

اللهم اغفر للمسلمين
والمسلمات وجميع المسلمين
المتقين



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

تهیه‌ی هتروپلی آنیون‌های با ساختار کگین نشانده شده بر بستر نانو الیاف پلی-
آنیلین و بررسی کاربرد کاتالیزوری و بیولوژیکی آنها

نگارنده: مرجان نعیم زاده

استاد راهنما

دکتر مهدی میرزائی

استاد مشاور

دکتر شیده موجرلو

بهمن ۱۳۹۶

تقدیر و تشکر:

سپاس خدای را که هرچه دارم از اوست
به امید آن که توفیق یابم جز خدمت به خلق او نکوشم

از تمامی کسانی که مرا در این تحقیق یاری فرموده‌اند به خصوص
استاد راهنمای گرامی آقای دکتر میرزائی ، استاد مشاور سرکار خانم
دکتر موجرلو، دوستان عزیز و هم آزمایشگاهی های خویم متشکرم.

تقدیم به او که آموخت تا پیاموزم

استاد گرامی جناب آقای دکتر میرزائی

تقدیم به آنان که وجودم جز هدیه‌ی وجودشان نیست

پدر و مادر عزیزم

تقدیم به خواهران بهتر از جانم

تعهد نامه

اینجانب مرجان نعیم‌زاده دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه **تهیه‌ی هتروپلی‌آنیون‌های با ساختار کگین نشانده شده بر بستر نانو الیاف پلی-آنیلین و بررسی کاربرد کاتالیزوری و بیولوژیکی آن‌ها** تحت راهنمایی دکتر مهدی میرزائی و دکتر شیده موجرلو متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه 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 پایان‌نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «University of Technology Shahrood» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

امضای دانشجو

تاریخ

مالکیت نتایج و حق نشر

کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده:

هتروپلی‌اسیدها، به دلیل پایداری گرمایی بالا، کاتالیزگرهای معدنی مناسبی در واکنش‌های گوناگون اکسایش و اپوکسایش می‌باشند. در این تحقیق، هتروپلی‌اسیدهای $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ، $H_4[PW_{12}O_{40}]$ ، $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ ، $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ تهیه و بر روی بستر پلی‌آنیلین نشانده شدند. ساختار این ترکیبات به‌وسیله‌ی آنالیزهای FT-IR، XRD، UV-Vis، FE-SEM و EDX بررسی گردید. همچنین آنالیز ICP جهت تعیین درصد فلز موجود در کاتالیزگرهای تهیه شده و نیز آنالیز GC جهت بررسی پیشرفت واکنش‌های کاتالیزوری، انجام شد. سپس کارکرد کاتالیزوری آن‌ها در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها در فاز ناهمگن بررسی شد و جهت بهبود فرایند واکنش، پارامترهای مؤثر بهینه شد. همچنین ویژگی ضدباکتریایی ترکیبات تهیه شده مورد ارزیابی قرار گرفت. بررسی کاتالیزگرها نشان داد در این واکنش، زمان و مقدار کاتالیزگر در پیشرفت واکنش تأثیر به‌سزایی دارد. بررسی‌های ضدباکتریایی این ترکیبات بر روی تعدادی از گونه‌های بیماری‌زا نظیر قارچ فوزاریوم، قارچ ماکروفومینا، قارچ بوتریتیس و نیز باکتری پسیدوموناس سیرنگا انجام شد.

کلمات کلیدی: کاتالیزگرهای ناهمگن، هتروپلی‌اسید، پلی‌آنیلین، اپوکسایش، آلکن.

مقالات برگرفته از پایان نامه:

1- M. Mirzaee, M. Naiemzadeh, "Effect of Vanadium Content on Catalytic Properties of $H_{3+N}pmo_{12-N}V_nO_{40}(N=1-3)$ Supported on Polyaniline For The Epoxidation of Cyclooct", The 18th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Ferdowsi University of Mashhad, Khorasan, **2017**.

2- M. Mirzaee, M. Naiemzadeh, "Epoxidation of Cyclooctene Catalyzed by $H_5W_{10}V_2O_{40}$ Supported on Polyaniline as a Heterogeneous catalys", The 18th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Ferdowsi University of Mashhad, Khorasan, Khorasan, **2017**.

فهرست مطالب

۱	فصل اول.....
۱-۱	پلی اکسومتال ها.....
۱-۱-۱	تاریخچه ی پلی اکسومتال ها.....
۲-۱-۱	ساختار پلی اکسومتال ها.....
۱-۲-۱-۱	ساختار کگین.....
۲-۲-۱-۱	ساختار ولز-داوسون.....
۳-۲-۱-۱	ساختار دکستر- سیلورتون.....
۴-۲-۱-۱	ساختار اندرسون- اوانس.....
۵-۲-۱-۱	ساختار لیندکویست.....
۳-۱-۱	خواص هتروپلی اسیدها.....
۱-۳-۱-۱	پایداری و ثبات.....
۲-۳-۱-۱	سایت های فعال هتروپلی اسیدها.....
۴-۱-۱	کاربردهای هتروپلی اسیدها.....
۵-۱-۱	پلی آنیلین.....
۱-۵-۱-۱	روش های سنتز پلی آنیلین.....
۲-۱	اپوکسایش آلکن ها.....
۱-۲-۱	مروری بر پژوهش های گذشته و بررسی تعدادی از مکانیسم های آن ها.....
۳-۱	بررسی خواص آنتی باکتریال هتروپلی اسیدها.....
۱-۳-۱	قارچ ماکروفومینا.....
۲-۳-۱	قارچ بوتریتیس سینرا.....
۳-۳-۱	قارچ فوزاریوم گرمینه.....
۴-۳-۱	باکتری پسیدوموناس سیرنگا (P.S.S).....
۴-۱	هدف.....
۲۹	فصل دوّم.....

- ۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری هتروپلی اسیدهای نشانده شده بر روی نانو الیاف پلی‌آنیلین در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها ۳۰
- ۱-۱-۲ مواد شیمیایی استفاده شده ۳۰
- ۲-۱-۲ گونه‌های بیولوژیکی به کار گرفته شده ۳۰
- ۳-۱-۲ دستگاه‌های به کار گرفته شده ۳۱
- ۱-۳-۱-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC) ۳۱
- ۲-۳-۱-۲ دستگاه طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) ۳۱
- ۳-۳-۱-۲ دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی (UV-Vis) ۳۱
- ۴-۳-۱-۲ دستگاه آنالیز حرارتی (TGA) ۳۲
- ۵-۳-۱-۲ دستگاه FE-SEM و EDX ۳۲
- ۶-۳-۱-۲ دستگاه آنالیز عنصری (ICP) ۳۲
- ۷-۳-۱-۲ هود بیولوژیک ۳۲
- ۸-۳-۱-۲ اتوکلاو ۳۲
- ۹-۳-۱-۲ انکوباتور ۳۲
- ۴-۱-۲ تهیه‌ی هتروپلی اسیدهای کگین ۳۳
- ۱-۴-۱-۲ تهیه‌ی هتروپلی اسید $H_4[PW_{12}O_{40}]$ ۳۳
- ۲-۴-۱-۲ تهیه‌ی هتروپلی اسید $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ۳۳
- ۳-۴-۱-۲ تهیه‌ی هتروپلی اسید $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ ۳۴
- ۴-۴-۱-۲ تهیه‌ی هتروپلی اسید $H_4[PMo_{11}VO_4]$ ۳۴
- ۵-۴-۱-۲ تهیه‌ی هتروپلی اسید $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ ۳۵
- ۵-۱-۲ تهیه‌ی بستر پلی‌آنیلین ۳۶
- ۱-۵-۱-۲ نشاندن هتروپلی اسیدهای کگین تهیه شده بر روی بستر پلی‌آنیلین ۳۶
- ۲-۵-۱-۲ بررسی میزان جذب هتروپلی اسیدها بر روی بستر نانو الیاف پلی‌آنیلین به وسیله‌ی تکنیک UV-Vis ۳۶
- ۶-۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن HPA-PANI در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها ۳۷
- ۱-۶-۱-۲ بررسی اثر حلال ۳۷
- ۲-۶-۱-۲ بررسی اثر اکسنده ۳۷
- ۳-۶-۱-۲ بررسی اثر دما ۳۸

۳۸.....	۲-۱-۶-۴ بررسی اثر مقدار اکسنده
۳۹.....	۲-۱-۶-۵ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۳۹.....	۲-۱-۶-۶ بررسی اثر زمان
۳۹.....	۲-۱-۶-۷ بررسی توانایی کاتالیزگر بازیابی شده در اپوکسایش سیکلواکتن
۳۹.....	۲-۱-۶-۸ بررسی اپوکسایش سایر آلکنها با استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن HPVMo-PANI
۴۰.....	HPV ₂ W-PANI و HPV ₂ Mo-PANI
۴۰.....	۲-۲ بررسی ویژگی‌های آنتی‌باکتریال ترکیبات تهیه شده HPA-PANI
۴۰.....	۲-۲-۱ انواع روش‌های ارزیابی اثر بازدارندگی ترکیبات بر روی قارچ‌های مورد نظر
۴۳.....	فصل سوم
۴۴.....	۳-۱ شناسایی و بررسی کاتالیزگرها
۴۴.....	۳-۱-۱ شناسایی هتروپلی‌اسیدها
۴۸.....	۳-۱-۲ شناسایی بستر نانو فیبر پلی‌آنیلین
۴۸.....	۳-۱-۳ بررسی جذب هتروپلی‌اسیدهای تهیه شده بر روی بستر نانو فیبر پلی‌آنیلین به روش UV-VIS
۵۴.....	۳-۱-۴ شناسایی کاتالیزگرهای تهیه شده و بررسی پایداری حرارتی آنها
۵۷.....	۳-۲ بررسی کارایی کاتالیزگرهای ناهمگن HPVMo-PANI، HPV ₂ Mo-PANI و HPV ₂ W-PANI در واکنش اپوکسایش آلکنها
۶۰.....	۳-۲-۱ بررسی اثر نوع حلال
۶۲.....	۳-۲-۲ بررسی اثر نوع اکسنده
۶۳.....	۳-۲-۳ بررسی اثر دما
۶۴.....	۳-۲-۴ بررسی اثر مقدار اکسنده
۶۶.....	۳-۲-۵ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۶۷.....	۳-۲-۶ بررسی اثر زمان
۶۹.....	۳-۲-۷ بررسی بازیابی سه کاتالیزگر در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن
۶۹.....	۳-۲-۸ بررسی اپوکسایش دیگر آلکنها با کاتالیزگرهای ناهمگن HPV ₂ W-PANI، HPVMo-PANI و PANI
۷۱.....	۳-۲-۹ جمع‌بندی شرایط بهینه

۱۰-۲-۳	مکانیسم احتمالی اپوکسایش کاتالیزوری آلکنها با کاتالیزگرهای HPV ₂ W-PANI،
۷۴	HPV ₂ Mo-PANI و HPVMO-PANI
۱۱-۲-۳	مقایسه‌ی توانایی کاتالیزورهای ناهمگن تهیه شده HPV ₂ W-PANI، HPVMO-PANI و
۷۶	HPV ₂ Mo-PANI با نمونه کارهای گذشته
۷۸	۳-۳ نتایج آنتی‌باکتریال
۸۲	آینده‌نگری:
۸۳	محاسبات:
۸۶	منابع:

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: هتروپلی اسید کگین $H_3PW_{12}O_{40}$ ۵
- شکل ۲-۱: ساختار آنیون $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ نمونه‌ای از هتروپلی اسید نوع کگین ۷
- شکل ۳-۱: ساختار ولز-داوسون ۸
- شکل ۴-۱: ساختار دکستر-سیلورتون ۱۰
- شکل ۵-۱: ساختار دکستر-سیلورتون از نمایی دیگر ۱۰
- شکل ۶-۱: ساختار اندرسون-اوانس ۱۰
- شکل ۷-۱: ساختار لیندکویست ۱۱
- شکل ۸-۱: ساختار لیندکویست از نمای دیگر ۱۱
- شکل ۹-۱: ساختار پلی‌آنیلین ۱۵
- شکل ۱۰-۱: (a) گروه فنیل‌دی‌آمین، (b) گروه کینوئیددی‌آمین ۱۵
- شکل ۱۱-۱: ساختار فرم‌های مختلف پلی‌آنیلین ۱۶
- شکل ۱۲-۱: نمونه‌های از واکنش اپوکسایش آلکن‌ها ۱۸
- شکل ۱۳-۱: مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها در سیستم ونگ ۱۹
- شکل ۱-۳: طیف FT-IR ساختار هتروپلی اسید $H_4[PW_{12}O_{40}]$ ۴۵
- شکل ۲-۳: طیف FT-IR ساختار هتروپلی اسید $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ۴۵
- شکل ۳-۳: طیف FT-IR هتروپلی اسید $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ ۴۶
- شکل ۴-۳: طیف FT-IR هتروپلی اسید $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ ۴۷
- شکل ۵-۳: طیف FT-IR هتروپلی اسید $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ ۴۷
- شکل ۶-۳: طیف FT-IR بستر پلی‌آنیلین ۴۸
- شکل ۷-۳: تصویر FE-SEM پلی‌آنیلین ۴۹
- شکل ۸-۳: تصویر FE-SEM کاتالیزگر HPV_{Mo}-PANI ۵۰
- شکل ۹-۳: تصویر FE-SEM کاتالیزگر HPV_{2Mo}-PANI ۵۰
- شکل ۱۰-۳: تصویر FE-SEM کاتالیزگر HPV_{2W}-PANI ۵۱
- شکل ۱۱-۳: آنالیز EDX کاتالیزگر ناهمگن HPV_{Mo}-PANI ۵۲
- شکل ۱۲-۳: آنالیز EDX کاتالیزگر ناهمگن HPV_{2Mo}-PANI ۵۲
- شکل ۱۳-۳: آنالیز EDX کاتالیزگر ناهمگن HPV_{2W}-PANI ۵۳
- شکل ۱۴-۳: آنالیز XRD کاتالیزگر ناهمگن HPV_{2W}-PANI ۵۳

شکل ۳-۱۵: آنالیز XRD کاتالیزگر ناهمگن HPVMo-PANI ۵۴

شکل ۳-۱۶: آنالیز XRD کاتالیزگر ناهمگن HPV₂Mo-PANI ۵۴

شکل ۳-۱۷: طیف UV-Vis محلول ۲/۵ مولار هتروپولی اسید HPV₂W-PANI بر روی بستر پلی آنیلین ۵۵

شکل ۳-۱۸: طیف UV-Vis محلول ۲/۵ مولار هتروپولی اسید HPVMo-PANI بر روی بستر پلی آنیلین ۵۵

شکل ۳-۱۹: طیف UV-Vis محلول ۲/۵ مولار هتروپولی اسید HPV₂Mo-PANI بر روی بستر پلی آنیلین ۵۶

شکل ۳-۲۰: طیف FT-IR کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده ۵۷

شکل ۳-۲۱: آنالیز حرارتی TG-DTG کاتالیزگر ناهمگن HPVMo-PANI ۵۸

شکل ۳-۲۲: آنالیز حرارتی TG-DTG کاتالیزگر ناهمگن HPV₂Mo-PANI ۵۸

شکل ۳-۲۳: آنالیز حرارتی TG-DTG کاتالیزگر ناهمگن HPV₂W-PANI ۵۹

شکل ۳-۲۵: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر اکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه‌ی جوش هر حلال و در شرایط رفلاکس، انجام شد). ۶۱

شکل ۳-۲۶: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر اکسنده، ۱ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه‌ی جوش هر حلال و در شرایط رفلاکس، انجام شد). ۶۳

شکل ۳-۲۷: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر دما در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر اکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۲-او دی کلرواتان، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن و در شرایط رفلاکس، انجام شد). ۶۴

شکل ۳-۲۸: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر اکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۲-او دی کلرواتان، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای

کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلاکس، انجام شد.) ۶۵

شکل ۳-۲۹: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۰/۴ میلی‌لیتر اکسنده‌ی TBHP، ۱ میلی‌لیتر حلال ۲-او دی کلرواتان، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلاکس، انجام شد.) ۶۷

شکل ۳-۳۰: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر زمان در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم به ترتیب برای کاتالیزگرهای HPV₂Mo-PANI، HPVMo-PANI و HPV₂W-PANI، مقدار ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۰/۴ میلی‌لیتر اکسنده‌ی TBHP، ۱ میلی‌لیتر حلال ۲-او دی کلرواتان، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلاکس، انجام شد.) ۶۹

شکل ۳-۳۱: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر کاتالیزگر بازیابی شده در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم به ترتیب برای کاتالیزگرهای HPV₂Mo-PANI، HPVMo-PANI و HPV₂W-PANI، مقدار ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۰/۴ میلی‌لیتر اکسنده‌ی TBHP، ۱ میلی‌لیتر حلال ۲-او دی کلرواتان، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلاکس، انجام شد.) ۷۰

شکل ۳-۳۲: نمودار نتایج حاصل از بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم به ترتیب برای کاتالیزگرهای HPV₂Mo-PANI، HPVMo-PANI و PANI، مقدار ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۰/۴ میلی‌لیتر اکسنده‌ی TBHP، ۱ میلی‌لیتر حلال ۲-او دی کلرواتان، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلاکس، انجام شد.) ۷۳

شکل ۳-۳۳: مکانیسم احتمالی اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها با کاتالیزگر HPV₂Mo-PANI ۷۶

شکل ۳-۳۴: تأثیر بازدارندگی از رشد کاتالیزگر، الف- هتروپلی اسید، ب- پلی‌آنیلین، ج- کاتالیزگر بر قارچ ماکروفومینا فوسئولینا، سه روز پس از کشت در محیط PDA در مقایسه با شاهد ۷۸

شکل ۳-۳۵: تأثیر بازدارندگی از رشد ترکیبات، الف- پلی‌آنیلین، ب- هتروپلی اسید، ج- کاتالیزگر بر قارچ فوزاریوم گرمینه، سه روز پس از کشت در محیط PDA در مقایسه با شاهد ۷۹

شکل ۳-۳۶: تأثیر بازدارندگی از رشد ترکیبات، الف- هتروپلی اسید، ب- پلی‌آنیلین، ج- کاتالیزگر بر قارچ بوتریتیس سینرا، سه روز پس از کشت در محیط PDA در مقایسه با شاهد ۸۰

شکل ۳-۳۷: تأثیر بازدارندگی از رشد ترکیبات، الف- هتروپلی اسید، ب- پلی آنیلین، ج- کاتالیزگر بر باکتری پسیدوموناس سیرنگا، سه روز پس از کشت در محیط N.A در مقایسه با شاهد ۸۱

فهرست جداول

- جدول ۱-۱: برخی از انواع پلی اکسومتال ها و ویژگی آن ها ۶
- جدول ۱-۲: انواع اکسیژن های هتروپولی اسید کگین ۷
- جدول ۱-۳: اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزگر $TBA_4(V-V_2XW_{10})$ با اکسندهی H_2O_2 که X می تواند فسفر یا سیلیسیم باشد ۲۲۲
- جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی ۳۱
- جدول ۱-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر اکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه ی جوش هر حلال و در شرایط رفلاکس، انجام شد). ۶۱
- جدول ۲-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر اکسنده، ۱ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه ی جوش هر حلال و در شرایط رفلاکس، انجام شد). ۶۲
- جدول ۳-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر دما در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر اکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۱-۲ دی کلرواتان، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه ی مولیبدن و تنگستن و در شرایط رفلاکس، انجام شد). ۶۴
- جدول ۴-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر اکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۱-۲ دی کلرواتان، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلاکس، انجام شد). ۶۵

جدول ۳-۵: نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی ۰/۴ میلی لیتر اکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۱و۲-دی کلرواتان، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلاکس، انجام شد.)..... ۶۶

جدول ۳-۶: نتایج حاصل از بررسی اثر زمان در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم به ترتیب برای کاتالیزگرهای HPV₂MO-PANI، HPVMO-PANI و HPV₂W-PANI، مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر اکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۱و۲-دی کلرواتان، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلاکس، انجام شد.)..... ۶۸

جدول ۳-۷: نتایج حاصل از بررسی اثر کاتالیزگر بازیابی شده در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم به ترتیب برای کاتالیزگرهای HPV₂MO-PANI، HPVMO-PANI و HPV₂W-PANI، مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر اکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۱و۲-دی کلرواتان، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلاکس، انجام شد.)..... ۷۰

جدول ۳-۸: نتایج حاصل از بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم به ترتیب برای کاتالیزگرهای HPV₂MO-PANI، HPVMO-PANI و PANI، مقدار ۰/۵ میلی مول آلکن، ۰/۴ میلی لیتر اکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۱و۲-دی کلرواتان، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلاکس، انجام شد.)..... ۷۲

جدول ۳-۹: جمع بندی شرایط بهینه برای واکنش اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده..... ۷۴

جدول ۳-۱۰: مقایسه‌ی عملکرد کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده در این تحقیق با منابع دیگر..... ۷۷

فصل اوّل

مقدمه

۱-۱ پلی اکسومتال‌ها

نوعی از کلاسترهای معدنی که به سبب داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد مورد توجه محققان قرار گرفتند، خانواده‌ی بزرگ پلی اکسومتال‌ها می‌باشند. این ترکیبات کاربردهای گسترده‌ای در زمینه‌های گوناگون به‌خصوص به‌عنوان کاتالیزگر دارند. از آنجا که علم به سمت استفاده از کاتالیزگرهای با بهره‌ی بالا و در عین حال سازگار با طبیعت است، این نوع کاتالیزگرها در میان دانشمندان به جهت چنین خصوصیتی از توجه ویژه‌ای برخوردارند و پژوهش‌های بسیاری را به خود اختصاص داده‌اند [۱].

۱-۱-۱ تاریخچه‌ی پلی اکسومتال‌ها

تهیه‌ی پلی اکسومتال‌ها به سال ۱۸۲۶ بازمی‌گردد، زمانی که برزیلیوس^۲ برای نخستین بار نمک هتروپلی‌اسید آمونیوم ۱۲-مولیبدوفسفات را کشف کرد. پس از آن، در سال ۱۸۴۸ سوانبرگ^۳ و ستراو^۴ از این ترکیب، در شیمی تجزیه به‌عنوان ماده‌ی اولیه در تعیین مقدار فسفر استفاده کردند. تا سال ۱۹۰۸ چیزی حدود ۷۵۰ گونه از این ترکیبات گزارش شد. اما تا آن زمان ساختار این ترکیبات همچنان معماً باقی مانده بود [۱]. تا اینکه روسینهایم^۵ [۲] و پائولینگ^۶ [۲] و میولاتی^۷ [۳]، ساختارهایی از این ترکیبات بر پایه‌ی پیوند فلز-اکسیژن را حدس زدند اما بهتر است گفته شود اولین گام به‌سوی شناسایی ساختار پلی اکسومتال‌ها در سال ۱۹۲۹ توسط پائولینگ برداشته شد. براساس قواعد پائولینگ، برای بلورهای یونی کمپلکس‌های آنیون ۱۲-تنگستو ساختاری بر پایه‌ی چهاروجهی-های مرکزی PO_4 یا SiO_4 احاطه شده به وسیله‌ی هشت‌وجهی‌های WO_6 پیشنهاد شد، برای به حداقل رساندن دافعه‌ی الکتروستاتیکی، همه‌ی اتصالات، از طریق رأس حدس زده شد [۱ و ۴].

1- Clusters
2- Berzelius
3- Svenberg
4- Struve
5- Rozenhaim
6- Pauling
7- Miolati

این نظریه شک دانشمندان را در زمینه مطالعات ساختاری با استفاده از اشعه ایکس برانگیخت و سرانجام در سال ۱۹۳۳ کگین^۸ این معما را حل کرد. او ساختار هتروپلی اسید $H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot 5H_2O$ (که بعدها ثابت شد این ترکیب ۶ آبه است) را از طریق مطالعه پراش پرتو ایکس از پودر شناسایی و گزارش کرد. این ساختار شامل هشتوجهی‌های WO_6 مشترک از طریق رأس و یال (لبه) می باشد. پس از آن تا سال ۱۹۴۸ دیگر ساختاری از پلی‌اکسومتال‌ها گزارش نشد. در سال ۱۹۴۸ اوانس^۹ ساختار نمک $[Te^{6+}Mo_6O_{24}]^{6-}$ را به‌وسیله‌ی آنالیز پراش پرتو ایکس از تک بلور تعیین کرد. در واقع اندرسون^{۱۰} دوازده سال قبل ساختار این ترکیب را حدس زده بود به همین دلیل اکنون این ساختار، با عنوان ساختار اندرسون-اوانس شناخته می‌شود. در سال ۱۹۵۳ داوسون نیز ساختار گونه‌ای جدید از پلی‌اکسومتال‌ها را کشف کرد که اکنون مشهور به ساختار ولز-داوسون^{۱۱} می‌باشند.

تا سال ۱۹۹۵، ساختار X-Ray حدود ۱۸۰ پلی‌اکسومتال گزارش شد و کلکسیون عظیم حاصل از این پژوهش‌ها جمع‌آوری و منتشر شد [۲].

۱-۱-۲ ساختار پلی‌اکسومتال‌ها

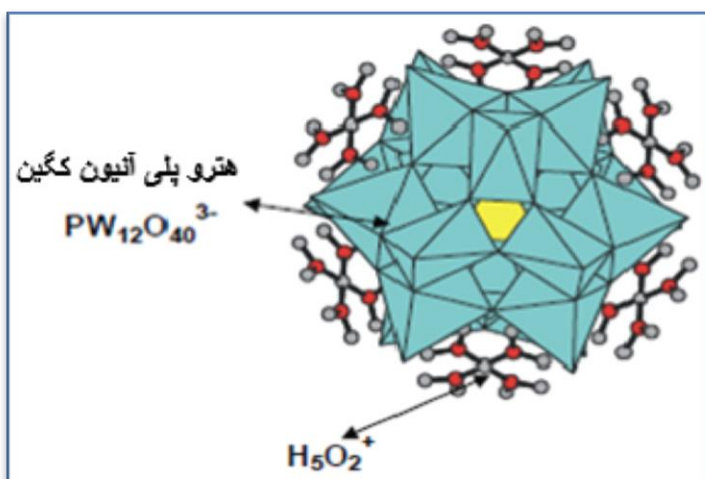
پلی‌اکسومتال‌ها ترکیبات کلاستری کاتیونی و آنیونی هستند که دارای پیوندهای فلز-اکسیژن می‌باشند. [۵] این ترکیبات دارای ساختارهای گوناگون با واحدهای MO_x ($x=5, 6$) هستند که M نشان‌دهنده‌ی فلز الحاقی^{۱۲} در بالاترین حالت اکسایش خود همچون W، Mo، V، Nb، Ta می‌باشد، البته می‌توان این فلزات را با فلزات دیگر همچون Al، Ti، Cr، Mn، Fe، Ni نیز جایگزین کرد [۶-۸].

8- Keggin
9- Evans
10- Anderson
11- Wells- Dawson
12- Addenda Metal

پلی‌اکسومتال‌ها به دو گروه کلی تقسیم می‌شوند که عبارتند از: ایزوپلی‌آنیون^{۱۳} و هتروپلی‌آنیون^{۱۴} [۲].

۹]. ایزوپلی‌آنیون‌ها ترکیباتی با چارچوب اکسید فلزی هستند که از فلزات واسطه با آرایش الکترونی d^0 و لیگاندهای اکسیژن تشکیل شده‌اند. این ترکیبات، از واحدهای MO_6 که به صورت گوشه مشترک و لبه مشترک در کنار هم قرار گرفته‌اند به‌وجود آمده‌اند. ایزوپلی‌آنیون‌ها، فاقد هترواتم مرکزی بوده و همین امر نیز سبب ناپایداری آن‌ها می‌شود. [۹ و ۱۰]. هتروپلی‌آنیون‌ها نسبت به ساختار ایزوپلی‌آنیون، مهم‌تر و پرکاربردتر هستند. همان‌طور که از نام آن مشخص است علاوه بر اکسیژن و فلز الحاقی M ، شامل هترواتم X نیز می‌باشد که مرکزیت این ساختار را در بر می‌گیرد. X می‌تواند شامل عناصری مانند بور، آلومینیوم، ژرمانیوم و تمامی عناصر واسطه ردیف اول باشد. در این ساختار، هشت‌وجهی‌های MO_6 نه تنها از طریق رأس و یال بلکه گاهی از طریق وجه نیز در کنار یکدیگر قرار می‌گیرند. با اسیدی شدن محلول آبی هتروپلی‌آنیون‌ها و با قرارگیری H^+ ، H_3O^+ و $H_5O_2^+$ در کنار این آنیون‌ها، خنثی شده و مهم‌ترین زیرمجموعه‌ی پلی‌اکسومتال‌ها را تحت عنوان هتروپلی‌اسیده‌ها، تشکیل می‌دهند. هتروپلی‌اسیده‌ها معمولاً به صورت بلورهای یونی هستند که حفره‌های شبکه‌ی آن‌ها را آب تبلور اشغال کرده است، این مولکول‌های آب از طریق پیوند هیدروژنی وارد ساختار شبکه شده و با حرارت دادن به آسانی از ساختار حذف می‌شوند. تعداد مولکول‌های آب متغیر بوده و با تغییر تعداد آن‌ها ساختار بلوری هتروپلی‌اسید نیز تغییر می‌کند. در شکل ۱-۱ مثالی از هتروپلی‌آنیون‌های کگین نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل دیده می‌شود با قرار گرفتن مولکول‌های آب در اطراف این آنیون، ساختار بلوری هتروپلی‌اسید کگین به‌وجود آمده است. [۱۱ و

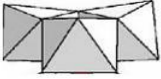



[۱۲



شکل ۱-۱: هتروپلی اسید کگین $H_3PW_{12}O_{40}$

همان‌طور که اشاره شد هتروپلی اسیدها شامل ساختارهای گوناگونی از جمله کگین، ولز--
 داوسون، اندرسون-اوانس و ... می‌باشند که شایسته است به‌طور جداگانه، در مورد مهم‌ترین گونه-
 های این خانواده صحبت شود. در جدول ۱-۱ برخی از این ساختارها به همراه ویژگی‌های آنها آورده
 شده است [۲ و ۸].

جدول ۱-۱: برخی از انواع پلی اکسومتال ها و ویژگی آن ها

نوع	فرمول مولکولی	نحوی اتصال	گروه مرکزی	X^{n+}	نوع کلاستر
کگین	$X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$	رأس و یال	XO_4	$P^{5+}, As^{5+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, C^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}$	
ولز-داوسون	$X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$	رأس	XO_4	P^{5+}, As^{5+}	
اندرسون-اوانس	$X^{n+}M_6O_{24}^{(12-n)-}$	رأس	XO_6	$Te^{6+}, I^{7+}, Co^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}$	
دکستر- سیلورتون ^{۱۵}	$X^{n+}M_{12}O_{42}^{(12-n)-}$	وجه	XO_6	$P^{5+}, As^{5+}, Si^{4+}, Ge^{4+}, C^{4+}, Ce^{4+}, Th^{4+}$	
لیندکوئیست ^{۱۶}	$X^{n+}M_6O_{19}^{(12-n)-}$	رأس	XO_6	P^{5+}, As^{5+}	-

۱-۲-۱-۱ ساختار کگین

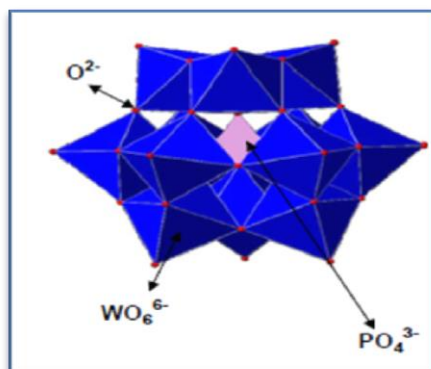
اولین ساختار هتروپلی اسیدها، ساختار کگین است که نخستین بار کگین در سال ۱۹۳۳ با مطالعه‌ی پراش پرتو ایکس این ساختار ($H_3PW_{12}O_{40}$) را شناسایی کرد. این ساختار دارای فرمول عمومی $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$ می‌باشد که در آن X هترواتم، M فلز الحاقی (معمولا Mo^{6+} یا W^{6+}) و x عدد اکسایش فلز الحاقی می‌باشد. یون فلزی M^{6+} را می‌توان با گونه‌های فلزی V^{5+}, Co^{2+}, Zn^{2+} و ... جایگزین کرد. به عنوان مثال هتروپلی آنیون کگین ترکیب $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ، در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود این ترکیب، متشکل از یک چهاروجهی PO_4

15- Dexter- Silverton

16- Lindquist

مرکزی است که به وسیله‌ی هشت وجهی‌های WO_6 مشترک در رأس و یال احاطه شده است. این

هشت وجهی‌ها به صورت چهار گروه M_3O_{13} در کنار هم قرار گرفته‌اند [۲، ۱۳ و ۱۴]



شکل ۱-۲: ساختار آنیون $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ نمونه‌ای از هتروپولی اسید نوع کگین [۱۳].

