

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده : شیمی

گروه: شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس مولیبدن تثبیت شده روی کربن فعال و بررسی

خاصیت کاتالیزوری آن

دانشجو:

آرمینا زاده امیری

استاد راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

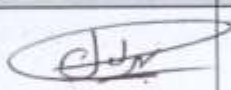
آذر ۱۳۹۳

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده : شیمی

گروه : معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد خانم آرمینا زاده امیری به شماره دانشجویی : ۹۱۰۳۴۸۴  
 تحت عنوان: تهیه و شناسایی کمپلکس مولیبدن تثبیت شده روی کربن فعال و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن  
 در تاریخ ۹۳/۹/۱۲ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد مورد ارزیابی و با درجه عالی مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
			دکتر بهرام بهرامیان

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	دکتر فاطمه مصدراامور		دکتر مهدی میرزایی
			دکتر محمد باخرد

## تعهد نامه

اینجانب آرمینا زاده امیری دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس مولیبدن تثبیت شده

### روی کربن فعال و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن

تحت راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » 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.

## چکیده

افزایش نگرانی‌های زیست محیطی و پیشرفت فرآیندهای شیمی سبز، جایگزینی کاتالیزگرهای همگن را با انواع ناهمگن آن ضروری کرده است. در این پژوهش کربن فعال به سبب خواص ویژه‌ای که دارد به‌عنوان یک بستر مناسب بکار گرفته شد. مهمترین این خواص مقاومت در محیط‌های اسیدی و بازی، ارزان قیمت بودن، تخلخل و مساحت سطح بالا و امکان بازیافت فلزات با سوزاندن بستر می‌باشد. در این تحقیق، ابتدا کربن فعال عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید با تیونیل کلراید، کلردار و سپس لیگاند دی‌اتیلن تری‌آمین جایگزین کلر گردید و در ادامه کمپلکس مولیبدن به کربن فعال عامل دار شده افزوده و کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) تهیه شد. برای کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) پس از اتصال لیگاند دی‌اتیلن تری‌آمین به کربن فعال آسیل کلرایدار شده، در مرحله بعد با رفلاکس بوسیله سالیسیل‌آلدهید در اتانول گروه آمین به بازشیف تبدیل و سپس کمپلکس مولیبدن افزوده و کاتالیزگر ناهمگن تهیه شد. این کاتالیزگرها با تکنیک‌های CHN، FT-IR، TG/DTA، SEM و ICP مورد بررسی قرار گرفتند سپس در اپوکسایش آلکن‌های مختلف بکار گرفته شدند. همچنین فرآیند کاتالیزوری برای پارامترهای مختلفی مانند مقدار کاتالیزگر، حلال، اکسنده، دما و زمان بهینه شد و بازده واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید. فعالیت بالا و بازیابی مجدد از مزایای این کاتالیزگرها می‌باشد.

کلمات کلیدی: کربن فعال، اپوکسایش، MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub>، آلکن.

**اگر این اثر را منزلی باشد آن را تقدیم می‌کنم به:**

**پدر و مادر عزیزم،**

**آنان که همیشه دوستشان دارم و سلامتشان را از خداوند متعال خواستارم.**

**و**

**عزیزانی که دعای خیرشان بدرقه راهم بوده و هست.**

روزی که برای اولین بار قلم به دست گرفتم معلم کلاس اول، نخستین جرعه‌های دانستن را به کام تشنه ام ریخت و من نیز چون همکلاسی‌هایم جرعه جرعه تشنه‌تر شدم تا امروز.

امروز مفتخرم از تمام اساتیدی که بعد از آن روز تا به این لحظه در این گزر پر فراز و نشیب بیست و اندی ساله هر یک به جرعه ای کام تشنه ام را مهمان کرده اند، قدردانی کرده و این اثر ناپیاز را به نمایندگی همه آن چراغ‌های فروزنده تقدیم کنم به دو بزرگ‌مردی که آنچه از آن‌ها آموختم هرگز در وصف نخواهد گنید:

استاد، راهنمای گرانقدرم **دکتر بهرام بهرامیان**

و

استاد ارجمند **دکتر مهدی میرزایی**

و در فاتمه از همه کسانی که دین و فقی نسبت به من دارند بخصوص دوست عزیزم خانم رمله دوستی که مرا در طی این مدت یاری نمودند قدردانی و تشکر می‌نمایم.

آرمینا زاده امیری

پائیز ۱۳۹۳

## فهرست مطالب

### فصل اول

۱-۱-کاتالیزگرها.....	۲
۱-۱-۱-انواع کاتالیزگرها.....	۲
۱-۱-۱-۱-کاتالیزگر همگن.....	۲
۱-۱-۱-۲-کاتالیزگر ناهمگن.....	۳
۱-۱-۲-روش‌های افزایش سطح کاتالیزگر.....	۴
۱-۱-۳-بستر کاتالیزگر.....	۴
۱-۳-۱-کربن فعال.....	۵
۱-۳-۱-۱-انواع کربن فعال.....	۶
۱-۳-۱-۲-ساختار کربن فعال.....	۷
۱-۳-۱-۳-اندازه و ساختار منافذ کربن فعال.....	۸
۱-۳-۱-۴-ویژگی‌های کربن فعال.....	۹
۱-۴-۱-واکنش اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها.....	۱۰
۱-۴-۲-اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگرهای حاوی مولیبدن.....	۱۲
۱-۴-۳-مروری بر کارهای گذشته.....	۱۳

### فصل دوم

۱-۲-بررسی اپوکسایش آلکن‌ها توسط سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن و بازشیف مولیبدن تثبیت شده بر روی کربن فعال عامل‌دار شده.....	۲۱
۱-۲-۱-مواد بکار گرفته شده.....	۲۱
۱-۲-۲-دستگاه‌های بکار گرفته شده.....	۲۲
۱-۲-۱-۲-دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC).....	۲۲
۱-۲-۲-۲-دستگاه آنالیز عنصری (CHN).....	۲۳
۱-۲-۳-۲-دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR).....	۲۳
۱-۲-۴-۲-دستگاه ICP.....	۲۳
۱-۲-۵-۲-دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....	۲۳
۱-۲-۶-۲-دستگاه آنالیز حرارتی (TG/DTA).....	۲۳



۳-۱-۲-بررسی اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله ی سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن تثبیت شده بر روی کربن فعال عامل‌دار شده	۲۴
۳-۱-۲-۱-عامل‌دار کردن کربن فعال با گروه کربوکسیلیک اسید	۲۴
۳-۱-۲-۲-عامل‌دار کردن کربن فعال با تیونیل کلراید	۲۴
۳-۳-۱-۲-تثبیت لیگاند دی‌اتیلن‌تری‌آمین (dien) بر روی کربن فعال (AC)	۲۵
۳-۱-۲-۴-واکنش سالیسیل آلدهید با کربن فعال عامل‌دار شده	۲۵
۳-۱-۲-۵-تهیه کمپلکس دی‌اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	۲۶
۳-۱-۲-۶-تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن $\text{AC-dien-MoO}_2(\text{acac})$	۲۶
۳-۱-۲-۷-تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن $\text{AC-Schiff-base-MoO}_2(\text{acac})$	۲۷
۳-۱-۲-۴-تهیه اکسنده اوره هیدروژن‌پراکسید	۲۷
۳-۱-۲-۵-اپوکسایش آلکن‌ها با ترشیووتیل هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر $\text{AC-dien-MoO}_2(\text{acac})$	۲۹
۳-۱-۲-۵-۱-اثر نوع حلال	۲۸
۳-۱-۲-۵-۲-اثر نوع اکسنده	۲۸
۳-۱-۲-۵-۳-اثر زمان	۲۹
۳-۱-۲-۵-۴-اثر مقدار کاتالیزگر	۲۹
۳-۱-۲-۵-۵-اثر مقدار اکسنده	۳۰
۳-۱-۲-۵-۶-اثر مقدار حلال	۳۰
۳-۱-۲-۵-۷-اثر دما	۳۰
۳-۱-۲-۵-۸-بازیابی کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن در اپوکسایش سیکلواکتن	۳۱
۳-۱-۲-۵-۹-روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزگر ناهمگن $\text{AC-dien-MoO}_2(\text{acac})$	۳۱
۳-۱-۲-۵-۱۰-بررسی کاتالیزگر ناهمگن $\text{AC-Schiff-base-MoO}_2(\text{acac})$	۳۱

## فصل سوم

۱-۳-اهمیت و هدف از انجام پژوهش	۳۳
۲-۳-شناسایی و بررسی دو کاتالیزگر ناهمگن $\text{AC-dien-MoO}_2(\text{acac})$ و $\text{AC-Schiff-base-MoO}_2(\text{acac})$	۳۶
۲-۲-۳-آسیله کردن کربن فعال	۳۶
۳-۲-۳-آمین‌دار کردن کربن فعال	۳۷
۴-۲-۳-کمپلکس کاتالیزگر ناهمگن $\text{AC-dien-MoO}_2(\text{acac})$	۳۸
۵-۲-۳-لیگاند باز شیف بر روی بستر کربن فعال	۳۹

۴۰.....	۳-۲-۶-کمپلکس کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO <sub>2</sub> (acac)
۴۱.....	۳-۲-۷-بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM
۴۳.....	۳-۲-۸-آنالیز عنصری CHN و ICP
۴۳.....	۳-۲-۹-آنالیز حرارتی (TG/DTA)
	۳-۳-بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده و بهینه سازی عوامل موثر در اپوکسایش
۴۶.....	سیکلواکتن
۴۶.....	۳-۳-۱-بررسی اثر نوع حلال
۵۰.....	۳-۳-۲-بررسی اثر نوع اکسنده
۵۲.....	۳-۳-۳-بررسی اثر زمان
۵۵.....	۳-۳-۴-بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۵۷.....	۳-۳-۵-بررسی اثر مقدار اکسنده
۶۰.....	۳-۳-۶-بررسی اثر مقدار حلال
۶۲.....	۳-۳-۷-بررسی اثر دما
	۳-۳-۸-بررسی بازیابی کاتالیزگرهای ناهمگن AC-dien-MoO <sub>2</sub> (acac) و AC-Schiff-base-MoO <sub>2</sub> (acac) در
۶۵.....	اپوکسایش سیکلواکتن
	۳-۳-۹-بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای AC-dien-MoO <sub>2</sub> (acac) و AC-Schiff-base-MoO <sub>2</sub> (acac) در
۶۷.....	اپوکسایش آلکن‌های دیگر
۷۰.....	۳-۳-۱۰-مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO <sub>2</sub> (acac)
۷۲.....	۳-۴-نتیجه گیری
۷۴.....	۳-۵-آینده نگری
۷۵.....	پیوست
۷۶.....	منابع:

## فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: تصویری از کربن فعال پودری، گرانوله و فیبری و کربن نانوتیوب (به ترتیب از چپ به راست)..... ۶
- شکل ۲-۱: تصویر قطعات کربنی منحنی شکل، شامل حلقه‌های پنج ضلعی، شش ضلعی، هفت ضلعی ..... ۷
- شکل ۳-۱: انواع منافذ در کربن فعال. .... ۸
- شکل ۴-۱: مکانیسم شلدون در اپوکسایش آلکن‌ها ..... ۱۱
- شکل ۵-۱: مکانیسم شارپلس در اپوکسایش آلکن‌ها ..... ۱۱
- شکل ۶-۱: چرخه کاتالیزوری جابه جا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن ..... ۱۲
- شکل ۷-۱: مراحل آماده سازی کاتالیزگر Mo-APTS-A ..... ۱۴
- شکل ۸-۱: شمای سنتزی کاتالیزگر MnII -L1@ACox ..... ۱۵
- شکل ۹-۱: شمای سنتزی کاتالیزگر MnII -L2@ACox ..... ۱۶
- شکل ۱۰-۱: مراحل تهیه کاتالیزگرهای [MoO<sub>2</sub>(acac)@APy-MWCNT] و [MoO<sub>2</sub>(acac)@DAB-MWCNT] ..... ۱۷
- شکل ۱۲-۱: تثبیت کمپلکسی از مس روی سطح کربن فعال اصلاح شده ..... ۱۹
- شکل ۱۳-۱: تثبیت کمپلکسی از نیکل روی سطح کربن فعال اصلاح شده ..... ۱۹
- شکل ۱-۲: ساختار کمپلکس MoO<sub>2</sub> (acac)<sub>2</sub> ..... ۲۶
- شکل ۱-۳: شمای سنتزی ساختار پیشنهاد شده برای کاتالیزگر AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) ..... ۳۴
- شکل ۲-۳: شمای سنتزی ساختار پیشنهاد شده برای کاتالیزگر AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) ..... ۳۵
- شکل ۳-۳: طیف FT-IR کربن فعال آسیل کلرایدار شده ..... ۳۷
- شکل ۴-۳: طیف FT-IR کربن فعال عامل‌دار شده با دی‌اتیلن تری‌آمین ..... ۳۸
- شکل ۵-۳: طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) ..... ۳۹
- شکل ۶-۳: طیف FT-IR مربوط به AC-Schiff-base ..... ۴۰
- شکل ۷-۳: طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) ..... ۴۱

- شکل ۳-۸: SEM کربن فعال با بزرگنمایی‌های ۵۰ و ۱۰۰ ..... ۴۲
- شکل ۳-۹: SEM کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) با بزرگنمایی‌های ۵۰ و ۱۰۰ ..... ۴۲
- شکل ۳-۱۰: نمودار تجزیه حرارتی کربن فعال ..... ۴۴
- شکل ۳-۱۱: نمودار تجزیه حرارتی AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) ..... ۴۵
- شکل ۳-۱۲: نمودار تجزیه حرارتی AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) ..... ۴۵
- شکل ۳-۱۳: طرح کلی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگرهای ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) و AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) ..... ۴۶
- شکل ۳-۱۴: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) ..... ۴۸
- شکل ۳-۱۵: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) ..... ۴۹
- شکل ۳-۱۶: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال، در مدت زمان ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) ..... ۵۱
- شکل ۳-۱۷: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال، در مدت زمان ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) ..... ۵۲
- شکل ۳-۱۸: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) ..... ۵۳
- شکل ۳-۱۹: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) ..... ۵۴
- شکل ۳-۲۰: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۳۰ دقیقه ..... ۵۶
- شکل ۳-۲۱: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۳۰ دقیقه ..... ۵۷

شکل ۳-۲۲: بررسی اثر مقدار اکسنده TBHP، در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تراکلریدکربن در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه. ۵۸.....

شکل ۳-۲۳: بررسی اثر مقدار اکسنده TBHP، در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تراکلریدکربن در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه. ۵۹.....

شکل ۳-۲۴: بررسی اثر مقدار حلال تراکلریدکربن در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به‌عنوان اکسنده، با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه. ۶۱.....

شکل ۳-۲۵: بررسی اثر مقدار حلال تراکلریدکربن در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به‌عنوان اکسنده، با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه. ۶۲.....

شکل ۳-۲۶: بررسی اثر دما در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به‌عنوان اکسنده در ۱ میلی‌لیتر حلال تراکلریدکربن با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه. ۶۳.....

شکل ۳-۲۷: بررسی اثر دما در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به‌عنوان اکسنده در ۱ میلی‌لیتر حلال تراکلریدکربن با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه. ۶۴.....

شکل ۳-۲۸: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به‌عنوان اکسنده در ۱ میلی‌لیتر حلال تراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۳۰ دقیقه. ۶۶.....

شکل ۳-۲۹: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به‌عنوان اکسنده در ۱ میلی‌لیتر حلال تراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۳۰ دقیقه. ۶۷.....

شکل ۳-۳۰: چرخه کاتالیزوری انتقال اکسیژن به سیکلواکتن توسط ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) ۷۱.....

## فهرست جدول‌ها

- جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی ..... ۲۳
- جدول ۱-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac)..... ۴۹
- جدول ۲-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac)..... ۴۹
- جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال، در مدت زمان ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac)..... ۵۰
- جدول ۴-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال، در مدت زمان ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac)..... ۵۱
- جدول ۵-۳: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac)..... ۵۳
- جدول ۶-۳: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac)..... ۵۴
- جدول ۷-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۳۰ دقیقه..... ۵۵
- جدول ۸-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۳۰ دقیقه..... ۵۶
- جدول ۹-۳: بررسی اثر مقدار اکسنده TBHP، در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه..... ۵۸
- جدول ۱۰-۳: بررسی اثر مقدار اکسنده TBHP، در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه..... ۵۹
- جدول ۱۱-۳: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به عنوان اکسنده، با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه..... ۶۱
- جدول ۱۲-۳: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به عنوان اکسنده، با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه..... ۶۱
- جدول ۱۳-۳: بررسی اثر دما در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به عنوان اکسنده در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه..... ۶۳
- جدول ۱۴-۳: بررسی اثر دما در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به عنوان اکسنده در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه..... ۶۴

جدول ۳-۱۵: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به عنوان اکسنده در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۳۰ دقیقه..... ۶۵

جدول ۳-۱۶: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به عنوان اکسنده در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۳۰ دقیقه..... ۶۶

جدول ۳-۱۷: بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزگر AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول از سایر آلکن‌ها با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به عنوان اکسنده، در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۳۰ دقیقه. ۶۸.....

جدول ۳-۱۸: بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزگر AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول از سایر آلکن‌ها با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به عنوان اکسنده، در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۳۰ دقیقه. ۶۹.....

جدول ۳-۱۹: مقایسه کاتالیزگرهای AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) و AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه ..... ۷۳





فصل اول

---

مقدمه



## ۱-۱ کاتالیزرها

کاتالیزرها نقش حیاتی در بهبود کیفیت زندگی انسان به ویژه در روند اقتصادی دارند و فرآیندهای کاتالیستی

بیش از ۹۰٪ فرآیندهای تولید مواد شیمیایی در جهان را تشکیل می‌دهند. کاتالیزگر ماده ای است که سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهد به گونه‌ای که در ابتدا با مواد اولیه تشکیل پیوند می‌دهد و آن‌ها را به محصول تبدیل می‌کند و در پایان به شکل نخستین خود بازبایی می‌شود. به عبارت بهتر راه تازه‌ای برای انجام یک واکنش باز کرده و اثر خود بر سرعت واکنش را با کاهش انرژی فعالسازی اعمال می‌کند. فلزات واسطه جدول تناوبی، رایج‌ترین کاتالیست‌ها هستند [۱ و ۲].

### ۱-۱-۱ انواع کاتالیزرها

کاتالیزرها بر حسب نوع فرآیندی که در آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، به شکل‌ها و اندازه‌های متفاوتی (میکروسکوپی، موزوسکوپی و ماکروسکوپی) ساخته می‌شوند و می‌توانند در محیط‌های گوناگونی همچون مایعات، گازها یا در سطح جامدات بکار گرفته شوند [۳]. کاتالیزرها با توجه به فازی که در آن انجام می‌شود به دو دسته همگن<sup>۱</sup> و ناهمگن<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند.

#### ۱-۱-۱-۱ کاتالیزگر همگن

کاتالیزگر همگن، تک اتم، یون یا مولکول است و با واکنش دهنده‌ها تشکیل یک فاز را می‌دهد. به بیان دیگر، ذرات کاتالیزگر همگن می‌توانند به راحتی در مخلوط واکنش حل شوند. فعالیت بسیار بالا، گزینش پذیری و بازده خوب، از محاسن کاتالیزگر همگن است. در کاتالیزگر همگن، سرعت واکنش متناسب با غلظت کاتالیزگر در سیستم می‌باشد، همچنین کنترل دما و همزدن مخلوط واکنش نسبت

---

<sup>۱</sup> Homogeneous

<sup>۲</sup> Heterogeneous

به سیستم ناهمگن بهتر صورت می‌گیرد [۴ و ۵]. مشکل اصلی در فناوری کاتالیست‌های همگن در این است که پس از اتمام واکنش، جداسازی کاتالیزگر حل شده از مخلوط نهایی کار ساده ای نیست. این مشکل به‌ویژه در زمانی که کاتالیست در مقادیر کم مصرف می‌شود، خود یک چالش بزرگ است. اکسید شدن گونه‌ی کارآمد کاتالیزگر در جریان واکنش نیز از دیگر مشکلات بکارگیری کاتالیزگرهای همگن می‌باشد [۶]. بهبود در عملکرد این دسته از کاتالیزگرها می‌تواند با اتصال گروه‌های متفاوت آلی و معدنی به ذره اصلی فراهم شود.

### ۱-۱-۱-۲- کاتالیزگر ناهمگن

کاتالیزگر ناهمگن، با واکنش دهنده‌ها در یک فاز نیست. اندازه و خصوصیت ذرات کاتالیزگر ناهمگن به‌صورتی است که براحتی در محیط واکنش حل نمی‌شود. بر خلاف کاتالیزگرهای همگن، می‌توانند به‌راحتی (با صرف هزینه، زمان و مواد کمتر) از مخلوط واکنش جدا شوند و موجب ناخالصی محصولات نمی‌گردند [۷]. برای آن که کمبود سطح فعال در این‌گونه ترکیبات جبران شود، استفاده از یک بستر<sup>۱</sup> در نقش تکیه گاه کاتالیزگر، ضروری است. بستر معمولاً یک ساختار متخلخل<sup>۲</sup> با سطح فعال بالاست. از برتری‌های پیوند دادن کمپلکس‌های فلزی بر روی بستر و تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن نسبت به سیستم‌های همگن می‌توان به آسان شدن جداسازی کاتالیزگر از مخلوط واکنش، کاهش فراریت و سمیت به‌ویژه برای فلزات سمی، بازیابی آسان جهت بکارگیری دوباره به‌ویژه برای کاتالیزگرهای گران قیمت و سادگی نگهداری کاتالیزگر اشاره کرد [۸].

---

<sup>۱</sup> Support

<sup>۲</sup> Porous

## ۱-۱-۲ روش‌های افزایش سطح کاتالیزگر

۱- پودر کردن (افزایش سطح کاتالیزگر به طریق فیزیکی)

۲- ایجادخلل و فرج و کانال‌های بسیار ظریف میکروسکوپی در بدنه کاتالیزگر

۳- نشاندن کاتالیزگر روی بستر مناسب

## ۱-۱-۳ بسترکاتالیزگر

از آنجایی که انجام یک عمل کاتالیزوری ناهمگن بر حسب فعالیت، گزینش پذیری و طول عمر کاتالیزگر ارزیابی می‌شود [۹]، نه تنها انتخاب موادی که دارای خواص کاتالیزوری مطلوب هستند حائز اهمیت است، بلکه ساخت کاتالیزگر با ساختمان و پایداری مناسب نیز از اهمیت خاصی برخوردار است. یکی از این ابزارهای مهم در کنترل ساختار و مقاومت یک کاتالیزگر، انتخاب یک بستر مناسب است [۱۰].

بستر یا نگهدارنده به ترکیبی گفته می‌شود که قسمت بدنه کاتالیزگر را می‌سازد و بخش کارآمد کاتالیزگر روی آن پیوند می‌شود. بستر کاتالیزگر فعالیت کاتالیزوری ندارد و بر اساس میزان مساحت و منافذ آن، روی فعالیت و گزینش پذیری کاتالیزگر تأثیر می‌گذارد. همچنین نسبت به مواد فعال کاتالیزوری ارزان‌تر بوده و دارای مساحت سطح زیادی می‌باشد [۱۱]. بستر نه تنها به عنوان نگه‌دارنده ترکیبات فعال کاتالیزوری عمل می‌کند، بلکه نقش پایدار کننده و توزیع کننده مواد فعال را بر عهده دارد و از کلوخه شدن فلز فعال بر اثر شوک‌های حرارتی جلوگیری می‌کند. لذا پایداری، قدرت فیزیکی و عمر کاتالیزگر را افزایش می‌دهد. همچنین کمک به پخش حرارت نموده و از حرارت بالا در یک نقطه جلوگیری می‌کند. از جمله بسترهای جامدی که تا به حال مورد استفاده قرار گرفته اند می‌توان به زئولیت، خاک رس، سیلیکا، آلومینا، پلیمرها و کربن اشاره کرد [۱۲]. در میان انواع مختلف بسترهایی که کاتالیزگرهای ناهمگن بکار می‌روند، مواد کربنی به دلیل دارا بودن خواص نظیر مقاومت در محیط‌های اسیدی و بازی، امکان تخلخل، مساحت سطح بالا و نیز امکان بازیافت فلزات با سوزاندن بستر، از اهمیت ویژه‌ای

برخوردارند. با توجه به سطح مقطع و تخلخل بالای کربن فعال، به‌ویژه برای واکنش‌های فازمایع، گزینه خوبی به‌عنوان بستر کاتالیستی به‌جای اکسیدهای معدنی است [۱۳].

### ۱-۱-۳-۱ کربن فعال

مواد کربنی نقش عمده‌ای در علم نانو، صنعت الکترونیک، الکتروشیمی، متالورژی، جذب، فرآیندهای کاتالیستی و... دارند [۱۴].

کربن فعال به گروهی از مواد اطلاق می‌شود که دارای جنسی زغالی و یک جامد بی‌شکل و غیرگرافیتی با تخلخل و مساحت داخلی بالا است. منافذ کربن فعال باعث افزایش سطح داخلی و در نتیجه افزایش جذب سطحی می‌شود. کربن‌های فعال به‌عنوان جاذب‌های حیاتی در صنایع شناخته شده‌اند و کاربردهای گسترده‌ای با توجه به قابلیت جذب گازها و مایعات مزاحم دارند و می‌توان از آن‌ها برای تصفیه و پاکسازی و حتی بازیافت مواد شیمیایی استفاده نمود [۱۵]. کربن‌های فعال به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد و همچنین قیمت پایین در مقایسه با جاذب‌های غیر آلی مانند ژئولیت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشند. کربن‌های فعال به‌دلیل مساحت گسترده آن‌ها، ساختار منفذی، ظرفیت جذب بالا و قابلیت فعال سازی مجدد سطح، پایداری حرارتی، واکنش پذیری پایین، شیمی کئوردیناسیون انعطاف پذیر و توانایی آن برای واکنش با هترو اتم‌های دیگر، یک ماده منحصر به فرد می‌باشند [۱۶]. کاربرد مهم و قابل اهمیت آن‌ها در حذف رنگ، مزه‌های غیر دلخواه از آب در عملیات‌های خانگی و صنعتی، بازیافت حلال، تصفیه هوا، صنایع غذایی و شیمیایی می‌باشد، همچنین با مواد غیرآلی به‌عنوان کاتالیزگر نیز استفاده می‌شوند. در داروسازی نیز برای مبارزه با یک نوع باکتری خاص مورد استفاده قرار می‌گیرند و به‌عنوان جدا کننده اسیدهای آروماتیک از حلال در داخل اسیداستیک نیز می‌توان از کربن فعال استفاده کرد. کربن‌های فعال شده محصولات پیچیده‌ای می‌باشند و به‌تبع طبقه بندی بر اساس رفتار، مشخصات سطح و روش آماده سازی آن‌ها مشکل می‌باشد، هرچند یک‌سری طبقه بندی بر اساس مشخصات فیزیکی آن‌ها انجام شده است.

