

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گرایش معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه و شناسایی هتروپلی اسیدهای $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}].xH_2O$ و $H_5[PW_{10}V_2O_{40}].30H_2O$ نشانده شده بر بستر نانوبوهمیت عامل دار شده و بررسی ویژگی های کاتالیزوری آن ها در واکنش اپوکسیداسیون اولفین ها

مژگان جمالی

اساتید راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

دکتر فرخزاد محمدی زنوز

شهریور ۱۳۹۴

تعهد نامه

اینجانب **مژگان جمالی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه شاهرود نویسنده پایان- نامه تهیه و شناسایی هتروپلی اسیدهای $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}] \cdot xH_2O$ و $H_5[PW_{10}V_2O_{40}] \cdot 30H_2O$ نشانده شده بر بستر نانوبه همیت عامل دار شده و بررسی ویژگی های کاتالیزوری آن ها در واکنش اپوکسیداسیون اولفین ها تحت راهنمایی دکتر مهدی میرزایی و دکتر فرخزاد محمدی زنوز 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 شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه شاهرود » و یا « Shahrood University » 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 شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

تقدیم به همسر عزیزم

که سایه مهربانش سایه ساز زندگی می باشد، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم

تسهیل نمود و وجودش شادی بخش و صفایش بایه آرامش من است.

تقدیر و تشکر

نخستین سپاس و ستایش از آن خداوندی است که بنده کوچکش را در دیای میکران اندیشه، قطره ای ساخت تا وسعت آن را از دریچه اندیشه های ناب آموزگارانی بزرگ به تماشا نشیند. لذا اکنون که در سایه سار بنده نوازی ملیش پایان نامه حاضر به انجام رسیده است، بر خود لازم می دانم تا مراتب سپاس را از بزرگوارانی به جا آورم که اگر دست یاریکشان نبود، هرگز این پایان نامه به انجام نمی رسید.

سپاس مهربان فرشتگانی که محطات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جرات خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه های یکتا و زیای زندگیم، دیون حضور سبز آنهاست.

مادم که بهشت را زیر پایش گذاشت تا من را در آغوش بگیرد و خط غرورم، پدر، همسر و اسطوره زندگیم و پشتوانه های زندگیم برادرانم. فضایی بین پندار و عمل وجود دارد که با پشتکار پیهمه می شود، با سپاس فراوان از استاد گرانقدرم، جناب آقای دکتر میرزایی که این پشتکار را به من آموخت.

باور من چیزی جز نیک فکر نبود که بارها و بارها به ذهن من راه یافت، با سپاس فراوان از استاد ارجمندم، جناب آقای دکتر محمدی زنوز که این باور را، باور کرد.

با سپاس فراوان از جناب آقای دکتر بهرامیان به دلیل یاری ها و راهنمایی های بی شمداشت ایشان که بسیاری از سختی ها را برایم آسانتر نمودند.

تا رسیدن به مقصد فاصله ای نیست اگر بهر امان خوبی داشته باشیم؛ با سپاس از همراهان، همیشگی ام دوستان عزیزم و سرکار خانم مادکتر دوستی، دکتر فغانی و دکتر اشرفی.

چکیده

امروزه فرآیند های شیمی سبز به دلیل افزایش توجه به مسایل زیست محیطی مورد توجه قرار دارد. جایگزینی کاتالیزورهای همگن متداول با انواع کاتالیزورهای ناهمگن آن، اهمیت زیادی دارد. هتروپلی اسیدها گروهی از پلی اکسومتال ها هستند که کاربرد های گسترده ای دارند. به دلیل این که خواص کاهشی و اسیدی پلی-اکسومتال ها به وسیله ی سطوح اتمی و مولکولی قابل کنترل است، این مواد کاتالیزورهای مهمی به شمار می آیند. مساحت سطح کم هتروپلی اسید ها ($1-5 \text{ m}^2/\text{g}$)، بزرگ ترین محدودیت آن ها در سیستم های کاتالیزوری می باشد. بنابراین نشان دادن هتروپلی اسید ها روی بسترهای جامد، با افزایش مساحت سطح موثر آن ها، کارایی کاتالیزوری این ترکیبات را در سیستم های کاتالیزوری افزایش می دهد. در این پژوهش نانوبوهمیت با مساحت سطح بالا ($326 \text{ m}^2/\text{g}$) و دارا بودن گروه های هیدروکسیل سطحی فراوان، به عنوان بستر کاتالیزوری به کار گرفته شد و با لیگاند تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، آمین دار گردید (AFNB). در ادامه دو هتروپلی اسید کگین بر بستر بوهمیت آمین دار نشانده شده و کاتالیزورهای ناهمگن HPA/AFNB تهیه شد. کاتالیزورهای تهیه شده با به کارگیری روش های طیف سنجی ارتعاشی، UV-Vis و ICP مورد بررسی قرار گرفت. این کاتالیزورها در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری آلکن های مختلف به کار گرفته شد و پارامترهای موثر بر واکنش بهینه گردید. بازده واکنش ها نیز با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. برای اپوکسایش $0/5$ میلی مول سیکلواکتن، با کاتالیزورهای ناهمگن PMo/AFNB و PW/AFNB، مقدار 20 میلی گرم کاتالیزور، $1/12$ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و 2 میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن، در دمای جوش حلال به عنوان شرایط بهینه انتخاب شد. بالاترین بازده برای کاتالیزور PMo/AFNB، پس از گذشت 60 دقیقه و برای کاتالیزور PW/AFNB، پس از گذشت 180 دقیقه به دست آمد. این کاتالیزورها 4 بار بازیافت و دوباره به کار گرفته شدند.

کلمات کلیدی: کاتالیزور ناهمگن، هتروپلی اسید، نانوبوهمیت، اپوکسایش

مقالات برگرفته از پایان نامه:

1. M. Mirzaee, F. Mohammadi Zonoz, M. Jamali, "Preparation and characterization of heteropolyacids supported on functionalized nano-boehmite", 18th Iranian Chemistry Congress, Semnan University, Semnan, Iran, August 30 – September 1, 2015.
2. M. Mirzaee, F. Mohammadi Zonoz, M. Jamali, "[$\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$]⁵⁻ and [$\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$]⁵⁻ supported on amine functionalized nano-boehmite for catalytic epoxidation of alkenes", 18th Iranian Chemistry Congress, Semnan University, Semnan, Iran, August 30 – September 1, 2015.

فهرست مطالب

بخش اول	۱
۱-۱ کاتالیزور	۲
۱-۱-۱ تاریخچه استفاده از کاتالیزور	۲
۱-۱-۲ انواع کاتالیزورها	۲
۲-۱ نانوذرات	۴
۱-۲-۱ نانوکاتالیست و نانوذرات کاتالیستی	۵
۲-۲-۱ ضرورت اصلاح سطح نانوذرات	۶
۳-۲-۱ روش های به دست آوردن نانوذرات	۶
۳-۱ بوهمیت	۸
۴-۱ پلی اکسومتال ها	۹
۱-۴-۱ تاریخچه پلی اکسومتال ها	۱۰
۲-۴-۱ اصول ساختاری پلی اکسومتال ها (POMs)	۱۰
۳-۴-۱ خواص پلی اکسومتال ها	۲۰
۴-۴-۱ کاربردهای پلی اکسومتال ها	۲۲
۵-۴-۱ پلی اکسومتال ها به عنوان کاتالیزور	۲۳
۶-۴-۱ روش هایی برای حل مشکل سطح ویژه ی کم پلی اکسومتال ها	۲۳
۷-۴-۱ دکامولیدودی و انادوفسفریک اسید و دکاتنگستودی و انادوفسفریک اسید	۲۴
۵-۱ اپوکسایش آلکن ها	۲۵
۱-۵-۱ مکانیسم اپوکسایش آلکن ها	۲۵
۶-۱ هدف	۲۸
بخش دوم	۲۹
۱-۲ بررسی ویژگی های کاتالیزوری هتروپلی اسیدهای نشانده شده بر روی نانوبوهمیت عامل دار شده در واکنش اپوکسایش آلکن ها	۳۰
۱-۱-۲ مواد و معرف های به کار گرفته شده	۳۰
۲-۱-۲ دستگاه های به کار گرفته شده	۳۰
۳-۱-۲ تهیه ی هتروپلی اسیدها	۳۲
۴-۱-۲ تهیه ی بستر نانوبوهمیت آمین دار و کاتالیزورهای ناهمگن HPA/AFNB	۳۴
۵-۱-۲ بررسی ویژگی های کاتالیزوری کاتالیزورهای ناهمگن HPA/AFNB در واکنش اپوکسایش اولفین ها (آلکن ها)	۳۶
بخش سوم	۴۱
۱-۳ شناسایی و بررسی کاتالیزورها	۴۲
۱-۱-۳ شناسایی هتروپلی اسیدها	۴۲

۴۴	۲-۱-۳ شناسایی بستر نانوبوهمیت و نانوبوهمیت آمین‌دار تهیه شده.....
۴۶	۳-۱-۳ بررسی جذب هتروپولی‌اسید های تهیه شده روی بستر نانوبوهمیت آمین‌دار.....
۴۸	۴-۱-۳ شناسایی کاتالیزورهای HPA/AFNB و بررسی پایداری گرمایی آن ها.....
۵۴	۲-۳ بررسی ویژگی های کاتالیزوری کاتالیزورهای تهیه شده و بهینه سازی عوامل موثر در واکنش اپوکسایش.....
۵۵	۱-۲-۳ بررسی اثر نوع حلال.....
۵۷	۲-۲-۳ بررسی اثر نوع اکسنده.....
۶۰	۳-۲-۳ بررسی اثر زمان.....
۶۲	۴-۲-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزور.....
۶۵	۵-۲-۳ بررسی مقدار اکسنده.....
۶۷	۷-۲-۳ بررسی اثر دما.....
۷۰	۸-۲-۳ بررسی بازیابی کاتالیزورهای ناهمگن PMo/AFNB و PW/AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۷۶	۱۰-۲-۳ جمع بندی شرایط بهینه در سیستم های کاتالیزوری PMo/AFNB و PW/AFNB.....
۷۷	۱۱-۲-۳ مکانیسم احتمالی اپوکسایش کاتالیزوری آلکن ها با کاتالیزور PMo/AFNB در حضور اکسنده ی TBHP.....
۷۹	۱۲-۲-۳ مقایسه ی توانایی کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB با دیگر کاتالیزورهای بر پایه ی پلی‌اکسومتال ها.....

۸۱..... آینده نگری

۸۲..... محاسبات

۸۳..... منابع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: ساختار بوهمیت ۹
- شکل ۱-۱: ساختار آنیون $V_{10}O_{28}^{6-}$ ۱۲
- شکل ۲-۱: ساختار آنیون هپتامولیبیدات $[MO_7O_{24}]^{6-}$ ۱۲
- شکل ۳-۱: هشت وجهی های الف) گوشه مشترک ب) لبه مشترک ج) وجه مشترک ۱۴
- شکل ۴-۱: ساختار آنیون کگین $[XM_{12}O_{40}]^{N-}$ ۱۶
- شکل ۵-۱: ساختار ایزومرهای کگین ۱۷
- شکل ۶-۱: ساختار آنیون ولز-داوسون ۱۸
- شکل ۷-۱: ساختار آنیون آندرسون-اوانس ۱۹
- شکل ۸-۱: ساختار آنیون پرایسلر ۲۰
- شکل ۹-۱: مکانیسم اپوکسایش آلکن ها با استفاده از پلی اکسومتال ها ۲۶
- شکل ۱-۳: طیف FT-IR هتروپلی اسید $H_5[PMO_{10}V_2O_{40}].NH_2O$ ۴۳
- شکل ۲-۳: طیف FT-IR هتروپلی اسید $H_5[PW_{10}V_2O_{40}].NH_2O$ ۴۴
- شکل ۳-۳: طیف FT-IR (۱) نانوبوهمیت (۲) نانوبوهمیت آمین دار شده ۴۵
- شکل ۴-۳: طیف UV-VIS محلول PPM ۱/۲۱ $H_5[PMO_{10}V_2O_{40}]$ ۴۷
- شکل ۵-۳: طیف UV-VIS محلول PPM ۱۸/۲۶ $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ ۴۷
- شکل ۶-۳: طیف FT-IR (۱) نانوبوهمیت آمین دار (۲) کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB (۳) کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB ۵۰
- شکل ۷-۳: تصویر SEM کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB ۵۱
- شکل ۸-۳: تصویر SEM کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB ۵۱
- شکل ۹-۳: نمودار TG/DSC نانوبوهمیت ۵۲
- شکل ۱۰-۳: نمودار TG/DTG کاتالیزور PMO/AFNB ۵۳
- شکل ۱۱-۳: نمودار TG/DTG کاتالیزور PW/AFNB ۵۳
- شکل ۱۲-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده و ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۲ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB ۵۶
- شکل ۱۳-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، ۲۰ میلی گرم کاتالیزور و ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB ۵۷
- شکل ۱۴-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۲ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB ۵۸

شکل ۳-۱۵: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB..... ۵۹

شکل ۳-۱۶: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB..... ۶۱

شکل ۳-۱۷: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB..... ۶۲

شکل ۳-۱۹: بررسی مقدار کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB، در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه..... ۶۴

شکل ۳-۲۰: بررسی مقدار اکسنده ی TBHP، در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB، در زمان ۶۰ دقیقه..... ۶۶

شکل ۳-۲۱: بررسی مقدار اکسنده ی TBHP، در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB، در زمان ۱۸۰ دقیقه..... ۶۷

شکل ۳-۲۲: بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB..... ۶۸

شکل ۳-۲۳: بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB..... ۶۹

شکل ۳-۲۴: بررسی توانایی کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در دمای جوش حلال در ۶۰ دقیقه..... ۷۱

شکل ۳-۲۵: بررسی توانایی کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در دمای جوش حلال در ۱۸۰ دقیقه..... ۷۲

شکل ۳-۲۶: مکانیسم احتمالی کاتالیزور PMO/AFNB، در اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده ی TBHP..... ۷۸

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: کاتیون های متداول فلزی MN^{+} شرکت کننده در ساختار POMS ۱۱
- جدول ۲-۱: فهرست برخی هترواتم ها در هتروپلی آنیون ها ۱۳
- جدول ۳-۱: فاصله اتم های M-M در هشت وجهی های لبه و گوشه مشترک در POMS ۱۴
- جدول ۴-۱: ثابت های تفکیک پلی اکسومتال ها و اسیدهای معدنی مختلف در استون، اتانول و استیک اسید ۲۱
- جدول ۵-۱: مروری بر پژوهش های پیشین ۲۷
- جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ۳۱
- جدول ۱-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده و ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۲ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB ۵۵
- جدول ۲-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده و ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB ۵۶
- جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۲ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB ۵۸
- جدول ۴-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB ۵۹
- جدول ۵-۳: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB ۶۰
- جدول ۶-۳: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB ۶۱
- جدول ۷-۳: بررسی مقدار کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB، در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن در مدت زمان ۶۰ دقیقه ۶۳
- جدول ۸-۳: بررسی مقدار کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB، در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه ۶۴
- جدول ۹-۳: بررسی مقدار اکسنده TBHP، در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB، در زمان ۶۰ دقیقه ۶۵

- جدول ۳-۱۰: بررسی مقدار اکسنده ی TBHP، در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB، در زمان ۱۸۰ دقیقه. ۶۶
- جدول ۳-۱۱: بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB. ۶۸
- جدول ۳-۱۲: بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB. ۶۹
- جدول ۳-۱۳: بررسی توانایی کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در دمای جوش حلال در ۶۰ دقیقه. ۷۰
- جدول ۳-۱۴: بررسی توانایی کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در دمای جوش حلال در ۱۸۰ دقیقه. ۷۱
- جدول ۳-۱۵: بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزور ناهمگن PMO/AFNB در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول آلکن های مختلف با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در دمای جوش حلال در مدت زمان های مختلف. ۷۴
- جدول ۳-۱۶: بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول از آلکن های مختلف با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در دمای جوش حلال در مدت زمان های مختلف. ۷۵
- جدول ۳-۱۷: شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزورهای PMO/AFNB و PW/AFNB. ۷۶
- جدول ۳-۱۸: مقایسه ی کاتالیزور PMO/AFNB با کاتالیزورهای مشابه. ۸۰

بخش اول

مقدمه

۱-۱ کاتالیزور

کاتالیزور ماده ای است که سرعت واکنش شیمیایی را افزایش می دهد. واکنش های کاتالیزوری یک فرآیند چرخه ای هستند. طبق یک مدل ساده می توان گفت که واکنش دهنده یا واکنش دهنده ها با کاتالیزور پیوند تشکیل داده و آن ها را به فرآورده تبدیل می کند. پس از آن کاتالیزور آزاد شده و چرخه بعدی می تواند ادامه یابد. در واقع کاتالیزور واکنش را از مسیری پیش می برد که باعث کاهش انرژی فعالسازی شده و سرعت واکنش شیمیایی افزایش یابد [۱].

کاتالیزورها بیش از صد سال است که در صنعت مورد استفاده قرار گرفته اند. اهمیت کاتالیزورها در صنعت با این واقعیت نشان داده می شود که ۷۵٪ از تمام مواد شیمیایی، با کمک کاتالیزور تولید می شوند که در فرآیندهای توسعه یافته ی اخیر این رقم بیش از ۹۰٪ می باشد [۲].

۱-۱-۱ تاریخچه استفاده از کاتالیزور

اولین گزارش استفاده از کاتالیزور، مربوط به کریشف^۱ می باشد که با استفاده از یک اسید به عنوان کاتالیزور توانست نشاسته را به قند، هیدرولیز کند. بعدها دیوی^۲ توانست واکنش اکسیداسیون هیدروژن را با اکسیژن در حضور کاتالیزور پلاتین انجام دهد. اولین کار در توضیح این که چرا یک واکنش کاتالیزوری انجام می گیرد و کاتالیزور چه نقشی دارد، توسط فارادی^۳ انجام شد [۱].

۱-۱-۲ انواع کاتالیزورها

کاتالیزورها به فرم های گوناگونی وجود دارند اما به طور کلی آن ها را به سه دسته تقسیم می کنند. کاتالیزورهای طبیعی، همگن^۴ و ناهمگن^۵.

¹ Kiroshhof

² Diovi

³ Faraday

⁴ Homogeneous

⁵ Heterogeneous

۱-۲-۱-۱ کاتالیزورهای طبیعی

منظور از کاتالیزورهای طبیعی همان آنزیم ها است که برای انسان دارای اهمیت زیادی می باشند. این مواد، فرآیندهای حیاتی بدن نظیر سنتز سلولی و گوارش را کاتالیز می کنند. شمار فراوانی از واکنش های شیمیایی پیچیده که در بدن صورت می گیرند و برای حیات آدمی ضرورت دارند، به علت اثر آنزیم ها در دمای پایین بدن، امکان وقوع پیدا می کنند [۳].

۱-۲-۱-۲ کاتالیزورهای همگن

کاتالیزور همگن، تک اتم، یون یا مولکول است و با واکنش دهنده ها هم فاز می باشد. به بیان دیگر، ذرات کاتالیزور همگن می توانند به راحتی در مخلوط واکنش حل شوند. فعالیت بسیار بالا، گزینش پذیری و بازده خوب، از مزایای این گونه از کاتالیزورها می باشد. مشکل اصلی در فناوری این دسته از کاتالیزورها این است که پس از اتمام واکنش، جداسازی کاتالیزور حل شده از مخلوط نهایی کار ساده ای نیست. این مشکل به ویژه در زمانی که کاتالیزور در مقادیر کم مصرف می شود، خود یک چالش بزرگ است. با افزایش تقاضا برای سنتز ترکیبات خالص، تمایل برای سنتز کاتالیزورهای ناهمگن افزایش یافت [۴].

۱-۲-۱-۳ کاتالیزورهای ناهمگن

کاتالیزور ناهمگن، با واکنش دهنده ها در یک فاز نیست. اندازه و خصوصیات ذرات کاتالیزور ناهمگن به صورتی است که به راحتی در محیط واکنش حل نمی شود، از این رو فعالیت آن محدود می گردد (بازده کل واکنش کاهش می یابد). برخلاف کاتالیزورهای همگن، کاتالیزورهای ناهمگن به راحتی و با صرف هزینه، زمان و مواد کمتر از مخلوط واکنش جدا می شوند و موجب ناخالصی محصولات نمی گردند [۵]. عملکرد این دسته از کاتالیزورها از طریق جذب سطحی واکنش دهنده می باشد. در جذب سطحی، مولکول ها به سطح جسم جامد

می چسبند و در پایان واکنش، فرآورده از سطح کاتالیزور جدا می شود. برای کاتالیزورهای جامد ناهمگن مساحت سطح کاتالیزور نقش خیلی مهمی در پیشرفت واکنش دارد. برای آن که کمبود سطح فعال در این گونه ترکیبات جبران شود، استفاده از یک بستر^۱ به عنوان تکیه‌گاه کاتالیزور، ضروری است. بدین ترتیب بهترین راه برای دستیابی به کاتالیزوری ایده آل که برتری های کاتالیزورهای همگن و ناهمگن را با هم داشته باشد این است که کاتالیزورهای همگن به یک بستر جامد پیوند یابند.

بستر معمولاً یک ساختار متخلخل^۲ با سطح فعال بالا می باشد. این بسترهای جامد می توانند پلیمرهای آلی یا بسترهای معدنی باشند. بسترها یا تکیه‌گاه های آلی پرکاربرد، پلیمرهایی نظیر پلی استایرن، پلی آمینو اسیدها، پلیمرهای اکریلیک و بسترهای معدنی پرکاربرد سیلیکا، آلومینا، زئولیت ها، خاک رس و بوهمیت هستند [۶،۷].

بسترهای معدنی دارای مزیت هایی همچون پراکنده شدن کاتالیزور به صورت یکنواخت بر سطح بستر، غیرقابل جذب بودن در آب، پایداری مکانیکی، نامحلول بودن در حلال های آلی و همچنین مقاوم بودن در برابر گرما و حرارت می باشند [۸].

۱-۲ نانوذرات

نانوذره، ذره ای است که ابعاد آن در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر و دارای مساحت سطح زیاد باشد. مساحت سطحی زیاد، عاملی کلیدی در کارکرد کاتالیزورها می باشد. به عنوان مثال با استفاده از این خاصیت می توان کارایی کاتالیزورهای شیمیایی را به نحو مؤثری بهبود بخشید و یا در تولید نانوکامپوزیت ها با استفاده از این ذرات، پیوندهای شیمیایی مستحکم تری بین ماده زمینه و ذرات برقرار شده و استحکام آن به شدت افزایش می یابد. علاوه بر این، افزایش سطح ذرات، فشار سطحی را کاهش داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم های ذرات می شود. تغییر در فاصله بین اتم های ذرات و نسبت سطح به حجم بالا در نانوذرات، تأثیر

¹ Support

² Porous

متقابلی در خواص ماده دارد. تغییر در انرژی آزاد سطح، پتانسیل شیمیایی را تغییر می دهد. این امر در خواص ترمودینامیکی ماده (منقطه ذوب) تأثیرگذار است. به محض آن که ذرات به اندازه کافی کوچک شوند، شروع به رفتار مکانیک کوانتومی می کنند. خواص نقاط کوانتومی مثالی در این زمینه است. نقاط کوانتومی کریستالهایی در اندازه نانو می باشند که از خود نور ساطع می کنند. انتشار نور توسط این نقاط در تشخیص پزشکی کاربردهای فراوانی دارد. این نقاط گاهی اتم های مصنوعی نامیده می شوند چون الکترون های آزاد آن ها مشابه الکترون های محبوس در اتم ها، حالت های گسسته و مجازی از انرژی را اشغال می کنند [۹].

۱-۲-۱ نانوکاتالیست و نانوذرات کاتالیستی

هدف شیمی دانان، تولید کاتالیزور با فعالیت و بازده بالا، گزینش پذیری کامل، قابلیت جداسازی و بازیابی از مخلوط واکنش، مصرف انرژی کم و عمر بالا است. عملکرد کاتالیزور با کنترل متغیرهایی همچون اندازه، ساختار، توزیع فضایی و الکترونی، ترکیب سطح، پایداری گرمایی و شیمیایی می تواند تعیین شود. بازده بالا، صرفه اقتصادی، هدر رفت کم مواد شیمیایی، مصرف کم انرژی، ایمنی بالا و استفاده بهینه از مواد شیمیایی اولیه، از مزایای نانوکاتالیست ها می باشد. برای صرفه جویی اقتصادی و استفاده بهینه از نانوکاتالیست ها، معمولاً آنها را به صورت کامپوزیت می سازند و سطح آن ها را مورد اصلاح شیمیایی قرار می دهند. تحقیقات در حوزه نانوکاتالیست ها، همواره یکی از بحث های جذاب در نانوشیمی و شیمی سبز^۱ است. شیمی سبز به واکنش های شیمیایی سالم با محصولات بی خطر و با حداکثر بازده (حداقل مصرف ماده و انرژی) می پردازد. کاتالیزور مناسب، باید سطح فعال زیاد داشته و قابل جداسازی باشد. فناوری نانو، می تواند سطح فعال بسیار زیادی را برای کاتالیزور فراهم آورد. سطح فعال زیاد به همراه قابلیت جداسازی کاتالیزور در پایان واکنش، از نانوکاتالیست ها پلی میان کاتالیزورهای همگن و ناهمگن ساخته است. ممکن است فرایند پیچیده تولید برخی از نانوکاتالیست ها پرهزینه باشد، اما از آنجا که فناوری نانو مقدار کاتالیزور، انرژی و زمان مورد نیاز برای انجام واکنش را تقلیل می دهد، این مورد قابل چشم پوشی است [۱۰].

