با بیشتر یون های فلزی واکنش می دهند. بسیاری از کمپلکس های باز شیف کارایی کاتالیزوری خوبی در واکنش های مختلف در دمای بالا از خود نشان می دهند. در سالهای گذشته کاربردهای زیادی از آنها به عنوان کاتالیزورهای همگن گزارش شده است. اما مزیت هایی که کاتالیزگرهای ناهمگن نسبت به همگن دارند، از جمله پایداری حرارتی و گزینش پذیری بالای آنها و همچنین سهولت جداسازی و امکان استفاده پی در پی آنها در واکنش های مختلف باعث شده دانشمندان در صدد تولید این کاتالیزگرها و استفاده از آن در واکنش های مختلف باشند. برای این منظور، کاتالیزگر ناهمگن را روی یک بستر جامد یا تکیه گاه قرار می دهند. این بسترهای جامد می توانند پلیمرهای آلی یا معدنی باشند. بسترهای معدنی دارای مساحت سطح بالا و پایداری شیمیایی و حرارتی بالا بوده و در مقابل تابش فرابنفش تخریب نمی شوند، به همین دلیل برتری ویژه ای نسبت به بسترهای آلی دارند. در این پژوهش، اکسید معدنی به کار گرفته شده نانوزیرکونیا است که به طور ویژه دارای مزیت های زیر می باشد:

۱- زیرکونیا به دلیل داشتن گروه های هیدروکسیل سطحی فراوان، دارای سطح فعالی است که بسیار واکنش پذیر بوده و به راحتی در واکنش ها شرکت می کند.

۲- تهیه این بستر به روش سل - ژل ذراتی در ابعاد نانو بدست می دهد. که باعث می شود مساحت سطح ذرات بالا بوده و سرعت انجام واکنش ها بر روی بستر نانو افزایش یابد.

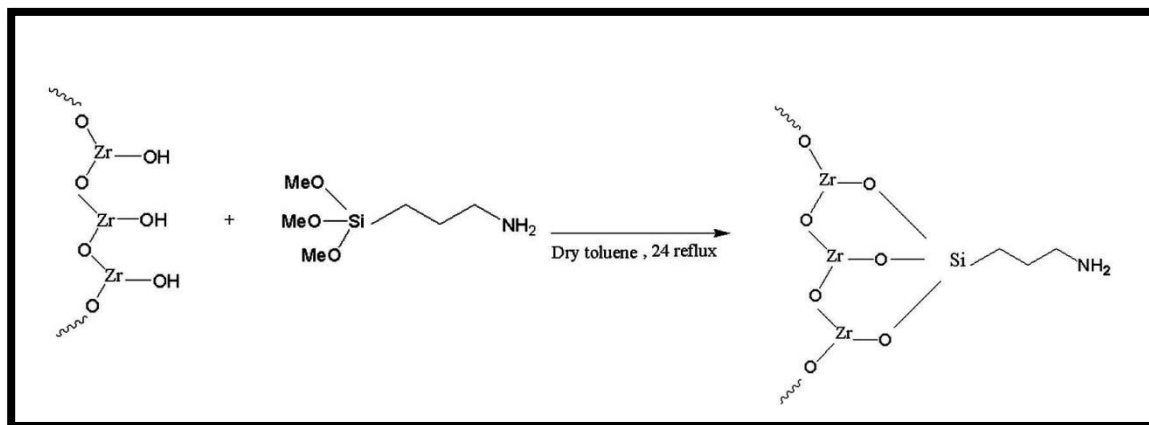
۳- تهیه زیرکونیا آسان است و برهم کنش های قوی با فاز فعال دارد و پایداری حرارتی و شیمیایی بالاتری نسبت به دیگر بسترهای اکسیدی دارد.

بدین ترتیب با توجه به خصوصیات ذکر شده، پیوند گروه عاملی آمین با بکار گیری ۳-تری متوکسی سایلین پروپیل آمین روی بستر برقرار شد و سپس آمین با سالیسیل آلدهید کوپل شده و لیگاند باز شیف تشکیل شد. این لیگاند ۲ اتم کوئوردینه کننده نیتروژن و اکسیژن دارد که به راحتی به کمپلکس مولیبدن متصل می‌شوند. با افزودن کمپلکس $[MoO_2(acac)_2]$ ، بستر فلز دار گردید و به عنوان کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد. فرآیندهای اپوکسایش تمیز، ایمن و بسیار کارآمد هستند و مطالعات گسترده‌ای را به خود اختصاص داده اند.

۳-۱ تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ

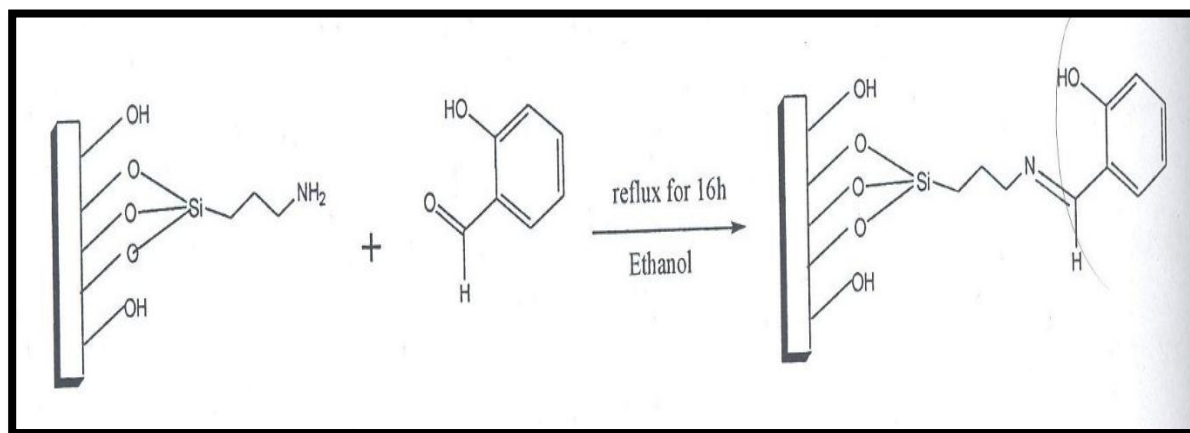
تهیه بستر نانو زیرکونیا، اتصال لیگاند بازشیف به آن و سپس پیوند کمپلکس فلز مولیبدن به ترتیب در بخش‌های (۱-۳-۲) و (۲-۳-۲) و (۳-۳-۲) توضیح داده شده است. شکل‌های (۱-۳) و (۲-۳) و (۳-۳) مراحل تهیه کاتالیزگر ناهمگن را نشان می‌دهد.

در مرحله نخست، از واکنش لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین با گروه‌های هیدروکسیل سطحی نانو زیرکونیا، با پیوند کووالانس، لیگاند به بستر متصل شده و نانو زیرکونیای عامل‌دار شده تهیه شد (AFNZ). (شکل ۱-۳)



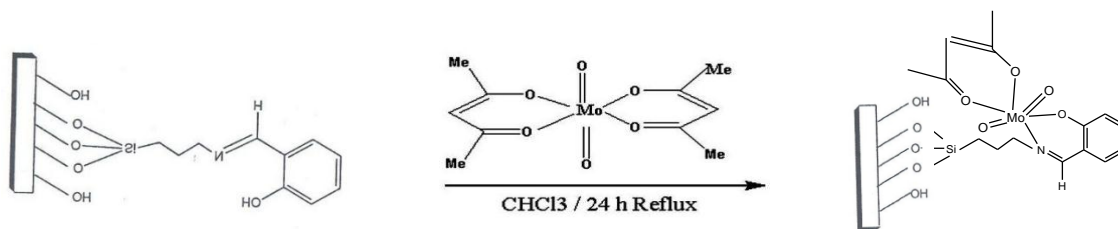
شکل (۱-۳): پیوند لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به نانو زیرکونیا.

سپس نانوزیرکونیا عامل دار شده با سالیسیل آلدهید واکنش داده شد تا لیگاند باز شیف بر روی بستر تشکیل شده و نانوزیرکونیا عامل دار شده با گروه ایمین تهیه گردد (IFNZ). (شکل ۲-۳)



شکل ۲-۳ اتصال باز شیف به نانو زیرکونیا

در مرحله پایانی تهیه کاتالیزگر، نانو زیرکونیای ایمین دار شده با کمپلکس $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ رفلکس شد. نیتروژن ایمین با لیگاند (acac) تشکیل پیوند می دهد که در نهایت این نیتروژن ایمینی به فلز مولیبدن کوئوردینه می شود. بدین ترتیب کمپلکس فلزی به بستر پیوند داده شد (شکل ۳-۳).



شکل (۳-۳): تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ

نتایج اندازه گیری 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 $0.19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و سطح ویژه بستر $173 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ میباشد.

جدول ۱-۳ نتایج اندازه گیری میزان تخلخل و سطح موثر نانوزیرکونیا بوسیله دستگاه BET

Calcined Temperature	a_s, 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]
700	173	0.19	4.4

جهت گواهی پیوند ۳- تری متوکسی سیلسل پروپیل آمین و بازشیف و در ادامه پیوند کمپلکس مولیبدن به بستر نانو زیرکونیا از تکنیک‌های طیف بینی فرورسرخ، آنالیز عنصری و ICP استفاده شد. در طیف FT-IR نانو زیرکونیا نوار پهن در 3433 cm^{-1} وجود دارد که به گروه‌های هیدروکسیل سطحی مربوط است (شکل ۳-۵). اما در بررسی طیف FT-IR نانوزیرکونیای آمین دار شده (شکل ۳-۵)، نوار جدیدی در ناحیه 2929 cm^{-1} دیده می‌شود که می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی گروه C-H باشد و گواه آن است که لیگاند ۳- تری متوکسی سیلسل پروپیل آمین به نانو زیرکونیا متصل شده است. نواری که در 941 cm^{-1} مشاهده می‌شود، می‌بایست مربوط به ارتعاش پیوند Si-O باشد. نوار مربوط به ارتعاش گروه C-N می‌بایست در ناحیه $1000-1350 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر شود که به احتمال قوی نوار مشاهده شده در ناحیه 1221 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-N می‌باشد.