## ۱-۱-۳-۱-۱ انواع کربن فعال

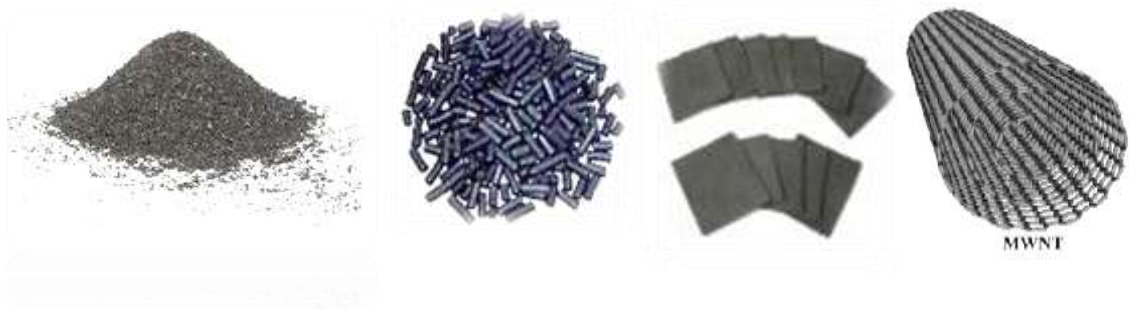
کربن فعال پودری<sup>۱</sup> ( دارای اندازه ای کمتر از ۱۰۰ نانومتر و میانگین قطری بین ۱۵ تا ۲۵ میکرومتر) [۱۷].

کربن فعال گرانولی<sup>۲</sup> ( دارای اندازه ای بزرگتر از کربن فعال شده پودری [۱۸].

کربن فعال فیبری<sup>۳</sup>

کربن نانوتیوب<sup>۴</sup>

هر یک از انواع کربن فعال ویژگی‌ها و کاربردهای خاصی دارند [۱۹]، در شکل ۱-۱ تصویری از چهار نوع کربن نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: تصویری از کربن فعال پودری، گرانوله و فیبری و کربن نانوتیوب (به ترتیب از چپ به راست).

<sup>1</sup> Powdered Activated carbon (PAC)

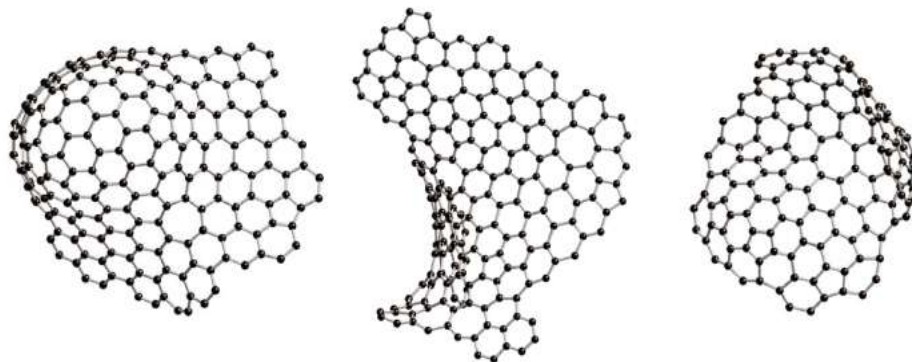
<sup>2</sup> Granular Activated Carbon (GAC)

<sup>3</sup> Activated carbon Fiber (ACF)

<sup>4</sup> Carbon Nanotubes

## ۱-۳-۱-۲ ساختار کربن فعال

اولین تلاش جدی برای فهم ساختار، توسط رزالیند فرانکلین<sup>۱</sup> در دهه ۱۹۵۰ صورت گرفت. وی نشان داد که این کربن‌ها به دو دسته متمایز گرافیتی و غیر گرافیتی تقسیم می‌شوند. کربنی که کربن فعال از آن مشتق می‌شود از نوع غیرگرافیتی می‌باشد و نمی‌تواند تبدیل به گرافیت بلوری شود. مطالعات اخیر نشان می‌دهد که کربن غیرگرافیتی ساختاری مرتبط با فولرین‌ها دارد. به عبارت دیگر این نوع کربن شامل قطعات منحنی شکل است که این قطعات خود شامل پنج ضلعی‌ها، شش ضلعی‌ها و دیگر حلقه‌های غیر شش ضلعی می‌باشند که در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



شکل ۱-۲: تصویر قطعات کربنی منحنی شکل، شامل حلقه‌های پنج ضلعی، شش ضلعی، هفت ضلعی

چنین ساختاری کمک به درک بسیاری از خواص کربن‌های غیرگرافیتی مانند وجود تعداد زیادی از منافذ میکرو، سختی و مقاومت در برابر گرافیتی شدن می‌کند. ساختاری شامل حلقه‌های پنج ضلعی به طور طبیعی متخلخل خواهد بود و به علت انحنای لایه‌های کربن در مقایسه با دیگر کربن‌ها، به دلیل غیاب لایه‌های گرافیتی موازی، نسبتاً سخت می‌باشد [۲۰].

<sup>۱</sup> Rosalind Franklin

## ۱-۱-۳-۱-۳ اندازه و ساختار منافذ کربن فعال

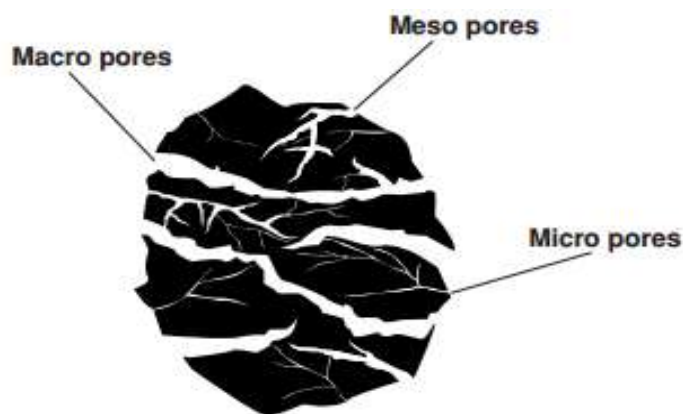
منافذ در کربن فعال دارای اندازه و شکل‌های متفاوتی می‌باشند که در شکل ۱-۳ نشان داده شده است و تعیین اندازه آن می‌تواند راهی مناسب برای تشخیص خصوصیات آن باشد که بر اساس تعریف آیوپاک در سه گروه دسته بندی شده‌اند:

ماکرومنافذ<sup>۱</sup>: دارای میانگین قطری بیش تر از ۵۰ نانومتر می‌باشند.

مزومنافذ<sup>۲</sup>: دارای قطری برابر با ۲ الی ۵۰ نانومتر می‌باشند.

میکرومنافذ<sup>۳</sup>: دارای قطری کمتر از ۲ نانومتر می‌باشند که خود نیز به سوپر و آلترامیکرو تقسیم می‌شوند [۲۱].

انتقال مایع از میان کربن فعال در منافذ ماکرو و جذب اغلب در منافذ مزو و میکرو صورت می‌گیرد [۲۲].



شکل ۱-۳: انواع منافذ در کربن فعال.

<sup>1</sup> Macro Pores

<sup>2</sup> Meso Pores

<sup>3</sup> Micro Pores



## ۱-۱-۳-۴ ویژگی‌های کربن فعال

ویژگی‌های کربن فعال آن را برای استفاده به‌عنوان بستر مناسب کاتالیزگر سودمند ساخته است. برخی از این ویژگی‌ها شامل موارد زیر است:

- ✓ مساحت سطح بالا: کربن‌های فعالی که به‌عنوان بستر کاتالیزگر برای فلزات استفاده می‌شوند، دارای مساحت سطح  $1200 \text{ m}^2/\text{g}$  می‌باشند. در این صورت فلزات روی سطح بزرگی پخش شده و به‌طور مؤثری بکار گرفته می‌شوند.
- ✓ عملکرد مناسب در فشار بالا: می‌توان از کربن فعال در واکنش‌هایی با فشار بالا، بدون تخریب ساختار بهره برد.
- ✓ عملکرد مناسب در دمای بالا: واکنش‌ها در دماهای بالا می‌توانند در حضور کربن فعال انجام گیرند. در صورتی که در این واکنش‌ها از داخل شدن اکسیژن و بخار آب جلوگیری به‌عمل آید، ویژگی‌های سطح حفظ شده و از ایجاد کلوخه جلوگیری می‌شود.
- ✓ خنثی بودن: کربن فعال به‌طور ذاتی خنثی است و این ویژگی سبب می‌شود که با واکنش اصلی که روی آن انجام می‌گردد، هیچ‌گونه تداخلی نداشته باشد.
- ✓ فضاویژه بودن: کربن‌های فعال ویژگی‌های فضاویژه منحصر به فردی دارند که آن‌ها را برای گستره وسیعی از واکنش‌ها ارزشمند می‌سازد.
- ✓ قابلیت کنترل حفرات: این ویژگی کربن فعال، گستره کاربردهای آن را در فرآیندهای کاتالیزوری افزایش می‌دهد.
- ✓ قابلیت بازیابی آسان: اگر ناخالصی‌ها از کربن فعال استفاده شده حذف گردند، می‌تواند تا ۸۰٪ تأثیرش را بدست آورد و دوباره مورد استفاده قرار گیرد [۲۳].

به‌طور کلی کربن فعال به‌علت دارا بودن ویژگی‌های مذکور، دارای کاربردهای فراوانی بوده و به‌طور گسترده در صنایع شیمیایی بکار گرفته می‌شود.

در بخش بعدی به برخی از پژوهش‌هایی که تا کنون بر روی کربن فعال به‌عنوان بستر کاتالیزگر صورت گرفته است، پرداخته می‌شود

## ۴-۱-۱ واکنش اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها

### ۱-۴-۱-۱ مکانیسم واکنش‌های اپوکسایش کاتالیزوری با آلکیل هیدروژن

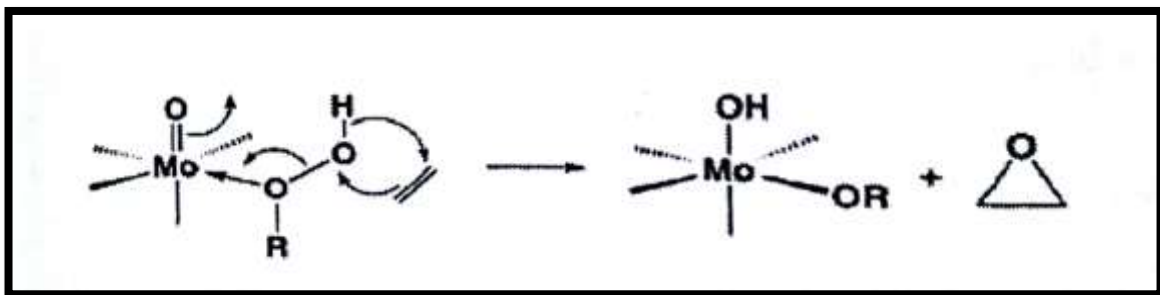
#### پراکسیدها

انتخاب‌گری بالا و فضاگزینی در اپوکسایش آلکن‌ها تنها با مکانیسم گسستنی سازگار است. در این مکانیسم انتقال اکسیژن از کمپلکس پراکسو فلز الکترون‌دوست، به پیوند دوگانه آلکن رخ می‌دهد. با این‌که بررسی‌های فراوانی در این زمینه انجام شده است اما مکانیسم فرآیند جابه‌جا شدن اکسیژن هنوز جای گفتگوی بسیاری دارد. مکانیسمی توسط شلدون<sup>۱</sup> در سال ۱۹۷۳ گزارش شده است که در شکل ۴-۱ آورده شده است [۲۴]. بعدها شارپلس<sup>۲</sup> مکانیسمی را بر پایه مزاحمت‌های فضایی ارائه داد که در آن کوئوردیناسیون آلکیل پراکسو با اکسیژن نزدیک نسبت به اکسیژن دور امکان‌پذیرتر است [۲۴] (شکل ۴-۱).

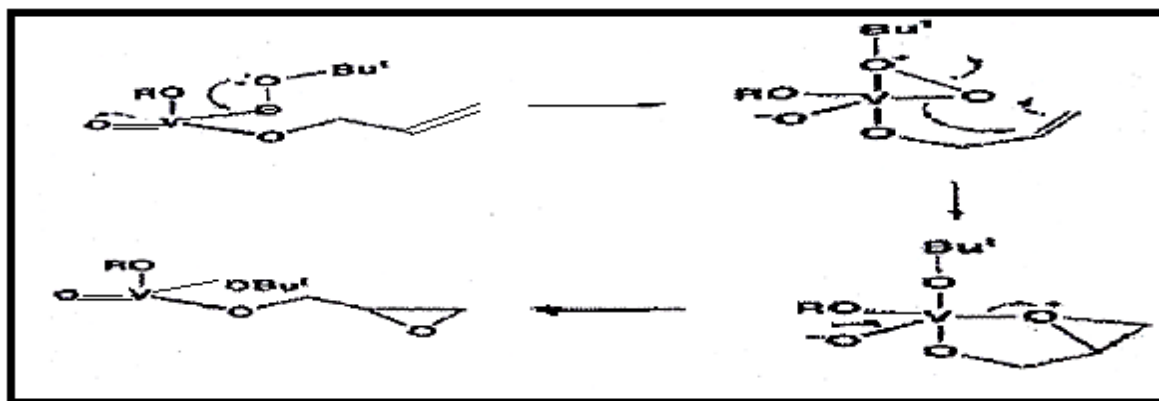
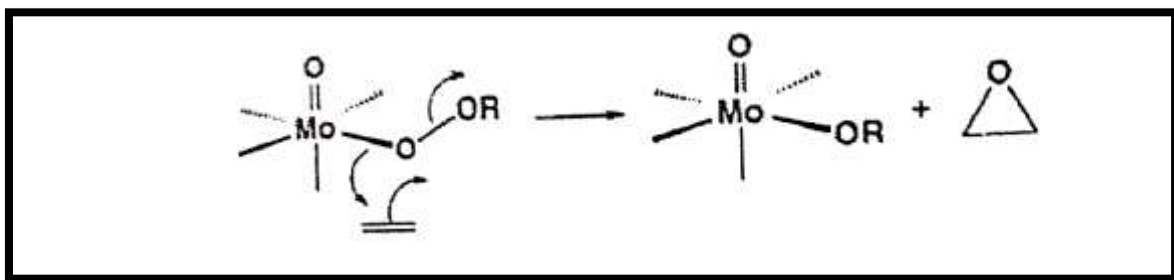
---

<sup>۱</sup> Sheldon

<sup>۲</sup> Sharples



شکل ۴-۱: مکانیسم شلدون در اپوکسایش آلکن‌ها [۲۴].



شکل ۵-۱: مکانیسم شارپلس در اپوکسایش آلکن‌ها [۲۴].

## ۱-۴-۱-۲ اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگرهای حاوی مولیبدن

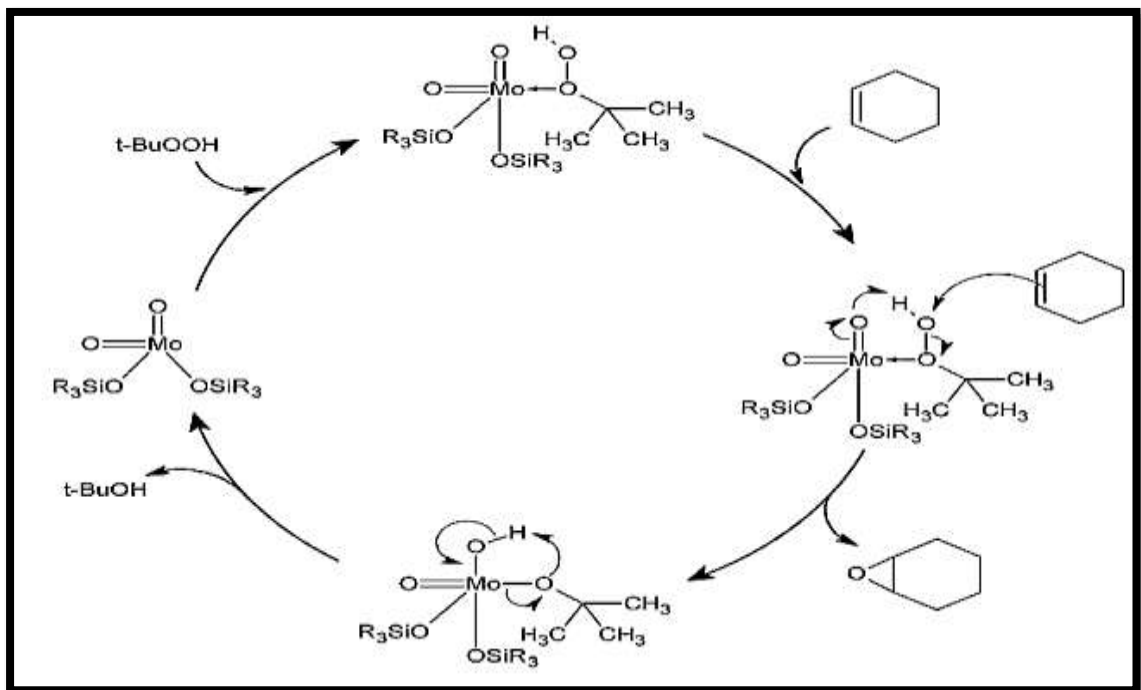
کمپلکس‌های مولیبدن برای واکنش‌های اپوکسایش با آلکیل هیدروژن پراکسید در جایگاه اکسنده بسیار مناسب هستند. مکانیسم سویزاک بر مبنای تشابه ساختاری کاتالیزگر در این زمینه پذیرفته شده است که نمونه‌ای از آن برای اپوکسایش سیکلوهگزن با در شکل ۱-۶ آمده است. فرایندهای پایه به قرار زیر هستند:

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

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

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

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



شکل ۱-۶: چرخه کاتالیزوری جا به جا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن [۲۵].

## ۱-۴-۳ مروری بر کارهای گذشته

امروزه تهیه کاتالیزورها، به منظور استفاده در فرآیندهای مختلفی مانند اپوکسایش اولفین‌ها، هیدروژنه کردن<sup>۱</sup> آلکن‌ها، اکسایش الکل‌ها و ... مورد توجه بسیاری از محققین قرار گرفته‌اند. از این میان کاتالیزورهای ناهمگن به علت داشتن ویژگی‌هایی نظیر جداسازی آسان، قابلیت بازیابی و استفاده مجدد و شیمی سبز، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند.

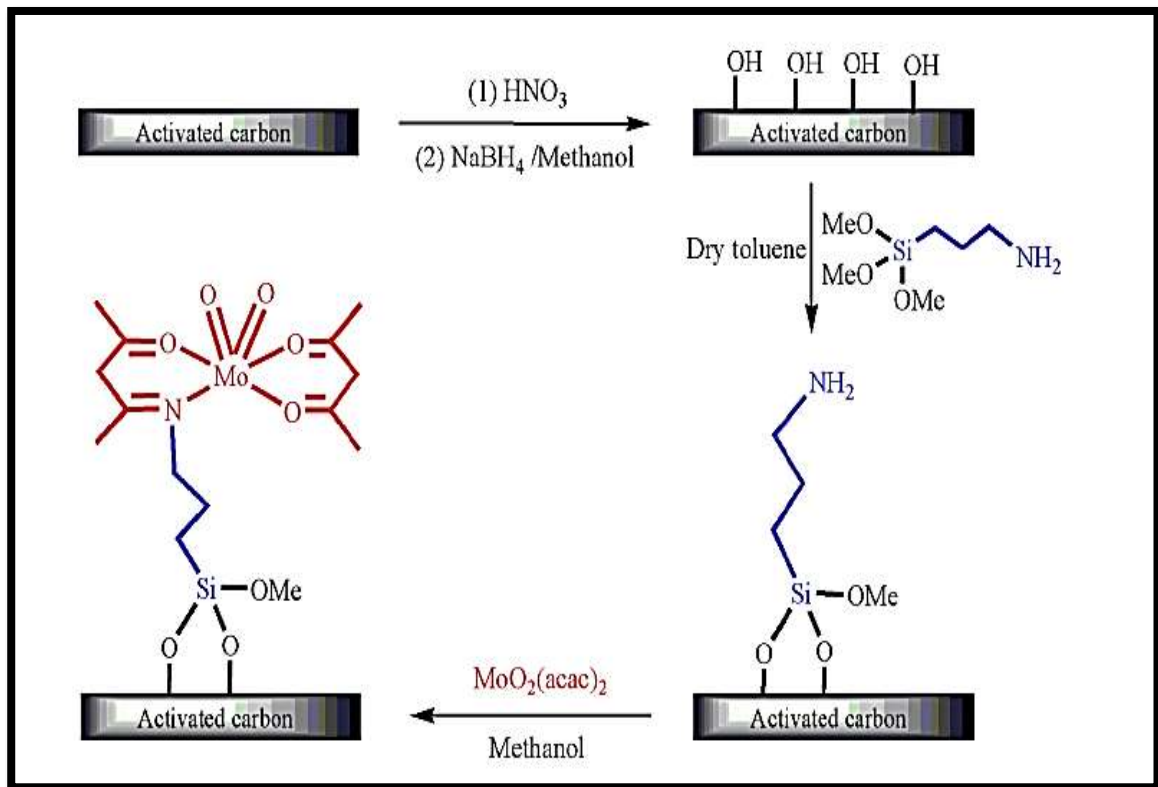
اخیراً روش‌های زیادی برای به‌دام انداختن کمپلکس‌های فلزات واسطه بکار گرفته شده است. از آن جمله می‌توان به تثبیت کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه روی مواد کربنی اشاره کرد [۲۶ و ۲۷].

از میان کمپلکس‌های فلزات واسطه‌ای که به‌عنوان کاتالیزگر به‌کار رفته‌اند، کمپلکس‌های مولیبدن به‌طور ویژه‌ای در بهبود واکنش‌های اکسایش مؤثر هستند. مطالعات زیادی بر روی اپوکسایش آلکن‌ها توسط کاتالیزورهای همگن و ناهمگن مولیبدن انجام گرفته است. همچنین کمپلکس‌های مختلفی از مولیبدن بر روی بسترهای متفاوتی تثبیت شده‌اند که در ادامه به برخی از این کمپلکس‌ها پرداخته می‌شود.

در سال ۲۰۱۴ فراهانی و همکارانش، کاتالیزگر جدیدی را برای واکنش اپوکسایش معرفی کردند که بر پایه ترکیب مولیبدن بود. به این منظور بستر کربن فعال با ۳-آمینو پروپیل تری‌متوکسی سیلان آبوسیله اتصال کووالانسی، عامل‌دار شده و سپس به  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  اتصال داده شد. آنالیز ICP حدود ۰/۰۶ میلی‌مول مولیبدن به ازای هر گرم کاتالیزگر را نشان داد. اپوکسایش اولفین‌ها و آلکیل‌ها بوسیله ترشیوبوتیل هیدروپراکسید (TBHP) با این کاتالیزورها انجام شد [۱۳] (شکل ۱-۷).