¹ Green chemistry

۱-۲-۲ ضرورت اصلاح سطح نانو ذرات

اگرچه برخی نانو ذرات خواص فوق العاده فیزیکی و شیمیایی از خود نشان می دهند، ولی بسیاری از آن ها سطح مناسب مورد نیاز برای کاربردهای خاص را ندارند. بنابراین ضروری است که سطح این نانو ذرات اصلاح شود [۱۱]. اصلاح سطح، نانو ذرات را در مقابل تجمع پایدار می کند و آن ها را با فازهای دیگر هماهنگ می کند [۱۲، ۱۳].

۱-۲-۳ روش های به دست آوردن نانو ذرات

روش های متعددی برای سنتز نانو ذرات وجود دارد که از نظر پارامترهای مختلفی مانند کیفیت محصول، نوع پیش ماده، زمان واکنش و غیره می تواند با هم متفاوت باشند. در ادامه به سه روش مهم اشاره خواهد شد.

۱-۳-۲-۱ روش سل-ژل

فرآیند سل-ژل در مهندسی مواد و مهندسی سرامیک به طور گسترده استفاده می شود. این شیوه همواره برای تولید نانومواد (همچون اکسیدهای فلزی) از یک محلول شیمیایی (سل) که پیش ماده برای یک شبکه‌ی به هم پیوسته (ژل) از ذرات گسسته یا پلیمرهای شبکه ای است، به کار می رود. پیش ماده های پرکاربرد، آلکوکسیدها و کلریدهای فلزی هستند که با واکنش های گوناگون آبکافت شده و بسپارش پی در پی فرآورده-های پایانی فرآیند سل-ژل را به دست می دهد [۱۴].

روش سل-ژل دارای کاربرد صنعتی بالاتری نسبت به سایر روش های موجود است. این روش هم اکنون می تواند نانوذراتی با کیفیت بالا (تولید ذرات با اندازه یکسان) را در مقدار زیاد تولید کند. همچنین قادر است همزمان دو یا چند نوع نانوذره را با هم تولید کند. مفهوم این جمله این است که با مخلوط کردن پیش ماده های سنتز دو یا چند فلز (یا اکسید فلز) مختلف با نسبت های معین قادر خواهیم بود که محصولات آلیاژی را

در یک مرحله سنتز کنیم. البته روش های دیگری هم هستند که قادر به انجام چنین کاری می باشند ولی باید خاطر نشان کرد که در مقیاس صنعتی هیچ کدام از آن ها قادر به رقابت با روش سل - ژل نیستند. روش سل - ژل همچنین می تواند امکان ساخت کامپوزیت های بسیار همگن و با خلوص بسیار بالا (با ۹۹/۹۹ درصد خلوص) را فراهم کند. همچنین این روش قادر است نسبت به روش های رایج که محدوده دمایی بسیار بالایی (بین ۱۴۰۰ تا ۳۶۰۰ درجه سانتیگراد) دارند، نانومواد سرامیکی و فلزی را در دماهای بسیار پایین تری (حدود ۷۰ تا ۳۲۰ درجه سانتیگراد) تولید کند [۱۵].

۱-۲-۳-۲ روش هیدروترمال

روش هیدروترمال به طور کلی به عنوان سنتز کریستال یا رشد کریستال در دما و فشار بالا در حضور حلال آبی، از موادی که در فشار و درجه حرارت معمولی نامحلول اند، تعریف می شود ($1 \text{ atm} < C < 100^\circ$). در سال های اخیر مطالعات فراوانی در زمینه ی فرایند هیدروترمال و سنتز سرامیک ها انجام شده است. سنتز معمولاً تحت فشار بخار محلول اشباع و دمای مشخص به صورت خودبه خودی انجام می شود [۱۶].

۱-۲-۳-۳ روش رسوبدهی شیمیایی از بخار (CVD)

این روش شامل تجزیه و یا انجام یک سری واکنش های شیمیایی، از واکنش گره های گازی در یک محیط فعال شده مانند گرما، نور و پلاسما می باشد و برای تولید یک محصول جامد پایدار استفاده می شود. در این فرآیند انتقال مواد از طریق گاز صورت می گیرد و رسوبات تشکیل شده از آن، اتم ها، مولکول ها و یا ترکیبی از آن دو می باشد. در این روش می توان موادی با خلوص بسیار بالا ایجاد کرد که ساختار آن ها تا مقیاس نانومتری قابل کنترل می باشد. علاوه بر آن این فرآیند می تواند موادی تک لایه، چند لایه، کامپوزیت نانو ساختار و پوشش هایی با ساختار دانه بندی معین و ساختاری یک نواخت در فشار پایین ایجاد کند [۱۷].

۱-۳ بوهمیت^۱

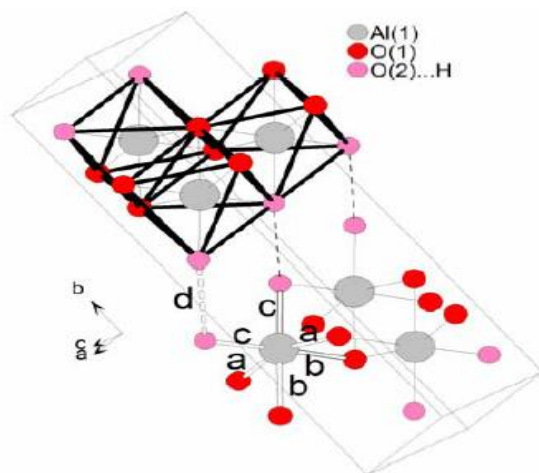
بوهمیت، اکسید هیدروکسید آلومینیوم، AlOOH ، یکی از مواد معدنی است که دارای کاربردهای زیادی در حوزه های سرامیک، نفت، پتروشیمی و پزشکی می باشد. به طور مثال به عنوان کاتالیست و پایه کاتالیست، غشاها، نسوزها، ساینده ها، جاذب ها و همچنین به عنوان مکمل واکسن از آن استفاده شده است [۱۸]. یکی از مهمترین کاربردهای بوهمیت بعنوان پیش ماده در سنتز آلومینا می باشد که به خاطر داشتن خواص ویژه ای مثل مدول الاستیسیته بالا، پایداری گرمایی و شیمیایی و خواص نوری مناسب، مورد توجه محققان قرار گرفته است [۱۹].

امروزه روش های بسیاری به عنوان مثال روش الکتروشیمیایی، روش آب گرمایی (هیدروترمال)^۲، روش سل-ژل^۳، و روش تجزیه حرارتی برای تهیه بوهمیت در ابعاد نانو وجود دارد [۲۰]. دکتر پورامینی و همکارانش در سال ۲۰۰۵ توانستند با به کارگیری آلکوکسیدهای آلومینیوم به عنوان پیش ماده، نانو بوهمیت را به روش سل-ژل-هیدروترمال تولید کنند [۲۱، ۲۲]. برتری این روش، عدم ارتباط مستقیم آب با آلکوکسیدهای فلزی است که باعث می شود سرعت هیدرولیز کاهش یافته و نانوپودرهای کروی یکنواختی به دست آید. مساحت سطح نانو بوهمیت تهیه شده با این روش $326 \text{ m}^2/\text{g}$ می باشد و اندازه ی ذرات آن حدود ۶ نانومتر است [۲۳]. بوهمیت دارای آرایش h.c.p از آنیون های اکسیژن است که تمامی حفره های هشت وجهی آن را کاتیون های آلومینیوم پر کرده اند. این ساختار از هشت وجهی های انحراف یافته ی $\text{Al}_4(\text{OH})_2$ یا $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ تشکیل شده است که با پیوندهای هیدروژنی کنار هم قرار گرفته اند [۲۴] (شکل ۱-۱).

¹ boehmite

² Hydrothermal

³ Sol-gel



شکل ۱-۱: ساختار بوهمیت [۲۴].

۴-۱ پلی اکسومتال ها

به موازات پیشرفت سریع علم و فن آوری، محققان همواره به دنبال افزایش بهره و کارایی فرایندهای شیمیایی بوده اند. ارائه روش های کاتالیزوری جدید، با استفاده از کاتالیزورهای معدنی جامد حائز اهمیت است. در میان کاتالیزورهای جامد معدنی، کلاسترهای آنیونی که از آن ها تحت عنوان پلی اکسومتال ها نام برده می شود، طبقه بزرگی از کاتالیزورها را شامل می شوند و به صورت کاتالیزورهای اسیدی و اکسایشی-کاهشی، به طور گسترده در سیستم های هموزن و هتروژن، به دلیل فراهم نمودن شرایط ملایم و مناسب بودن از نظر زیست-محیطی استفاده شده اند و توجه بسیاری از محققان را به خود جلب نموده اند. این ترکیبات علاوه بر ساختارهای متنوع، دارای خصوصیات منحصر به فردی می باشند که موجب شده است تا کاربرد آن ها در زمینه های گوناگون گسترش یابد [۲۵].

۱-۴-۱ تاریخچه پلی اکسومتال ها

در سال ۱۸۲۶ برزیلیوس^۱، نمک آمونیوم فسفودودکامولیدات را با فرمول $[\text{NH}_4]_3[\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}]$ (آمونیوم ۱۲-مولیبیدو فسفات) به عنوان اولین ترکیب از پلی اکسومتال ها شناسایی کرد [۲۶،۲۷]. وی این رسوب زرد رنگ را از مخلوط کردن آمونیوم مولیدات و فسفریک اسید به دست آورد.

در سال ۱۸۴۸ سوانبرگ^۲ این ترکیب را در شیمی تجزیه جهت اندازه گیری فسفر به کار برد. تا سال ۱۹۰۸ تقریباً ۷۵۰ ترکیب هتروپلی آنیون گزارش شدند اما تا حدود یک قرن پس از تهیه آن ها ساختارشان به صورت معما باقی ماند. تا این که در سال ۱۹۳۴ ساختار یکی از هتروپلی آنیون ها به فرمول $[\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ توسط کگین^۳ [۲۸]، به وسیله پراش پرتو ایکس تعیین گردید که ساختار به نام او ثبت شد. این ترکیب دارای ۱۲ هشت وجهی MO_6 است که از طریق گوشه ها و لبه ها به هم متصل شده اند.

۱-۴-۲ اصول ساختاری پلی اکسومتال ها (POMs)

پلی اکسومتال ها توسط فلز مرکزی M و گروهی از اتم ها که معمولاً اتم های اکسیژن هستند، شناسایی می شوند. اگرچه بعضی از مشتقات آن ها با S، F، Br و عناصر دیگری از بلوک P شناخته شده اند. این ترکیبات دارای واحدهای MO_x بوده که معمولاً $X=6$ و در بعضی موارد می تواند ۴، ۵ و یا ۷ باشد [۲۹]. عناصر زیادی به عنوان M شناخته شده اند که می توانند با اکسیژن ترکیبات کوئوردینه هشت وجهی را تشکیل دهند اما همه آن ها نمی توانند به صورت واحدهای MO_6 آرایش مربوط به کلاسترهای چند هسته ای فلز-اکسیژن را بپذیرند.

مطالعات انجام شده نشان می دهد که ساختار POMs تابع بار الکتروستاتیکی (q) و شعاع یونی (r) مربوط به فلز مرکزی است و تنها مقادیر انتخاب شده ای از نسبت بار/ شعاع در ترکیبات M^{n+} با اکسیژن مشاهده می شود.

¹ Berzelius

² Svanberg

³ Keggin

به همین دلیل کاتیون های فلزی متفاوتی شناخته شده‌اند که می‌توانند در ساختار POMs شرکت کنند [۳۰]. این کاتیون ها در جدول ۱-۱ نشان داده شده‌اند.

جدول ۱-۱: کاتیون‌های متداول فلزی Mn^{+} شرکت کننده در ساختار POMs [۳۰].

یون فلزی	شعاع	عدد کوئوردیناسیون
W^{6+}	۰/۷	۴، ۶
Mo^{6+}	۰/۷	۳، ۴، ۶، ۷
V^{5+}	۰/۶۸	۴، ۵، ۶، ۷
Ta^{5+}	۰/۷۸	۶
Nb^{5+}	۰/۷۸	۶

با توجه به مطالب گفته شده، غیر از عناصر واسطه، تعدادی از عناصر بلوک P نیز می‌توانند به عنوان M برای ایجاد واحد های MO_6 مورد استفاده قرار گیرند اما تنها قانون بار و شعاع موجب نمی‌شود که واحدهای MO_6 در کنار یکدیگر به صورت پایدار جمع شوند. پارامتر دیگر مطرح شده مربوط به توانایی فلز M در تشکیل پیوند های $d\pi-p\pi$ با اکسیژن می‌باشد. در بلوک های MO_6 هشت وجهی، فلز مرکزی دقیقاً در وسط پلی‌هدرال نبوده و کمی از موقعیت مرکزی به سمت یکی از گوشه ها جابه‌جا شده است. به صورت دقیق تر انحراف به سوی گوشه هایی وجود دارد که با هشت وجهی دیگری مشترک نشده‌اند. در این حالت اتم اکسیژن با فلز مرکزی پیوند دوگانه تشکیل داده است [۳۱].

به غیر از M و O عناصر دیگری که با X نشان داده می‌شوند می‌توانند در ساختار پلی‌اکسومتال ها شرکت کنند. بر اساس حضور یا عدم حضور عنصر X، این ترکیبات به دو دسته کلی تقسیم بندی می‌شوند:

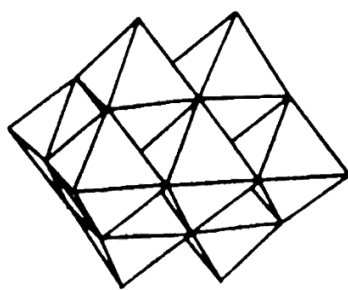
الف- ایزوپلی آنیون ها

ب- هتروپلی آنیون ها

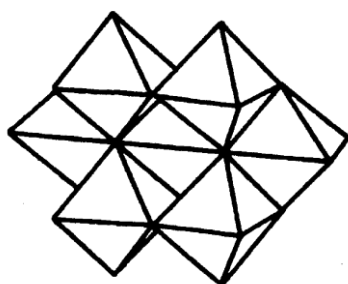
۱-۲-۴-۱ ایزوپلی آنیون‌ها

این ترکیبات دارای فرمول عمومی $[M_mO_y]^{n-}$ بوده و ساختار آن‌ها فقط شامل اتم‌های فلز، لیگاند اکسیژن و در برخی موارد اتم‌های هیدروژن است. این دسته از ترکیبات با توجه به محیط واکنش (pH و غلظت) دارای ساختارهای متفاوتی می‌باشند [۳۲].

در ایزوپلی آنیون‌ها واحدهای MO_6 هشت وجهی به صورت گوشه مشترک یا لبه مشترک در کنار هم قرار گرفته‌اند. تعدادی از این آنیون‌ها شامل واحدهای چهاروجهی MO_4 نیز می‌باشند. ساختار نمونه‌هایی از ایزوپلی آنیون‌ها در شکل ۱-۱ و ۲-۱ نشان داده شده است [۳۳].



شکل ۱-۱: ساختار آنیون $V_{10}O_{28}^{6-}$ [۳۳].



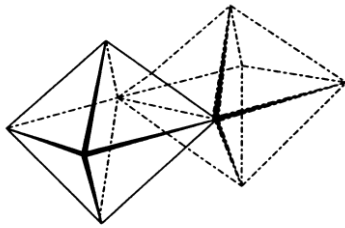
شکل ۲-۱: ساختار آنیون هپتامولیبدات $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ [۳۳].

۱-۴-۲-۲ هتروپلی آنیون‌ها

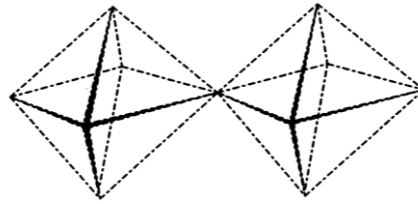
در ساختار این دسته از پلی‌اکسومتال‌ها فلز، اکسیژن و عنصر دیگری به نام هترواتم X وجود دارد. در حالت کلی محدودیتی برای هترواتم X وجود ندارد. عناصری مانند بور، آلومینیم، ژرمانیم و تمامی عناصر واسطه ردیف اول می‌توانند این نقش را ایفا کنند [۳۴]. تعدادی از این عناصر در جدول ۱-۲ نشان داده شده‌اند. در هتروپلی آنیون‌ها واحدهای MO_6 هشت وجهی می‌توانند به صورت‌های مختلف از جمله گوشه مشترک، لبه مشترک و یا وجه مشترک به یکدیگر متصل شوند. این اتصالات در شکل ۱-۳ نشان داده شده‌است.

جدول ۱-۲: فهرست برخی هترواتم‌ها در هتروپلی آنیون‌ها [۳۴].

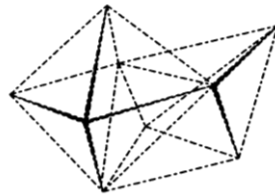
عنصر	گروه تناوبی
$B^{III}, Al^{III}, Ga^{III}$	III
$Si^{IV}, Ge^{IV}, Ti^{IV}, Zr^{IV}, Th^{IV}, Hf^{IV}, Ce^{IV}$	IV
P^V, As^V	V
$Cr^{III}, S^{IV}, Te^{IV}$	VI



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۱-۳: هشت وجهی‌های الف) گوشه مشترک ب) لبه مشترک ج) وجه مشترک [۳۴].

بیشترین پایداری پیوند بین هشت وجهی‌های گوشه مشترک یا لبه مشترک، هنگامی مشاهده می‌شود که یون‌های M^{n+} به اندازه کافی از یکدیگر دور بوده و دافعه بین آن‌ها نسبتاً کم باشد [۳۳]. تعدادی از این فواصل در جدول ۱-۳ نشان داده شده‌اند.

جدول ۱-۳: فاصله اتم‌های M-M در هشت‌وجهی‌های لبه و گوشه مشترک در POMs [۳۳].

فلز	گوشه مشترک Å	لبه مشترک Å
W(VI)	۳/۷	۳/۴
Mo(VI)	۳/۷	۳/۴
V(V)	۳/۵	۳/۲

ساختار متداول هتروپلی‌انیون‌ها ساختارهایی خوشه‌ای بر پایه ی فلز-اکسیژن هستند که دارای هتروانیون‌هایی مانند SO_4^{2-} و PO_4^{3-} می‌باشند.

هتروپلی‌انیون‌ها را می‌توان براساس نوع یا عدد کوئوردیناسیون اتم هترو، به دسته‌های مختلفی تقسیم بندی نمود و متداول‌ترین روش برای تقسیم‌بندی آن‌ها بر مبنای عدد کوئوردیناسیون اتم هترو می‌باشد.

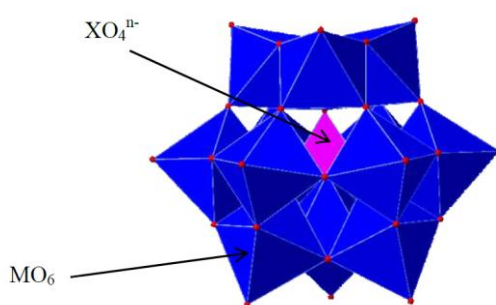
شمار زیادی از عناصر می‌توانند به عنوان هترواتم در ساختار آن‌ها شرکت کنند، که عموماً بیشتر شامل B^{3+} ، Ge^{4+} ، Si^{4+} ، As^{5+} یا P^{5+} می‌باشند.

هتروپلی‌انیون‌های کگین، داسون و پرایسler دارای اتم هترو چهاروجهی بوده و از اهمیت بیشتری برخوردار می‌باشند. بنابراین لازم است این ترکیبات معرفی شده و ساختار آن‌ها بررسی گردد [۳۴].

الف: ساختار کگین

در سال ۱۹۳۳ کگین نام خود را بر روی ساختاری که درستی آن را به وسیله پراش پرتو X ثابت نمود، قرار داد [۳۵]. این ساختار با تقارن T_d شامل هترواتم مرکزی چهاروجهی (XO_4) بوده که توسط ۱۲ اتم پیرامونی هشت وجهی MO_6 احاطه شده است و دارای فرمول عمومی $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ می‌باشد (شکل ۱-۴). واحدهای MO_6 پیرامونی، چهار کلاستر سه فلزی را تشکیل داده که این کلاسترها به وسیله اتم‌های اکسیژن به صورت گوشه مشترک و لبه مشترک به یکدیگر پیوند یافته‌اند و هر اتم فلز دارای یک لیگاند انتهایی اکسیژن با مشخصه پیوند دوگانه می‌باشد. دسته وسیعی از عناصر موجود در جدول تناوبی می‌توانند به عنوان اتم هترو در چهاروجهی مرکزی قرار گیرند. بیشترین ساختارهای مورد مطالعه ترکیباتی با هترواتم‌های P^V ، Si^{IV} ، Ge^{IV} و As^V می‌باشند. اما فلزات و غیرفلزات دیگری که می‌توانند این نقش را ایفا کنند، نیز مشاهده شده‌اند. اتم‌های M در این ساختار معمولاً اتم‌های مولیبدن و تنگستن هستند. ترکیبات کگینی که فقط شامل وانادیم

باشند، هنوز مشاهده نشده‌اند اما ترکیبات کگینی دارای مولیبدن-وانادیم و تنگستن-وانادیم به فراوانی وجود دارند. آنیون $[PV_{14}O_{42}]^{9-}$ شامل یک هسته کگین با دو کلاhek VO_5 با آرایش دوهرمی‌مثنی می‌باشد. مثال- های دیگری از ساختار دو کلاhek دار شده شامل $[PMo_6^V Mo_6^{VI}(V^{IV}O)_2]^{5-}$ و تک کلاhek $[PMo_5V_7O_{40}(VO)]^{7-}$ و ساختار زنجیری $[\{V^VO_4\}Mo_8^{VI} V_4^{IV}O_{36}(V^{IV}O)_2]n^{7n-}$ گزارش شده اند [۳۶،۳۷].

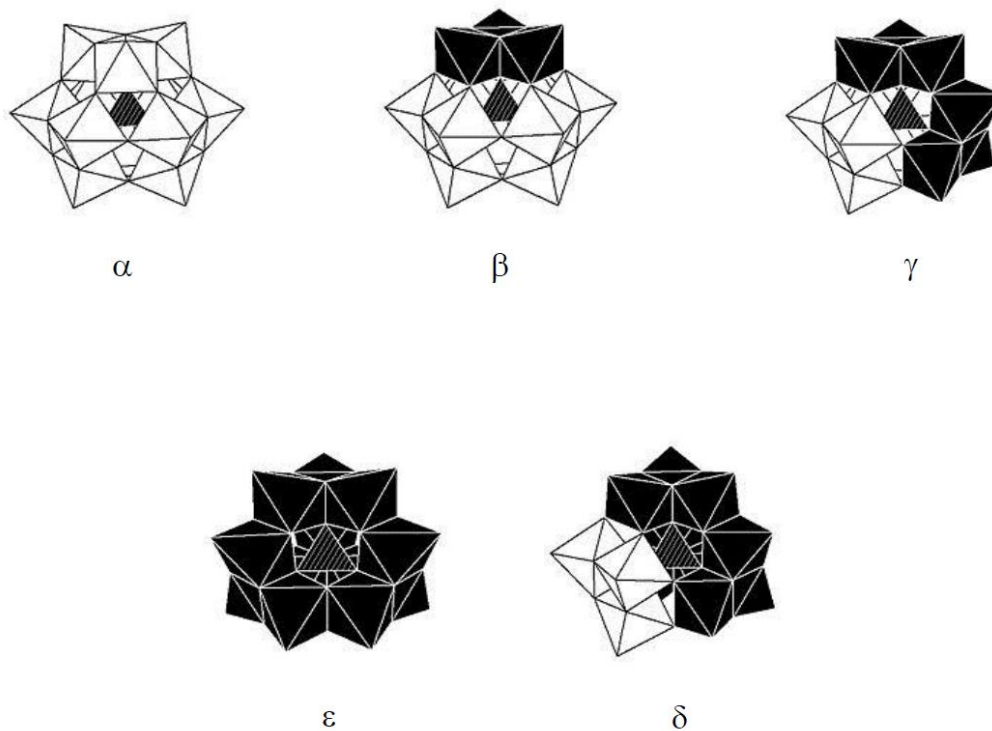


شکل ۱-۴: ساختار آنیون کگین $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ [۴۳].

در بین ایزومرهای ترکیب کگینی، ساختار آلفا پایدارترین ایزومر می‌باشد. در این ساختار اتم‌های M در بیشترین فاصله نسبت به یکدیگر قرار گرفته‌اند. بیکر^۱ و فیگیس^۲ در سال ۱۹۴۰ پیشنهاد نمودند که ساختار بتا می‌تواند با چرخش ۶۰ درجه یکی از گروه‌های M_3O_{13} حول محور C_3 از آنیون آلفا کگین مشتق شود. سه ایزومر دیگر γ ، δ و ϵ نیز نتیجه چرخش ۶۰ درجه به ترتیب دو، سه و چهار دسته M_3O_{13} حول محور C_3 می‌باشند. در بین پنج ایزومر شناخته شده برای آنیون کگین بیشترین تحقیقات بر روی ساختارهای آلفا و بتا انجام شده‌است (به دلیل پایداری بیشتری که نشان می‌دهند). این ایزومرهای ساختاری در شکل ۱-۵ نشان داده شده‌اند [۳۸].