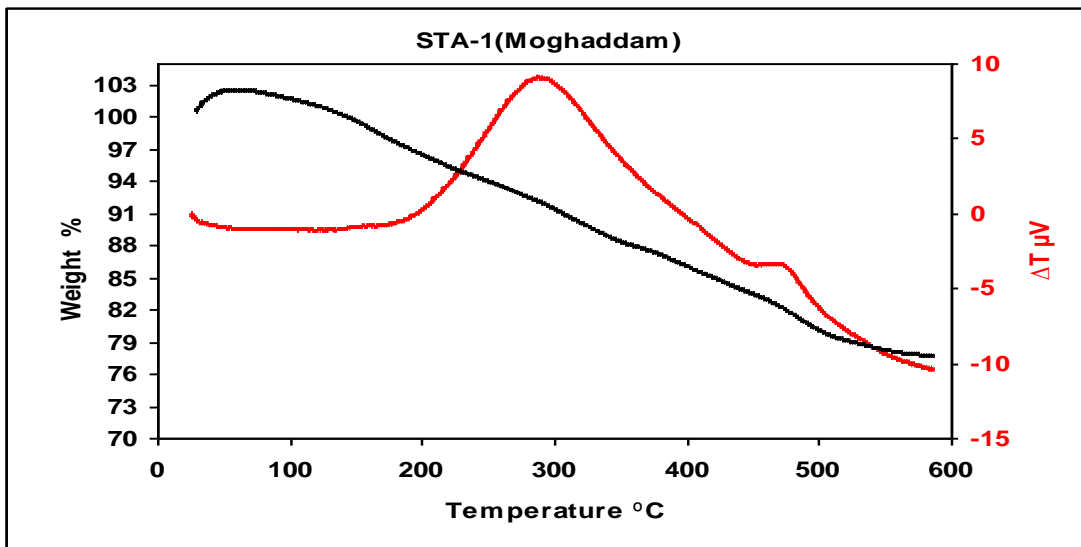
پس از تایید نشانده شدن لیگاند بر روی بستر، جهت تعیین مقدار آن، تکنیک آنالیز عنصری به کار گرفته شد. بر اساس آنالیز عنصری، درصد نیتروژن برابر 0.465% تعیین شد که معادل قرار گرفتن 0.331 میلی مول نیتروژن بر روی هر گرم از بستر است.

در FT-IR نانوزیرکونیای ایمین دار شده (شکل ۳-۵) نوار دیگری در ناحیه 1469 دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش گروه C=C می‌باشد. و همچنین در ناحیه 1690 ارتعاش پیوند C=N دیده می‌شود که اتصال لیگاند بازشیف بر روی بستر را تایید میکنند.

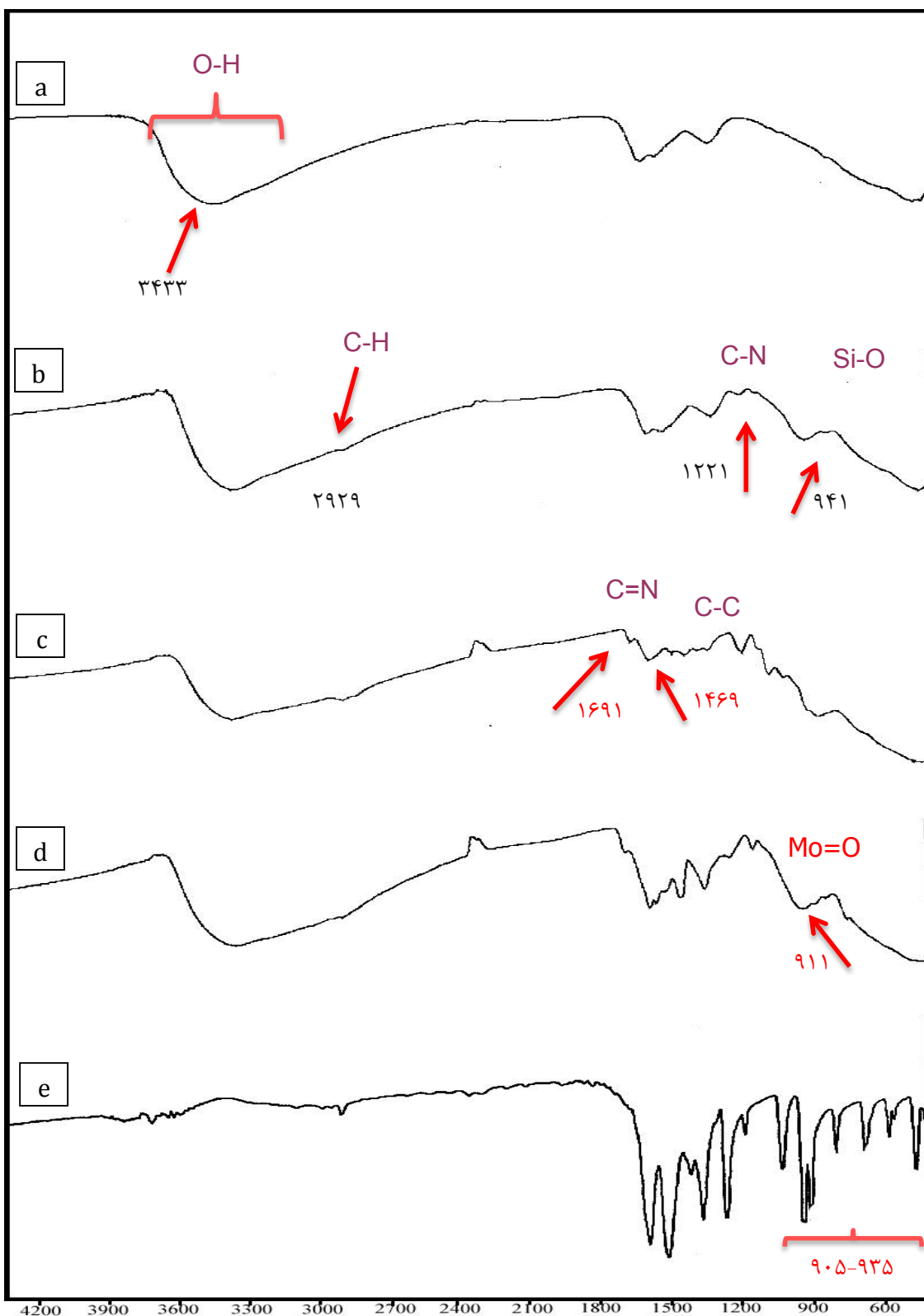
پس از تایید نشانده شدن بازشیف بر روی بستر، تکنیک آنالیز عنصری گرفته شد که بر اساس آن درصد نیتروژن برابر 0.490% تعیین شد که معادل قرار گرفتن 0.330 میلی مول نیتروژن بر روی هر گرم از بستر است.

شکل (۳-۵d)، طیف FT-IR نانو زیرکونیای عامل‌دار شده پس از پیوند کمپلکس مولیبیدن دی‌اکسو استیل استونات را نشان می‌دهد. نوار مربوط به ارتعاش گروه C=N در ناحیه $1690 - 1640 \text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود. نواری که در ناحیه 911 cm^{-1} دیده می‌شود در مقایسه با طیف IR کمپلکس مولیبیدن مربوط به ارتعاش کششی پیوند Mo=O باشد.

برای بررسی پایداری حرارتی کمپلکس مولیبیدن نشانده شده روی بستر نانو زیرکونیا از آنالیز حرارتی TGA استفاده شد که در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. بر اساس TG کاهش وزن برابر ۲۱٪ و خاکستر باقی مانده ۷۹٪ می‌باشد. همچنین در نمودار DTA دو نوار گرمازا یکی در 300°C و یکی در 450°C دیده می‌شود که مربوط به تجزیه و سوختن مواد آلی نشانده شده بر روی بستر می‌باشد.



شکل ۳-۴: ترموگرام آنالیز حرارتی کاتالیزور Mo-IFNZ

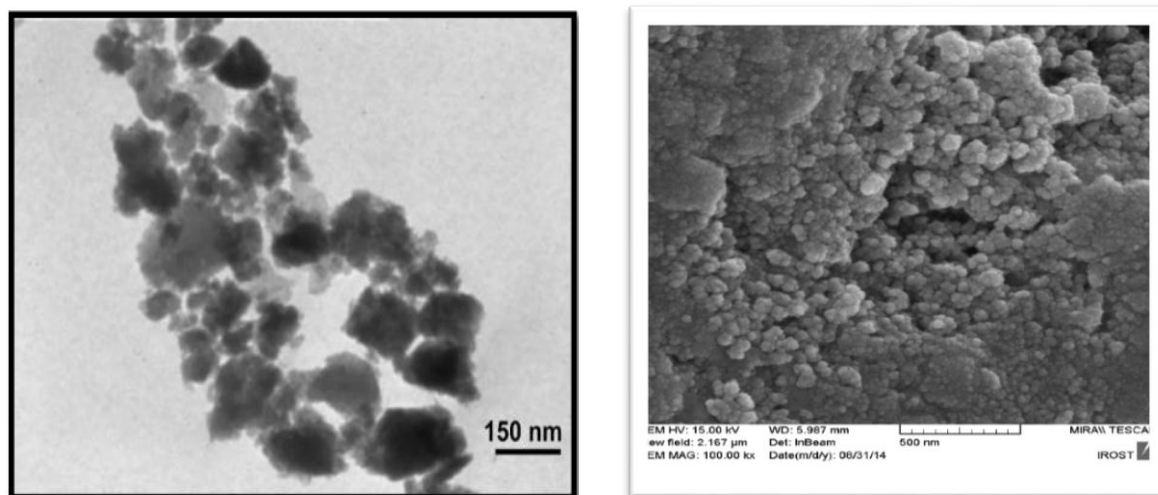


شکل (۳-۵): طیف FT-IR: a: زیرکونیا b: آمین دار شده c: ایمین دار شده d: کاتالیزور ناهمگن Mo-IFNZ e:

مولیبدن

مقدار مولیبدن بر اساس آنالیز ICP 0.237 mol/g بدست آمد که نشان می‌دهد کمپلکس مولیبدن بر روی بستر قرار گرفته است. با توجه به نسبت میلی‌مول‌های نیتروژن نشانده شده بر روی بستر در مقابل میلی‌مول‌های فلز می‌توان گفت که حدود 70% لیگاندها درگیر پیوند با فلز شده‌اند.

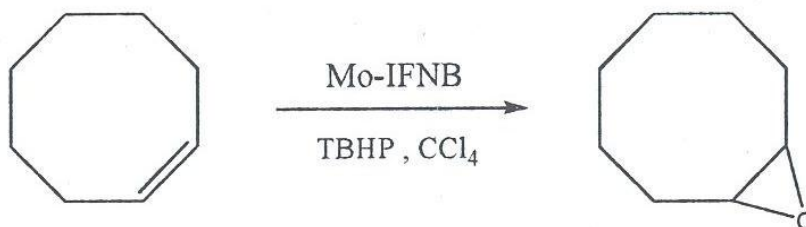
بررسی تصاویر TEM و SEM کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ، شکل (۳-۶) گواه وجود ذراتی با اندازه‌های متفاوت است که برخی کوچکتر از 50 نانومتر و بعضی دیگر بزرگتر از 150 نانومتر می‌باشند. این پدیده نشان دهنده ی کلوخه ای بودن نمونه است. همچنین این تصاویر نشان می‌دهند که اندازه ذرات ما بین 50 تا 200 نانومتر می‌باشد.



شکل ۳-۶ تصاویر SEM و TEM کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ

۲-۳ بررسی کارایی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ

کارایی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. در این واکنش‌ها که در شکل (۷-۳) آورده شده، از سیکلو اکتن به عنوان آلکن پایه استفاده شده است. پارامترهای گوناگون از جمله حلال، اکسنده، دما و زمان در این واکنش‌ها مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر آن‌ها بهینه شد که در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت.



شکل (۷-۳): واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر Mo-IFNZ.