<sup>۱</sup> Hydrogenation

<sup>۲</sup> 3-aminotriethoxysilane

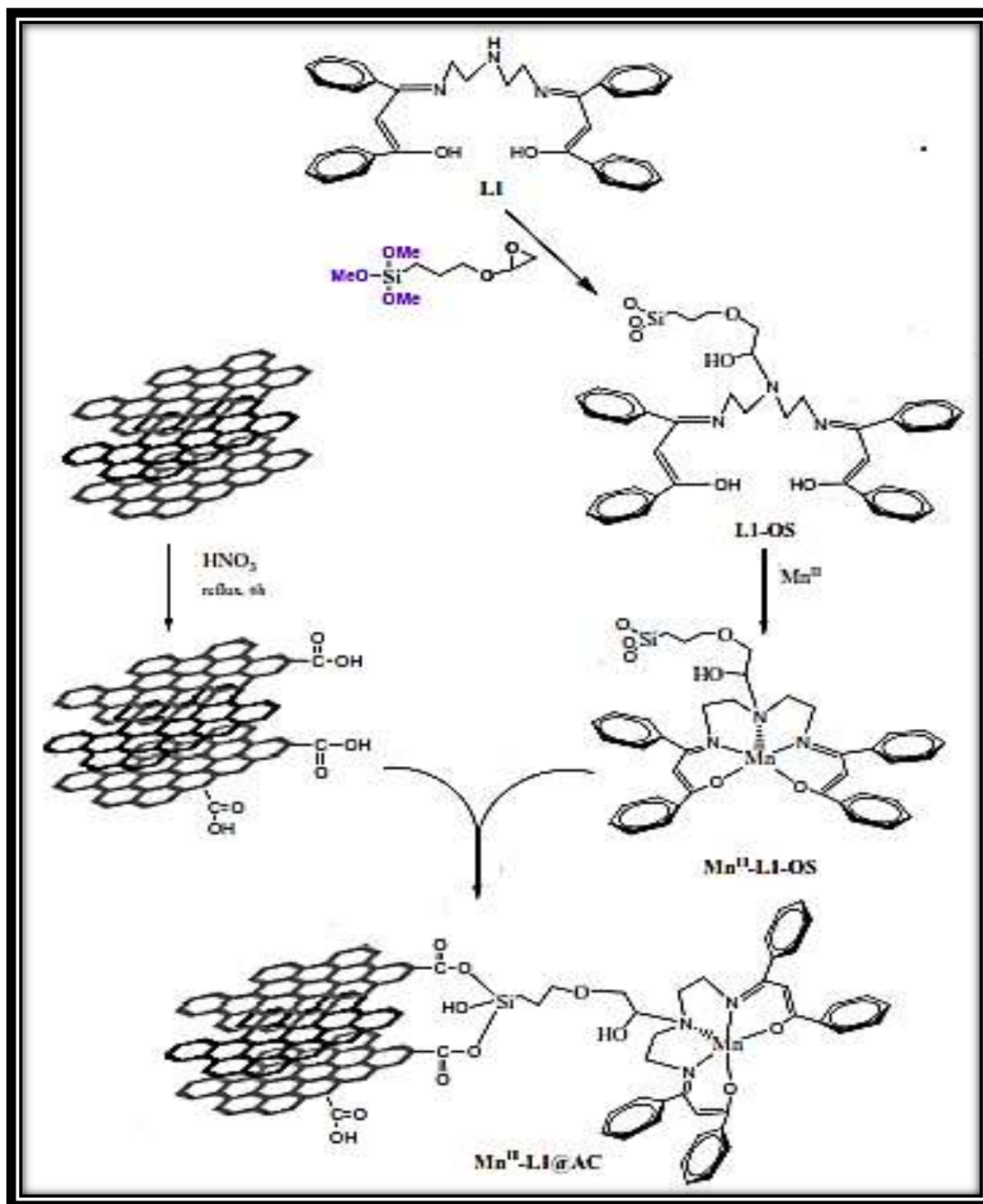


شکل ۱-۷: مراحل آماده سازی کاتالیزگر Mo-APTS-AC

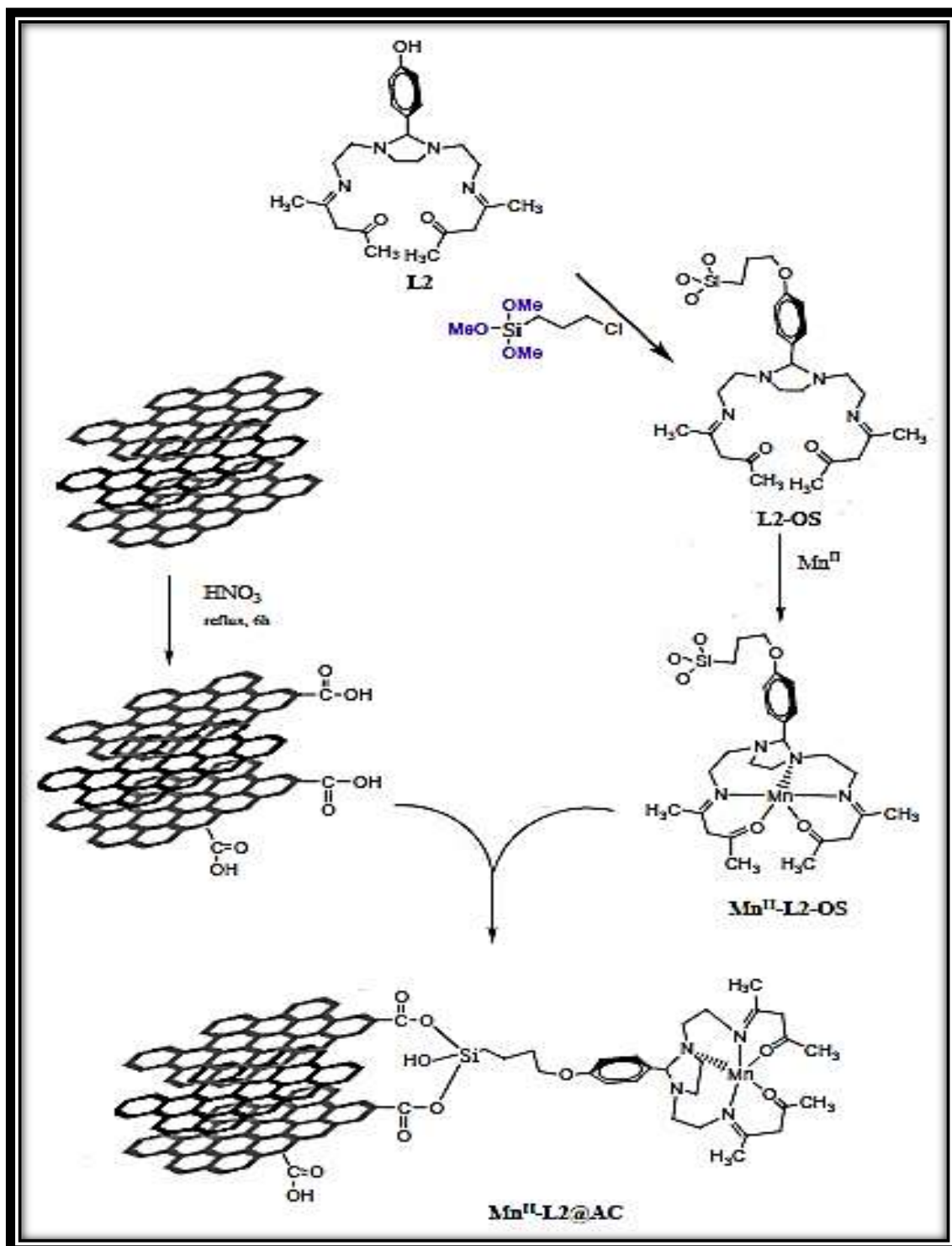
در سال ۲۰۱۴ لولودی<sup>۱</sup> و همکارانش، دو کمپلکس باز شیف از منگنز (II)<sup>۲</sup> را بر روی بستر کربن فعال سنتز کردند. این کاتالیزگرهای ناهمگن در اپوکسایش آلکن‌ها بکار گرفته شدند و از  $\text{H}_2\text{O}_2$  به‌عنوان اکسنده استفاده شد [۲۸].

<sup>۱</sup> Louloudi

<sup>۲</sup>  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



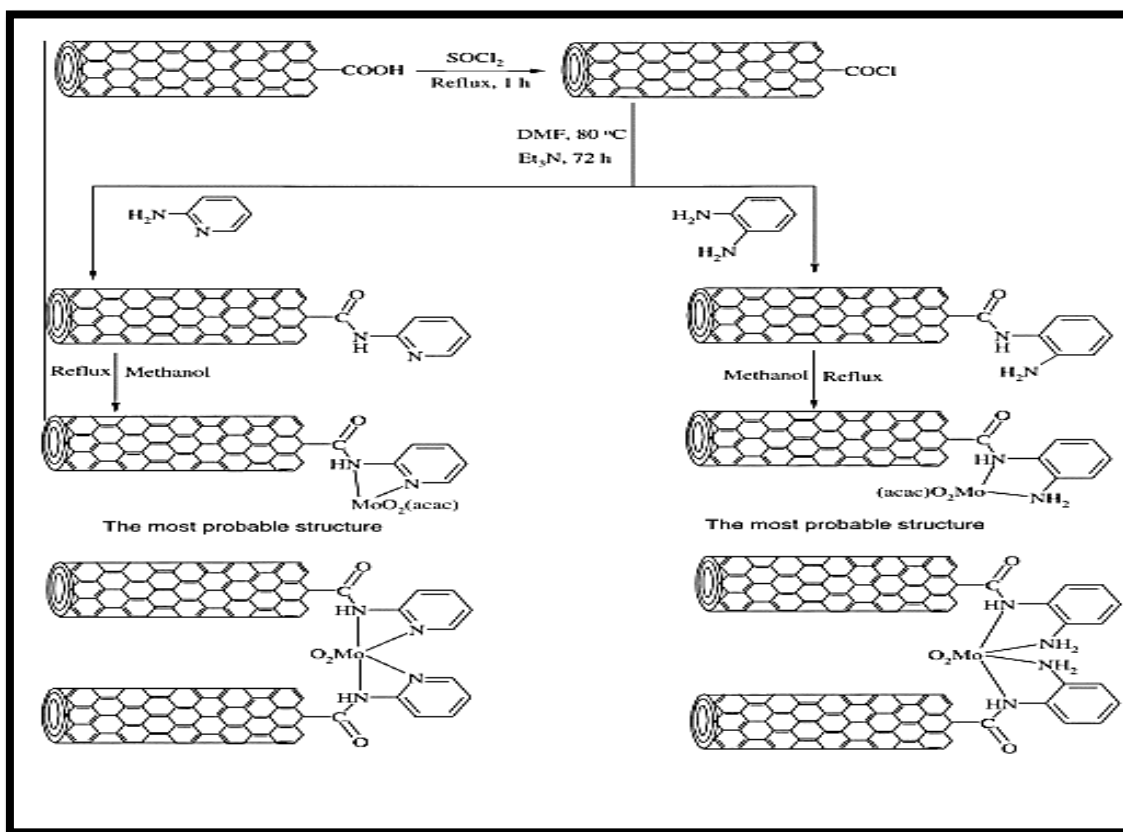
شکل ۱-۸: شمای سنتزی کاتالیزگر MnII-L1@ACox



شکل ۹-۱: شمای سنتزی کاتالیزگر Mn<sup>II</sup>-L<sub>2</sub>@ACox

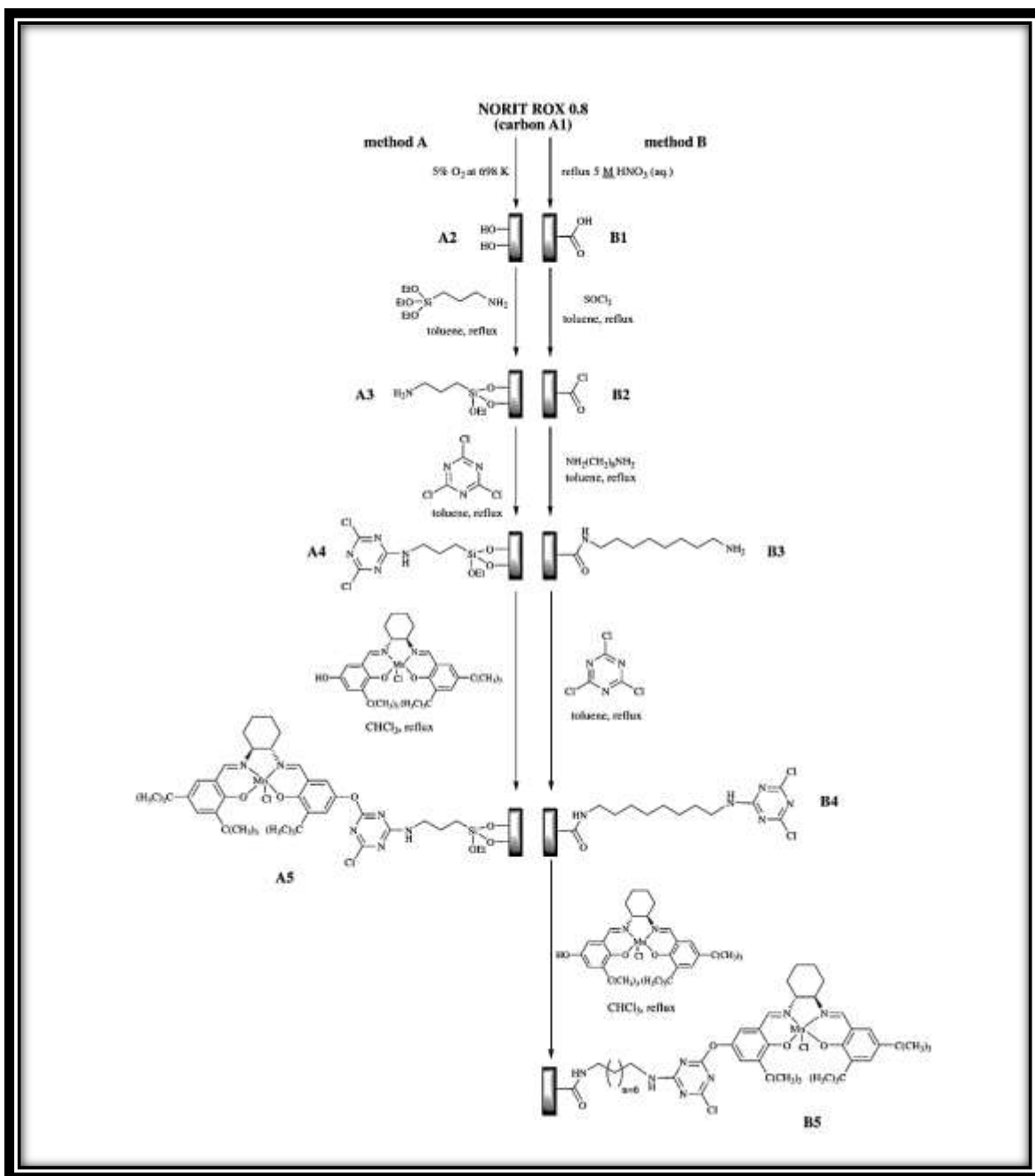


در سال ۲۰۱۲ ولی الله میرخانی و همکارانش، تهیه و بررسی فعالیت کاتالیزوری  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  تثبیت شده بر روی بستر نانولوله‌های چند دیواره (MWCNT) اصلاح شده با ۲-آمینو پیریدین و ۱-۲-دی-آمینوبنزن را گزارش دادند (شکل ۱-۱۰). کاتالیزگرهای  $[\text{MoO}_2(\text{acac})@\text{amine-MWCNTs}]$  بوسیله آنالیز عنصری، FT-IR، SEM و UV-Vis ارزیابی شدند. این کاتالیزگرهای ناهمگن جدید، در اپوکسایش آلکن با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱-۲-دی کلرواتان به‌عنوان حلال بکار گرفته شدند و قابلیت بازیابی بدون کاهش فعالیت کاتالیزوری نشان دادند [۲۹].



شکل ۱-۱۰: مراحل تهیه کاتالیزگرهای  $[\text{MoO}_2(\text{acac})@\text{APy-MWCNT}]$  و  $[\text{MoO}_2(\text{acac})@\text{DAB-MWCNT}]$  ناهمگن

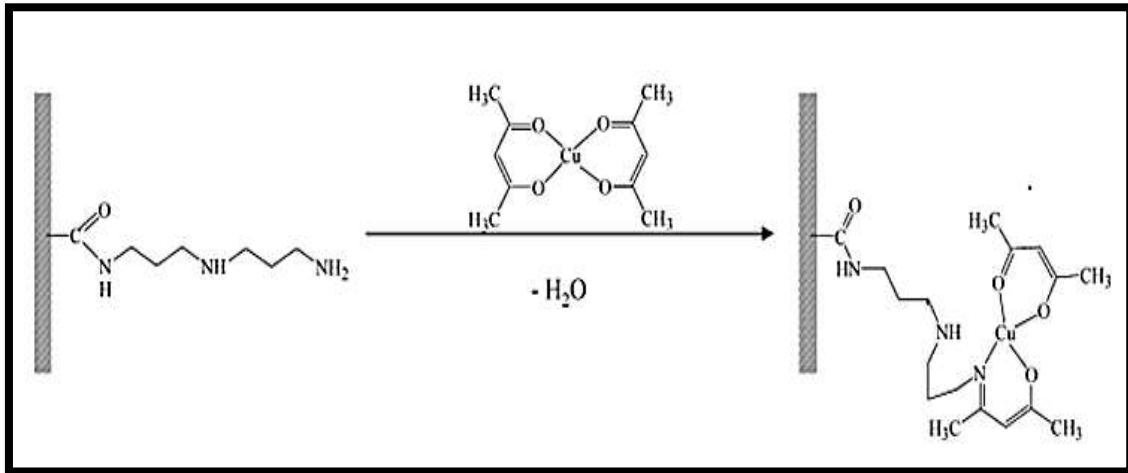
انواع مختلفی از کمپلکس‌های باز شیف منگنز (III) سالن بررسی شده اند [۳۰-۳۳]. نمونه ای از آن در سال ۲۰۰۷ توسط فریر و همکارانش صورت گرفت که مراحل بکار گرفته شده برای نشان دادن کمپلکسی از منگنز روی سطح بستر کربن فعال به دو روش در شکل ۱-۱۱ آورده شده است [۳۴].



در سال‌های ۲۰۰۴ و ۲۰۰۵ فریر<sup>۱</sup> و همکارانش، کمپلکسی از Cu(acac)<sub>2</sub> را روی بستر کربن فعال تثبیت کردند که این عمل طی چهار مرحله شامل اکسایش بستر با اسید نیتریک، واکنش با تیونیل کلراید، عامل دار شدن با یک لیگاند مانند تری-ان-بیس (۳-آمینو پروپیل) آمین یا هگزان دی‌آمین و سپس تثبیت کمپلکس روی کربن فعال اصلاح شده انجام می‌پذیرد. در شکل ۱-۱۲ می‌توان چگونگی

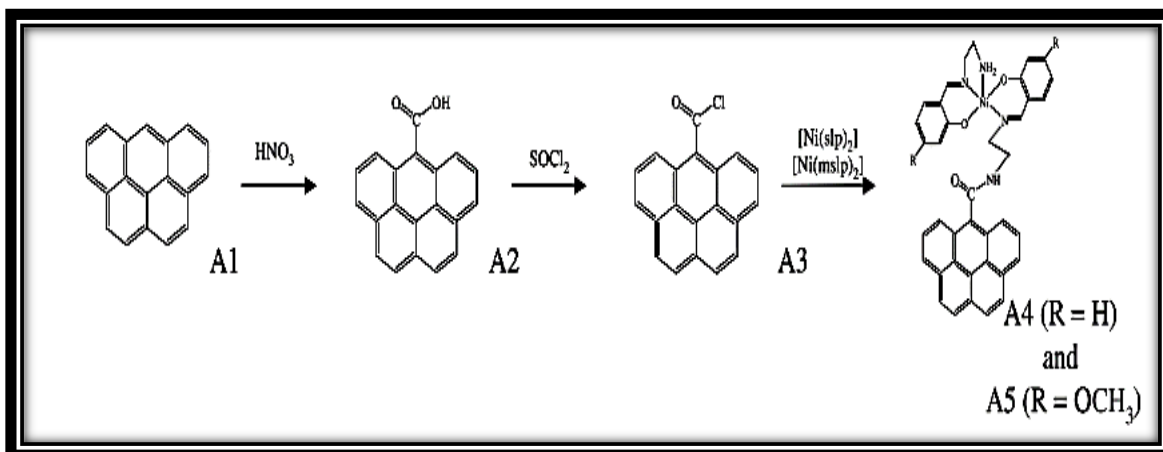
<sup>۱</sup> Freire

تثبیت این کمپلکس را مشاهده کرد [۳۵ و ۳۶].  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2]\text{Br}_2$  و کمپلکس‌های باز شیف مس (II) نیز نمونه‌های دیگری از کمپلکس‌های مس بکار رفته می‌باشند [۳۷ و ۳۸].



شکل ۱-۱۲: تثبیت کمپلکسی از مس روی سطح کربن فعال اصلاح شده [۲۷].

از دیگر پژوهش‌هایی که در زمینه تهیه کاتالیزگر ناهمگن صورت گرفت، ساخت کمپلکس باز شیف نیکل (II) می‌باشد که توسط گروه‌های آمینی روی سطح کربن فعال قرار داده شد [۳۹] (شکل ۱-۱۳).



شکل ۱-۱۳: تثبیت کمپلکسی از نیکل روی سطح کربن فعال اصلاح شده.

# تجربی

## ۱-۲ بررسی اپوسایش آلکن‌ها توسط سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن

### و بازشیف مولیبدن تثبیت شده بر روی کربن فعال عامل دار شده

کاتالیزگرهای ناهمگن مولیبدن و باز شیف مولیبدن با عامل دار کردن بستر کربن فعال و سپس نشانیدن فلز بر روی آن تهیه و با استفاده از روش‌های طیف سنجی ساختار آن شناسایی شد. در مرحله بعد این کاتالیزگرها در اپوکسایش چند آلکن بکار گرفته و برای این منظور عوامل گوناگونی همچون نوع و مقدار حلال و اکسنده، مقدار کاتالیزگر، دما و زمان بهینه شدند.

### ۱-۱-۲ مواد بکار گرفته شده

مواد بکار گرفته شده شامل کربن اکتیو، اسید نیتریک ( $\text{HNO}_3$ )، تیونیل کلراید ( $\text{SOCl}_2$ )، دی اتیلن-تری آمین، سالیسیل آلدهید، کمپلکس مولیبدن  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  و سایر مواد شامل آلکن‌ها (سیکلواکتن، استایرن،  $\alpha$ -متیل استایرن،  $\alpha$ -پینن، ۱-اکتن، سیکلوهگزن و ۱-هگزن).

اکسنده‌ها ( ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید ۷۰٪ (TBHP)، اوره هیدروژن پراکسید ( $\text{urea-H}_2\text{O}_2$ ))، آب اکسیژنه ۳۵٪ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

سدیم پریدات ( $\text{NaIO}_4$ )، تترا بوتیل آمونیوم بروماید، ۲،۴-پنتان دی ان (acac)، آمونیاک

حلال‌ها شامل: استونیتریل ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )، تتراکلرید کربن ( $\text{CCl}_4$ )، کلروفرم ( $\text{CHCl}_3$ )، دی کلرومتان ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )، استون ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )، اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )، تولوئن ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ) است، که تمامی این مواد از شرکت Fluka و Merk خریداری و در فرایند سنتز و بهینه سازی بکار گرفته شدند.

## ۲-۱-۲ دستگاه های بکار گرفته شده

### ۱-۲-۱-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

محصولات اپوکسایش از طریق مقایسه ی زمان بازداری آن‌ها با نمونه های خالص شناسایی شدند و بازده آن‌ها تعیین و میزان پیشرفت واکنش‌ها ارزیابی شد. بدین منظور دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکرو پارس با آشکار ساز یونش شعله ای و ستون silicon DC-200، ساخت شرکت طیف گستر بکار گرفته شد که مشخصات دستگاه در جدول ۱-۲ آورده شده است.

جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی

N2	گاز حامل
2bar	فشار N <sub>2</sub>
150 ml/min	سرعت O <sub>2</sub>
30 ml/min	سرعت H <sub>2</sub>
FID	نوع دتکتور
SE-30	نوع ستون
60-180°C	دما بر حسب نوع آلکن

## ۲-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز عنصری (CHN)

آنالیز عنصری بوسیله‌ی دستگاه Tru spec CHN از شرکت Teco USA انجام گرفت.

## ۳-۲-۱-۲ دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

طیف‌های IR توسط دستگاه FT-IR با مشخصات زیر و با استفاده از قرص پتاسیم برمید خشک (KBr) گرفته شد.

JASCO, FT/IR-6300 ( $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ), Japan

## ۴-۲-۱-۲ دستگاه ICP

با دستگاه ICP-OES simultaneous مدل VISTA-PRO ساخت شرکت varian استرالیا درصد فلز بر روی بستر فلزی-آلی تعیین شد.

## ۵-۲-۱-۲ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی مورفولوژی و تعیین اندازه ذرات، دستگاه SEM مدل TESCAN(SEM HV:20/00kV) MIRA بکار گرفته شد.

## ۶-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز حرارتی (TG/DTA)

به منظور بررسی پایداری حرارتی کاتالیزگرهای تهیه شده، آنالیز حرارتی نمونه‌ها با دستگاه تجزیه حرارتی با ویژگی‌های زیر انجام شد.

Model: STA 1640

rate: 10 deg/min

Temperature Program : 0 – 600 °C

Atmosphere: Air

## ۲-۱-۳ بررسی اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن

### مولیبدن تثبیت شده بر روی کربن فعال عامل دار شده

در اینجا ابتدا کاتالیزگر هتروژن با آمین‌دار کردن کربن فعال آسیل‌کلرایددار شده و با نشان دادن فلز مولیبدن بر روی آن تهیه و با استفاده از روش‌های مختلف طیف سنجی ساختار آن شناسایی شد. در مرحله‌ی بعد این کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن‌ها بکار رفت و تاثیر پارامترهای مختلفی چون نوع حلال، نوع اکسنده، مقدار حلال، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، دما و آلکن‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

### ۲-۱-۳-۱ عامل‌دار کردن کربن فعال با گروه کربوکسیلیک اسید

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، به ۱ گرم کربن فعال، ۳۰ میلی لیتر اسیدنیتریک ۵ مولار اضافه گردید و سپس مخلوط واکنش به همراه همزن مغناطیسی در دمای  $70^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس محتوای بالن روی کاغذ صافی ریخته شد و تا زمانی که PH خنثی گردید با آب مقطر شستشو داده شد. سپس رسوب روی کاغذ صافی در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۳ ساعت خشک گردید [۳۴].

### ۲-۱-۳-۲ عامل‌دار کردن کربن فعال با تیونیل کلراید

با توجه به حساسیت تیونیل کلراید نسبت به آب، تولوئن مصرفی پیش از بکارگیری با روش گزارش شده در منبع [۴۰] خشک گردید.

برای خشک کردن حلال‌های هیدروکربنی مثل تولوئن، تکه‌های سدیم فلزی به همراه بنزوفنون در حلال رفلاکس گردید تا رنگ آبی یا سبز که نشانه خشک بودن حلال است، پدیدار شود. پس از آن، حلال تقطیر و جمع آوری شد.



در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، به ۱ گرم کربن فعال عامل دار شده با گروه کربوکسیلیک اسید ۰/۵ میلی لیتر (۶/۸ میلی مول) تیونیل کلراید به همراه حلال تولوئن خشک اضافه گردید. سپس مخلوط واکنش در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت در شرایط رفلاکس به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. پس از پایان رفلاکس مخلوط واکنش سانتریفوژ و سپس با تولوئن خشک شستشو داده شده و در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت خشک شد. طیف FT-IR آن در شکل ۳-۳ نشان داده شده است.

### ۳-۳-۱-۲ تثبیت لیگاند دی اتیلن تری آمین (dien) بر روی کربن فعال (AC)

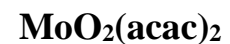
در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۱ میلی لیتر (۹/۲۵ میلی مول) دی اتیلن تری آمین (dien) به همراه حلال تولوئن خشک، به ۱ گرم کربن فعال آسیل کلراید دار شده به روش ۲-۳-۱-۲ اضافه گردید و به مدت ۶ ساعت در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  رفلاکس شد. مخلوط واکنش سانتریفوژ و رسوب پنج بار با اتانول شستشو داده شد و در دمای  $110^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت خشک گردید. طیف FT-IR آن در شکل ۴-۳ نشان داده شده است.

### ۴-۳-۱-۲ واکنش سالیسیل آلدهید با کربن فعال عامل دار شده (نشاندن لیگاند

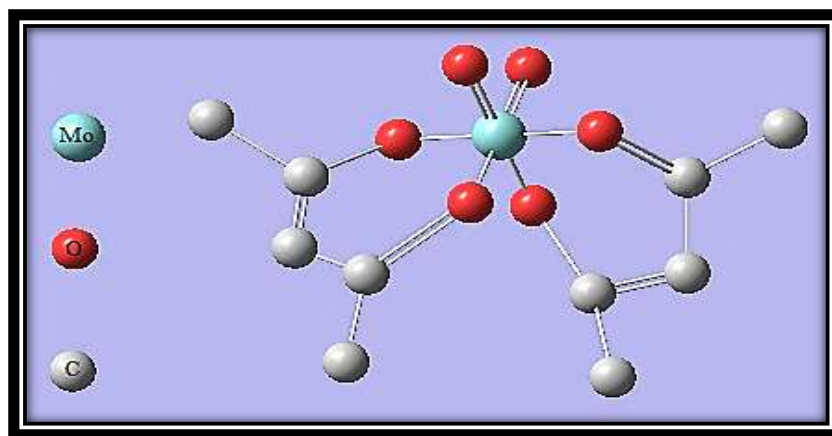
#### باز شیف بر روی بستر کربن فعال)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی لیتر (۴/۷ میلی مول) سالیسیل آلدهید به همراه ۲۰ میلی لیتر حلال اتانول به رسوب خشک شده حاصل از مرحله قبل اضافه گردید و به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  رفلاکس شد. مخلوط واکنش سانتریفوژ و سپس پنج بار با اتانول شستشو داده شد و در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۵ ساعت خشک گردید. طیف FT-IR آن در شکل ۶-۳ نشان داده شده است.