¹ Baker

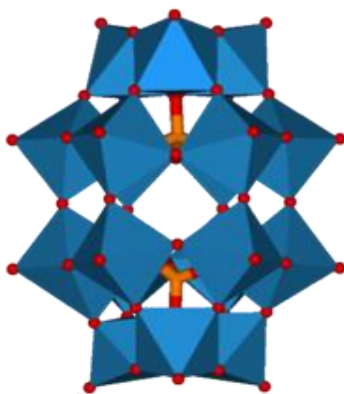
² Figgis



شکل ۱-۵: ساختار ایزومرهای کگین [۳۸].

ب: ساختار ولز-داوسون

داوسون در سال ۱۹۵۳ با مطالعه پرتو X، موقعیت اتم های تنگستن را در کمپلکس آنیونی ۹ تنگستوفسفات که توسط ولز پیشنهاد شده بود تعیین نمود [۳۹]. این دسته از هتروپلی آنیون ها با ساختار ولز-داوسون مشخص شده و دارای فرمول عمومی $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ می باشند. در شرایط خاص ترکیبات کگینی می توانند با از دست دادن یک واحد M_3O_{13} ساختارهای ناقص سه حفره ای را ایجاد کنند. جفت شدن دو واحد $[XM_9O_{34}]^{n-}$ باعث تشکیل هتروپلی آنیون داوسون می شود. ساختار این آنیون شامل چهار صفحه افقی بوده که در آن ها اتم های M دارای آرایش هشت وجهی بوده و دو اتم هترو X به صورت چهاروجهی به وسیله ی واحدهای MO_6 لبه-مشترک و گوشه-مشترک احاطه شده اند (شکل ۱-۶) [۴۰].

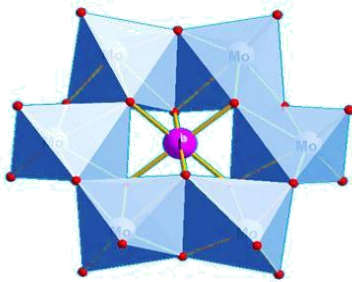


شکل ۱-۶: ساختار آنیون ولز- داوسون [۴۰].

ج: ساختار آندرسون-اوانس

در سال ۱۹۳۷ آندرسون با توجه به قوانین پاولینگ برای یون مولیبدویدات $[I^{7+}Mo_6O_{24}]$ و دیگر گونه های ۶ هتروپلی بدون آب، ساختاری را گزارش نمود که شامل هشت وجهی MO_6 هم صفحه مسطح بوده که در یک حلقه از هشت وجهی های لبه مشترک آرایش یافته اند (شکل ۱-۷). در این نوع آرایش اتم هترو در مرکز حلقه به صورت هشت وجهی قرار می گیرد [۴۱]. فرضیه آندرسون در سال ۱۹۴۸ توسط اوانس با مطالعه ساختار نمک آمونیوم و پتاسیم $[Te^{6+}Mo_6O_{24}]^{6-}$ به وسیله کریستالوگرافی تک بلور تایید شد [۴۲]. بعدها در سال ۱۹۷۴ اوانس با انجام کار دقیق تر بر روی کریستال آنیون فوق، مجدداً ساختار را تایید کرده و موقعیت تمامی اتم ها را مشخص نمود.

این ساختار برای دیگر گونه های ۶- هتروپلی نظیر $Na_4[Ni^{2+}W_6O_{24}H_6].16H_2O$ و $(NaK)_8[Ni^{4+}W_6O_{24}].12H_2O$ تایید شده است. در خصوص ترکیبات فوق این نکته قابل توجه است که وقتی اتم هترو دارای عدد اکسایش +۴ یا بالاتر باشد در کمپلکس ۶- هتروپلی هیچ هیدروژنی وجود ندارد، اما هنگامی که عدد اکسایش اتم هترو +۳ یا پایین تر باشد، یک اتم هیدروژن بر روی هر یک از شش اتم اکسیژنی که اتم هترو را احاطه کرده اند، قرار دارد [۴۳].

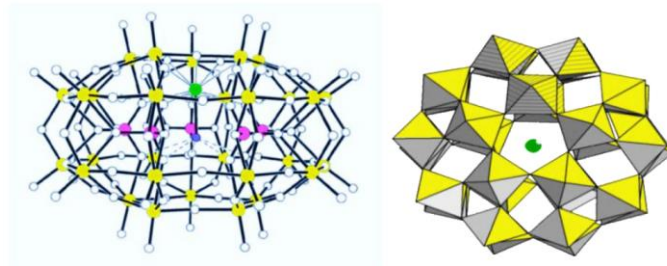


شکل ۱-۷: ساختار آنیون آندرسون-اوانس [۴۱].

د: ساختار آنیون پرایسلر

بعضی از پلی‌اکسومتال‌ها ساختارهایی دارند که امکان پیوند و تعویض کاتیون‌های فلزات قلیایی و قلیایی‌خاکی را در میان حفره‌ها با اندازه مناسب، فراهم می‌آورند. از جالب‌ترین این ترکیبات می‌توان آنیون $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ را نام برد که یون سدیم در مرکز پلی‌آنیون با بسیاری از یون‌های فلزی با ظرفیت‌های مختلف با شعاعی در حدود شعاع یون سدیم مانند Ca دوظرفیتی، Nd، Sm، Eu، Tb، Gd، Dy، Tm، Yb، Ln و سه ظرفیتی و U چهارظرفیتی قابل تعویض است [۴۴].

این ساختار شامل پنج واحد WO_6 بوده که به صورت تاج به یکدیگر متصل شده‌اند. اتم‌های فسفر در این ساختار در یک صفحه قرار گرفته‌اند و چهار صفحه موازی با صفحه فسفر وجود دارد. اتم‌های تنگستن طوری در این صفحات توزیع شده‌اند که در هر صفحه بیرونی پنج اتم تنگستن و در صفحات داخلی ده اتم تنگستن وجود دارد [۴۵] (شکل ۱-۸).



شکل ۱-۸: ساختار آنیون پرایسلر [۴۵].

۱-۴-۳ خواص پلی اکسومتال ها

تنوع در سایز، ترکیب، بار و ساختار پلی اکسومتال ها منجر به خواص متعدد آن ها می شود که از جمله آن ها می توان به موارد زیر اشاره نمود.

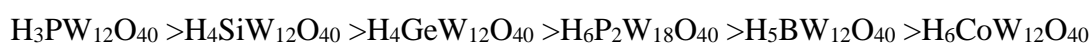
۱-۴-۳-۱ اسیدیته

اسیدیته ی پلی اکسومتال ها می تواند هم در حالت محلول و هم در حالت جامد در نظر گرفته شود. پلی-اکسومتال ها به دلیل داشتن ماهیت یونی، در حلال هایی قطبی نظیر آب، الکل ها، کتون ها، استونیتریل و دی‌متیل‌سولفوکسید به خوبی حل می شوند. ثابت های تفکیک آن ها، در خیلی از حلال ها اندازه گیری شده‌اند و نتایج در جدول ۱-۴-۱ گزارش شده است [۴۶]. در آب همه ی پلی‌اکسومتال ها اسید های قوی هستند که به طور کامل تفکیک می شوند. در حلال های آلی اسیدیته ی آن ها نسبت به اسیدهای معدنی قوی چشمگیرتر است.

جدول ۱-۴: ثابت های تفکیک پلی اکسومتال ها و اسیدهای معدنی مختلف در استون، اتانول و استیک اسید [۴۶].

Compound	Acetone			Ethanol			Acetic acid
	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₁	pK ₂	pK ₃	pK ₁
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	1,6	3,0	4,0	1,6	3,0	4,1	4,8
H ₄ PW ₁₁ VO ₄₀	1,8	3,2	4,4	-	-	-	4,7
H ₅ PW ₁₀ V ₂ O ₄₀	-	-	-	-	-	-	4,8
H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀	2,0	3,6	5,3	2,0	4,0	6,3	5,0
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	2,0	3,6	5,3	1,8	3,4	5,1	4,7
H ₄ PMo ^{VI} ₁₁ Mo ^V O ₄₀	2,1	3,7	5,5	1,9	3,8	5,9	-
H ₄ PMo ₁₁ VO ₄₀	2,1	3,7	5,6	1,9	3,7	5,8	4,7
H ₄ SiMo ₁₂ O ₄₀	2,1	3,9	5,9	-	-	-	4,8
H ₄ GeW ₁₂ O ₄₀	-	-	-	-	-	-	4,3
H ₅ GeW ₁₁ VO ₄₀	-	-	-	-	-	-	4,7
H ₆ GeW ₁₀ V ₂ O ₄₀	-	-	-	-	-	-	4,6
HClO ₄	-	-	-	-	-	-	4,9
HBr	-	-	-	-	-	-	5,6
H ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	-	7,0
HCl	4,0	-	-	-	-	-	8,4

روش دیگر، استفاده از تیتراسیون در حضور شناساگرهای هامت^۱ می باشد که پلی اکسومتال ها به نسبت کاهش اسیدیته ی آن ها در استونیتریل طبقه بندی می شوند.



واضح است که برای یک ساختار مشخص نظیر [XW₁₂O₄₀]ⁿ⁻ با افزایش پروتون ها اسیدیته کاهش می یابد.

البته پیش بینی اسیدیته ی نسبی ترکیبات با ساختار متفاوت، مشکل است [۴۷].

¹ Hammett

۱-۴-۳-۲ خواص کاهش

شیمی مربوط به کاهش پلی‌اکسومتال‌ها بسیار گوناگون بوده و مبنای شمار بسیاری از پژوهش‌ها به ویژه در زمینه‌ی شیمی تجزیه و اکسیداسیون کاتالیزوری می‌باشد. پلی‌اکسومتال‌ها از نظر ویژگی‌های کاهش‌ی به دو گروه تک اکسیژنه و دو اکسیژنه تقسیم می‌شوند. این دسته بندی برپایه‌ی شمار اتم‌های اکسیژن انتهایی متصل به هر اتم الحاقی است. در ساختار گروه اول یک اتم اکسیژن انتهایی به ازای هر اتم الحاقی وجود دارد. در حالی که برای پلی‌اکسومتال‌های گروه دوم، دو اتم اکسیژن انتهایی در موقعیت سیس روی هر اتم الحاقی دیده می‌شود. در هر هشت‌وجهی MO_6 گروه اول، پایین‌ترین اوربیتال مولکولی خالی (LUMO)، یک اوربیتال غیرپیوندی فلز مرکزی می‌باشد در حالی که برای گروه دوم LUMO، یک اوربیتال ضد پیوندی مربوط به پیوند M-O انتهایی می‌باشد. در نتیجه پلی‌اکسومتال‌های گروه اول آسان‌تر کاهش می‌یابند [۴۸].

۱-۴-۳-۳ پایداری گرمایی

پایداری گرمایی پلی‌اکسومتال‌ها نقش مهمی در به‌کارگیری آن‌ها به‌عنوان کاتالیزور دارد. برخی از آن‌ها پایداری گرمایی مناسبی دارند و می‌توان از آن‌ها در دماهای بالا حدود $300-350^\circ C$ به‌عنوان کاتالیزور استفاده کرد [۴۹].

۱-۴-۴ کاربردهای پلی‌اکسومتال‌ها

پلی‌اکسومتال‌ها با داشتن خواص ویژه، ساختارهای متنوع، شیمی اکسایش-کاهش و فعالیت اسیدیته بالا، کاربردهای بسیاری در زمینه‌های مختلف علمی و صنعتی پیدا کرده‌اند. به‌عنوان مثال از آنیون‌های $[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$ و $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ در شیمی تجزیه برای تشخیص بعضی عناصر مانند تیتانیم، زیرکونیم، توریم، ژرمانیم و آنتیموان استفاده می‌شود. همچنین مشخص شده که هتروپلی‌آنیون‌های ذکر شده دارای خاصیت ضدتوموری و ضدویروس‌ایدز نیز می‌باشند [۵۰]. همچنین تاکنون مقالات زیادی درباره کاربردهای مفید هتروپلی‌اسیدها به‌عنوان کاتالیزور منتشر شده‌است. قدرت اسیدی زیاد این ترکیبات باعث شده، به‌عنوان کاتالیزور در واکنش‌های متنوعی که از کاتالیزورهای اسیدی استفاده می‌شود، عمل کنند. هتروپلی‌آنیون‌ها با

دارا بودن پایداری حرارتی بالا، ساختارهای انعطاف پذیر و قابلیت انحلال بالا در حلال‌های قطبی در مقایسه با کاتالیزورهای متداول از جمله کاتالیزورهای معدنی و آلی فعالیت کاتالیتیکی بیشتری نشان می‌دهند. همچنین به‌عنوان کاتالیزورهای صنعتی در واکنش‌های فاز مایع می‌توانند چندین بار مورد استفاده قرار گیرند [۵۱].

۱-۴-۵ پلی‌اکسومتال‌ها به‌عنوان کاتالیزور

مزیت پلی‌اکسومتال‌ها به‌عنوان کاتالیزور، نتیجه‌ی مستقیم خواص آن‌ها است. از این رو دو محدوده‌ی کاربرد اصلی آن‌ها فرآیندهای اسیدی و اکسایش-کاهش می‌باشد که خوشه‌های تنگستنی در مورد اول و خوشه‌های مولیبدنی و وانادیوم مولیبدنی در مورد دوم رایج‌تر است. علاوه بر این، پایداری حرارتی، اصلاح و سنتز آسان و اثرات محیطی کم پلی‌اکسومتال‌ها، دلایلی هستند جهت توضیح این که چرا در اکثر واکنش‌های کاتالیستی، پلی‌اکسومتال‌ها به‌کار گرفته می‌شوند. در حالی که به نظر می‌رسد کاتالیست‌های همگن بر پایه‌ی پلی‌اکسومتال‌ها در حال توسعه هستند، تنها مثال‌های محدودی از کاربرد‌های هتروپلی‌اکسومتال‌های جامد خالص در کاتالیست‌های ناهمگن وجود دارد. دلیل آن این است که آن‌ها سطح ویژه‌ی خیلی کمی دارند. در بیشتر موارد واکنش‌های مولکول‌های قطبی گزارش شده است به گونه‌ای که آن‌ها می‌توانند نه تنها روی سطح بلورها واکنش دهند بلکه روی اولین لایه‌های جامد هم می‌توانند واکنش دهند.

۱-۴-۶ روش‌هایی برای حل مشکل سطح ویژه‌ی کم پلی‌اکسومتال‌ها

روش‌های متعددی برای حل مشکل سطح ویژه‌ی کم پلی‌اکسومتال‌ها گزارش شده است:

- (۱) آن‌ها می‌توانند روی حامل‌هایی نظیر سیلیکا، آلومینا یا کربن به صورت اشباع رسوب داده شوند. البته پلی‌اکسومتال‌های نشانده شده منجر به ضعیف شدن سایت‌های اسید برونشتد^۱ خالص می‌شوند [۵۲].
- (۲) بستر اکسید (عمدتاً سیلیکا) ابتدا توسط گروه‌های آمین اصلاح می‌شود. به عنوان مثال واکنش با $\text{NH}_2\text{RSi}(\text{OEt})_3$ و واکنش با هتروپلی‌اسید منجر به پروتون‌دار شدن آمین و تشکیل پلی‌اکسومتال با توزیع خوب روی بستر می‌شود. ولی اغلب اسیدیته کاهش می‌یابد.
- (۳) پلی‌اکسومتال‌ها در زمان تهیه می‌توانند به بستر اضافه شوند، به عنوان مثال در حین تراکم $\text{Si}(\text{OEt})_4$. مطالعات زیادی در خصوص کاربرد این تکنیک که منجر به سیستم‌هایی فعال‌تر از سیستم‌های همگن می‌شود گزارش شده است که عمدتاً ناشی از افزایش غلظت موضعی پلی‌اکسومتال‌ها می‌باشد [۵۳].
- (۴) رسوب‌گذاری نمک‌های Cs^+ ، K^+ ، $(\text{NH}_4)^+$ یا Rb^+ پلی‌اکسومتال‌ها که به صورت جزئی اشباع شده‌اند، ایجاد موادی با سطوح خیلی زیاد می‌کنند (بیش از $100 \text{ m}^2/\text{g}$). به گونه‌ای که خوشه‌های اسیدی واکنش-نیافته روی سطح رسوب می‌کنند و به وسیله‌ی برهمکنش با کاتیون‌ها پایدار می‌شوند [۵۴].

۱-۴-۷ دکامولیبودی و انادوفسفریک اسید و دکاتنگستودی و انادوفسفریک اسید

حضور پروتون‌های اسیدی قوی و وجود یک پذیرنده‌ی مؤثر الکترون یعنی اتم وانادیوم در $\text{H}_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ و $\text{H}_5\text{PMO}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ می‌تواند فعالیت کاتالیستی را افزایش دهد. در واقع جانشینی وانادیوم به جای W^{6+} یا Mo^{6+} در $\text{H}_3\text{PM}_{12}\text{O}_{40}$ ، فعالیت کاتالیزوری هتروپلی‌اسید را افزایش می‌دهد. اسیدهای $\text{H}_5\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ و $\text{H}_5\text{PMO}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ نسبت به $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ و $\text{H}_3\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ فعالیت کاتالیزوری بهتری دارند. واضح است که ماهیت و موقعیت نسبی عناصر اصلی در چارچوب ساختاری $[\text{PM}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ (M=W, Mo)، به شدت تحت تاثیر رفتار اکسایش-کاهش و اسید-باز آنیون‌های هتروپلی‌نوع کگین در سطح مولکولی و اتمی، قرار دارد [۵۵].

¹ Brønsted

با جایگزینی اتم های Mo^{VI} یا W^{VI} با V^V ، اسیدیتته ی هتروپلی اسیدها کاهش می یابد. اگرچه $H_5PW_{10}V_2O_{40}$ به طور قابل توجهی اسید ضعیف تری نسبت به $H_3PW_{12}O_{40}$ است، اما در واکنش ها رفتار بهتری از خود نشان می دهد. قابل ذکر است که جانشینی دو اتم وانادیوم در $H_3PW_{12}O_{40}$ ، ساختار اصلی کگین را تغییر نمی دهد [۵۶].

۱-۵ اپوکسایش^۱ آلکنها

اپوکسیدها حدواسط های مهم آلی هستند که از واکنش آلکن ها با واکنشگرهای دارای پراکسید به دست می آیند. واکنشگرهای پراکسیدی ترکیباتی همچون هیدروژن پراکسید، پراکسی کربوکسیلیک اسیدها و آلکیل هیدروپرواکسیدها می باشند. اهمیت این ترکیبات به سبب واکنش پذیری بالای آن ها است. اپوکسیدها کاربردهای فراوانی دارند، از جمله در صنایع نساجی، آرایشی و همچنین در تولید فرآورده های صنعتی همچون سورفکتانت ها، شوینده ها، عوامل آنتی استاتیک و عوامل محافظت در برابر خوردگی. از طرف دیگر اپوکسایش مرحله مهمی در سنتز ترکیبات فعال بیولوژیکی گوناگون به حساب می آید. اپوکسیدها یکی از محصولات مهم اکسایش هیدروکربن های اشباع نشده هستند، که به عنوان پیش ماده های با ارزش برای توسعه داروها و افزودنی ها به کار می روند [۵۷].

۱-۵-۱ مکانیسم اپوکسایش آلکنها

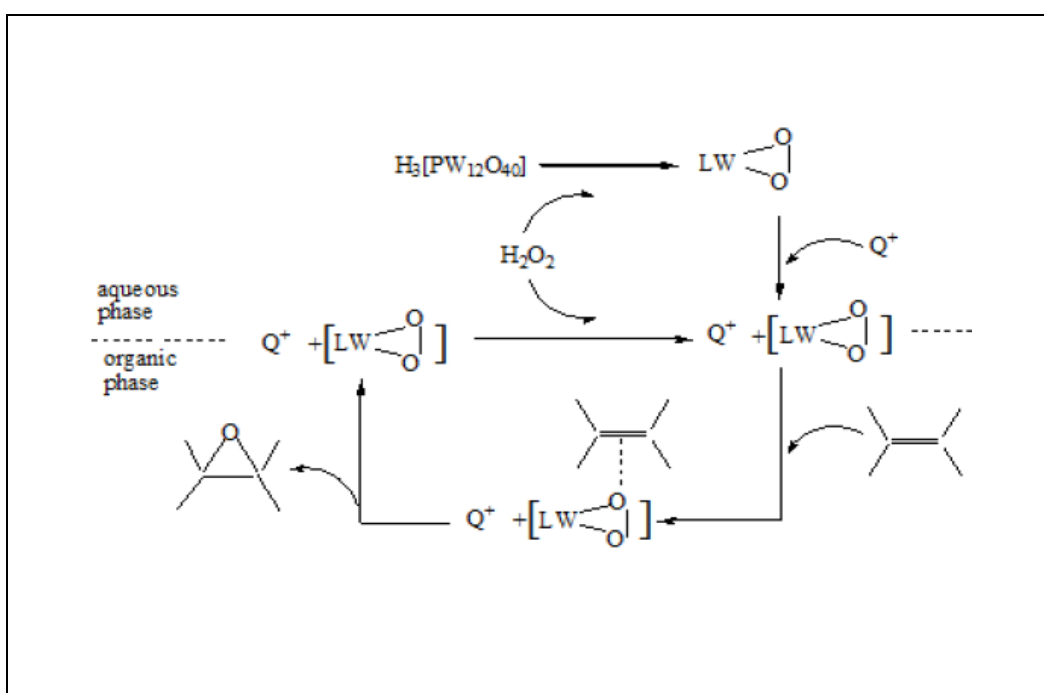
یکی از مهم ترین دست آوردها، پژوهش های ونتورللو^۲ و ایشی^۳ بود که نشان داد پلی اکسومتال های حاوی مولیبدن و تنگستن، می توانند کاتالیزورهای مناسبی برای اپوکسایش آلکن ها در هیدروژن پراکسیدها باشند. در چنین سیستم های کاتالیزوری، اکسایش بسیاری از مواد آلی با هیدروژن پراکسید در فاز همگن یا در یک

¹ Epoxidation

² Venturello

³ Ishii




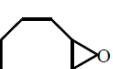
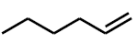
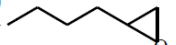
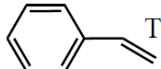
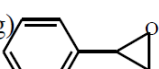
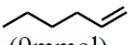
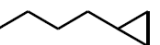
سیستم دو فازی همراه با کاتالیزور انتقال فاز به راحتی امکان پذیر است. مکانیسم ارائه شده توسط ایشی و همکارانش بدین صورت است که اپوکسایش دو فازی آلکن‌ها، به وسیله‌ی هیدروژن پروکسید و در حضور $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ به عنوان کاتالیزور انجام می‌شود. در واقع هتروپلی‌آنیون کگین با هیدروژن پروکسید واکنش داده و یک پروکسوپلی اکسومتال تشکیل می‌شود. سپس این ترکیب به کمک کاتالیزگر انتقال فاز به درون فاز آلی نفوذ کرده، اتم اکسیژن کمپلکس پروکسوپلی اکسومتال به آلکن منتقل می‌شود و محصول اپوکسید تولید می‌شود (شکل ۹-۱) [۵۸].



شکل ۹-۱: مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها با استفاده از پلی اکسومتال‌ها [۵۸].

پس از ونتورللو و ایشی گروه‌های پژوهشی بسیاری در این زمینه فعالیت نموده اند که برخی از این مطالعات در جدول ۵-۱ نشان داده است.

جدول ۱-۵: مروری بر پژوهش های پیشین.

Reaction Condition		Ref	
 (1mmol)	$\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN}(6\text{ml}), 24\text{h}]{\text{H}_2\text{O}_2(1\text{mmol}), [\text{TBA}]_4[\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2](8\mu\text{mol})}$	 99%	۵۹
 (0.8mmol)	$\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN}(5\text{ml}), 12\text{h}]{\text{H}_2\text{O}_2(1\text{ml}), \text{Na}_5[\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}]\cdot 14\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2(2.86\mu\text{mol})}$	 85%	۶۰
 (1mmol)	$\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN}(6\text{ml}), 12\text{h}]{\text{H}_2\text{O}_2(1\text{mmol}), [\text{TBA}]_4[\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}(\text{H}_2\text{O})_2](8\mu\text{mol})}$	 80%	۵۹
 (0.05mol)	$\xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN}(20\text{ml}), 5\text{h}]{\text{TBHP}(15\text{ml}), [\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]_2[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}](2\text{g})}$	 48%	۶۱
 (9mmol)	$\xrightarrow[\text{CHCl}_3(20\text{ml}), 24\text{h}]{\text{H}_2\text{O}_2(20\text{mmol}), \text{Na}_3[\text{PW}_9\text{Mo}_3\text{O}_{40}](0.052\text{mmol})}$	 31%	۶۲

۱-۶ هدف

تحقیقات در حوزه‌ی نانوکاتالیست، همواره یکی از بحث‌های جذاب در نانوشیمی و شیمی سبز بوده است. چرا که شیمی سبز به واکنش‌های شیمیایی سالم با محصولات بی‌خطر و با حداکثر بازده می‌پردازد و نانوکاتالیست می‌تواند ما را به سوی این آرمان سوق دهد. ابعاد نانو، شرایطی عالی برای علم کاتالیست مهیا کرده است. سطح فعال بالا و گزینش‌پذیری عالی در نانوکاتالیست‌ها باعث افزایش سرعت و بازده واکنش می‌شود. نانوکاتالیست، محاسن کاتالیست‌های همگن (سطح بالا) و ناهمگن (قابلیت جداسازی) را در خود جمع کرده است. ساختارهای نانوکاتالیستی بسیار متنوع هستند، همچنین جداسازی و تغییر در عملکرد آن‌ها به وسیله‌ی اصلاح شیمیایی آسان است. در این راستا تثبیت کاتالیزورهای همگن فعال روی بسترهای جامد به منظور بازیابی آسان و به کارگیری دوباره کاتالیزور، حائز اهمیت می‌باشد. هتروپلی‌اسیدها به دلیل داشتن ویژگی‌هایی مانند اسیدیته‌ی بالا، اندازه و شکل انعطاف‌پذیر و پتانسیل کاهشی مناسب، نمونه‌ای از کاتالیزورهای فعال می‌باشند. هدف از انجام این پژوهش، استفاده از این کاتالیزورهای قدرتمند به صورت ناهمگن در واکنش اپوکسایش اولفین‌ها می‌باشد. از این رو نانوبوهمیت به دلیل داشتن گروه‌های هیدروکسیل سطحی فراوان و توانایی برقراری پیوند با گونه‌های کارآمد، به عنوان بستر کاتالیزوری انتخاب شد. پس از آمین‌دار کردن این بستر، هتروپلی‌اسیدهای گوناگونی روی آن نشانده شد تا نانوکاتالیزورهای ناهمگن HPA/AFNB به دست آید. برای این منظور، هتروپلی‌اسیدهای $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ و $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ به کار گرفته شدند. پس از بررسی‌های ساختاری کاتالیزورهای تهیه‌شده، ویژگی‌های کاتالیزوری آن‌ها نیز در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

بخش دوم

تجربی

۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری هتروپولی‌اسیدهای نشانده شده بر روی

نانوبوهمیت عامل دار شده در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها

در این پژوهش ابتدا با قرار دادن هتروپولی‌اسیدها بر روی نانوبوهمیت عامل دار شده با آمین، کاتالیزورهای ناهمگن تهیه شدند. سپس کارایی این کاتالیزورها در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهایی از جمله نوع حلال، نوع اکسنده، زمان واکنش، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزور و دما برای این واکنش مورد بهینه سازی قرار گرفت.