چهار نوع اکسیژن در ساختار هتروپولی اسیدهای کگین وجود دارد که ویژگی‌های آن‌ها در جدول ۲-۱

آورده شده است [۲].

جدول ۲-۱: انواع اکسیژن‌های هتروپولی اسید کگین [۲]

تعداد اتم‌های اکسیژن	نحوه‌ی اتصال با اتم‌های دیگر	نوع اتم اکسیژن
۱۲	اتم اکسیژن انتهایی ^{۱۷}	M=O
۱۲	پل لبه‌ای مشترک ^{۱۸} با یکی از گروه‌های M_3O_{13}	M-O-M
۱۲	پل گوشه‌ای متصل ^{۱۹} به دو گروه M_3O_{13} مختلف	M-O-M
۴	داخلی متصل به چهار وجهی ^{۲۰}	X-O-M

17- Terminal Oxygen

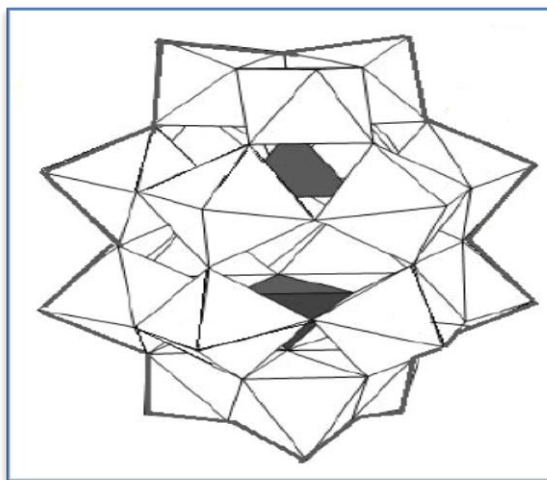
18- Edge-Bridging Oxygen

19- Center – Bridging Oxygen

20- Internal Oxygen

۱-۲-۲ ساختار ولز-داوسون

نخستین بار در سال ۱۸۹۲ کرم^{۲۱} سنتز فسفوتنگستیک نوع ولز داوسون را توصیف کرد اما حدود ۶۰ سال بعد از آن، ولز و داوسون به وسیله‌ی مطالعات کریستالوگرافی^{۲۲} این ترکیب، به طور دقیق مهر تاییدی بر وجود این ساختار نهادند. این ساختار دارای فرمول عمومی $[X_2M_{18}O_{62}]^{2x-16}$ بوده که M فلز الحاقی Mo^{6+} و یا W^{6+} و X هترو اتم P^{5+} و یا As^{5+} و از تعدادی هشتوجهی که هشتوجهی مرکزی را احاطه می‌کند، تشکیل شده است. نمونه‌ای از این ساختار در شکل ۱-۳ آورده شده است همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود این ترکیب بر خلاف ساختارهای دیگر از دو هترو-اتم X که به صورت چهاروجهی XO_4 به وسیله‌ی هشتوجهی‌های MO_6 لبه و گوشه مشترک احاطه شده‌اند، تشکیل شده است [۱۷-۱۴]



شکل ۱-۳: ساختار ولز-داوسون [۱۴].

۱-۲-۳ ساختار دکستر - سیلورتون

دارای فرمول عمومی $[XM_{12}O_{42}]^{x-12}$ است که M معمولا Mo^{6+} و هترو اتم X شامل Ce^{5+} ، Th^{5+} و U^{5+} می‌باشد [۲]. این ساختارها دارای دو ویژگی هستند:

21- kherman

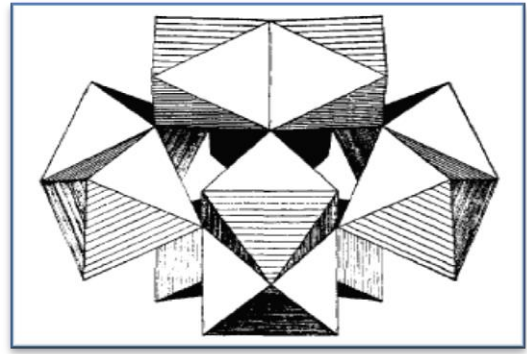
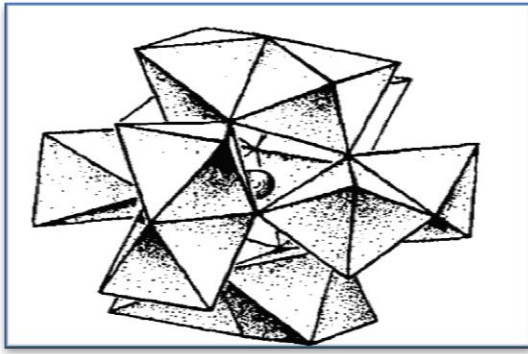
22- Crystallography

۱- در خانواده‌ی بزرگ پلی‌اکسومتال‌ها، تنها ساختاری است که شامل هشت‌وجهی‌های MO_6 مشترک در وجه می‌باشد.

۲، ساختار کلی یک بیست‌وجهی است که از اتم‌های مولیبدن و اکسیژن تشکیل شده است و در مرکز بیست‌وجهی هترواتم X قرار گرفته است.

این ساختار دارای کوئوردیناسیون دوازده و شکل بیست‌وجهی است که اتم‌های اکسیژن به صورت دو اتصال وجهی با هر شش واحد Mo_2O_9 تشکیل شده است. یون‌های آب و کاتیون در این ساختار نیز برای پر کردن فضای بین آنیون‌ها و اتصال ساختار در یک شبکه با پیوند هیدروژنی می‌باشند .

شکل ۱-۴ [۱۴]، ساختار آنیون $[CeMo_{12}O_{42}]^{8-}$ را نشان داده است، همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود این ساختار، شامل شش واحد Mo_2O_9 می‌باشد که از دو هشت‌وجهی مشترک در وجه تشکیل شده است. در شکل ۵-۱ [۱۸]، واحدهای Mo_2O_9 متصل شده به وسیله‌ی رأس با هر چهار واحد Mo_2O_9 برای ساختار آنیون نشان داده شده است. [۱۸]



شکل ۱-۵: ساختار دکستر-سیلورتون از نمایی دیگر [۱۸].

شکل ۱-۴: ساختار دکستر-سیلورتون [۱۴]

۱-۲-۴ ساختار اندرسون - اوانس

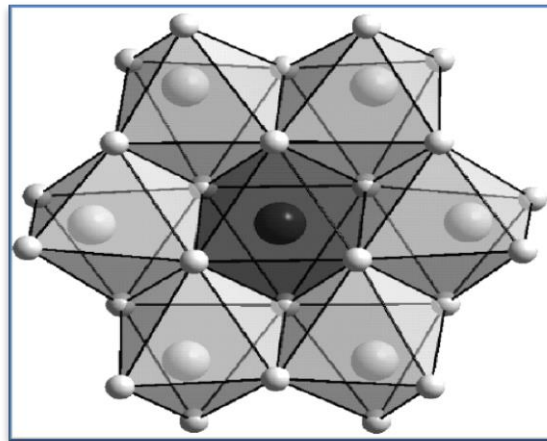
این ساختار نخستین بار در سال ۱۹۴۸ با مطالعه‌ی ساختار آنیون $[\text{Te}^{6+}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ توسط

اوانس شناسایی شده است. شکل ۱-۶، ساختار این ترکیب را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌-

شود این ساختار، دارای آرایش مسطح متشکل از شش هشت‌وجهی MoO_6 مشترک از لبه‌هاست که

یک اتم مرکزی را احاطه کرده‌اند. اتم مرکزی اغلب Te^{6+} می‌باشد که با شش اتم اکسیژن احاطه

شده است و ساختار TeO_6 را می‌سازد [۱۹-۲۲]

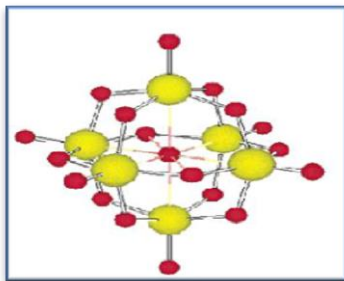


شکل ۱-۶: ساختار اندرسون - اوانس [۲۲].

۱-۲-۵ ساختار لیندکویست

این ساختار دارای فرمول عمومی $[XM_6O_{19}]^{19-}$ می‌باشد که به دلیل ساختار مسطح آن، به عنوان مدل‌های مولکولی برای یک سطح اکسید ایده‌آل مشاهده شده است.

این ساختار از تعدادی واحد هشت‌وجهی MO_6 که از طریق لبه‌های اکسیژن کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند متشکل شده است. بنابراین تقارن آن، به طور تقریبی O_h می‌باشد. نمونه‌هایی از این ساختار و نحوه‌ی قرارگیری اتم‌ها در شکل‌های ۷-۱ و ۸-۱ نمایش داده شده است. [۱۷، ۲۳ و ۲۴]



شکل ۸-۱: ساختار لیندکویست از نمای دیگر [۱۷].



شکل ۷-۱: ساختار لیندکویست [۱۷].

۱-۱-۳ خواص هتروپلی‌اسیدها

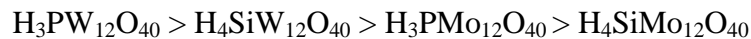
بیش از دو قرن است که هتروپلی‌اسیدها با توجه به خواص منحصر به فرد خود، تحقیقات بسیاری را به خود اختصاص داده‌اند. کاربردهای آن‌ها در زمینه‌های گوناگون مثل آنالیز مواد، تهیه کاتالیزگر، علم مواد و داروسازی می‌باشد. خواص شگفت‌انگیز پلی‌اکسومتال‌ها از جمله قدرت اسیدی، خواص کاهشی، پایداری بالا و حساسیت قابل توجه به نور و الکتروسیسته موجب شده که در زمینه‌های گوناگون کارایی داشته باشند. این خواص به ماهیت این ترکیبات وابسته است، اتصال اتمی این ترکیبات که در بخش پیشین تعریف شد، تنوع ساختاری این ترکیبات را افزایش داده است. حال برای درک بهتر این ترکیبات و فعالیت آن‌ها، به بررسی مهم‌ترین خواص این ترکیبات پرداخته می‌شود [۲].

[۲۵-۲۷]

۱-۳-۱-۱ پایداری و ثبات

پایداری حرارتی هتروپلی‌اسیدها یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های آن‌ها، به‌خصوص برای کاربرد به‌عنوان کاتالیزگرهای ناهمگن می‌باشد.

ترتیب پایداری حرارتی به‌گونه زیر است:



از طرفی هتروپلی‌اسید نوع کگین ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)، از هتروپلی‌اسید نوع ولز-داوسون ($\text{H}_6\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{64}$) نیز پایدارتر هستند. البته باید توجه داشت که پایداری حرارتی هتروپلی‌اسیدها نسبی است به طوری که $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ پروتون خود را در دمای ۷۲۳-۷۴۳ درجه‌ی سانتیگراد از دست می‌دهد و به‌طور کامل در دمای ۸۷۳ درجه‌ی سانتیگراد تخریب می‌شود [۲۵]. بنابراین دمای بالا باعث از دست رفتن پروتون‌های فعال می‌شود. علاوه‌براین پایداری حرارتی برای بازیابی مجدد کاتالیزگر در دمای بالا نیز مهم است زیرا اکثر کاتالیزگرهای هتروپلی‌اسید در واکنش با فرآورده‌های آلی با تشکیل زغال (کک) غیرفعال می‌شوند و احیای کاتالیزگرها با فرآیند کک‌زدایی^{۲۴} معمولاً نیاز به دمای بالا دارد. (دمای کک‌زدایی مناسب باید کمتر از دمایی باشد که پروتون‌های فعال این ترکیبات از بین می‌روند). آنیون‌های هتروپلی‌اسیدها پایداری خوبی در مقابل اکسید شدن دارند، و نیازی به حفاظت به‌وسیله‌ی گازهای بی‌اثر که برای کاتالیزگرهای آلی لازم است، ندارند [۲۸ و ۲۹].

۱-۳-۱-۲ سایت‌های فعال هتروپلی‌اسیدها

هتروپلی‌اسیدها دارای سایت‌های فعال مختلفی هستند که شامل پروتون‌ها، اتم‌های اکسیژن و فلزات می‌باشد. مشخص شده است که برای واکنش‌های کاتالیزوری اسیدی به‌عنوان اسید برونشند

23- Coke
24- Decoking

عمل کنند. برخی از اتم‌های اکسیژن در سطح هتروپلی آنیون‌ها برای واکنش با پروتون‌ها به اندازه‌ی کافی خصلت بازی دارند. همچنین این اکسیژن‌ها می‌توانند به‌عنوان سایت‌های فعال در واکنش‌های کاتالیزوری بازی شرکت کنند. با وجود این‌ها، بیشتر توجه بر روی فلزات هتروپلی‌اسیدها به‌عنوان سایت‌های فعال می‌باشد. زیرا آن‌ها سایت‌های فعال در همه‌ی واکنش‌های اکسایش، قسمتی از واکنش‌های اسیدی و بسیاری از واکنش‌های دیگر هستند [۲۵].

۴-۱-۱ کاربردهای هتروپلی‌اسیدها

در طی دو قرن گذشته، پژوهش‌های گسترده‌ای در زمینه‌ی پلی‌اکسومتال‌ها و مشتقات آن‌ها صورت گرفته است. این ترکیبات در علم داروسازی [۳۰]، علم مواد [۳۱-۳۳] و علم شیمی به‌خصوص به‌عنوان کاتالیزگر کاربرد دارند [۳۴ و ۳۵]. به کمک روش‌های جدید، اتصالات کووالانسی آمینواسیدها (گلیسین^{۲۵}، آلانین^{۲۶}، لیسین^{۲۷}) به هتروپلی‌اسیدها ممکن شده است. چنین ترکیباتی به‌خصوص در زمینه‌های تشخیص بیوشیمیایی و فعالیت زیست‌شیمیایی پزشکی جالب توجه هستند چرا که آن‌ها با شرایط فیزیولوژیکی سازگارند [۳۶]. خواص رسانایی شیمیایی و الکتروشیمیایی این ترکیبات برای دستگاه‌های حالت جامد مختلف مثل سنسورها، سلول‌های سوختی H_2O_2 ، سلول‌های خورشیدی، نمایش الکتروکرومیک، غشای یونی انتخابی کاربرد دارد [۳۷ و ۳۸].

تا به امروز در بسیاری از فرآیندهای شیمیایی از جمله هیدراسیون پروپن، ایزوبوتن و بوتن، اکسیداسیون ایزوبوتیرو آلدهید با اکسیژن و تبدیل آن به ایزوبوتیریک اسید، پلیمریزاسیون تتراهیدروفوران، آمین‌دار کردن کتون‌ها و تبدیل آن‌ها به ایمین‌ها، اکسیداسیون اتیلن با اکسیژن و تبدیل آن به استیک اسید، استری‌شدن استیک‌اسید و تبدیل آن به اتیل‌استات، هتروپلی‌اسیدها به‌عنوان کاتالیزگر ایفای نقش کرده‌اند [۳۹].

25- Glycine
26- Alanine
27- Lysine

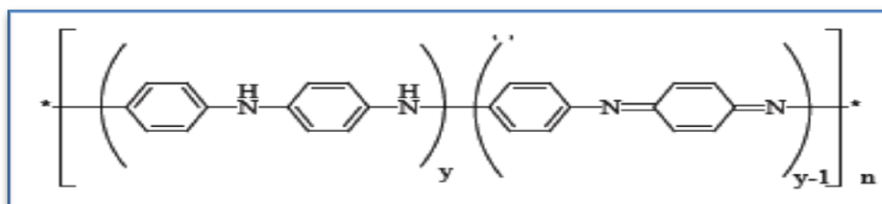
با وجود خواص و ویژگی‌های منحصر به فرد هتروپلی اسیدها و کاربردهای فراوان در زمینه‌های مختلف، این ترکیبات به‌عنوان کاتالیزگر دارای معایبی هستند که کارایی آن‌ها را محدود کرده است. یکی از این معایب، انحلال‌پذیری بالای آن‌ها در حلال‌های آلی می‌باشد، این ویژگی موجب شده است که پس از انجام واکنش، جداسازی کاتالیزگر از محیط واکنش دشوار و پرهزینه باشد. همچنین هتروپلی اسیدها پس از انجام واکنش‌های آلی، روی سطح آن را دوده^{۲۸} گرفته که موجب غیرفعال شدن کاتالیزگر می‌شود و برای از بین بردن این مشکل نیاز به دمایی حدود ۵۰۰-۵۵۰ درجه‌ی سانتیگراد می‌باشد که برای برخی از هتروپلی اسیدها، این دما غیر ممکن است. اما مشکل اصلی این ترکیبات مساحت سطح پایین آن‌ها می‌باشد. برای غلبه بر این مشکلات، آن‌ها را بر روی بسترهای کاتالیزوری قرار می‌دهند. کاتالیزگرهای ناهمگن تولید شده به این روش، به راحتی با روش‌هایی همچون صاف کردن و یا سانتریفیوژ از محیط واکنش جدا شده و تا چندین مرحله قابلیت بازیافت و به‌کارگیری دوباره را دارا هستند.

بسترهای کاتالیزوری به دو دسته‌ی بسترهای معدنی و بسترهای آلی تقسیم‌بندی می‌شوند. از جمله بسترهای معدنی می‌توان به اکسیدهای فلزی، پروسکایت‌ها و زئولیت‌ها اشاره کرد. بسترهای آلی نیز با توجه به خواص منحصر به فردی که دارند توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از پرکاربردترین بسترهای آلی می‌توان به پلی‌آنیلین، پلی‌استایرن، پلی‌آمینو اسید و پلی‌متیل متاکریلات اشاره کرد [۴۰-۴۳].

۱-۱-۵ پلی‌آنیلین

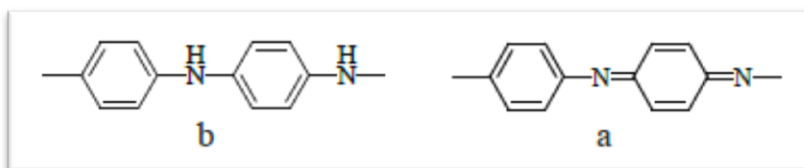
پلیمرهای رسانا زمینه‌ی پژوهشی جالبی در دو دهه‌ی اخیر بوده‌اند، متداول‌ترین این پلیمرها: پلی‌تیوفن، پلی‌استایرن، پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و پلی‌پارافنیلین هستند. از میان پلیمرهای رسانا، پلی‌آنیلین به دلیل ویژگی‌هایی مانند سنتز آسان، قیمت پایین، کاربرد وسیع و راندمان بالای پلیمریزه

شدن توجه بیشتری را به خود جلب کرده است [۴۴-۴۷]. ویژگی‌های الکتریکی، الکتروشیمیایی و نوری پلی‌آنیلین، آن را به ماده‌ای مناسب برای کاربرد در صنایع الکترونیکی، پوشش‌های ضد الکتریسیته‌ی ساکن، پوشش‌های ضد خوردگی تبدیل کرده است. شکل ۹-۱ ساختار پلی‌آنیلین را نشان می‌دهد.



شکل ۹-۱: ساختار پلی‌آنیلین [۴۵].

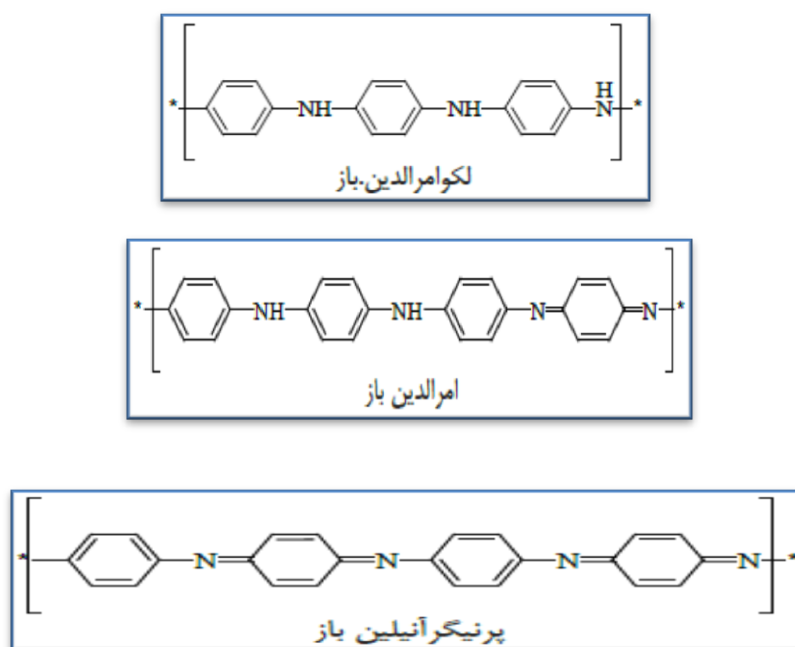
ساختار پلی‌آنیلین شامل گروه‌های تکرار شونده‌ی فنیل‌دی‌آمین و کینوئیدی‌ایمین است. شکل (a- b) ۱-۱۰ به ترتیب گروه‌های تکرار شونده‌ی فنیل‌دی‌آمین و گروه‌های کینوئیدی‌ایمین را نشان می‌دهد.



شکل ۱۰-۱: (a) گروه فنیل‌دی‌آمین، (b) گروه کینوئیدی‌ایمین [۴۵].

مقدار γ می‌تواند از ۱ برای حالت به طور کامل کاهش یافته تا صفر برای حالت به طور کامل اکسید شده تغییر کند. حالت به طور کامل کاهش یافته را لکوآمرالدین^{۲۹} (LB) و حالت به طور کامل

اکسایش یافته را پرنیگرآنیلین^{۳۰} (PB) می‌نامند و حالت نیمه کاهش یافته را امرالدین باز^{۳۱} ($y = 3$) (EB) (0/5) می‌نامند، که یک کوپلیمر^{۳۲} شامل گروه‌های کاهش یافته فنیلندی‌آمین و گروه‌های اکسید شده کینوئیددی‌ایمین است. پلی‌آنیلین در حالت‌های متفاوت اکسایشی دارای ویژگی‌ها و رسانایی‌های الکتریکی متفاوت و رنگ‌های متفاوت است. در بین این سه شکل، امرالدین باز، فرم رسانای پلی‌آنیلین است و پرنیگرآنیلین باز و لکوامرالدین باز نارسا هستند. این سه فرم پلی‌آنیلین در اثر واکنش اکسایش و کاهش به همدیگر قابل تبدیل هستند. شکل ۱-۱۱ فرم‌های مختلف پلی‌آنیلین را نشان می‌دهد.



شکل ۱-۱۱: ساختار فرم‌های مختلف پلی‌آنیلین [۴۶].

۱-۵-۱-۱ روش‌های سنتز پلی‌آنیلین

پلی‌آنیلین به دو روش اکسایش الکتروشیمیایی و اکسایش شیمیایی سنتز می‌شود [۴۸ و

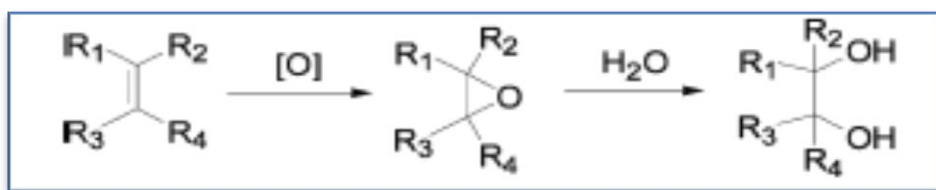
۴۹]. در روش اکسایش شیمیایی، به طور معمول به محلول آبی اسیدی حاوی آنیلین، یک ماده‌ی

30- Perniger Aniline
31- Base Emeraldine
32- Copolymer

اکسیدکننده اضافه می‌شود که باعث پلیمریزه شدن اکسایشی آنیلین می‌شود. در صورت نیاز به مقدار زیادتر پلیمر، سنتز شیمیایی پلی آنیلین مناسب‌تر است. در سنتز شیمیایی پلی آنیلین، پلیمر به دست آمده دارای وزن مولکولی پایین است، که سبب پایین آمدن ویژگی‌های مکانیکی پلیمر حاصل می‌شود. در روش الکتروشیمیایی در اصل دو الکتروود رسانا (مانند طلا و پلاتین) در محلول دوپانت^{۳۳} و مونومر، در یک حلال مناسب غوطه‌ور می‌شوند و یک پتانسیل الکتریکی بین الکتروودها اعمال می‌شود که موجب کنده شدن الکترون از مونومرهای مجاور الکتروود مثبت می‌شود. این فرایند موجب تشکیل مرکزهای فعال کاتیونی در مونومر می‌شود در نتیجه لایه پلیمر بر سطح الکتروود تشکیل می‌شود. روش‌های سنتز شیمیایی پلی آنیلین به سه شکل، پلیمریزاسیون شیمیایی با استفاده از همزن مغناطیسی، روش بین فازی، استفاده از دستگاه فراصوت، قابل اجرا هستند [۵۰ و ۵۱].

۱-۲ اپوکسایش آلکن‌ها

محصول اپوکسایش آلکن‌ها اپوکسید می‌باشد. اپوکسیدها کاربردهای گوناگونی از جمله: برای تولید انواع مواد شیمیایی و دارویی، رنگ‌ها، رزین‌های اپوکسی، شوینده‌ها دارند. معمولاً اکسیداسیون اولیه آلکن‌ها، اپوکسید تولید می‌کند که تحت هیدرولیز در حضور آب به دی‌آل تبدیل می‌شود. اگرچه هر دو محصول اپوکسید و دی‌آل از اهمیت بالایی برخوردارند اما با گزینش پذیری بالا، برای این واکنش، بیشتر محصول اپوکسید انتظار می‌رود. شکل ۱-۱۲ نمونه‌ای از واکنش اپوکسایش آلکن-ها می‌باشد که به منظور انجام آن، نیاز به یک اکسنده در حضور کاتالیزگر و نیز حلالی مناسب جهت برهم‌کنش مواد واکنش با هم می‌باشد. در گذشته برای تهیه‌ی این محصولات از کاتالیزورهایی استفاده می‌شد که سازگار با محیط زیست نبودند، امروزه محققین به دنبال کاتالیزگرهایی هستند که این واکنش‌ها را با بیشترین بازده و کمترین میزان آلودگی انجام دهند [۲۵ و ۵۲].



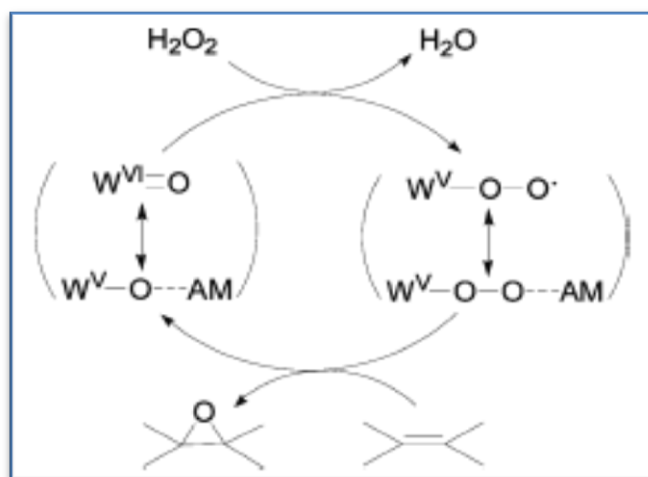
شکل ۱-۱۲: نمونه‌ای از واکنش اپوکسایش آلکن‌ها [۲۵].

۱-۲-۱ مروری بر پژوهش‌های گذشته و بررسی تعدادی از مکانیسم‌های آن‌ها

در سال‌های اولیه، در سیستم‌های اپوکسیداسیون با کاتالیزگرهای پلی‌اکسومتال، O_2 به‌عنوان اکسنده مطرح بود و نیز در این سیستم‌ها به دلیل واکنش‌پذیری نسبتاً پایین آن‌ها با این اکسنده، آلدئیدها معمولاً به‌عنوان حد‌واسط مورد نیاز بودند. این ترکیبات در ابتدا به شکل پراکسی‌اسید واکنش داده و در واکنش پایانی تولید کربوکسیلیک‌اسید می‌کنند. اگرچه این سیستم‌ها برای اکسیداسیون آلکن‌ها موثر بودند اما در این واکنش‌ها آلدئیدها به‌عنوان عوامل حد‌واسط استفاده می‌شوند و این اکسنده از لحاظ اقتصادی و محیط‌زیست به صرفه نبودند [۲۵] در سال ۱۹۹۸ کوزونیکو^{۳۴} و همکارانش، بررسی‌هایی بر روی کاتالیزگرهای هتروپلی‌اسید در فاز مایع انجام دادند [۳۴]. میزونا^{۳۵} و همکارانش نیز به بررسی کاتالیزگرهای هتروپلی‌اسید ناهمگن پرداختند [۳۰]. استفان^{۳۶} و همکارانش، پس از بررسی واحدهای هتروپلی‌اسیدها به بررسی آن‌ها در اپوکسایش آلکن‌ها پرداختند. آن‌ها برای افزایش دسترسی آلکن‌های چربی‌دوست به پیش‌ماده محلول آبی کاتالیزگر، نمک آمونیوم اصلاح شده به‌وسیله‌ی گروه‌های آلیل طویل زنجیر را به‌عنوان عوامل انتقال فاز برای این سیستم‌ها معرفی کردند. تحت شرایط واکنش، تنگستات با فسفات به شکل یک پراکسو متوسط

34- Kozhevnikov
35- Misuno
36- Stekhan
37- Ishii
38- Wang

واکنش می‌دهد [۵۳]. ایشی^{۳۷} و همکارانش نیز وقت زیادی برای سیستم‌های ونتورلو- ایشی که شامل واکنش‌های اپوکسایش کاتالیزوری است صرف کردند [۲۵]. گروه ونگ^{۳۸}، یک کاتالیزور ناهمگن کارآمد از طریق پروتونه شدن و تبادل آنیونی اتصال آمین به کاتیون هتروپلی اسید هتروپلی اسید H₃PW₁₂O₄₀ تهیه کرده است [۵۴]. نانو ذرات کروی هیبرید یونی حاصل، دارای مزایایی از قبیل بازیابی ساده، استفاده مجدد ثابت، آماده‌سازی راحت و ترکیب انعطاف‌پذیر می‌باشد. تعامل قوی بین آمین، کاتیون فلزی و اکسیژن روی سطح هتروپلی آنیون، تأثیر زیادی بر طبیعت کاتالیزگر H₃PW₁₂O₄₀ نهاده و در نتیجه دوباره واکنش در یک مسیر منحصربه‌فرد مانند شکل ۱-۱۳ پیش می‌رود.



شکل ۱-۱۳: مکانیسم اپوکسایش آلکن‌ها در سیستم ونگ [۱۶].

در این مکانیسم، ابتدا W=O با H₂O₂ واکنش می‌دهد تا یک رادیکال پراکسو تنگستن (W-O-O•) ایجاد کند که ممکن است برای اپوکسایش غیرفعال باشد. آمین به صورت تک‌الکترونی از طریق الکترون غیرمستقر به (W-O-O•) متصل می‌شود تا ساختار حد واسط (W-O-O...AM) پایدار گردد و عملکرد مناسبی برای نانو ذرات کروی هیبریدی حاصل شود.

در سال ۲۰۰۱ نیز دستاوردی قابل توجه توسط گروه ایکس‌آی^{۳۹} در زمینه‌ی اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزور هتروپلی اسید تنگستن چندهسته‌ای به‌دست‌آمد. در این پژوهش نمک نامحلول $[\pi - C_5H_5NC_{16}H_{33}]_3 \{PO_4(WO_3)_4\}$ در حضور H_2O_2 به کمپلکس محلول در حلال‌های آلی تبدیل می‌شود. با مصرف H_2O_2 گونه‌های حاوی پرآکسو دوباره به حالت نامحلول بازگشته و به-راحتی قابل بازیابی است [۱۶].