## ۲-۱-۳-۵ تهیه کمپلکس دی‌اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن



در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، ۶ میلی لیتر محلول آمونیاک ۱۵٪ به ۳ گرم (۲/۴ میلی مول) آمونیوم پارا مولیبدات  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  اضافه شد. سپس به مخلوط واکنش ۷ میلی لیتر (۶۸/۲۵ میلی مول) استیل استون افزوده شد و بوسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر ۷ ساعت همزده شد تا محلول زرد روشن به دست آید. ۵ میلی لیتر اسید نیتریک غلیظ، به آرامی همراه با همزدن به محلول اضافه گردید و در پایان محلول زردرنگی حاصل شد. پس از سرد شدن محلول در دمای اتاق رسوب حاصل بوسیله قیف بوخنر، جدا گردید. رسوب به ترتیب با آب و اتانول شستشو داده شد و در محیط خشک گردید [۴۱]. نقطه ذوب رسوب حاصل  $180^\circ\text{C}$  تعیین گردید که با داده‌های طیفی [۴۱] مطابقت دارد.



شکل ۲-۱: ساختار کمپلکس  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

## ۲-۱-۳-۶ تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن $\text{AC-dien-MoO}_2(\text{acac})$

برای فلزدار کردن کربن فعال عامل‌دار شده، در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۱ گرم از کربن فعال پس از تثبیت لیگاند دی‌اتیلن‌تری‌آمین به همراه ۰/۸ گرم (۲/۴ میلی مول)  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  و ۲۰ میلی لیتر اتانول به مدت ۶ ساعت در شرایط رفلاکس واکنش داده شد. رسوب بدست آمده از مخلوط واکنش با سانتریفیوژ

جدا و پنج بار با اتانول شستشو داده شد و طی ۴ ساعت در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  خشک و مقدار مولیبدن قرار گرفته بر روی بستر بر اساس روش ICP تعیین شد. طیف FT-IR، تصویر SEM، و آنالیز TG به ترتیب در شکل‌های ۳-۵ و ۳-۹ و ۳-۱۱ آورده شده است.

### ۷-۳-۱-۲ تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، مقدار ۱ گرم کربن فعال ایمین‌دار شده به همراه ۰/۸ گرم (۲/۴ میلی مول) MoO<sub>2</sub>(acac)<sub>2</sub> و ۲۰ میلی لیتر اتانول، به مدت ۶ ساعت در شرایط رفلکس قرار گرفت. سپس مخلوط واکنش با سانتریفیوژ جدا و پنج بار با اتانول شستشو داده شد و در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت خشک گردید. طیف FT-IR، آنالیز TG در شکل‌های ۳-۶ و ۳-۱۲ نشان داده شده است.

### ۴-۱-۲ تهیه اکسنده اوره هیدروژن پراکسید

مقدار ۴/۸ گرم (۸۰ میلی مول) اوره در ۱۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید (۳۰٪ وزنی-حجمی) با گرم کردن در حمام آب  $40^{\circ}\text{C}$  حل شد. محلول شفاف حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای  $10-5^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. بلورهای سفید رنگ اوره هیدروژن پراکسید حاصل صاف و به مدت یک شبانه روز در هوا خشک گردید [۴۲].

## ۲-۱-۵ اپوکسایش آلکن‌ها با ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) با

### کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac)

به این منظور، پارامترهای گوناگونی مثل زمان، اثر مقدار حلال نوع آن، دما، نوع و مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر هتروژن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) مورد بررسی قرار گرفت. همچنین این کاتالیزگر هتروژن برای اپوکسایش آلکن‌های دیگری مانند استایرن،  $\alpha$ -متیل استایرن، ۱-اکتن و ۱-هگزن، سیکلو هگزن و  $\alpha$ -پینن بکار گرفته شد. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد.

### ۲-۱-۵-۱ اثر نوع حلال

به این منظور ۶ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری انتخاب شد. سپس به هر بالن، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱/۴ میلی مول (۰/۵ میلی لیتر) TBHP اضافه گردید. سپس به هر کدام از بالن‌ها ۱ میلی لیتر از حلال‌های استونیتریل، اتانول، استون، دی کلرومتان، کلروفرم و تتراکلریدکربن اضافه گردید. هر کدام از بالن‌های حاوی مخلوط واکنش برای مدت ۴۵ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفت. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۱-۳ و شکل ۳-۱۴ نشان داده شده است. براساس داده‌های بدست آمده تتراکلریدکربن به‌عنوان بهترین حلال جهت ادامه بررسی‌ها انتخاب گردید.

### ۲-۱-۵-۲ اثر نوع اکسنده

برای بررسی اثر نوع اکسنده، ۵ واکنش همسان برای سیکلواکتن انجام شد. در هر بالن ۱۰ میلی لیتری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با هم مخلوط شدند، سپس به هر بالن یک میلی مول از هر یک از اکسنده‌های: ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید،

سدیم پریدات (همراه با تترا بوتیل آمونیوم برمید به عنوان انتقال فاز)، هیدروژن پراکسید، اوره هیدروژن-پراکسید اضافه گردید. تمامی واکنش‌ها به مدت ۴۵ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. همچنین اکسندهای هیدروژن پراکسید، اوره-هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات در حلال استونیتریل نیز مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش در تمامی موارد بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۶ آورده شده است. بر این اساس، ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلریدکربن به عنوان مناسب‌ترین اکسنده جهت دیگر بررسی‌ها انتخاب شد.

## ۳-۵-۱-۲ اثر زمان

به منظور بررسی اثر زمان ۶ آزمایش به شرح زیر انجام شد. در هر آزمایش مقدار ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر، ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن و ۱/۴ میلی‌مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری اضافه شد و به مدت ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار داده شد. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج بدست آمده در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۸، واکنش در زمان ۳۰ دقیقه به طور کامل انجام می‌شود.

## ۴-۵-۱-۲ اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی بهترین مقدار کاتالیزگر، مقادیر ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر مورد آزمایش قرار گرفت. هر آزمایش در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری شامل ۱/۴ میلی‌مول اکسنده‌ی TBHP، ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن و ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن به مدت ۳۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. پیشرفت واکنش‌ها با بکارگیری دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال و در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۲۰ آورده شد. نتایج حاکی از آن است که با مقدار ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر واکنش با بازده بالایی انجام می‌شود و این مقدار به عنوان مقدار بهینه‌ی کاتالیزگر انتخاب شد.

## ۲-۱-۵-۵ اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی مقدار اکسنده مقادیر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ میلی لیتر ترشیوبوتیل هیدروژن-پراکسید مورد آزمایش قرار گرفت. در هر بالن ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱ میلی لیتر حلال و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر اضافه شد. هر کدام از واکنش‌ها به مدت ۳۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. پیشرفت هر یک از واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۲۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج مقدار ۰/۴ میلی مول (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده به عنوان بهترین مقدار انتخاب شد.

## ۲-۱-۵-۶ اثر مقدار حلال

به منظور بهینه کردن مقدار تتراکلریدکربن به عنوان حلال بهینه در ۳ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۳ آزمایش به شرح زیر انجام شد. به بالن‌ها مقادیر ۰/۵، ۱، ۲ میلی لیتر تتراکلریدکربن به همراه ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر اضافه شد. تمامی واکنش‌ها به مدت ۴۵ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. نتایج واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال و در جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۲۴ آورده شد. با توجه به نتایج مقدار ۱ میلی لیتر حلال به عنوان مقدار بهینه برگزیده و در مراحل بعدی بکار گرفته شد.

## ۲-۱-۵-۷ اثر دما

برای انتخاب بهترین دمای واکنش، ۳ واکنش همزمان مورد مطالعه قرار گرفت. در هر واکنش مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر هتروژن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن-پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط، دمای  $40^{\circ}\text{C}$  و دمای جوش حلال در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد که بر این اساس دمای  $80^{\circ}\text{C}$  که همان دمای جوش حلال است به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. نتایج در جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۲۶ نشان داده شده است.

## ۸-۵-۱-۲ بازیابی کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن در اپوکسایش سیکلواکتن

بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزگر ساخته شده در اپوکسایش سیکلواکتن مشابه روش کار عمومی شرح داده شده در بخش ۳-۳-۸ انجام شد، بطوریکه پس از واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر، محتوای هر بالن واکنش صاف شد و پس از خشک شدن دوباره در واکنش مشابه بکار رفت. این بازیابی چهار بار انجام شد و پیشرفت واکنشها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۱۶ و شکل ۳-۲۸ آمده است.

## ۹-۵-۱-۲ روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکنها در حضور کاتالیزگر ناهمگن

### AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac)

در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول از هریک از آلکنهای ۱-اکتن (۷۵ میکرولیتر)، ۱-هگزن (۶۴ میکرولیتر)، سیکلوهگزن (۵۰ میکرولیتر)،  $\alpha$ -پینن (۷۵ میکرولیتر)، استایرن (۵۷ میکرولیتر)،  $\alpha$ -متیل استایرن (۶۵ میکرولیتر) با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر هتروژن، ۰/۴ میلی لیتر ترشیووتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط شد. مدت زمان واکنش برای استایرن و ۱-هگزن و ۱-اکتن ۱۲۰ دقیقه،  $\alpha$ -متیل استایرن ۶۰ دقیقه،  $\alpha$ -پینن ۹۰ دقیقه و سیکلوهگزن و سیکلواکتن ۳۰ دقیقه بود که در شرایط رفلکس قرار گرفتند و پیشرفت واکنشها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۱۸ نشان داده شده است.

## ۱۰-۵-۱-۲ بررسی کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac)

به همین ترتیب برای کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) نیز شرایط بهینه (بررسی نوع حلال، نوع اکسنده، اثر زمان، مقدار کاتالیزور، مقدار اکسنده، مقدار حلال و اثر دما) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جداول فصل سوم آورده شده است.

# بحث و نتیجه گیری

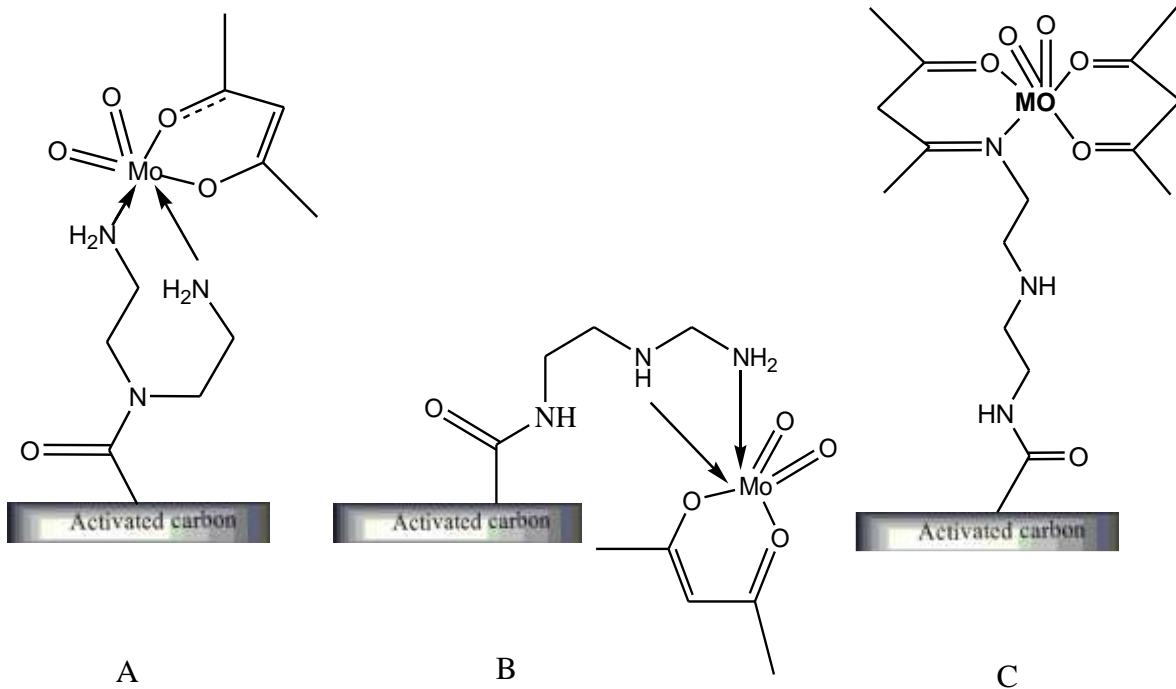
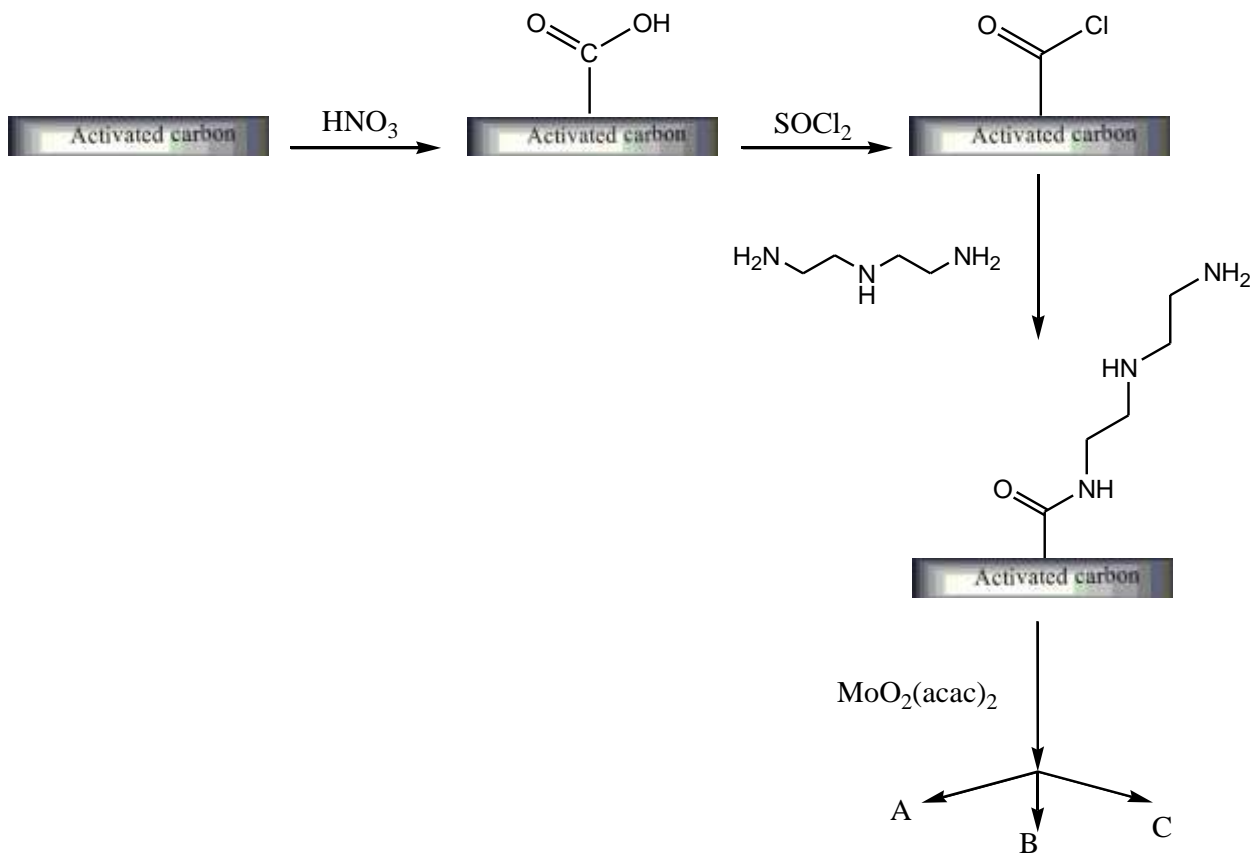


### ۳-۱ اهمیت و هدف از انجام پژوهش

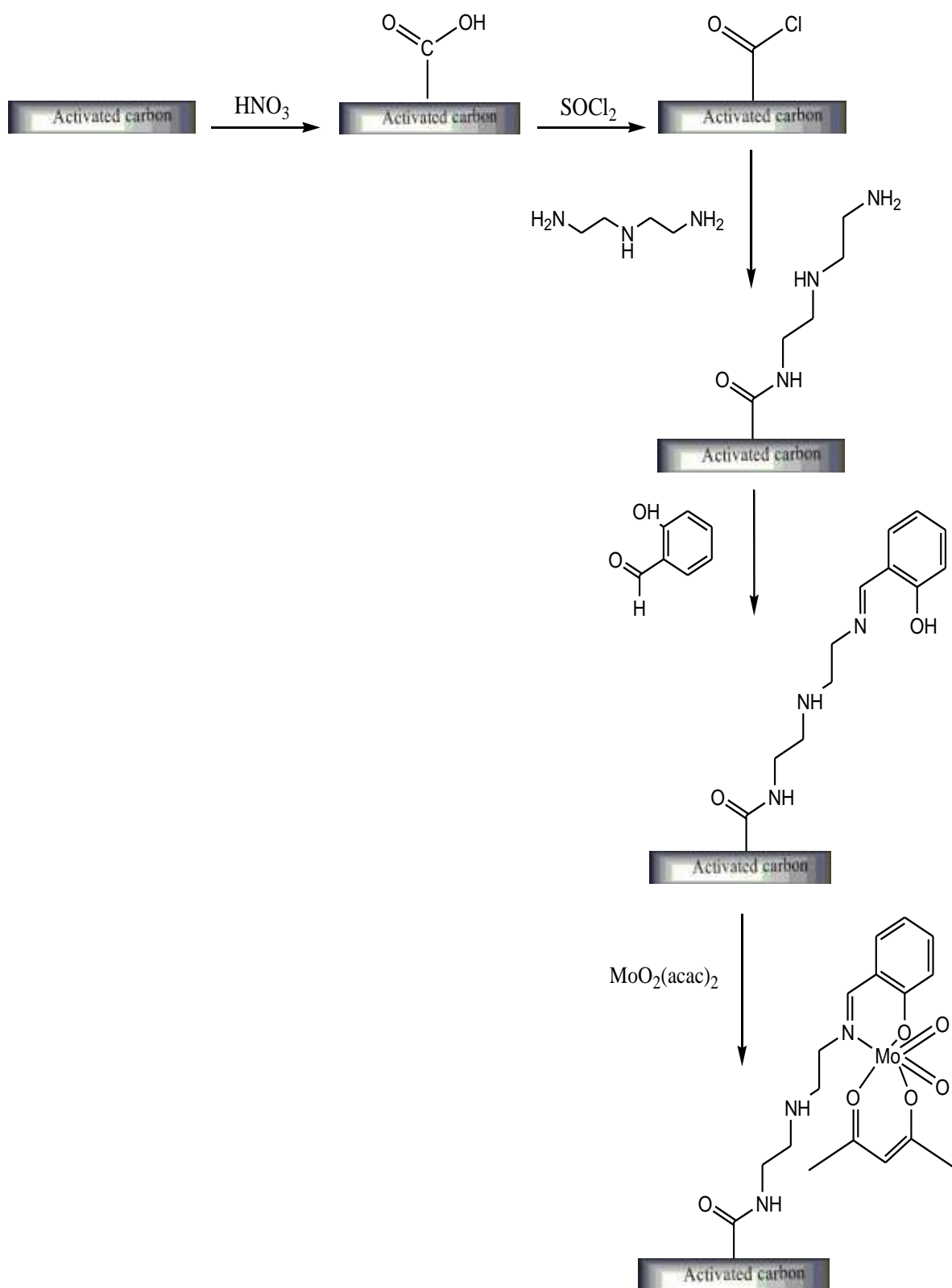
اپوکسایش آلکن‌ها به اپوکسیدهای مربوط یکی از موضوعات مهم در تهیه مواد شیمیایی گوناگون و از مهمترین واکنش‌های مطالعه شده می‌باشد و کاتالیز کردن این واکنش‌ها با کمپلکس‌های فلزات واسطه در چند دهه اخیر بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است.

اهمیت اپوکسیدها، ناشی از واکنش‌پذیری شدید آن‌ها می‌باشد و فشار حلقه سه عضوی و قطبیت ذاتی سبب می‌شود که آن‌ها به سهولت با نوکلئوفیل‌ها وارد واکنش شوند. کمپلکس‌های فلزی که به طور موفقیت آمیزی در اپوکسایش آلکن‌ها بکار می‌روند، شامل: ترکیبات حاوی فلزات  $\text{Ti(IV)}$ ،  $\text{V(IV)}$ ،  $\text{Mo(IV)}$ ،  $\text{W(IV)}$ ،  $\text{Mn(III)}$  می‌باشد. در این میان کمپلکس‌های مولیبدن مؤثرترین کاتالیزورها برای اپوکسایش انتخابی آلکن‌ها می‌باشد. از طرفی مشکلات جداسازی و استفاده مجدد برای کاتالیزورهای همگن موجب گشته تا کمپلکس فلزات واسطه روی سطح مواد جامد تثبیت شوند [۴۳].

کربن فعال به علت دارا بودن ویژگی‌هایی نظیر مساحت سطح گسترده، قابلیت جداسازی و استفاده مجدد و نیز عملکرد در فشار و درجه حرارت بالا، بستر مناسبی برای تهیه کاتالیزور ناهمگن می‌باشد. در این تحقیق روش اتصال کووالانسی به یک لیگاند که قبلاً بر روی نگهدارنده کربن فعال قرار داده شده است، بکار گرفته شد و از  $\text{cis-MoO}_2(\text{acac})_2$  به عنوان کاتالیزور همگن مناسب این اتصال کووالانسی استفاده شد. بدین ترتیب دو کاتالیزور ناهمگن  $\text{AC-dien-MoO}_2(\text{acac})$  و  $\text{AC-Schiff-base-MoO}_2(\text{acac})$ ، که توانایی بسیار خوبی در واکنش اپوکسایش آلکن‌های مختلف از خود نشان دادند، تهیه گردید. طرح کلی نحوه تهیه و اتصال این کاتالیست همگن به بستر مورد نظر و تهیه دو کاتالیزور ناهمگن مولیبدن در شکل‌های ۳-۱ و ۳-۲ نمایش داده شده است.



شکل ۳-۱: شمای سنتزی ساختار پیشنهاد شده برای کاتالیزگر AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac)



شکل ۳-۲: شمای سنتزی ساختار پیشنهاد شده برای کاتالیزگر AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac)

## ۲-۳ شناسایی و بررسی دو کاتالیزگر ناهمگن $AC-dien-MoO_2(acac)$ و

### $AC-Schiff-base-MoO_2(acac)$

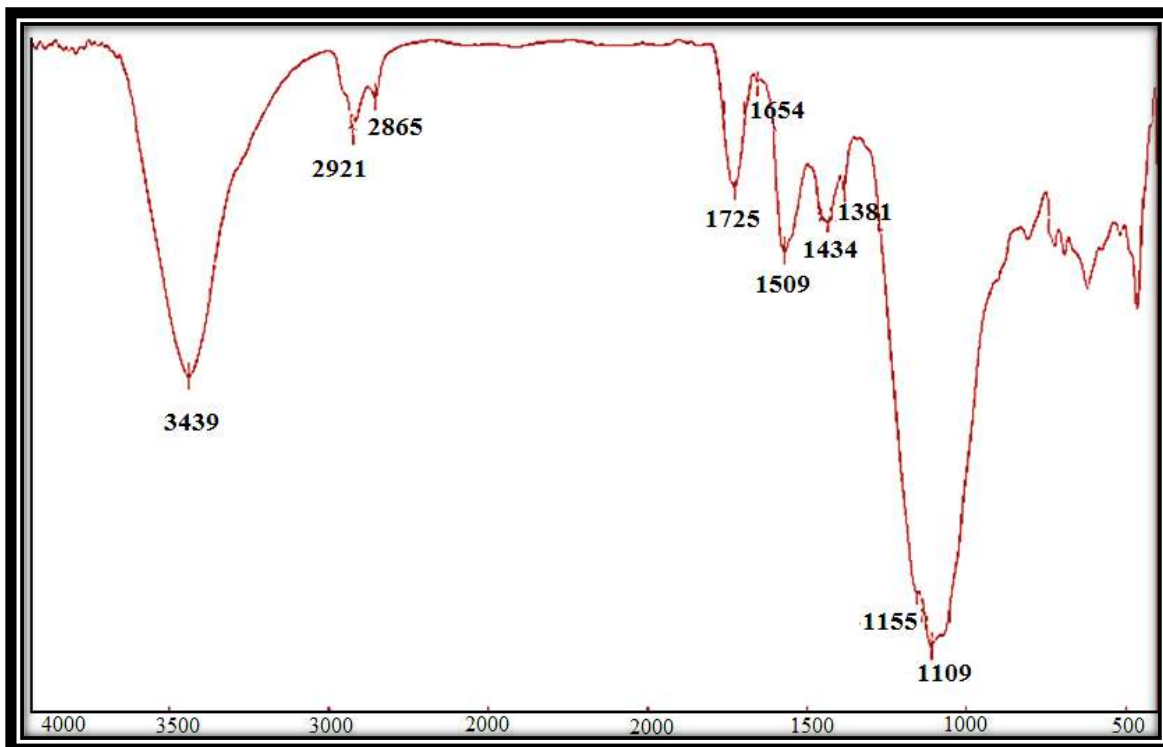
#### ۱-۲-۳ کربن فعال عامل دار شده بوسیله گروه کربوکسیلیک اسید

یکی از روش‌های اصلاح سطح کربن فعال اکسایش می‌باشد که شامل بکارگیری گازهای اکسندمانند بخار آب، اکسیژن، دی‌اکسید کربن و... یا محلول‌های اکسندمانند نظیر اسید نیتریک، هیدروژن پراکسید و... می‌باشد.

از واکنش کربن فعال بوسیله نیتریک اسید طبق روش شرح داده شده در بخش ۱-۲-۳-۱، گروه عاملی کربوکسیلیک اسید روی آن ایجاد می‌شود. با این کار سطح گروه‌های اکسیژنی افزایش می‌یابد.