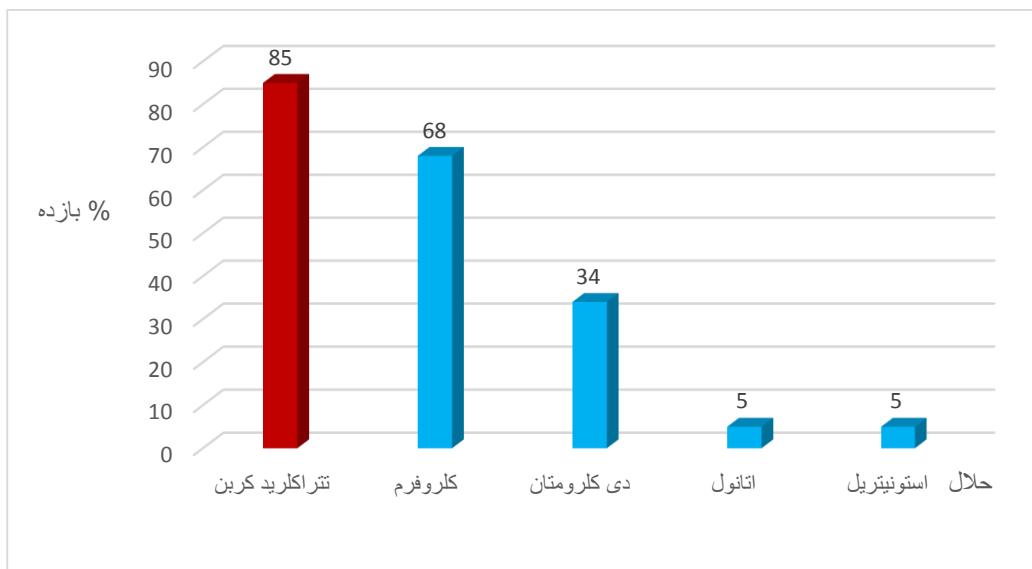
۱-۲-۳ بررسی اثر نوع حلال

جهت بررسی این پارامتر، واکنش سیکلو اکتن در حلال‌های گوناگون بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۲) انجام شد. داده‌های این بررسی در جدول (۲-۳) و شکل (۸-۳) آورده شده است. حلال‌های اتانول و استونیتریل بازده پایینی دارند در حالی که حلال‌های کلردار مانند کلروفرم، تتراکلریدکربن، و دی کلرومتان بازده بالاتری نشان دادند. اما بیشترین بازده در حلال کلردار غیر قطبی تتراکلرید کربن بدست آمد. در بیان این پدیده می‌توان گفت حلال‌هایی با قدرت کوئوردیناسیون بالا به جهت پیوند قوی به فلز مرکزی از پیوند واکنشگرها به فلز مرکزی و پیشرفت واکنش جلوگیری می‌کنند. بنابراین مناسب‌ترین

حلال‌ها، حلال‌هایی با قدرت کوئوردیناسیون پایین یعنی حلال‌های هیدروکربنی کلردار هستند. این رخداد تایید کننده‌ی مشاهداتی است که در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه گزارش شده است [۳۲].

جدول (۲-۳): بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ به مدت ۱۲۰ دقیقه

حلال	بازده فراوری اپوکسید (درصد)
کلروفرم	۶۸
تتراکلریدکربن	۸۵
دی کلرومتان	۳۴
استونیتریل	ناچیز
اتانول	ناچیز



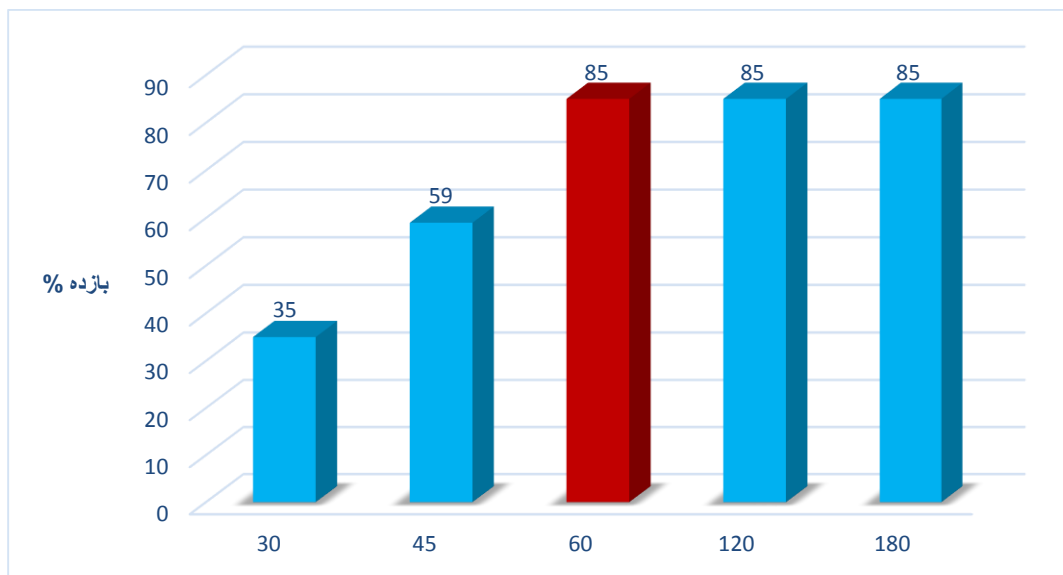
شکل (۳-۸): بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۲ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسند ه TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo- AFNZ به مدت ۱۲۰ دقیقه.

۲-۲-۳ بررسی اثر زمان

اثر پارامتر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن طبق روش بخش (۲-۴-۲) بررسی شد. داده‌ها در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۹) آورده شده است. بر اساس این داده‌ها همانطور که انتظار می‌رود با افزایش زمان، بازده بیشتر شده، به طوری که پس از ۶۰ دقیقه به بیشترین مقدار رسیده و در آن مقدار ثابت مانده است. بنابراین زمان ۶۰ دقیقه مناسب‌ترین زمان برای انجام واکنش اپوکسایش با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ است.

جدول (۳-۳) بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ

زمان (دقیقه)	بازده فراورده اپوکسید (درصد)
۳۰	۳۵
۴۵	۵۹
۶۰	۸۵
۱۲۰	۸۵
۱۸۰	۸۵



شکل (۳-۹): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ.

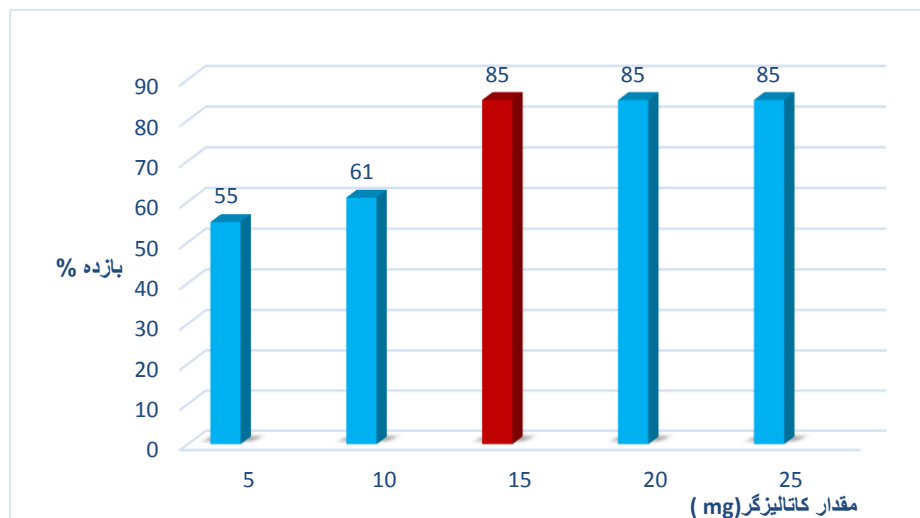
۳-۲-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

جهت بررسی پارامتر مقدار کاتالیزگر، واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در حلال تتراکلرید کربن و مقدارهای گوناگون از کاتالیزگر و بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۳) انجام شد. داده‌های جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۰) نشان می‌دهد با افزایش مقدار کاتالیزگر، کارایی کاتالیزوری در اپوکسایش سیکلو اکتن تا ۱۵ میلی گرم افزایش و در آن مقدار ثابت مانده است. افزون بر آن، این واکنش با بستر زیرکونیا و زیرکونیای آمین دار و ایمین دار نیز مورد بررسی قرار گرفت و هیچ گونه فعالیت کاتالیزوری مشاهده نشد. با توجه به داده‌های بدست آمده مقدار ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

در توضیح می‌توان گفت اکسنده به قدر کافی الکتروفیل نیست که بتواند به پیوند الفینی آلکن حمله کند، از این رو کاتالیزگر به کار گرفته می‌شود تا ترشری بوتیل هیدرو پراکسید با پیوند به یون فلزی جهت انتقال اکسیژن به آلکن فعال شود. این در حالیست که واکنش بدون یون فلزی رخ نمی‌دهد.

جدول (۳-۴) بررسی مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با کاتالیزگر Mo-IFNZ

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده فرآورده اپوکسید (%)
۰	۰
۵	۵۷
۱۰	۶۱
۱۵	۸۵
۲۰	۸۵
۲۵	۸۵



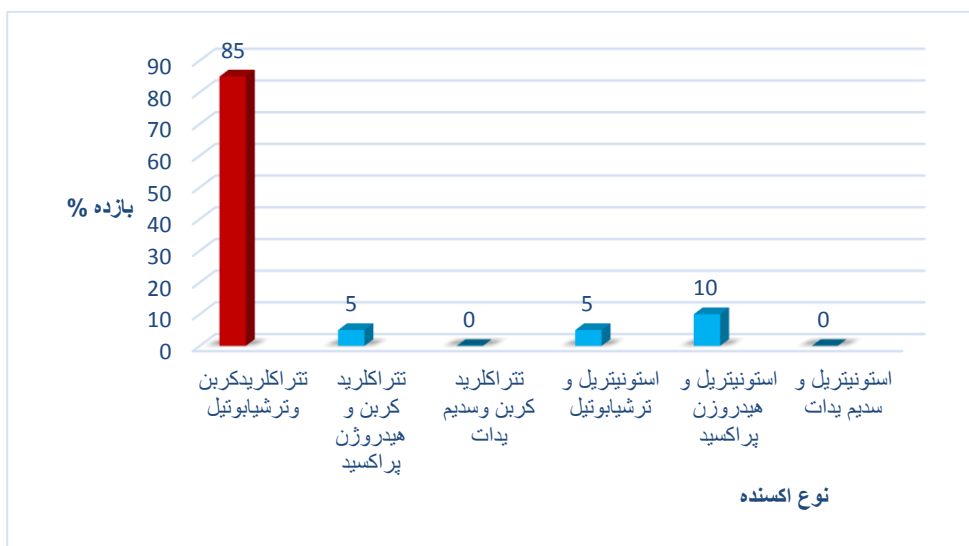
شکل (۳-۱۰): بررسی مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۲ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن با کاتالیزگر Mo-IFNZ

۴-۲-۳ بررسی اثر نوع اکسنده

جهت بررسی این پارامتر، بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۴) واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن با اکسنده‌های گوناگون انجام شد. داده‌های جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۱) نشان می‌دهد که با اکسنده‌ی آب اکسیژنه و سدیم پریدات بازده پایین است. این در حالی است که اکسنده ترشری بوتیل هیدروژن پراکسید در تترا کلرید کربن بازده بسیار بالایی نشان می‌دهد. بنابراین، این اکسنده به عنوان اکسنده برتر در واکنش انتخاب شد.