در بررسی دیگری ثابت شده است در حضور کلاسترهای اُکسوتنگستن چهار خوشه‌ای^{۴۰}، آلکن‌های مختلف بدون هیچ عملکردی به‌طور فعال و به‌طور گزینشی به محصول اپوکسید مربوطه، در دمای پایین تبدیل می‌شوند [۵۷]. در این پژوهش، TOF بالا به سبب تشکیل پرآکسو تنگستن دو و چهارهسته‌ای با لیگاندهای XO_4^{n-} (X = Se, S, As, P, Si) حاصل شده‌است. در انتقالات فلزی d^0 اپوکسایش کاتالیزوری، مرکزهای فلزی با کشش الکترون‌ها از پیوند پرآکسی (O-O) مانند یک اسید لوئیس عمل می‌کنند، اما حالت اکسایش آن‌ها در طی فرآیند کاتالیزوری، بی‌تغییر می‌مانند [۵۷] و [۵۸].

در ۱۵ سال گذشته پلی آنیون کگین $[\gamma - H_4SiWO_36]$ در زمینه‌ی کاتالیزوری H_4SiWO_36 $\gamma - SiW_{10}$ پروتونه شده در $pH = 10$ است که دارای عملکرد کاتالیزوری جالبی برای اپوکسایش آلکن‌ها در حضور اُکسنده‌ی H_2O_2 در دمای ۳۰۵ درجه‌ی کلوین را نشان می‌دهد. این کاتالیزور به‌طور گزینشی دارای بازدهی بالای ۹۹ درصد برای اپوکسی و بازیابی آسان کاتالیزور از مخلوط واکنش ناهمگن می‌باشد. به‌طور جالب توجه در نمونه‌ی اپوکسیداسیون ذرات آلکن‌های آلیفاتیک انتهایی C_3 تا C_8 ، به‌عنوان مثال ۱-پروپیلن، ۱-بوتن، ۱-هگزن و ۱-اکتن بازدهی اپوکسایش تا حدود ۹۰ درصد و گزینش‌پذیری تا ۹۹ درصد دارند.

در این پژوهش دو ایزومر ترانس و سیس ۲-اکتن، نیز با یکدیگر بررسی شده است و مشاهده شد که ایزومر سیس ۲-اکتن سریع‌تر واکنش اپوکسایش را انجام می‌دهد [۵۹].

اکسیداسیون مبتنی بر فلز وانادیوم با اُکسندهی H_2O_2 اغلب شامل یک مکانیسم رادیکالی و بهره‌ی کم H_2O_2 ، به دلیل تجزیه‌ی سریع کاتالیزگر با وانادیوم است. این اکسیداسیون عمدتاً در موقعیت آلیلی رخ می‌دهد. از قرارگرفتن وانادیوم در اسکلت پلی‌اکسومتال در حد زیادی مسیر واکنش تغییر و باعث بهبود بهره‌ی H_2O_2 می‌شود [۹۰ و ۹۱]. $TBA_4(\gamma-V_2SiW_{10})$ نمونه‌ای از این ترکیبات است که در جدول ۱-۳ نمایش داده شده است (که TBA کاتیون تترا- n -بوتیل آمونیوم می‌باشد). فعالیت کاتالیزوری بالا و تقریباً ۹۰ درصد کارایی استفاده از H_2O_2 در اپوکسی‌الکل‌های مختلف مشاهده شده‌اند. این نتایج با کاتالیزور $TBA_4(\gamma-V_2SiW_{10})$ نتایج کاملاً متفاوتی را نشان می‌دهد [۶۰].

جدول ۱-۳: اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر γ - V_2XW_{10} (TBA₄) با اکسندهی H_2O_2 که X می‌تواند فسفر یا سیلیسیم باشد [۲۵].

$ \begin{array}{c} R_1 \quad R_2 \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ R_3 \quad R_4 \end{array} \xrightarrow[\text{CH}_3\text{CN-tBuOH}]{\text{H}_2\text{O}_2/\gamma\text{-V}_2\text{XW}_{10}} \begin{array}{c} R_1 \quad R_2 \\ \diagdown \quad / \\ C-C \\ / \quad \diagdown \\ O \quad R_3 \quad R_4 \end{array} $									
X	Alkene	Product	Yield (%)	Ref.	X	Alkene	Product	Yield (%)	Ref.
Si			87	157	Si			90	27
Si			91	157	Si			76	27
Si			92	157	P			88	159
Si			93	157	P			86	159
Si			90	157	P			83	159
Si			88	157	P			89	159
Si			93	157	P			84	159
Si			88	157	P			94	159
Si			90	157	P			94	159
Si			93	157	P			86	159
Si			91	157	P			48	159
Si			87	157	P			56	159
Si			90	27	P			59	159
Si			83	27					

در بررسی دیگر، تغییر هترواتم در روند واکنش اپوکسایش آلکن کاتالیستی بررسی شد و مشاهده گردید تغییر حتی یک هترواتم نتایج متفاوتی را در بر دارد به عنوان مثال بین دو کاتالیزگر $[\gamma - V_2(\mu - \eta_2 : \eta_2 - O_2)PW_{10}O_{38}]^{3-}$ و $[\gamma - V_2(\mu - \eta_2 : \eta_2 - O_2)SiW_{10}O_{38}]^{3-}$ ، بازده اپوکسایش $\gamma - V_2PW_{10}$ بیشتر می‌باشد. به طور قابل ملاحظه‌ای این اپوکسایش الکتروفیلی آلکن‌ها کاتالیز شده $\gamma - V_2SiW_{10}$ ، به دلیل کمبود تراکم الکترونی در دو طرف پیوند درگیر رسیدن به محصول واکنش دشوار است و معمولاً نیاز به یک اکسنده قوی‌تر برای انجام این واکنش است. آلکن‌ها با استات، اتر، کربونیل و گروه‌های کلردار در حضور کاتالیزگر $\gamma - V_2PW_{10}$ در موقعیت آلیلی خود به

راحتی به محصول اپوکسید تبدیل می‌شود. این بررسی نشان می‌دهد گونه‌های فعال الکتروفیلی کاتالیزگر γ -V₂PW₁₀ نسبت به کاتالیزگر γ -V₂SiW₁₀ بیشتر است. علاوه بر این، فعالیت زیاد آن را می‌توان به تفاوت در قدرت اسیدی مشتقات گونه‌ها هیدرو پراکسو که نقش قابل توجهی در از دست دادن مولکول‌های آب^{۴۱} دارند، را نیز دانست. سرعت از دست دادن آب کاتالیزگر γ -V₂PW₁₀ بیشتر از γ -V₂SiW₁₀ می‌باشد که همین امر باعث افزایش عملکرد در این واکنش‌ها شده است [۶۱].

۳-۱ بررسی خواص آنتی‌باکتریال هتروپلی‌اسیدها

رشد جمعیت جهان با امنیت غذایی در بخش کشاورزی رابطه‌ی مستقیم دارد بنابراین استفاده از روش‌های زراعی با محصول بیشتر، می‌تواند به روند جمعیت و سلامت غذایی کمک زیادی کند [۶۲]. هر ساله بخش قابل توجهی از تولیدات گیاهی در اثر بیماری‌های گیاهی از بین می‌روند و این در حالی است که بیش از ۸۰۰ میلیون نفر در جهان از غذای کافی برخوردار نیستند [۶۳]. یکی از عوامل محدودکننده تولید محصولات کشاورزی، رشد میکروارگانیسم‌ها و باکتری‌ها می‌باشد. بیماری‌های گیاهی به عوامل و گونه‌های مختلفی بستگی دارد از جمله این عوامل می‌توان به قارچ فوزاریوم^{۴۲}، قارچ ماکروفومینا^{۴۳}، قارچ بوتریتیس^{۴۴} و نیز باکتری *pseudomonas syringae* نام برد. کنترل اثرات و رشد این عوامل، امری اجتناب ناپذیر است.

متأسفانه اغلب رویکردهایی که طی دو قرن اخیر در کشاورزی اتخاذ شده با تولید پایدار، مغایرت دارد. استفاده مکرر از ترکیبات شیمیایی مضر و سموم دفع آفات، موجب آلودگی روزافزون محیط‌زیست می‌شود. توسعه‌ی علم نانو تکنولوژی در سال‌های اخیر، راه حلی طلایی در جهت یافتن تأثیرات آنتی‌باکتریال نانو ذرات فلزی بوده است. نانو ذرات فلزی با توجه به اندازه‌ی کوچک نسبت به مساحت سطح بالای آن‌ها، باعث تماس بیشتر با فضای اطراف شده و قادر به تأثیرات

42- Dehydration

43- Fusarium

44- Macrophomina

45- Botrytis

مهارکننده می‌باشند. از آنجا که هتروپلی اسیدها ترکیبات شیمیایی سازگار با محیط‌زیست می‌باشند می‌توان در این زمینه مورد استفاده قرار گیرند [۶۲-۶۵].

۱-۳-۱ قارچ ماکروفومینا

ماکروفومینا یک بیمارگر^{۴۵} گیاهی خاکزاد می‌باشد. فرم غیرجنسی این قارچ متعلق به شاخه‌ی Ascomycetes می‌باشد و در بافت میزبان و محیط کشت تولید پیکنید^{۴۶} و سختینه^{۴۷} می‌کند. مرحله تولید پیکنید آن اولین بار توسط توسی^{۴۸} در سال ۱۹۹۱ به نام *Macrophomina phaseolina* نام‌گذاری شد.

این قارچ عامل بلایت جوانه، پوسیدگی ریشه و ساقه ۵۰۰ گونه و کالتیوار گیاهی و همچنین گیاهان وحشی می‌باشد که مهم‌ترین محصولات کشاورزی میزبان آن شامل لوبیا قرمز، لوبیا چیتی، ذرت خوشه‌ای، ذرت دانه‌ای، نخود، نخود فرنگی، خربزه، هندوانه و خیار می‌باشد. این قارچ چوب‌های نرم درختان جنگلی را آلوده کرده و میوه این درختان اغلب میزبان این بیمارگر هستند. این قارچ در شمال و جنوب آمریکا، آسیا و آفریقا وجود دارد. این قارچ در مناطقی که از نظر آب و هوایی گرم و خشک هستند از اهمیت خاصی برخوردار است. این قارچ از طریق پوشش بذر گیاهان میزبان، رخنه و در اثر آلودگی محتوای نشاسته بذر کاهش یافته و کمیت و کیفیت بذر دچار افت شدید می‌شود. سختینه‌های موجود در خاک موجب آلودگی بذر و بافت‌های گیاهی شده و قارچ تولید سمی به نام phaseolinone می‌کند که این سم بافت آوندی گیاه را از بین می‌برد. بعد از مرگ گیاه، ریشه‌های قارچ، بافت گیاه را تا زمانی که خشک شود کلونیزه می‌کند. سختینه عامل بقای قارچ در خاک است، بعد از اینکه گیاه از بین رفت، سختینه‌های درون خاک زیاد می‌شوند [۶۷-۷۰].

46- Phatogen

47- Pycnid

48- Sclerot

49- Tossi

۱-۳-۲ قارچ بوتریتیس سینرا

قارچ بوتریتیس سینرا (*Botrytis cinerea*) عامل بیماری کپک خاکستری یکی از بیماری‌های معمول و مخرب در توت فرنگی‌های گلخانه‌ای است. این بیماری ممکن است ابتدا باعث ایجاد لکه‌هایی روی گل‌ها یا میوه شود که این لکه به سرعت تبدیل به یک پوشش خزه مانند خاکستری تا قهوه‌ای مشخص از اسپورها خواهد شد. خوشه‌های گل ممکن است قهوه‌ای شده و از بالا به پایین خشک شوند. ممکن است میوه‌ها پیش از برداشت آلوده شده و یک حالت نرم، قهوه‌ای و محیطی آبی را به وجود آورده که در آینده با اسپورهای پودری ۴۹ و خاکستری رنگی پوشیده شود. اگر شرایط آلوده‌سازی ایده‌آل باشد می‌تواند میوه‌های سالم را در عرض ۴۸ ساعت به‌طور کامل تخریب نماید و اسپورهای حاصل به سرعت در گیاهان و میوه‌های پیرامونی انتقال می‌یابند. بیشترین آلودگی بر روی میوه‌هایی که در سایه برگ‌ها قرار دارند دیده می‌شود، زیرا رطوبت بالا و جریان هوای محدود شرایط ایده‌آل رشد و آلوده‌سازی بوتریتیس هستند. مسأله‌ای که بیشتر مورد توجه است خسارت پس از برداشت بوتریتیس به‌عنوان یک عامل اصلی پوسیدگی توت فرنگی است.

معمولاً بوتریتیس بیماری است که با رطوبت زیاد که برای جوانه‌زنی موفق اسپورها لازم است در ارتباط است و دماهای حدود 20°C را می‌پسندد. توت‌فرنگی‌های کاشته شده در اواخر زمستان و اوایل بهار حساس‌ترین گیاهان به این بیماری هستند و ظهور آن در ماه‌های زمستان و در شرایط گلخانه‌ای بیشتر است. با افزایش رطوبت و رسیدن آن به حد اشباع (۱۰۰٪) سرعت جوانه‌زنی افزایش یافته و در جاهایی که آب آزاد بر روی گیاه، گل‌ها، میوه‌ها و برگ‌ها وجود داشته باشد گسترش سریع‌تری دارند. با جوانه‌زنی اسپورها روی گیاه، وارد بافت میزبان شده و تولید میسیلیوم‌ها^{۵۰} سپس باعث ایجاد کنیدیوفورها شده که در طول بافت آلوده ظاهر شده و کنیدیا که بر روی لکه-

50- Powder Spores

51- Myceliums

ها ایجاد شده عمل نموده و در شرایط مناسب گیاهان سالم را آلوده می‌نمایند. دماهای بالا و شرایط خشک مانع از انتقال اسپورهای زنده از گیاهی به گیاه مجاور خواهد شد. کنترل محیطی برای بوتریتیس در مدیریت بسیاری از محصولات گلخانه‌ای از جمله توت‌فرنگی مشکل است و بر پایه‌ی افزایش دما و کاهش طوبیت نسبی است تا محیطی را به‌وجود آورد که مانع از انتقال، جوانه‌زنی و توسعه اسپورها گردد [۷۱-۷۵].

۱-۳-۳ قارچ فوزاریوم گرمینه

فوزاریوم به صورت رشته‌های سفید رنگی به نام میسیلیوم یا با تشکیل فرم جنسی (پریتس) روی بقایای گیاهی یا بذور ضدعفونی نشده زمستان‌گذرانی می‌کند. آلودگی میزبان با نفوذ مستقیم قارچ به بافت ریشه، طوقه یا گره‌ها صورت می‌گیرد. آلودگی ثانویه به پایه سنبله و سنبله‌های گندم که منجر به بیماری روی خوشه‌ها می‌شود توسط فرم غیرجنسی (کنیدی‌ها و آسکوسپورها) در شرایط مرطوب و بارندگی از ابتدای مرحله‌ی گلدهی تا تشکیل دانه‌ها صورت می‌گیرد. میزبان اولیه‌ی این پاتوژن گندم و میزبان‌های ثانویه آن‌ها جو، علف‌های هرز گرمینه و... می‌باشد. جنس فوزاریوم در شاخه‌ی Ascomycota و در رده‌ی Sordariomycete و راسته‌ی Hypocreale قرار دارد. بر روی بسیاری از گیاهان زراعی باعث ایجاد بیماری می‌شود، یکی از مهم‌ترین قارچ‌های خاکزاد است که دارای تعداد بی‌شماری گونه و ایزوله بر روی گیاهان مختلف است. تولید اسپوردوخیوم^{۵۱} می‌کند که در آن توده‌های اسپوری توسط یک توده‌ی بالشتک مانند و سطحی از سلول‌های کنیدیوم‌زا کنیدیفورهای کوتاه نگهداری می‌شود. کنیدیوم که یک یا دو سلولی بوده، تخم مرغی یا استوانه‌ای هستند و ماکروکنیدی که چند سلولی و هلالی شکل‌اند. این قارچ تولید مایکوتوکسین^{۵۲} می‌کند که علاوه بر گیاهان بر روی حیوانات و انسان‌ها نیز مؤثر و در بعضی موارد خطرناک نیز می‌باشد. این قارچ عامل اصلی پژمردگی آوندی است و به آوندهای گیاهان حمله می‌کند. قارچ از طریق ریشه وارد

52- Sporoduchium

53- Mycotoxin

سیستم آوندی شده و با تولید مایکوتوکسین‌ها و آنزیم‌ها باعث تخریب دیواره آوندی گیاه می‌شود و از عبور مواد از ریشه به سایر قسمت‌های گیاه جلوگیری می‌کند، در نتیجه پژمردگی آوندی را به همراه دارد.

گونه‌های فوزاریوم از جمله عوامل شایع آلودگی قارچی مواد غذایی و قادر به تولید سموم سرطان‌زا به‌ویژه فومونیسین^{۵۳} هستند مهم‌ترین بیماری آن، به بیماری فوزاریوم سنبله گندم معروف است. این بیماری تحت نام (scab) بلایت خوشه نیز شناخته شده است. عوامل بیماری Fusarium graminearum و F.culmorum است که در مناطق گرم و معتدل تا خنک پراکندگی دارد. این بیماری بیشتر در نقاطی که دارای زمستان‌های معتدل و تابستان‌های گرم و مرطوب دارند، دیده می‌شوند. در ایران این بیماری در استان‌های گلستان، مازندران، اردبیل و ... مشاهده می‌شود. اغلب گونه‌های فوزاریوم به‌صورت ساپروفیت اختیاری در خاک به‌سر می‌برند و دارای قدرت بیماری‌زایی بالایی هستند. در سنبله‌های آلوده، دانه‌های چروکیده شده و قوه‌ی نامیه خود را از دست می‌دهند [۷۶-۸۱].

۱-۳-۴ باکتری پسیدوموناس سیرنگا (p.s.s)

باکتری پسیدوموناس سیرنگا تا کنون از میزبان‌های مختلفی مانند درختان میوه هسته‌دار، سیب، مرکبات، توتون، گندم، ذرت، نیشکر، لوبیا، گلابی، چغندر قند، کیوی، کدوپیان، برخی گل‌های زیستی و شمار دیگری از گیاهان زراعی و علف‌های هرز جدا شده است.

گونه‌ی P.Syringae یک باکتری گرم منفی از رده گاماپروتئو باکتری‌ها^{۵۴} و خانواده Pseudomonadaceae و شامل بیش از ۵۰ پاتوار است که براساس دامنه‌ی میزبانی و بیماری‌زایی متمایز می‌شوند. یکی از مهم‌ترین بیمارگر این گونه PSS است که می‌تواند ۱۸۰ گونه‌ی گیاهی را

54- Fumonisin

55- Gammaproteo Bacterias

56- Chancre

آلوده کند. این پاتوار عامل بسیاری از بیماری‌های مهم گیاهی شامل شانکر^{۵۵} باکتریایی درختان میوه هسته‌دار، نوار قرمز نیشکر، بلایت گندم و جو، لکه قهوه‌ای لوبیا و ... است. علائم ایجاد شده به وسیله‌ی PSS روی گندم و جو معمولاً شامل بلایت برگ یا بافت مردگی برگ است. بیماری بلایت برگ یکی از بیماری‌های گندم است که در مواردی سبب خسارت شدید شده است. این بیماری از کشورهای مختلفی از جمله امریکا، کانادا، آرژانتین، آفریقای جنوبی، ایتالیا و آلمان گزارش شده است. این بیماری در ایران نیز در استان‌های کرمان، کهگیلویه و بویر احمد، فارس، سیستان بلوچستان و گیلان نیز مشاهده شده است [۸۲-۸۵].

۱-۴ هدف

با توجه به آن‌چه در بخش‌های قبل ذکر شد؛ هتروپلی‌اسیدها با دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فرد خود و سازگاری با محیط‌زیست نسبت به کاتالیزگرهای معدنی دیگر، گزینه‌ی مناسبی برای کاربردهای صنعتی و کاتالیزوری از جمله کاربرد به‌عنوان کاتالیزگر در واکنش‌های اپوکسایش هستند. در این تحقیق، هتروپلی‌اسیدهای $H_4[PW_{12}O_{40}]$ ، $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ، $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ ، $H_5[PMo_{11}VO_{40}]$ و $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ تهیه و بر روی پلی‌آنیلین تثبیت شد، سپس در واکنش اپوکسایش آلکن به‌عنوان کاتالیزگر ناهمگن بررسی گردید. سپس تأثیر پارامترهای مؤثر بر این واکنش جهت بهینه‌سازی شرایط واکنش مورد ارزیابی قرار گرفت.

از آنجا که این ترکیبات سازگاری خوبی با محیط زیست دارند امید است در بخش کشاورزی و گیاه پزشکی نیز مورد مطالعه قرار بگیرند؛ بدین منظور خواص ضدباکتریایی این ترکیبات بر رشد برخی گونه‌های بیماری‌زا در زمینه‌ی کشاورزی مورد بررسی قرار گرفت.

فصل دوّم

تجربى

۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری هتروپلی اسیدهای نشانده شده بر روی نانو الیاف پلی-آنیلین در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها

۱-۱-۲ مواد شیمیایی استفاده شده

شامل سدیم تنگستات ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، سدیم دی‌هیدروژن فسفات دوآبه ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، دی‌سدیم‌هیدروژن فسفات (Na_2HPO_4)، آلکن‌ها (سیکلوهگزن، سیکلواکتن، ۱-اکتن، α -متیل استایرن، استایرن و α -پینن)، ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید ۷۰٪، دی‌اتیل‌اتر، سدیم مولیبدات ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

حلال‌های به کار رفته: استونیتریل (CH_3CN)، تتراکلریدکربن (CCl_4)، کلروفرم (CH_2Cl_2)،

۱و۲-دی‌کلرواتان ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}_2$)، دی‌کلرومتان (CH_2Cl_2)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، تولوئن (C_7H_8)،

متانول

۲-۱-۲ گونه‌های بیولوژیکی به کار گرفته شده

به منظور بررسی تأثیر ضدقارچی و ضدباکتریایی ترکیبات تهیه شده، هتروپلی اسید و پلی-آنیلین از بیمارگرهای قارچی گیاهان شامل ماکروفومینا، بوتریتیس سینرا، فوزاریوم گرمینه و باکتری PSS استفاده شد. ابتدا جدایه‌های قارچی و باکتریایی خالص‌سازی شده به ترتیب بر روی محیط کشت عصاره‌ی سیب‌زمینی- دکستروز- آگار (PDA) و نوترینت‌آگار (NA) کشت شدند. به منظور بررسی اثر بازدارندگی از روش دیسک کاغذی استفاده شد.

۲-۱-۳ دستگاه‌های به کار گرفته شده

۲-۱-۳-۱ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

این دستگاه به منظور شناسایی و ارزیابی فرآورده‌های اپوکسایش و میزان پیشرفت واکنش‌ها مورد استفاده قرار گرفت. دستگاه مدل پارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون Silicon DC-200، ساخت شرکت طیف گستر به کار گرفته شد که ویژگی‌های آن در جدول ۱-۲ بیان شده است.

جدول ۱-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی

N ₂	گاز حامل
2bar	فشار N ₂
۱۵۰ mol / min	سرعت O ₂
۳۰ ml / min	سرعت H ₂
FID	نوع آشکار ساز
SE-30	نوع ستون
۶۰ - ۱۸۰ °C	دما بر حسب نوع آلکن

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

به منظور شناسایی هتروپلی اسیدها، بستر پلی‌انیلین و تایید قرارگرفتن هتروپلی اسیدها بر روی پلی‌انیلین از دستگاه Rayleigh WQF-500 FT-IR و با استفاده از قرص پتاسیم‌برمید (KBr) خشک استفاده شد.

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

برای ثبت طیف‌های جذبی در ناحیه‌ی مرئی و فرابنفش به منظور بررسی میزان قرارگیری هتروپلی اسیدها بر روی بستر پلی‌انیلین از دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی شیمادزو، مدل UV-160 با سل کوارتز استفاده شد.

۲-۱-۳-۴ دستگاه آنالیز حرارتی (TGA)

بررسی پایداری حرارتی کاتالیزورهای ناهمگن تهیه شده توسط دستگاه آنالیز حرارتی با مدل دستگاه Perkin Elmer صورت گرفت.

۲-۱-۳-۵ دستگاه EDX و FE-SEM

بررسی مورفولوژی سطح و نیز تشخیص عنصر موجود در سطح کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده به کمک آنالیزهای EDX و FE-SEM با مدل Mira 3-XMU استفاده شد.

۲-۱-۳-۶ دستگاه آنالیز عنصری (ICP)

آنالیزهای عنصری به وسیله‌ی دستگاه ICP ساخت شرکت Jobin Yvon با مدل JY 138 Mltrace انجام شد.

۲-۱-۳-۷ هود بیولوژیک

از هود لامینار یا هود میکروبی ساخت شرکت Pars Azma Co، برای کنترل تهویه و مکش ذرات معلّق در هوای محفظه یا کابین در طول روند بیولوژیکی استفاده شد.

۲-۱-۳-۸ اتوکلاو

از اتوکلاو ساخت شرکت ریحان طب با مدل RT-5، برای افزایش دما جهت استریلیزاسیون محلول-های تهیه شده استفاده شد.

۲-۱-۳-۹ انکوباتور

به منظور کنترل دما، رطوبت و دیگر شرایط محیطی برای نگهداری و کشت نمونه‌های تهیه شده از دستگاه انکوباتور ساخت شرکت FG، استفاده شد.

۲-۱-۴ تهیهی هتروپولی اسیدهای کگین

۲-۱-۴-۱-۱ تهیهی هتروپولی اسید $H_4[PW_{12}O_{40}]$

مقدار ۰/۳ مول از سدیم تنگستات ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) و ۰/۰۰۷۳ مول سدیم دی‌هیدروژن فسفات ($NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$) در یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری به همراه ۳۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد و در حال هم زدن روی هیتر، تا دمای جوش گرم شد. آن‌گاه قطره قطره ۸ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ به آن اضافه شد. محلول سفید رنگ حاصل به قیف جدا کننده ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل و با افزودن ۲۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر طی دو مرحله استخراج گردید. فاز سنگین (پایین‌ترین فاز) هتروپولی اسید پس از جدا سازی در معرض هوا به منظور خروج دی‌اتیل‌اتر آن، قرار گرفت. صحت سنتز و تشکیل هتروپولی اسید، به وسیلهی تکنیک IR بررسی شد. نتایج حاصل از این طیف‌سنجی با داده‌های موجود در مراجع، هم‌خوانی دارد [۲ و ۸۶]

IR (KBR, cm^{-1}) : 1080 (P-O), 990 (W=O), 890 (W-O_c-W), 810 (W-O_e-W)

۲-۱-۴-۱-۲ تهیهی هتروپولی اسید $H_4[SiW_{12}O_{40}]$

مقدار ۰/۰۳۵ مول سدیم تنگستات ($Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$) به همراه ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر در بشر ۵۰ حل شد. ۳/۹ میلی‌لیتر از محلول ۰/۹ مولار (۰/۰۰۳۵ مول) سدیم متاسیلیکات ($Na_2Si_2O_3$) به محلول ابتدایی اضافه شد و روی هیتر تا زمانی که به نقطه‌ی جوش برسد حرارت داده شد. پس از آن در مدت ۴۵ دقیقه، در حالی که محلول هم می‌خورد، قطره قطره ۶ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ به آن اضافه شد. آن‌گاه محلول صاف شده و رسوبات سیلیکاتی آن جدا شد. به محلول زیر صافی، ۴ میلی‌لیتر اسید کلریدریک غلیظ اضافه شد. سپس محلول حاصل به قیف جداکنندهی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل و با افزودن ۱۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر طی دو مرحله فاز روغنی حاوی هتروپولی اسید جدا شد و در معرض هوا قرار گرفت. پس از خشک شدن، بلورهای حاصل به وسیلهی تکنیک IR مورد بررسی قرار گرفت [۲]

IR (KBR, cm^{-1}) : 1610 (Si-O) 981 (W=O), 928 (Si-O), 880 (W-O_c-W), 785 (W-O_e-W)

۲-۱-۴-۳ تهیهی هتروپولی اسید $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مقدار ۴/۸۸ گرم (۳۵ میلی مول) وانادات سدیم در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر تا زمانی که به طور کامل حل شود رفلاکس شد. در بشری جداگانه مقدار ۱/۴۲ گرم (۱۰ میلی مول) دی سدیم هیدروژن فسفات در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل و به محلول قبلی اضافه شد. پس از سرد شدن به محلول نهایی، ۱ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه شد، محلول به قرمز تیره تغییر رنگ داد. دوباره در بشری جداگانه مقدار ۲۴/۲ گرم (۱۰۰ میلی مول) سدیم مولیبدات دوآبه در ۴۰ میلی لیتر آب مقطر حل و به محلول قرمز پیشین افزوده شد. پس از آن، ۱۷ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ به آرامی به این محلول اضافه شد. محلول قرمز روشن حاصل به قیف جداکننده منتقل و با افزودن ۱۰۰ میلی لیتر دی اتیل اتر و هر بار با تکان دادن شدید، روغنی قرمز حاوی هتروپولی اسید جدا شد و در معرض هوا قرار گرفت. بلورهای قرمز تیره حاصل پس از خشک شدن به وسیلهی آنالیز FT-IR مورد بررسی قرار گرفت. مشاهدات گویای آن است که نتایج حاصل از این آنالیز با داده های موجود در مراجع همخوانی داشته و این به معنای تشکیل صحیح هتروپولی اسید مورد نظر است [۸۶ و ۸۷].

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

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

۲-۱-۴-۴ تهیهی هتروپولی اسید $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$

در یک بالن ۲۵۰ میلی لیتری، ۶/۱ گرم سدیم وانادات در ۱۰۰ میلی لیتر آب جوش حل شد (تا زمانی که کاملاً حل شود رفلاکس گردید). در بشری جداگانه، ۷/۱ گرم دی سدیم هیدروژن فسفات در ۱۰۰ میلی لیتر آب حل شد. محتوای بشری ۲ به محلول سدیم وانادات اضافه و پس از سرد شدن قطره قطره به آن ۵ میلی لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه شد محلول قرمز تیره رنگی حاصل شد. سپس در بشری دیگر، ۱۳۸ گرم سدیم مولیبدات دو آبه همراه با ۲۰۰ میلی لیتر آب حل و به محلول

قرمز رنگ اضافه شد در این مرحله تغییر رنگ چندانی مشاهده نشد. پس از آن، در حالی که محلول هم می‌خورد، به آرامی ۸۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ اضافه شد رنگ محلول به قرمز روشن متمایل گردید. فاز روغنی قرمز رنگ با منتقل کردن محلول شفاف قرمز به قیف جداکننده و افزودن ۴۰۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر طی دو مرحله و هر بار با تکان دادن شدید استخراج شد و در معرض هوا قرار گرفت. بلور قرمز تیره حاصل، پس از خشک شدن به وسیله‌ی آنالیز FT-IR مورد بررسی و با مقایسه با داده‌های موجود در مراجع صحت تشکیل هتروپلی اسید تأیید گردید [86 و 87].

IR (KBR, cm^{-1}) : 1062 (P-O), 962 (Mo=O), 872 (Mo-O_c-M) (M = Mo, V), 789 (Mo-O_e-M)

۲-۴-۵ تهیه‌ی هتروپلی اسید [PW₁₀V₂O₄₀]H₅

در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری ۱۲/۲ گرم سدیم وانادات (۱۰۰ میلی‌مول) در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر رفلاکس شد. در بشری جداگانه، ۳/۵۵ گرم دی‌سدیم‌هیدروژن فسفات (۲۵ میلی‌مول) در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و به محلول قبل اضافه گردید. پس از سرد شدن، قطره قطره ۵ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ به محلول افزوده و محلول قرمز رنگی حاصل شد. سپس دوباره در بشری جداگانه، ۸۲/۵ گرم سدیم‌تنگستات دوآبه (۲۵۰ میلی‌مول) در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده و به محلول قرمز رنگ اولیه اضافه گردید. پس از آن به آرامی ۴۲ میلی‌لیتر اسید سولفوریک غلیظ به محلول اضافه شد. سپس فاز روغنی قرمز رنگ با انتقال محلول قرمز رنگ به قیف جداکننده همراه با افزودن ۵۰۰ میلی‌لیتر دی‌اتیل‌اتر در دو مرحله و هر بار با تکان دادن شدید استخراج شد و در معرض هوا قرار گرفت. بلورهای قرمز تیره پس از خشک شدن به وسیله‌ی آنالیز طیف‌سنجی فروسرخ بررسی و با مقایسه‌ی نتایج حاصل از آن با داده‌های موجود در مراجع صحت تشکیل هتروپلی اسید تأیید شد [۸۸].