#### ۲-۲-۳ آسیل‌دار کردن کربن فعال

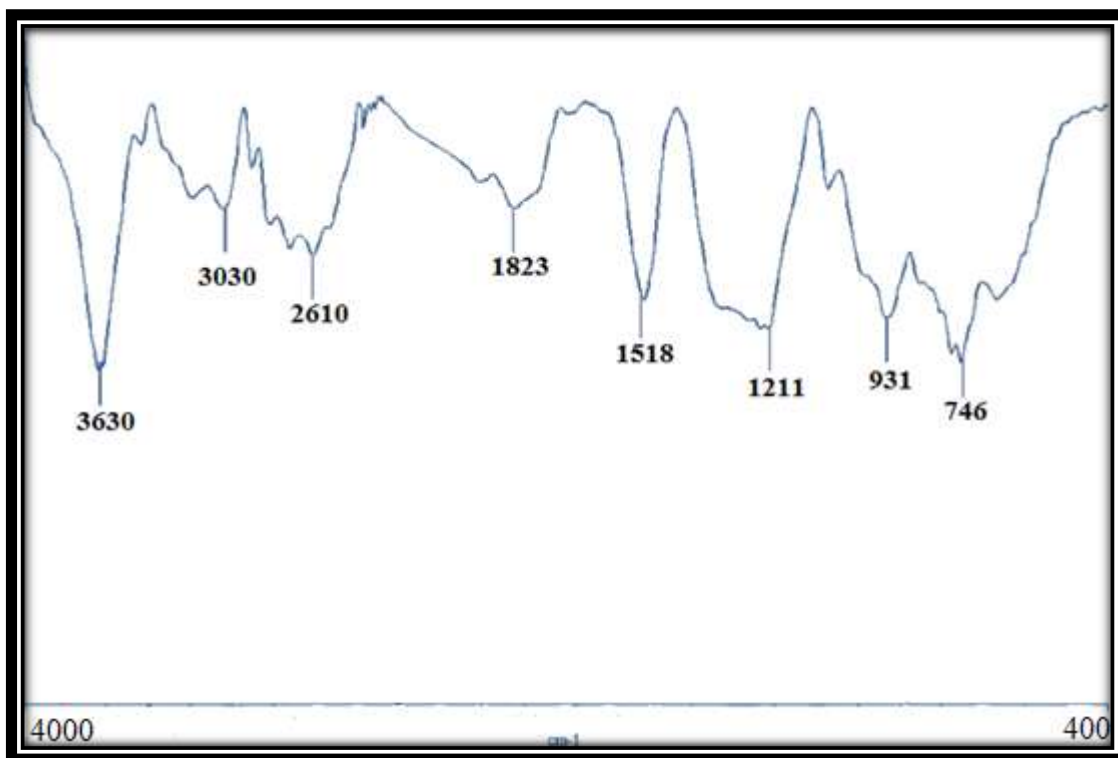
گروه‌های  $COOH$  ایجاد شده روی بستر کربن فعال می‌توانند تبدیل به گروه‌های آسیل‌کلراید شوند، سپس از این گروه‌ها برای نشان دادن کمپلکس‌های فلزی به کمک واکنش‌های سطح استفاده کرد. این کار سبب افزایش واکنش پذیری بستر برای اتصال به لیگاند می‌شود. در بیشتر پژوهش‌های صورت گرفته از تیونیل کلراید برای این منظور استفاده شده است [۳۴ و ۴۴]. شکل ۳-۳ مربوط به طیف FT-IR کربن فعال آسیل‌کلراید دار شده است که نوار در محدوده ۱۷۲۵ نشان‌دهنده گروه کربونیل مربوط به آسیل‌کلراید است.



شکل ۳-۳: طیف FT-IR کربن فعال آسیل کلراید دار شده.

### ۳-۲-۳ آمین دار کردن کربن فعال

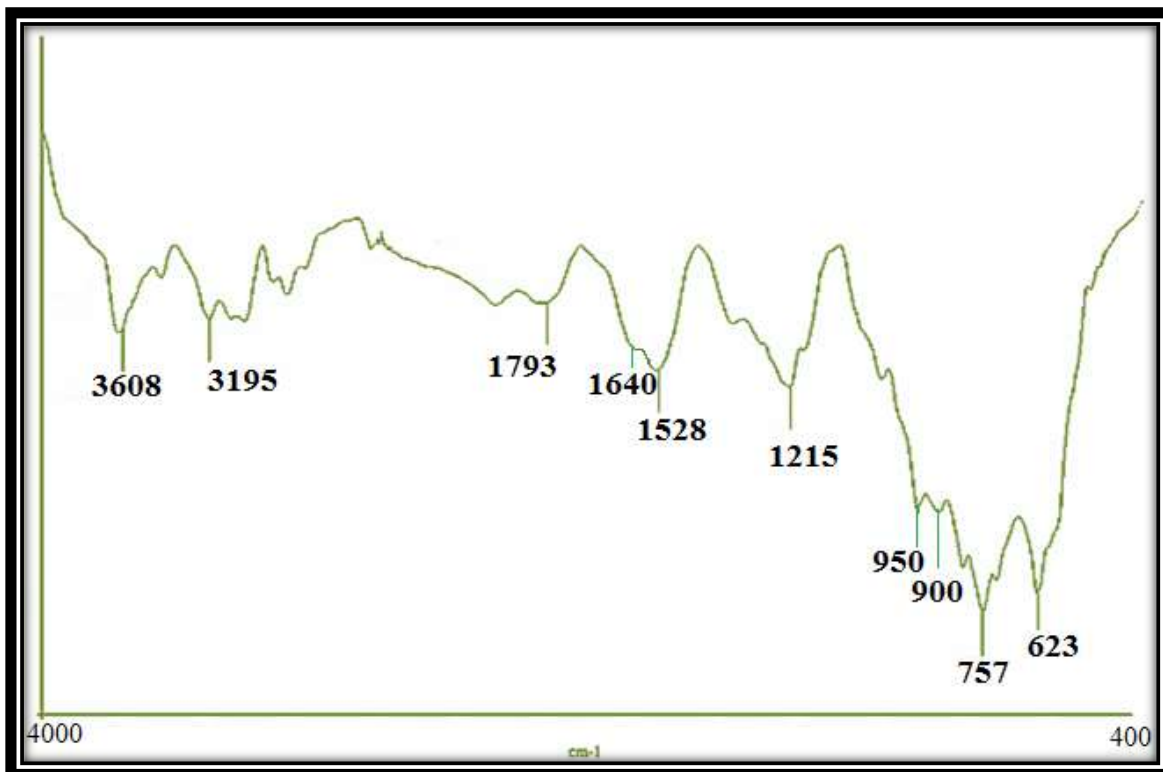
در شکل ۳-۴ نشان می‌دهد پس از آمین‌دار کردن کربن فعال آسیل کلراید دار شده، نوارهای جدید مربوط به دی‌اتیلن‌تری‌آمین در طیف IR ظاهر می‌شوند. نوار موجود در ناحیه  $1211\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-N لیگاند دی‌اتیلن‌تری‌آمین و نوار موجود در  $1516\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی N-H لیگاند است. همچنین نوارهای موجود در  $2800$  و  $2700\text{ cm}^{-1}$  به C-H های اتیلن مربوط می‌باشد.



شکل ۳-۴: طیف FT-IR کربن فعال عامل دار شده با دی اتیلن تری آمین.

### ۴-۲-۳ کمپلکس کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac)

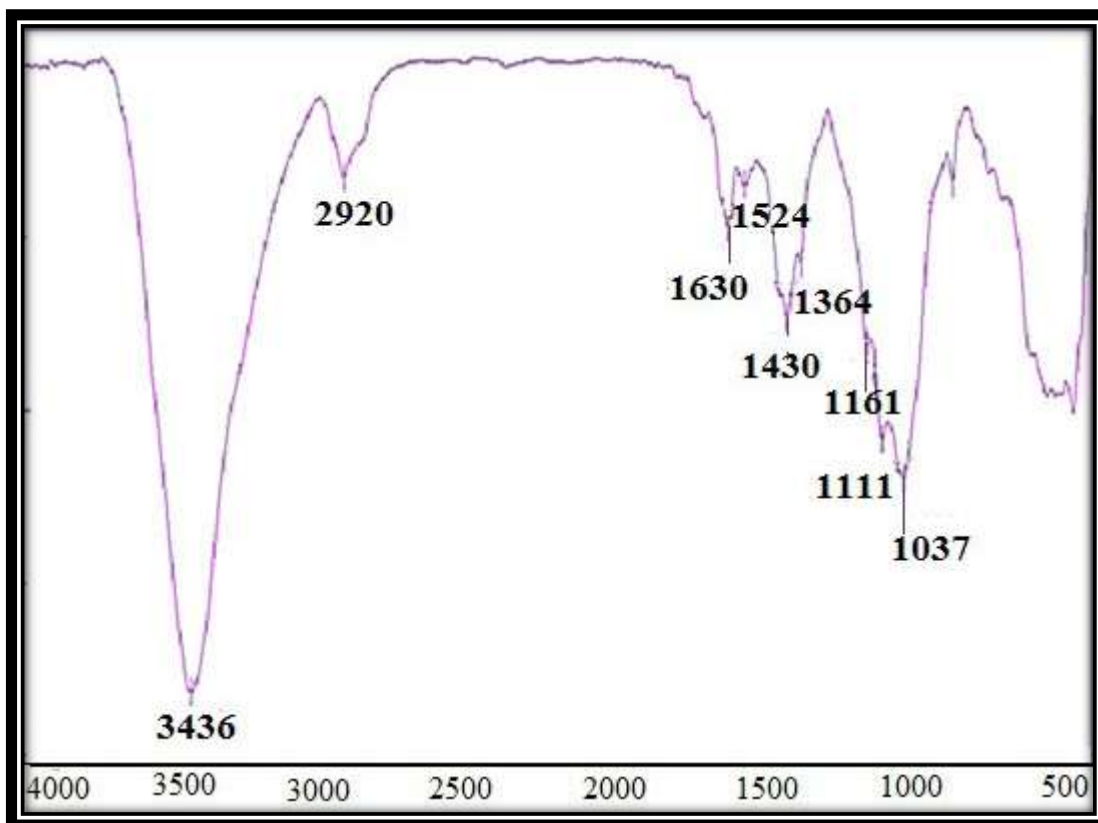
کربن فعال دارای لیگاند دی اتیلن تری آمین، با اضافه کردن  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  فلزدار می شود که با بررسی طیف FT-IR مطابق شکل ۳-۵، قرار گرفتن دی اکسو مولیبدن تایید می گردد. یکی از مهم ترین نوارهای مربوط به آرایش سیس دی اکسو مولیبدن بر روی بستر، دو نوار در ناحیه ۹۵۰-۹۰۰ می باشد [۱۳]. از آنجایی که نوار ضعیفی در ناحیه  $1640 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش  $\text{C}=\text{N}$  ظاهر شده است احتمال می رود که ساختار C در شکل ۳-۱ ساختار صحیح باشد.



شکل ۳-۵ : طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac).

### ۳-۲-۵ لیگاند باز شیف بر روی بستر کربن فعال

مطابق روش شرح داده شده در قسمت ۲-۱-۳-۴، آمین به ایمین تبدیل می‌شود. مقایسه طیف IR این ترکیب در شکل ۳-۶ با کربن فعال آسیل کلرایدار شده در شکل ۳-۳ و طیف کربن فعال آمین‌دار در شکل ۳-۴ ظهور نوارهای جدید را در نواحی ۱۳۶۴ و ۱۱۶۱ نشان می‌دهد که مربوط به حلقه آروماتیک می‌باشند. همچنین نوار در ناحیه ۱۶۳۰ بیان‌گر C=N ایمین است. در مقایسه با شکل ۳-۶ نوار در ناحیه ۳۴۰۰ که مربوط به N-H های گروه آمین است به دلیل همپوشانی، شدت گرفته‌است.

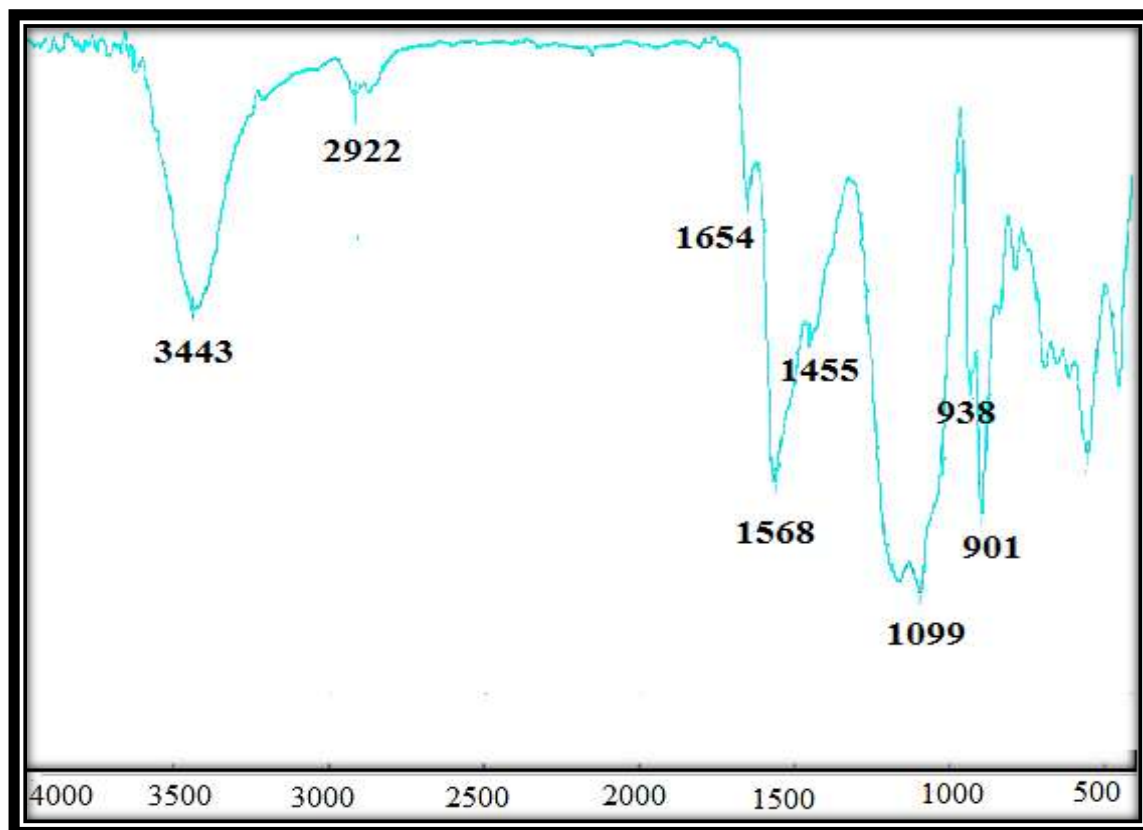


شکل ۳-۶: طیف FT-IR مربوط به AC-Schiff-base.

### ۳-۲-۶ کمپلکس کاتالیزگر ناهمگن $AC-Schiff-base-MoO_2(acac)$

در طیف شکل ۳-۷ نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی N-H ضیف‌تر شده‌اند و این پدیده می‌تواند مربوط به اتصال کمپلکس مولیبدن به ایمین بر روی بستر کربن فعال باشد. به‌علاوه دو نوار جدید مشاهده شده در حدود  $938$  و  $901$   $cm^{-1}$  می‌تواند مربوط به ارتعاش کششی متقارن پیوند مولیبدن-اکسو باشد که آن نیز تاییدکننده‌ی قرار گرفتن فلز مولیبدن بر روی بستر است.



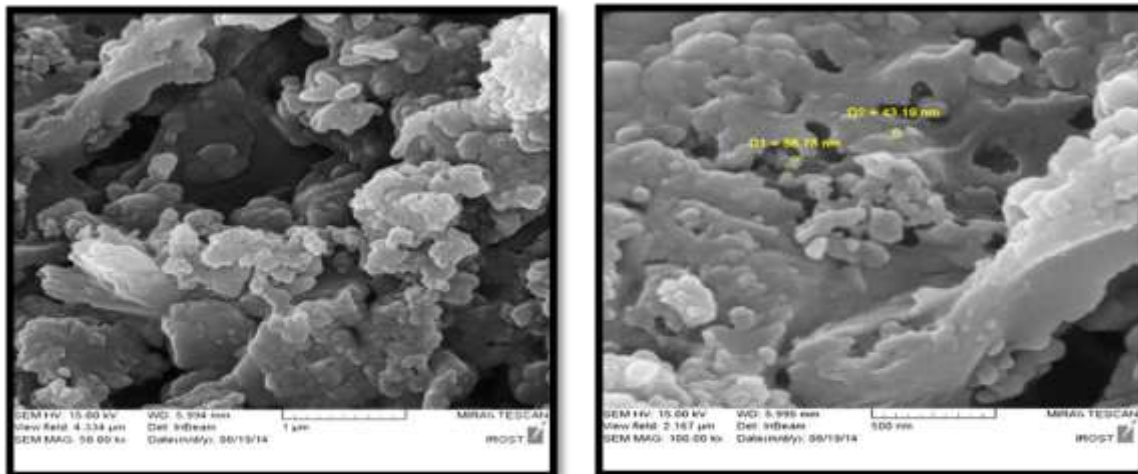


شکل ۳-۷: طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac).

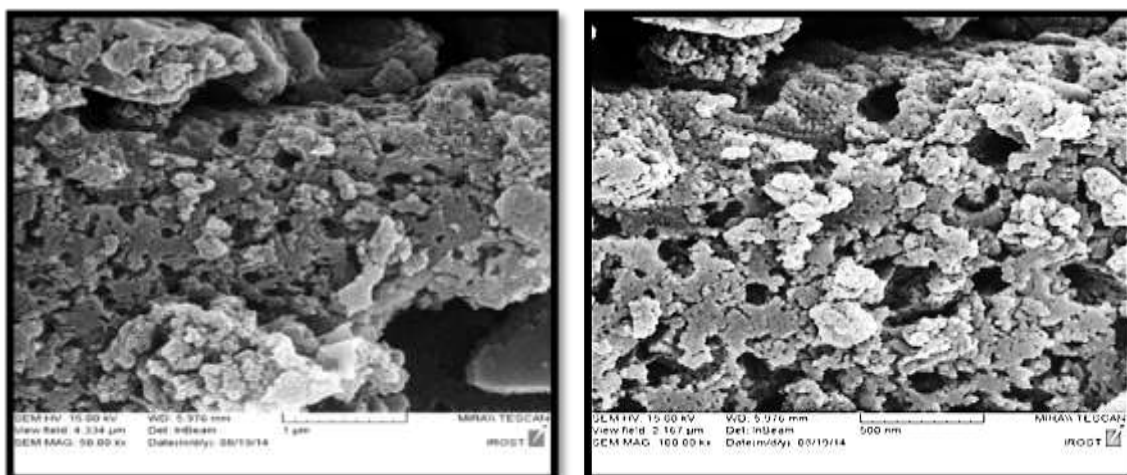
### ۳-۲-۷ بررسی مورفولوژی با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM

SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت عکس برداری از سطوح با بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیکی در حد ۳ تا ۱۰۰ نانومتر را دارد. با استفاده از آنالیز SEM می توان اطلاعاتی نظیر شکل، اندازه و مشخصات سطحی ساختار را بدست آورد. از این رو تصاویر SEM، کربن فعال از شرکت Fluka با نام (Activated charcoal Norit) با قطر (۰/۸ mm) و کربن فعال فلزدار شده بررسی گردید. همانطور که مشاهده می شود کربن فعال دارای ذراتی نامنظم و کلوخه ای می باشد. در شکل ۳-۸ که مربوط به تصاویر کربن فعال با دو بزرگنمایی ۱۰۰ و ۵۰ می باشد، ذرات دارای اندازه بزرگتری نسبت به تصاویر کاتالیزگر AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) در شکل ۳-۹ با همان بزرگنمایی است. زیرا در طی فرایند آمین دار و فلزدار کردن در شرایط رفلاکس و نیز در اثر هم زدن با همزن مغناطیسی، اندازه ذرات

ریزتر شده اما همچنان شکل و مورفولوژی ذرات نامنظم و کلوخه‌ای است. در تمام تصاویر، ساختار متخلخل قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۳-۸: SEM کربن فعال با بزرگنمایی‌های ۵۰ و ۱۰۰



شکل ۳-۹: SEM کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) با بزرگنمایی‌های ۵۰ و ۱۰۰

### ۸-۲-۳ آنالیز عنصری CHN و ICP

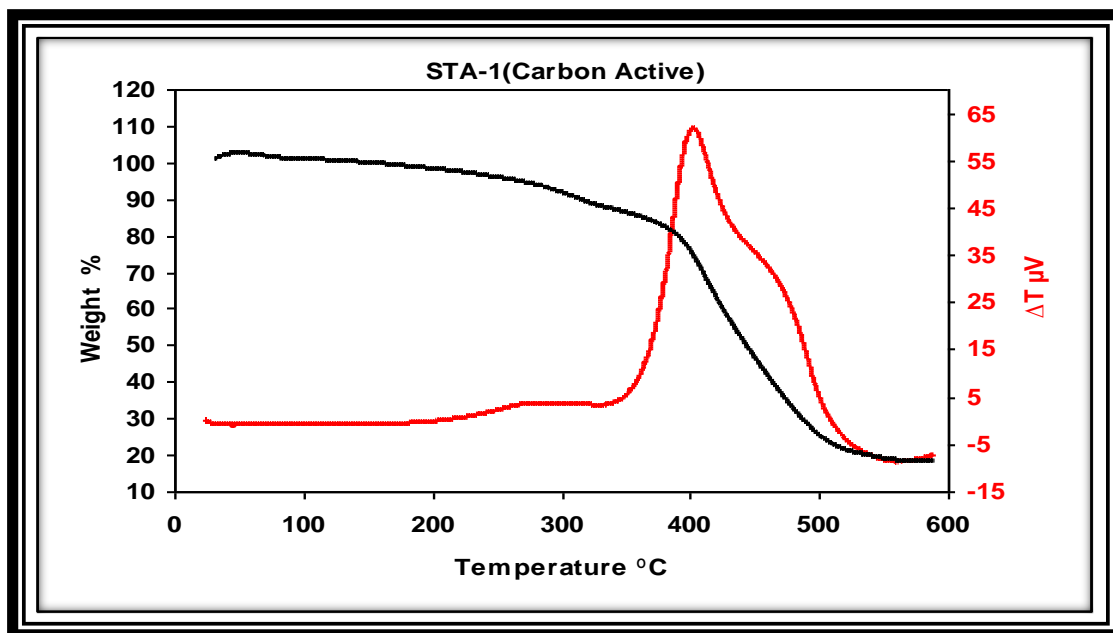
با بکارگیری تکنیک CHN قرار گرفتن لیگاند dien و بازشیف روی بستر بررسی شد. مقدار نیتروژن AC-dien، ۷/۳٪ (معادل ۱/۷ mmol/g لیگاند) بدست آمد و میزان مولیبدن موجود در کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) بوسیله تکنیک ICP، ۷/۰۴٪ (معادل ۰/۷۳۴ mmol/g) تعیین شد. با توجه به این داده‌ها ۴۳٪ از آمین‌های متصل به بستر بوسیله فلز مولیبدن اشغال شده است. همچنین برای AC-Schiff-base مقدار نیتروژن ۵٪ (معادل ۱/۱۹ mmol/g لیگاند) بدست آمد و میزان مولیبدن موجود در نمونه AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) به وسیله تکنیک ICP، ۶/۰۶٪ (معادل ۰/۶۳۱ mmol/g) تعیین شد. با توجه به این داده‌ها ۵۳٪ از آمین‌های متصل به بستر بوسیله فلز مولیبدن اشغال شده است.

### ۹-۲-۳ آنالیز حرارتی (TG/DTA)

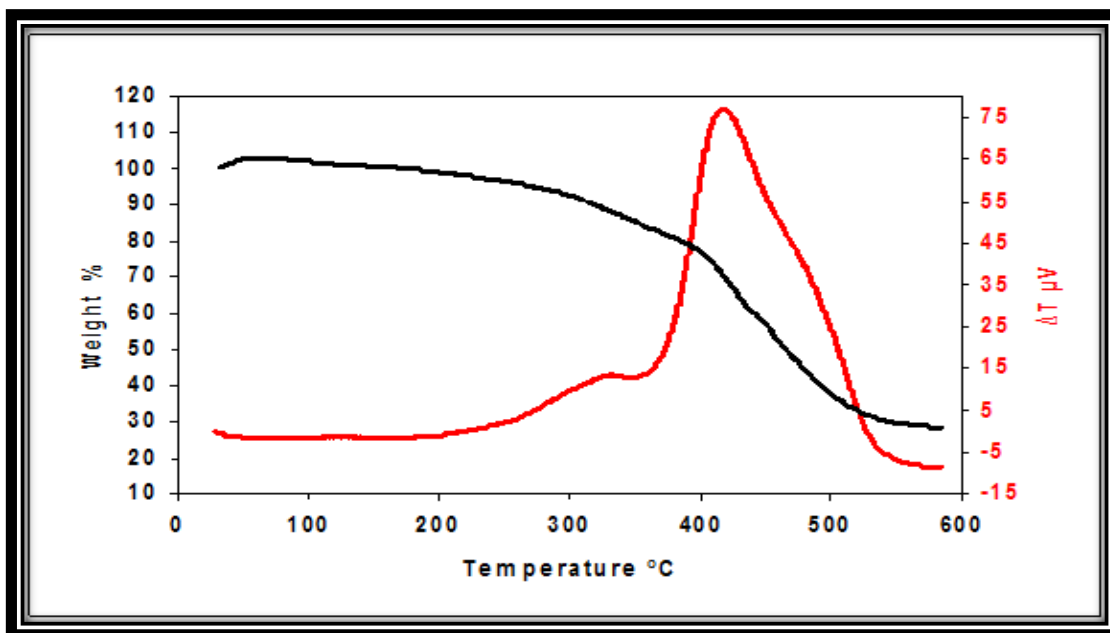
جهت بررسی پایداری گرمایی نمونه‌های AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) و AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) و مقایسه آن با بستر کربن فعال، آنالیز حرارتی TG/DTA بکار گرفته شد که در شکل‌های ۳-۱۰ و ۳-۱۱ و ۳-۱۲ نشان داده شده است. شکل ۳-۱۰ نمودار آنالیز حرارتی نمونه کربن فعال را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشاهده می‌شود، یک نوار پهن با شدت کم که احتمالاً مربوط به ناخالصی‌های کربن فعال می‌باشد، در محدوده ۲۰۰-۳۰۰°C مشاهده می‌شود و از آنجایی که منحنی TG شکست واضحی را نشان نمی‌دهد، افت جرم واضحی را نمی‌توان به آن نسبت داد. همچنین یک نوار گرمازا در DTA مربوط به سوختن کربن مشاهده می‌شود. افت وزن کل تا ۶۰۰°C برای این نمونه ۸۳٪ و در انتها ۱۷٪ خاکستر باقی مانده است. در شکل ۳-۱۱ نمودار TG/DTA کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) افت وزن حدود ۷۳٪ است و بخشی که از ۲۰۰°C شروع به تخریب کرده و در یک مرحله شکسته شده احتمالاً مربوط به کمپلکس نشانده شده بر روی بستر است که افت جرم

واضحی را نمی‌توان به آن نسبت داد و اگر آن را با نمونه کربن فعال مقایسه کنیم شدت نوار بیشتر شده اما پایداری حرارتی تغییری نکرده است.