جدول (۳-۵) بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ.

اکسنده	حلال	بازده فرآورده اپوکسید (درصد)
T-BuOOH	تتراکلرید کربن	۸۵
	استونیتریل	۵
H ₂ O ₂	تتراکلرید کربن	۵
	استونیتریل	۱۰
NaIO ₄	تتراکلرید کربن	ناچیز
	استونیتریل	ناچیز



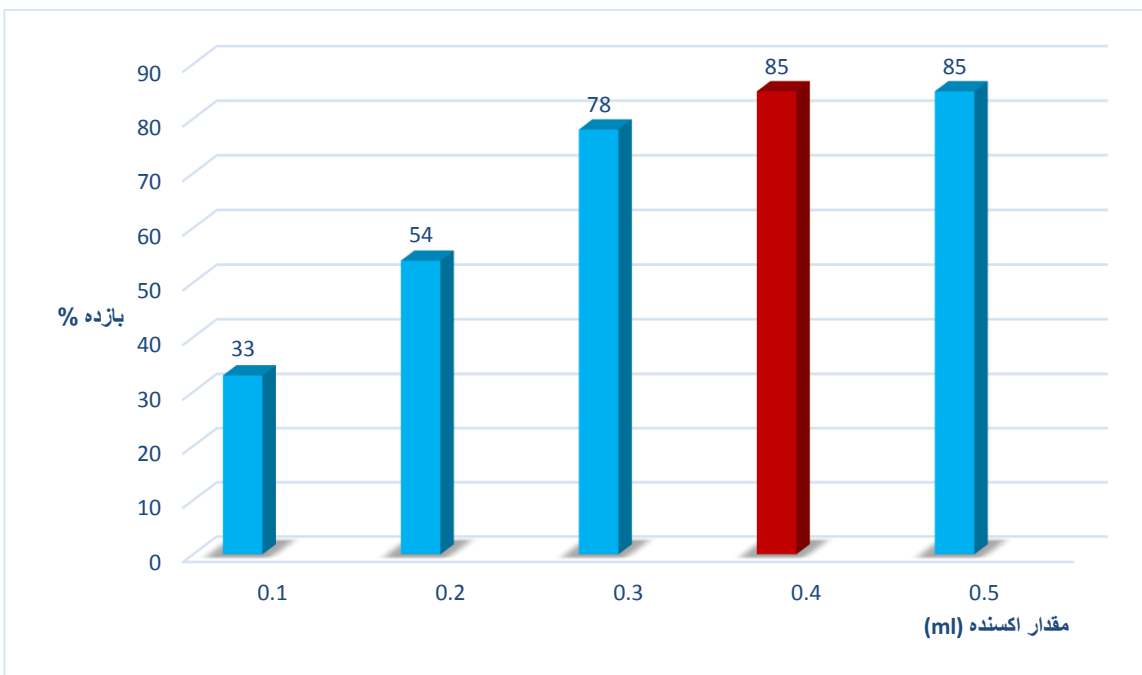
شکل (۳-۱۱) بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در ۲ میلی‌لیتر حلال با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ.

۳-۲-۵ بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی پارامتر مقدار اکسنده، واکنش‌هایی بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۵) انجام شد و داده‌های آن در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۲) آورده شده است. بررسی‌ها نشان داد با افزایش مقدار اکسنده، بازده واکنش افزایش یافته و بیش‌ترین بازده در مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشری بوتیل هیدرو پراکسید مشاهده می‌شود. بنابراین مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به عنوان مقدار بهینه برای ادامه کار انتخاب شد. بدین ترتیب نسبت مولی بهینه‌ی TBHP به سیکلو اکتن ۲:۱ می‌باشد که نسبت به مقدار ۳:۱ گزارش شده در برخی گزارش‌ها کمتر است [۳۳].

جدول (۳-۶) بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با اکسنده TBHP در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ.

مقدار اکسنده		بازده فرآورده اپوکسید (%)
Mmol	ml	
۰/۲۸	۰/۱	۳۳
۰/۵۶	۰/۲	۵۴
۰/۸۴	۰/۳	۷۸
۱/۱۲	۰/۴	۸۵
۱/۴	۰/۵	۸۵



شکل (۳-۱۲): بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با اکسنده TBHP در

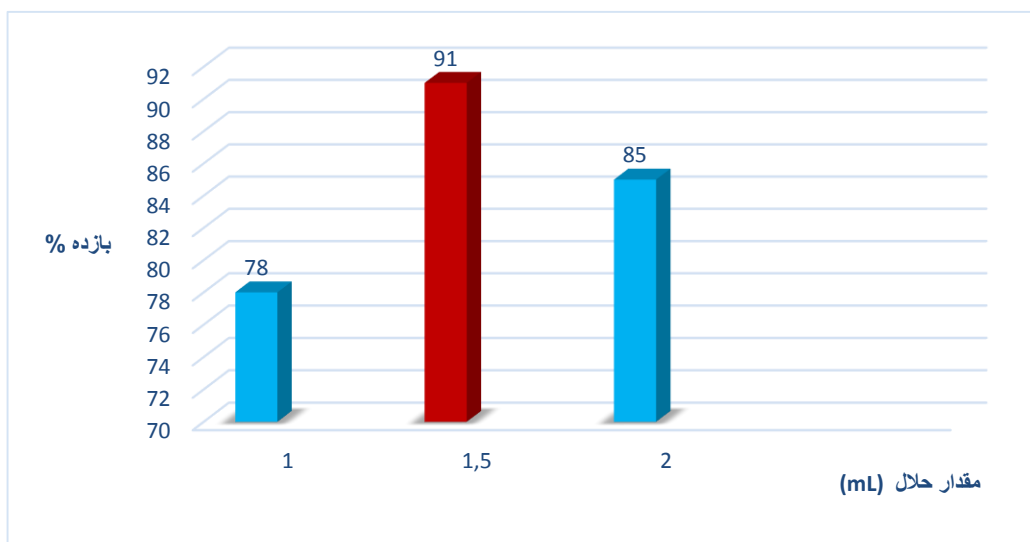
۲ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-AFNZ.

۳-۲-۶ بررسی اثر مقدار حلال

در بررسی پارامتر مقدار حلال، واکنش اپوکسایش با مقادیرهای گوناگونی از حلال تتراکلریدکربن، بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۶) انجام شد. داده‌های شکل (۳-۱۳) و جدول (۳-۷) نشانگر آن است که هرچه حجم حلال کمتر باشد، پیشرفت واکنش بیشتر بوده است. زیرا تعداد برخوردهای موثر افزایش یافته و بازده واکنش نیز بالا می‌رود. بر اساس این داده‌ها مقدار ۱/۵ میلی لیتر حلال، به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۷): بررسی اثر مقدار حلال تتراکلریدکربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ به مدت ۶۰ دقیقه

مقدار حلال (ml)	بازده (%)
۱	۷۸
۱/۵	۹۱
۲	۸۵



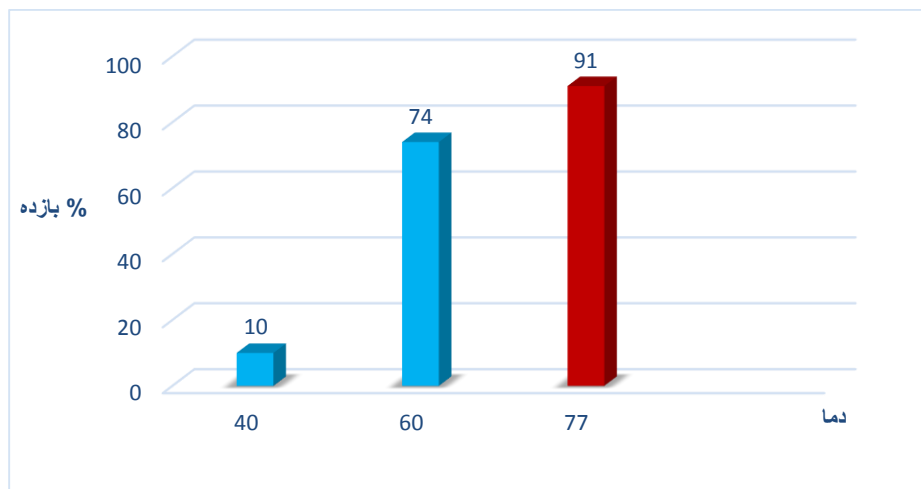
شکل ۳-۱۳: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلریدکربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۶۰ دقیقه Mo-IFNZ و ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر

۷-۲-۳ بررسی اثر دما

همانطور که در جدول (۸-۳) و شکل (۱۴-۳) دیده می‌شود. واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در دمای °C ۴۰، ۶۰ و نقطه جوش حلال بررسی شد. بر این اساس داده‌های بدست آمده نشان می‌دهد که هرچه دما بالاتر باشد، پیشرفت واکنش بیشتر بوده و بازده فرآورده‌ها بالاتر است. از این جهت در این مرحله نقطه جوش حلال به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

جدول (۸-۳) : بررسی اثر اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی‌لیتر TBHP در ۱/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن و ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ در مدت ۶۰ دقیقه

دما (درجه سانتی‌گراد)	بازده (درصد)
۴۰	۱۰
۶۰	۷۴
۷۷	۹۱

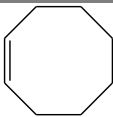
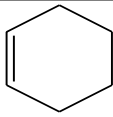
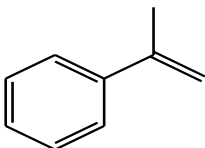
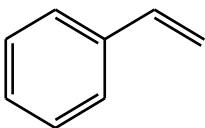

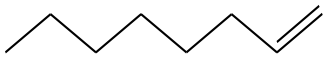
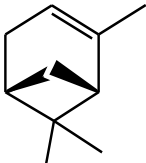


شکل (۳-۱۴): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو آکتن با ۱/۱۲ میلی لیتر TBHP در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ در مدت ۶۰ دقیقه .

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

در این فرایند آلکن های مختلف برای واکنش اپوکسایش، بر پایه ی روش گفته شده در بخش (۲-۴-۸) به کار گرفته شدند. داده های آن در جدول (۳-۹) آمده است. همه ی واکنش ها با ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشری بوتیل هیدرو پراکسید و ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن انجام شد. آلکن های انتهایی در مدت زمان طولانی تری واکنش اپوکسایش را انجام می دهند. این افزایش زمان را می توان به ویژگی الکترون دوستی آلکن نسبت داد. هر چه آلکن الکترون دهنده تر باشد در واکنش اپوکسایش راحت تر شرکت می کند. از آن جایی که آلکن های انتهایی ویژگی الکترون دهنده گی کمتری دارند از این رو، واکنش های اپوکسایش را در مدت زمان طولانی تری انجام می دهند.