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

۲-۱-۵ تهیه‌ی بستر پلی آنیلین

مقدار ۵ میلی‌لیتر آنیلین تقطیر شده در ۳۰۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۱ نرمال در یک بالن ۵۰۰ میلی‌لیتری ریخته و تا دمای ۷۰ درجه‌ی سانتیگراد حرارت داده شد. محلول داغ دیگری که شامل ۷/۴ گرم پتاسیم‌پرسولفات ($K_2S_2O_8$) در ۲۰۰ میلی‌لیتر اسید کلریدریک ۱ نرمال تا دمای ۷۰ درجه‌ی سانتیگراد حرارت داده شد و به آرامی به محلول قبلی اضافه شد. بعد از افزودن اکسند، به مدت ۲ ساعت، تحت دمای ۷۰ درجه‌ی سانتیگراد محلول مورد نظر هم خورد. سپس پس از سرد شدن محلول، اجازه داده شد به مدت ۱۴ ساعت در دمای اتاق به هم خورد. آن‌گاه رسوب به‌وسیله‌ی قیف بوختر طی چند مرحله جدا شده و به‌وسیله‌ی متانول شست‌وشو داده شد. پس از خشک شدن رسوب، ۰/۵ گرم از پودر خشک شده با ۵ میلی‌لیتر اتانول شست‌وشو و دوباره خشک شد. رسوب سبز تیره حاصل به‌وسیله‌ی آنالیز FT-IR بررسی و با مقایسه‌ی داده‌های موجود در مراجع صحت تشکیل بستر پلی آنیلین تایید گردید [۸۹].

۲-۱-۵-۱ نشانندن هتروپلی اسیدهای کگین تهیه شده بر روی بستر پلی آنیلین

در یک بشر، مقدار ۰/۱ گرم از هتروپلی اسید تهیه شده در ۳۰ میلی‌لیتر اتانول حل شد. در بشری دیگر، مقدار ۰/۱ گرم از بستر پلی آنیلین با ۷۰ میلی‌لیتر اتانول مخلوط و به محلول اول اضافه شد. سپس مخلوط حاصل به یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل و به مدت ۳ ساعت برای دو کاتالیز گر $HPV_2Mo - PANI$ و $HPVMo - PANI$ و به مدت ۴ ساعت برای کاتالیز گر $HPV_2W - PANI$ در دمای جوش حلال، رفلکس گردید.

۲-۱-۵-۲ بررسی میزان جذب هتروپلی اسیدها بر روی بستر نانو الیاف پلی آنیلین به

وسیله‌ی تکنیک UV-Vis

به‌منظور بررسی مدت زمان کامل شدن جذب مقدار هتروپلی اسیدهای تهیه شده بر روی بستر پلی آنیلین، محلول ۲/۵ مولار از هر سه هتروپلی اسید $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ ، $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ و

$H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ با رقیق کردن ۰/۱۷ میلی لیتر محلول $10^{-3} \times 3/5$ مولار آن‌ها با اتانول در بالن حجمی ۲۵ میلی لیتری ساخته شد و همراه با ۲۰ میلی گرم نانو الیاف پلی آنیلین در مدت زمان‌های ۰ (جذب هتروپلی اسید قبل از نشانیدن روی پلی آنیلین)، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵ ساعت رفلکس گردید. سپس مقدار جذب محلول‌های یاد شده بر روی رسوب با طیف‌سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی در شکل‌های ۳-۱۷، ۳-۱۸ و ۳-۱۹ آورده شده است.

۶-۱-۲ بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن HPA-PANI در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها

۱-۶-۱-۲ بررسی اثر حلال

به منظور بررسی اثر حلال، در شش بالن ۱۰ میلی لیتری به ترتیب مقدار ۱ میلی لیتر از حلال‌های ۱و۲- دی کلرواتان، دی کلرومتان، متانول، استونیتریل، کلروفرم و کربن تتراکلرید به همراه ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر HPA-PANI، ۰/۴ میلی لیتر اُکسنده TBHP و ۰/۵ میلی مول سیکلوآکتن به مخلوط واکنش اضافه گردید. هر کدام از بالن‌های حاوی مخلوط واکنش، در مدت زمانی که واکنش به طور کامل انجام شود (برای کاتالیزگرهای HPV₂Mo-PANI و HPVMo-PANI در مدت ۳ ساعت و برای کاتالیزگر HPV₂W-PANI در مدت ۴ ساعت) و در بیشترین دمای ممکن (دمای نقطه‌ی جوش هر حلال)، در شرایط واکنش رفلکس شد. پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد که در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۲۵ نشان داده شده است. با توجه به نتایج حاصل، حلال ۱و۲-دی کلرواتان به عنوان حلال ایده‌آل برای هر سه کاتالیزگر انتخاب شد و در مراحل بعدی برای بهینه کردن عوامل دیگر مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۶-۱-۲ بررسی اثر اُکسنده

در این قسمت به منظور بررسی اثر اُکسنده، دو نوع اُکسنده TBHP و هیدروژن پراکسید با چهار حلال مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور چهار بالن ۱۰ میلی لیتری برای هر اُکسنده و برای هر

کاتالیزگر در نظر گرفته شد و مطابق قسمت قبل، مخلوط واکنش حاوی ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر اکسنده، ۱ میلی لیتر از حلال های ۱ و ۲-دی کلرواتان، متانول، استونیتریل، تتراکلرید کربن و مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلوآکتن در زمان های ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه ی مولیبدن و تنگستن و در دمای نقطه ی جوش هر حلال رفلاکس گردید. نتایج حاصل از این آزمایش-ها، در جدول ۳-۲ و شکل ۳-۲۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج برای هر سه کاتالیزگر، بهترین اکسنده، ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید انتخاب و در مراحل بعدی به کار گرفته شد.

۲-۱-۶-۳ بررسی اثر دما

به منظور بررسی این پارامتر، در سه بالن ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۱ میلی لیتر از حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، ۰/۵ میلی مول سیکلوآکتن و ۰/۴ میلی لیتر اکسنده ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید ریخته شد و سپس مقدار ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر، به بالن ها افزوده، در زمان های ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه ی مولیبدن و تنگستن و در دماهای ۲۵، ۴۵ و ۸۴ درجه ی سانتیگراد رفلاکس گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۲۷ ثبت شد. با توجه به نتایج به دست آمده برای هر سه کاتالیزگر، دمای جوش حلال بهینه (۸۴ °C) به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

۲-۱-۶-۴ بررسی اثر مقدار اکسنده

در این پژوهش، اثر مقدار اکسنده بر پیشرفت واکنش اپوکسایش سیکلوآکتن، بررسی شد که به موجب آن، چهار بالن ۱۰ میلی لیتری حاوی ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، ۰/۵ میلی مول سیکلوآکتن به همراه مقدار ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگرهای ناهمگن ریخته شد. همچنین مقادیر ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳ و ۰/۴ میلی لیتر از اکسنده ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید ریخته و به مدت ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه ی مولیبدن و تنگستن و در دمای ۸۴ درجه ی سانتیگراد رفلاکس گردید. نتایج حاصل در شکل ۳-۴ و جدول ۳-۲۸ ثبت شد. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار ۰/۴

میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) آکسنده برای انجام واکنش با هر سه کاتالیزگر تهیه شده به عنوان بهترین مقدار آکسنده انتخاب شد.

۲-۱-۶-۵ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

به این منظور در ۵ بالن ۱۰ میلی لیتری، مقادیر ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر آکسنده ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید ریخته شد. سپس مقادیر ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ میلی گرم از کاتالیزگر HPA-PANI به بالن ها افزوده و در دمای جوش حلال بهینه به مدت ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای برپایه ی مولیبدن و تنگستن رفلاکس گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۲۹ آورده شده است. نتایج حاکی از آن است که مقدار بهینه برای کاتالیزگرهای HPV₂Mo-PANI، HPVMo-PANI و HPV₂W-PANI به ترتیب ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم می باشد.

۲-۱-۶-۶ بررسی اثر زمان

به این منظور ۱۰ میلی گرم از کاتالیزگر HPV₂Mo-PANI و ۱۵ میلی گرم از کاتالیزگر HPVMo-PANI را به طور جداگانه، به همراه ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن و ۱ میلی لیتر حلال دی-کلرواتان در یک بالن ۱۰ میلی لیتری ریخته، سپس ۰/۴ میلی لیتر آکسنده ی TBHP به بالن افزوده و در دمای ۸۴ درجه ی سانتیگراد، در مدت زمان های ۱۵، ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰ و ۲۴۰ دقیقه رفلاکس شد. همین شرایط برای کاتالیزگر HPV₂W-PANI نیز در نظر گرفته شد با این تفاوت که آزمایش قبل با مقدار ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر ذکر شده در زمان های ۱۸۰، ۲۴۰، ۳۰۰ و ۳۶۰ دقیقه رفلاکس گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۳۰ نشان داده شده است.

۲-۱-۶-۷ توانایی کاتالیزگر بازیابی شده در اپوکسایش سیکلواکتن

برای بررسی قدرت کاتالیزوری کاتالیزگر بازیابی شده، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن برای سه کاتالیزگر ناهمگن مورد نظر در شرایط بهینه ی به دست آمده، صورت گرفت. پس از واکنش

کاتالیزگر به وسیله‌ی سانتریفیوژ از مخلوط واکنش جدا شد و با حلال ۲۰۱-دی‌کلرواتان شست‌وشو داده شد و خشک گردید و برای انجام واکنش بازیابی اول مورد استفاده قرار گرفت. هر سه کاتالیزگر چهار مرتبه مورد بازیابی قرار گرفتند و پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این بررسی، در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۳۱ ثبت شد.

۲-۱-۶-۸ بررسی اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن $HPVMo-PANI$

$HPV_2W-PANI$ و $HPV_2Mo-PANI$ ، $PANI$

به این منظور در ۵ بالن ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۵ میلی‌مول از آلکن‌های استایرن، α -پینن، α -متیل استایرن، سیکلوهگزن و ۱-اکتن به همراه ۰/۴ میلی‌لیتر اکسنده‌ی TBHP، یک میلی‌لیتر حلال ۲۰۱-دی‌کلرواتان و مقادیر ۱۰، ۱۵ و ۲۰ به ترتیب برای کاتالیزگرهای $HPV_2Mo-PANI$ ، $HPVMo-PANI$ و $HPV_2W-PANI$ رفلکس گردید. این واکنش در مدت زمان بهینه برای هر کاتالیزگر و دمای ۸۴ درجه‌ی سانتیگراد انجام و پیشرفت واکنش با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد و نتایج حاصل به طور کامل در جداول ۳-۸ و شکل ۳-۳۲ ثبت شد.

۲-۲ بررسی ویژگی‌های آنتی‌باکتریال ترکیبات تهیه شده $HPA-PANI$

۲-۲-۱ انواع روش‌های ارزیابی اثر بازدارندگی ترکیبات بر روی قارچ‌های مورد نظر

در این روش ابتدا غلظت‌های ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm از هر یک از سه ترکیب تهیه شده، هتروپلی‌اسید و پلی‌آنیلین تهیه کرده و پس از یکنواخت کردن محلول در دستگاه اولتراسونیک، ۵۰ میکرولیتر (۵ بار، هر بار ۱۰ میکرولیتر) از آن را روی دیسک‌های کاغذ صافی سترون به کمک سمپلر در شرایط استریل و زیر هود بارگزاری شد و اجازه داده شد تا دیسک‌ها در زیر لامینار فلو خشک شوند. مقدار صفر به عنوان شاهد در نظر گرفته شد که در این مورد صرفاً از حلال (آب) استفاده شد.

به منظور اطمینان از بارگزاری مناسب ترکیب‌های مورد نظر بر روی دیسک‌ها، در آزمایش دیگری دیسک‌های کاغذ صافی سترون در محلول‌های ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ ppm از مواد مورد بررسی غوطه‌ور شدند و پس از گذشت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه دیسک‌ها در شرایط استریل در زیر لامینار فلو خشک شدند.

سپس دیسک‌هایی از قارچ‌ها به قطر ۶ میلی‌متر توسط چوب گنبد سوراخ کن از کشت‌های یک هفته‌ای قارچ تهیه و در وسط پتری حاوی محیط PDA قرار داده شد. سپس دو دیسک حاوی مواد مورد بررسی را در فاصله ۱ سانتی‌متری از حاشیه‌ی قرص آگار قرار گرفت. تشتک‌های پتری در انکوباتور با دمای 25 ± 2 درجه‌ی سانتیگراد نگهداری شد. در فواصل زمانی مختلف شعاع هاله‌ی بازدارندگی یادداشت برداری شد. این آزمایش در سه نوبت تکرار شد و نتایج به‌دست‌آمده با تکرار مجدد کل آزمایش ثبت شد.

در بررسی تأثیر ضدباکتریایی مواد نیز، ابتدا سوسپانسیونی از کشت ۲۴ ساعته باکتری در آب مقطر استریل تهیه شد و به کمک دستگاه اسپکتروفوتومتر میزان جذب نوری آن در طول ۶ موج ۶۰۰ نانومتر اندازه‌گیری و در مقدار یک تنظیم شد. سپس ۲۰۰ میکرولیتر از سوسپانسیون روی محیط کشت NA به طور کامل، به کمک میله‌ی شیشه‌ای پخش شد. سپس دو دیسک حاوی مواد مورد آزمایش در دو طرف پتری با فاصله نیم سانتی‌متر از حاشیه قرار داده شد. ادامه‌ی آزمایش مانند بررسی تأثیر ضدقارچی انجام شد.

فصل سوّم

بحث و نتیجه گیری

۳-۱ شناسایی و بررسی کاتالیزگرها

بستر نانو الیاف پلی‌آنیلین و نشانند پنج هتروپولی اسید $[H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ، $[H_4[PW_{12}O_{40}]$ ، $[H_5[PMO_{10}V_2O_{40}]$ ، $[H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ و $[H_4[PMO_{11}VO_{40}]$ به منظور تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن، با توجه به آن چه در بخش‌های ۴-۱-۲ و ۵-۱-۲ ذکر شد، انجام شد.

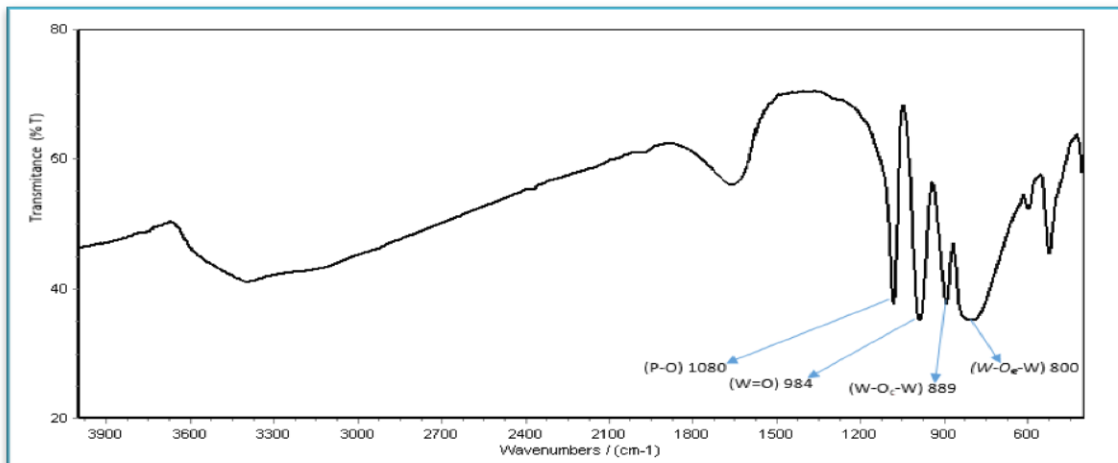
مراحل تهیه کاتالیزگرها با آنالیزهای طیف‌سنجی ارتعاشی تبدیل فوریه و ICP مورد بررسی قرار گرفت، پایداری دمایی کاتالیزگرهای تهیه شده به وسیله آنالیز حرارتی مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱-۱ شناسایی هتروپولی اسیدها

پنج هتروپولی اسید $[H_4[PW_{12}O_{40}]$ ، $[H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ، $[H_5[PMO_{10}V_2O_{40}]$ و $[H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ بر پایه شیوه‌ی گزارش شده در بخش ۲-۱-۳ تهیه شدند و به کمک طیف‌سنجی ارتعاشی به ترتیب در شکل‌های ۳-۱، ۳-۲، ۳-۳، ۳-۴ و ۳-۵ مورد بررسی قرار گرفتند که با داده‌های موجود در منابع هم‌خوانی دارند.

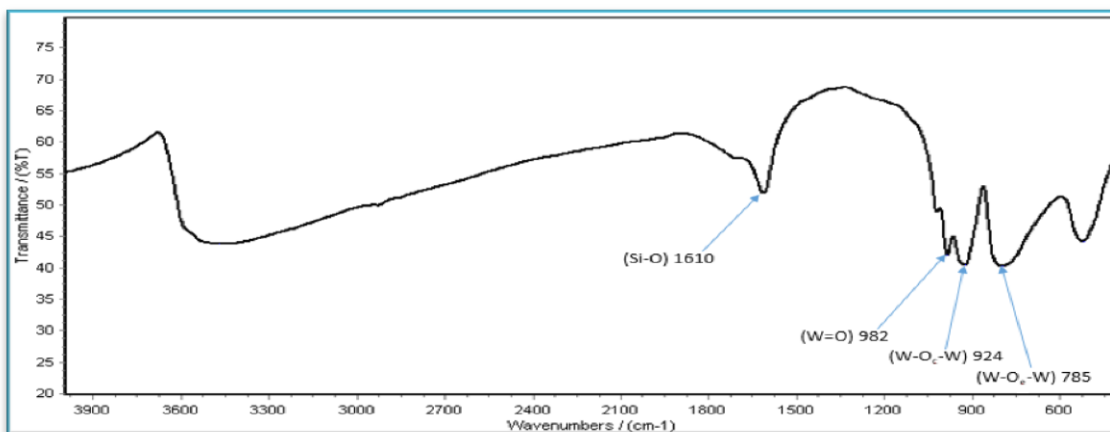
در تمام طیف‌ها، نوار مشاهده شده در ناحیه $3400 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ به پیوند O-H مولکول‌های آب موجود در ساختار بلوری هتروپولی اسیدها مربوط می‌شود. ارتعاش خمشی این پیوند نیز در ناحیه $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود.

در طیف FT-IR هتروپولی اسید $[H_4[PW_{12}O_{40}]$ چهار نوار اصلی مشاهده شده در ناحیه $1100 - 800 \text{ cm}^{-1}$ تأییدکننده هتروپولی اسید تهیه شده می‌باشند که در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. نوار مشاهده شده در ناحیه 1080 cm^{-1} بیانگر ارتعاش پیوند P-O می‌باشد. ارتعاش مربوط به پیوند W=O در 984 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای مشاهده شده در 889 cm^{-1} و 800 cm^{-1} نیز به ترتیب به ارتعاش پیوند $W-O_c-W$ و $W-O_c$ نسبت داده شده است.



شکل ۳-۱: طیف FT-IR ساختار هتروپولی اسید [PW₁₂O₄₀]⁴⁻

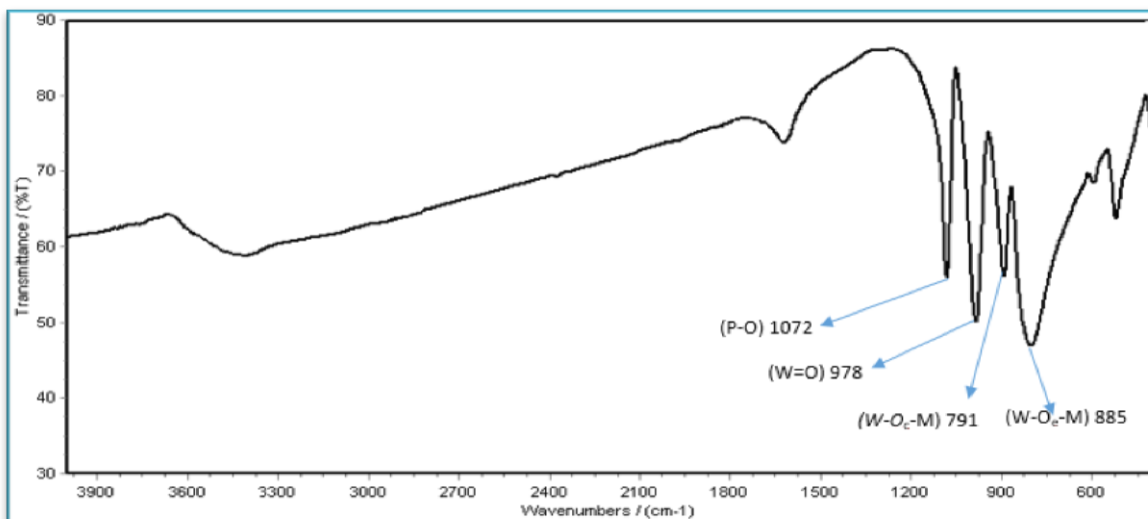
شکل ۳-۲: طیف FT-IR ساختار هتروپولی اسید [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻ را نشان داده است. چهار نوار اصلی در این طیف، بیانگر و تأیید کننده ساختار این هتروپولی اسید می‌باشند. نوار مربوط به ارتعاش پیوند Si-O در ۱۶۱۰ cm⁻¹ ظاهر شده است. نوار مشاهده شده در ۹۸۲ cm⁻¹، به ارتعاش پیوند W=O نسبت داده می‌شود. نوارهای مشاهده شده در ۷۸۵ و ۹۸۲ cm⁻¹ نیز به ترتیب، به ارتعاشات پیوندهای W-O_c-W و W-O_e-W مربوط شده است.



شکل ۳-۲: طیف FT-IR ساختار هتروپولی اسید [SiW₁₂O₄₀]⁴⁻

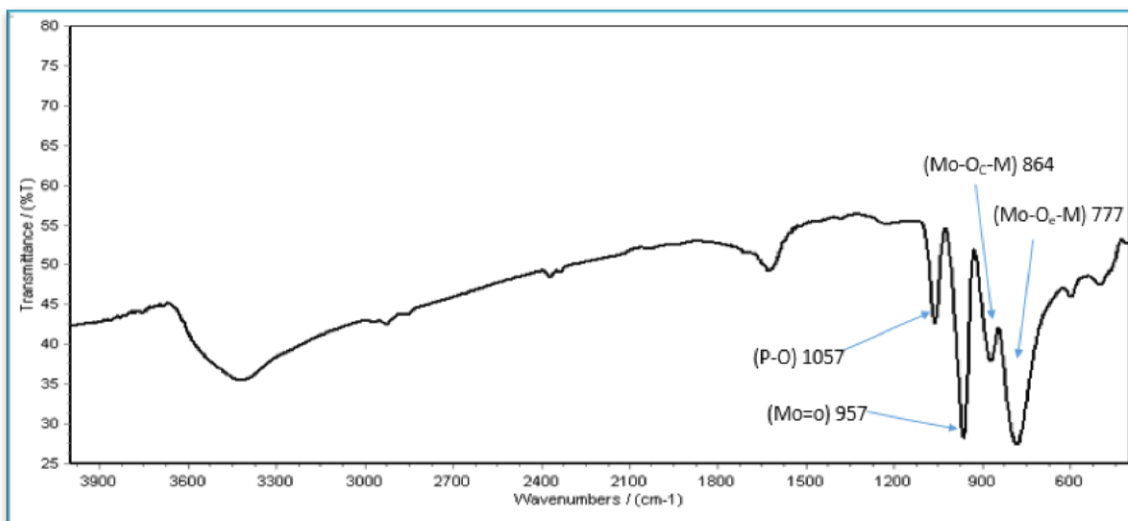
طیف FT-IR هتروپولی اسید [PW₁₀V₂O₄₀]⁵⁻ در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. چهار نوار اصلی در نواحی ۷۵۰-۱۰۰۰ cm⁻¹ گویای صحت سنتز این هتروپولی اسید می‌باشند. نوار مشاهده

شده در ناحیه 1072 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاش پیوند P-O می باشد. ارتعاش مربوط به پیوند W=O در 978 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای مشاهده شده در نواحی 885 cm^{-1} و 791 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاشات پیوندهای W-O_e-M و W-O_c-M (M= V, W) نسبت داده شده است.



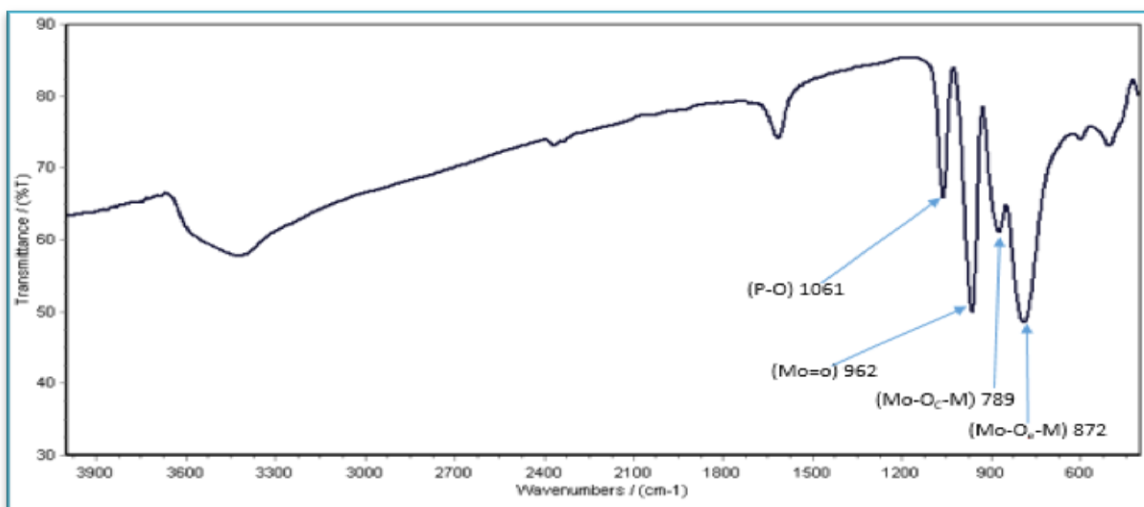
شکل ۳-۳: طیف FT-IR هتروپلی اسید $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$

طیف FT-IR هتروپلی اسید $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ در شکل ۳-۴ نشان داده شده است. در طیف مربوطه، نوار مشاهده شده در ناحیه 1057 cm^{-1} مربوط به ارتعاش P-O می باشد. نوار مربوط به پیوند Mo=O در ناحیه 957 cm^{-1} ظاهر شده است. نوارهای 864 cm^{-1} و 777 cm^{-1} نیز تایید کننده ارتعاشات دو پیوند Mo-O_c-M و Mo-O_e-M (M= Mo, V) می باشند.



شکل ۳-۴: طیف FT-IR هتروپولی اسید $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$

طیف FT-IR هتروپولی اسید $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ در شکل ۳-۵ نشان داده شده است. چهار نوار اصلی در این طیف بیانگر تشکیل این هتروپولی اسید می‌باشد.

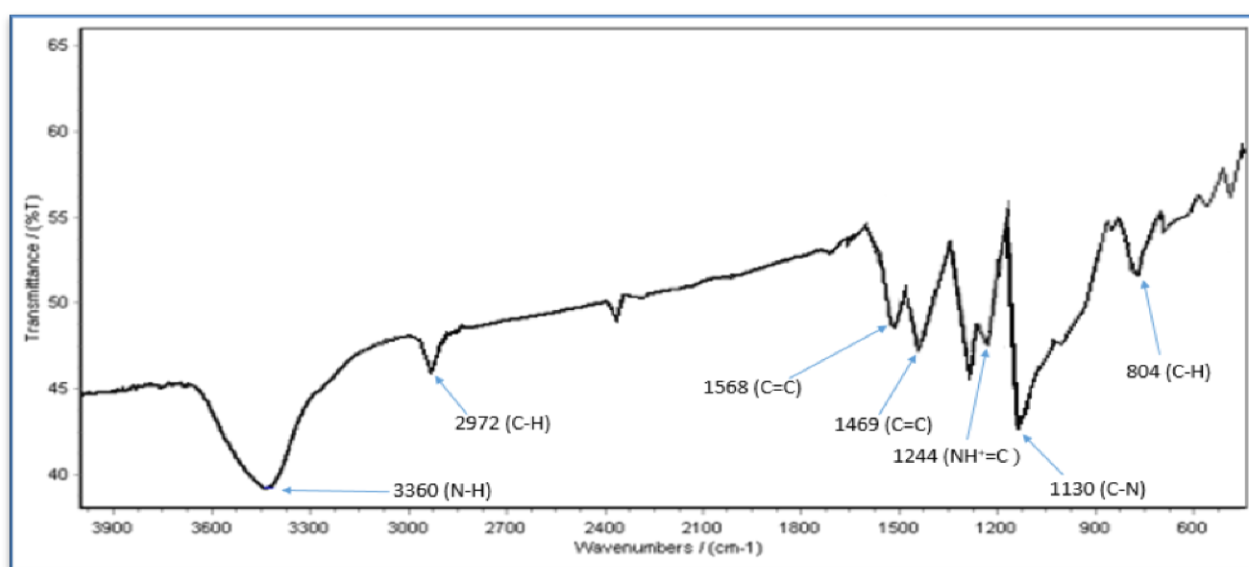


شکل ۳-۵: طیف FT-IR هتروپولی اسید $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$

نوار مشاهده شده در ناحیهی 1061 cm^{-1} مربوط به ارتعاش P-O می باشد. نوارهای 872 cm^{-1} و 789 cm^{-1} تاییدکننده ارتعاشات دو پیوند $\text{Mo-O}_e\text{-M}$ و $\text{Mo-O}_c\text{-M}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{V}$) می باشند. نوار مشاهده شده در ناحیهی 962 cm^{-1} نیز به ارتعاشات پیوند Mo=O نسبت داده شده است.

۳-۱-۲ شناسایی بستر نانو فیبر پلی آنیلین

پس از تهیهی بستر پلی آنیلین، به کمک طیفسنجی FT-IR صحت سنتز مورد بررسی قرار گرفت که تصویر آن در شکل ۳-۶ نشان داده شده است.