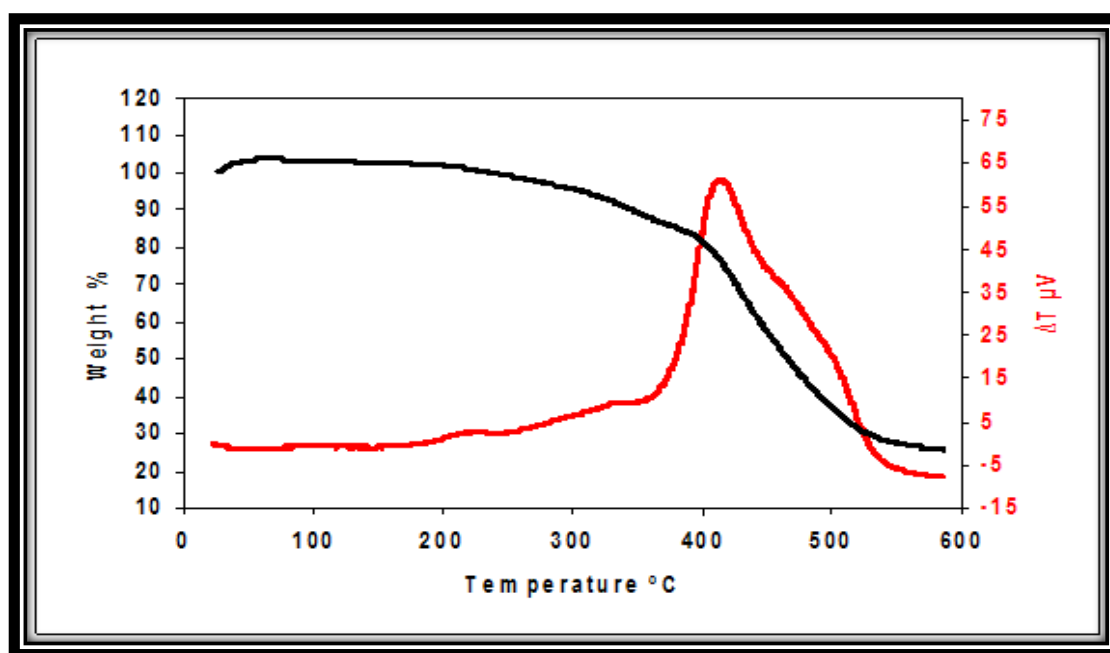
شکل ۳-۱۲ نمودار TG/DTA کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) را نشان می‌دهد. نوار گرم‌مازایی زیر ۲۰۰°C شروع شده و تخریب را در دو مرحله نشان می‌دهد که احتمالاً مربوط به کمپلکس نشانده شده بر بستر است. از آنجایی که پیوند ایمین پیوند خیلی محکمی نیست، ابتدا پیوند ایمین و سپس باقی‌مانده‌ای که روی بستر است شکسته می‌شود. در اینجا نیز افت وزن واضحی مشاهده نمی‌شود زیرا مقدار کمپلکسی که روی بستر نشانده شده است ناچیز است. همچنین در مقایسه با بستر، پایداری حرارتی کاهش یافته و نمونه زیر ۲۰۰°C شروع به تخریب شدن کرده است. میزان خاکستر باقی‌مانده که شامل اکسید مولیبدن نیز هست برای هر دو کاتالیزگر حدوداً ۲۷٪ می‌باشد که البته ۱۷٪ آن مربوط به خاکستر باقی‌مانده برای بستر بوده است.



شکل ۳-۱۰: نمودار تجزیه حرارتی کربن فعال



شکل ۳-۱۱: نمودار تجزیه حرارتی AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac)



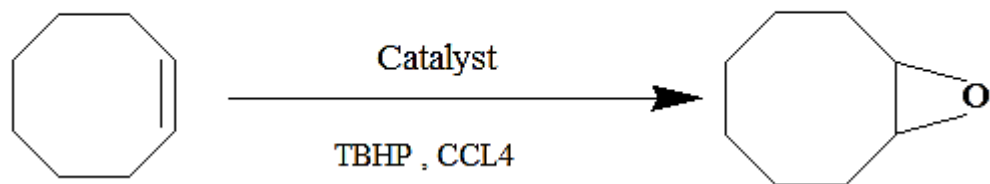
شکل ۳-۱۲: نمودار تجزیه حرارتی AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac)

### ۳-۳ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده و بهینه

#### سازی عوامل موثر در اپوکسایش سیکلواکتن

کارایی دوکاتالیزگر ناهمگن  $AC-dien-MoO_2(acac)$  و  $AC-Schiff-base-MoO_2(acac)$ ، در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. از سیکلواکتن به‌عنوان آلکن پایه استفاده شد و اثر پارامترهای گوناگون (نوع حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، دما و زمان) بررسی و بهینه شد که در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت.

طرح کلی واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزگرهای ناهمگن  $AC-dien-MoO_2(acac)$  و  $AC-Schiff-base-MoO_2(acac)$ ، در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۳: طرح کلی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگرهای ناهمگن  $AC-dien-MoO_2(acac)$  و  $AC-Schiff-base-MoO_2(acac)$

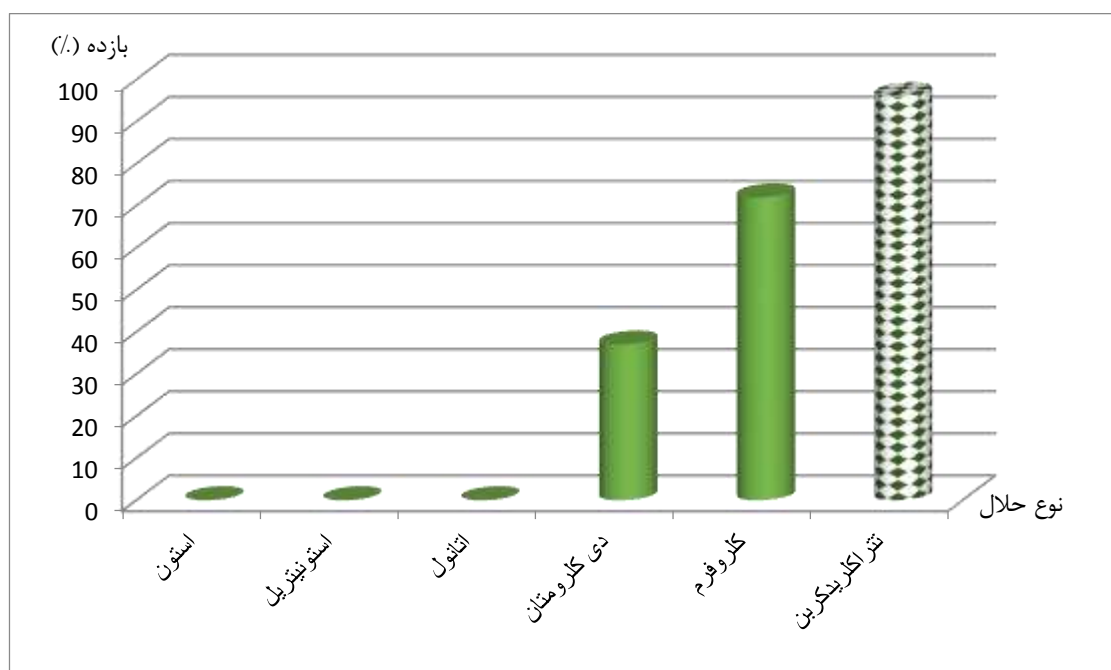
### ۳-۳-۱ بررسی اثر نوع حلال

در بررسی این پارامتر، عوامل گوناگونی همچون قدرت کوئوردینه شونده حلال، قطبیت حلال و نقطه جوش حلال تاثیرگذارند. واکنش سیکلواکتن در حلال‌های گوناگون بر پایه روش گفته شده در قسمت ۳-۱-۵-۱ انجام شد و نتایج بررسی اثر حلال‌های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگرهای ناهمگن  $AC-dien-MoO_2(acac)$  و  $AC-Schiff-base-MoO_2(acac)$  با اکسنده TBHP در جدول‌های ۳-۱ و ۳-۲ و شکل‌های ۳-۱۴ و ۳-۱۵ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد که این واکنش با حلال‌های قطبی همچون متانول، استون و استونیتریل پیشرفتی ندارد. در بیان این پدیده می‌توان گفت حلال‌هایی

با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه الکل ها و آب به شدت از پیشرفت واکنش به جهت پیوند قوی به فلز مرکزی از پیوند واکنشگرها به فلز مرکزی و پیشرفت واکنش جلوگیری می کنند. مکانیسم های پیشنهادی برای واکنش های اپوکسایش کاتالیز شده با کمپلکس های مولیبدن و اکسندهی TBHP، همگی دارای یک مرحله ی فعال سازی هیدروپراکسید با کوئوردینه شدن به مرکز فلزی (با خاصیت اسید لوئیس) هستند از اینرو حلال های کوئوردینه شونده که قادرند سایت های کوئوردیناسیونی فلز را اشغال کنند، مانع تشکیل آلکیل هیدروپراکسید کاتالیزگر می شوند. لذا سرعت در حضور این حلال ها کاهش می یابد. از سوی دیگر حلال باید تا حدی قطبی باشد تا محیط مناسب را برای برهم کنش کاتالیزگر و اکسنده فراهم شود. تولوئن یک حلال غیر قطبی است و به همین دلیل محیط مناسبی برای تشکیل کمپلکس بین TBHP و کاتالیزگر فراهم نمی کند. همه حلال های کلردار از لحاظ قطبیت مناسب و غیر کوئوردینه می باشند، با این حال تتراکلرید کربن نسبت به دیگر حلال های انتخابی با وجود قطبیت کمتر اپوکسایش در آن بازده بیشتری نشان می دهد. در اینجا اثر دما مطرح است. زیرا یکی از مهم ترین عوامل موثر در واکنش اپوکسایش است. از آنجا که نقطه جوش تتراکلرید کربن از دو حلال دیگر بیشتر است، واکنش نیز با سرعت بیشتری پیش می رود. این نتایج تایید کننده ی مشاهداتی است که در سیستم های کاتالیزوری مشابه گزارش شده است [۴۵ و ۴۶].

جدول ۳-۱: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر  $AC-dien-MoO_2(acac)$ .

حلال	بازده واکنش (%)
استون	ناچیز
استونیتریل	ناچیز
اتانول	ناچیز
دی کلرومتان	۳۴
کلروفرم	۶۸
تتراکلریدکربن	۹۸

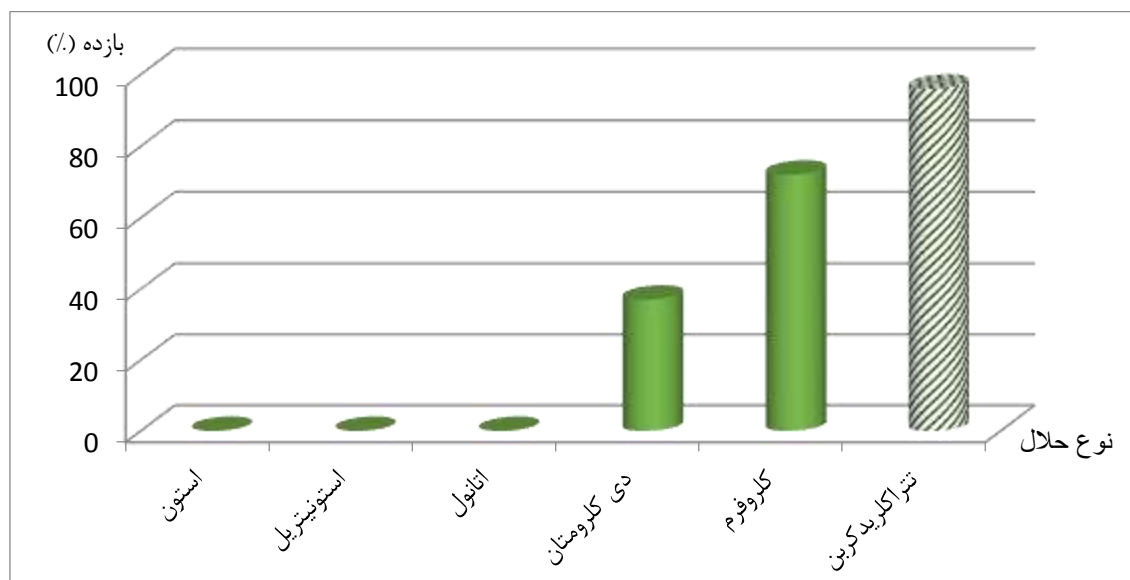


شکل ۳-۱۴: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر  $AC-dien-MoO_2(acac)$ .



جدول ۳-۲: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac).

حلال	بازده واکنش (%)
استون	ناچیز
استون‌نیتریل	ناچیز
اتانول	ناچیز
دی‌کلرومتان	۳۷
کلروفرم	۷۲
تتراکلرید کربن	۹۶



شکل ۳-۱۵: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac).

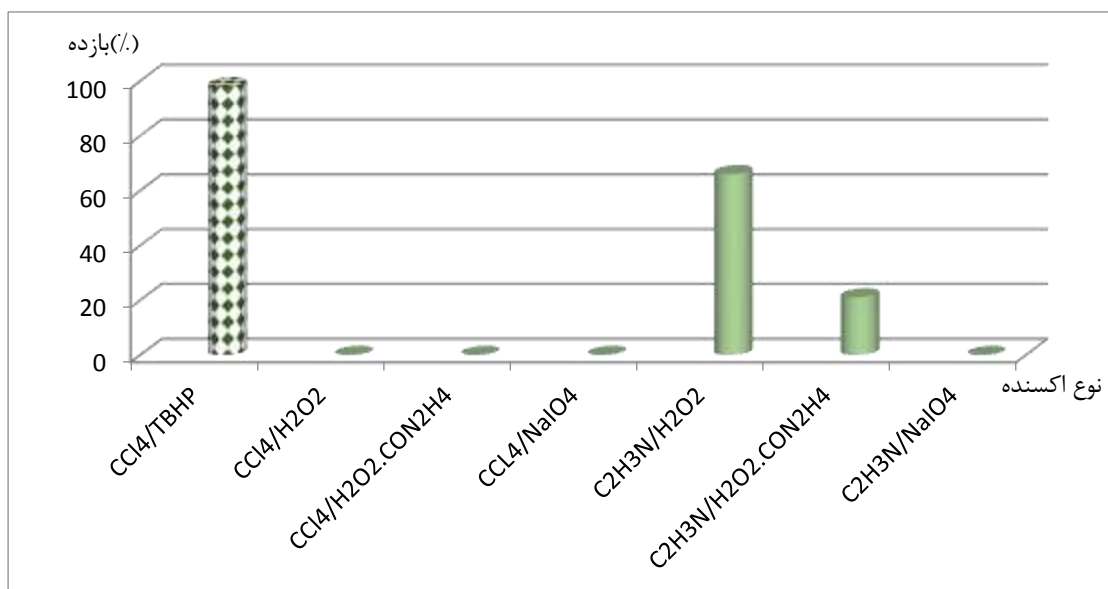
### ۲-۳-۳ بررسی اثر نوع اکسنده

۶ واکنش موازی مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۵-۱-۲ انجام شد. نتایج در جدول‌های ۴-۳ و ۳-۳ و شکل‌های ۱۶-۳ و ۱۷-۳ نشان می‌دهد که واکنش با اکسنده‌های هیدروژن پراکسید و اوره هیدروژن پراکسید بازده پایینی دارند. در سال‌های اخیر واکنش‌های زیادی نیز با هیدروژن پراکسید انجام شده است. اما در مورد کمپلکس‌های مولیبدن این اکسنده ضعیف‌تر از آلکیل هیدروپراکسیدها عمل می‌کند.

نتایج حاصل از این پژوهش با پژوهش‌های پیشین هم‌خوانی دارد و نیز از داده‌های جدول مشخص می‌شود که مناسب‌ترین اکسنده TBHP است که بالاترین بازده اپوکسید را در حلال تتراکلرید کربن بدست می‌دهد. بنابراین، این اکسنده به‌عنوان اکسنده‌ی مناسب انتخاب گردید و در مراحل بعد بکار گرفته شد.

جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۵/۰ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال، در مدت زمان ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac).

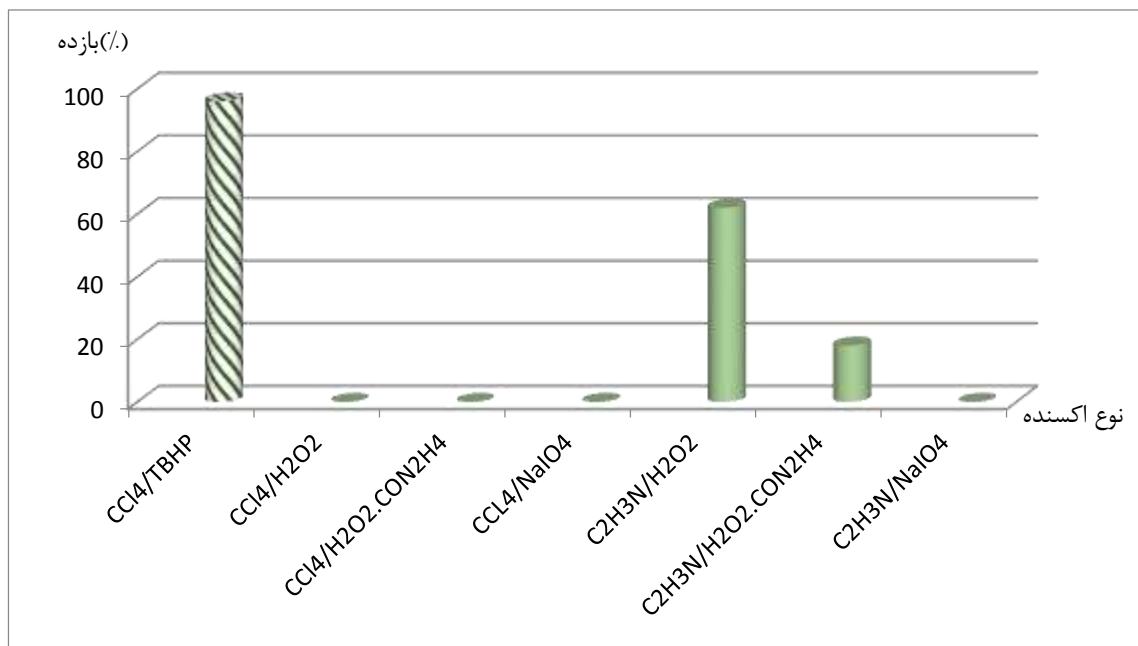
حلال	اکسنده	بازده واکنش (%)
تتراکلرید کربن	ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید	۹۸
تتراکلرید کربن	هیدروژن پراکسید	ناچیز
تتراکلرید کربن	اوره هیدروژن پراکسید	ناچیز
تتراکلرید کربن	سدیم پریدات	ناچیز
استونیتریل	هیدروژن پراکسید	۶۵
استونیتریل	اوره هیدروژن پراکسید	۲۰
استونیتریل	سدیم پریدات	ناچیز



شکل ۳-۱۶: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۵/۰ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac).

جدول ۳-۴: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۵/۰ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac).

حلال	اکسنده	بازده واکنش (%)
تتراکلرید کربن	ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید	۹۶
تتراکلرید کربن	هیدروژن پراکسید	ناچیز
تتراکلرید کربن	اوره هیدروژن پراکسید	ناچیز
تتراکلرید کربن	سدیم پریدات	ناچیز
استونیتریل	هیدروژن پراکسید	۶۲
استونیتریل	اوره هیدروژن پراکسید	۱۸
استونیتریل	سدیم پریدات	ناچیز



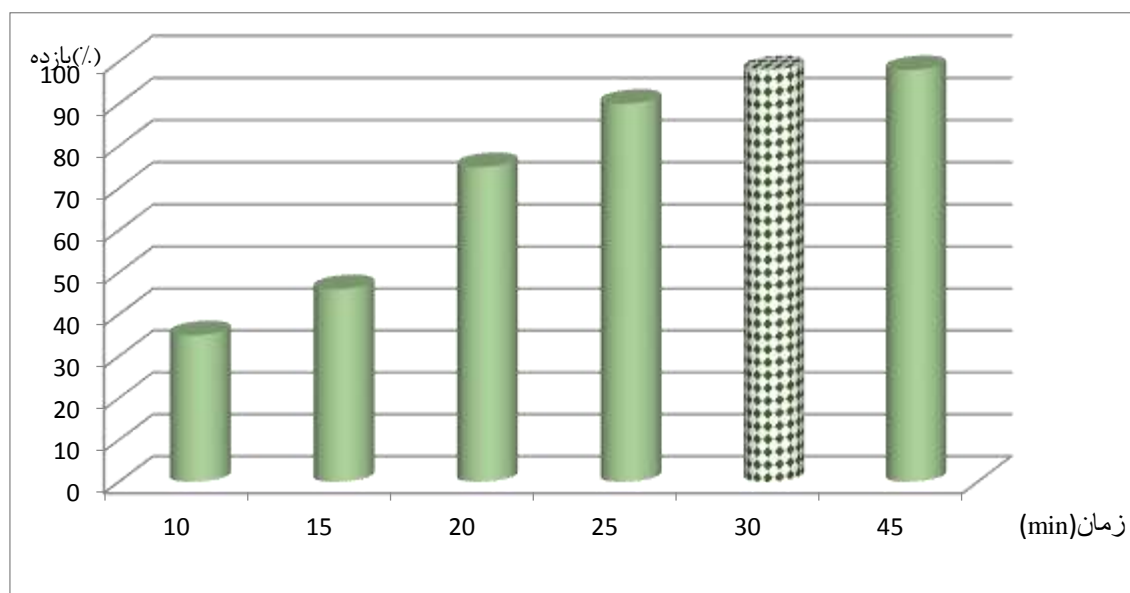
شکل ۳-۱۷: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac).

### ۳-۳-۳ بررسی اثر زمان

اثر این پارامتر در مدت زمان‌های مختلف (۱۲۰-۵ دقیقه) بر پایه روش ذکر شده در بخش ۳-۵-۱-۲ بررسی شد و داده‌ها در جدول ۳-۵ و ۳-۶ و شکل‌های ۳-۱۸ و ۳-۱۹ آورده شده است. همانطور که انتظار می‌رفت با افزایش زمان، بازده بیشتر شد تا جایی که در ۳۰ دقیقه به بیشترین میزان خود رسید و پس از آن بازده ثابت شد. لذا زمان ۳۰ دقیقه برای ادامه‌ی واکنش به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۵: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac).

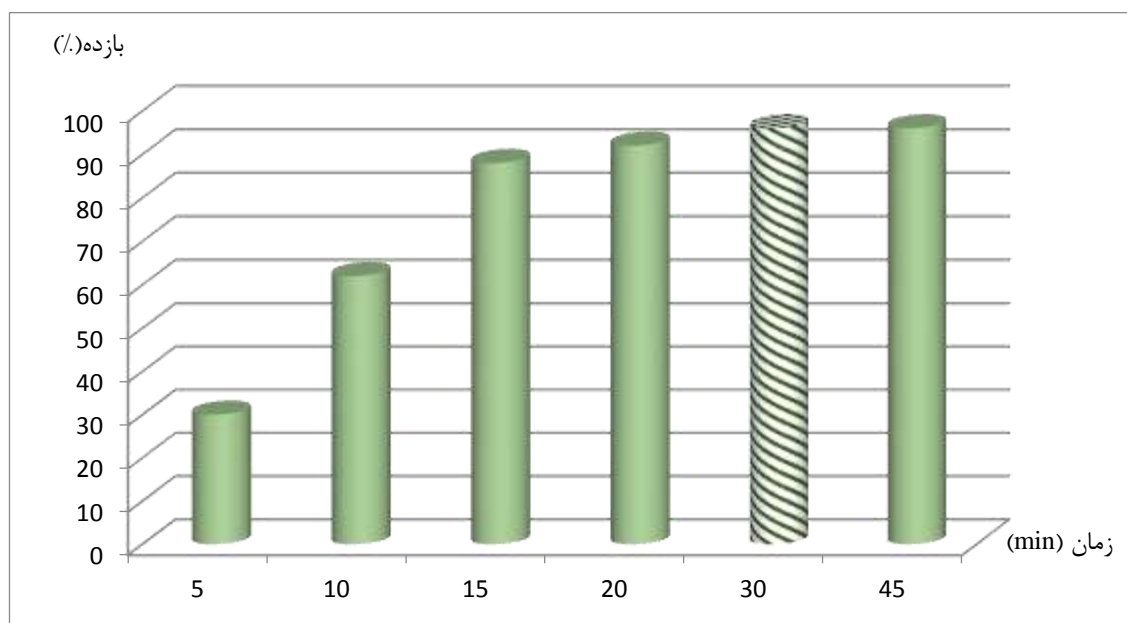
زمان (min)	بازده واکنش (%)
۱۰	۳۵
۱۵	۴۶
۲۰	۷۵
۲۵	۹۰
۳۰	۹۸
۴۵	۹۸



شکل ۳-۱۸: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac).

جدول ۳-۶: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلوآکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac).

زمان (min)	بازده واکنش (%)
۵	۳۰
۱۰	۶۲
۱۵	۸۸
۲۰	۹۲
۳۰	۹۶
۴۵	۹۶



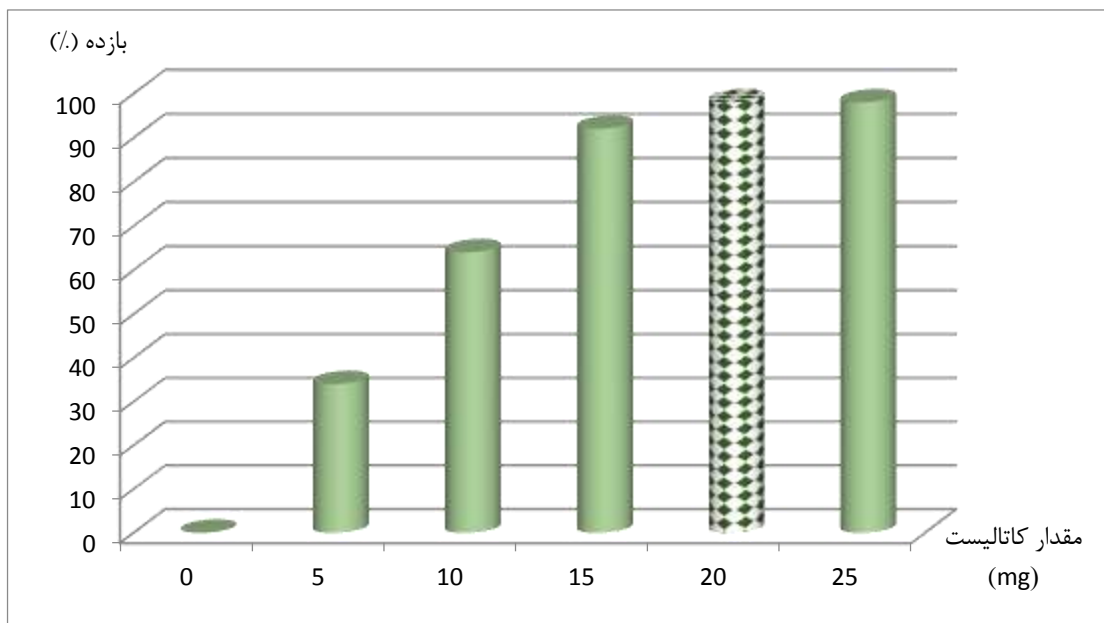
شکل ۳-۱۹: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلوآکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac).