جدول (۳-۹): داده‌های حاصل از اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن M O- IFNZ، ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در زمان‌های مختلف و در دمای جوش حلال.

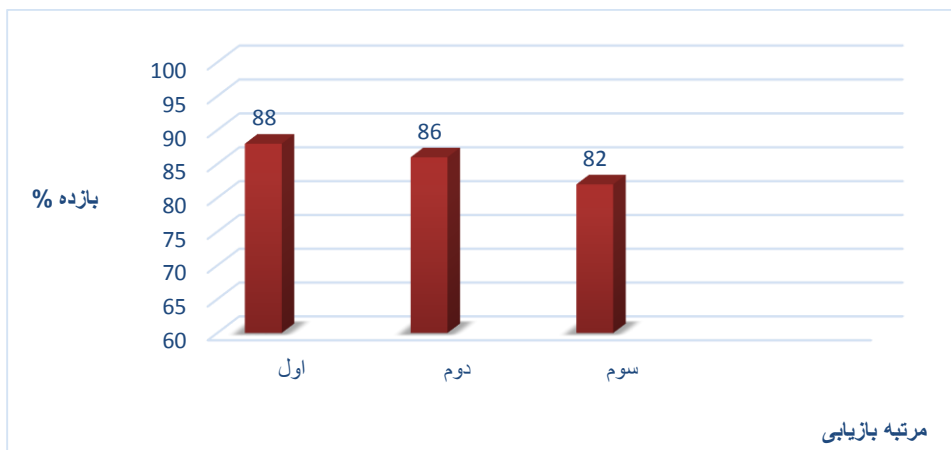
آلکن	ساختار	زمان (ساعت)	بازده %
سیکلو اکتن		۱	۹۱
سیکلو هگزن		۱	۹۰
α -متیل استایرن		۲	۹۰
استایرن		۴	۸۰
۱- هگزن		۴	۵۹
۱- اکتن		۴	۴۷
α پینین		۳	۸۳

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

واکنش‌های انجام شده برای بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ در بخش (۲-۴-۹) گفته شده و داده‌ها در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۱۵) آورده شده است. با بررسی این داده‌ها، مشخص شد که این کاتالیزگر حتی پس از ۳ بار به کارگیری پی در پی همچنان کارایی کاتالیزوری خود را مانند شکل اولیه خود حفظ کرده است و این پایداری بالای این کاتالیزگر را نشان می‌دهد.

جدول (۳-۱۰) بررسی بازیابی کاتالیزگر Mo-IFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۱/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر به مدت ۶۰ دقیقه.

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



شکل (۳-۱۵): بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNZ در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی - مول اکسنده TBHP در ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۶۰ دقیقه.

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

همانطور که در جدول (۳-۱۱) دیده می شود، در شرایط بهینه، برای اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن نیاز به ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNZ، ۱/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن و ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروپراکسید به عنوان اکسنده در مدت ۶۰ دقیقه بوده است.

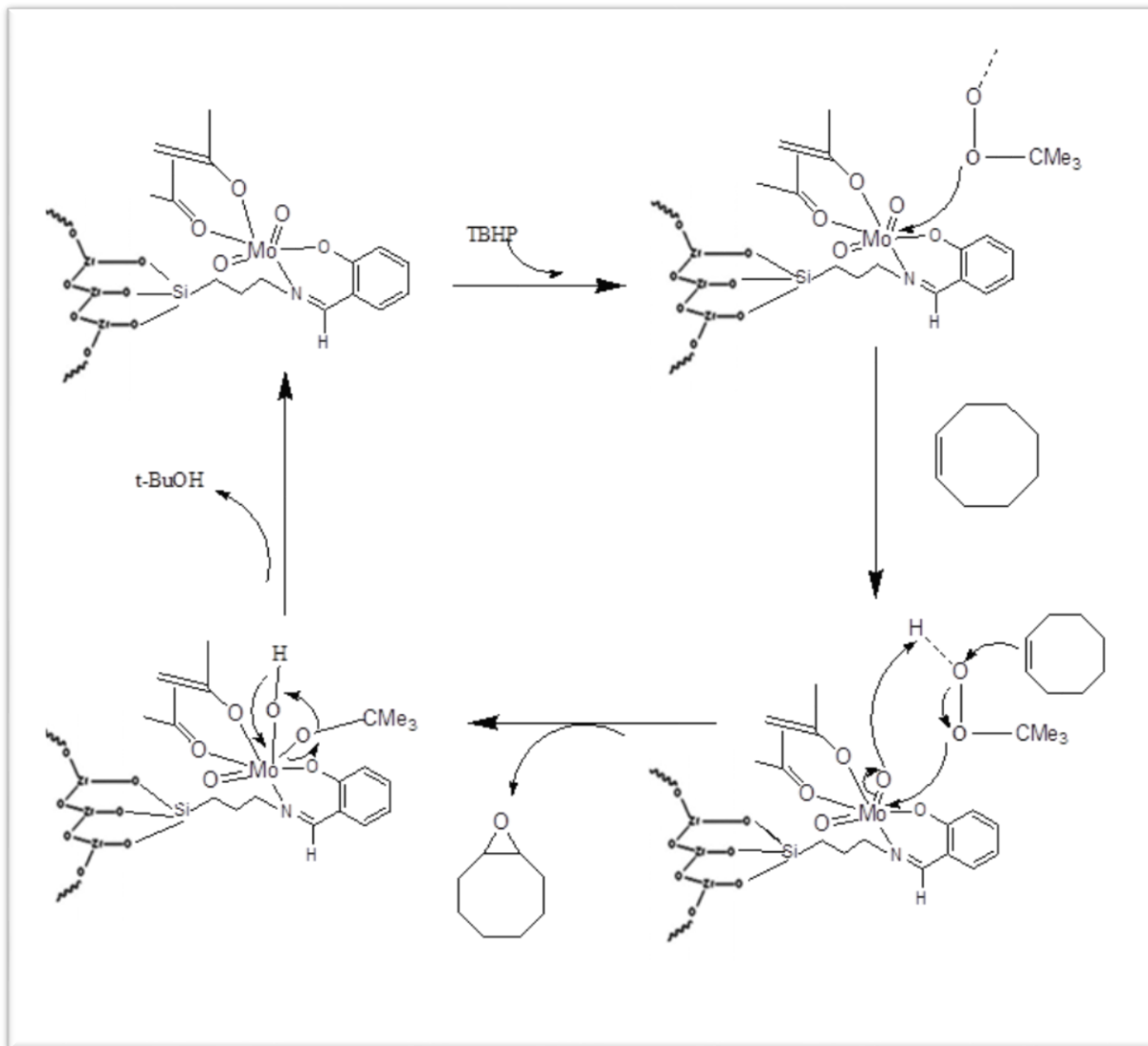
جدول (۳-۱۱) شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن

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

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

مطالعه مکانیسم انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری نیاز به بررسی‌های زیادی دارد که در بیشتر موارد شرایط لازم فراهم نیست. بنابراین، برای این سیستم مکانیسم واکنش مطالعه نشده است. فراهانی سیستم کاتالیزوری مشابهی را به صورت ناهمگن مطالعه کرده است [۹۰]. در مکانیسم انتقال اکسیژن پیشنهاد شده در این گزارش (شکل ۳-۱۶)، اکسنده t-BuOOH به فلز کوردینه شده و تولید حدواسط آلکیل پراکسو مولیبدن می‌کند. اکسیژن پراکسیدی خصلت الکتروفیلی دارد، این اتم اکسیژن مستقیماً به اولفین منتقل می‌شود. مطالعات نشان داده است کمپلکس آلکیل هیدروپراکسید یک حدواسط کارآمد پذیرفته شده برای

مکانیسم انتقال اکسیژن به اولفین با TBHP و کاتالیزگر کمپلکس مولیبدن می‌باشد. و اپوکسید محصول اصلی آن محسوب می‌شود.



شکل (۳-۱۶): مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس مولیبدن.

۳-۳ نتیجه گیری

مقایسه کارایی کاتالیزگر ناهمگن سنتز شده در این پژوهش با کاتالیزگرهای مشابه در فرآیند اپوکسایش آلکن‌ها در جدول (۳-۱۲) آورده شده است.

برای مقایسه کارایی کاتالیزگر تهیه شده با سایر کاتالیزگرها ابتدا بر اساس فرمول زیر پارامترهای بازده، میلی مول آلکن، زمان، و میلی مول کاتالیزگر در نظر گرفته شد و پارامتر TOF که نشان دهنده کارایی کاتالیزگر بر حسب $(\frac{1}{h})$ بود بدست آمد.

$$TOF = \frac{\text{(میلی مول آلکن)}(\text{بازده})}{\text{(میلی مول کاتالیزگر)}(\text{زمان})}$$

همان‌طور که مشاهده می‌شود، کاتالیزگر $\text{MoO}_2\text{gly}(\text{acac})@\text{AmpMCM-41}$ واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن را با نسبت ۲:۱ اکسنده به واکنشگر، با درصد تبدیل ۵۴ و $\text{TOF}=146 \text{ h}^{-1}$ به انجام رسانده است [۹۰]. در مقایسه با آن، کاتالیزگر $\text{MCM-41-SB-MoO}_2(\text{acac})$ ، واکنش اپوکسایش را با نسبت ۲:۱ اکسنده به واکنشگر، با درصد تبدیل ۹۴ و $\text{TOF}=147 \text{ h}^{-1}$ انجام داد [۹۱]. کاتالیزگر $\text{MoO}_2\text{dpp}@\text{AmpMCM-41}$ واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن را با درصد تبدیل برابر ۹۲٪ و TOF برابر 408 h^{-1} انجام داده است [۹۲]. در حالیکه این پژوهش بر روی بستر معدنی نانو زیرکونیا انجام گرفت و نشان داد این کاتالیزگر واکنش اپوکسایش را با نسبت ۲:۱ اکسنده به واکنشگر مشابه سیستم‌های کاتالیزوری بالا، اما با درصد تبدیل ۹۱ و مقدار $\text{TOF}=126/38 \text{ h}^{-1}$ به انجام رسانده است. این نتایج نشان دهنده آن است که کاتالیزگر این پژوهش فعالیت کاتالیزوری را با بازده بالایی انجام داده است.