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

موادی که در این بررسی مورد استفاده قرار گرفتند عبارتند از: سدیم‌وانادات، دی‌سدیم‌هیدروژن فسفات، سدیم-مولیبدات، سدیم‌تنگستات، تری‌متوکسی‌سایلیل‌پروپیل‌آمین، آلکن‌ها (سیکلواکتن، سیکلوهگزن، α -پینن، استایرن، α -متیل استایرن، ۱-هگزن، ۱-اکتن)، هیدروژن پراکسید، ترشیوبوتیل‌هیدروژن پراکسید. حلال‌های مورد استفاده: تتراکلریدکربن (CCl_4)، دی‌کلرومتان (CH_2Cl_2)، کلروفرم ($CHCl_3$)، استونیتریل (CH_3CN)، متانول (CH_3OH) و تولوئن.

۲-۱-۲ دستگاه‌های به کار گرفته شده

۱-۲-۱-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

فرآورده‌های اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله مقایسه زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص، شناسایی شدند و مقدار آن‌ها بدست آمد و پیشرفت واکنش مورد ارزیابی قرار گرفت. بدین منظور دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکروپارس با آشکار ساز یونش شعله‌ای و ستون Silicon DC-200 مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات آن در جدول ۱-۲ نشان داده شده است.

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

N ₂	گاز حامل
2 bar	فشار N ₂
150 mol/min	سرعت O ₂
30 ml/min	سرعت H ₂
FID	نوع آشکارساز
SE-30	نوع ستون
60-180 °C	دما بر حسب نوع آلکن

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

کلیه طیف های IR با استفاده از دستگاه WQF-510A Rayleigh و با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شد.

۲-۲-۱-۳ دستگاه طیف سنج فرابنفش-مرئی (UV-Vis)

برای ثبت طیف های جذبی در ناحیه مرئی و فرابنفش از دستگاه شیمادزو مدل UV-160 و سل کوارتز استفاده شد.

۴-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز عنصری

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

۵-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز حرارتی (TGA)

برای بررسی پایداری حرارتی کاتالیزورهای تهیه شده از دستگاه آنالیز حرارتی با مدل STA 409 PC Luxx ساخت شرکت NETZSCH آلمان استفاده شد.

۶-۲-۱-۲ دستگاه SEM

به منظور بررسی مورفولوژی سطح کاتالیزور تهیه شده از دستگاه SEM مدل VEGA\\TESCAN-LMU استفاده شد.

۷-۲-۱-۲ دستگاه ICP

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

۳-۱-۲ تهیه ی هتروپلی اسیدها

همه ی هتروپلی اسیدها بر پایه ی شیوه های گزارش شده در مرجع [۵۸] تهیه شدند.

۲-۱-۳-۱ تهیهی هتروپلی اسید $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$

مقدار ۴/۸۸ g (۳۵ mmol) وانادات سدیم یک آبه در ۲۰ ml آب مقطر حل گردید (محلول ۱). در ظرفی دیگر مقدار ۱/۴۲ g (۱۰ mmol) دی سدیم هیدروژن فسفات در ۲۰ ml آب مقطر حل شد (محلول ۲). محلول ۲ به محلول ۱ افزوده شده و به محلول نهایی ۱ ml اسید سولفوریک غلیظ اضافه گردید. به محلول حاصل، محلولی از ۲۴/۲ g (۱۰۰ mmol) از مولیبدات سدیم دو آبه در ۴۰ ml آب مقطر اضافه شده و سپس ۱۷ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه گردید. با افزایش ۱۰۰ ml دی اتیل اتر فاز روغنی حاصل استخراج گردید. به محلول روغنی حاصل ۱۰ ml آب مقطر اضافه شده و با هم زدن شدید محلول، اتر آن خارج گردید. محصول به دست آمده با استفاده از آنالیز FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. با مقایسه طیف‌های این ترکیب با داده‌های موجود در مراجع [۴۹،۶۳] تهیه این هتروپلی اسید مورد تایید قرار گرفت.

IR (KBr, cm^{-1}): 1057 (P-O), 957 (Mo=O), 864 (Mo-O_c-M) (M=Mo and V), 777 (Mo-O_e-M)

(اکسیژن لبه ای: O_e) ، (اکسیژن گوشه ای: O_c)

۲-۱-۳-۲ تهیهی هتروپلی اسید $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$

مقدار ۶/۷۵ g (۴۸ mmol) وانادات سدیم یک آبه در ۷۵ ml آب مقطر حل گردید (محلول ۱). در ظرفی دیگر مقدار ۳۰/۴۵ g (۹۲ mmol) تنگستات سدیم دوآبه در ۱۱۲/۵ ml آب مقطر حل شده و به آن به ترتیب ۴۵ ml اسید فسفریک ۸۵٪ و ۳/۷۵ ml اسید سولفوریک ۴/۵ M اضافه گردید (محلول ۲). محلول های فوق جداگانه جوشانده شده و پس از افزایش محلول ۱ به ۲، محلول نهایی حاصل به مدت ۱ ساعت رفلاکس شد. بعد از پایان رفلاکس، محلول نهایی دو قسمت گردیده و به هر قسمت در قیف دکانتور ۵۰۰ میلی لیتری به ترتیب مقادیر ۶۰ ml دی اتیل اتر و ۱۱۲/۵ ml اسید سولفوریک ۹ M اضافه گردیده و فاز روغنی حاصل با مخلوطی از ۲۰ ml اسید سولفوریک ۴/۵ M و ۲۰ ml دی اتیل اتر شستشو داده شد. به محلول روغنی حاصل ۱۰ ml آب مقطر اضافه شده و با هم زدن شدید محلول، اتر آن خارج گردید. محصول به دست آمده با استفاده

از آنالیز FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. با مقایسه طیف‌های این ترکیب با داده‌های موجود در مراجع [۴۹،۶۴] تهیه این هتروپلی اسید مورد تایید قرار گرفت.

IR (KBr, cm^{-1}): 1072 (P-O), 978 (W=O), 885 (W-O_e-M) (M=W and V), 791 (W-O_e-M)

۲-۱-۴ تهیهی بستر نانوبوهمیت آمین‌دار و کاتالیزورهای ناهمگن HPA/AFNB

ابتدا نانوبوهمیت با تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌آمین، آمین‌دار گشت [۶۵]. سپس هتروپلی اسید های تهیه شده روی بستر نانوبوهمیت آمین‌دار شده نشانده شدند و به این ترتیب کاتالیزورهای ناهمگن HPA/AFNB تهیه شدند.

۲-۱-۴-۱ آمین‌دار کردن نانوبوهمیت

آمین‌دار کردن بستر نانوبوهمیت بر پایه ی شیوه ی گزارش شده در مرجع [۶۵] انجام شد. به این ترتیب که ۱ گرم از نانو بوهمیت با ۰/۳۵ میلی مول از لیگاند تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین ($\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NSiO}_3$) در ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک در شرایط رفلاکس قرار گرفت. پس از گذشت ۲۴ ساعت رسوب سفید رنگ حاصل با سانتریفوژ جدا شد و چند بار با تولوئن شستشو داده شد. رسوب جدا شده (AFNB) پس از خشک شدن برای تهیه ی کاتالیزور جمع آوری شد و با طیف سنجی IR مورد بررسی قرار گرفت. مقدار لیگاند قرار گرفته روی بستر با این روش ۰/۳۳ میلی مول بر گرم می باشد [۶۵].

IR (KBr, cm^{-1}): 3089, 3311 (O-H)_s, 1553 (N-H)_b, 1073, 1155 (O-H)_b, 736 (Al-O)_s, 484 (Al-O)_b

۲-۱-۴-۲ بررسی جذب هتروپلی اسید های تهیه شده روی بستر نانوبوهمیت آمین‌دار

به منظور بررسی زمان کامل شدن جذب هتروپلی اسید $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ روی بستر AFNB، محلول

۱/۲۱ ppm از این هتروپلی اسید در اتانول ساخته شد. به این صورت که ابتدا ۰/۰۵ میلی لیتر از محلول ۶۰۶/۳۷ ppm آن برداشته و سپس با اتانول در بالن حجمی ۲۵ میلی لیتر به حجم رسانده شد. سپس این محلول رقیق شده با ۰/۰۱ گرم نانوبوهمیت آمین دار در دمای رفلاکس هم زده شد. پس از گذشت زمان های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ ساعت از شروع جذب هتروپلی اسید روی بستر نانوبوهمیت آمین دار، جذب محلول ها با طیفسنجی UV-Vis بررسی شد. نتایج این بررسی در شکل ۳-۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، زمان ۳ ساعت برای تهیه ی کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB انتخاب شد.

همچنین برای بررسی زمان کامل شدن جذب هتروپلی اسید $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ روی بستر AFNB، محلول ۱۸/۲۶ ppm از این هتروپلی اسید در اتانول ساخته شد. به این صورت که ابتدا ۰/۲ میلی لیتر از محلول ۹۱۳/۰۷ ppm آن برداشته و سپس با اتانول در بالن حجمی ۱۰ میلی لیتر به حجم رسانده شد. سپس این محلول رقیق شده با ۰/۰۱ گرم نانوبوهمیت آمین دار در دمای محیط هم زده شد. پس از گذشت زمان های ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ ساعت از شروع جذب هتروپلی اسید روی بستر نانوبوهمیت آمین دار، جذب محلول ها با طیفسنجی UV-Vis بررسی شد. نتایج این بررسی در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، زمان ۴ ساعت برای تهیه ی کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB انتخاب شد.

۲-۱-۴-۳ نشانند هتروپلی اسیدهای کگین تهیه شده روی بستر نانوبوهمیت آمین دار شده
به این منظور در ۲ بالن ۵۰ میلی لیتری، ۰/۳۵ میلی مول از هتروپلی اسید های تهیه شده به همراه ۱ گرم نانوبوهمیت آمین دار شده و ۳۰ میلی لیتر اتانول به عنوان حلال در شرایط رفلاکس به مدت ۳ ساعت برای $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ و ۴ ساعت برای $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ واکنش داده شد. رسوب های به دست آمده پس از سرد شدن مخلوط واکنش با سانتریفوژ از محلول جدا شدند و هر کدام چند بار با اتانول شستشو داده شدند. هر کدام از رسوب ها پس از خشک شدن به عنوان کاتالیزور HPA/AFNB جمع آوری گردید.

۲-۱-۵ بررسی ویژگی های کاتالیزوری کاتالیزورهای ناهمگن HPA/AFNB در واکنش

اپوکسایش اولفین ها (آلکن ها)

برای بررسی خصوصیات کاتالیزوری کاتالیزورهای ناهمگن تهیه شده PMo/AFNB و PW/AFNB در واکنش اپوکسایش آلکن ها، پارامترهای مختلفی همچون نوع حلال، نوع و مقدار اکسنده، زمان واکنش، دما و مقدار کاتالیزور مورد بررسی و بهینه سازی قرار گرفتند.

همچنین این کاتالیزورهای ناهمگن برای اپوکسایش آلکن های دیگری مانند استایرن، α -متیل استایرن، α -پینن، ۱-اکتن، ۱-هگزن و سیکلو هگزن به کار گرفته شدند. پیشرفت واکنش ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد.

۲-۱-۵-۱ بررسی اثر نوع حلال

۵ بالن ۱۰ میلی لیتری انتخاب شد. سپس به هر بالن ۲ میلی لیتر از حلال های تتراکلریدکربن، دی کلرومتان، کلروفرم، متانول و استونیتریل به همراه ۲۰ میلی گرم کاتالیزور PMo/AFNB، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (۰/۴ میلی لیتر) به عنوان اکسنده و ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن اضافه شد. هر کدام از بالن های حاوی مخلوط واکنش برای مدت زمان ۲ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفت. برای کاتالیزور PW/AFNB همین شرایط در مدت زمان ۳ ساعت انجام شد. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج برای دو کاتالیزور PMo/AFNB و PW/AFNB به ترتیب در جدول ۳-۱، شکل ۳-۱۲ و جدول ۳-۲، شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج حلال تتراکلریدکربن به عنوان بهترین حلال انتخاب شد و در مراحل بعدی برای بهینه کردن عوامل دیگر مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۱-۵-۲ بررسی اثر نوع اکسنده

در این قسمت اثر سه اکسنده ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، اوره هیدروژن پراکسید و هیدروژن پراکسید مورد بررسی قرار گرفت. در سه بالن ۱۰ میلی لیتری به طور جداگانه مقدار ۱/۴ میلی مول از اکسنده ی اوره هیدروژن پراکسید و ۱/۴ میلی مول از اکسنده ی هیدروژن پراکسید و ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزور و ۲ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن برای مدت زمان ۲ ساعت برای کاتالیزور PMo/AFNB و ۳ ساعت برای کاتالیزور PW/AFNB، در شرایط رفلکس قرار گرفت. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد و نتایج این بررسی ها برای کاتالیزور PMo/AFNB در جدول ۳-۳، شکل ۳-۱۴ و برای کاتالیزور PW/AFNB در جدول ۳-۴، شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان مناسب ترین اکسنده انتخاب و در مراحل بعد به کار گرفته شد.

۲-۱-۵-۳ بررسی اثر زمان

برای بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن، در ۶ بالن ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۲ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن و ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB اضافه شد و به ترتیب در مدت زمان های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفت. همین مقادیر برای کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB در زمان های ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۴۰، ۳۰۰ و ۳۶۰ دقیقه در شرایط رفلکس انجام شد که نتایج این بررسی برای کاتالیزور PMo/AFNB در جدول ۳-۵، شکل ۳-۱۶ و برای کاتالیزور PW/AFNB در جدول ۳-۶، شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج به دست آمده برای کاتالیزور PMo/AFNB زمان ۶۰ دقیقه و برای کاتالیزور PW/AFNB زمان ۱۸۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه واکنش انتخاب شد و در مراحل بعدی بهینه سازی مورد استفاده قرار گرفت.

۴-۵-۱-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزور

به این منظور در ۵ بالن ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۲ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن و به ترتیب مقدار ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ میلی گرم از کاتالیزور PMo/AFNB اضافه شد و به مدت زمان ۱ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفت. برای کاتالیزور PW/AFNB واکنش‌های ذکر شده در مدت زمان ۳ ساعت انجام شد و پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج حاصل برای کاتالیزور PMo/AFNB در جدول ۷-۳، شکل ۳-۱۸ و برای کاتالیزور PW/AFNB در جدول ۸-۳، شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است و با توجه به اطلاعات به دست آمده مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزور، مقدار بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن در نظر گرفته شد.

۵-۵-۱-۲ بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی تاثیر مقدار اکسنده بر پیشرفت واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن، در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۲ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن، ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن به همراه ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB و به ترتیب مقدار ۰/۲۸، ۰/۵۶، ۰/۸۴، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ میلی لیتر) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید اضافه شد و به مدت ۱ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفت. همین مقادیر برای کاتالیزور PW/AFNB مورد بررسی قرار گرفت با این تفاوت که زمان واکنش برای این کاتالیزور ۳ ساعت در نظر گرفته شد. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج این بررسی برای کاتالیزور PMo/AFNB در جدول ۳-۹، شکل ۳-۲۰ و برای کاتالیزور PW/AFNB در جدول ۳-۱۰، شکل ۳-۲۱ نشان داده شده است که با توجه به این نتایج مقدار ۱/۱۲ میلی مول اکسنده (۰/۴ میلی لیتر) برای انجام واکنش با هر دو کاتالیزور، به عنوان بهترین مقدار انتخاب شد.

۲-۱-۵-۶ بررسی اثر دما

برای بررسی اثر دما، دو واکنش در دو بالن ۱۰ میلی لیتری شامل مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۲۰ میلی گرم کاتالیزور PMo/AFNB و ۲ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن، در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد و دمای جوش حلال (شرایط رفلاکس)، به مدت ۱ ساعت انجام شد. همین شرایط برای کاتالیزور PW/AFNB، به مدت ۳ ساعت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی برای کاتالیزور PMo/AFNB در جدول ۳-۱۱، شکل ۳-۲۲ و برای کاتالیزور PW/AFNB در جدول ۳-۱۲، شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج، دمای جوش حلال به عنوان بهترین دما انتخاب شد.

۲-۱-۵-۷ بررسی قدرت کاتالیزوری کاتالیزور بازیافت شده در اپوکسایش سیکلواکتن

برای بررسی توانایی کاتالیزوری کاتالیزورهای بازیافتی، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن، برای دو کاتالیزور ناهمگن مورد نظر، تحت شرایط بهینه به دست آمده برای آن‌ها، انجام شد. پس از واکنش، کاتالیزور با سانتریفوژ از مخلوط واکنش جدا شد و با تتراکلریدکربن شستشو داده شد. سپس کاتالیزور خشک شد و برای انجام واکنش بعدی مورد استفاده قرار گرفت. هر دو کاتالیزور ۴ بار بازیابی شدند و نتایج هر کدام از واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج حاصل برای کاتالیزور PMo/AFNB در جدول ۳-۱۳، شکل ۳-۲۴ و برای کاتالیزور PW/AFNB در جدول ۳-۱۴، شکل ۳-۲۵ نشان داده شده است.

۲-۱-۵-۸ بررسی اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از دو کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB

و PW/AFNB

به ۶ بالن ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۵ میلی مول از آلکن‌های استایرن، ۱-هگزن، ۱-اکتن، سیکلوهگزن، α -متیل استایرن و α -پینن به همراه ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۲۰ میلی گرم کاتالیزور PMo/AFNB و ۲ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن اضافه شد و در شرایط رفلاکس قرار گرفت. همین واکنش‌ها

برای کاتالیزور PW/AFNB انجام شد. مدت زمان واکنش با کاتالیزور PMo/AFNB، برای همه ی آلکن ها ۲ ساعت (به جز سیکلوهگزن که ۱ ساعت رفلکس شد) بود. مدت زمان واکنش با کاتالیزور PW/AFNB، برای همه ی آلکن ها ۶ ساعت (به جز سیکلوهگزن که ۳ ساعت رفلکس شد) بود. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج به دست آمده در جدول ۳-۱۵ برای کاتالیزور PMo/AFNB و جدول ۳-۱۶ برای کاتالیزور PW/AFNB نشان داده شده است.

بخش سوم

بحث و نتیجه گیری

۳-۱ شناسایی و بررسی کاتالیزورها

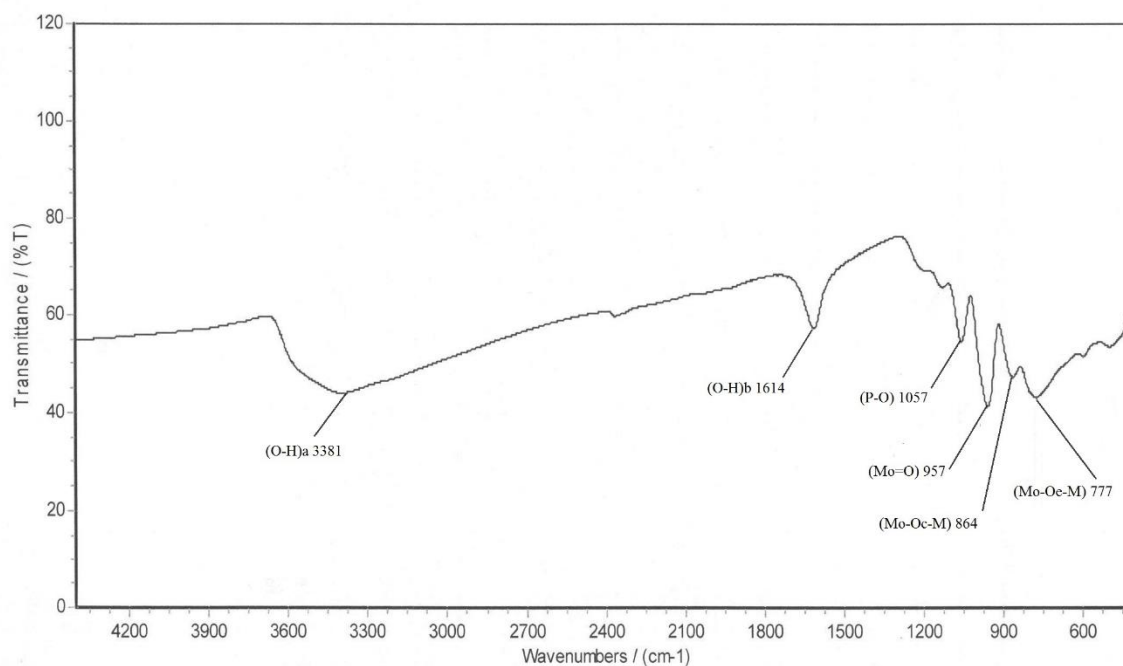
آمین‌دار کردن نانوبوهمیت با لیگاند تری‌متوکسی‌سیلیل‌پروپیل‌آمین و سپس نشانیدن هتروپلی-اسیدهای $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ و $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ به منظور تهیه ی کاتالیزورهای ناهمگن HPA/AFNB به ترتیب بر پایه‌ی شیوه‌های گزارش شده در بخش‌های ۲-۱-۴ و ۲-۱-۳-۳ انجام شد.

مراحل تهیه ی کاتالیزورها با تکنیک‌های طیف‌سنجی ارتعاشی و ICP مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی پایداری گرمایی کاتالیزورهای تهیه شده، آنالیز حرارتی به کار گرفته شد.

۳-۱-۱ شناسایی هتروپلی‌اسیدها

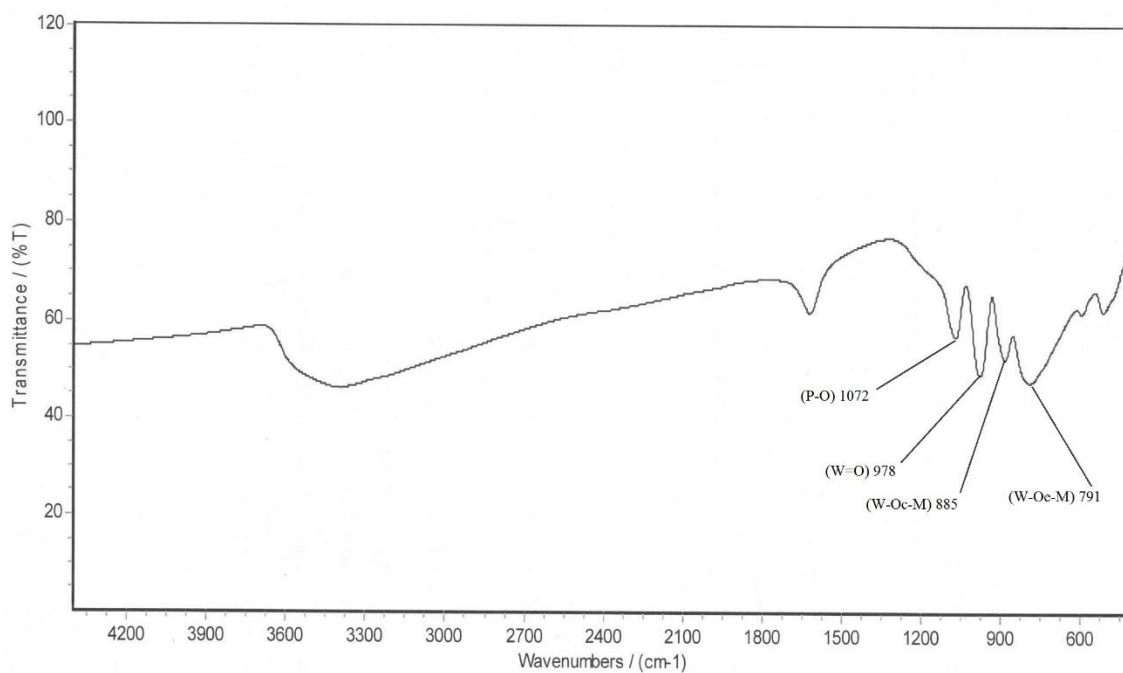
هتروپلی‌اسیدهای $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ و $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ بر پایه ی شیوه‌های گزارش شده به ترتیب در بخش‌های ۲-۱-۳ و ۲-۱-۳-۲ تهیه شدند و با طیف‌سنجی ارتعاشی به ترتیب در شکل‌های ۱-۳ و ۲-۳ مورد بررسی قرار گرفتند. نوار مشاهده شده در ناحیه ی $3400-3000\text{ cm}^{-1}$ ، به پیوند O-H مولکول‌های آب موجود در ساختار بلوری هتروپلی‌اسیدها مربوط می‌شود. ارتعاش خمشی این پیوند در ناحیه ی $1700-1600\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود.