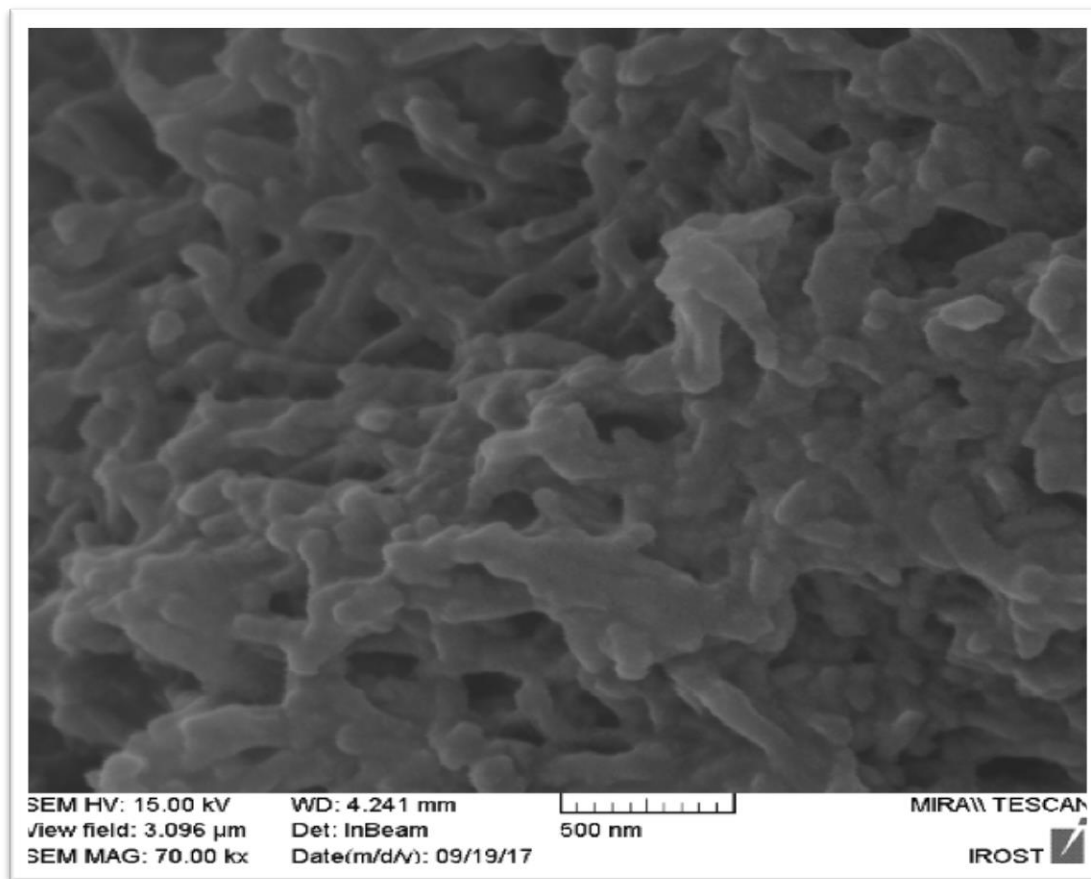
شکل ۳-۶: طیف FT-IR بستر پلی آنیلین

در طیف FT-IR پلی آنیلین در شکل ۳-۵، یکی از مشهودترین نوارها، مربوط به ارتعاشات کششی پیوند N-H در ناحیهی 3435 cm^{-1} می باشد. دومین نوار مربوط به پیوندهای نیتروژن در ناحیهی 1130 cm^{-1} است که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C-N می باشد. نوازی که در 1224 cm^{-1} مشاهده شده نیز، مربوط به ترکیب حد واسط $\text{NH}^+=\text{C}$ می باشد که ناشی از رزونانس جفت الکترون ناپیوندی روی نیتروژن با حلقهی آروماتیک است. ارتعاشات مربوط به پیوندهای حلقهی آروماتیک نیز به شرح زیر می باشند:

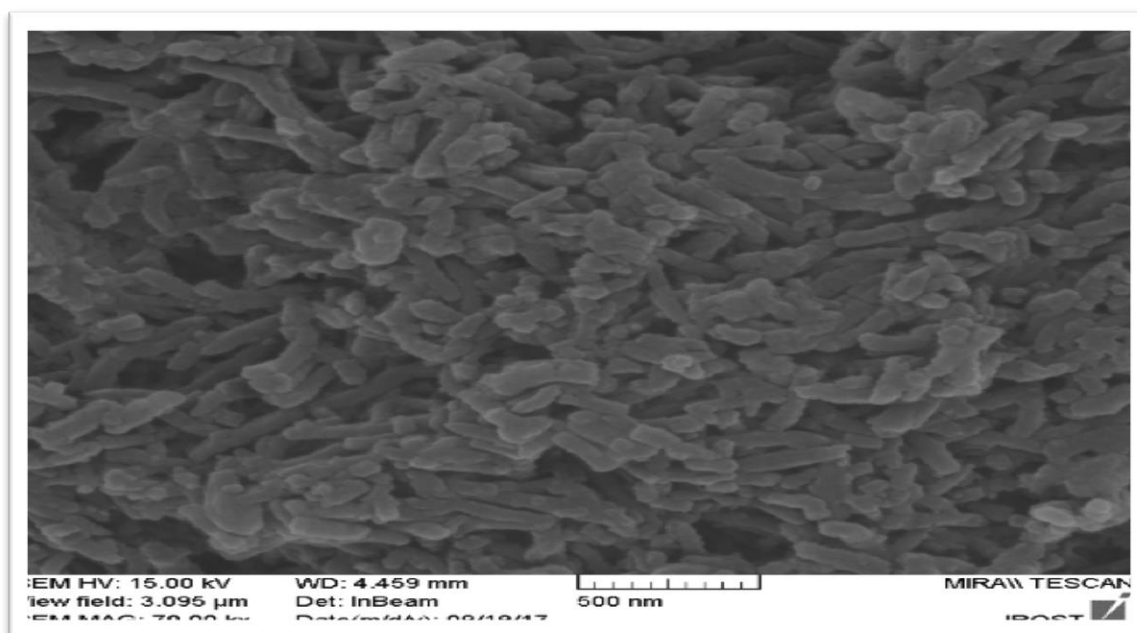
۱- ارتعاشات خمشی و کششی مربوط به پیوند C-H حلقه‌ی آروماتیک که به ترتیب در دو ناحیه‌ی 2973 cm^{-1} و 804 cm^{-1} نمایان است.

۲- دو نوار در نواحی 1568 cm^{-1} و 1469 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاشات کششی حلقه‌ی آروماتیک می‌باشد.

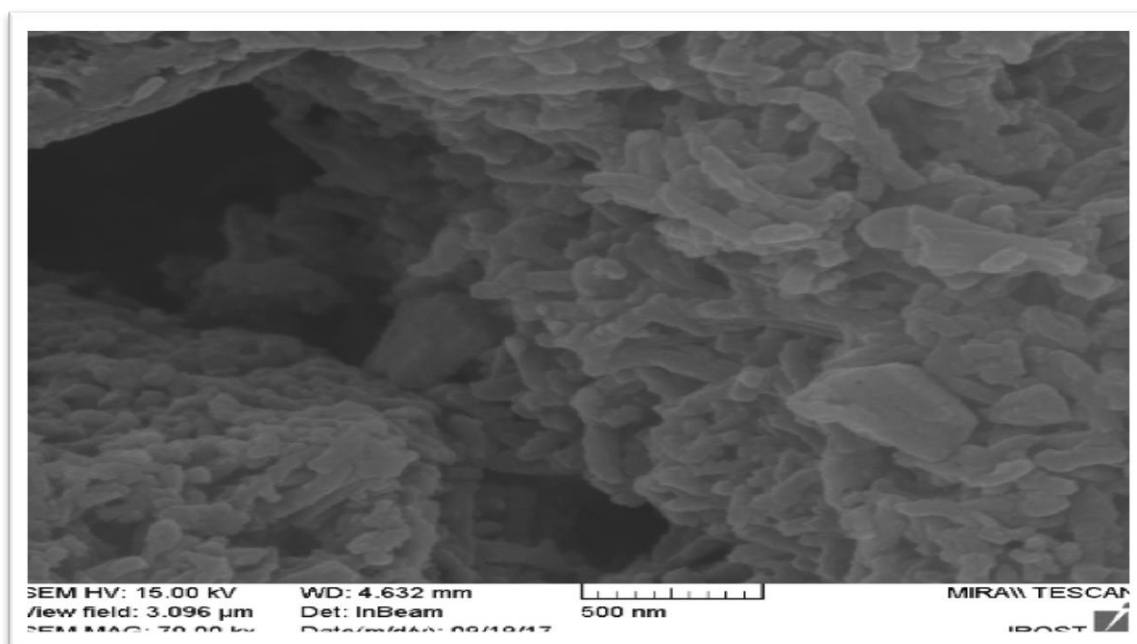
تصاویر FE-SEM پلی‌آنیلین و کاتالیزگرهای نشانده شده بر روی بستر تهیه شده در شکل ۳-۷ تا ۳-۱۰ نشان داده شده است. ابعاد ذرات پلی‌آنیلین به طور میانگین 60 nm به دست آمده است و همان‌طور که در تصویر FE-SEM پلی‌آنیلین دیده می‌شود این ترکیب ساختاری رشته-ای دارد که حاصل پلیمریزاسیون آرام زنجیره‌ی پلیمری پلی‌آنیلین می‌باشد.



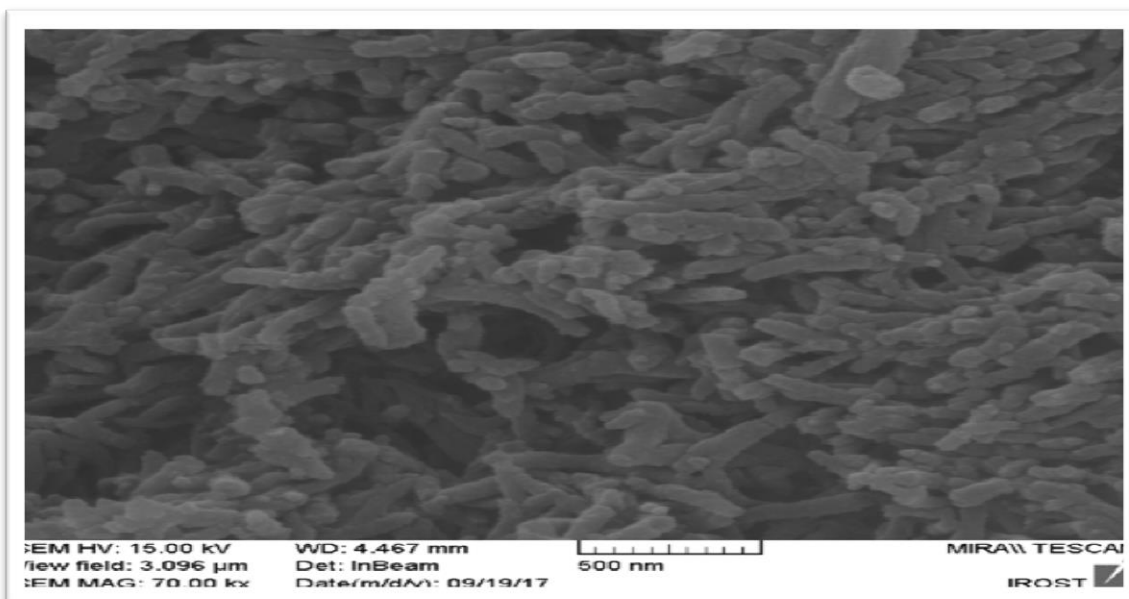
شکل ۳-۷: تصویر FE-SEM پلی‌آنیلین



شکل ۳-۸: تصویر FE-SEM کاتالیزگر HPV Mo-PANI

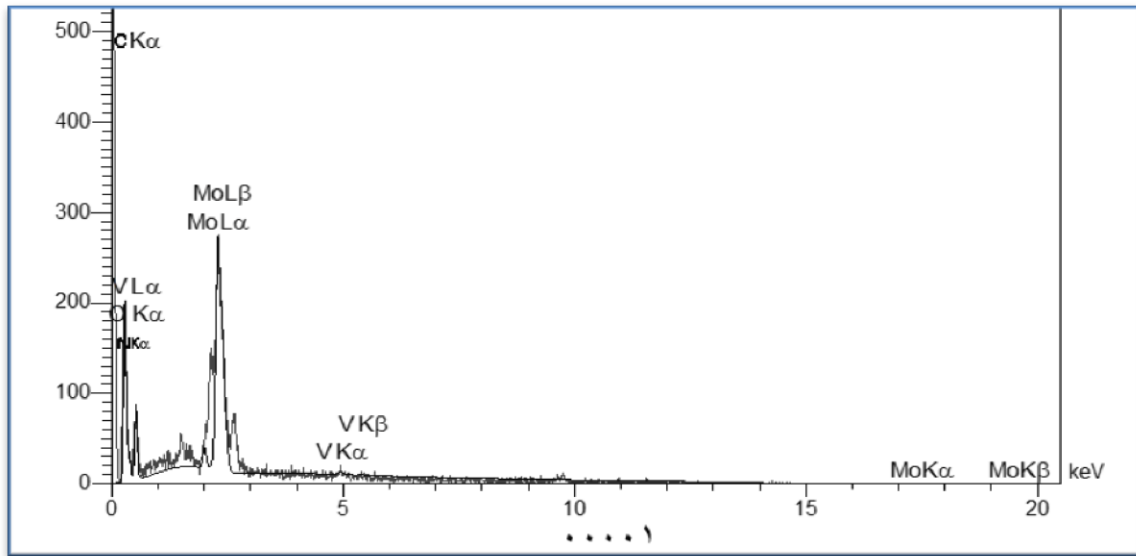


شکل ۳-۹: تصویر FE-SEM کاتالیزگر HPV₂ Mo-PANI

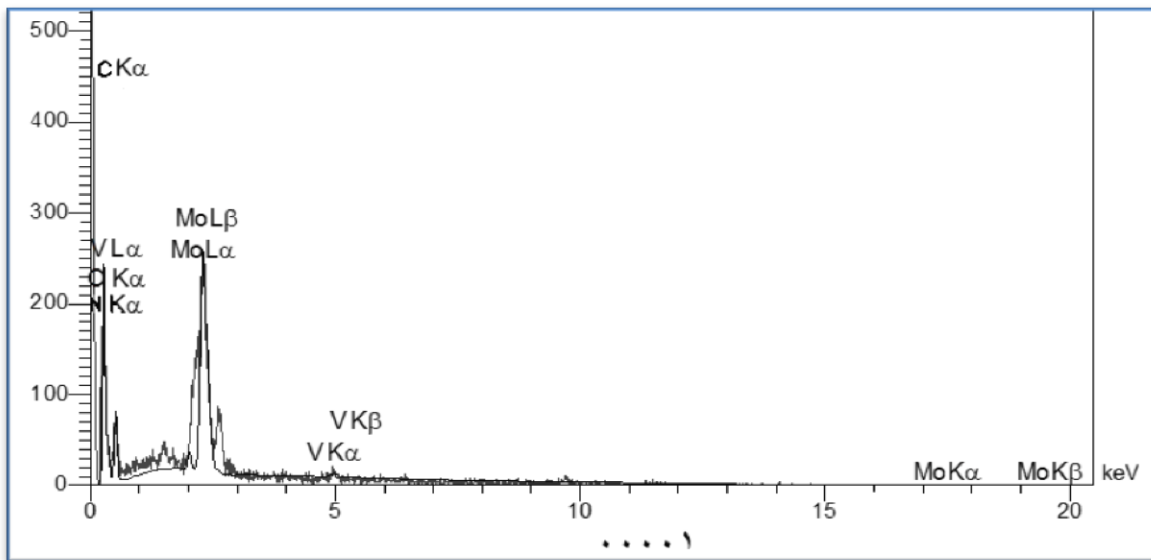


شکل ۳-۱۰: تصویر FE-SEM کاتالیزگر HPV₂W-PANI

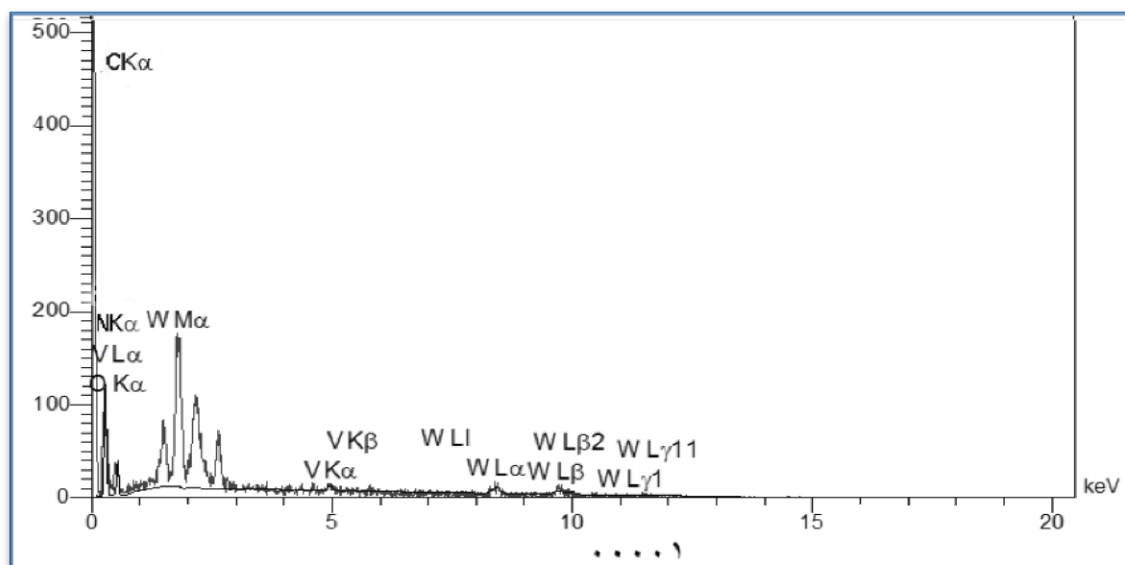
اما تصاویر FE-SEM کاتالیزگرها نشان می‌دهد که ابعاد ذرات پس از نشانیدن هتروپلی اسیدها تغییر چندانی نداشته است. این در حالی است که در همه موارد ذراتی کلوخه‌ای که احتمالاً هتروپلی اسیدها هستند به طور یکنواخت بر روی بستر رشته‌ای شکل پراکنده شده است. آنالیز EDX کاتالیزگرهای تهیه شده در شکل‌های ۳-۱۱ تا ۳-۱۳ آورده شده است که تأییدکننده‌ی این موضوع بود و وجود هتروپلی اسیدها را بر بستر پلی‌آنیلین نشان داده است. همان‌طور که در آنالیز شکل‌های صفحه‌ی بعد دیده می‌شود، وجود پیک‌های فلزی تنگستن، وانادیوم و مولیبدن حاکی از قرارگرفتن هتروپلی اسید بر روی این بستر می‌باشد.



شکل ۳-۱۱: آنالیز EDX کاتالیزگر ناهمگن HPVMo-PANI

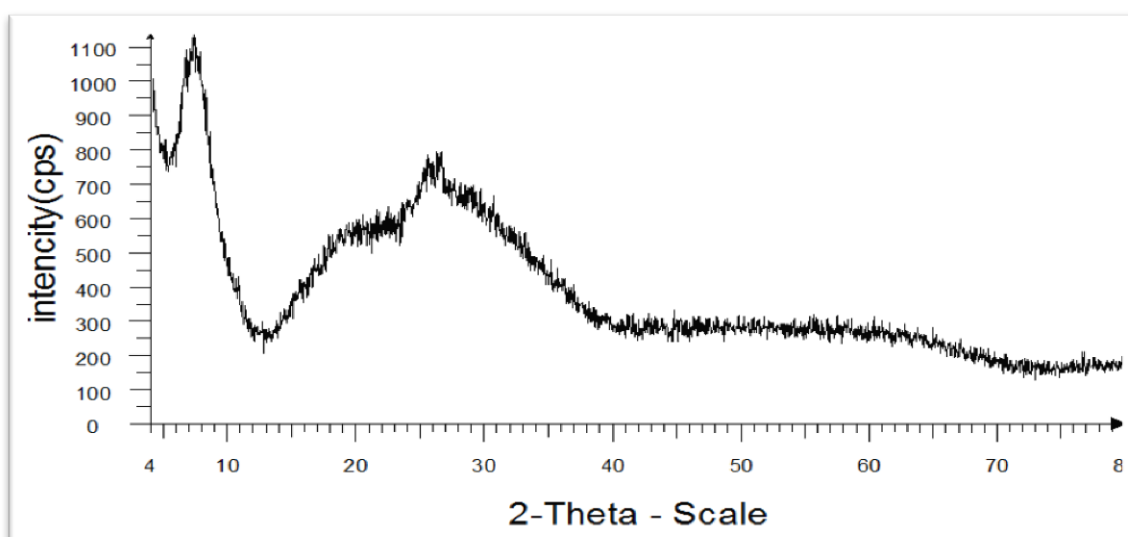


شکل ۳-۱۲: آنالیز EDX کاتالیزگر ناهمگن HPV₂Mo-PANI

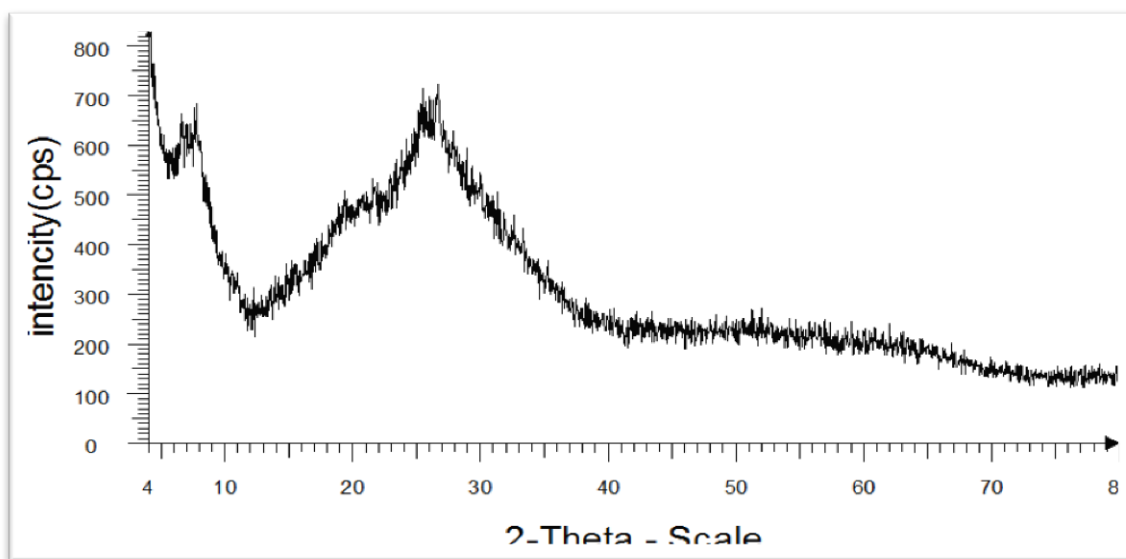


شکل ۳-۱۳: آنالیز EDX کاتالیزگر ناهمگن HPV₂W-PANI

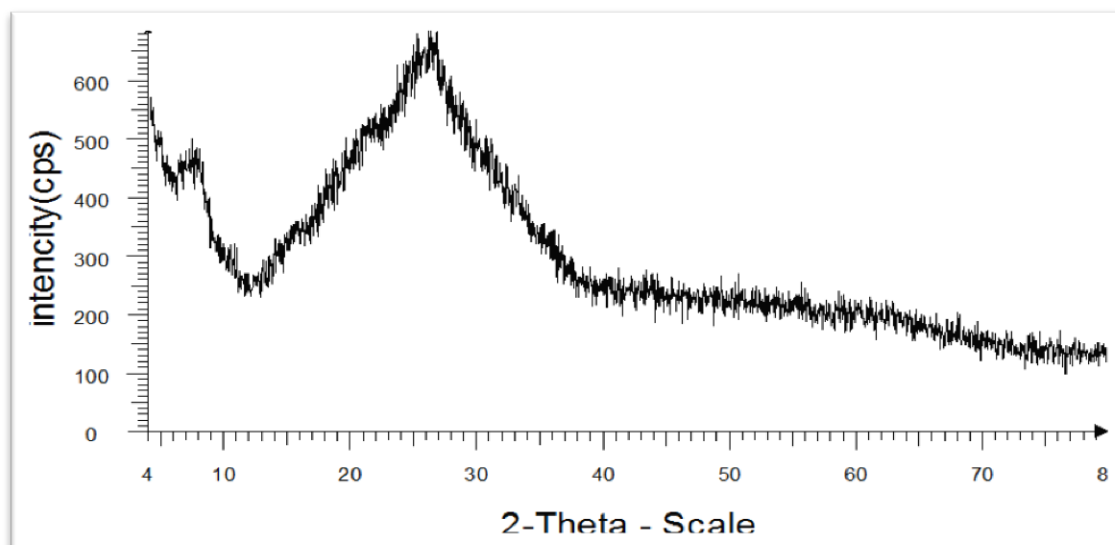
شکل‌های ۳-۱۴ تا ۳-۱۶ نیز آنالیز XRD سه کاتالیزگر ناهمگن تهیه شده را نشان می‌دهد. آنالیز XRD ترکیبات بلوری پیک‌های تیزی می‌دهد ولی در اینجا، پیک‌های پهنی مشاهده می‌شود که نشان دهنده‌ی ساختار آمورف می‌باشد، این را می‌توان به پخش یکنواخت ذرات هتروپلی بر روی بستر آمورف پلی‌انیلین نسبت داد.



شکل ۳-۱۴: آنالیز XRD کاتالیزگر ناهمگن HPV₂W-PANI



شکل ۳-۱۵: آنالیز XRD کاتالیزگر ناهمگن HPV₂Mo-PANI

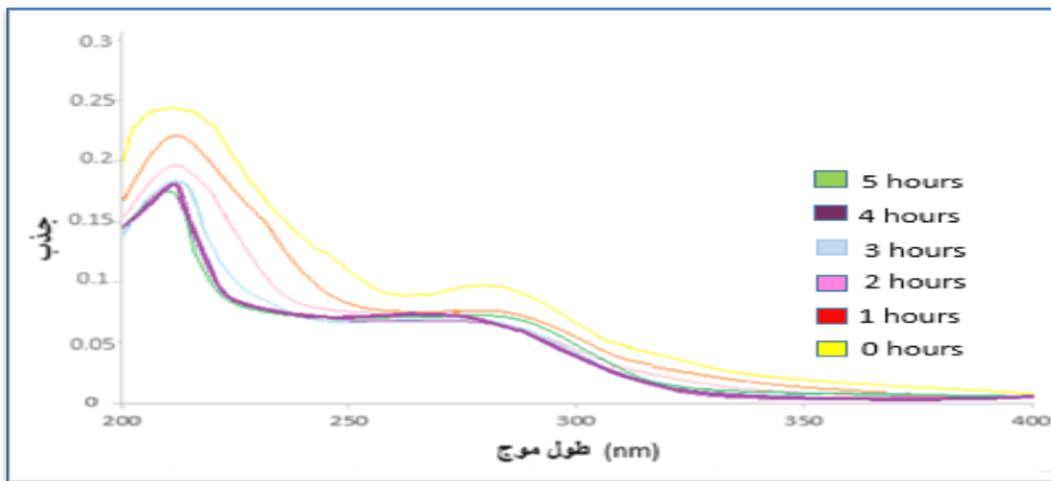


شکل ۳-۱۶: آنالیز XRD کاتالیزگر ناهمگن HPV₂Mo-PANI

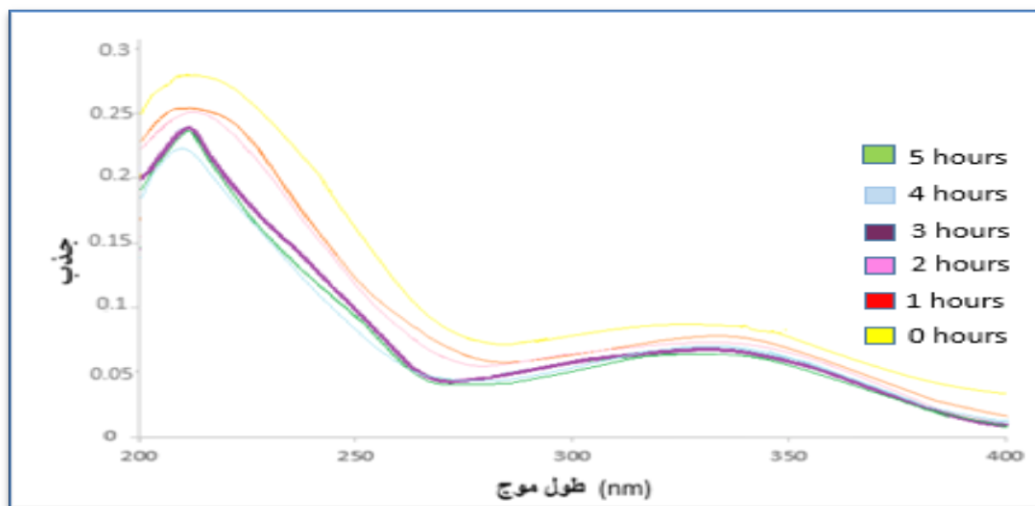
۳-۱-۳ بررسی جذب هتروپولی اسیدهای تهیه شده بر روی بستر نانو فیبر پلی آنیلین به روش UV-Vis

در طیف UV-Vis تمامی پلی اکسومتالها در ناحیه ۲۰۰-۴۰۰ نانومتر، دو نوار مربوط به انتقال الکترونی لیگاند به فلز LMCT مشاهده می شود که نوار اول مربوط به انتقال الکترونی از

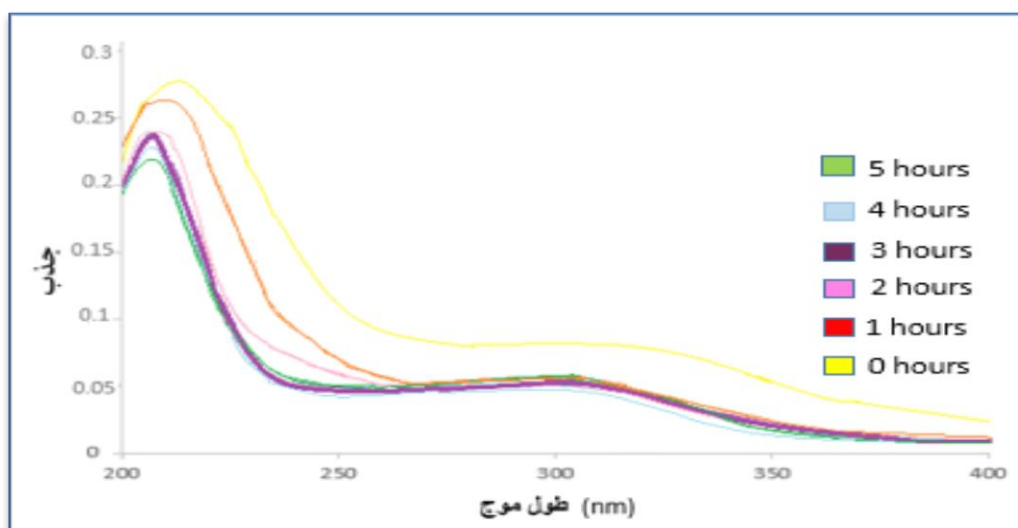
اکسیژن انتهایی به فلز مرکزی مربوط می‌شود و نوار دوم به انتقال الکترون از اکسیژن پل‌ساز به فلز مرکزی می‌باشد. محلول‌های مورد نظر به منظور بررسی میزان جذب هتروپولی‌اسیدها بر روی بستر پلی‌آنیلین، مطابق با آنچه در بخش ۲-۵-۱-۲ ذکر شد؛ تهیه شد و با طیف‌سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی‌ها در شکل‌های ۳-۱۷ تا ۳-۱۹ آورده شده است.