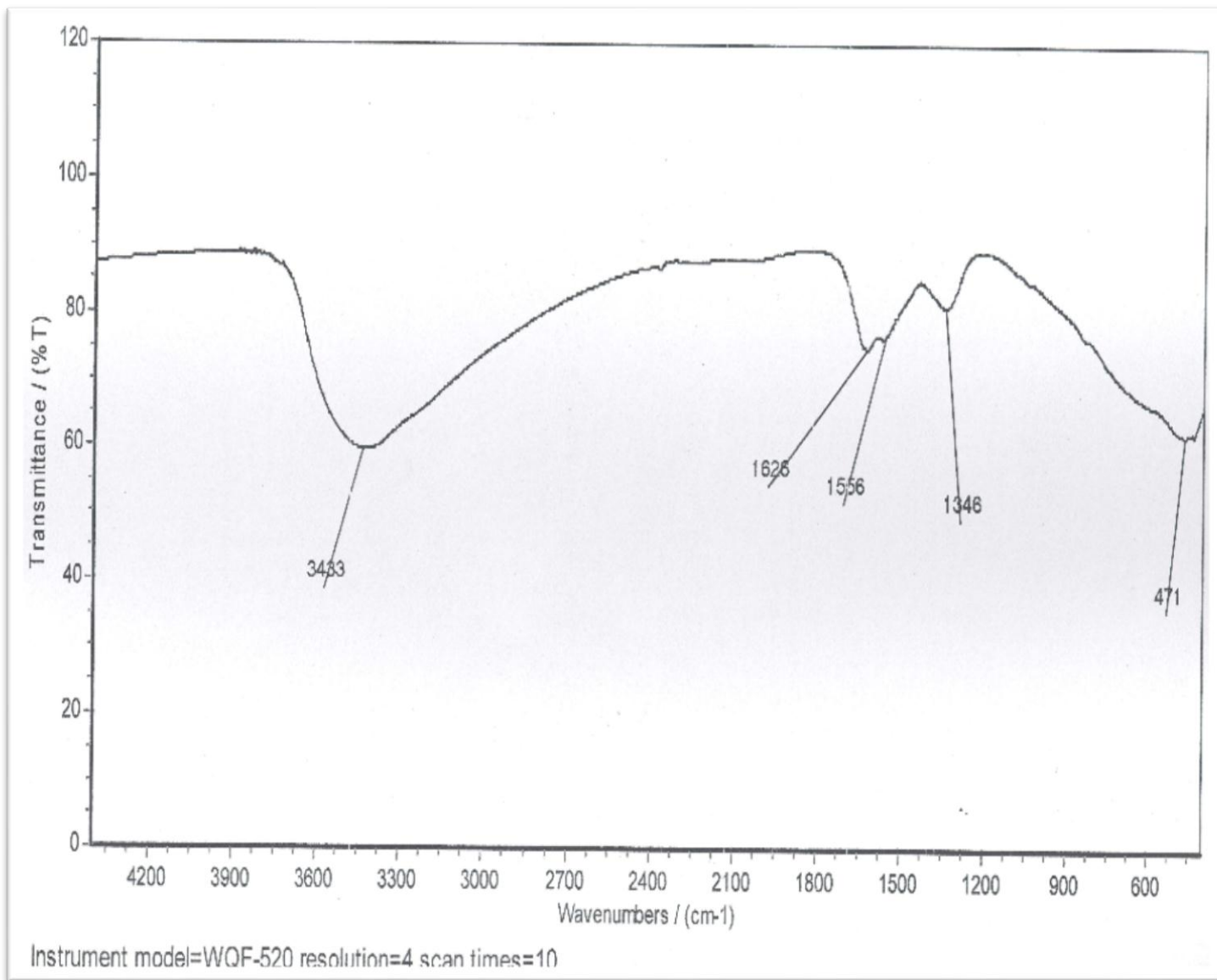
جدول (۳-۱۲) : مقایسه سیستم کاتالیزوری Mo-IFNZ با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه .

Ref	TOF(h ⁻¹)	درصد تبدیل	مقدار کاتالیزگر (mmol /g)	نسبت اکسنده به واکنشگر	زمان Min	اولفین Mmol	اکسنده mmol (ml)	بستر
[۹۰]	۱۴۶	۵۴	۰/۰۰۷۴	۲:۱	۱۲۰	۸	۱۴/۴ (-)	MoO ₂ glyacac @ AmpMCM-41
[۹۱]	۱۴/۷	۹۴	۱/۶	۲:۱	۱۲۰	۵	۱ (-)	MCM-41-SB-MoO ₂ (acac)
[۹۲]	۴۰.۸	۹۲	۰/۱۵	۲:۱	۵۴۰	۶	- (۱/۵)	MoO ₂ dpp@ AmpMCM-41
	۲۸/۱۲	۹۰	۰/۰۰۸۷	۲:۱	۲۷۰	۰/۵	۱/۱۲	MoO ₂ (acac) ₂ @AFNZ
-	۱۲۶/۳۹	۹۱	۰/۰۰۳۶	۲:۱	۶۰	۰/۵	۱/۱۲ (-)	MoO ₂ (acac)@I IFNZ