در طیف FT-IR هتروپلی‌اسید $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}].nH_2O$ تهیه شده (شکل ۱-۳)، نوار مشاهده شده در 1057 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش پیوند P-O است. ارتعاش پیوند Mo-O_c-M (M=Mo, V) با نوار مشاهده شده در 864 cm^{-1} تایید می‌شود. نوار مشاهده در 957 cm^{-1} ، حاصل ارتعاش پیوند Mo=O می‌باشد. نوار مشاهده شده در 777 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش پیوند Mo-O_e-M می‌باشد.



شکل ۱-۳: طیف FT-IR هتروپولی اسید $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}].nH_2O$.

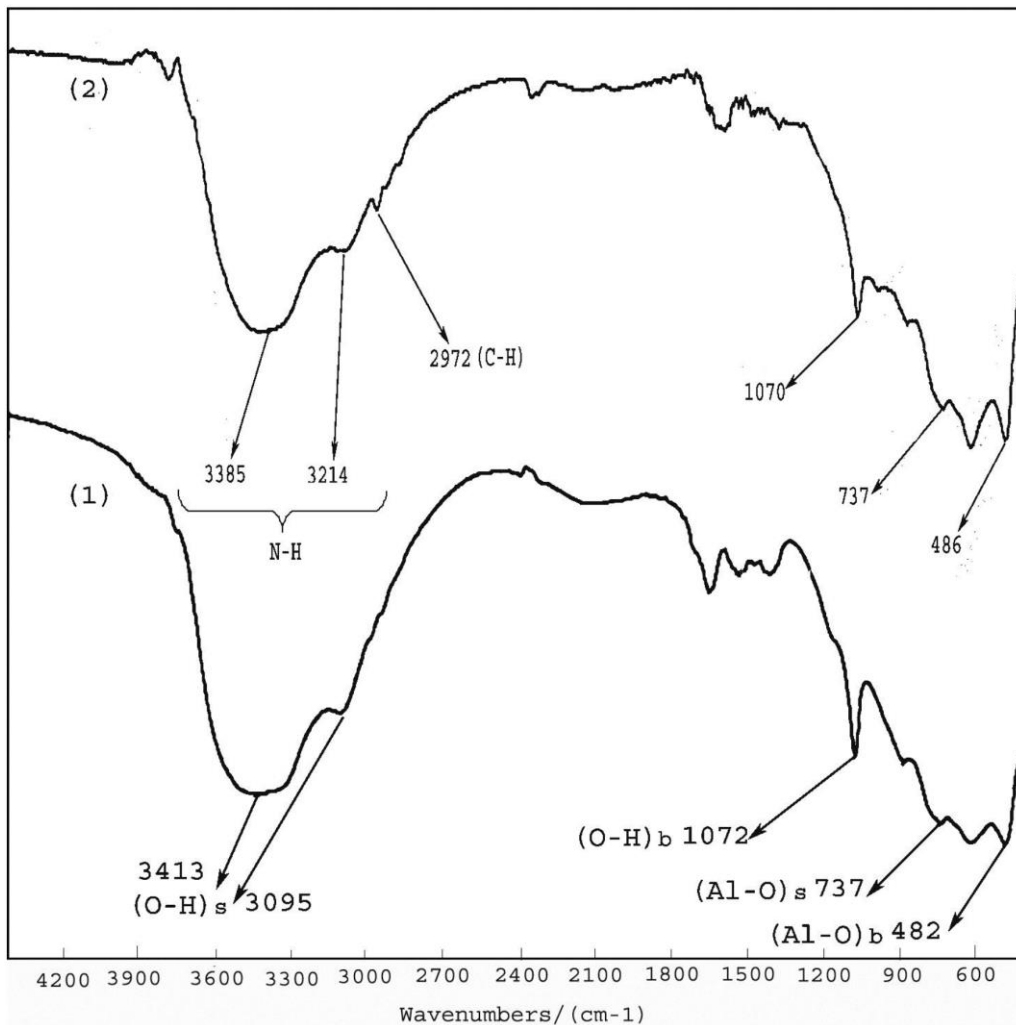
شکل ۲-۳ طیف FT-IR هتروپولی اسید $H_5[PW_{10}V_2O_{40}].nH_2O$ را نشان می دهد. چهار نوار اصلی مشاهده شده در ناحیه $750-1100\text{ cm}^{-1}$ تایید کننده ی هتروپولی اسید تهیه شده می باشند. نوار مشاهده شده در 1072 cm^{-1} نشان دهنده ی ارتعاش پیوند P-O می باشد. ارتعاش مربوط به پیوند $W=O$ در 978 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای مشاهده در 885 cm^{-1} و 791 cm^{-1} نیز به ترتیب به ارتعاش پیوند $W-O_c-M$ ($M=W, V$) و $W-O_e-M$ نسبت داده می شود.



شکل ۳-۲: طیف FT-IR هتروپولی اسید $H_5[PW_{10}V_2O_{40}].nH_2O$.

۳-۱-۲ شناسایی بستر نانوبوهمیت و نانوبوهمیت آمین دار تهیه شده

طیف های FT-IR نانوبوهمیت و نانوبوهمیت آمین دار در شکل ۳-۳، نشان داده شده است.



شکل ۳-۳: طیف FT-IR (۱) نانوبوهمیت (۲) نانوبوهمیت آمین دار شده.

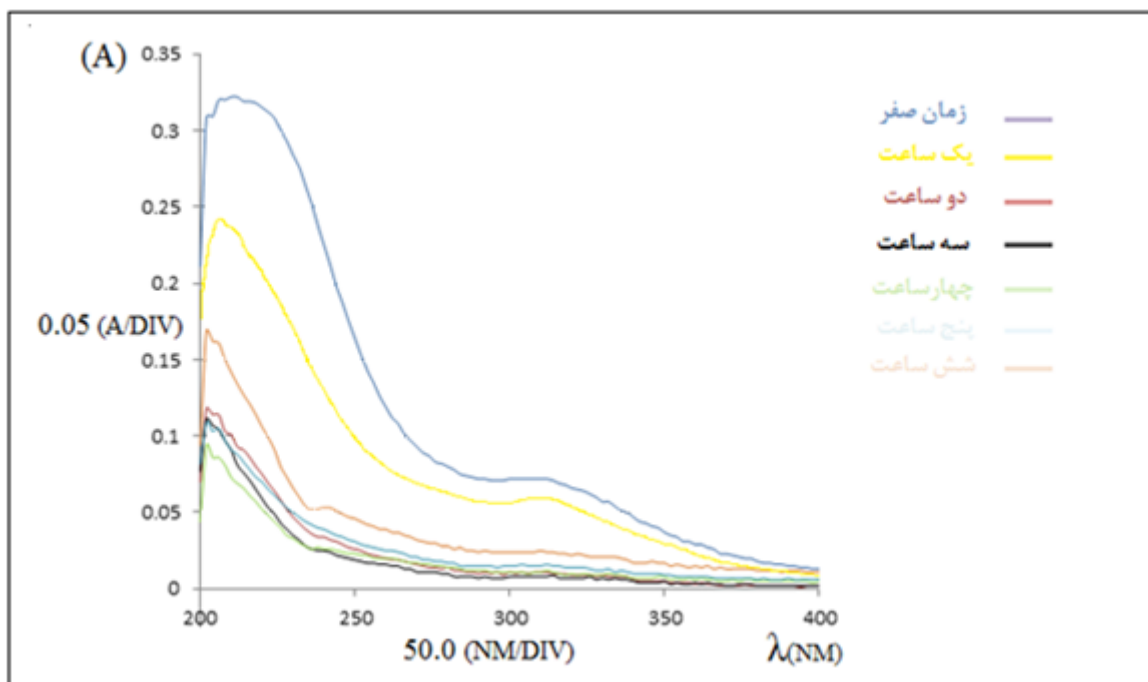
در طیف FT-IR نانوبوهمیت، نوارهای مشاهده در 3413 cm^{-1} و 3095 cm^{-1} ، به ترتیب مربوط به ارتعاش های کششی نامتقارن و متقارن پیوند O-H متصل به اتم های آلومینیوم در ساختار نانوبوهمیت می باشد. ارتعاش های خمشی مربوط به این پیوند در 1072 cm^{-1} و 879 cm^{-1} مشاهده می شود. نوار ظاهر شده در 737 cm^{-1} ، به ارتعاش کششی پیوند Al-O نسبت داده می شود که ارتعاش خمشی آن در 482 cm^{-1} ظاهر شده است. مقایسه ی طیف نانوبوهمیت و نانوبوهمیت آمین دار، گواه خوبی بر حفظ شدن ساختار بوهمیت پس از آمین دار کردن می باشد. ظاهر شدن نوار ضعیفی در 2972 cm^{-1} در طیف نانوبوهمیت آمین دار را می توان به ارتعاش کششی پیوند C-H موجود در ساختار لیگاند نسبت داد. نوار مربوط به پیوند N-H باید در

ناحیه ی $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ ظاهر شود که به احتمال قوی با نوارهای مربوط به O-H بوهمیت هم پوشانی کرده است و قابل مشاهده نیست.

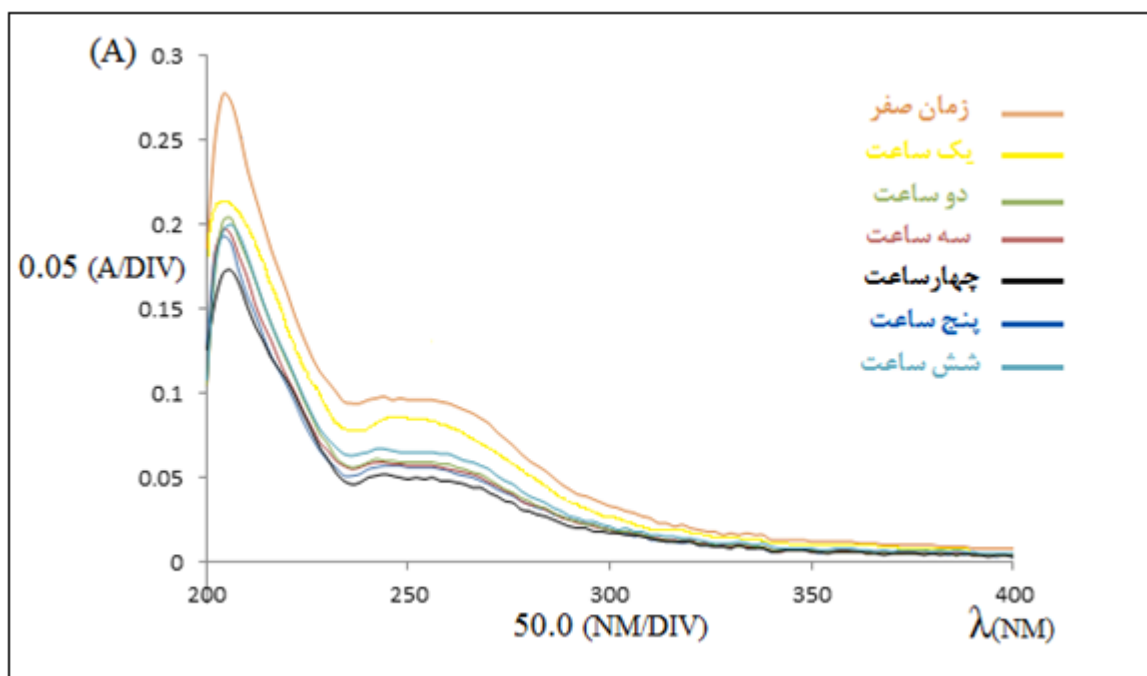
میزان نیتروژن موجود در بستر نانوبوهمیت آمین دار شده، با به کارگیری تکنیک CHN، ۰/۴۶٪ برابر با ۰/۳۳ mmol/g تعیین شده است [۶۵].

۳-۱-۳ بررسی جذب هتروپلی اسیدهای تهیه شده روی بستر نانوبوهمیت آمین دار

در طیف UV-Vis تمام پلی اکسومتال ها (هتروپلی آنیون و ایزوپلی آنیون) در ناحیه ی $200-400\text{ nm}$ ، دو نوار مربوط به انتقال الکترونی لیگاند به فلز (LMCT) مشاهده می شود که نوار اول به انتقال الکترون از اکسیژن انتهایی به فلز مرکزی مربوط می شود و نوار دوم مربوط به انتقال الکترون از اکسیژن پل به فلز می باشد. به منظور بررسی زمان کامل شدن جذب هتروپلی اسیدها روی بستر AFNB، محلول های رقیق شده ای از آن ها در اتانول بر پایه ی شیوه ی شرح داده شده در بخش ۲-۱-۴-۲، به طور جداگانه ساخته شد و پس از گذشت زمان های ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ ساعت از شروع جذب هتروپلی اسیدها روی بستر AFNB، جذب محلول ها با طیف سنجی UV-Vis بررسی شد. نتایج این بررسی در شکل های ۳-۴ و ۳-۵ نشان داده شده است.



شکل ۳-۴: طیف UV-Vis محلول $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ ۱/۲۱ ppm



شکل ۳-۵: طیف UV-Vis محلول $\text{H}_5[\text{PW}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ ۱۸/۲۶ ppm

با توجه به نتایج به دست آمده هتروپلی‌اسیدهای $H_5[PMO_{10}V_2O_{40}]$ در مدت زمان ۳ ساعت و $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ در مدت زمان ۴ ساعت پس از شروع واکنش، بیشترین میزان جذب را بر روی بستر نانوبوهمیت عامل دار شده دارند. این زمان‌ها برای تهیه ی کاتالیزورها انتخاب شدند.

۳-۱-۴ شناسایی کاتالیزورهای HPA/AFNB و بررسی پایداری گرمایی آن‌ها

پس از تهیه ی کاتالیزورها بر پایه ی روش شرح داده شده در بخش ۲-۱-۳-۴، میزان هتروپلی‌اسید نشانده شده بر بستر با آنالیز ICP مشخص شد. با توجه به داده های حاصل، مقدار هتروپلی‌اسید $H_5[PMO_{10}V_2O_{40}]$ جذب شده برابر با 0.318 mmol/g و برای هتروپلی‌اسید $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ مقدار جذب 0.305 mmol/g به دست آمد. با مقایسه مقدار آمین جذب شده با مقدار هتروپلی‌اسیدهای جذب شده، مقدار جذب برای هتروپلی‌اسید $H_5[PMO_{10}V_2O_{40}]$ ، ۹۶٪ و برای هتروپلی‌اسید $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ ، ۹۳٪ به دست آمد.

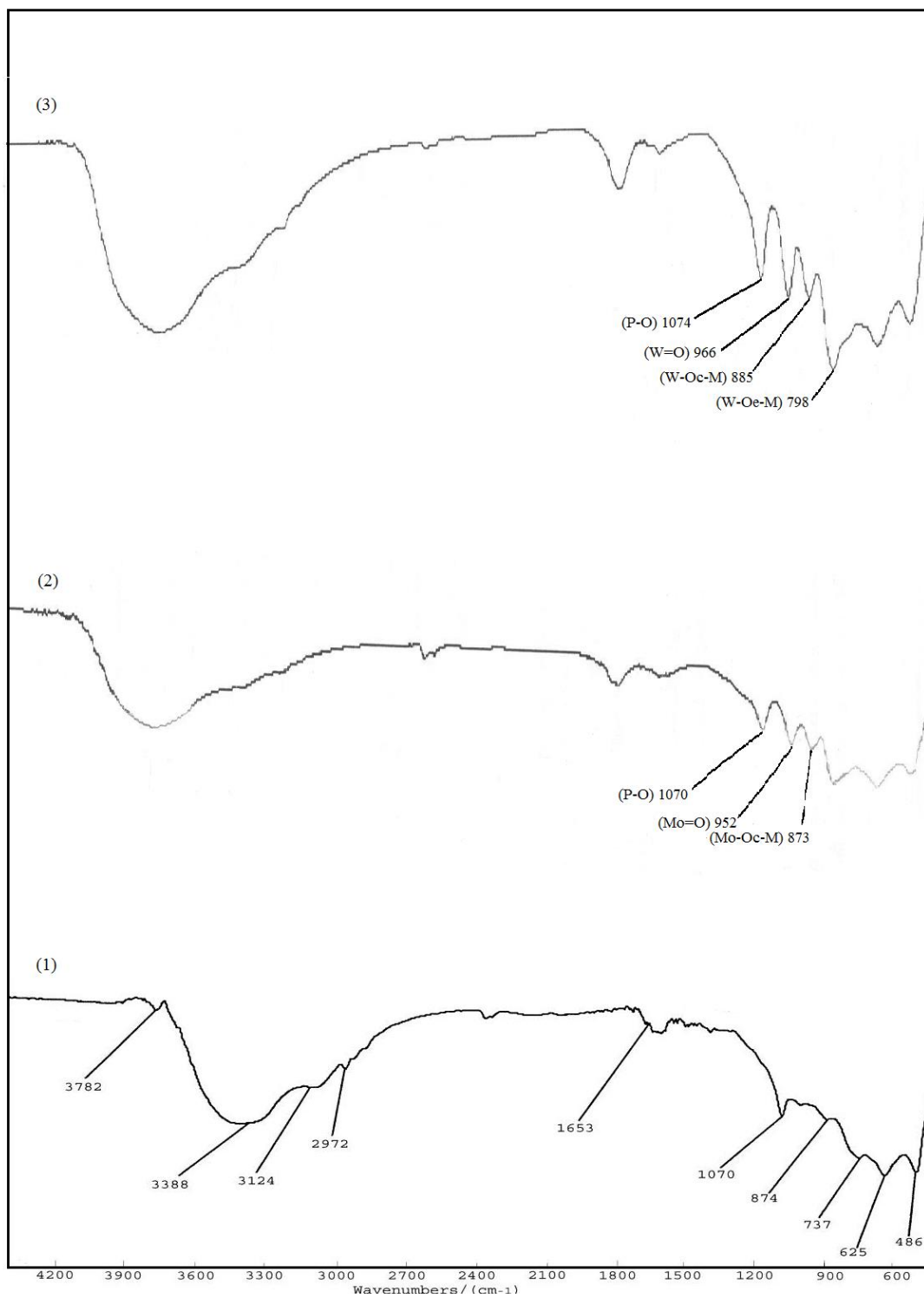
کاتالیزورهای تهیه شده با طیف سنجی FT-IR مورد بررسی قرار گرفتند. در شکل ۳-۶، تغییرات ایجاد شده در طیف بستر نانوبوهمیت آمین دار پس از نشاندن هتروپلی‌اسیدها نشان شده است. این بررسی نشان می‌دهد که ساختار نانوبوهمیت در این مرحله نیز دستخوش تغییر محسوسی نشده است.

در طیف FT-IR مربوط به کاتالیزور PMO/AFNB (شکل ۳-۶ (۲))، نوار جدیدی در 952 cm^{-1} ظاهر شده است که مربوط به ارتعاش Mo=O موجود در ساختار هتروپلی‌اسید نشانده شده بر بستر AFNB، می باشد. نوار مربوط به ارتعاش پیوند P-O، باید در 1057 cm^{-1} ظاهر شود که احتمالاً به سبب همپوشانی با نوار موجود در 1070 cm^{-1} مربوط به نانوبوهمیت آمین دار، به صورت یک نوار قوی در 1070 cm^{-1} مشاهده می شود. نواری که در 873 cm^{-1} مشاهده می شود نیز مربوط به ارتعاش پیوند Mo-O_c-M (M=Mo,V)، موجود در ساختار هتروپلی‌اسید می باشد.

در طیف مربوط به کاتالیزور PW/AFNB (شکل ۳-۶ (۳))، نوار مشاهده شده در 1074 cm^{-1} ، به ارتعاش پیوند P-O هتروپلی‌اسید و O-H نانوبوهمیت، نسبت داده می شود. نوار دیگری که نشستن هتروپلی‌اسید بر

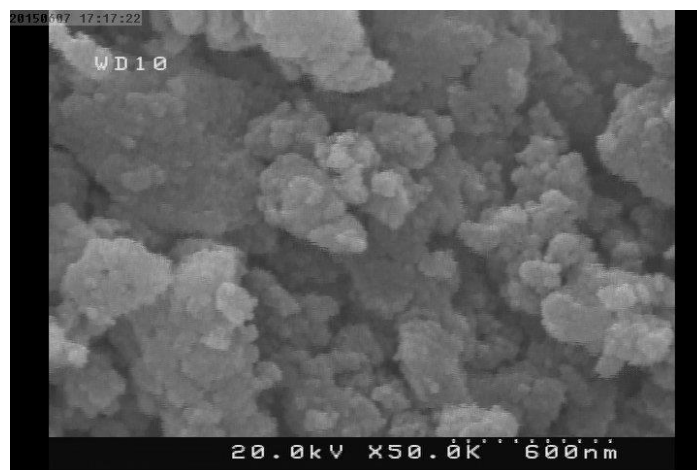
بستر کاتالیزوری را تایید می کند، در 966 cm^{-1} ظاهر شده است و مربوط به پیوند $\text{W}=\text{O}$ می باشد. نوارهای مشاهده شده در 885 cm^{-1} و 798 cm^{-1} نیز، به ترتیب مربوط به ارتعاش پیوندهای $\text{W}-\text{Oe}-\text{M}$ و $\text{W}-\text{Oc}-\text{M}$ می باشد و گواه دیگری بر وجود هتروپلی اسید در ساختار کاتالیزور می باشند.

جابجایی نوارهای مربوط به هتروپلی اسیدها در طیف FT-IR مربوط به کاتالیزورهای تهیه شده نسبت به نوارهای موجود در طیف FT-IR هتروپلی اسیدها که در بخش های قبلی نشان داده شد را می توان به برهم کنش های بین هتروپلی اسیدها و بستر نسبت داد. از طرفی هیچ نوار جدیدی که مربوط به پیوند کووالانسی اتم نیتروژن با یکی از اتم های موجود در ساختار هتروپلی اسید باشد، در طیف ارتعاشی کاتالیزورهای تهیه شده به چشم نمی خورد و گواه دیگری بر اتصال هتروپلی اسید به بستر آمین دار با برهم کنش های الکترواستاتیک می باشد.

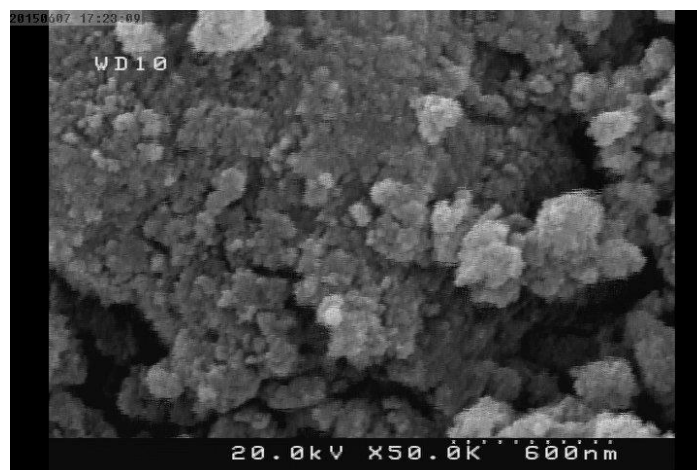


شکل ۳-۶: طیف FT-IR (۱) نانوبوهمیت آمین دار (۲) کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB (۳) کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB.

با بررسی تصاویر SEM کاتالیزورهای ناهمگن PMo/AFNB (شکل ۷-۳) و PW/AFNB (شکل ۸-۳)، ذراتی با اندازه ی ۳۰ تا ۵۰ نانومتر با ساختار کلوخه ای و نامنظم مشاهده شد.

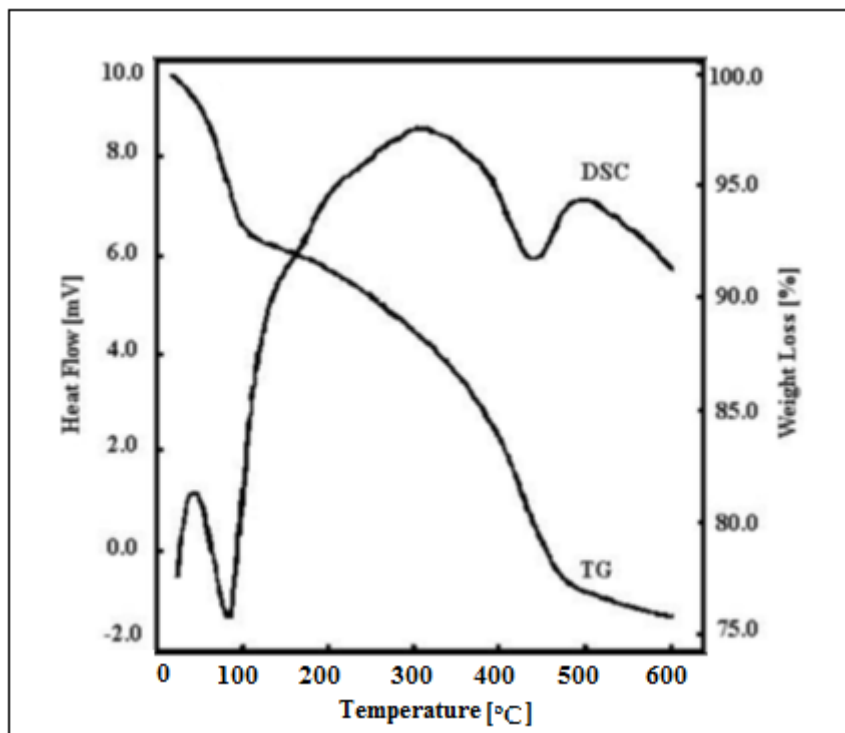


شکل ۷-۳: تصویر SEM کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB.