### ۴-۳-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

جهت بررسی اثر این پارامتر واکنش‌هایی بر پایه روش ذکرشده در بخش ۲-۱-۵-۴ انجام شد. همانطور که از داده‌های جدول‌های ۳-۷ و ۳-۸ و شکل‌های ۳-۲۰ و ۳-۲۱ مشخص است، با افزایش مقدار کاتالیزگر، کارایی کاتالیزوری در اپوکسایش سیکلواکتن افزایش یافته و در ادامه ثابت می‌ماند. در اینجا نقش یون فلزی در کاتالیزگر، فعال کردن اتم اکسیژن در ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید برای انتقال به آلکن می‌باشد. از این رو، اپوکسایش سیکلواکتن بدون کاتالیزگر پیش نمی‌رود و به این سبب است که هیدروپراکسید برای حمله به پیوند دوگانه‌ی آلکن، به اندازه کافی الکترون دوست نیست [۴۷].

جدول ۳-۷: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۳۰ دقیقه.

بازده واکنش (%)	مقدار کاتالیزگر (mg)
۰	۰
۳۴	۵
۶۴	۱۰
۹۲	۱۵
۹۸	۲۰
۹۸	۲۵

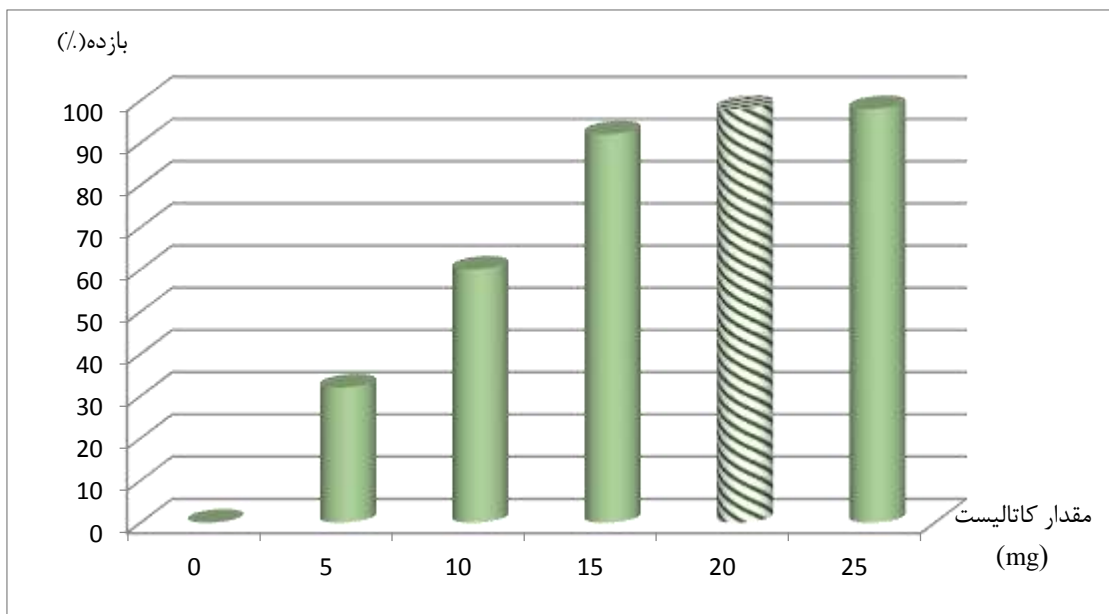


شکل ۳-۲۰: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۳۰ دقیقه.

جدول ۳-۸: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۳۰ دقیقه.

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده واکنش (%)
۰	۰
۵	۳۲
۱۰	۶۰
۱۵	۷۸
۲۰	۹۶
۲۵	۹۶





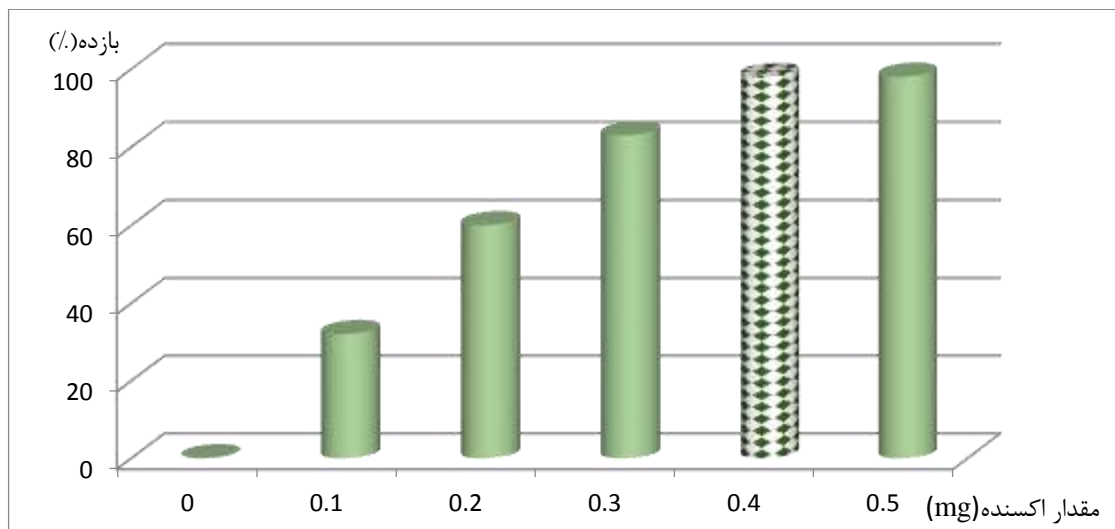
شکل ۳-۲۱: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلوآکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۳۰ دقیقه.

### ۵-۳-۳ بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی این پارامتر، واکنش هایی بر پایه روش ذکر شده در بخش ۲-۱-۵-۵ انجام شد. نتایج این بررسی در جدول ۳-۹ و ۳-۱۰ و شکل های ۳-۲۲ و ۳-۲۳ نشان داده شده است. بررسی ها نشان داد با افزایش مقدار اکسنده، بازده واکنش افزایش یافته و بیشترین بازده در مقدار ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به ازای ۰/۵ میلی مول آلکن مشاهده می شود. بدین ترتیب نسبت مولی اکسنده به آلکن ۲:۱ است که نسبت به مقدار ۳:۱ اعلام شده در برخی گزارش ها کمتر است [۴۶].

جدول ۳-۹: بررسی اثر مقدار اکسنده TBHP، در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه.

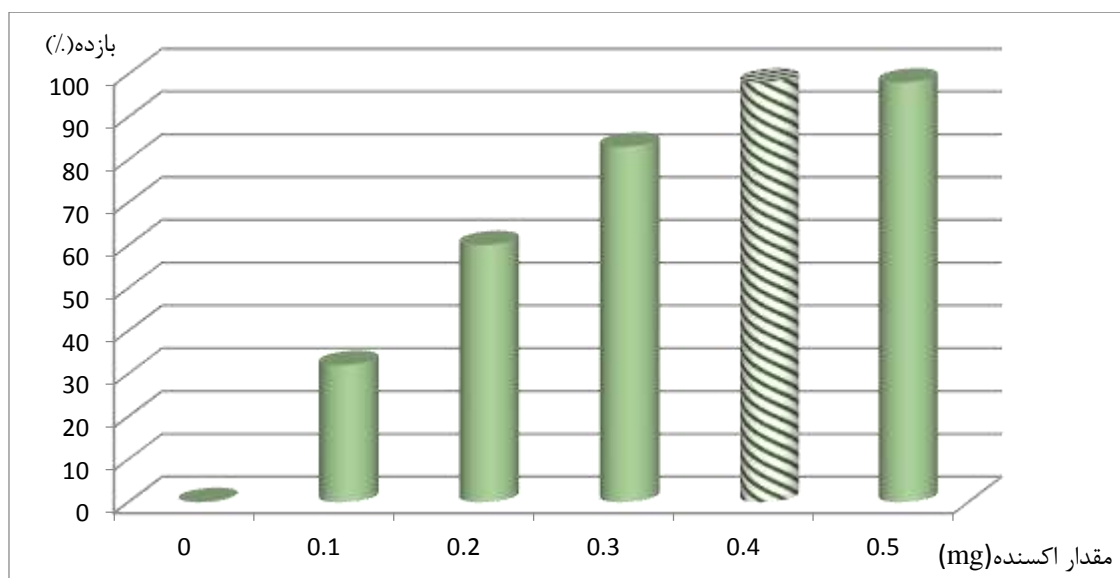
مقدار اکسنده		نسبت اکسنده به سیکلواکتن	بازده واکنش (%)
ml	mmol		
۰	۰	۰	۰
۰/۱	۰/۲۸	۰/۵۶	۳۲
۰/۲	۰/۵۶	۱/۱۲	۶۰
۰/۳	۰/۸۴	۱/۶۸	۸۳
۰/۴	۱/۱۲	۲/۲۴	۹۸
۰/۵	۱/۴	۲/۸	۹۸



شکل ۳-۲۲: بررسی اثر مقدار اکسنده TBHP، در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه.

جدول ۳-۱۰: بررسی اثر مقدار اکسنده TBHP، در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه.

مقدار اکسنده		بازده واکنش (%) نسبت اکسنده به سیکلواکتن	
ml	mmol		
۰	۰	۰	۰
۰/۱	۰/۲۸	۰/۵۶	۳۰
۰/۲	۰/۵۶	۱/۱۲	۵۷
۰/۳	۰/۸۴	۱/۶۸	۸۰
۰/۴	۱/۱۲	۲/۲۴	۹۶
۰/۵	۱/۴	۲/۸	۹۶



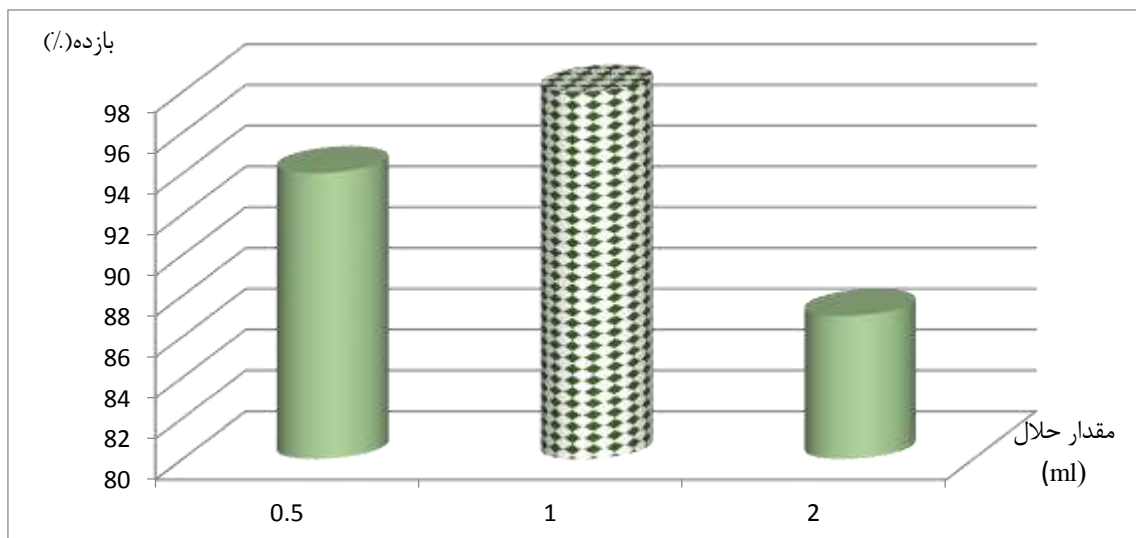
شکل ۳-۲۳: بررسی اثر مقدار اکسنده TBHP، در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه.

### ۳-۳-۶ بررسی اثر مقدار حلال

به منظور بررسی این پارامتر، واکنش هایی بر پایه روش ذکر شده در بخش ۲-۱-۵-۶ انجام شد. نتایج این بررسی در جدول های ۱۱-۳ و ۱۲-۳ و شکل های ۳-۲۴ و ۳-۲۵ نشان داده شده است. همانطور که از نتایج مشاهده می شود، مقدار ۱ میلی لیتر حلال به عنوان بهینه برگزیده شد. با توجه به این نتایج در ۰/۵ میلی لیتر حلال، چون مقدار کاتالیزگر به خوبی در حلال همزده نمی شود اندکی راندمان پایین می آید. همچنین در مقادیر بالاتر از ۱ میلی لیتر حلال چون درصد کاتالیزگر به مخلوط واکنش کاهش می یابد بازده کم تر شده است.

جدول ۳-۱۱: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده، با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه

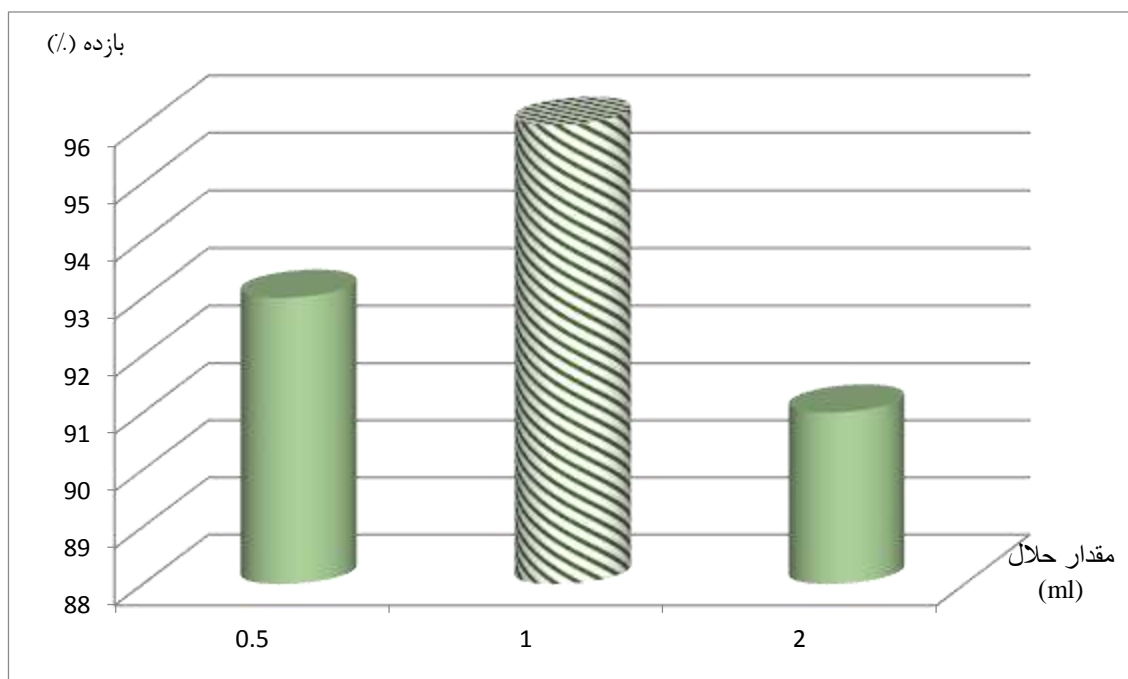
مقدار حلال (میلی لیتر)	بازده واکنش (%)
۰/۵	۹۴
۱	۹۸
۲	۸۷



شکل ۳-۲۴: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده، با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه.

جدول ۳-۱۲: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده، با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه.

مقدار حلال (میلی لیتر)	بازده واکنش (%)
۰/۵	۹۳
۱	۹۶
۲	۹۱



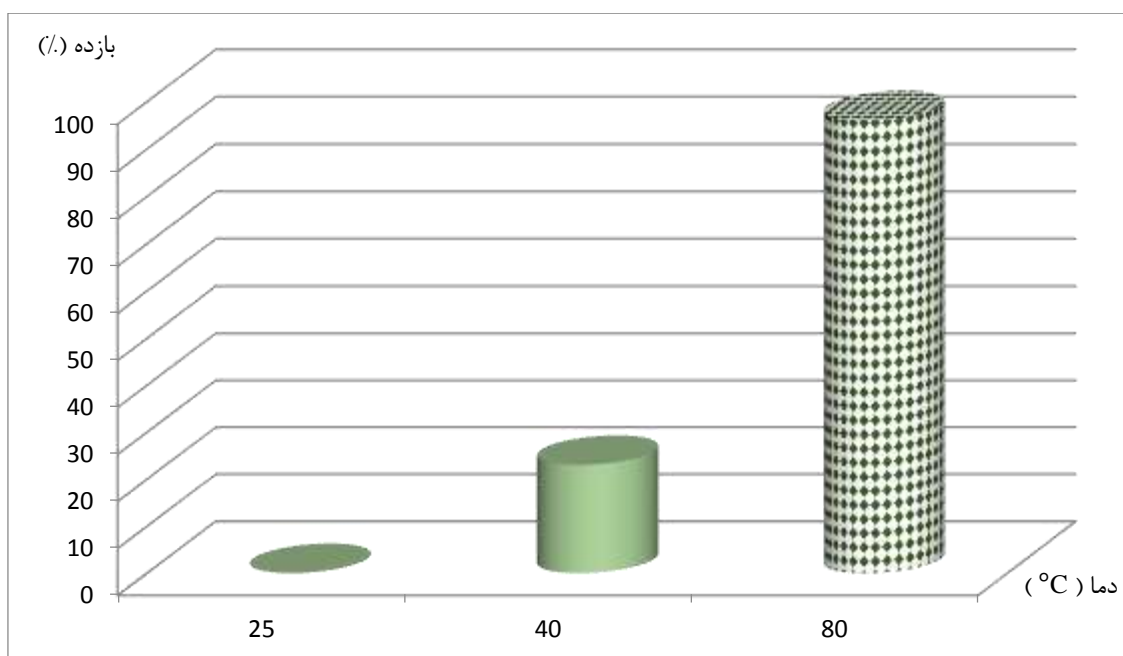
شکل ۳-۲۵: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده، با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه.

### ۷-۳-۳ بررسی اثر دما

یکی از دیگر فاکتورهای مهم در فرآیند اپوکسایش کاتالیزوری با کاتالیزگرهای دارای فلز واسطه، دما است. به منظور بررسی این پارامتر، واکنش هایی بر پایه روش ذکر شده در بخش ۲-۱-۵-۷ انجام شد. نتایج این بررسی در جدول های ۳-۱۳ و ۳-۱۴ و شکل های ۳-۲۶ و ۳-۲۷ آورده شده است. داده های به دست آمده حاکی از آن است که با افزایش دما بازده واکنش نیز افزایش می یابد. بطوریکه در دمای جوش حلال بیشترین بازده مشاهده می شود. بنابراین دمای جوش حلال یا  $80^{\circ}\text{C}$  به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۱۳: بررسی اثر دما در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه.

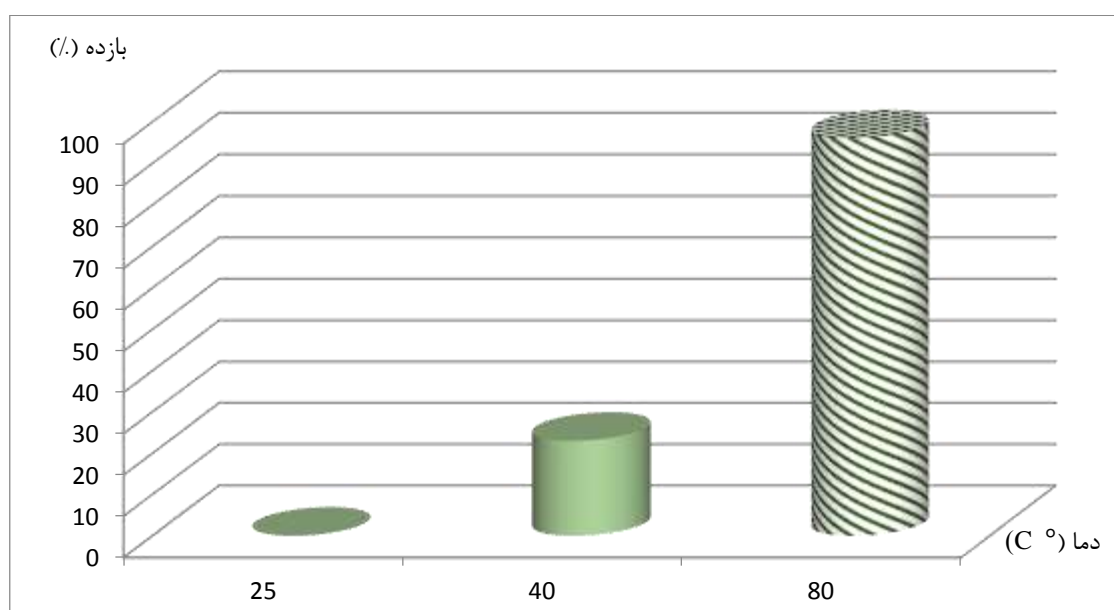
دما (°C)	بازده واکنش (%)
۲۵	۰
۴۰	۲۵
۸۰	۹۸



شکل ۳-۲۶: بررسی اثر دما در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه.

جدول ۳-۱۴: بررسی اثر دما در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه.

دما (°C)	بازده واکنش (%)
۲۵	۰
۴۰	۲۳
۸۰	۹۶



شکل ۳-۲۷: بررسی اثر دما در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) طی ۳۰ دقیقه.



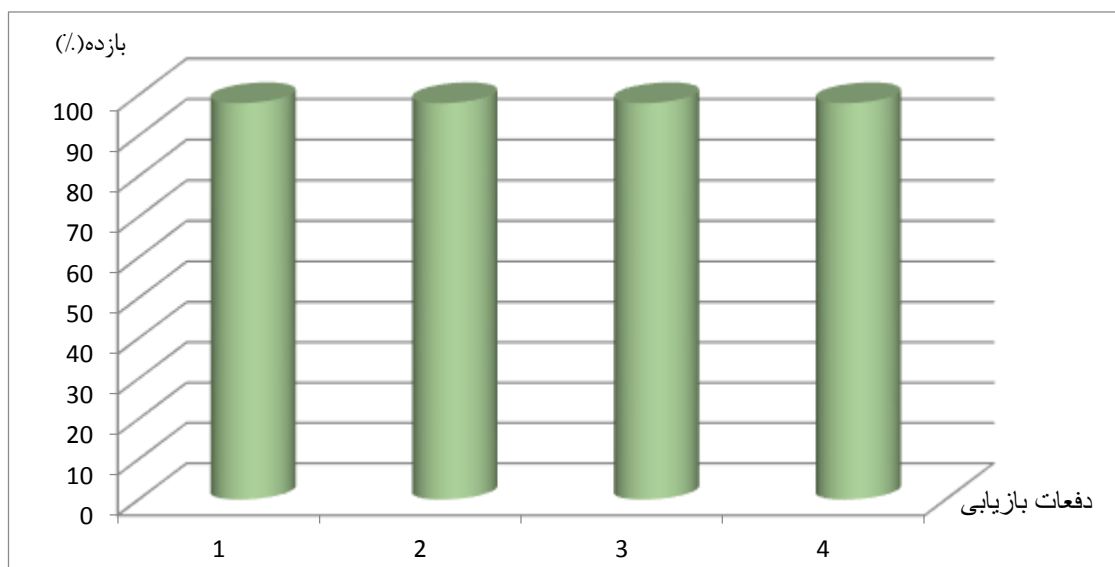
### ۸-۳-۳ بررسی بازیابی کاتالیزگرهای ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) و

#### AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) در اپوکسایش سیکلواکتن

طبق روش ذکر شده در بخش ۲-۱-۵-۸، توانایی کاتالیزگر ناهمگن پس از چندین بار بازیابی آن بررسی و نتایج در جدول‌های ۳-۱۵ و ۳-۱۶ و شکل‌های ۳-۲۸ و ۳-۲۹ آورده شده است. محققین به دنبال یافتن کاتالیزگرهایی با فعالیت بالا و قابلیت بازیابی و بکارگیری دوباره طی مراحل متوالی هستند. در این پروژه نیز، پس از هر بار انجام واکنش اپوکسایش با کاتالیزگر مورد نظر، مخلوط واکنش صاف و خشک گردید و دوباره در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با همان نسبت‌های مولی واکنش اولیه بکار گرفته و این کار تا چهار مرحله ارزیابی شد. نتایج حاصل نشان می‌دهد که کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) پس از چهار بار بازیابی نه تنها ویژگی کاتالیزوری خود را حفظ کرد بلکه واکنش را بدون کاهش بازده پیش برده و کاتالیزگر AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) نیز واکنش را با بازده بالا پیش می‌برد که این یکی از مزایای کاتالیزگر محسوب می‌شود. این رفتار کاتالیزگر حاکی از اتصال قوی کمپلکس مولیبدن بر بستر است و کاتالیزگر پایداری بالایی دارد. لذا می‌توان این کاتالیزگر را به‌عنوان یک کاتالیزگر کارآمد در اپوکسایش آلکن‌ها با قابلیت بازیافت مجدد معرفی نمود.

جدول ۳-۱۵: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به‌عنوان اکسنده در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۳۰ دقیقه.

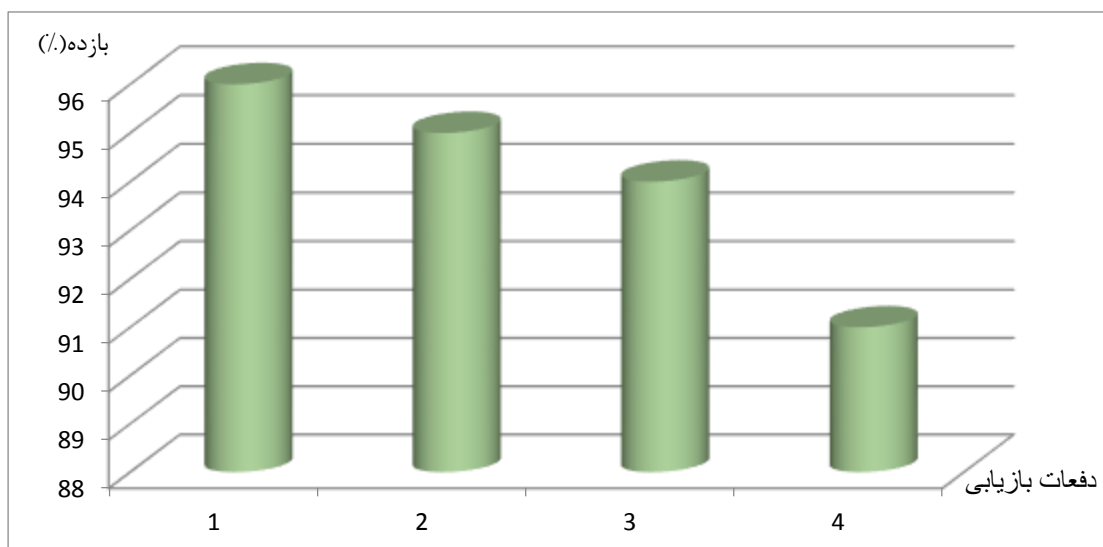
بازده (%)	مرتبه بازیابی
۹۸	۱
۹۸	۲
۹۸	۳
۹۸	۴



شکل ۳-۲۸: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به‌عنوان اکسنده در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۳۰ دقیقه.

جدول ۳-۱۶: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به‌عنوان اکسنده در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۳۰ دقیقه.