شکل ۳-۱۷: طیف UV-Vis محلول ۲/۵ مولار هتروپولی‌اسید HPV₂W-PANI بر روی بستر پلی‌آنیلین

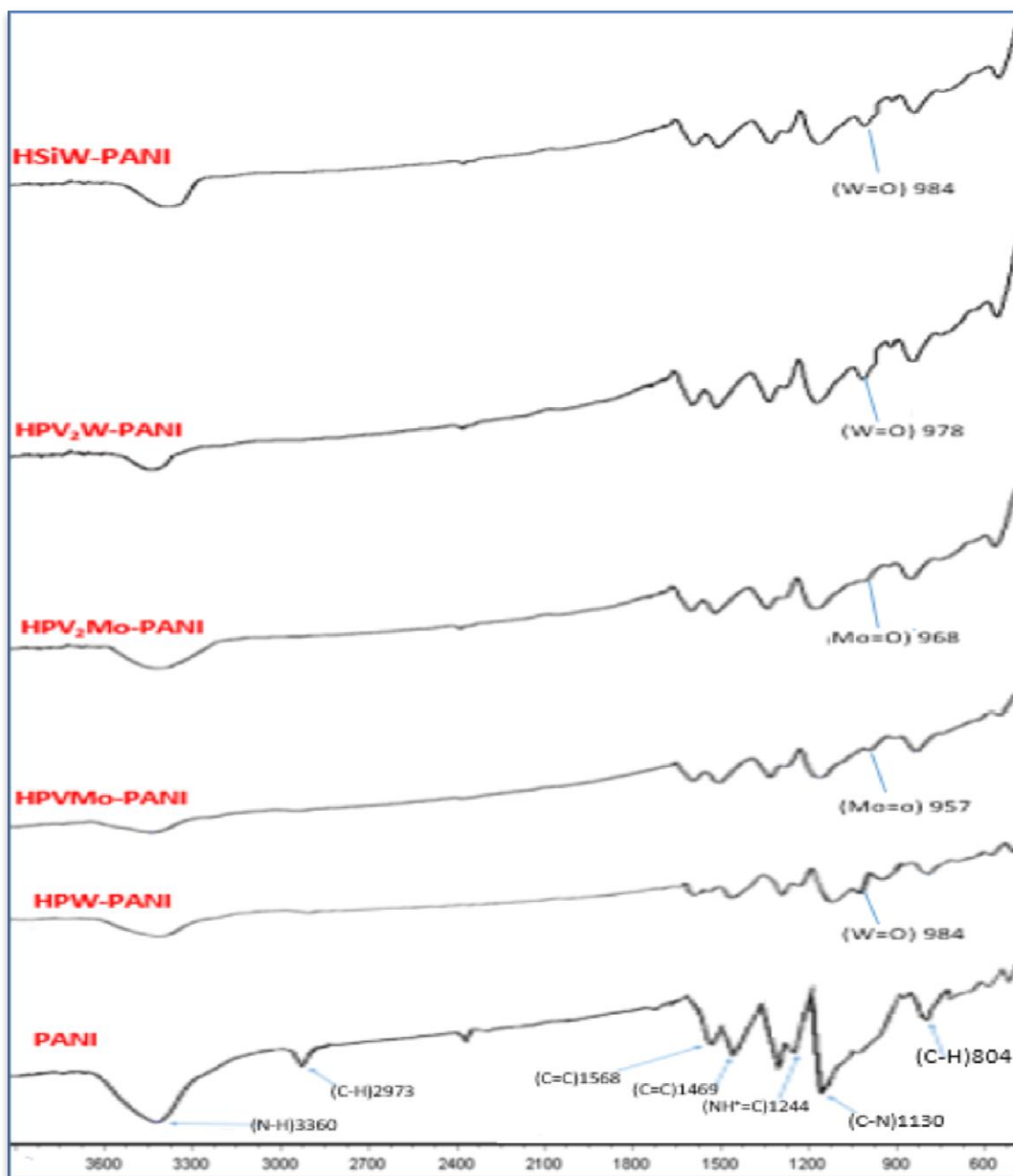


شکل ۳-۱۸: طیف UV-Vis محلول ۲/۵ مولار هتروپولی‌اسید HPVMO-PANI بر روی بستر پلی‌آنیلین



شکل ۳-۱۹: طیف UV-Vis محلول ۲/۵ مولار هتروپولی اسید HPV₂Mo-PANI بر روی بستر پلی آنیلین

با توجه به نتایج حاصل، دو هتروپولی اسید $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ و $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$ در مدت زمان ۳ ساعت و هتروپولی اسید $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ در مدت زمان ۴ ساعت بیشترین میزان جذب را بر روی بستر نانو الیاف پلی آنیلین از خود نشان دادند. بنابراین برای تهیه کاتالیزگرهای HPV₂Mo-PANI، HPV₂W-PANI و HPV₂Mo-PANI هتروپولی اسیدهای مورد نظر به ترتیب به مدت ۳ و ۴ ساعت رفلکس شدند. مقایسه‌ی طیف FT-IR کاتالیزگرهای تهیه شده با بستر پلی آنیلین نیز خود تأییدی بر فرارگرفتن هتروپولی اسیدها بر روی بستر پلی آنیلین می‌باشد. طیف FT-IR پلی-آنیلین و کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده در شکل ۳-۲۰ داده شده است. همان‌طور که قبلاً ذکر شد، قله‌های در نواحی $1100-800\text{ cm}^{-1}$ تأییدکننده‌ی حضور هتروپولی اسید می‌باشند اما از آنجا که پلی-آنیلین در این نواحی، خود پیک دارد تفسیر کمی مشکل می‌شود؛ با کمی دقت بیشتر در این نواحی می‌توان برای هتروپولی اسیدها قله‌ای را یافت که در طیف پلی آنیلین متمایز است که مربوط به پیوند فلز-اکسو می‌باشد.



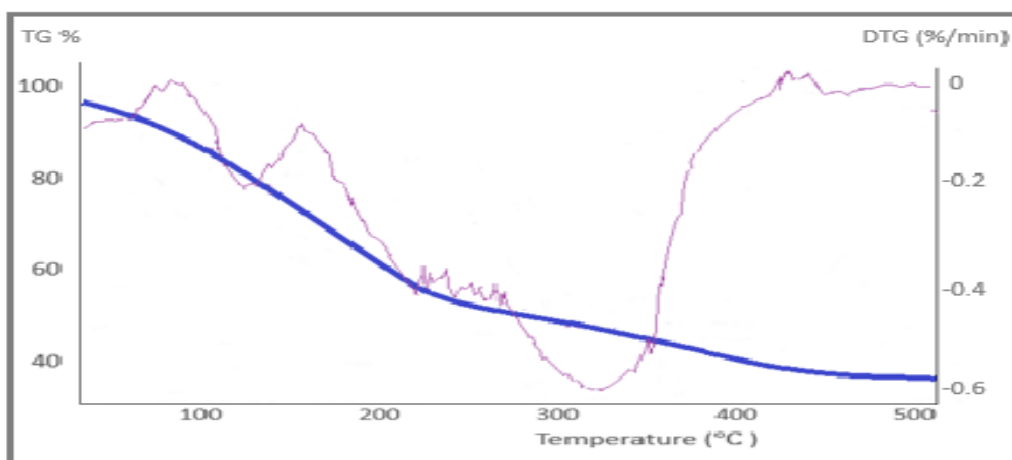
شکل ۳-۲۰: طیف FT-IR کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده

۳-۱-۴ شناسایی کاتالیزگرهای تهیه شده و بررسی پایداری حرارتی آنها

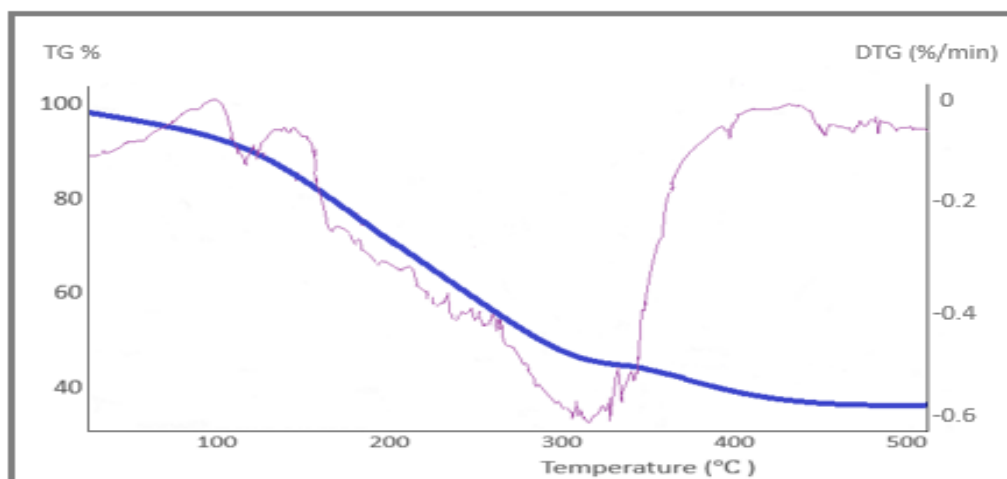
پس از تهیه‌ی کاتالیزگرهای ناهمگن به روش شرح داده شده در بخش‌های ۲-۱-۴ و ۲-۱-۱-۵، مقدار هتروپولی اسیدهای جذب شده بر روی بستر با به‌کارگیری آنالیزهای ICP اندازه‌گیری شد. با توجه به نتایج حاصل، مقدار فلز مولیبدن برای کاتالیزگرهای HPV₂Mo-PANI و HPVMo-PANI

به ترتیب ۰/۲۵ و ۰/۲۸ میلی‌مول بر گرم و برای کاتالیزگر HPV₂W-PANI مقدار فلز تنگستن ۰/۲۴ میلی‌مول بر گرم به دست آمد.

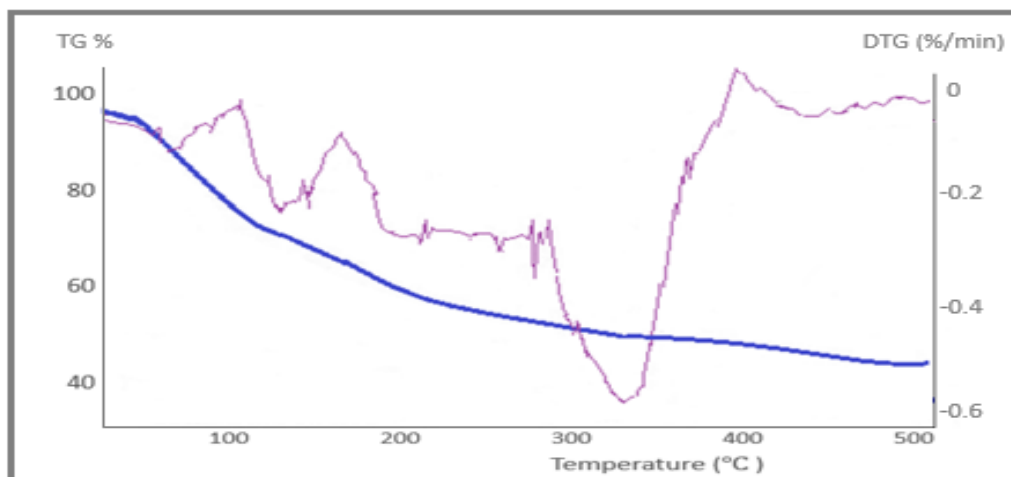
برای بررسی پایداری حرارتی کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده HPV₂Mo-PANI، HPV₂W-PANI و HPV₂Mo-PANI از آنالیز حرارتی TG-DTG در اتمسفر هوا استفاده شد که نتایج حاصل از آن در شکل‌های ۲۱-۳، ۲۲-۳ و ۲۳-۳ نشان داده شده است.



شکل ۲۱-۳: آنالیز حرارتی TG-DTG کاتالیزگر ناهمگن HPV₂Mo-PANI



شکل ۲۲-۳: آنالیز حرارتی TG-DTG کاتالیزگر ناهمگن HPV₂W-PANI

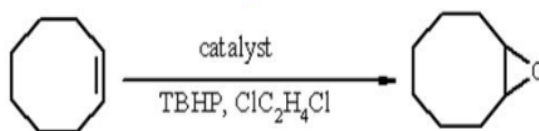


شکل ۳-۲۳: آنالیز حرارتی TG-DTG کاتالیزگر ناهمگن HPV₂W-PANI

در هر سه نمودار، پیک اول در دمای حدود ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، به احتمال زیاد مربوط به تبخیر آب‌های جذب شده‌ی هتروپولی اسیدها به صورت سطحی می‌شود، پیک دوم در دمای ۱۵۰-۲۵۰ درجه‌ی سانتیگراد، نیز احتمالاً مربوط به خروج آب یا حلال‌های به دام افتاده در شبکه‌ی پلیمر می‌شود.

۲-۳ بررسی کارایی کاتالیزگرهای ناهمگن HPV₂Mo-PANI، HPV₂W-PANI و HPV₂W-PANI در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها

عملکرد کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. در این واکنش که نمونه‌ی آن در شکل ۳-۲۴ نشان داده شده است سیکلوآکتن به عنوان آلکن پایه استفاده شده است. به منظور انجام این واکنش در بهترین شرایط ممکن، پارامترهای گوناگونی مانند نوع حلال و اکسنده، زمان و دمای واکنش، مقدارهای اکسنده، حلال و کاتالیزگر و قابلیت بازیابی کاتالیزگر به منظور استفاده‌ی مجدد آن، مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر آن‌ها بهینه شد که در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت.



شکل ۳-۲۴: نمونه‌ای از واکنش اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده.

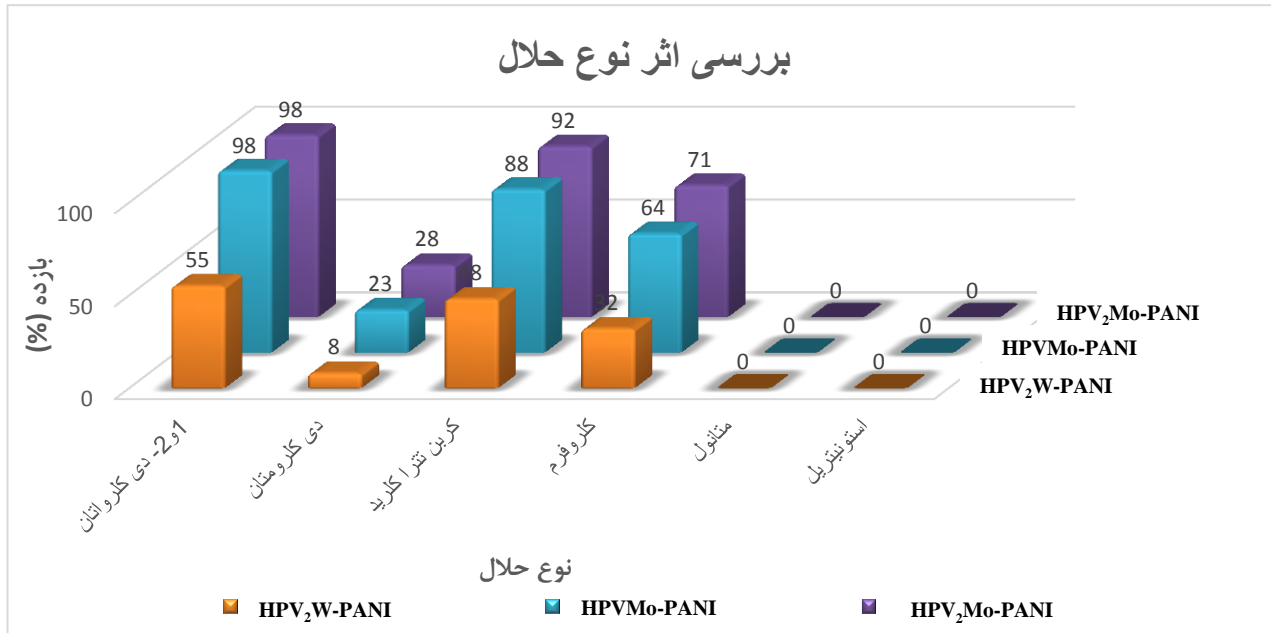
۳-۲-۱ بررسی اثر نوع حلال

به منظور بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۱-۶-۱-۲ انجام شد. نتایج به دست آمده از این بررسی برای هر سه کاتالیزگر تهیه شده در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۲۵ آورده شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده می‌توان گفت که حلال‌های قطبی مانند متانول و استونیتریل بازدهی پایینی دارند. در حالی که حلال‌های کلردار (غیر قطبی) مانند ۱-۲-دی‌کلرواتان و یا تتراکلریدکربن بازدهی بالاتری دارند. بیشترین بازده برای حلال غیرقطبی ۱-۲-دی‌کلرواتان به دست آمد. در توجیه این امر می‌توان گفت حلال‌های با قدرت کوئوردینه‌کنندگی بالا به جهت ایجاد پیوند قوی با فلز مرکزی مانع از اتصال واکنشگرها به آن‌ها می‌شوند و مانع از پیشرفت واکنش می‌شوند بنابراین برای این دسته از واکنش‌ها، حلال‌هایی مانند حلال‌های هیدروکربنی کلردار که قدرت کوئوردینه‌کنندگی پایینی دارند بهترین گزینه محسوب می‌شوند.

جدول ۳-۱: نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر آکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه‌ی جوش هر حلال و در شرایط رفلکس، انجام شد.)

اکسنده	حلال	بازده %		
		HPVMo-PANI	HPV ₂ MoPANI	HPV ₂ W-PANI
TBHP	۱ و ۲- دی کلرواتان	۹۸	۹۸	۵۵
TBHP	دی کلرومتان	۲۳	۲۸	۸
TBHP	کربن تتراکلرید	۸۸	۹۲	۴۸
TBHP	کلروفرم	۶۴	۷۱	۳۲
TBHP	متانول	۰	۰	۰
TBHP	استونیتریل	۰	۰	۰



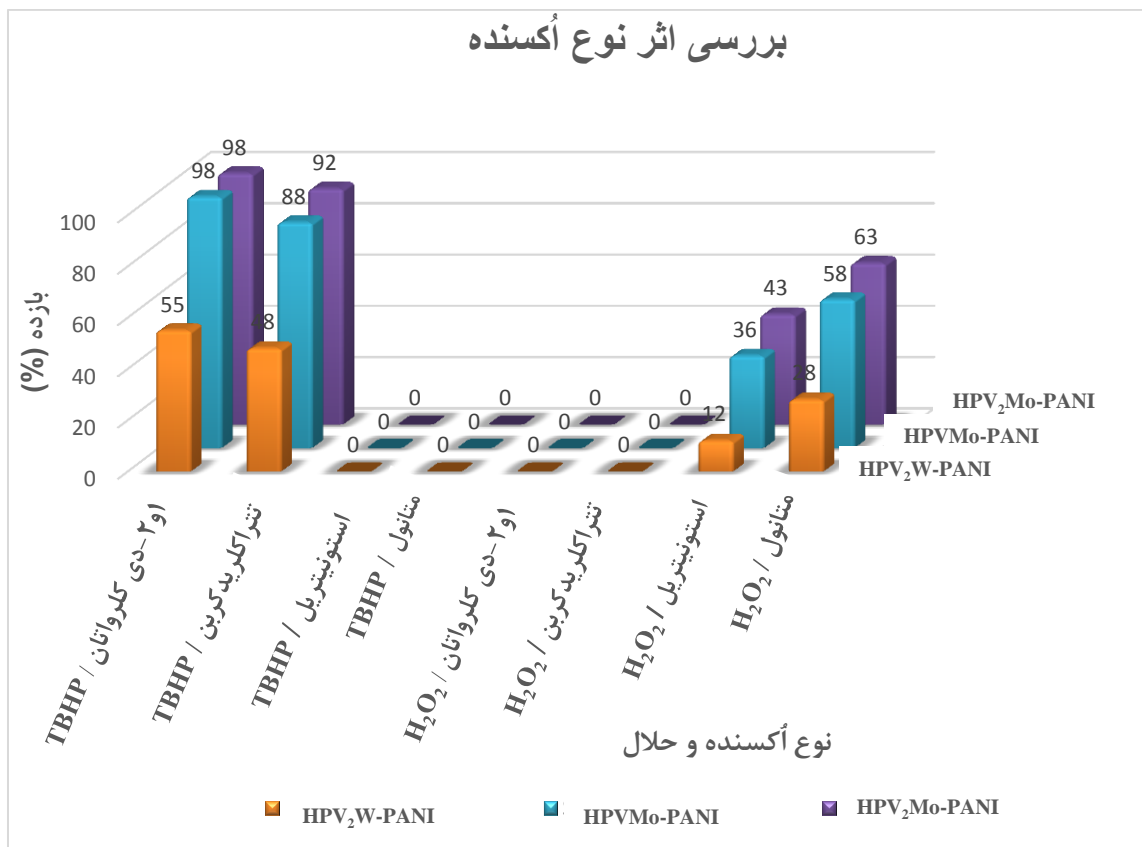
شکل ۳-۲۵: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر آکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه‌ی جوش هر حلال و در شرایط رفلکس، انجام شد.)

۲-۲-۳ بررسی اثر نوع آکسنده

در این قسمت، نتایج حاصل از بررسی اثر دو آکسنده‌ی هیدروژن‌پراکسید و TBHP با چهار حلال ۱و۲- دی‌کلرواتان، دی‌کلرومتان، متانول، استونیتریل، کلروفرم و کربن‌تتراکلرید برای کاتالیزگرهای HPV₂W-PANI، HPVMo-PANI و HPV₂Mo-PANI در جدول ۳-۲ و شکل ۳-۲۶ نشان‌داده شده‌است. همان‌طور که از داده‌های جدول مشخص است آکسنده‌ی هیدروژن‌پراکسید نسبت به TBHP بازده‌ی پایین‌تری دارد بنابراین آکسنده‌ی TBHP برای هر سه کاتالیزگر در حلال ۱و۲-دی‌کلرواتان با بیشترین بازده به عنوان بهترین آکسنده انتخاب و در مراحل بعد به کار گرفته شد.

جدول ۳-۲: نتایج حاصل از بررسی اثر نوع آکسنده در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی‌لیتر آکسنده، ۱ میلی‌لیتر حلال، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه‌ی جوش هر حلال و در شرایط رفلکس، انجام شد).

آکسنده	حلال	بازده %		
		HPVMo-PANI	HPV ₂ Mo-PANI	HPV ₂ W-PANI
TBHP	۱و۲- دی‌کلرواتان	۹۸	۹۸	۵۵
TBHP	تتراکلرید کربن	۸۸	۹۲	۴۸
TBHP	استونیتریل	۰	۰	۰
TBHP	متانول	۰	۰	۰
H ₂ O ₂	۱و۲- دی‌کلرواتان	۰	۰	۰
H ₂ O ₂	تتراکلرید کربن	۰	۰	۰
H ₂ O ₂	استونیتریل	۳۶	۴۳	۱۲
H ₂ O ₂	متانول	۵۸	۶۳	۲۸



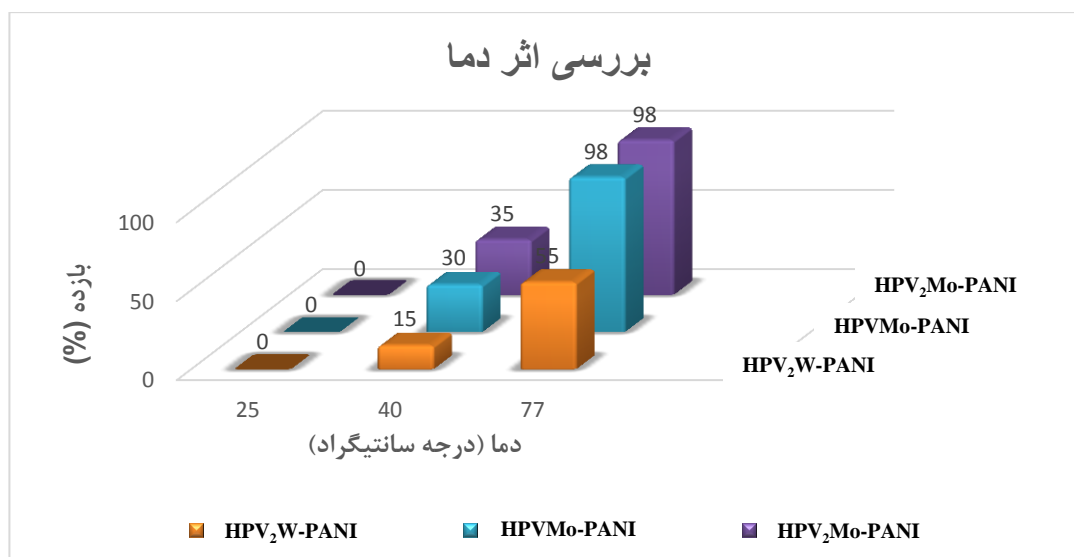
شکل ۳-۲۶: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر نوع آکسنده در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر آکسنده، ۱ میلی لیتر حلال، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به- ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه‌ی جوش هر حلال و در شرایط رفلکس، انجام شد).

۳-۲-۳ بررسی اثر دما

در این بخش اثر دما بر پایه‌ی شیوه‌ی گزارش شده در بخش ۳-۶-۱-۲ در دماهای محیط، ۴۵ درجه‌ی سانتیگراد و دمای جوش حلال بهینه (۸۴ درجه‌ی سانتیگراد) بررسی شد که نتایج آن‌ها برای هر سه کاتالیزگر در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۲۷ نشان داده شده است. باتوجه به نتایج حاصل، با افزایش دما بازدهی واکنش افزایش یافته و در دمای ۸۴ درجه‌ی سانتیگراد (شرایط رفلکس) برای هر سه کاتالیزگر، بیشترین بازدهی ممکن، حاصل شده و به همین جهت به‌عنوان دمای رفلکس انتخاب شد.

جدول ۳-۳: نتایج حاصل از بررسی اثر دما در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر آکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن و در شرایط رفلکس، انجام شد).

دما	بازده %		
	HPVMo-PANI	HPV ₂ Mo-PANI	HPV ₂ W-PANI
دمای محیط	۰	۰	۰
۴۵	۳۰	۳۸	۱۵
۸۴	۹۸	۹۸	۵۵



شکل ۳-۲۷: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر دما در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر آکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن و در شرایط رفلکس، انجام شد).

۳-۲-۴ بررسی اثر مقدار آکسنده

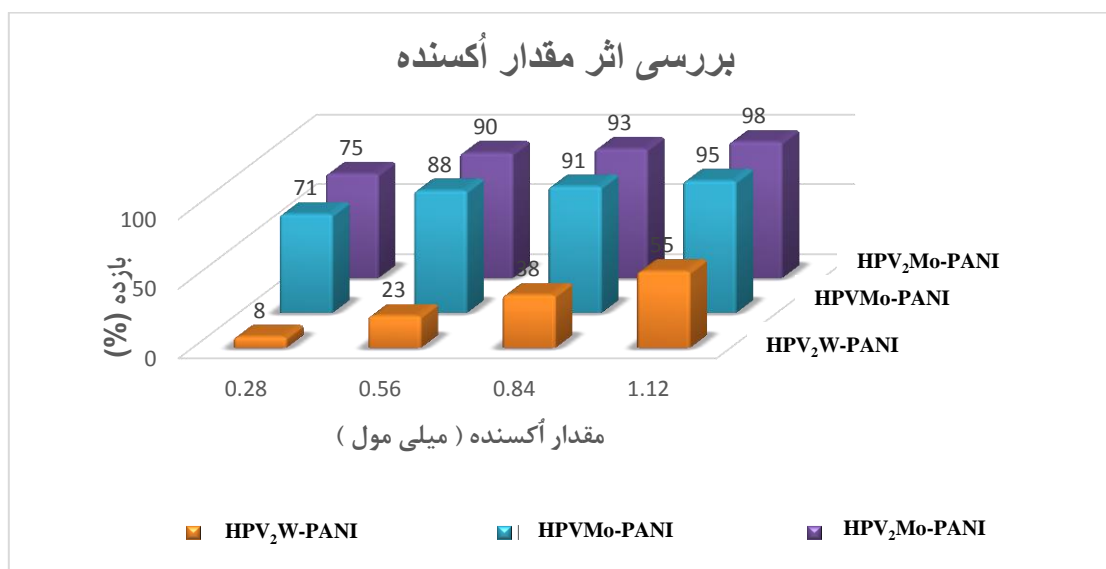
بررسی پارامتر اثر مقدار اکسنده در واکنش نیز بر پایه‌ی شیوه‌ی گزارش شده در بخش ۲-۱-

۴-۶ انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۲۸ ثبت شد. نتایج گویای آن است که با افزایش مقدار آکسنده، بازدهی واکنش افزایش یافته و در مقدار ۰/۴ میلی لیتر از آکسنده‌ی

ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید بیشترین بازدهی اپوکسایش ممکن، مشاهده می‌شود. در نتیجه این مقدار به عنوان مقدار بهینه برای هر سه کاتالیزگر انتخاب شد.

جدول ۳-۴: نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر اکسنده TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلکس، انجام شد.)

مقدار اکسنده	بازده %		
	HPVMo-PANI	HPV ₂ Mo-PANI	HPV ₂ W-PANI
۰/۱	۷۱	۷۵	۸
۰/۲	۸۸	۹۱	۲۲
۰/۳	۹۱	۹۳	۳۵
۰/۴	۹۵	۹۸	۵۵



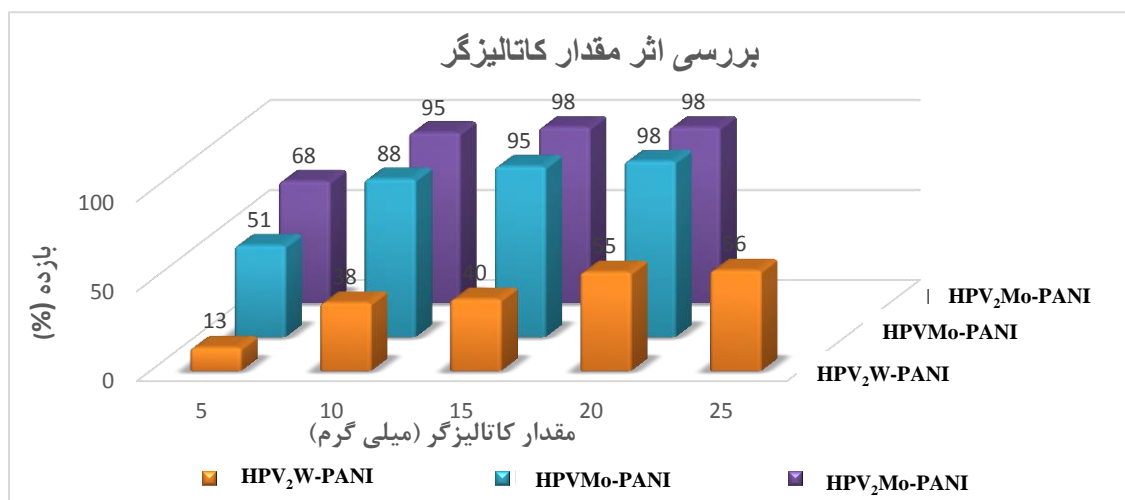
شکل ۳-۴: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی لیتر اکسنده TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلکس، انجام شد.)

۳-۲-۵ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی اثر این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال ۱-۲ دی کلرواتان و مقادیر گوناگون از کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده بر پایه‌ی روش‌های مذکور در بخش ۲-۱-۶-۵ انجام شد. نتایج حاصل از پیشرفت این واکنش که توسط دستگاه کروماتوگرافی دنبال شد در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۲۹ برای کاتالیزگرهای تهیه شده آورده شده است. نتایج حاکی از آن است که بدون حضور کاتالیزگرهای تهیه شده پیشرفت واکنش ناچیز بوده زیرا حضور فلز مرکزی با اوربیتال خالی جهت فعال نمودن اکسنده الزامی است. به علاوه این داده‌ها به خوبی نشان می‌دهند که افزایش مقدار کاتالیزگر از ۵ تا ۲۰ میلی گرم بازدهی واکنش را افزایش می‌دهد و بعد از آن ثابت باقی می‌ماند.

جدول ۳-۵: نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی ۰/۴ میلی لیتر اکسنده‌ی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۱-۲ دی کلرواتان، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلکس، انجام شد.)

مقدار کاتالیزگر (میلی گرم)	بازده %		
	HPVMo-PANI	HPV ₂ Mo-PANI	HPV ₂ W-PANI
۵	۵۱	۶۸	۱۳
۱۰	۸۸	۹۵	۳۸
۱۵	۹۵	۹۸	۴۰
۲۰	۹۸	۹۸	۵۵
۲۵	-	-	۵۵



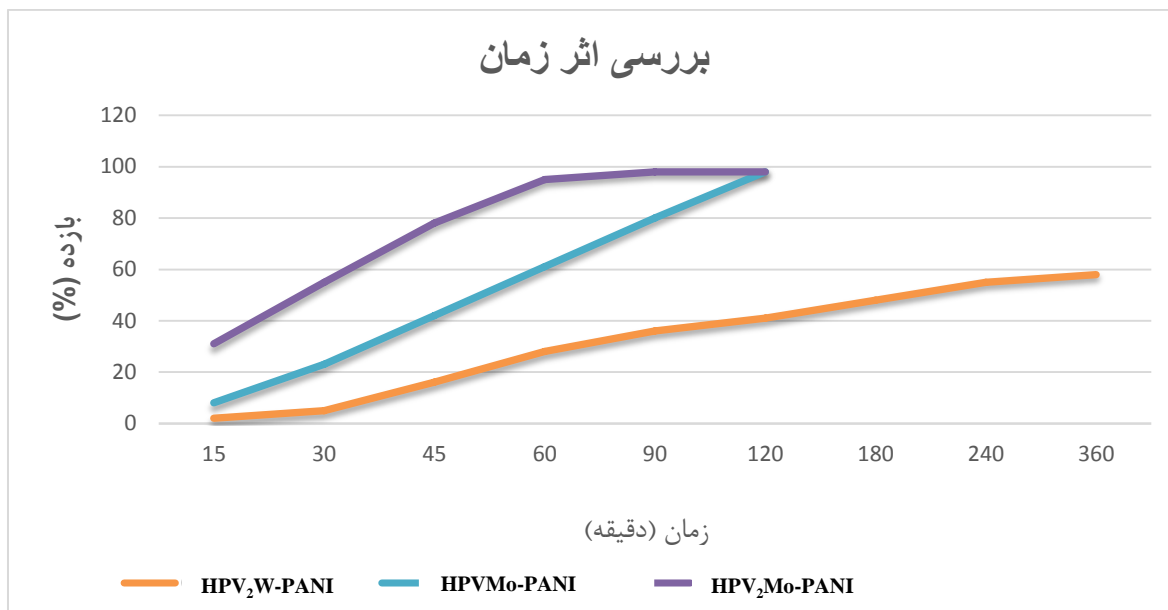
شکل ۳-۲۹: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۰/۴ میلی لیتر اُکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، در مدت زمان ۳ و ۴ ساعت به ترتیب برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی مولیبدن و تنگستن، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلکس، انجام شد.)