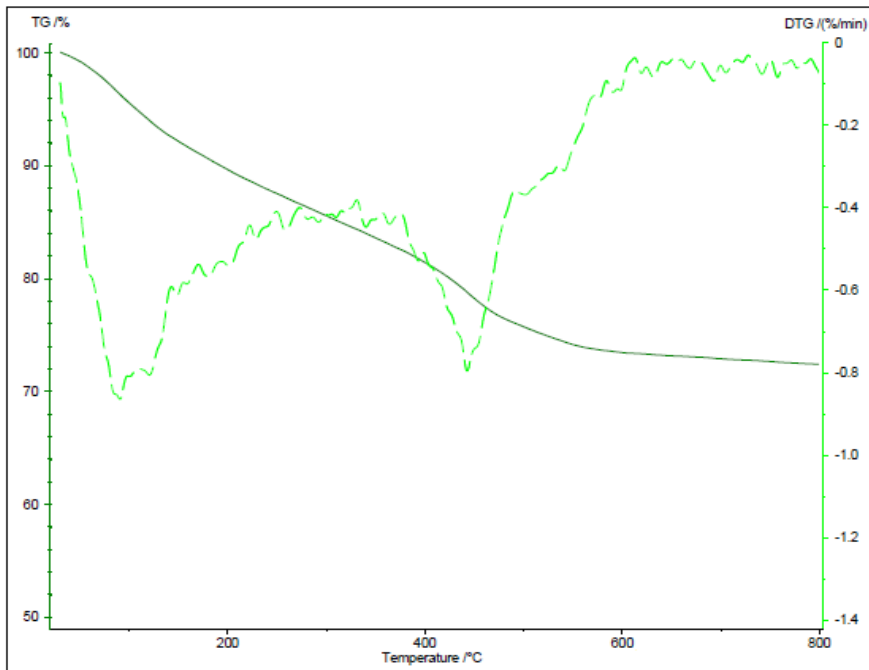
شکل ۸-۳: تصویر SEM کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB.

به منظور بررسی پایداری گرمایی کاتالیزورهای تهیه شده، آنالیز حرارتی به کار گرفته شد. نمودار آنالیز حرارتی نانوبوهمیت و کاتالیزورهای PMo/AFNB و PW/AFNB به ترتیب در شکل های ۳-۹، ۳-۱۰ و ۳-۱۱ نشان داده شده است.

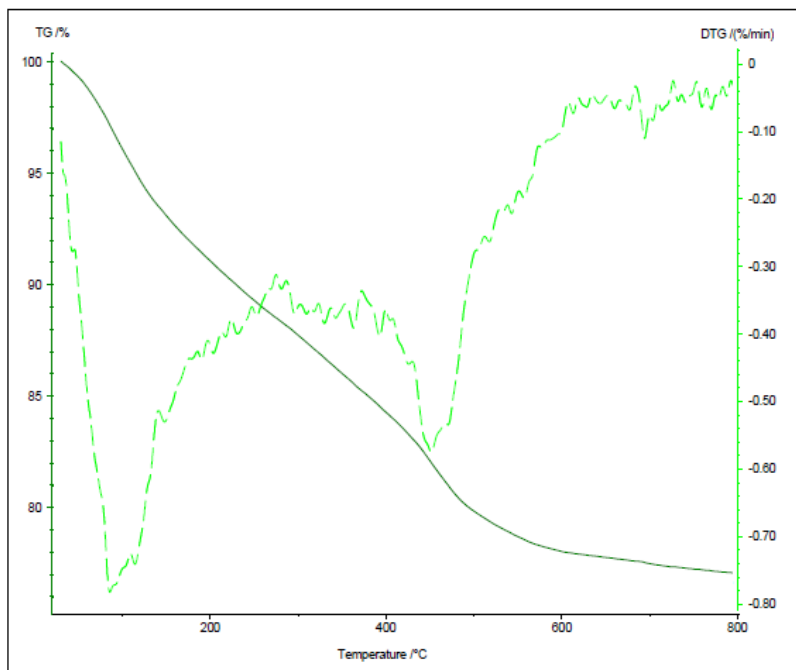


شکل ۳-۹: نمودار TG/DSC نانوبوهمیت [۲۳].

در شکل ۳-۹، یک نوار گرماگیر در 90°C مشاهده می شود که مربوط به خارج شدن آب جذب شده به صورت فیزیکی می باشد و بر اساس TG کاهش جرم آن حدود $7/64\%$ است. کاهش جرم $17/52\%$ بعدی در 470°C که با یک نوار گرماگیر در DSC همراه است نیز مربوط به هیدروکسیل زدایی بوهمیت و تبدیل آن به γ -آلومینا می باشد [۲۳].



شکل ۳-۱۰: نمودار TG/DTG کاتالیزور PMo/AFNB.



شکل ۳-۱۱: نمودار TG/DTG کاتالیزور PW/AFNB.

در شکل ۳-۱۰، نوار گرماگیر مشاهده شده در 97°C در نمودار DTG، که با یک کاهش جرم ۱۰ درصدی در نمودار TG همراه است، می تواند مربوط به حذف مولکول های آب جذب شده به صورت فیزیکی باشد. نوار گرماگیر دیگر در نمودار DTG، که در 450°C مشاهده می شود و با کاهش جرم ۱۰ درصدی در نمودار TG همراه است، می بایست مربوط به حذف گروه های هیدروکسیل و تبدیل شدن نانوبوهمیت به γ -آلومینا باشد. تجزیه ی هتروپلی اسید در 290°C رخ می دهد و به دلیل کم بودن مقدار هتروپلی اسید نشانده شده بر بستر، قابل مشاهده نیست.

در شکل ۳-۱۱، نوار گرماگیر مشاهده شده در 99°C ، در نمودار DTG، که با یک کاهش جرم ۸ درصدی در نمودار TG همراه است، می تواند مربوط به حذف مولکول های آب جذب شده به صورت فیزیکی باشد. نوار گرماگیر دیگر در نمودار DTG، که در 440°C مشاهده می شود و با کاهش جرم ۱۸ درصدی در نمودار TG همراه است، می بایست مربوط به حذف گروه های هیدروکسیل و تبدیل نانوبوهمیت به γ -آلومینا باشد. تجزیه ی هتروپلی اسید در 300°C رخ می دهد و به دلیل کم بودن مقدار هتروپلی اسید نشانده شده بر بستر، قابل مشاهده نیست.

۲-۳ بررسی ویژگی های کاتالیزوری کاتالیزورهای تهیه شده و بهینه سازی عوامل

موثر در واکنش اپوکسایش

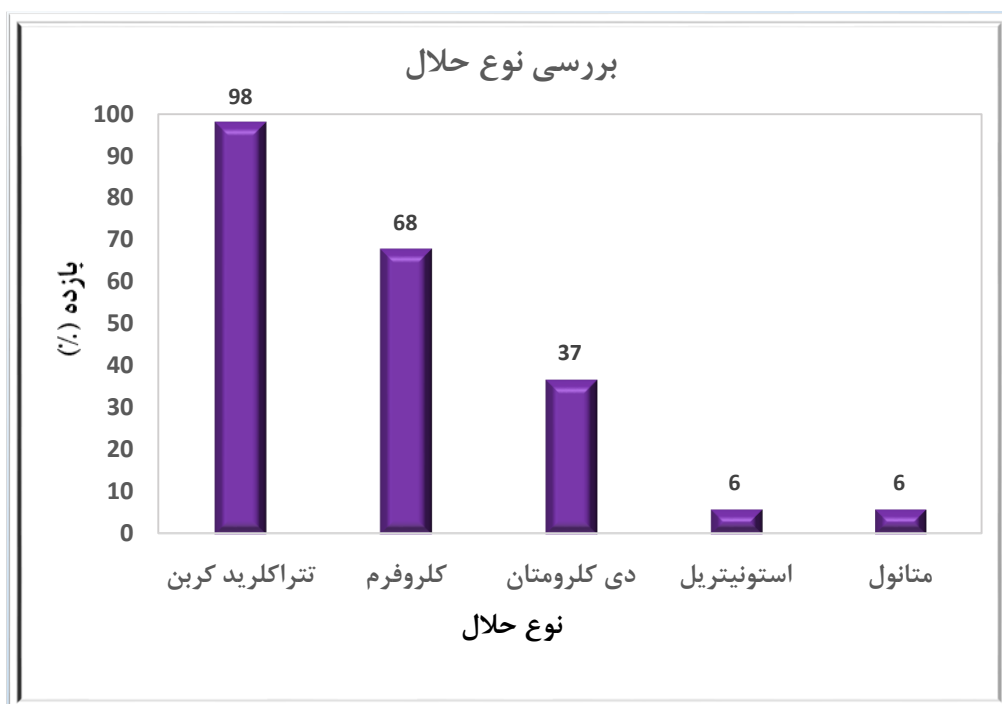
در بررسی ویژگی کاتالیزورهای تهیه شده در واکنش اپوکسایش، عوامل موثر بر واکنش اپوکسایش در حضور کاتالیزورهای PMo/AFNB و PW/AFNB به طور جداگانه بهینه شد.

۳-۲-۱ بررسی اثر نوع حلال

اثر حلال برای هر دو کاتالیزور PMo/AFNB و PW/AFNB بر پایه ی شیوه گزارش شده در بخش ۳-۱-۵-۱ بررسی شد. نتایج برای دو کاتالیزور PMo/AFNB و PW/AFNB به ترتیب در جدول ۳-۱، شکل ۳-۱۲ و جدول ۳-۲، شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده می توان گفت که حلال های متانول و استونیتریل بازده پایینی دارند. در حالی که حلال های کلردار مانند تتراکلرید کربن، دی کلرومتان و کلروفرم بازده بالاتری دارند. اما بیشترین بازده برای حلال کلردار غیرقطبی تتراکلرید کربن به دست آمد. در توضیح این پدیده می توان گفت که حلال هایی با قدرت کوئوردینه کنندگی بالا مانند آب و متانول، به دلیل پیوند قوی که با فلز مرکزی ایجاد می کنند، مانع از اتصال واکنشگرها به آن می شوند و از پیشرفت واکنش جلوگیری می کنند. در نتیجه مناسب ترین حلال ها برای این واکنش، حلال هایی با قدرت کوئوردینه کنندگی پایین، یعنی حلال های هیدروکربنی کلردار می باشد.

جدول ۳-۱: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده و ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۲ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB.

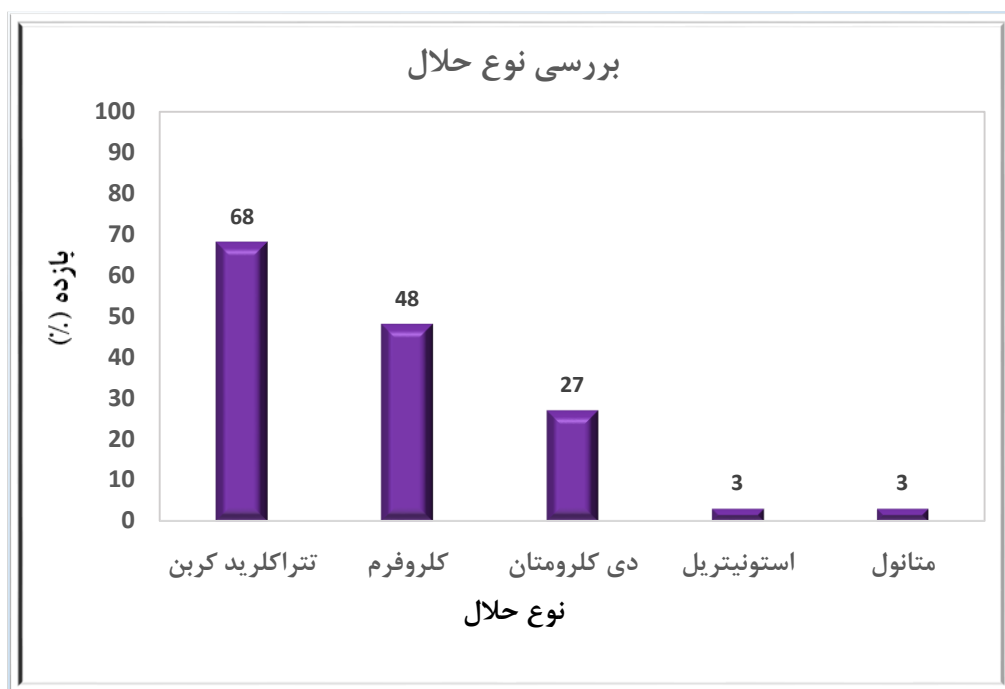
بازده (%)	نوع حلال
۹۸	تتراکلرید کربن
۶۸	کلروفرم
۳۷	دی کلرومتان
ناچیز	استونیتریل
ناچیز	متانول



شکل ۳-۱۲: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده و ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۲ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB.

جدول ۳-۲: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده و ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB.

نوع حلال	بازده (%)
تتراکلرید کربن	۶۸
کلروفرم	۴۸
دی کلرومتان	۲۷
استونیتریل	ناچیز
متانول	ناچیز



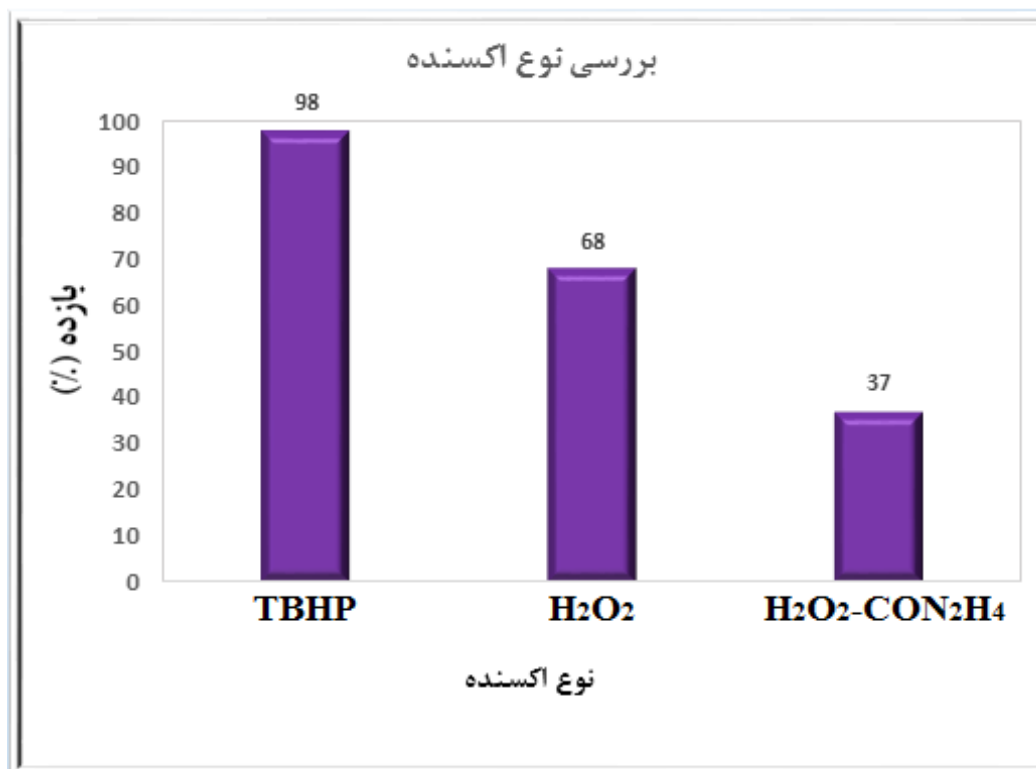
شکل ۳-۱۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، ۲۰ میلی گرم کاتالیزور و ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB.

۳-۲-۲ بررسی اثر نوع اکسنده

در بخش ۲-۵-۱-۲ اثر سه اکسنده ی ترشیوبوتیل هیدروپراکسید، اوره هیدروژن پراکسید و هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن بررسی شد. نتایج این بررسی ها برای کاتالیزور PMo/AFNB در جدول ۳-۳، شکل ۳-۱۴ و برای کاتالیزور PW/AFNB در جدول ۳-۴، شکل ۳-۱۵ نشان داده شده است. همان طور که از داده های جدول مشخص می شود در مورد کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB، اکسنده ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن با بیشترین بازده، به عنوان بهترین اکسنده انتخاب و در مراحل بعد به کار گرفته شد. در مورد کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB نیز همین نتیجه صادق است.

جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۲ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB.

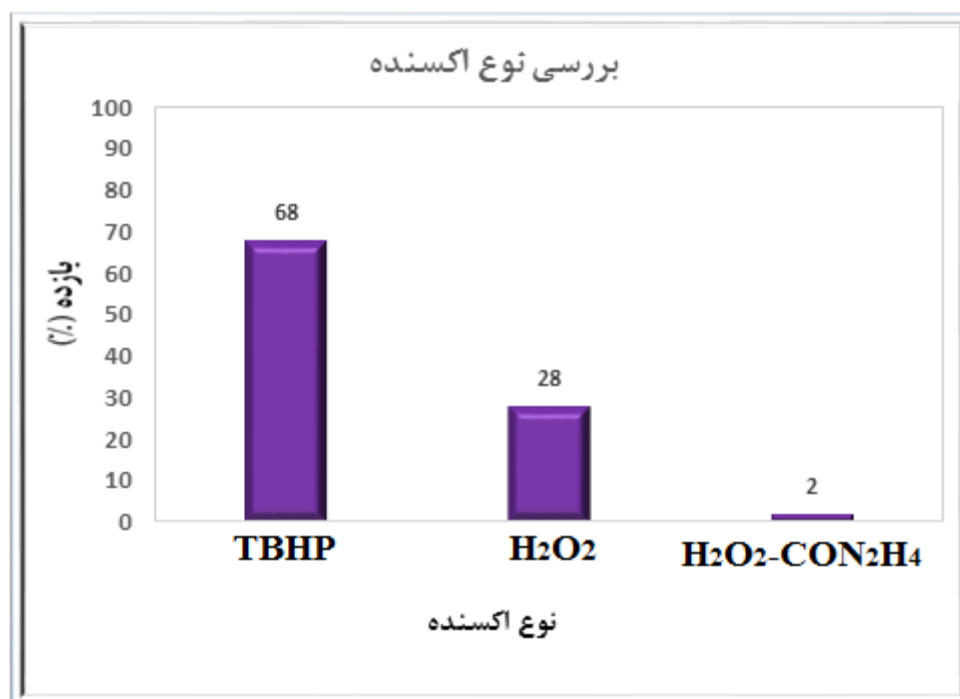
نوع اکسنده	بازده (%)
TBHP	۹۸
H ₂ O ₂	۶۸
H ₂ O ₂ -CON ₂ H ₄	۳۷



شکل ۳-۱۴: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۲ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB.

جدول ۳-۴: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB.

نوع اکسنده	بازده (%)
TBHP	۶۸
H ₂ O ₂	۲۸
H ₂ O ₂ -CON ₂ H ₄	۲



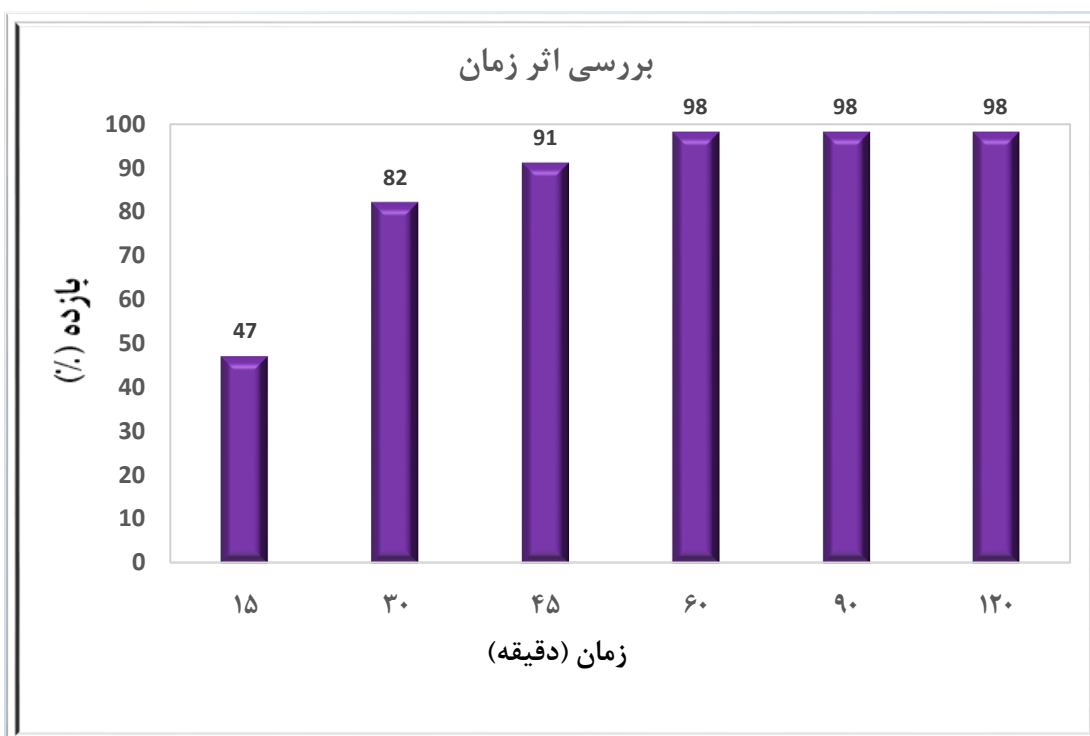
شکل ۳-۱۵: بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ ساعت با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB.

۳-۲-۳ بررسی اثر زمان

بر پایه ی روش شرح داده شده در بخش ۳-۵-۱-۲، اثر زمان بر اپوکسایش کاتالیزوری سیکلواکتن بررسی شد. نتایج این بررسی برای کاتالیزور PMo/AFNB در جدول ۳-۵، شکل ۳-۱۶ و برای کاتالیزور PW/AFNB در جدول ۳-۶، شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است. با توجه به این نتایج، برای کاتالیزور PMo-AFNB زمان ۶۰ دقیقه و برای کاتالیزور PW-AFNB زمان ۱۸۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه واکنش انتخاب شد و در مراحل بعدی بهینه سازی مورد استفاده قرار گرفت. در واقع می توان گفت که با افزایش زمان، بازده بیشتر می شود تا این که در مدت زمان بهینه به بیشترین مقدار رسیده و ثابت می شود.

جدول ۳-۵: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB.

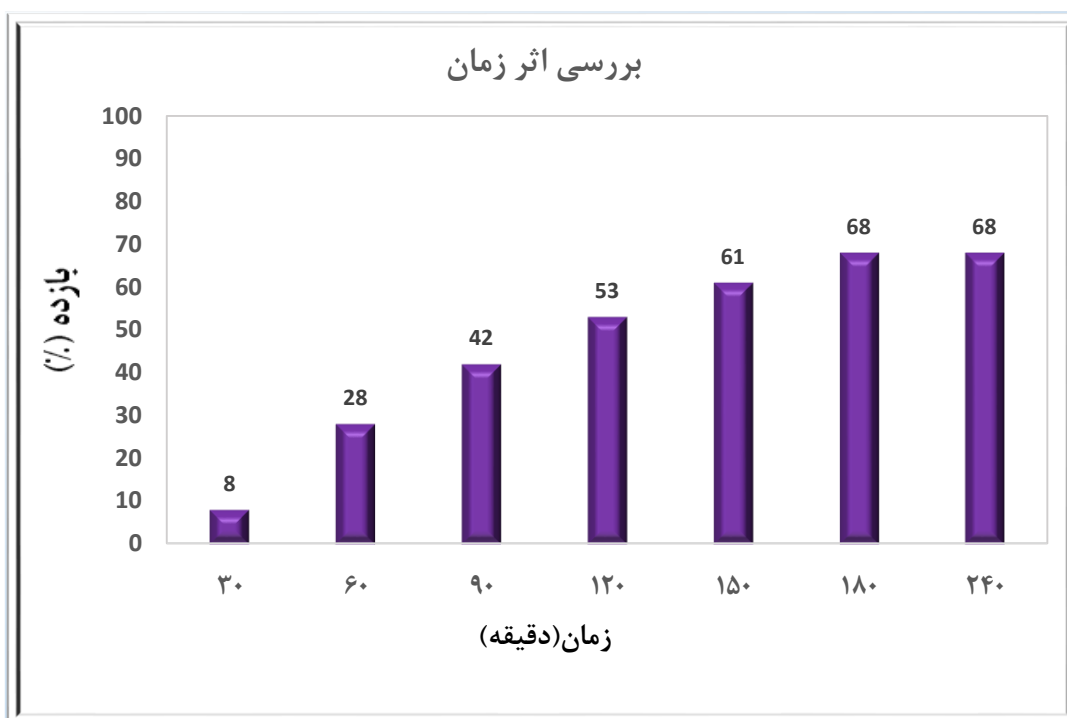
بازده (%)	زمان (دقیقه)
۴۷	۱۵
۸۲	۳۰
۹۱	۴۵
۹۸	۶۰
۹۸	۹۰
۹۸	۱۲۰



شکل ۳-۱۶: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB.