بازده (%)	مرتبه بازیابی
۹۶	۱
۹۵	۲
۹۴	۳
۹۱	۴



شکل ۳-۲۹: بررسی توانایی کاتالیزگر ناهمگن  $AC-Schiff-base-MoO_2(acac)$  بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری  $0/5$  میلی مول سیکلواکتن با  $1/12$  میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در  $1$  میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال در  $30$  دقیقه.

### ۳-۳-۹ بررسی ویژگی های کاتالیزوری کاتالیزگرهای ناهمگن

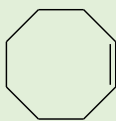
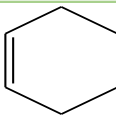
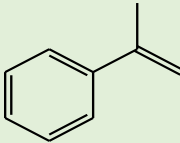
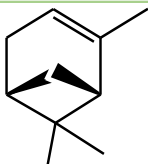
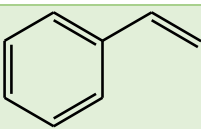
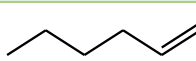
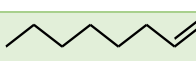
$AC-Schiff-base-MoO_2(acac)$  و  $AC-dien-MoO_2(acac)$  در اپوکسایش

#### آلکن های دیگر

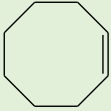
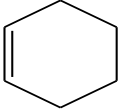
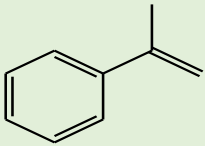
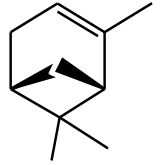
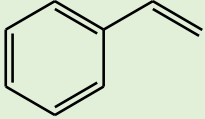
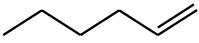
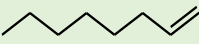
بر پایه شیوه گزارش شده در بخش ۲-۵-۹ و ۲-۵-۱۰، اپوکسایش کاتالیزوری آلکن های سیکلواکتن، سیکلوهگزن،  $\alpha$ -متیل استایرن، استایرن،  $\alpha$ -پین، ۱-هگزن، ۱-اکتن با کاتالیزگرهای  $AC-Schiff-base-MoO_2(acac)$  و  $AC-dien-MoO_2(acac)$  مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول های ۳-۱۷ و ۳-۱۸ آورده شده است. با توجه به داده های بدست آمده، واکنش برای آلکن های خطی با سرعت کمتری پیش می رود و بازده کمتری دارد. این موضوع به الکترون دهنده گی کمتر آلکن های خطی نسبت داده می شود. به علت نبود الکترون در اوربیتال های d فلز، گروه های الکترون دهنده باعث تقویت اتصال اولفین به اتم مرکزی می شوند. به این سبب بهره ی واکنش برای آلکن های آروماتیک بیشتر از آلکن های خطی است [۴۵]. در میان آلکن های خطی اولفین های با زنجیره ی کوتاه تر به سبب

اثرات فضایی کمتر واکنش پذیرترند. بازده بیشتر ۱-هگزن نسبت به ۱-اکتن را می‌توان به این موضوع نسبت داد [۴۶]. از طرف دیگر، با جایگزینی هیدروژن‌های پیوند دوگانه با یک گروه الکترون کشنده، واکنش پذیری آلکن افزایش می‌یابد. گواه این موضوع، بررسی فاصله‌ی بین باند دوگانه و گروه مورد نظر است که مشخص کرد این اثرها با افزایش فاصله بین باند دوگانه و گروه الکترون‌دهنده یا کشنده، کاهش می‌یابد [۴۵]. به احتمال قوی بهره‌ی بیشتر واکنش  $\alpha$ -متیل استایرن نسبت به استایرن، به‌وجود گروه متیل جایگزین شده روی پیوند دوگانه برمی‌گردد.

جدول ۳-۱۷: بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزگر AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول از سایر آلکن‌ها با ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به‌عنوان اکسنده، در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۳۰ دقیقه.

آلکن	ساختار	زمان (دقیقه)	بازده (%)
سیکلواکتن		۳۰	۹۸
سیکلوهگزن		۳۰	۹۴
$\alpha$ -متیل استایرن		۶۰	۹۱
$\alpha$ -پینن		۹۰	۸۸
استایرن		۱۲۰	۸۷
۱-هگزن		۱۲۰	۶۸
۱-اکتن		۱۲۰	۶۱

جدول ۳-۱۸: بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزگر AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول از سایر آلکن‌ها با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده، در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن در دمای جوش حلال در ۳۰ دقیقه.

آلکن	ساختار	زمان (دقیقه)	بازده (%)
سیکلواکتن		۳۰	۹۶
سیکلوهگزن		۳۰	۹۳
$\alpha$ -متیل استایرن		۶۰	۹۲
$\alpha$ -پینن		۹۰	۸۵
استایرن		۱۲۰	۸۳
۱-هگزن		۱۲۰	۶۱
۱-اکتن		۱۲۰	۵۵

۳-۳-۱۰ مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن

### AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac)

مکانیسم احتمالی برای اپوکسایش آلکن‌ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در طرح شماتیک در شکل ۳-۳۰ آورده شده است [۴۸].

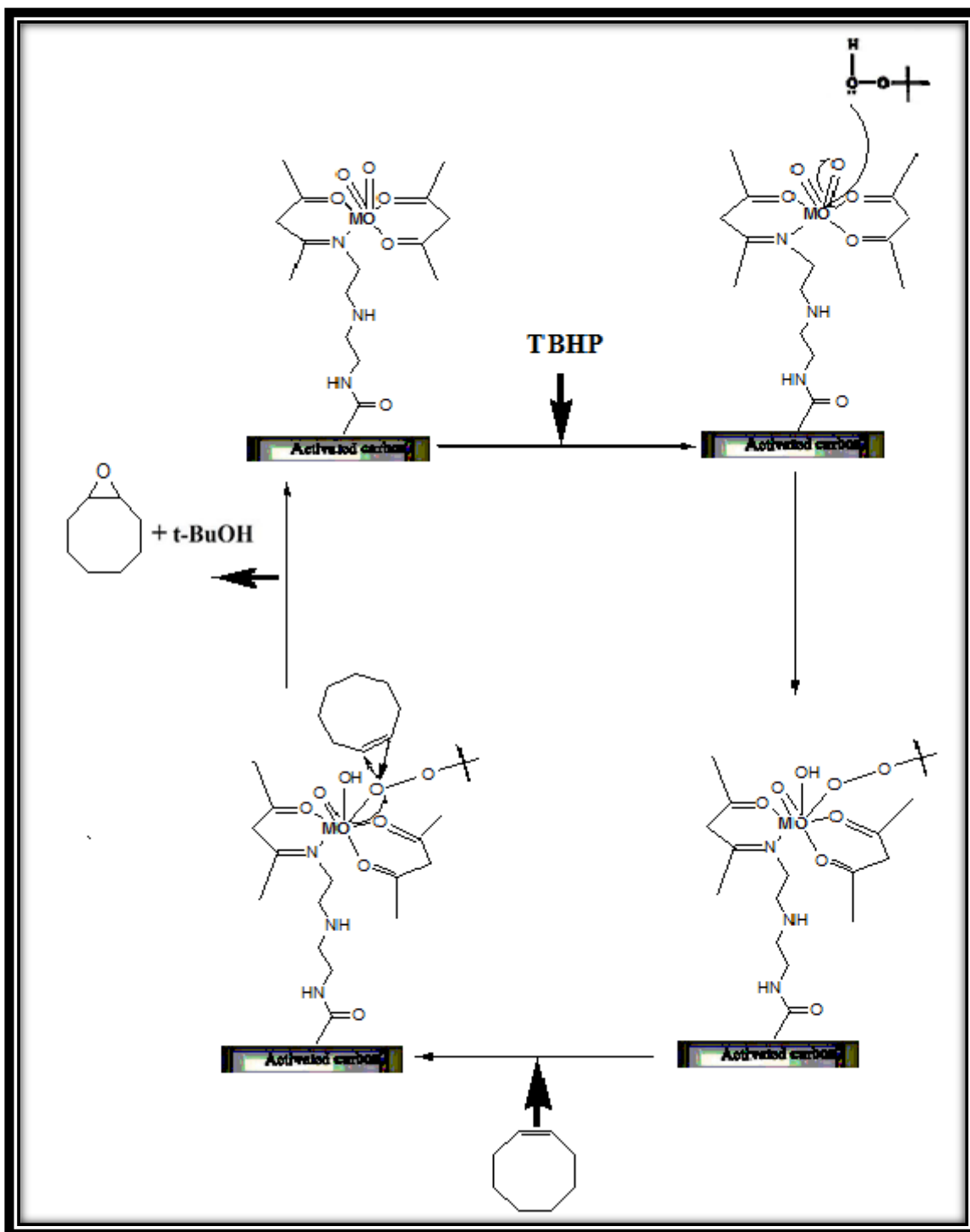
۱- انتقال اتم هیدروژن TBHP به کی لیت استیل استوناتو و باز شدن یکی از اتم‌های اکسیژن بصورت OH

۲- اتصال t-BuOO<sup>-</sup> به فلز مولیبدن

۳- حمله آلکن به اکسیژن فعال شده متصل به مولیبدن

۴- حمله استیل استوناتو به فلز و آزاد سازی t-BuO<sup>-</sup>

۵- انتقال اتم هیدروژن از استیل استوناتو به t-BuO<sup>-</sup> و تولید t-BuOH



شکل ۳-۳۰: چرخه کاتالیزوری انتقال اکسیژن به سیکلواکتن توسط ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر ناهمگن AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac)

## ۴-۳ نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس مولیبدن (VI) تثبیت شده بر AC-dien و AC-Schiff-base در اپوکسایش آلکن به این صورت است:

۱- توانایی بالای این کاتالیزگر در جذب آمین و فلز به دلیل استفاده از کربن فعال که دارای مساحت سطح و تخلخل بالایی است.

۲- مناسب‌ترین حلال جهت اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن کمپلکس مولیبدن (VI) تتراکلریدکربن است.

۳- مناسب‌ترین اکسنده جهت اپوکسایش آلکن‌ها با این کاتالیزگر اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید است.

۴- دما بر روی فعالیت کاتالیزوری این کاتالیزگر تاثیر زیادی دارد که بهترین حالت برای آن دمای جوش حلال است.

۵- مقدار بهینه برای کاتالیزورها، اکسنده و مدت زمان لازم برای سیستم‌های کاتالیزوری AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) و AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) به ترتیب ۲۰ میلی‌گرم، ۱/۱۲ میلی‌مول و ۳۰ دقیقه است.

۶- از ویژگی‌های بسیار خوب این کاتالیزورها تثبیت کمپلکس مولیبدن بر AC-dien و AC-schiff-base است که قابلیت بازیابی و بکارگیری دوباره را دارد.

کاتالیزگرهای ناهمگن سنتز شده در این پژوهش با کاتالیزگرهای مشابه که در زمینه اپوکسایش آلکن‌ها کاربرد دارند مقایسه شد که نتایج آن در جدول ۳-۱۹ آورده شده است.



جدول ۳-۱۹: مقایسه کاتالیزگرهای AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) و AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه.

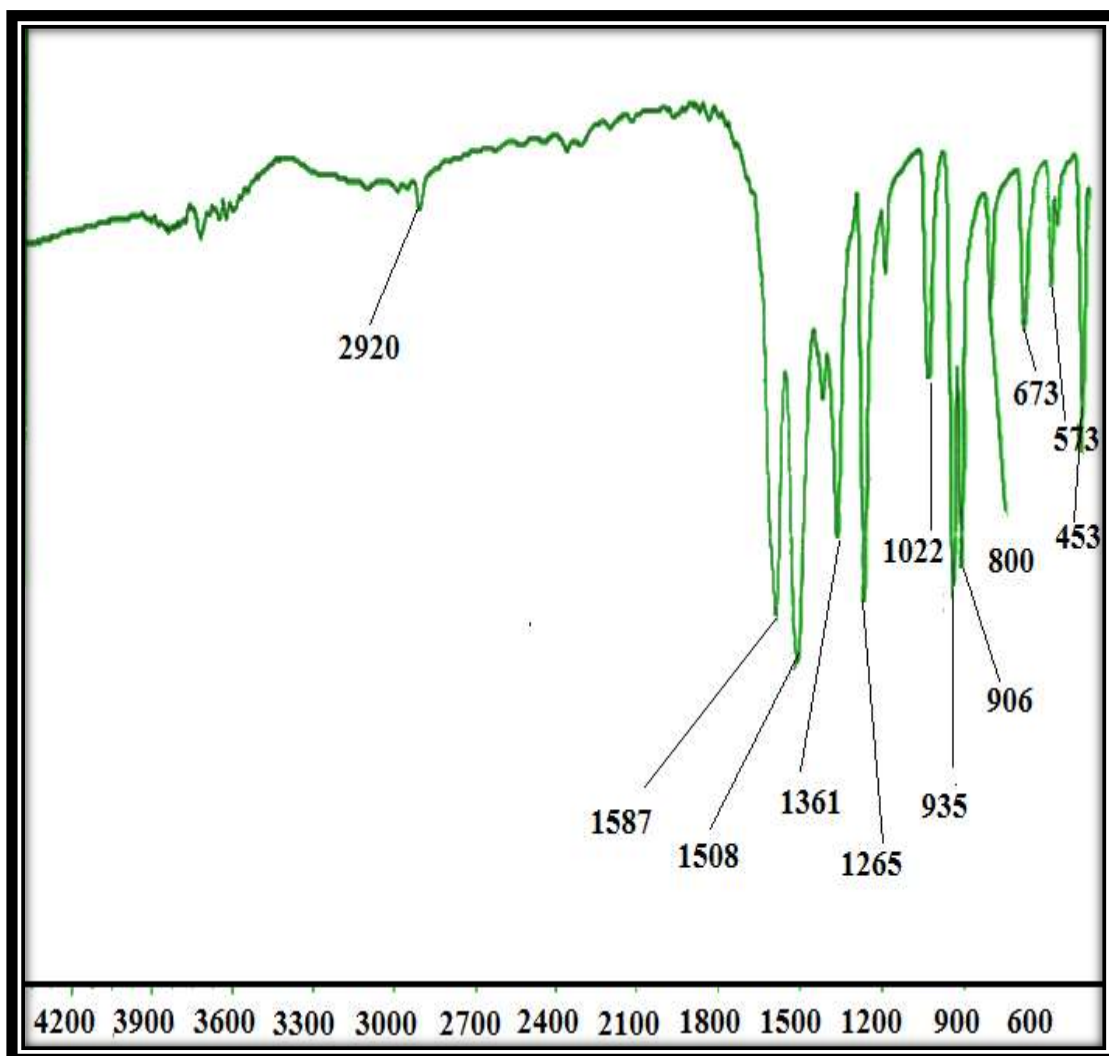
منبع	مقدار کاتالیزور (mmol)	زمان (hr <sup>-1</sup> )	بازده %	مقدار سیکلواکتن (mmol)	کاتالیزور	TOF <sup>1</sup> (hr <sup>-1</sup> )
۴۹	۳۷/۲	۸	۹۹	۲	MoO <sub>2</sub> Ar/ZAPS-PVPA R= OH	۶/۱۹
۵۰	۰/۰۰۸۷	۴/۵	۹۰	۰/۵	MoO <sub>2</sub> (acac)@AFNZ	۱۱/۴۹
۵۱	۰/۰۱۲۷	۲	۹۵	۰/۵	DETA-MIL-101[MoO <sub>2</sub> (acac)]	۱۸/۷
۵۲	۰/۰۱۷۸	۲	۱۰۰	۱	Mo-DAPSH@APTES@SiO	۲۸
۵۳	۰/۰۰۱۸۸	۱۲	۷۱	۱	SBA/HMPAMo	۳۱/۴۷
۵۴	۱۰/۷	۸	۵۸	۵	MoO <sub>2</sub> <sup>VI</sup> T-10%	۳۳/۷
۵۵	۰/۰۰۳	۳/۵	۹۷	۰/۵	Mo-AFNB	۴۶/۱۹
۱۳	۹	۸	۹۹	۸	Mo-APTS-AC	۱۱۰
	۰/۰۱۴۶	۰/۵	۹۸	۰/۵	<b>AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac)</b>	۶۶/۷۵
	۰/۰۱۲۶	۰/۵	۹۶	۰/۵	<b>AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac)</b>	۷۶/۰۶۹

<sup>1</sup> Turn Over Factor

کاتالیزگرهای AC-dien-MoO<sub>2</sub>(acac) و AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) بجز یک مورد، دارای TOF (میلی مول آلکن در بازده بر میلی مول کاتالیست در زمان) بالاتری نسبت به موردهای گزارش شده است. مقدار بالاتر این فاکتور کارایی بهتر آن را نسبت به موارد مشابه خود نشان می‌دهد. همچنین با زمان بسیار کمتر از موارد گزارش شده، تقریباً واکنش را به سمت کامل شدن پیش می‌برد که این عامل از مهم‌ترین ویژگی‌های این دو کاتالیزگر می‌باشد.

### ۳-۵ آینده نگری

اپوکسایش اولفین‌ها در ۱۰ سال گذشته بسیار مورد توجه بوده و نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون دارند. از این‌رو ایده‌ی تولید سایر اپوکسیدها بوسیله‌ی این کاتالیزگرها می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. با تثبیت سایر کمپلکس‌های فلزی بر روی AC-amine و AC-Imine می‌توان خاصیت کاتالیزوری آن‌ها را بررسی کرد. همچنین می‌توان اکسیداسیون سایر ترکیبات آلی را بوسیله‌ی این سیستم‌های کاتالیزوری بررسی کرد. افزون بر آن، کارایی کاتالیزگرهای تهیه شده را می‌توان در دیگر فرایندهای کاتالیزوری مانند اکسایش الکل‌ها نیز بررسی نمود.



شکل ۱: طیف FT-IR کمپلکس دی‌اکسو استیل استوناتو مولیبدن

- [1] E. Myasaki, *J. Catal.* 65 (1980) 84-94.
- [2] J. N. Armor, *Catal. Today.* 163 (2011) 3-9.
- [3] J. Hagen, *Ind. Catal: a practical approach.* Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
- [4] D. E. Devos, F. J. Van-kelecom, D. A. Jacobs, *phosphorous ligands asymmetric catal*, Wiley-VCH, Weinheim (2000) 341.
- [5] H. Nur. *Akta kim Indones.* Academia Press, 3 (2007) 1-10.
- [6] E. R. Milaeva, O. A. Gerasimova , A. L. Maximov, E. A. Lvanova, E. A. Karachanov, *Catal. Commun.* 8 (2007) 2069-2075.
- [7] T. J. Dikerson, N. N. Resad, K. D. Janda, *Chem. Rev.* 102 (2002) 3275-3280.
- [8] M. Moghadam, S. Tangestaninejad, M. Hosein Habibi. V. Mirkhani. *J. Mol. Catal A*, 217 (2004) 9-12.
- [9] F. Traina, N. Pernicon. *La Chem. El. Ind.* 52 (1970) 1-5.
- [10] C. L. Thomas. *Catal. Process. Provn. Catal.* London: Academia Press (1970).
- [11] B. Delmon, *J. Term. Anal. Calor.* 90 (2007) 49-65.
- [12] M. Perez. Cadenas, L. J. Lemus- Yegres, M. C. Roman-Martinez, C. Salinas-Martinez de lecea, *App Catal A: Gen* 402 (2011) 132-138.
- [13] M. Masteri-Farahani, S. Abednatanzi, *Appl Catal. A: Gen* 478 (2014) 211–218.
- [14] Badosz, T. J., Ania, C.O, *Act. Carbon. Surf. Environ. Rem.* (2006) 159-229.
- [15] Prof. S. Mishra, *Dep. Chem. Eng. Natl. Inst. Technol.* Rourkela (2011) 2-14.
- [16] Jo, W. K., Shin, S. H., Hwang, E. S, *J. Hazard. Mater.* 191 (2011) 234-239.
- [17] L. Li, P. A. Quinlivan, D. R.U. Knapp, *Carbon* 40 (2002) 2085–2100.
- [18] M. Diaz, J.A., M.Gullon, T. J. Badosz, *Act. Carbon. Surf. Environ. Rem.* (2006) 1-47.
- [19] Ch. Y. Huang, B. Huang, M. Cai, *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* 42 (2011) 837-842.

- [20] P. J. F. Haris, Z. Liu, *J. Phys: Cond. Mater.* 20 (2008).
- [21] S. Mishra, Preparation and Characterization of Microporous Activated Carbon from Biomass and its Application in the Removal of Chromium(VI) from Aqueous Phase, *Dep.Chem. Eng. Natl. Inst. Technol.*, India, (2012) 7-18.
- [22] C. Altavilla, E. Cillberto, C. Press, *Inorg. Nanopart.* (2011) 1.
- [23] S. V. Mikhailovsky, *Carbon* 35 (1997) 1367-1374.
- [24] B. Comils, W. A. Herrmann, *Aqueous-Phase Organometelic Catalyst. Wiley VCH Verlag GmbH*, New york (2002).
- [25] H. Vrubel, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, F. S. Nunes, Sh Nakagaki, *App Catal. A: Gen* 368 (2009) 139–145.
- [26] A. M. Bond, W. Miao, C. L. Roston, *Longmuir* 16 (2007) 6004-6012.
- [27] A. R. Silva, M. Martins, M. Madalena, J. L. Figueiredo, C. Freire and B. de Castro, *Eur. J. Inorg. Chem* (2004) 2027-2035.
- [28] A. Mavrogiorgou, M. Papastergiou, Y. Deligiannakis, M. Louloudi, *J. Mol. Catal. A: Chem* (2014) 1-34.
- [29] F. Eshshari, M. Moghadam, V. Mirkhani, Sh. Tangestaninejad, I. Mohammadpoor-Baltork, A. R. Khosropour, M. Zakeri, *Mater. Chem. Phys.* 137 (2012) 69-75.
- [30] F. Maia, R. Silva, A.R, Silva, C. Freire, M. F. R. Pereira, J. L. Figueiredo, *J. Colloid Interface Sci.* 328 (2008), 314-323.
- [31] A. R. Silva, C. Freire, *Carbon* 42 (2004) 3027-3030.
- [32] M. Cardoso, A. R. Silva, C. Freire, *Appl. Catal. A: Gen* 285 (2005) 110-118.
- [33] A. R. Silva, V. Budarin, J. H. Clark, C. Freire, *Carbon* 43 (2005) 2096-2105.
- [34] A. R. Silva, V. Budarin, J. H. Clark, C. Freire, B. de Castro, *Carbon* 45 (2007) 1951–1964.
- [35] A. Valenta, A. M. Botelho de Rego, M. J. Reis, I. F. Silva, A. M. Ramos, J. Vital *Appl Catal* 207 (2001) 221-228.
- [36] A. R. Silva, J. L. Fiueiredo, C. Freire, *Catal. Today.* (2005) 102-103.

- [37] A. Salimi, A. Korani, R. Hallaji, R. Khoshnavazi, H. Hadadzade, *Anal. Chem. Acta.* 635 (2009) 63-70.
- [38] A. R. Silva, C. Freire, J. L. Figueiredo, *Langmuir* 18 (2002) 8017-8024.
- [39] A. Silva, M. Martins, M. Freitas, A. Valente, C. Freire, B. Castro, J. Figueiredo, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 55 (2002) 275-284.
- [40] M. Mirzaee, *Ph. D. Thesis*, Shahid Beheshti University, Tehran, Iran( 2007).
- [41] G. J. Chen, J. W. Mc Donald, W. E. Newton. *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2612.
- [42] C. S. Lu , E. W. Hughes , P. A. Giguere, *J. Am. Chem. Soc.* 63 (1941) 1507–1513.
- [43] J. A. Brito, H. Teruel, G. Muller, S. Massou, M. Gomez, *Inorg. Chim. Acta.* 361 (2008) 2740–2746.
- [44] G. M. Neelgund, A. Oki, *Appl. Catal. A: Gen* 399 (2011) 154-160.
- [45] J. Sobcczak, J. J. Ziolkowski, *J. Mol. Catal.* 13 (1981) 11-42.
- [46] M. Bagherzadeh, S. G. Esfahani, *Chem. Chem. Eng.* 17 (2010) 131-138.
- [47] S. T. Oyama, Mechanism in homogeneous and heterogeneous Epoxidation Catalysis, *Elsevier* (2008).
- [48] F. Farzaneh, E. Zamanifar, C. D. Williams, *J. Mol. Catal.*, 218 (2004) 203–209.
- [49] Zh. Hu, X. Fu, Y. Li, *Inorg. Chem. Comm.* 14 (2011) 497–501.
- [50] M. Shahraki, Preparation and Characterization of Metal Complexes Supported On Zirconia and Investigation of Its Catalytic Application, *MSc. Thesis*, Shahrood University of Technology, Shahrood (2014).
- [51] E. Khodakaram, Preparation and characterization of some metalo-organic frameworks MOFs and investigation of their catalytic applications, *MSc. Thesis*, Shahrood University of Technology, Shahrood (2013).
- [52] R.K. Sharma, A. Pandey, Sh. Gulati, *Polyhedron* 45 (2012) 86–93.
- [53] Y.M. Sani, W. M. Ashri, W. Daud, A. R. A. Aziz, *Appl. Catal.* 470 (2014) 140-161.

[54] Y. Yang, S. Chattopadhyay, T. Shibata, Y. Ren, S. Lee, Q. Ka, *J. Mol. Catal A: Chem* 392 (2014) 134–142.

[55] R. Gholami, Preparation and characterization of  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  Supported on Nano-Boehmite and Investigation of its Catalytic Application, *MSc. Thesis*, Shahrood University of Technology, Shahrood (2014).

## Abstract

The increasing environmental concern and promotion of “green processes” are forcing the displacement of traditional homogeneous catalysts by solid ones. In this research, Activated Carbon due to its special properties was used as appropriate supported catalyst. Its most important properties, resistance to acidic and basic environments, low-cost, high surface area and good porosity. First, Activated Carbon was functionalized carboxylic acid group and then carboxylic group converted thionyl chloride, Then acylchloride was reacted with diethylenetriamine (AC-dien). After that the molybdenum complex was anchored on modified carbon. For synthesis of AC-Schiff-base-MoO<sub>2</sub>(acac) catalyst after functionalization of Activated Carbon with diethylenetriamine, amine group was converted to Schiff base by refluxing with salicyl aldehyde in ethanol. The CHN, TG/DTA, FT-IR, SEM, ICP techniques were used for the characterization of both catalysts and then they were used in epoxidation of Alkenes. The catalytic activity were optimized for different parameters such as amount of catalyst, solvent, oxidant, temperature and reaction times. Furthermore, Catalysts can be recycled by simple filtration of the reaction solution and reused for four times with a slightly decreased activity.

Keyword: Activated Carbon, MoO<sub>2</sub>(acac), Epoxidation, Alkene.





Shahrood University of Technology  
Faculty of Chemistry

**Preparation and Characterization of Molybdenum Complex  
Supported on Activated Carbon and Investigation of Its Catalytic  
Application**

**Armina Zadeh amiri**

Supervisor:

**Dr. B. Bahramian**

**December 2014**