۳-۲-۶ بررسی اثر زمان

اثر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بر اساس روش ذکر شده در بخش ۲-۱-۶-۶ بررسی شد و نتایج حاصل از آن در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۳۰ برای هر سه کاتالیزگر آورده شده است. بازدهی واکنش برای کاتالیزگر HPV₂Mo-PANI در مدت زمان ۱ ساعت، برای کاتالیزگر HPVMo-PANI در مدت زمان ۲ ساعت و برای کاتالیزگر HPV₂W-PANI در زمان ۴ ساعت، به بیشترین مقدار خود رسیده و واکنش تقریباً به‌طور کامل انجام شده است.

جدول ۳-۶: نتایج حاصل از بررسی اثر زمان در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم به ترتیب برای کاتالیزگرهای HPV₂Mo-PANI، HPVMo-PANI و HPV₂W-PANI، مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر آکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال او-۲ دی کلرواتان، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلکس، انجام شد.)

زمان (دقیقه)	بازده %		
	HPV ₂ W-PANI	HPV ₂ Mo-PANI	HPVMo-PANI
۱۵	-	۳۱	۸
۳۰	۵	۵۵	۲۳
۴۵	-	۷۸	۴۲
۶۰	۲۸	۹۵	۶۱
۹۰	-	۹۸	۸۰
۱۲۰	۴۱	۹۸	۹۸
۱۸۰	۴۸	-	-
۲۴۰	۵۵	-	-
۳۶۰	۵۸	-	-



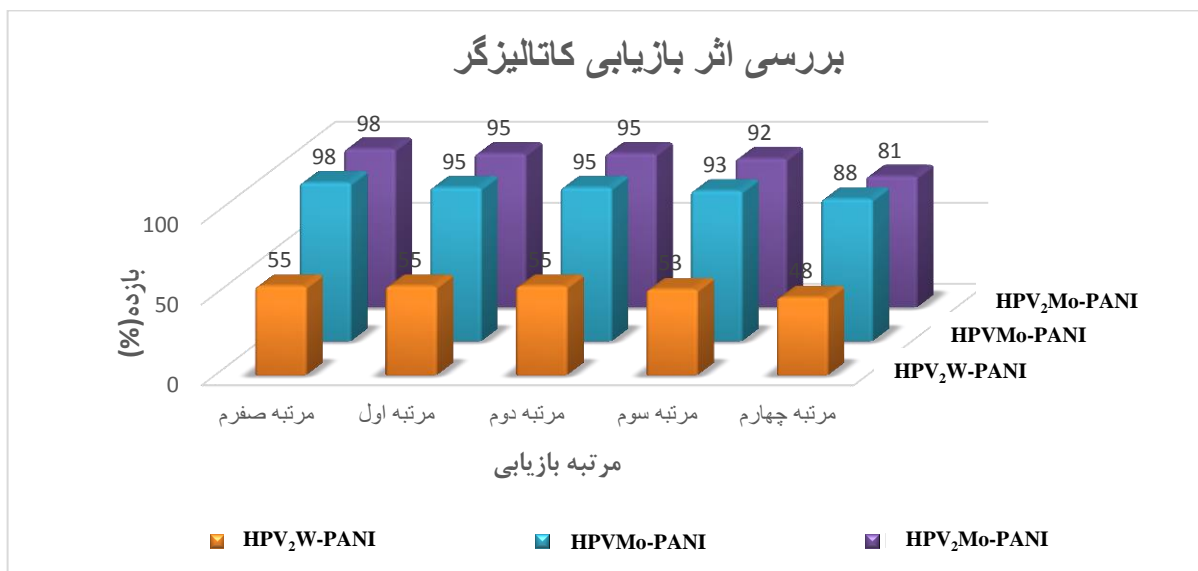
شکل ۳-۳۰: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر زمان در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم به ترتیب برای کاتالیزگرهای HPV₂Mo-PANI، HPVMo-PANI و HPV₂W-PANI، مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر آکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال ۱-۲ دی کلرواتان، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلکس، انجام شد).

۷-۲-۳ بررسی بازیابی سه کاتالیزگر در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن

به منظور بررسی بازیابی کاتالیزگرهای تهیه شده، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال ۱-۲ دی کلرواتان بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۲-۱-۶-۷ انجام شد. نتایج به دست آمده برای کاتالیزگرهای تهیه شده در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۳۱ ثبت شد. نتایج حاصل از این بررسی نشان داد که این کاتالیزگرها پس از سه بار به کارگیری پی‌درپی حدوداً کارایی کاتالیزوری خود را مانند شکل اولیه حفظ کرده‌اند که این نکته کارایی بالای کاتالیزورهای تهیه شده را به خوبی نشان می‌دهد.

جدول ۳-۷: نتایج حاصل از بررسی اثر کاتالیزگر بازیابی شده در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم به ترتیب برای کاتالیزگرهای HPV₂Mo-PANI، HPV₂Mo-PANI و HPV₂W-PANI، مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر آکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال (۲-دی کلرواتان، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلکس، انجام شد).

مرتبه‌ی بازیابی	بازده %		
	HPV ₂ Mo-PANI	HPV ₂ Mo-PANI	HPV ₂ W-PANI
صفر	۹۸	۹۸	۵۵
اول	۹۸	۹۸	۵۵
دوم	۹۵	۹۵	۵۳
سوم	۹۲	۹۳	۵۲
چهارم	۸۰	۸۱	۴۵


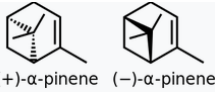

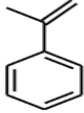
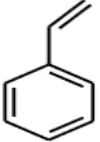
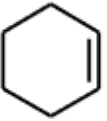


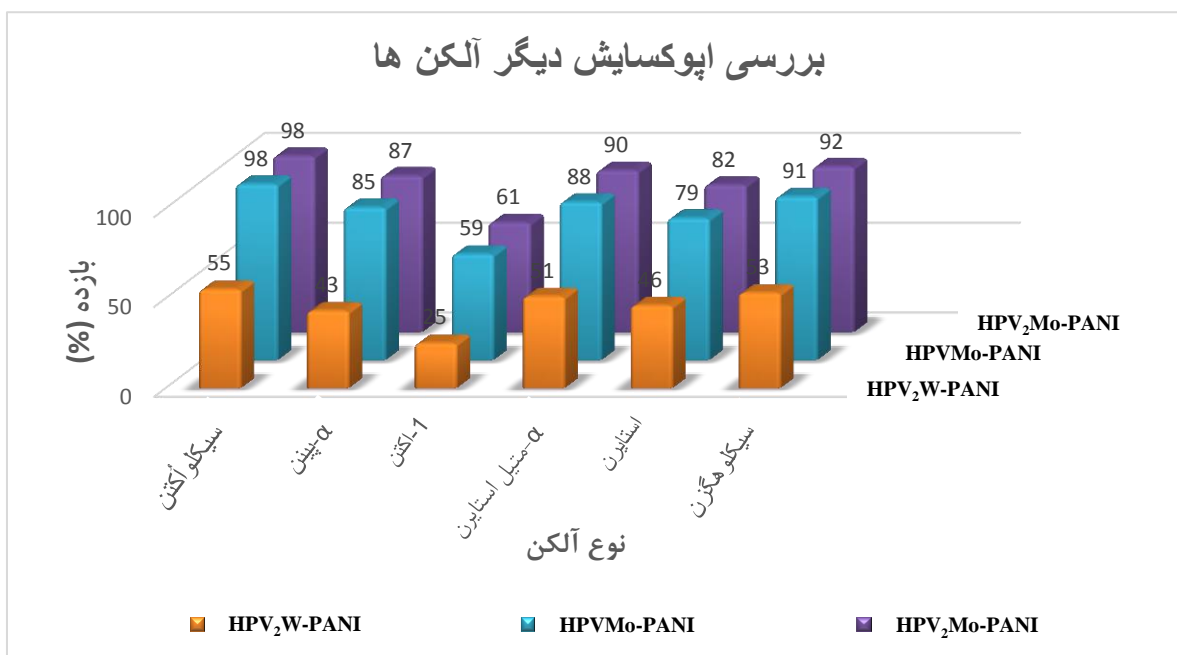
شکل ۳-۳۱: نمودار نتایج حاصل از بررسی اثر کاتالیزگر بازیابی شده در اپوکسایش آلکن با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی مخلوط ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم به ترتیب برای کاتالیزگرهای HPV₂Mo-PANI، HPV₂Mo-PANI و HPV₂W-PANI، مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر آکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال (۲-دی کلرواتان، در دمای نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلکس، انجام شد).

۸-۲-۳ بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگرهای ناهمگن HPV₂W-PANI، HPV₂Mo-PANI و HPVMo-PANI

برای انجام این فرآیند، آلکن‌های مختلف برای واکنش اپوکسایش بر پایه‌ی روش ذکر شده در بخش ۸-۶-۱-۲ و شرایط بهینه‌ی آزمایش‌های قبل صورت‌گرفت. در همه‌ی واکنش‌ها، مقادیر ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۰/۴ میلی‌لیتر اکسنده‌ی ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال ۱و۲-دی-کلرواتان، به همراه مقدار ۱۰ میلی‌گرم از کاتالیزگر ناهمگن HPV₂Mo-PANI در مدت ۱ ساعت، مقدار ۱۵ میلی‌گرم از کاتالیزگر ناهمگن HPVMo-PANI در مدت ۲ ساعت و مقدار ۲۰ میلی‌گرم از کاتالیزگر ناهمگن HPV₂W-PANI در مدت ۴ ساعت رفلکس گردید. نتایج حاصل از این بررسی در جدول ۸-۳ و شکل ۳-۳۲ آورده شده است که این نتایج حاکی از آن است که آلکن‌های خطی واکنش اپوکسایش آلکن‌ها را در مدت طولانی‌تری انجام می‌دهند و این افزایش زمان را می‌توان به ویژگی الکترون‌دهندگی کمتر آلکن‌های خطی نسبت داد و هر چه ویژگی الکترون‌دهندگی آلکن‌ها بیشتر باشد آسان‌تر در واکنش اپوکسایش شرکت کرده، به‌همین دلیل آلکن‌های خطی قدرت الکترون‌دهندگی پایینی دارند و واکنش اپوکسایش را در مدت طولانی‌تری انجام خواهند داد.

جدول ۳-۸: نتایج حاصل از بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی‌گرم به ترتیب برای کاتالیزگرهای HPV₂Mo-PANI، HPVMo-PANI و HPV₂W-PANI، مقدار ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۰/۴ میلی‌لیتر آکسندهی TBHP، ۱ میلی‌لیتر حلال ۲و۱-دی‌کلرواتان، در دمای نقطه ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلکس، انجام شد.)

آلکن	ساختار	بازده %		
		HPVMo-PANI	HPV ₂ Mo-PANI	HPV ₂ W-PANI
سیکلوآکتن		۹۸	۹۸	۵۵
α-پینن		۸۵	۸۷	۴۳
۱-اُکتن		۵۹	۶۱	۲۵
α-متیل استایرن		۸۸	۹۰	۵۱
استایرن		۷۹	۸۲	۴۶
سیکلوهگزن		۹۱	۹۲	۵۳



شکل ۳-۳: نمودار نتایج حاصل از بررسی اپوکسایش دیگر آلکن ها با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده، (واکنش، حاوی ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم به ترتیب برای کاتالیزگرهای HPV₂Mo-PANI، HPVMo-PANI و HPV₂W-PANI، مقدار ۰/۵ میلی مول آلکن، ۰/۴ میلی لیتر آکسندهی TBHP، ۱ میلی لیتر حلال و ۱-۲ دی کلرواتان، در دمای PANI، نقطه‌ی جوش حلال بهینه و در شرایط رفلکس، انجام شد).

۹-۲-۳ جمع بندی شرایط بهینه

شرایط بهینه‌ی مطلوب برای هر سه کاتالیزگر ناهمگن تهیه شده حاصل شد و نتایج به طور اجمالی برای مقایسه و بررسی بهتر در جدول ۳-۹ در کنار هم قرار گرفت.

نتایج برای کاتالیزگرهای بر پایه‌ی فلز مولیبدن گویای آن است که تقریباً شرایط بهینه برای هر دو کاتالیزگر یکسان بوده و تنها در دو مورد (زمان و مقدار کاتالیزگر) اختلاف مشاهده شد. برای کاتالیزگر بر پایه‌ی تنگستن که میزان بازدهی اپوکسایش آن پایین تر بوده، نیز همین روند دیده می-شود به این ترتیب بهترین کاتالیزگر HPV₂Mo-PANI است که تنها در ۶۰ دقیقه با بازدهی ۹۸٪ را به دست می‌دهد.

جدول ۳-۹: جمع بندی شرایط بهینه برای واکنش اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده

پارامتر	کاتالیزگر		
	HPVMo-PANI	HPV ₂ Mo-PANI	HPV ₂ W-PANI
حلال	۱ و ۲-دی کلرواتان	۱ و ۲-دی کلرواتان	۱ و ۲-دی کلرواتان
اکسنده	TBHP	TBHP	TBHP
مقدار اکسنده (میلی لیتر)	۰/۴	۰/۴	۰/۴
مقدار کاتالیزگر (میلی گرم)	۱۵	۱۰	۲۰
دما (درجه ی سانتیگراد)	۷۷	۷۷	۷۷
زمان (دقیقه)	۱۲۰	۶۰	۲۴۰
بازدهی اپوکسایش	۹۸	۹۸	۵۵

۳-۲-۱۰ مکانیسم احتمالی اپوکسایش کاتالیزوری آلکن ها با کاتالیزگرهای HPV₂W-

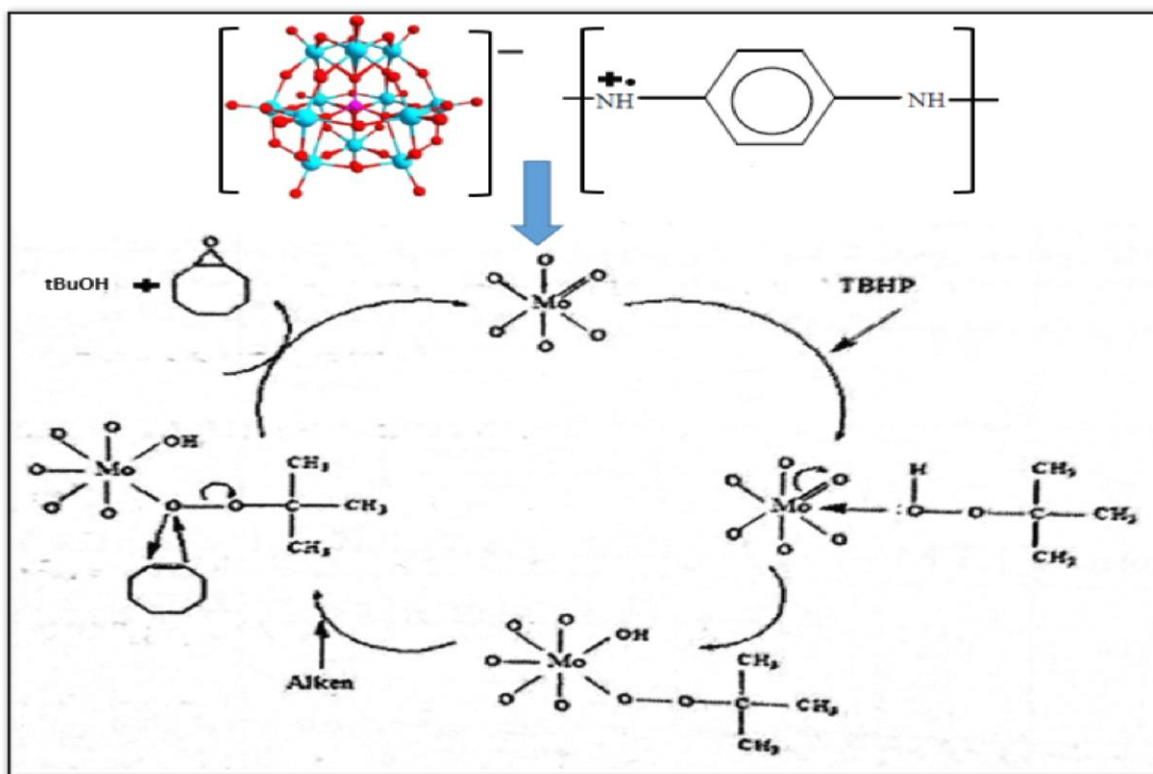
HPV₂ Mo-PANI و HPVMo-PANI ،PANI

ابتدا هتروپولی اسید از طریق اوربیتال های خالی فلز الحاقی (مولیبدن ، تنگستن و یا وانادیوم) در کنار بستر پلی آنیلین از طریق پیوند الکتروستاتیک با جفت الکترون های ناپیوندی روی نیتروژن قرار می گیرد. همان طور که در بخش های قبلی ذکر شد، برای انجام واکنش اپوکسایش نیاز به یک ماده ی اکسیژن دهنده (اکسنده)، یک کاتالیزگر و حلالی مناسب می باشد. اتم فلزی موجود در این کاتالیزگرها حکم اسیدهای لویسی را دارند که با حذف بار جزئی متمرکز شده روی پیوند O-O اکسنده، تفکیک این پیوند را آسان تر کرده و در نتیجه اتم اکسیژن فعال اکسنده به مرکز فلزی و پیوند دو گانه M=O حمله می کند. بنابراین اکسیداسیون الکترون دوستی به وسیله ی اکسیژن، دارای بار جزئی مثبت انجام

می‌شود و اکسیژن دور، به لیگاند ترک‌کننده، نزدیک و به شکل O-R تشکیل می‌شود. پس از آن، آلکن وارد واکنش شده و با جفت الکترون لیگاند ترک‌کننده‌ی OR یک محصول اپوکسید را تشکیل داده و از فلز الحاقی جدا می‌شود. این مکانیسم پیشنهادی با نتایج به‌دست‌آمده از بررسی توانایی کاتالیزوری و اثر پارامترهای مختلف کاملاً سازگار است.

با توجه به نتایج بررسی اثر حلال مشخص شد واکنش در حضور حلال‌های کوئوردینه و قطبی پیش نمی‌رود. حلال‌های کوئوردینه‌شده با اشغال یکی از جایگاه‌های کوئوردیناسیون فلز با آکسند رقابت کرده و مانع از تشکیل کمپلکس هیدرو پراکسید-پلی‌اکسومتال خواهد شد. بنابراین حلال‌های دارای قطبیت پایین و غیر کوئوردینه برای انجام این واکنش مناسب‌تر است.

همچنین با توجه به داده‌های به‌دست‌آمده از بررسی آلکن‌های مختلف، هرچه دانسیته‌ی الکترونی روی پیوند دوگانه بیشتر باشد، بازدهی واکنش نیز افزایش می‌یابد که این موضوع تأکیدی بر حمله‌ی الکترون‌دوستی کمپلکس فعال به آلکن می‌باشد. بنابراین تمامی نتایج به‌دست‌آمده در این تحقیق با مکانیسم پیشنهادی قابل تطبیق است.



شکل ۳-۳۳: مکانیسم احتمالی اپوکسایش کاتالیزوری آلکن‌ها با کاتالیزگر HPV₂Mo-PANI

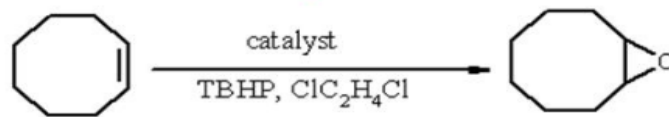
۳-۲-۱۱ مقایسه‌ی توانایی کاتالیزورهای ناهمگن تهیه شده HPV₂W-PANI، HPV₂Mo-PANI و PANI با نمونه کارهای گذشته

در این بخش، عملکرد کاتالیزورهای ناهمگن تهیه شده در این پروژه تحقیقاتی، با کاتالیزورهای هتروپلی اسید مشابه در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. نتایج این بررسی در جدول ۳-۱۰ آورده شده است که با مشاهده و مقایسه‌ی نتایج حاصل از آن‌ها با نمونه‌های قبلی به نتایج قابل توجهی از جمله مقادیر کم کاتالیزگر و زمان کوتاه برخی از این کاتالیزورهای تهیه شده نسبت به موارد مشابه قبلی، رسیده شد.

به کمک پارامتر TOF که نشان‌دهنده‌ی کارایی کاتالیزگر بر حسب (h⁻¹)، عملکرد کاتالیزورهای ناهمگن تهیه شده با سایر کاتالیزورها مقایسه شد.

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

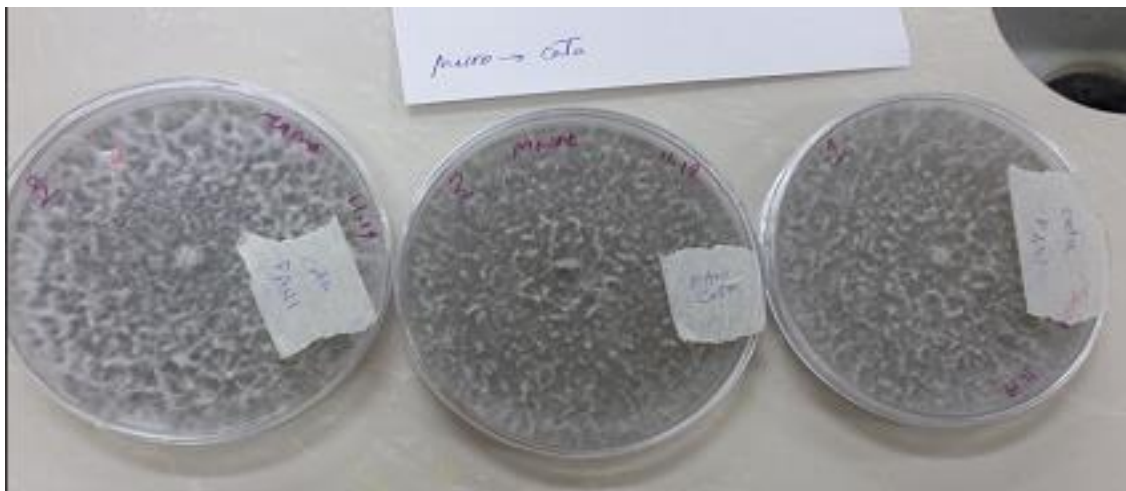
جدول ۳-۱۰: مقایسه‌ی عملکرد کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده در این تحقیق با منابع دیگر



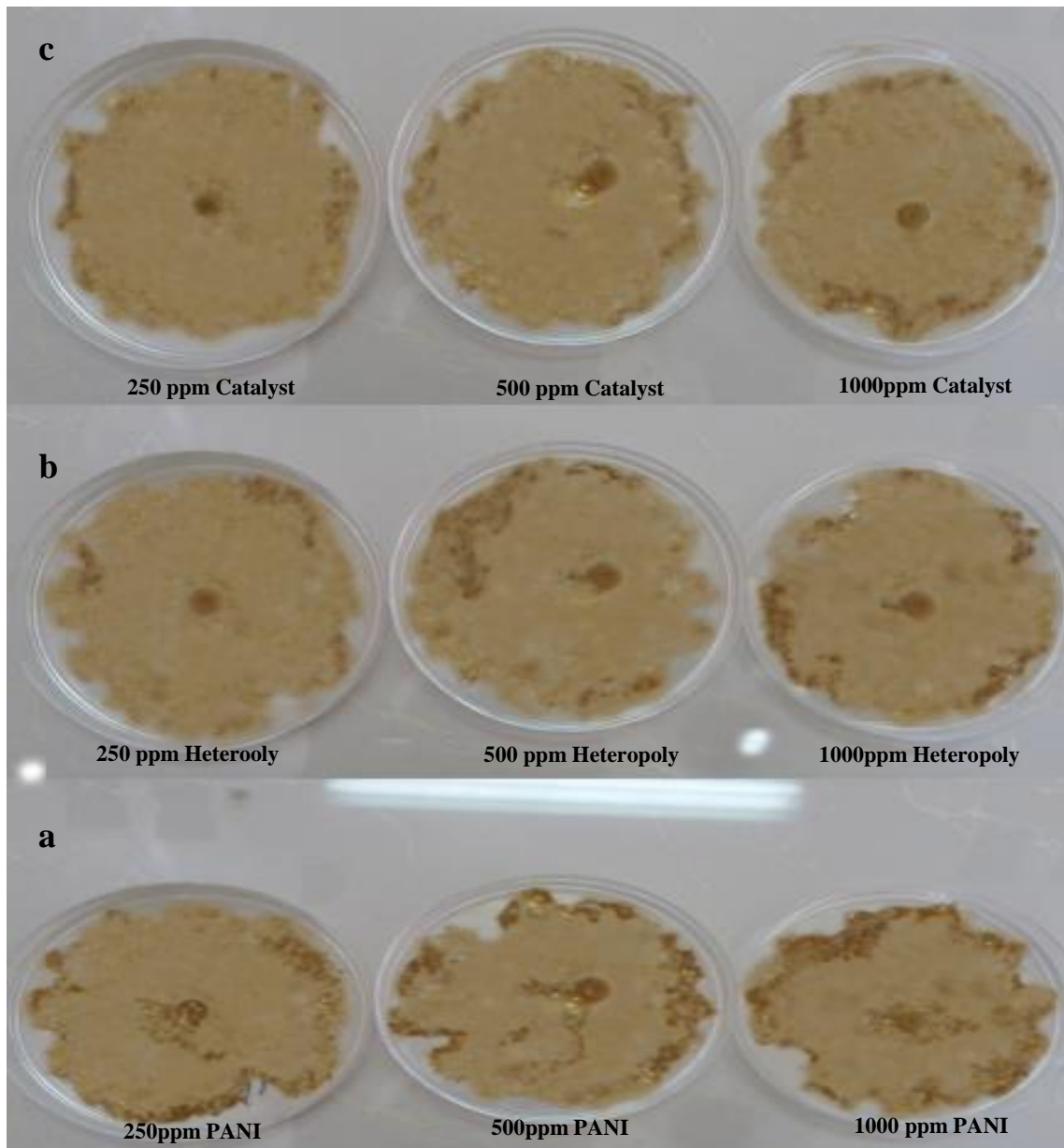
Catalyst	oxande	solvent	Amount of alken	Time	Yield	TOF	Ref
Na₅[PV₂Mo₁₀O₄₀].14H₂O /TiO₂ (۳۰ mg)	H ₂ O ₂ (1 mg)	CH ₃ CN (5 mg)	۰/۸ mmol	12h	85	20	41
SBA/HMPAMo (25 mg)	H ₂ O ₂ (2 ml)	CH ₂ Cl ₂ (1 ml)	1 mmol	24h	93	5	42
SBA/HPMAW (25 mg)	H ₂ O ₂ (1/12 mmol)	CCl ₄ (1 ml)	0/5 mmol	12h	59	26	43
HPV₂W-PANI (20 mg)	TBHP (1/12 mmol)	1,2-CH ₃ CHCl ₂ (1 ml)	0/5 mmol	4h	55	29	-
HPVMo-PANI (15mg)	TBHP (1/12 mmol)	1,2-CH ₃ CHCl ₂ (1 ml)	0/5 mmol	2h	98	99	-
HPV₂Mo-PANI (10mg)	TBHP (1/12 mmol)	1,2-CH ₃ CHCl ₂ (1 ml)	0/5 mmol	1h	98	174	-

۳-۳ نتایج آنتی‌باکتریال

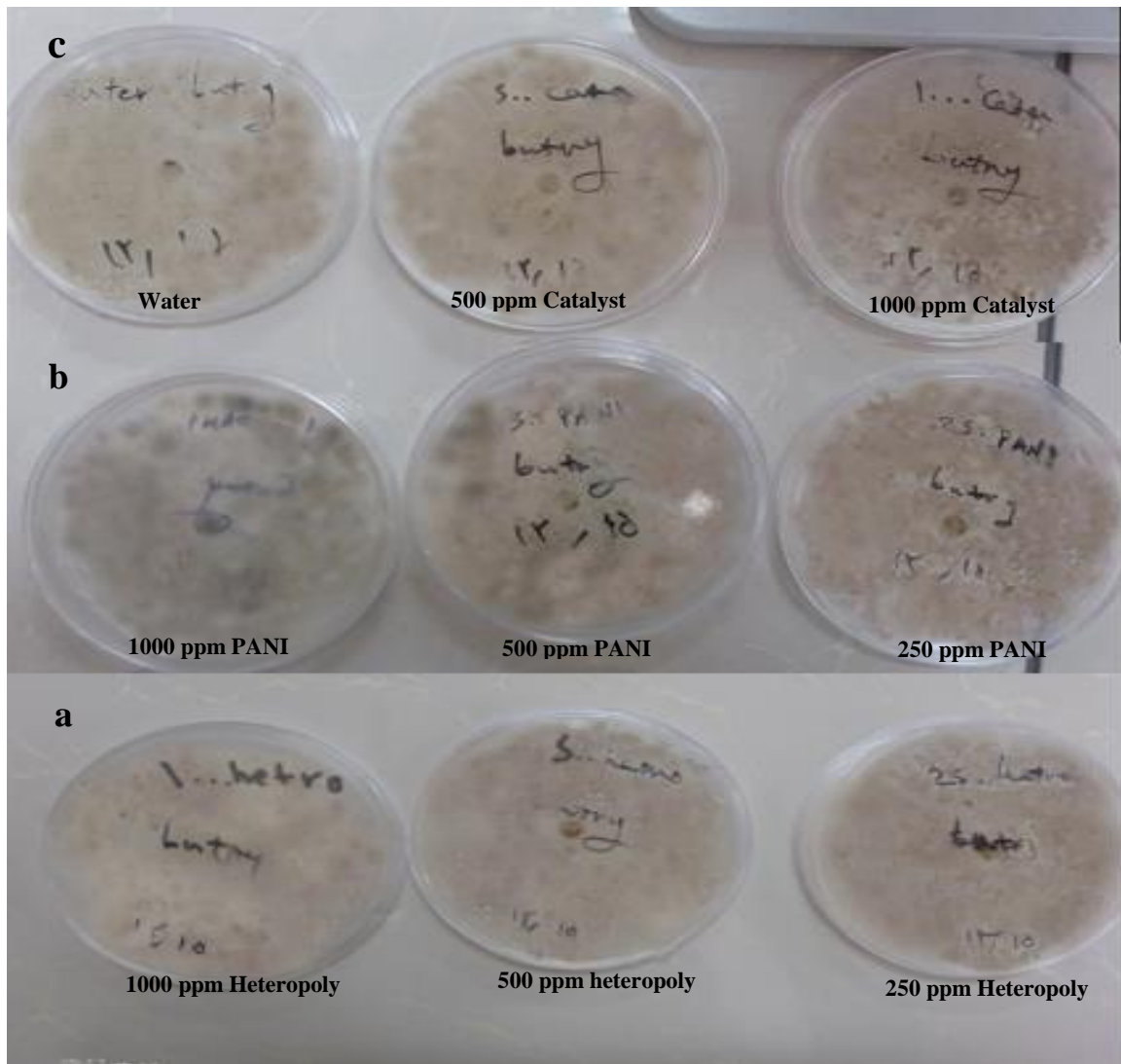
نتایج بررسی اثر بازدارندگی کاتالیزگر، هتروپلی اسید و پلی‌آنیلین بر اساس روش دیسک کاغذی در شکل‌های زیر ارائه شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود پس از نگهداری به مدت ۳ روز در دمای 25 ± 2 درجه‌ی سانتیگراد پتری‌های شاهد و تیمارها توسط قارچ و باکتری پوشانده شد و مواد مورد بررسی اثر بازدارندگی بر رشد قارچ‌ها و باکتری مورد بررسی نداشتند. نمونه‌ای از تصاویر آن در شکل‌های ۳-۳۴ - ۳-۳۷ نشان داده شده است.