جدول ۳-۶: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB.

بازده (%)	زمان (دقیقه)
۸	۳۰
۲۸	۶۰
۴۲	۹۰
۵۳	۱۲۰
۶۱	۱۵۰
۶۸	۱۸۰
۶۸	۲۴۰



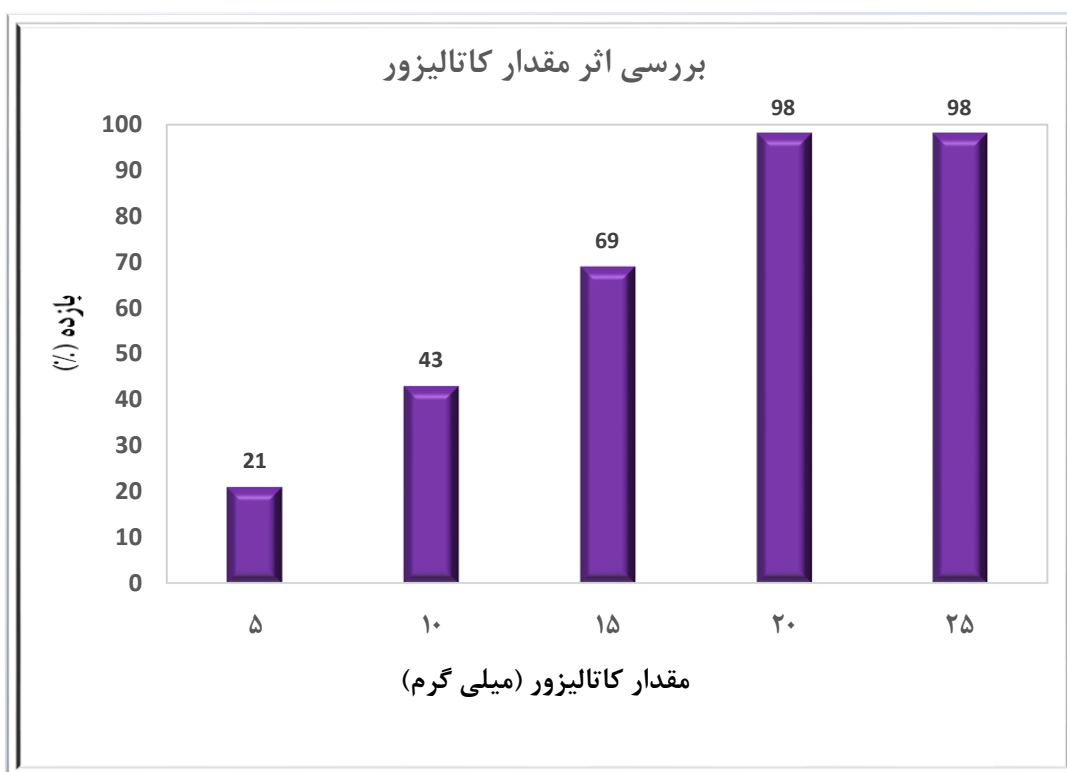
شکل ۳-۱۷: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB.

۳-۲-۴ بررسی اثر مقدار کاتالیزور

روش بررسی اثر مقدار کاتالیزور در بخش ۲-۱-۵-۴، شرح داده شد. پیشرفت واکنش ها با کروماتوگرافی گازی دنبال شد و نتایج به دست آمده برای کاتالیزور PMo/AFNB در جدول ۳-۶، شکل ۳-۱۸ و برای کاتالیزور PW/AFNB در جدول ۳-۷، شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است. نتایج نشان می دهد که بدون حضور کاتالیزور واکنش ها پیشرفتی ندارد چرا که حضور مرکز فلزی جهت فعالسازی اکسنده الزامی است. به علاوه با افزایش مقدار کاتالیزور از ۵ تا ۲۵ میلی گرم بازده واکنش ها افزایش می یابد و بعد از آن ثابت می ماند. در نتیجه مقدار ۲۰ میلی گرم به عنوان مقدار بهینه برای هر دو کاتالیزور انتخاب شد.

جدول ۳-۷: بررسی مقدار کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB، در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن در مدت زمان ۶۰ دقیقه.

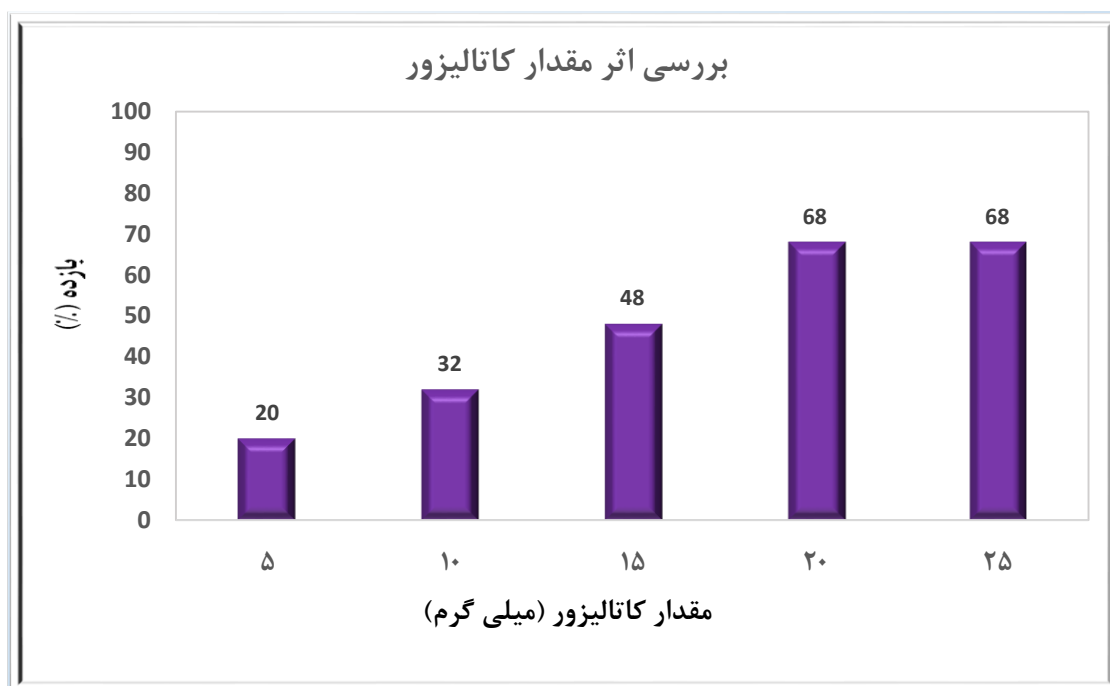
مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	بازده (%)
۰	ناچیز
۵	۲۱
۱۰	۴۳
۱۵	۶۹
۲۰	۹۸
۲۵	۹۸



شکل ۳-۱۸: بررسی مقدار کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB، در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن در مدت زمان ۶۰ دقیقه.

جدول ۳-۸: بررسی مقدار کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB، در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه.

مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	بازده (%)
۰	ناچیز
۵	۲۰
۱۰	۳۲
۱۵	۴۸
۲۰	۶۸
۲۵	۶۸



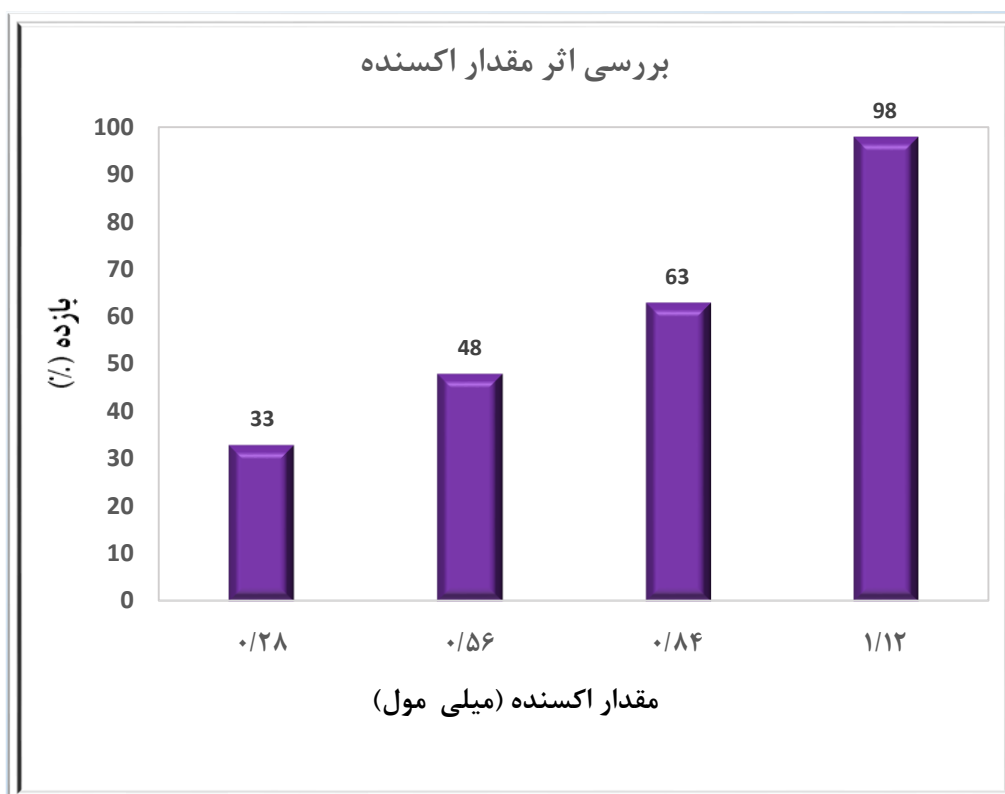
شکل ۳-۱۹: بررسی مقدار کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB، در واکنش اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه.

۳-۲-۵ بررسی مقدار اکسنده

بررسی مقدار اکسنده به عنوان یکی از عوامل موثر در واکنش، برپایه ی شیوه ی گزارش شده در بخش ۲-۱-۵-۵ انجام شد. نتایج این بررسی برای کاتالیزور PMo/AFNB در جدول ۳-۹، شکل ۳-۲۰ و برای کاتالیزور PW/AFNB در جدول ۳-۱۰، شکل ۳-۲۱ نشان داده شده است. داده ها بیان گر این موضوع هستند که با افزایش مقدار اکسنده، بازده واکنش افزایش یافته و بیشترین بازده مقدار ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید می باشد. در نتیجه این مقدار به عنوان مقدار بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول ۳-۹: بررسی مقدار اکسنده ی TBHP، در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB، در زمان ۶۰ دقیقه.

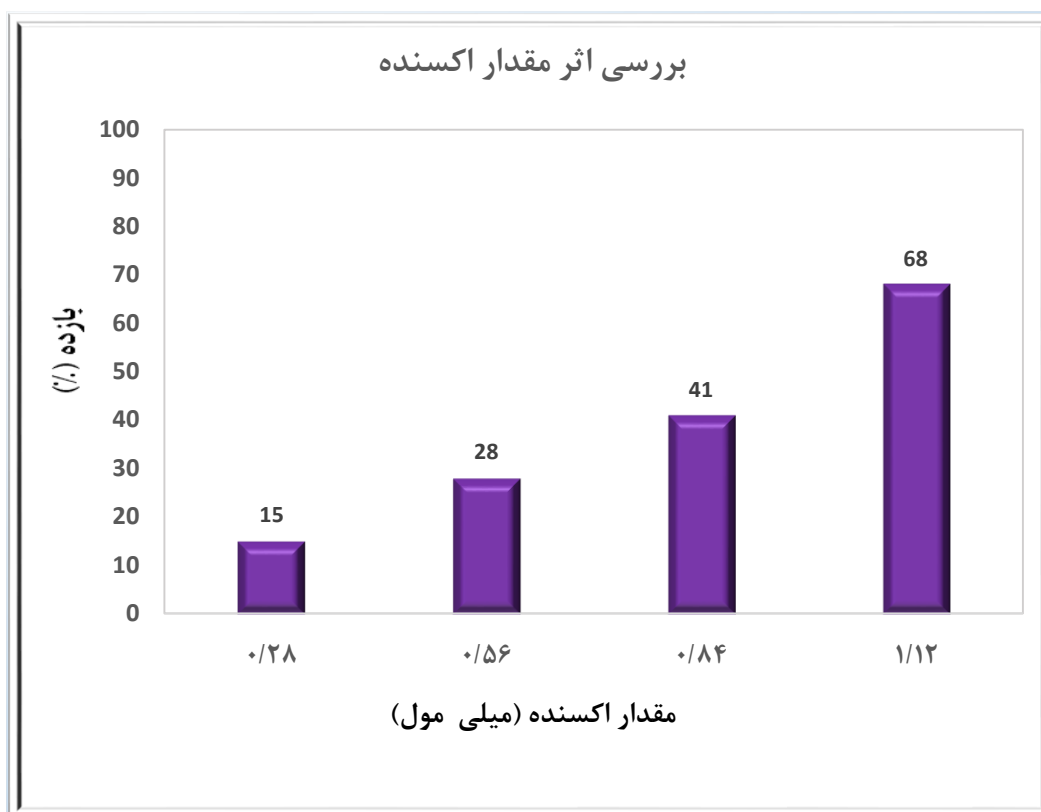
مقدار اکسنده (میلی مول)	مقدار اکسنده (میلی لیتر)	بازده (%)
۰/۲۸	۰/۱	۳۳
۰/۵۶	۰/۲	۴۸
۰/۸۴	۰/۳	۶۳
۱/۱۲	۰/۴	۹۸



شکل ۳-۲۰: بررسی مقدار اکسنده ی TBHP، در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB، در زمان ۶۰ دقیقه.

جدول ۳-۱۰: بررسی مقدار اکسنده ی TBHP، در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB، در زمان ۱۸۰ دقیقه.

مقدار اکسنده (میلی مول)	مقدار اکسنده (میلی لیتر)	بازده (%)
۰/۲۸	۰/۱	۱۵
۰/۵۶	۰/۲	۲۸
۰/۸۴	۰/۳	۴۱
۱/۱۲	۰/۴	۶۸



شکل ۳-۲۱: بررسی مقدار اکسنده ی TBHP، در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB، در زمان ۱۸۰ دقیقه.

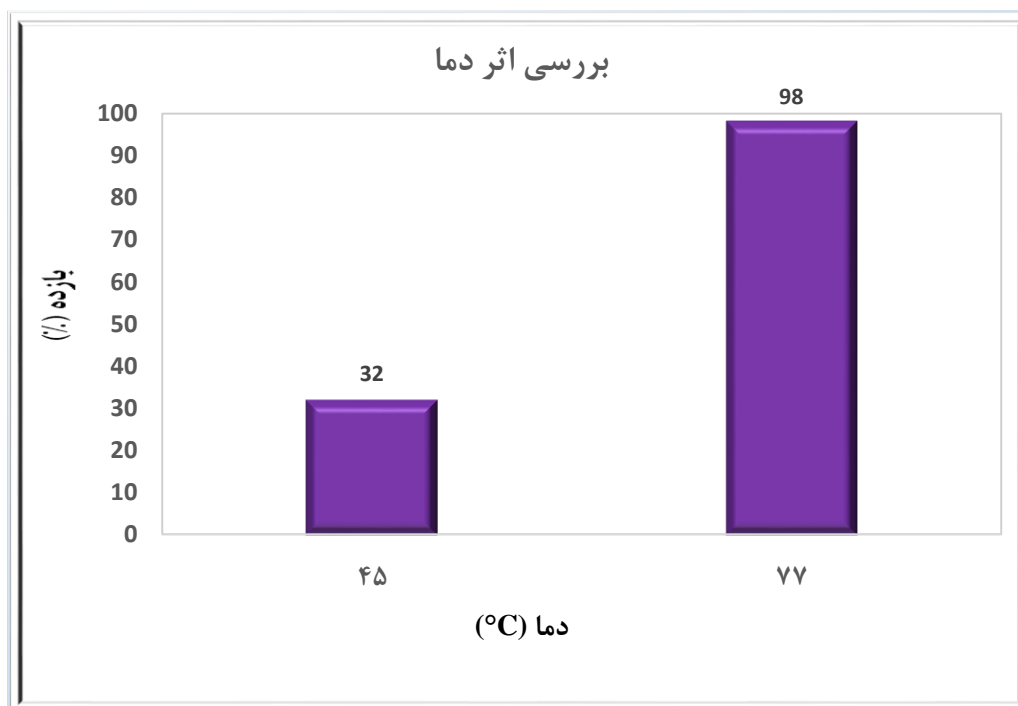
۳-۲-۷ بررسی اثر دما

در این پژوهش اثر دما بر پایه ی شیوه ی گزارش شده در بخش ۲-۱-۵-۶، در دمای ۴۵ °C و دمای ۷۷ °C (نقطه جوش تتراکلرید کربن)، بررسی شد. نتایج این بررسی برای کاتالیزور PMo/AFNB در جدول ۳-۱۱، شکل ۳-۲۲ و برای کاتالیزور PW/AFNB در جدول ۳-۱۲، شکل ۳-۲۳ نشان داده شده است. یکی از فاکتورهای مهم در فرایند اپوکسایش کاتالیزوری، دما می باشد.

با توجه به نتایج، نقطه جوش حلال (شرایط رفلاکس) برای هر دو کاتالیزور، با بیشترین بازده به عنوان دمای بهینه ی واکنش انتخاب شد.

جدول ۱۱-۳: بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB.

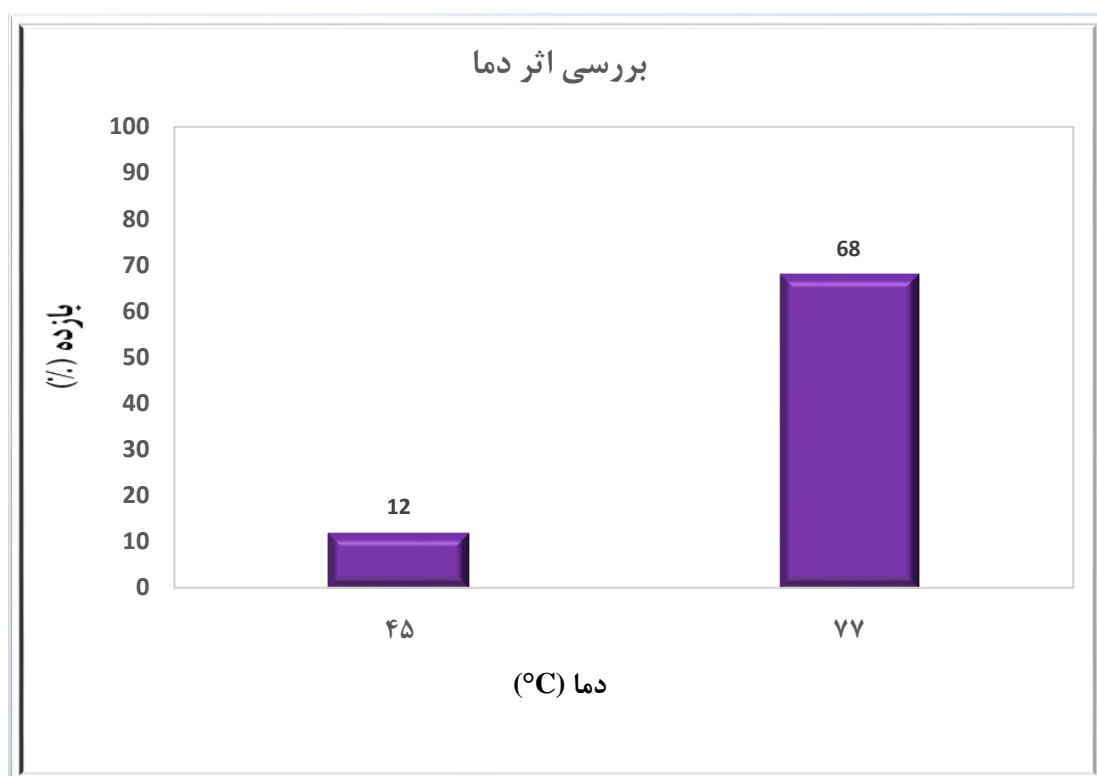
بازده (%)	دما (°C)
۳۲	۴۵
۹۸	۷۷



شکل ۲۲-۳: بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB.

جدول ۳-۱۲: بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB.

بازده (%)	دما (°C)
۱۲	۴۵
۶۸	۷۷



شکل ۳-۲۳: بررسی اثر دما بر اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB.

۸-۲-۳ بررسی بازیابی کاتالیزورهای ناهمگن PMo/AFNB و PW/AFNB در

اپوکسایش سیکلواکتن

بر پایه‌ی روش شرح داده شده در بخش ۲-۱-۵-۷، توانایی کاتالیزورهای ناهمگن PMo/AFNB و PW/AFNB، پس از بازیابی آن‌ها به طور جداگانه بررسی شد. نتایج برای کاتالیزور PMo/AFNB در جدول ۳-۱۳، شکل ۳-۲۴ و برای کاتالیزور PW/AFNB در جدول ۳-۱۴، شکل ۳-۲۵ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده از این بررسی مشخص شد که کاتالیزور PMo/AFNB پس از چهار مرحله بازیابی، واکنش را با بازده خوبی پیش می‌برد و تنها ۱۰٪ افت بازده مشاهده می‌شود. اما کاتالیزور PW/AFNB پس از اولین مرتبه‌ی بازیابی حدود ۳۰٪ از بازده خود را از دست می‌دهد و این افت بازده در مرحله‌ی چهارم به حدود ۵۰٪ می‌رسد. علت افت بازده در حال حاضر به درستی مشخص نیست و نیاز به بررسی بیشتر دارد.

جدول ۳-۱۳: بررسی توانایی کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در دمای جوش حلال در ۶۰ دقیقه.

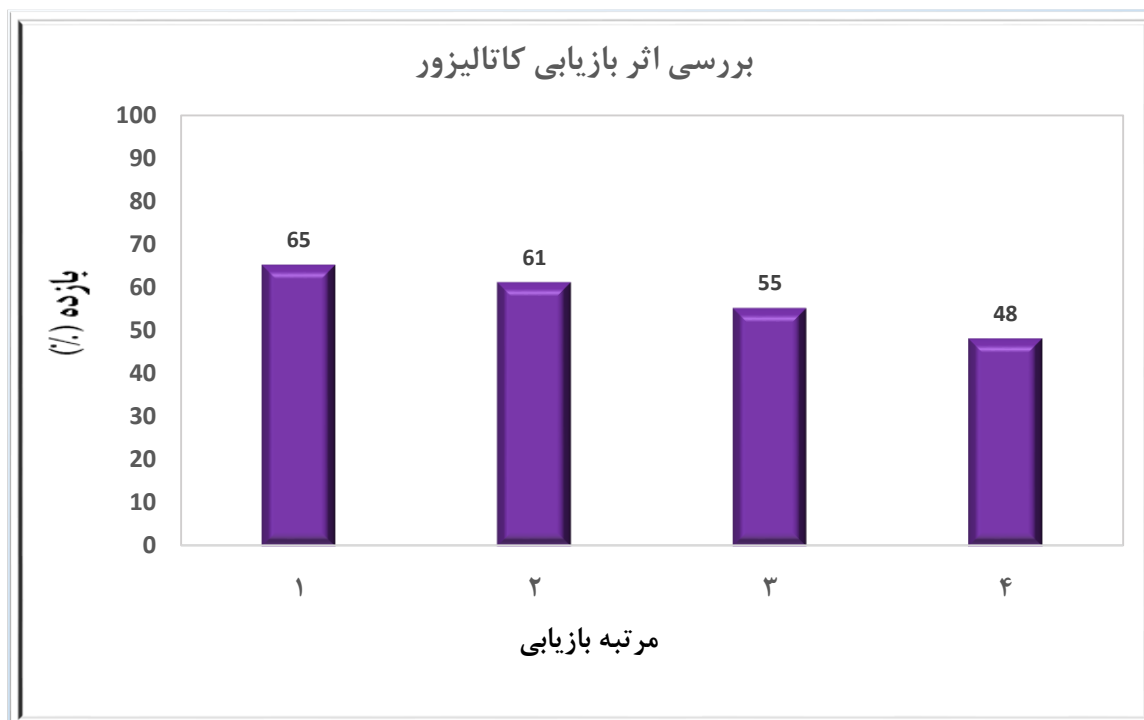
بازده (%)	مرتبه بازیابی
۹۸	۰
۹۵	۱
۹۳	۲
۹۰	۳
۸۵	۴



شکل ۳-۲۴: بررسی توانایی کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در دمای جوش حلال در ۶۰ دقیقه.

جدول ۳-۱۴: بررسی توانایی کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در دمای جوش حلال در ۱۸۰ دقیقه.

بازده (%)	مرتبه بازیابی
۶۸	۰
۶۵	۱
۶۱	۲
۵۵	۳
۴۸	۴



شکل ۳-۲۵: بررسی توانایی کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB بازیابی شده در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در دمای جوش حلال در ۱۸۰ دقیقه.