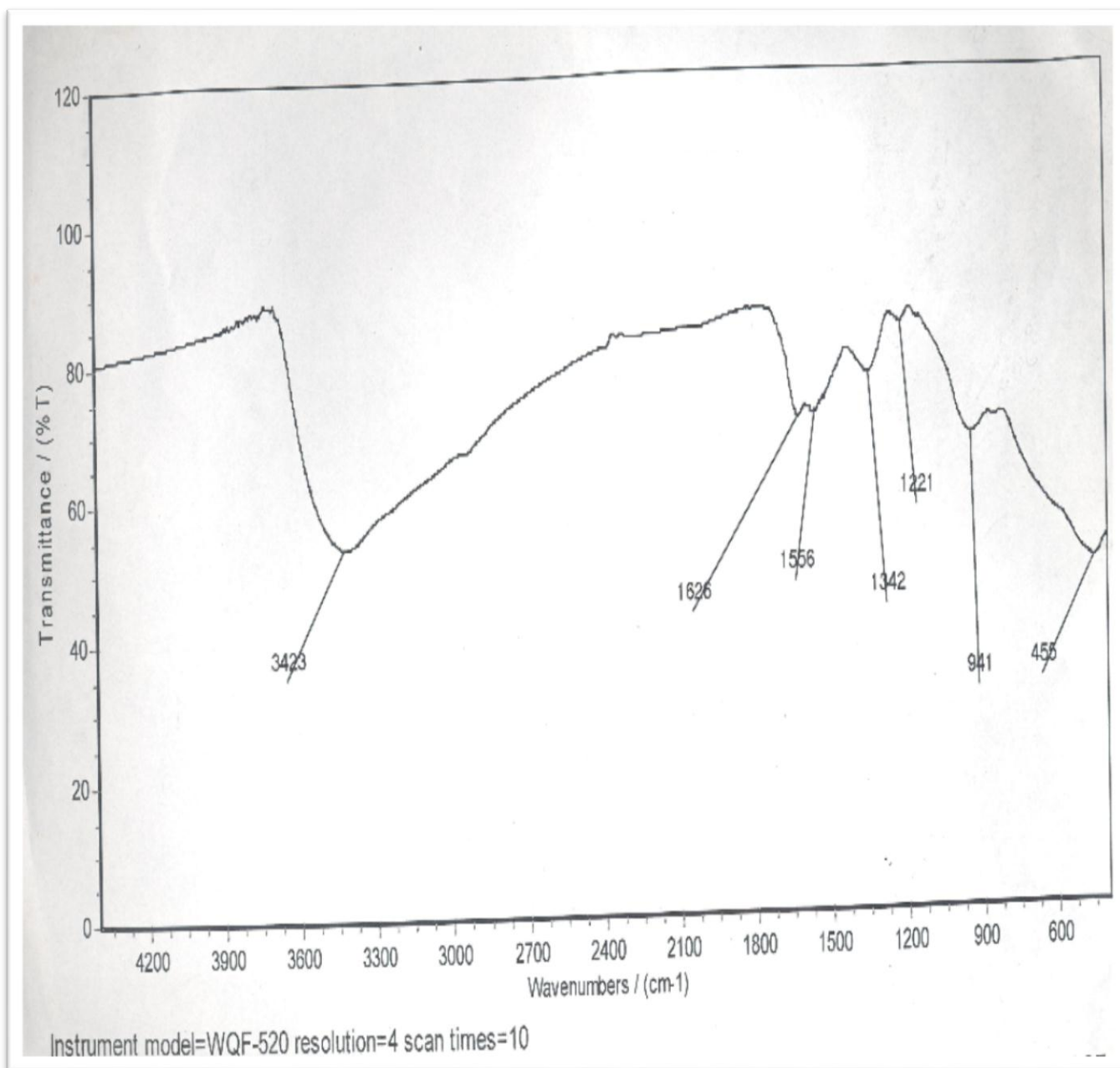
۳-۴ آینده نگری

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

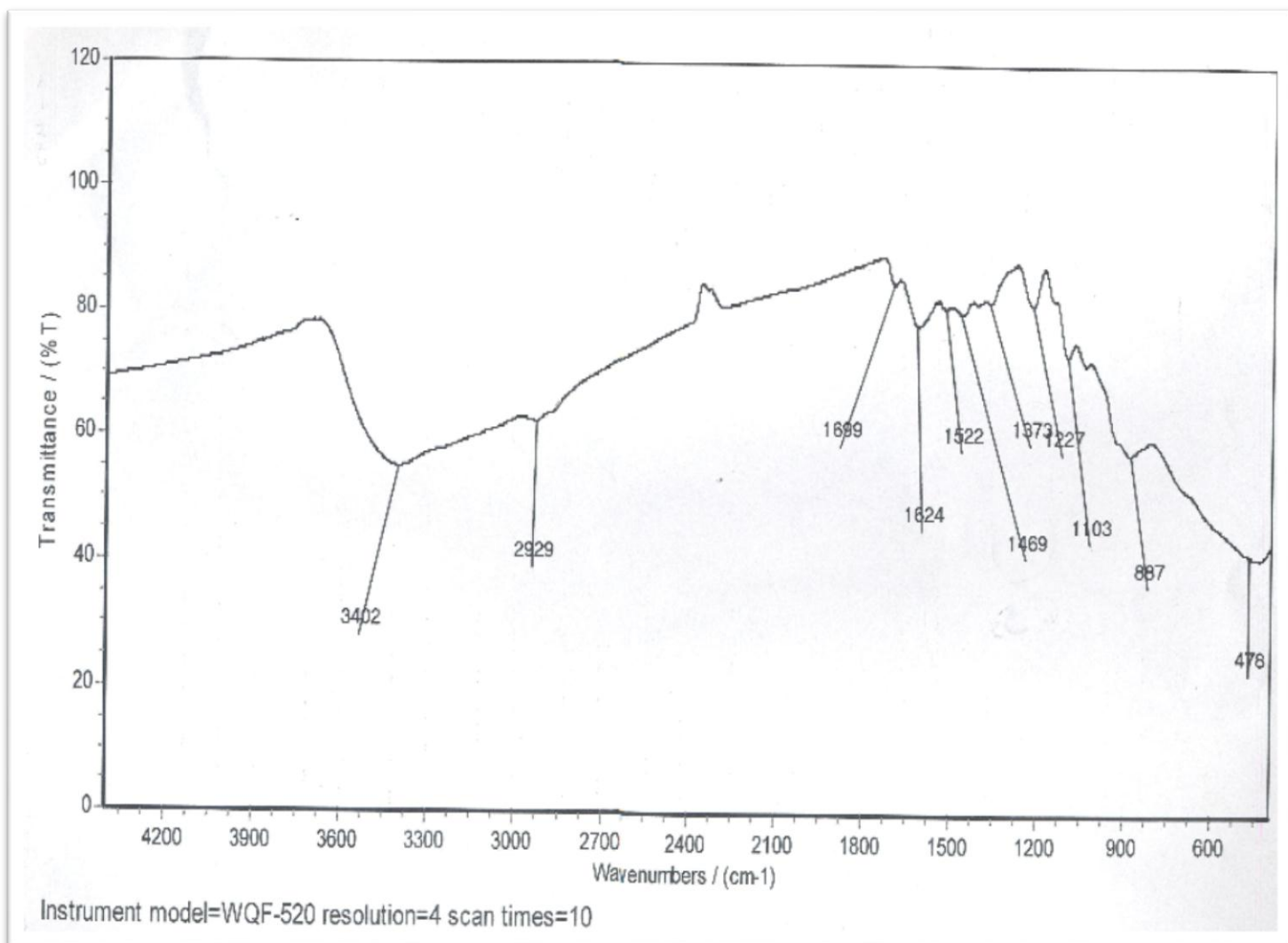
پیوست



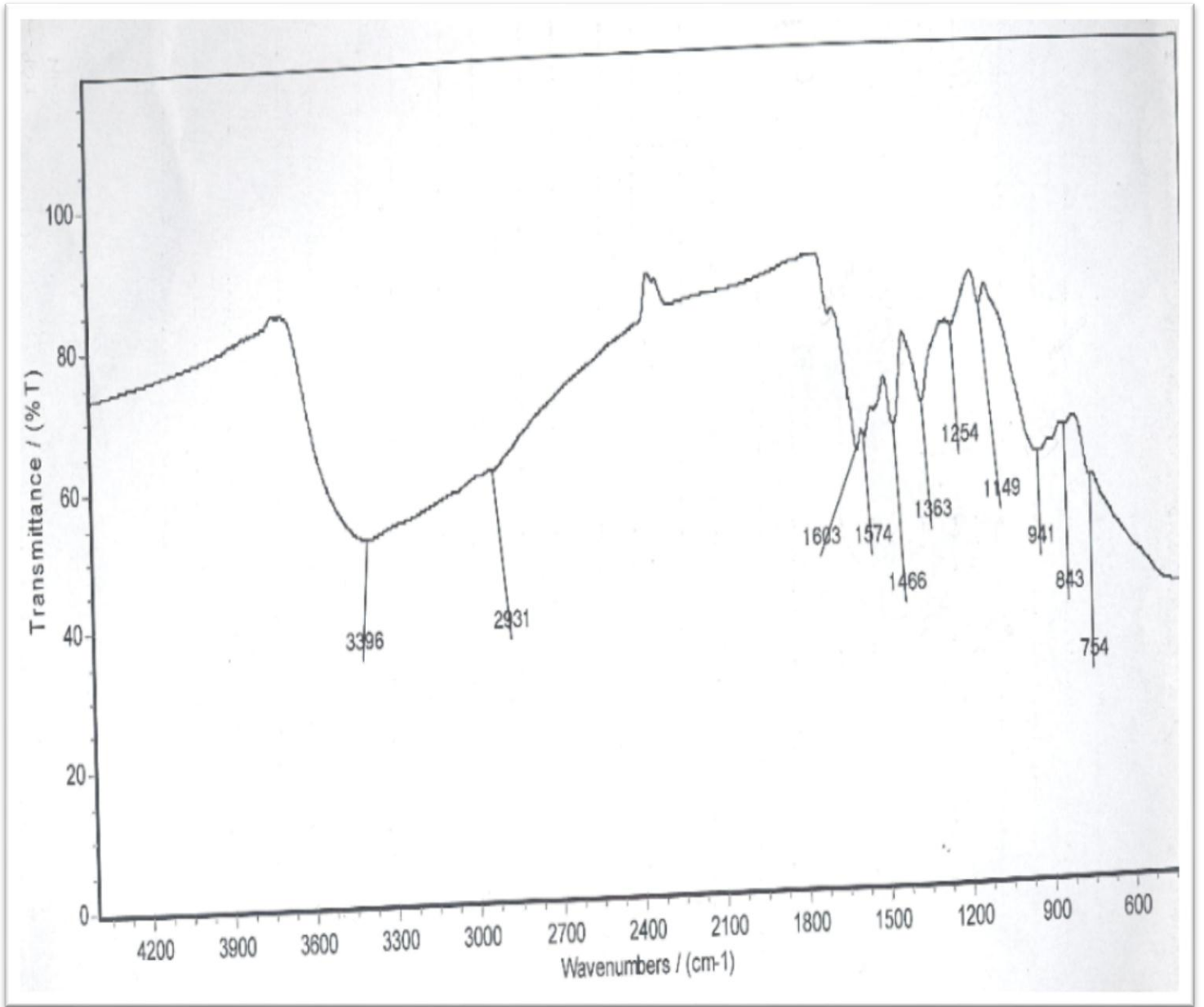
شکل ۱: طیف FT-IR زیرکونیا



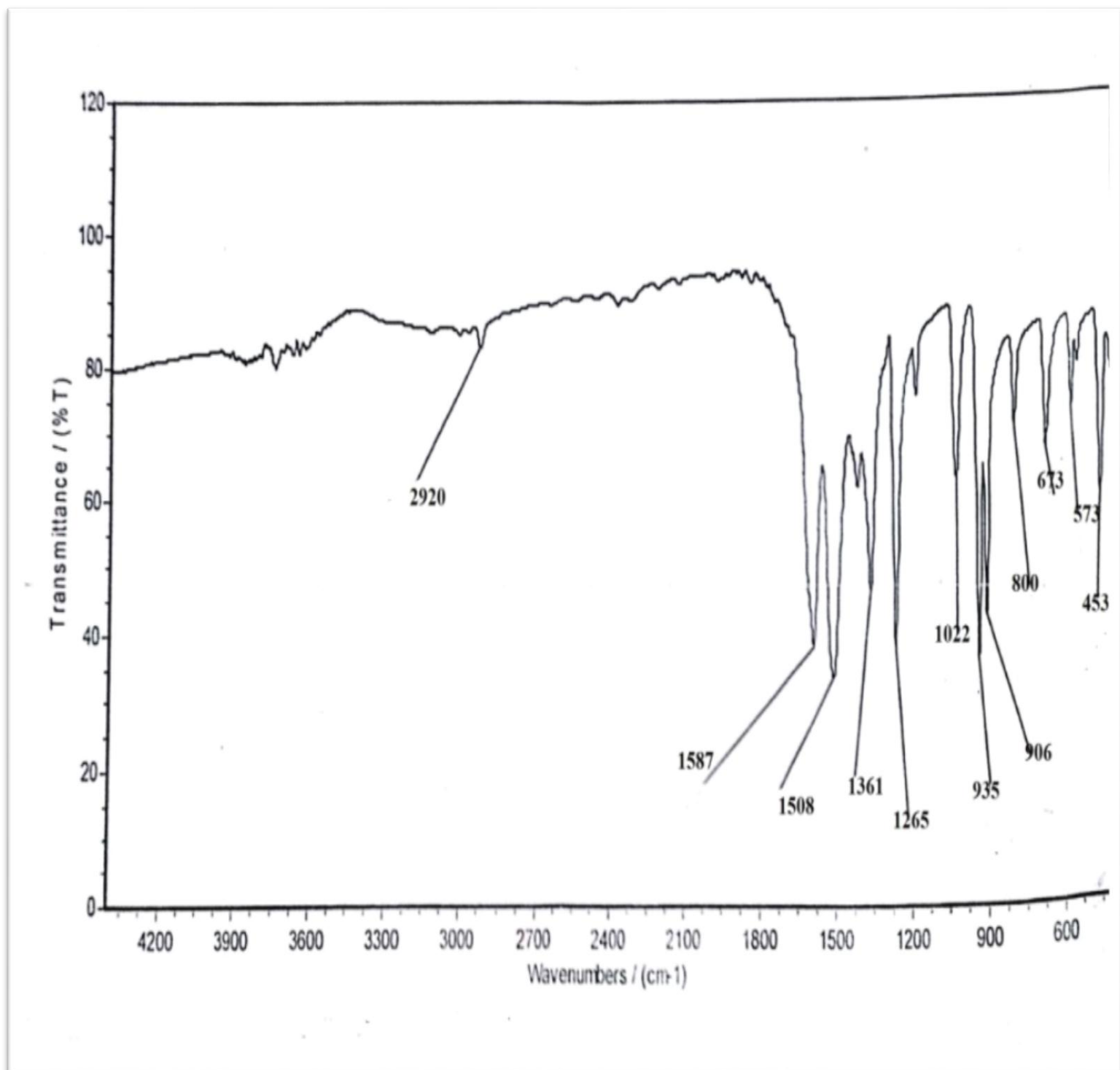
شکل ۲: طیف FT-IR زیرکونیای آمین دار شده



شکل ۳: طیف FT-IR زیرکونیای ایمین دار شده



شکل ۴: طیف FT-IR کاتالیزور ناهمگن Mo-IFNZ



شکل ۵: طیف FT-IR کمپلکس مولیبیدن.

- [1]. J. F. Lepage. “Applied Heterogeneous Catalysis.” *Editions Technip*. **1987**, 1-15.
- [2]. N. End, Kai-Uwe. Schoning. *Toppic In Carrent Chemistry*. **2004**, 242, 241-271.
- [3]. A. D. Pomogailo. *Kinet. Catal.* **2004**, 45, 61-103.
- [4]. F. Zaera, Z. Ma. “Heterogeneous Catalysis by Metals”, *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, wiley, New York (**2006**)
- [5]. B. Delmon. J, *Thermal Anal, Calor.* 2007, 90, 49-65.
- [6]. T. G. Dikerson, N. N. Resad, K. D. Janda. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3275.
- [7]. F. Traina, N. Pernicon. “La Chemical El. *Industrial.*” **1970**, 52, 1-12.
- [8]. C. A. McNamara, M. J. Dioxan, M. Bradley. *Chem. Rev.* **2002**, 102, 3275-3300.
- [9]. C. J. H. Rodes, *Royal Soc Chem* **2000**. 57.
- [10]. K. Deshpande, A. Mukasyan, A. Varma, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 4896–4904.
- [11]. X.Y. Tao, X.N. Wang, X.D. Li, *Nano Lett.* **2007**, 7, 3172–3176.
- [13]. V. Singh, V. Sapehiyia, V. Srivastava, S. Kaur, *Cata Commun* **2006**, 7, 571–578.
- [14]. A. Srivastava, M.K. Dongare, *Mater. Lett .* **1981**, 3, 111–115.
- [15]. S.Y. Chen, L.Y. Jang, S. Cheng, *J. Phys. Chem. B.* **2006**, 110, 11761–11771.
- [16]. S. Benfe, E. Knozinger, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1203–1209.
- [17]. S.M. Woodley, S. Hamad, J.A. Mejíasb, C.R.A. Catlow, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 1927–1933.
- [18]. P. F. Know Les, D. M. Dooley, in: H. sigel, A. sigel (Eds), *Met. Ions Biol. Syst.*, Vol. 30, M Dekker, New York , **1994**, p. 361.
- [19]. R. R Gagne, R. P. Kreh, J. A. Dodge, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 1226.
- [20]. Braimam, M. Mathies, R, *Proc. Natl. Acad. Sci. V-S-A.* **1982**, 79, 403, 407.
- [21]. Macara, I. G. Mcleed, G.C. *Kustin., Biochem. J.* **1979**, 181, 457.
- [22] . K. P. Wainwright, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 166, 350.
- [23] . C. M. da Silva, D. L. da Silva, L. V. Modolo, R. B. Alves, M. A. de Resende, C. V. B. Martins, A. de Fatima, *J. Adv. Res.* **2011**, 2, 1-8.
- [24]. N. E. Borisova, M. D. Reshetova, Y. A. Ustynyuk, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 46-79