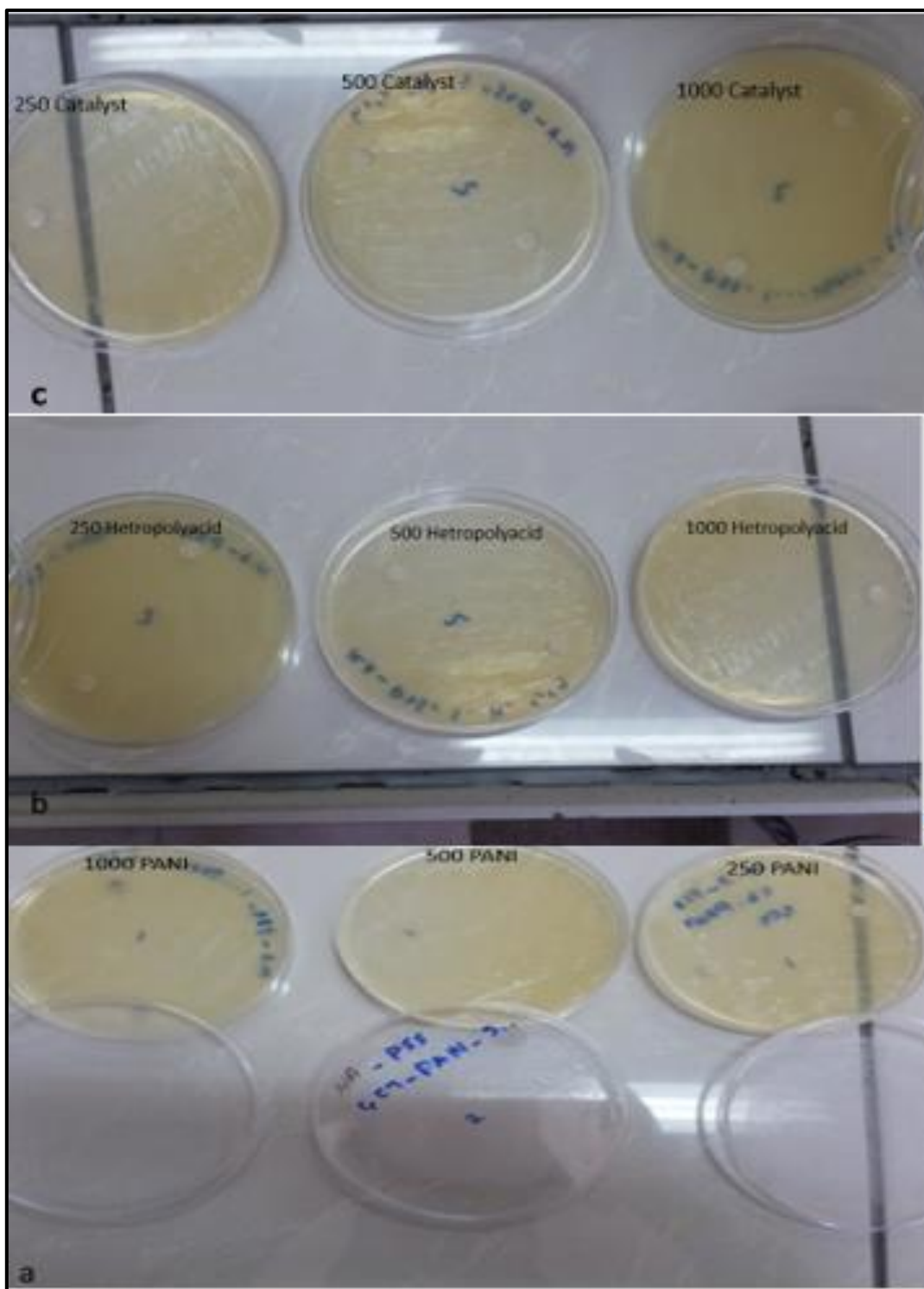
شکل ۳-۳۴: تأثیر بازدارندگی از رشد کاتالیزگر، الف- هتروپلی اسید، ب- پلی‌آنیلین، ج- کاتالیزگر بر قارچ ماکروفومینافوسئولینا، سه روز پس از کشت در محیط PDA در مقایسه با شاهد



شکل ۳-۳۵: تأثیر بازدارندگی از رشد ترکیبات، الف- پلی آنیلین، ب- هتروپولی اسید، ج- کاتالیزگر بر قارچ فوزاریوم- گرمینه، سه روز پس از کشت در محیط PDA در مقایسه با شاهد



شکل ۳-۳۶: تأثیر بازدارندگی از رشد ترکیبات، الف- هتروپولی اسید، ب- پلی آنیلین، ج- کاتالیزگر بر قارچ بوتریتیس- سینرا، سه روز پس از کشت در محیط PDA در مقایسه با شاهد



شکل ۳-۳۷: تأثیر بازدارندگی از رشد ترکیبات، الف- هتروپولی اسید، ب- پلی آنیلین، ج- کاتالیزگر بر باکتری پسیدوموناس سیرنگا، سه روز پس از کشت در محیط N.A در مقایسه با شاهد

آینده‌نگری:

اپوکسایش آلکن واکنش مهمی است که در صنایع گوناگون، کاربردهای متنوعی دارد. بنابراین به-
کارگیری کاتالیزگرهای تهیه شده در این تحقیق، برای تولید سایر اپوکسیدها توصیه می‌شود.
همچنین به کارگیری پلی‌اکسومتال‌های دیگر با ساختارهایی همچون ولز-داوسون و تهیه‌ی
کاتالیزگرهای ناهمگن با بستر پلی‌آنیلین یکی دیگر از ایده‌های پیشنهادی می‌باشد که امکان مقایسه-
ی توانایی کاتالیزوری این ساختارها را با هتروپلی‌اسیدهای کگین به کار رفته در این پژوهش فراهم
می‌کند. همچنین می‌توان تأثیر وانادیوم بر دیگر هتروپلی‌اسیدهای کگین و ولز-داوسون را مورد
بررسی قرار داد.

محاسبات:

مقدار فلز مولیبدن موجود در ۱ گرم از کاتالیزگر $\text{HPV}_2\text{Mo-PANI}$ به دست آمده از آنالیز
ICP:

ICP: 270946 ppm

$$\frac{2700946}{10000} = 27.0946$$

27.0946gr Mo 100gr HMo/PANI

Xgr Mo 1grHPMo/PANI

$$X_{\text{grMo}} = \frac{27.0946 \text{ grMo} \times 1\text{grHPMo/PANI}}{100\text{gr HMo/PANI}}$$

$$X = 0.270946\text{grMo}$$

$$\frac{X_{\text{mmolHPMo}}}{1\text{grHPMo/PANI}} = 0.270946 \text{ grMo} \times \frac{1\text{molMo}}{96\text{gr Mo}} \times \frac{1000\text{mmolMo}}{1\text{molMo}} \times \frac{1\text{mmolHPMo}}{10\text{mmolMo}}$$

$$= 0.282235 \text{ mmol HMoV}_2 / 1\text{gr HMoV}_2\text{-PANI}$$

مقدار فلز مولیبدن موجود در ۱ گرم از کاتالیزگر HPVMo-PANI به دست آمده از آنالیز ICP:

ICP: 261203 ppm

$$\frac{261203}{10000} = 26.1203$$

$$\begin{array}{r} 26.1203 \text{ gr Mo} \\ X \text{ gr Mo} \end{array} \quad \begin{array}{r} 100 \text{ gr HMo/PANI} \\ 1 \text{ gr HPMo/PANI} \end{array}$$

$$X \text{ gr Mo} = \frac{26.1203 \text{ gr Mo} \times 1 \text{ gr HPMo/PANI}}{100 \text{ gr HMo/PANI}}$$

$$X = 0.261203 \text{ gr Mo}$$

$$\frac{X \text{ mmol HPMo}}{1 \text{ gr HPMo/PANI}} = 0.261203 \text{ gr Mo} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{96 \text{ gr Mo}} \times \frac{1000 \text{ mmol Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \times \frac{1 \text{ mmol HPMo}}{11 \text{ mmol Mo}} = 0.247351 \text{ mmol HMoV} / 1 \text{ gr HMoV-PANI}$$

مقدار فلز تنگستن موجود در ۱ گرم از کاتالیزگر HPV₂W-PANI به دست آمده از آنالیز ICP:

ICP: 439796 ppm

$$\frac{439796}{10000} = 43.9796$$

$$\begin{array}{cc} 43.9796 \text{ gr W} & 100\text{gr HW/PANI} \\ X_{\text{grW}} & 1\text{grHPW/PANI} \end{array}$$

$$X_{\text{grW}} = \frac{43.9796 \text{ grW} \times 1\text{grHPW/PANI}}{100\text{gr HW/PANI}} = 0.439796$$

$$\begin{aligned} \frac{X_{\text{mmolHPW}}}{1\text{grHPW/PANI}} &= 0.439796 \text{ gW} \times \frac{1\text{molW}}{183.85\text{gr W}} \times \frac{1000\text{mmolW}}{1\text{molW}} \times \\ \frac{1\text{mmolHPW}}{10\text{mmolW}} &= 0.23921 \text{ mmol HMoV} / 1\text{gr HMoV-PANI} \end{aligned}$$

- [1] J.F. Keggin, "Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid", Proc. R. Soc., A 144, **1934**, 75.
- [2] I. V. Kozhevnicov, "Catalysts for Fine Chemical Synthesis", John Wiley and Sons, University of Liverpool, UK, **2002**.
- [3] A. Miolati and R. Pizzighelli, "Zur Kenntnis Der Komplexen Sanren I", J. Prakt. Chem, 77, **1908**, 417.
- [4] L. Pauling, "The Molecular Structure of The Tungstosilicates and Related Compounds", J. Am. Chem. Soc, 51, **1929**, 2868- 2880.
- [5] E. Papaconstantin, "Photochemistry of Polyoxometallates of Molybdenum and Tungsten and/or Vanadium", Chem. Soc. Rev, 18, **1989**, 1-13.
- [6] B. S. Bassil, M. Ibrahim, R. Al-Owein, M. Asano, Z. Wang, J. V. Tol, N. S. Dalal, K. Y. Choi, R. N. Biboum, B. Keita, L. Nadjjo, U. Kortz, "A Planar $\{Mn_{19}(OH)_{12}\}^{26+}$ Unit Incorporated in a 60-Tungsto-6-Silicate Polyanion", Angew. Chem. Int. Ed, 50, **2011**, 5961.
- [7] C. Lydon, C. Busche, H. N. Miras, D. L. Long, L. Yellowlees, L. Cronin, "Nanoscale Growth of Molecular Oxides: Assembly of a $\{V_6\}$ Double Cubane Between Two Lacunary $\{P_2W_{15}\}$ Polyoxometalates", Angew. Chem. Int. Ed, 51, **2012**, 2115.
- [8] S. G. Mitchell, P. I. Molina, S. Khanra, H. N. Miras, A. Prescimone, G. J. Cooper, R. S. Winter, E. K. Brechin, D. L. Long, R. J. Cogdell, L. Cronin, "A Mixed-Valence Manganese Cubane Trapped by Inequivalent Trilacunary Polyoxometalate Ligands", Angew. Chem. Int. Ed, 50, **2011**, 9154.
- [9] A. Ashrafian, M. Mirzaee, B. Bahramian, "Preparation and Characterization of Heteropoly Acids Supported on Functionalized Nano Boehmit and Investigation of Their Catalytic Application", Master's thesis, Faculty of Chemistry, Shahrood University of Technology, **2014**.
- [10] D. L. Long, L. Cronin, "Towards Polyoxometalate-Integrated Nanosystems De-Liang Long and Leroy Cronin", J. Eur. Chem, 12, **2006**, 3698- 3706.
- [11] M. Jamali, M. Mirzaee, F. Mohammadi Zanor, "Preparation and Characterization of $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}].xH_2O$ and $H_5[PW_{10}V_2O_{40}].30H_2O$ Supported on Functionalized nano-boehmite and Investigation of Their Catalytic Application in Epoxidation of Olefins", " , Master's thesis , Faculty of Chemistry, Shahrood University of Technology, **2015**.
- [12] M. T. Pope And A. Muller, "Polyoxometalate Chemistry: An Old Field With New Dimensions in Several Discipline", Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 30, **1991**, 34- 48.
- [13] U. B. Mioc, "Heteropoly compounds from Proton Conductors to Biomedical Agents", Solid. State. Ionics, 176, **2005**, 3005– 3017.

- [14] J. E. Molinari, L. Nakka, T. Kim, I. E. Wachs, "Dynamic Surface Structures and Reactivity of Vanadium-Containing Molybdophosphoric Acid ($H_3+xPMo_{12}_xV_xO_{40}$) Keggin Catalysts during Methanol Oxidation and Dehydration", *ACS. Catal*, 1, **2011**, 1536.
- [15] T. Boyd, S. G. Mitchell, N. M. Haralampos, D. L. Long and L. Cronin, "Understanding and Mapping the Assembly of a Family of Trimeric Polyoxometalates: Transition Metal Mediated Wells-Dawson (M_{18})-trimers", *J. Royal. Soc. Chem*, 39, **2010**, 6460–6465.
- [16] B. Dawson, "the Structure of the 9(18)-Heteropoly Anion in Potassium 9(18)-Tungstophosphate, $K_6(P_2W_{18}O_{62}) \cdot 14H_2O$ ", *Acta. cryst*, 6, **1953**, 113.
- [17] E. Rafiee, Z. Shirazi, "Synthesis And Investigation of Catalytic Activity of Keggin POMs Including Fe^{3+} and Al^{3+} in Some Organic Reactions", M.Sc.Thesis, Faculty of Chemistry, Razi University, **2011**.
- [18] D. D. Dexter, J. V. Silverton, "A New Structural Type for Heteropoly Anions, The Crystal Structure of $(NH_4)_2 H_6 (CeMo_{12}O_{42}) \cdot H_2O$ ", *J. Am. Chem. Soc*, 90, **1968**, 3589-3590.
- [19] H. T. Evans, "The Molecular Structure of the Isopoly Complex Ion, Decavanadate ($V_{10}O_{28}^{6-}$)¹", *Inorg. Chem*, 5 (6), **1966**, 967-977.
- [20] H. T. Evans, "The Crystal Structures of Ammonium and Potassium Molybdotellurates", *J. Am. Chem. Soc*, 70, **1948**, 1291.
- [21] D. Drewes, E. M. Limanski and B. Krebs, "A Series of Novel Lanthanide Polyoxometalates: Condensation of Building Blocks Dependent on the Nature of Rare Earth Cations", *J. Royal. Soc. Chem*, 14, **2004**, 2087- 2091.
- [22] G. R. Poul, "Some Perspectives on Heteropoly Ion Chemistry", *J. Chem. Educ*, 44, **1967**, 5.
- [23] H. Wang, Z. Liang, Q. Liu, D. Zhang, J. Wang, "Synthesis, Structure and Photocatalytic Hydrogen Evolution of a Silver-Linked Hexaniobate Lindqvist Chain", *Inorg. Chem. Commun*, 61, **2015**, 157- 159.
- [24] Zh. Huo, D. Zang, Sh. Yang, R. Farha, M. Goldmann, B. Hasenknopf, H. Xu, L. Ruhlmann, "Synthesis and Characterization of Lindqvist-type Polyoxometalate-porphyrin copolymers", *Electrochimica. Acta*, 179, **2015**, 326-335.
- [25] S. Wang and G. Y. Yang, "Recent Advances in Polyoxometalate Catalyzed Reactions", *Chem. Rev*, 115, **2015**, 4893- 4962.
- [26] A. Ensafi, E. Heydari-Soureshjani, M. Jafari-Asl, B. Rezaei, "Polyoxometalate-decorated graphene nanosheets and carbon nanotubes, powerful electrocatalysts for hydrogen evolution reaction", *Carbon*, 123, **2016**, 398-406.
- [27] D. A. Judd, J. H. Nettles, N. Nevins, J. P. Snyder, D. C. Liotta, J. Tang, J. Ermolieff, R. F. Schinazi, C. L. Hill, "Polyoxometalate HIV-1 Protease Inhibitors. A New Mode of Protease Inhibition", *J. Am. Chem. Soc*. 123, **2001**, 886-897.

- [28] A. Molinari, G. Varani, E. Polo, S. Vaccari, A. J. Maldotti, "Photocatalytic and Catalytic Activity of Heterogenized $W_{10}O_{32}^{4-}$ in the Bromide-Assisted Bromination of Arenes and Alkenes in the Presence of Oxygen", *Mol. Catal. A: Chem*, 262, **2007**, 156.
- [29] A. M. Khenkin, I. Efremenko, L. Weiner, J. M. L. Martin, R. Neumann, "Photochemical Reduction of Carbon Dioxide Catalyzed by a Ruthenium-Substituted Polyoxometalate", *J. Eur. Chem*, 16, **2010**, 1356.
- [30] N. Mizuno, M. Misono, "Heterogeneous Catalysis", *Chem. Rev*, 98, **1998**, 199.
- [31] A. Muller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, "Polyoxometalates: Very Large Clusters-Nanoscale Magnets", *Chem. Rev*, 98, **1998**, 239.
- [32] T. Yamase, "Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials", *Chem. Rev*, 98, **1998**, 307.
- [33] E. Coronado, C. J. Gomez-Garcia, "Polyoxometalate-based Molecular Materials", *Chem. Rev*, 98, **1998**, 273.
- [34] I. V. Kozhevnikov, "Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions", *Chem. Rev*, 98, **1998**, 171.
- [35] A. Kirpsza, E. Lalik, G. Mordarski, A. Micek-Ilnicka, "Catalytic Properties of Carbon Nanotubes-supported Heteropolyacids in Isopropanol Conversion", *Appl. Catal. A*, 549, **2018**, 254–262.
- [36] H. D. Tran, I. Norris, M. Julio, D. Arcy, H. Tsang, Y. Wang, R. Benjamin, "Substituted Polyaniline Nanofibers Produced via Rapid Initiated Polymerization", *Macromolecules*, 41, **2008**, 7405-7410.
- [37] O. Nakamura, T. Ogino, T. Kodoma, "Temperature and Humidity Ranges of Some Hydrates of High-Proto-Conductive Dodecamolybdophosphoricacid and Dodecatungstophosphoricacid Crystals Under An Atmosphere of Hydrogen or Either Oxygen or Air", *Solid. State. Ionics*, 3(4), **1981**, 347.
- [38] S. K. Parayil, Y. M. Lee, M. Yoon, "Photoelectrochemical Solar Cell Properties of Heteropoly tungsticacid-Incorporated TiO_2 Nanodisc Thin Films", *Electrochem. Commun*, 11, **2009**, 1211–1216.
- [39] M. Misono, N. Nojiri, "Recent Progress in Catalytic Technology in Japan", *Appl. Catal*, 64, **1990**, 1.
- [40] B. M. Reddy and A. Khan, "Recent Advances on TiO_2 - ZrO_2 Mixed Oxides as Catalysts and Catalyst Supports", *Catal. Rev*, 47, **2005**, 257- 296.
- [41] A. Popa, P. Nicoleta, V. Sasca, E. E. Kis and R. Marinkovic-Neducin, "Physicochemical features of polyaniline supported heteropolyacids ", *J. Opt. Soc. Am*, 8(5), **2006**, 1944- 1950.
- [42] H. Kim, J. C. Jung, S. H. Yeom, K. Lee and I. K. Song, "Preparation of $H_3PMo_{12}O_{40}$ catalyst immobilized on polystyrene support and its application to the methacrolein oxidation", *J. Mol. Catal. A: Chem*, 248, **2006**, 21- 25.

- [43] D. W. Lee, J. J. Oh, Y. Park, H. J. Eom, S. H. Yeom, I. K. Song and K. Y. Lee, "Impregnation of Tungstophosphoricacid On Poly(Methacrylamide-Co-methyl Methacrylate) and Its Acid Catalytic Activity in TMB Alkylolation", *Res. Chem. Intermed.*, **34**, **2008**, 817- 825.
- [44] R. Mathew, D. Yang, B. R. Mattes and M. P. Espe, "Effect of Elevated Temperature on the Reactivity and Structure of Polyaniline", *Macromolecules*", **35**, **2002**, 7575-758.
- [45] T. L. Young, M. P. Espe, D. Yang, B. R. Mattes, "Application of Solid-State NMR to Characterize the Interaction of Gel Inhibitors with Emeraldine Base Polyaniline", *Macromolecules*, **35**, **2002**, 5565-5569.
- [46] J. P. Pouget, "X-ray Structure of Polyaniline", *Macromolecules*, **24**, **1991**, 779-789.
- [47] H. S. O. Chan, P. K. Ho, "Polyanilines Doped with Phosphonic Acids: Their Preparation and Characterization", *Macromolecules*, **27**, **1994**, 2159-2164.
- [48] H. Xia, Q. Wang, "Ultrasonic Irradiation: A Novel Approach To Prepare Conductive Polyaniline/Nanocrystalline Titanium Oxide Composites", *Chem. Mater.*, **14**, **2002**, 2158- 2165.
- [49] J. S. Cho, S. Sato, S. Takeoka, E. Tsuchida, "Synthesis of Disulfide-Containing Aniline and Copolymerization with Aniline", *Macromolecules*, **34**, **2001**, 2751-2756.
- [50] N. R. Chiou, A. J. Epstein, "A Simple Approach to Control the Growth of Polyaniline Nanofibers", *Synth. Met.*, **153**, **2005**, 69.
- [51] J. X. Hung, R. B. Kaner, "Nanofiber Formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study", *Chem. Int. Ed.*, **116**, **2004**, 5817-5821.
- [52] R. Hosseinbeigi, M. Mirzaee, "Preparation and Characterization of Heteropoly Acids Supported on Polyaniline Nanofiber and Investigation of Their Catalytic Activity", " , Master's thesis, Faculty of Chemistry, Shahrood University of Technology, **2016**.
- [53] M. Sadakane, E. Steckhan, "Electrochemical properties of polyoxometalates as electrocatalysts", *Chem. Rev.*, **98**, **1998**, 219.
- [54] Y. Leng, J. Wang, D. Zhu, M. Zhang, P. Zhao, Z. Long and J. Huang, "Polyoxometalate-Based Amino-Functionalized Ionic Solid Catalysts Lead to Highly Efficient Heterogeneous Epoxidation of Alkenes With H₂O₂", *Green. Chem.*, **13**, **2011**, 1636.
- [55] T. Sakamoto, C. Pac, "Selective Epoxidation of Olefins by Hydrogen Peroxide in Water Using a Polyoxometalate Catalyst Supported on Chemically Modified Hydrophobic Mesoporous Silica Gel", *Tetrahedron. Lett.*, **41**, **2000**, 10009.
- [56] R. Ishimoto, K. Kamata, N. Mizuno, "Polyoxometalate-Based Amino-Functionalized Ionic Solid Catalysts Lead to Highly Efficient Heterogeneous Epoxidation of Alkenes with H₂O₂", *Angew. Chem, Int. Ed.*, **51**, **2012**, 4662.

- [57] W. R. Thiel, J. Eppinger, "A Highly Active Protonated Tetranuclear Peroxotungstate for Oxidation with Hydrogen Peroxide", *J. Eur. Chem*, 3, **1997**, 696.
- [58] I. W. C. E. Arends, R. A. Sheldon, "Molybdenum-Catalyzed Olefin Epoxidation : Ligand Effects", *Top. Catal*, 19, **2002**, 133
- [59] K. Kamata, M. Kotani, K. Yamaguchi, S. Hikichi, N. Mizuno, "Recent developments in Selective Catalytic Epoxidations with H₂O₂", *J. Eur. Chem*, 13, **2007**, 939- 648.
- [60] J. Kasai, Y. Nakagaw, S. Uchida, K. Yamaguchi, N. Mizuno, "Olefin Epoxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Lacunary Polyoxometalate [γ -SiW₁₀O₃₄(H₂O)₂]⁴⁻", *J. Eur. Chem*, 12, **2006**, 4176.
- [61] K. Kamata, K. Sugahara, K. Yonehara, R. Ishimoto, N. Mizuno, "[γ -1,2-H₂SiV₂W₁₀O₄₀] Immobilized on Surface-Modified SiO₂ as a Heterogeneous Catalyst for Liquid-Phase Oxidation with H₂O₂", *J. Eur. Chem*, 17, **2011**, 7549.
- [62] I.V. Kozhevnicov, "Efficient Epoxidation of Electron-Deficient Alkenes with Hydrogen Peroxide Catalyzed by [γ -PW₁₀O₃₈V₂(μ -OH)₂]³⁻", *Russ. Chem. Rev*, 56, **1987**, 811.
- [63] R. N. Strange, P. R. Scott, "Plant Disease a Threat to Global Food Security Annual", *Annu. Rev. Phytopathol*, 43, **2005**, 83 – 116.
- [64] Z. ShahZeidi, "Antimicrobial Properties of Metal Particle Carrier", 2nd National Conference on Nanotechnology from theory to application, Isfahan, 2014.
- [65] M. K. Bhagwat and A. G. Datar, "Antibacterial Activity of Herbal Extracts Against Five Plant Pathogenic Bacteria", *Arch. Phytopathol. Plant. Prot*, 47, **2014**, 892-899.
- [66] M. K. Bhagwat and A. G. Datar, "Antibacterial Activity of Herbal Extracts Against Five Plant pathogenic Bacteria", *Arch. Phytopathol. Plant. Prot*, 47, **2014**, 571–583.
- [67] P. Shrivastava , R. Kumar, M. S. Yandigeri, "In Vitro Biocontrol Activity of Halotolerant *Streptomyces Aureofaciens* K₂₀: A Potent Antagonist Against *Macrophomina Phaseolina* (Tassi) Goid", *Saudi. J. Biol. Sci*, 24, **2016**, 192-199.
- [68] A. M. Ramosa, M. Gally, G. Szapiro, T. Itzcovich, M. Carabajala, L. Levin, "In Vitro Growth and Cell Wall Degrading Enzyme Production by Argentinean Isolates of *Macrophomina Phaseolina*, the Causative Agent of Charcoal Rot In Corn", *Rev. Argent. Microbiol*, 48(4), **2016**, 267-273.
- [69] Z. F. Sexton, T. J. Hughes, K. A. Wise, "Analyzing Isolate Variability of *Macrophomina Phaseolina* from a Regional Perspective", *Crop. Protection*, 81, **2016**, 9-13.
- [70] M.J. Torres, C. P. Brandan, G. Petroselli, R. Erra-Balsells, M.C. Audisio, "Antagonistic Effects of *Bacillus Subtilis* Subsp. *Subtilis* and *B. Amyloliquefaciens*

Against *Macrophomina Phaseolina*: SEM Study of Fungal Changes and UV-MALDI-TOF MS Analysis of Their Bioactive Compounds", *Microbiol. Res*, 182, **2016**, 31- 39

[71] F. Rawdah, H. Sarikhani, S. Mirzaee, "The Effect of Extract of Strawberry Leaves and Fruit on the Post-harvest Quality of Gray Mildew Control", Master's thesis, Faculty of Agriculture, Bu-Ali Sina University, 2012.

[72] A. Rahimian, M. Duane Ashradi, d. Zafari, h Sari Khani, "The Effect of Boron on the Control of Gray Rot and Quality After Harvest of Grape Fruit of White Currant and Strawberry of Salwa Cultivar", Master's thesis, Faculty of Agriculture, Bou Ali Sina University, 2011.

[73] B. Williamson, B. Tudzynski, P. Tudzynski, J. van Kan, "Botrytis Cinerea: The Cause of Grey Mould Disease", *Mol. Plant. pathol*, 8, **2007**, 561-80.

[74] M. Choquer, E. Fournier, C. Kunz, C. Levis, J. M. Pradier, A. Simon and M. Viaud, "Botrytis Cinerea Virulence Factors: New Insights Into a Necrotrophic and Polyphageous Pathogen", *FEMS Microbiol. lett*, 277, **2007**, 1-10.

[75] J. Calvo, V. Calvente, M. E. de Orellano, D. Benuzzi, M. I. S. de Tosetti, "Biological Control of Postharvest Spoilage Caused by *Penicillium expansum* and *Botrytis cinerea* in Apple by Using the Bacterium *Rahnella aquatilis*", *Int. J. Food. Microbiol*, 113, **2007**, 7- 251.

[76] N. A. Ismail, M. H. Mohd, N. M. I. M. Nor, L. Zakaria, "Fumonisin B₁-Producing *Fusarium* Species From Agricultural Crops In Malaysia", *Crop. Protection*, 98, **2017**, 70-75.

[77] R. S. Goswami and H. C. Kistler, "Heading for disaster: *Fusarium graminearum* on Cereal Crops", *Mol. Plant. Pathol*, 5, **2004**, 515-525.

[78] S. Shinachi, M. Matsushita, K. Yamaguchi, N. J. Mizuno, "Heading for Disaster: *Fusarium graminearum* on Cereal Crops", *J. Catal*, 233, **2005**, 81.

[79] Jansen C, Von Wettstein D, Schäfer W, Kogel K-H, Felk A, Maier FJ, "Infection Patterns in Barley and Wheat Spikes Inoculated With Wild-Type and Trichodiene Synthase Gene Disrupted *Fusarium graminearum*", *Proc. Natl. Acad. Sci*, 102, **2005**, 16892-1689.

[80] M. Beyer, J. Verreet, "Germination of *Gibberella zeae* ascospores as affected by age of spores after discharge and environmental factors", *Eur. J. Plant. Pathol*, A: 111, **2005**, 381-389.

[81] M. Beyer, S. Röding, A. Ludewig, J. Verreet, "Germination and Survival of *Fusarium graminearum* Macroconidia as Affected by Environmental Factors", *J. Phytopathol*, A: 152, **2004**, 92-97.

[82] D. E. Katsoulis, "Germination and Survival of *Fusarium graminearum* Macroconidia as Affected by Environmental Factors", *Chem. Rev*, 98, **1998**, 359.

- [83] N. Fallahi Charkhabi, M. Shams part h Rahimian, p. Gods, m. H Rastegar, "Determination of Characteristics of Pseudomonas Syringae Pv. Syringae Isolates Causing Bacterial Bacterial Disease in Kerman Province and Evaluation of Iranian Wheat Genotypes Response to It", *Appl. Entomol. Phytopathol*, 83(1), **1394**, 39-47.
- [84] b. Davoudi, M. Senior, K. Rohi Razi, "Study of phenotypic and genotypic characteristics of plum bacterial canker disease", 4th Agricultural and Sustainable Natural Resources Conference, Department of Agriculture, **2015**.
- [85] J. NassiriTaleshi, S. A. Mehdiyan, M. A. Tajik Ghanbari, A. Ghanbariyan, "Evaluation of The Resistance of Commercial Cultivars of Strawberries to Botrytis Cinerea and The Control Effect of Essential Oils of Fennel and Fungicides of Epididyn-Carbendazim on Them", *J. Bio. Control*, 5 (1), **2003**, 25-37.
- [86] G. A. Tsigdinos And C. J. Hallada, "Molybdovanadophosphoric Acids and Their Salts", *Inorg. Chem*, 7(3), **1968**, 437- 441.
- [87] G. P. Romanelli, P. I. Villabrille, C. V. Cáceres, P. G. Vázquez, P. Tundo, "Keggin Heteropolycompounds as Catalysts for Liquid-Phase Oxidation of Sulfides to Sulfoxides/Sulfones by Hydrogen Peroxide", *Catal. Commun*, 12, **2011**, 726–730.
- [88] R. Tayebee, Sh. Tizabi, "Highly Efficient and Environmentally Friendly Preparation of 14- Aryl-14H-dibenzo[a,j]xanthenes Catalyzed by Tungsto-Divanado-Phosphoric Acid", *Chin. J. Catal*, 33, **2012**, 962–969.
- [89] N. Mahato, N. Parveen, M. H. Cho, "Synthesis of Highly Crystalline Polyaniline Nanoparticles by Simple Chemical Route", *J. Mat. Let*, 138, **2015**, 1-8.

ABSTRACT:

Heteropolyacids, due to the high thermal stability, are suitable inorganic catalysts for the various oxidation and epoxidation reactions. In this study, heteropolyacides of $H_4[PW_{12}O_{40}]$, $H_4[SiW_{12}O_{40}]$, $H_5[PMo_{10}V_2O_{40}]$, $H_5[PW_{10}V_2O_{40}]$ and $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ were prepared and supported on a polyaniline substrate. The structure of these compounds were investigated by analyzes of FT-IR, XRD, UV-Vis, FE-SEM and EDX. Also, ICP analysis was performed to determine the amount of metal in the catalysts. The GC was also used to investigate the progress of catalytic reactions. Then, their catalytic function was investigated in the reaction of epoxidation alkenes in heterogeneous condition and it was optimized for different parameters. The antibacterial properties of the compounds were also evaluated. Studies showed that in this reaction, the time and amount of catalysts have a significant effect on the progression of the reaction. Antibacterial studies of these compounds were performed on a number of pathogenic species such as fusarium, macrophomina fungus, botrytis fungi and pseudomonas syringae.

Keywords: heterogeneous catalyst, heteropoly acid, poly aniline, epoxidation, alkene.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Preparation of heteropoly anions with a cohesive structure on the
substrate of nano-poly aniline and its catalytic and biological
application**

By : Marjan Naeimzadeh

Supervisor:

Dr. Mahdi Mirzaee

Advisor:

Dr. Shideh Mojerluo

February 2018