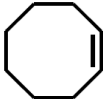
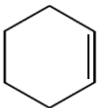
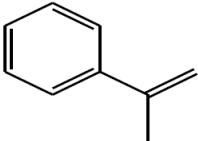
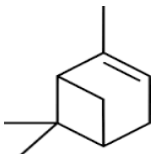
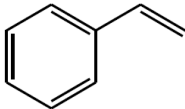
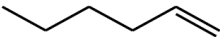
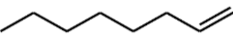
۳-۲-۹ بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزورهای ناهمگن PMo/AFNB و PW/AFNB

در اپوکسایش آلکن های دیگر

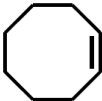
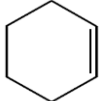
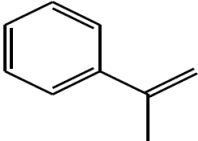
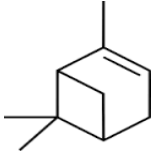
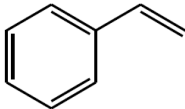
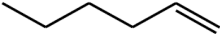
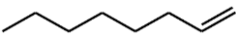
بر پایه ی شیوه ی گزارش شده در بخش ۲-۱-۵-۸، اپوکسایش کاتالیزوری آلکن های سیکلوهگزن، استایرن، α -متیل استایرن، α -پینن، ۱-هگزن و ۱-اکتن با کاتالیزورهای PMo/AFNB و PW/AFNB مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده در جدول ۳-۱۵ برای کاتالیزور PMo/AFNB و جدول ۳-۱۶ برای کاتالیزور PW/AFNB نشان داده شده است.

واکنش برای آلکن های خطی با سرعت کمتری پیش می رود و بازده کمتری دارد. این موضوع به الکترون دهندگی کمتر آلکن های خطی نسبت داده می شود. به این دلیل بازده واکنش برای آلکن های آروماتیک بیشتر از آلکن های خطی است.

جدول ۳-۱۵: بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول آلکن های مختلف با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در دمای جوش حلال در مدت زمان های مختلف.

بازده (%)	زمان (ساعت)	ساختار	آلکن
۹۸	۱		سیکلواکتن
۹۱	۱		سیکلوهگزن
۸۸	۲		α-متیل استایرن
۸۱	۲		α-پینن
۷۲	۲		استایرن
۶۲	۲		۱-هگزن
۵۲	۲		۱-اکتن

جدول ۳-۱۶: بررسی ویژگی کاتالیزوری کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB در اپوکسایش کاتالیزوری ۰/۵ میلی مول از آلکن های مختلف با ۱/۱۲ میلی مول TBHP به عنوان اکسنده در ۲ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در دمای جوش حلال در مدت زمان های مختلف.

آلکن	ساختار	زمان (ساعت)	بازده (%)
سیکلواکتن		۳	۶۸
سیکلوهگزن		۳	۶۳
α -متیل استایرن		۶	۵۸
α -پینن		۶	۵۲
استایرن		۶	۴۵
۱-هگزن		۶	۳۸
۱-اکتن		۶	۲۹

۳-۲-۱۰ جمع بندی شرایط بهینه در سیستم های کاتالیزوری PMo/AFNB و

PW/AFNB

شرایط بهینه برای دو کاتالیزور مورد نظر به دست آمد و نتایج حاصل به ترتیب برای کاتالیزورهای PMo/AFNB و PW/AFNB در جدول های ۳-۱۷ ثبت شد. با توجه به این نتایج می توان گفت که هر دو کاتالیزور شرایط بهینه ی یکسانی دارند و تفاوت آن ها در مدت زمان انجام واکنش می باشد که این زمان برای کاتالیزور PMo/AFNB کمتر است. همچنین با در نظر گرفتن بازده های به دست آمده در قسمت های قبل نتیجه می شود که کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB در مقایسه با کاتالیزور ناهمگن PW/AFNB، در اپوکسایش سیکلواکتن، توانایی کاتالیزوری بالاتری دارد.

جدول ۳-۱۷: شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزورهای PMo/AFNB و PW/AFNB

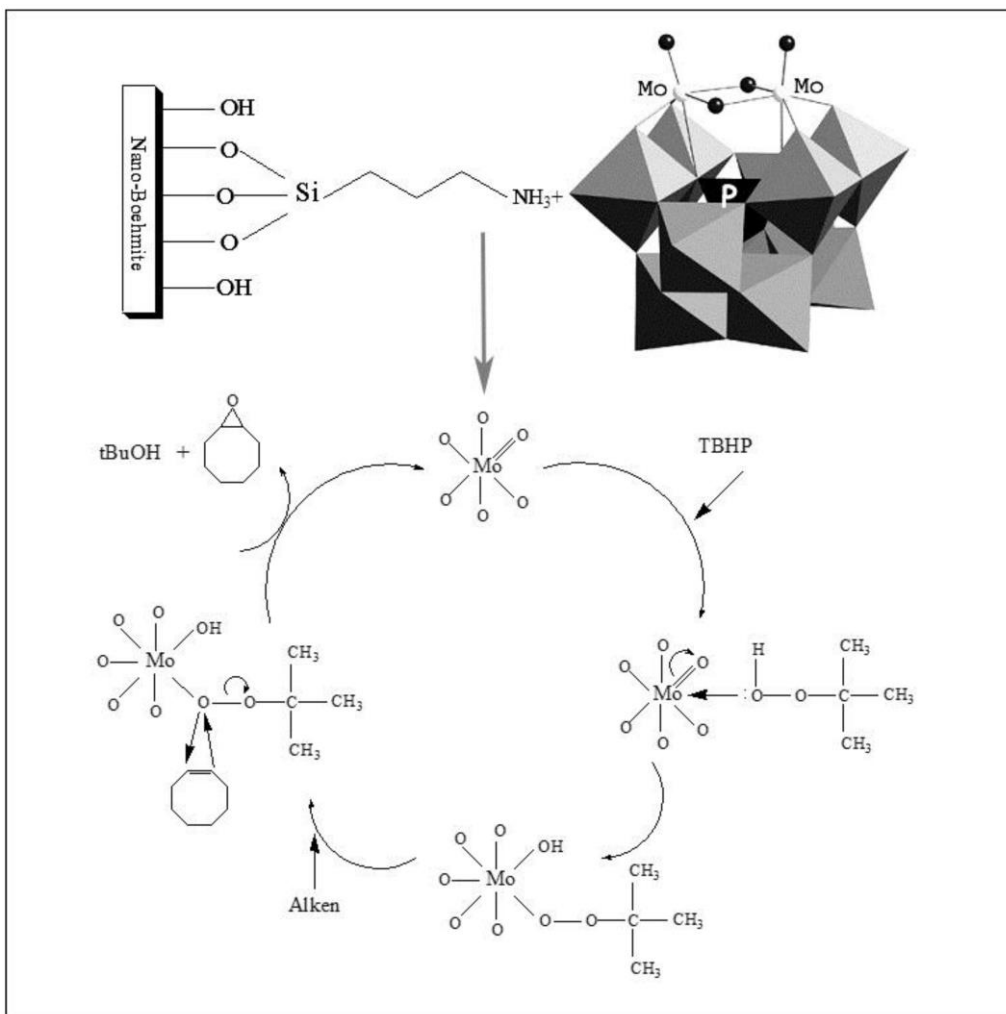
PW/AFNB	عوامل بهینه	PMo/AFNB
تتراکلریدکربن	حلال	تتراکلریدکربن
ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید	اکسنده	ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید
۱/۱۲ میلی مول	مقدار اکسنده	۱/۱۲ میلی مول
۲۰ میلی گرم	مقدار کاتالیزور	۲۰ میلی گرم
۷۷ درجه سانتیگراد	دما	۷۷ درجه سانتیگراد
۳ ساعت	زمان	۱ ساعت

۳-۲-۱۱ مکانیسم احتمالی اپوکسایش کاتالیزوری آلکن ها با کاتالیزور PMo/AFNB

در حضور اکسنده ی TBHP

تاکنون پژوهش های زیادی پیرامون مکانیسم انتقال کاتالیزوری اتم اکسیژن از اکسنده به آلکن، صورت گرفته است. در طی سال های گذشته بسیاری از این پژوهش ها توسط میزونو و همکارانش انجام شده است. خولدوا و همکارانش نیز گروهی از پلی اکسومتال ها با ساختار کگین را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش، با توجه به بررسی های انجام شده، مکانیسم احتمالی اپوکسایش به ترتیب زیر پیش خواهد رفت:

ابتدا از واکنش هتروپلی اسیدهای نشانده شده بر بستر با اکسنده، یک کمپلکس هیدروپروکسید-پلی اکسومتال تشکیل می شود. در مرحله ی بعد این کمپلکس با داشتن اکسیژن های فعال، با حمله ی الکترون دوستی به آلکن، واکنش را در جهت تولید اپوکسید مربوطه پیش خواهد برد. مکانیسم احتمالی اپوکسایش با کاتالیزور PMo/AFNB، در شکل ۳-۲۶ نشان داده شده است.



شکل ۳-۲۶: مکانیسم احتمالی کاتالیزور PMo/AFNB، در اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده ی TBHP

اتم مولیبدن در این واکنش به عنوان یک اسید لوئیس عمل می کند و با حذف بار جزئی متمرکز شده روی پیوند O-O، تفکیک این پیوند را آسان می کند. در نتیجه اتم اکسیژن نزدیک تر به مرکز فلزی برای حمله به پیوند دوگانه ی آلکن فعال می شود. بنابراین اکسایش الکترون دوستی به وسیله ی اکسیژن دارای بار جزئی مثبت انجام می شود. اکسیژن دورتر یک لیگاند ترک کننده ی مناسب به شکل O-R را تشکیل می دهد.

نتایج بدست آمده در بررسی توانایی کاتالیزوری و اثر پارامترهای مختلف با مکانیسم پیشنهادی کاملاً سازگار است و گواهی برای پذیرفتن این مکانیسم می باشد.

با توجه به نتایج بررسی اثر حلال، مشخص شد که واکنش در حضور حلال های کوئوردینه شونده ی پیش نمی رود. حلال های کوئوردینه شونده با اشغال یکی از جایگاه های کوئوردیناسیونی فلز با اکسند رقابت می کند و مانع تشکیل کمپلکس هیدروپروکسید-پلی اکسومتال خواهند شد. بنابراین حلال های دارای قطبیت مناسب و غیر کوئوردینه برای واکنش انتخاب شدند.

با توجه به داده های به دست آمده از بررسی آلکن های مختلف، هر چه دانسیته ی الکترون روی پیوند دوگانه بیشتر باشد، بازده واکنش بیشتر خواهد بود. این موضوع نیز تایید کننده ی حمله ی الکترون دوستی کمپلکس فعال به آلکن می باشد. بنابراین تمام نتایج به دست آمده با مکانیسم پیشنهادی مطابقت دارد.

۳-۲-۱۲ مقایسه ی توانایی کاتالیزور ناهمگن PMo/AFNB با دیگر کاتالیزورهای بر

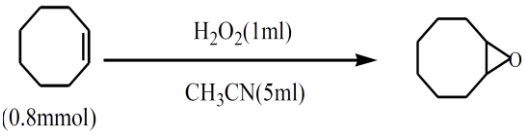
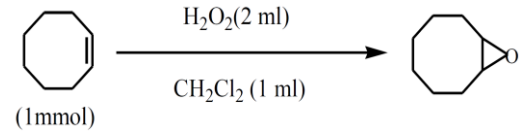
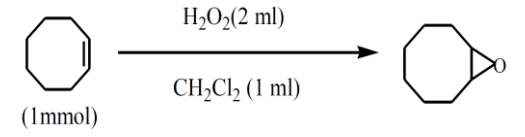
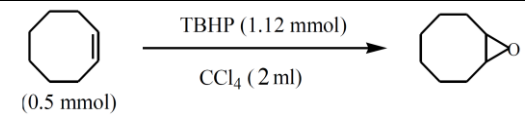
پایه ی پلی اکسومتال ها

با مقایسه ی شرایط اپوکسایش انجام گرفته با کاتالیزور تهیه شده در این پژوهش، با سیستم های اپوکسایش پژوهش های پیشین بر پایه ی پلی اکسومتال ها، نتایج جالبی به دست آمد که نشان دهنده ی برتری این کاتالیزور می باشد. نتایج این بررسی در جدول ۳-۱۸ نشان داده شده است. مهم ترین ویژگی کاتالیزور تهیه شده در این پژوهش کوتاه بودن زمان واکنش در مقایسه با سیستم های مشابه می باشد.

برای مقایسه ی کارایی کاتالیزورهای تهیه شده با سایر کاتالیزورها از پارامتر TOF که نشان دهنده ی کارایی کاتالیزور بر حسب (h^{-1}) است، استفاده شد.

$$TOF = (\text{زمان} \times \text{میلی مول کاتالیزور}) / (\text{بازده} \times \text{میلی مول آلکن})$$

جدول ۳-۱۸: مقایسه ی کاتالیزور PMo/AFNB با کاتالیزورهای مشابه

Catalyst	Reaction Condition	Time	Yield (%)	TOF (h ⁻¹)	Ref
Na ₅ [PV ₂ Mo ₄₀].14H ₂ O/TiO ₂ (2.86 μmol)		12h	85	19.8	66
SBA/HMPAMo ^a 25 mg (1.88 μmol)		12h	71	31.47	67
SBA/HPMAW ^b 25 mg (1.88 μmol)		12h	59	26.15	67
PMo/AFNB 20 mg (6.37 μmol)		1h	98	76.87	-

a: hexamethylphosphoramide/H₃PMo₁₂O₄₀ ; b: hexamethylphosphoramide/H₃PW₁₂O₄₀

آینده نگری

اپوکسایش اولفین ها در تولید ترکیبات گوناگون صنعتی، سنتز بسیاری از حدواسط ها، مواد شیمیایی و دارویی نقش مهمی ایفا می کنند. همچنین اپوکسیدها ترکیبات مهمی به شمار می روند که در صنایع گوناگون به عنوان پیش ماده به کار گرفته می شوند. از این رو کاتالیزورهای تهیه شده در این پژوهش را می توان برای تولید سایر اپوکسیدها مورد بررسی قرار داد، مانند اپوکسید ترانس استیلین که به دلیل داشتن ویژگی های شبه استروژنی در صنعت داروسازی کاربرد دارد. همچنین می توان پلی اکسومتال های دیگر را با ساختارهایی متفاوت همچون ولز-داوسون در تهیه کاتالیزورهای ناهمگن با بستر نانوبوهمیت، به کار گرفت و کارایی آنها را با هتروپلی اسیدهای کگین استفاده شده در این پژوهش، مورد مقایسه قرار داد. به عنوان مثال به کارگیری هتروپلی اسید های ولزداوسون $H_6P_2Mo_{18}O_{62}.xH_2O$ و $H_6P_2W_{18}O_{62}.xH_2O$ ، می تواند ایده ی مناسبی برای پژوهش در این زمینه باشد. به علاوه می توان از بسترهای دیگری مانند زیرکونیا و زئولیت ها برای نشان دادن هتروپلی اسید استفاده نمود.

محاسبات

درصد نیتروژن به دست آمده ۰/۴۶٪ CHN=

$$\frac{? \text{ mmol } N}{1 \text{ g AFNB}} = \frac{0.46 \text{ g}}{100 \text{ g AFNB}} N \times \frac{1 \text{ mol}}{14 \text{ g}} N \times \frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} N = 0.33 \text{ mmol } N / 1 \text{ g AFNB}$$

غلظت فلز Mo موجود در یک گرم از کاتالیزور PMo/AFNB به دست آمده از آنالیز ICP = ۶۱۲ ppm

$$\begin{aligned} \frac{? \text{ mmol HPA}}{1 \text{ g PMo/AFNB}} &= \frac{612 \text{ mg}}{1 \text{ Lit}} \text{ Mo} \times 0.025 \text{ Lit} \times \frac{1 \text{ mmol}}{96 \text{ mg}} \text{ Mo} \times \frac{1 \text{ mmol HPA}}{10 \text{ mmol Mo}} \\ &= 0.3187 \text{ mmol H5[PMo10V2O40]} / 1 \text{ g PMo/AFNB} \end{aligned}$$

غلظت فلز W موجود در یک گرم از کاتالیزور PW/AFNB به دست آمده از آنالیز ICP = ۱۱۲۵ ppm

$$\begin{aligned} \frac{? \text{ mmol HPA}}{1 \text{ g PW/AFNB}} &= \frac{1125 \text{ mg}}{1 \text{ Lit}} \text{ W} \times 0.025 \text{ Lit} \times \frac{1 \text{ mmol}}{183.85 \text{ mg}} \text{ W} \times \frac{1 \text{ mmol HPA}}{10 \text{ mmol W}} \\ &= 0.3059 \text{ mmol H5[PW10V2O40]} / 1 \text{ g PW/AFNB} \end{aligned}$$

1. J.N. Armor, Catal. Today, 163, 3, (2011).
2. J. Hagen, Second Edition, (2006).
3. A. Pitt, Third Edition, Blackie Academic and Professional, Glasgow, UK, 92-95, (1998).
4. S. Bhatia, CRC press Inc, 90, 178, (1990).
5. H.J. Federsel, Nature Reviews Drug Discovery, 4, 685-97, (2005).
6. J.M. Thomas, The Journal of chemical physics, 128, 182-502, (2008).
7. P.M. Arnal, M. Comotti, F. Schüth, Angew and Chemie, 118, 8404-7, (2006).
8. C.E. Song, S.G. Lee, Chem. Rev, 102: 3495-8, (2002).
9. M. Kohler, W. Fritzsche, Wiley-VHC, (2004).
10. V. Polshettiwar, R.S. Varma, Green Chemistry, 12, 743-54, (2010).
11. B. Faure, G. Salazar-Alvarez, A. Ahniyaz, I. Villaluenga, G. Berriozabal, Y.R De Miguel, et al, Science and Technology of Advanced Materials, 14, (2013).
12. B. Pukánszky, E. Fekete, I: Springer, 109-53, (1999).
13. I.S. Lee, N. Lee, J. Park, B.H. Kim, Y.W. Yi, T. Kim, et al, Journal of the American Chemical Society, 128, 10658-9, (2006).
14. D.A.H. Hanaor, I. Chironi, I. Karatchevtseva, G. Triani, C.C. Sorrell, Advances in Applied Ceramics, 3, 149–158, (2012).
15. M. Niederberger, N. Pinna, Springer, (2009).
16. H. Hayashi, Y. Hakuta, Materials, 3, 3794-3817, (2010).
17. K.L. Choy, Progress in Materials Science, 48, 57-170, (2003).

18. Y. Yun, J.H. Lee, J. Choi, J. Cheon, *J. Physical Chemistry B*, 109, 14795-14806, **(2005)**.
19. X.S. Fang, C.H. Ye, L.D. Zhang, T. Xie, *Advanced Material*, 17, 1661-1665, **(2005)**.
20. Z.Q. Yu, C.X. Wang, X.T. Gu, C. Li, *Journal of Luminescence*, 106, 153-157, **(2004)**.
21. M. Mirzaee, M.M. Amini, M. Sadeghi, F.Y. Mousavi, M. Sharbatdaran, *Ceramics Silikáty*, 49, 40-47, **(2005)**.
22. M.M. Amini, M. Mirzaee, *Sol-Gel Science and Technology*, 36, 19–23, **(2005)**.
23. M. Mirzaee, Ph.D. Thesis, Shahid Beheshti University, Tehran, **(2007)**.
24. S. Brühne, S. Gottlieba, W. Assmusa, E. Aligb, Martin U. Schmidt, *Physikalisches Institut, Johann Wolfgang Goethe-Universität, Max-von-Laue-Str. Frankfurt Germany*, **(2007)**.
25. M. Fedotov, R. Maksimovskaya, *Journal of Structural Chemistry*, 47, 952-78, **(2006)**.
26. J. Berzelius, 6, 369-71, **(1826)**.
27. B. Keita, L. Nadjo, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 262, 190-215, **(2007)**.
28. J. Keggin, *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 144, 75-100, **(1934)**.
29. A. Muller, S. Roy, Wiley-VCH, Weinheim, 30, 34-48, **(2004)**.
30. K. Aoki, *Acta. Cryst. B*, 32, 1454-1459, **(1976)**.
31. D.L. Kepert, New York: Academic Press. **(1972)**.
32. D.L. Long, L. Cronin, *Chem. J. Eur*, 12, 3698 – 3706, **(2006)**.
33. A. Teze, G. Herve, *J. Inorg. Nucl. Chem*, 39, 2151-2154, **(1977)**.
34. L. Cronin, *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 7* (Eds.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, Amsterdam, 8, 1556-1558, **(2004)**.

35. R. Acerete, C.F. Hammer, L.C.W. Baker, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 267-269, (1979).
36. G. Luan, E. Wang, Z. Han, Y. Li, *Inorg. Chem. Commun.*, 543-541, (2001).
37. C. E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Inorganic Chemistry* (2nd Ed.), Prentice Hall, 660–662, (2004).
38. P. Putaj, *Universite Claude Bernard*, (2012).
39. B. Dawson, *Acta. Cryst.*, 6, 113-126, (1953).
40. G. Herve, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 2151-2154, (1977).
41. H. An, E. Wang, D. Xiao, Y. Li, L. Xu, *Inorg. Chem. Commun.*, 8, 267-270, (2005).
42. H.T. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 1291-1292 (1948).
43. F. Liu, C. Marchal-Roch, D. Dombournet, A. Acker, J. Marrot, F. Secheresse, *Inorg. Chem. Commun.*, 13, 2191-2198, (2008).
44. Y. Chen, G.J. Gong, L.Y. Qu, *Coord. Chem. Rev.*, 245-260, (2004).
45. F.F. Bamoharram, M.M. Heravi, M. Roshani, M. Akbarpour, *J. Mol. Catal. A Chem.*, 255, 193–198, (2006).
46. M. Piotr Putaj, (2012).
47. R.S. Drago, J.A. Dias, T.O.J. Maier, *Chem. Soc.*, 119, 7702, (1997).
48. M. Ai, *Appl. Catal.* (1982).
49. I.V. Kozhevnicov, John Wiley and Sons, University of Liverpool, UK, (2002).
50. X. Wang, J. Jingfu Liu, Y. Li, J.L. Yang, B. Li, M.T. Pope, *J. Inorg. Biochem.*, 94, 279-284, (2003).
51. I.V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.*, 98, 171-198, (1998).
52. E. Grinival, X. Rozanska, A. Baudouin, E. Berrier, F. Delbecq, P. Sautet, J.M. Basset, F.J. Lefebvre. *Phys. Chem.*, 114, 19024, (2010).

53. V. Dufaud, F. Lefebvre, G.P. Niccolai, M. Aouine, J. Mater. Chem, 19, 1142, (2009).
54. T. Okuhara, H. Watanabe, T. Nishimura, K. Inumaru, M. Misono. chem. Mat, 12, 2230, (2000).
55. K.M. Parida, S. Mallick, J. Mol. Catal A, 279, 104, (2008).
56. R. Tayebee, S. Tizabi, N. Chinese Journal of Catalysis, 33, 962–969, February (2012).
57. T. Luts, R. Frank, W. Suprun, S. Fritzsche, E. H. Hawkins, H. Papp, J. Mol. Catal. A: Chem. 273, 250, (2007).
58. I.V. Kozhevnicov, John Wiley and Sons, University of Liverpool, UK, (2002).
59. Y. Nakagawa, K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi and N. Mizuno, Angew. Chem, 44, 5136 –5141, (2005).
60. S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor, E. Shams, H. Salavati, Catal. Commun, 9, 1001–1009, (2008).
61. A.N. Kharat, M.M. Amini and M. Abedini, React. Kinet. Catal. Lett, 84, 37-43, (2005).
62. R. Tayebee, Asian J. Chem, 20, 8-14 (2008).
63. A. George, C. Tsigdinos, J. Hallada, (1967).
64. S. Farhadi, M. Taherimehr, Acta Chim. Slov. (2008).
65. M. Mirebrahimi, M.S. Thesis, Shahrood University of Technology, Shahrood, (2012).
66. S. Tangestaninejad, M. Moghadam, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor, E. Shams, H. Salavati, Catal. Commun, 7, 437-441, (2008).
67. Y.M. Sani, W.M. Ashri, W. Daud, A.R.A. Aziz, 55, 637–643, (2014).

Abstract

Nowadays green chemistry processes are in progress, due to the increasing environmental concern and the substitution of traditional homogeneous catalysts by solid ones. Heteropolyacids are a class of polyoxometalates with very wide applications. Since the reduction and acidic properties of polyoxometalates could be controlled at atomic or molecular levels. Low surface area of heteropolyacids (1-5 m²/g) is the biggest limitation for their catalytic applications. Supporting the heteropolyacids on solid beds with high surface area could improve their catalytic properties in various catalytic systems. In present study nano-boehmite with high surface area (326 m²/g) and high degree of surface hydroxyl groups was used as catalytic bed and this bed was covalently functionalized with 3-(trimethoxysilyl)propyl amine (AFNB). The AFNB was then supported with two of keggins heteropolyacids (HPA/AFNB) and they were characterized by FT-IR, UV-Vis and ICP techniques. The catalytic properties of HPA/AFNB were investigated in epoxidation of various olefins with TBHP and catalytic procedure was optimized for different parameters. Yields of products were investigated by GC. It was found that the optimized conditions with over 98% yield for epoxidation of 0.5 mmol cis-cyclooctene with PMo/AFNB and PW/AFNB were 20 mg of catalyst, 1.12 mmol t-butyl-hydro-peroxide as oxidant and 2 ml carbon tetrachloride as solvent at 77°C. The maximum yields were obtained after 60 and 180 min, with PMo/AFNB and PW/AFN respectively.

Keyword: *Heterogeneous Catalyst, Heteropolyacid, Nano-Boehmite, Epoxidation.*



University of Shahrood

Faculty of Chemistry

Preparation and characterization of $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}] \cdot xH_2O$ and $H_5[PW_{10}V_2O_{40}] \cdot 30H_2O$ supported on functionalized nano-boehmite and investigation of their catalytic application in epoxidation of olefins

Mojgan Jamali

Superrvisors:

Dr. M. Mirzaee

Dr. F. Mohammadi Zonoz

September 2015