- [25]. K. B. Gudasi, M. S. Patil, R. S. Vadavi, R. V. Shenoy, S. A. Patil, *Transition Met. Chem.* **2006**, 31, 580-585.
- [26]. V. Macho, M. Kralik, J. Hudec, J. Cingelova, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 2009, 69-73.
- [27]. I. Sheikhsaie, *Russ. J. Coord. Chem.* **2007**, 33, 388-391.
- [28]. K. Noda, N. Hosoya, R. Irie, Y. Yamashita, and T. Katsuki, *Tetrahedron*, **1994**, 50, 9609.
- [29]. L. Siddall, N. Miyaura, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1185.
- [30]. E. N. Jacobsen and N. H. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 6533.
- [31]. Tabushi, N Koga - *J. Amer. Chem. Soc.* **1979** - ACS Publications.
- [32]. Bernard Meunier, *J. Amer. Chem. Soc.* **1992**, 92, 1411-1456.
- [33]. Debabrata Chatterjee Anannya Mitra , *J. Mol. Catal.* **1999** , 144 , 363-367.
- [34]. R.I. Kureshy , N.H. Khan, S.H.R. Abdi, A.K. Bhatt , *J. Mol. Catal.* **1996**, 110, 33-40.
- [35]. J. A. McCleverty, in: *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, ed. R. B. King, Wiley, *Chichester* **1994**, 5, p. 2304, p. 4240.
- [36]. R. Hahn, W. A. Herrmann, G. R. J. Artus, M. Kleine, *Polyhedron* **1995**, 14, 2953.
- [37]. S. Bhattacharjee, R. Bhattacharyya, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1151.
- [38]. R. Landau, G.A. Sullivan and D. Brown, Propylene oxide by the co-product processes. *Chem. Tech.*, **1979** 602.
- [39]. G.L. Linden and M.F. Farona, *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 3170.
- [40]. J. Sobezak and J.J. Ziolkowski, *J. Mol. Catal.*, **1977/78**, 3, 165.
- [41]. T. Yokoyama, M. Nishizawa, T. Kimura and T.M. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1985**, 58, 3271.
- [42]. Y. Kurusu, Y Masuyama, M. Saito and S. Saito, *J. Mol. Catal.*, **1986**, 37, 235.
- [43]. R. Mbeleck, K. Ambroziak, B. Saha, D. C. Sherrington, *React. Funct. Polym.* **2007**, 67, 1448 – 1457.
- [44]. K. Dallmann, R. Buffon, W. Loh, *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2002**, 178, 43 – 46
- [45]. R. Martos Calvente, J. M. Campos-Martin, J. L. G. Fierro, *Catal. Commun.* **2002**, 3, 247 – 251.
- [46]. Y. Wang, Z. Q. Wu, Z. K. Li, X. G. Zhou, *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 2509- 2511.

- [47]. M. R. Pedrosa, J. Escribano, R. Aguado, V. Diez, R. Sanz, F. J. Arnaiz, *Polyhedron* **2007**, 26, 3695 – 3702.
- [48]. M. R. Pedrosa, R. Aguado, V. Diez, J. Escribano, R. Sanz, F. J. Arnaiz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 3952 – 3954.
- [49]. H. Mimoun, I. Sweb De Roch et L. Saju, **1970**, 26, 37- 50
- [50]. A. O. Chong , K. B. Sharpless, *J. Org. Chem*, **1977**, 42, 1587-1590
- [51]. H. Shi, X. Wang, R. Hua, Z. Zhang, J. Tang, *Tetrahedron*, **2005**, 61, 1297–1307
- [52]. G. Wang, G. Chen, R.L. Luck, Z. Wang, M. Zhongcheng, D.G. Evans, X. Duan, *Inorg.Chim. Acta .* **2004**, 357, 3223–3229.
- [53]. M. Yamazaki, H. Endo, M. Tomoyama, Y. Kurusu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1983**, 56, 3523–3524
- [54]. N. Indictor, W. Brill, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2074–2075.
- [55]. C.-C. Su, J.W. Reed, E.S. Gould, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 337–342
- [56]. S. Ivanov, R.S. Boeva, S. Tanielyan, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1976**, 5, 297–301.
- [57]. R.S. Boeva, S.V. Kotov, N. Jordanov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1984**, 24, 239–242.
- [58]. S. Bhaduri, H. Khwaja, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 415–418.
- [59]. T. Yokoyama, M. Nishizawa, T. Kimura, T.M. Suzuki, *Chem. Lett.* **1983**, 1703–1706.
- [60]. T. Yokoyama, M. Nishizawa, T. Kimura, T.M. Suzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, 58, 3271–3276.
- [61]. Y. Kurusu, Y. Masuyama, M. Saito, S. Saito, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1986**, 37, 235–241
- [62]. D. C. Sherrington, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 401–414
- [63]. A. Corma, A. Fuerte, M. Iglesias, F. Sa ´nchez, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, 218, 225–234
- [64]. E. F. M. Barradas, A.R. Cestari, C. Aioldi, R. Buffon, *Braz. J. Chem. Eng.* **1998**, 15, 146–150
- [65]. S. Teixeira, K. Dallmann, U. Schuchardt, R. Buffon, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 167, 182-173.
- [66]. S.K. Maiti, S. Dinda, M. Nandi, A. Bhaumik, R. Bhattacharyya, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 287, 135–141

- [67]. A.T. Papaci´dero, L.A. Rocha, B.L. Caetano, E. Molina, H.C. Sacco, E.J. Nassar, Y.Martinelli, C. Mello, S. Nakagaki, K.J. Ciuffi, *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2006**, 275, 27–35.
- [68]. S. Tanase, C. Foltz, R. Gelder, R. Hage, E. Bouwman, J. Reedijk, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 225, 161–167.
- [69]. R.G. Bergman, M.K. *Trost*, **1991**, 10, 1172–1178.
- [70]. Y. Kurusu, Y. Masuyama, M. Saito, S. Saito, *J. Mol. Catal.* **1986**, 37, 235 - 241.
- [71]. A. Zsigmond, A. Horv´ath, F. Notheisz, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 171, 95-102.
- [72]. W. Zeng, J. Li, S. Qin, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, 9, 10–12.
- [73]. B.M. Choudary, P.N. Reddy, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 103, L1–L3.
- [74]. S.S. Kurek, P. Michorczyk, A.-M. Balisz, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 194, 237–248.
- [75]. J.-Y. Liu, X.-F. Li, Y.-Z. Li, W.-B. Chang, A.-J. Huang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 187, 163–167.
- [76]. T. Joseph, S.B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 229, 241–247.
- [77]. Y. Luo, J. Lin, *Mesopor. Micropor. Mater.* **2005**, 86, 23–30.
- [78]. R. Alc´antara, L. Canoira, P. Guilherme-Joao, J.P. P´erez-Mendo, *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, 218, 269–279.
- [79]. L.I. Matienko, L.A. Mosolova, *Kinetic Catal.* **2005**, 46, 328–333.
- [80]. A. Butler, M.J. Clague, G.E. *Meister*, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 625–638.
- [81]. V.M. Dembitsky, *Tetrahedron* **2003**, 59, 4701–4720.
- [82]. D. Rehder, G. Santoni, G.M. Licini, C. Schulzke, B. Meier, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 237, 53–63.
- [83]. V. Hulea, E. Dumitriu, *Appl. Catal. A: Gen.* **2004**, 277, 99–106.
- [84]. G. Grivani, S. Tangestaninejad, A. Halili. *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, 10, 914-917.
- [85]. G. Sienel, R. Rieth, K. T. Row Bottom. In: ‘‘Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry’’. 6th ed. Verlag Chemie, *Weinheim*. **2003**, 269.
- [86]. D. L. Trent. In: ‘‘Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology’’. On-line Edition, *John Wiley and Sons*. New York. **2001**.
- [87]. J. Bernadou. B. Meunier. *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 171.

- [88]. R. A. Johnson, K. B. Sharpless. ‘‘Catalytic Asymmetric Epoxidation of Allylic Alcohols’’ Ojima(Ed), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, New York, Chapter 6A, 231–280.
- [89]. H. Vrubel, K. J. Ciuffi, F. S. Nunes, Sh. Nakagaki, *Appl. Catal. A.* (2009), 368,139–145.
- [90]. T. Luts, R. Frank, W.Suprun, S. Fritzsich, E.H Hawkins, H. Papp, *J. Mol. Catal A: Chem.* 2007, 273, 250–258.
- [91]. H. Arzoumanian, *Coord. Chem. Rev.* 1998, 178-180,191–202.

Abstract

Use of zirconia as catalyst and catalyst support has increased manifold over the past decade. Catalytic applications of zirconia powder have been reported in a variety of reactions such as alkylation, condensation, isomerization, cracking, hydration and oxidation. In this work sol-gel derived nano-zirconia has been functionalized with 3-tri-methoxy silyl propyl amine by refluxing in toluene. Then the amine group was converted to Schiff base by refluxing with salicyl aldehyde in ethanol (IFNZ). Schiff base functionalized zirconia, then was refluxed in a solution of $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ in CHCl_3 and metalated catalyst, Mo-IFNZ, has been prepared. CHN and ICP analysis showed that the amount of nitrogen and Mo loading on Mo-IFNZ are 0.330 and 0.237 mmol/g, respectively. Mo-IFNZ was also characterized by FT-IR, TG-DSC and TEM technique. The catalytic procedure for this catalyst was optimized for different parameters such as amount of catalyst (10 , 15 , 20 and 25 mg), type of solvent (chloroform, dichloromethane, carbon tetrachloride, methanol, acetone and acetonitrile), amount of solvent(1, 2 and 3ml chloroform), type of oxidant(t-butyl-hydro-peroxide and hydrogen peroxide), amount of oxidant (0.1, 0.2, and 0.3ml t-butyl-hydro-peroxide) and time (30-150 min). It was found that the optimized conditions with this heterogeneous nano-catalyst were 15mg of catalyst, 1.5ml CCl_4 as solvent, and 1.12 mmol tert-butyl hydro peroxide as oxidant in 60 min time.

Keywords: *Epoxidation; Sol- gel; 3- trimethoxy silyl propyl amine; Acetyl.*



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

**Preparation and characterization of Molybdenum complexes supported
on Schiff base functionalized zirconia and investigation of its catalytic
properties in epoxidation of alkenes**

H.Moghaddam

**Supervisor:
Dr. M. Mirzaee**

November 2014

