

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی
تهیه و شناسایی پلی ارگانوفسفازن عامل دار و بررسی
کاربرد کاتالیزوری آن

استاد راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

استاد مشاور:

دکتر آندیا نعمتی

نگارنده:

مریم تیموری

دی ماه ۱۳۹۸

تقدیم به :

پدر و مادر عزیزم:

دو چشمه بی کران محبت و فداکاری که همواره حامی من بوده اند.

خواهر و برادران مهربانم:

همراهان همیشگی و پشتوانه های زندگیم که وجودشان مایه آرامش من است.

تشکر و قدر دانی

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی‌مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان کرد. اکنون در آستانه‌ی راهی نو بر خود لازم میدانم سپاسگزار عزیزانی باشم که مرا در این راه یاری رساندند.

از استاد راهنمای فرهیخته و عزیزم جناب آقای دکتر مهدی میرزایی به خاطر بهرمندی از نظرات، مساعدت‌ها و راهنمایی‌های مفیدشان تشکر و قدردانی می‌نمایم. قطعاً بدون راهنمایی‌های ارزنده‌ی ایشان، این مجموعه به انجام نمی‌رسید. به امید آنکه بتوانم حق شاگردی ایشان را به جای آورم.

از استاد مشاور بزرگواریم، سرکار خانم دکتر آندیا نعمتی به پاس محبت‌ها و حمایت‌هایی که در این پژوهش نسبت به من داشتند تشکر می‌نمایم.

از داوران بزرگواریم، جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان و جناب آقای دکتر حسین نصر اصفهانی که داوری پایان‌نامه بنده را به عهده گرفتند کمال سپاس‌گزاری را دارم.

از تمامی دوستانم که در طول انجام این پایان‌نامه و در طی دوران تحصیل همراه و حامی من بودند نهایت سپاس‌گزاری را دارم.

و در پایان بوسه میزنم بر دستان پر مهر پدر و مادر عزیزم که بعد از خدا وجود مقدسشان را ستایش می‌کنم و از خواهر و برادران مهربانم به پاس گرمای امید بخش وجودشان که بهترین پشتیبان من بودند تشکر می‌کنم.

تعمدنامه

اینجانب **مریم تیموری** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه تهیه و شناسایی پلی ارگانوفسفازن عامل‌دار و بررسی کاربرد کاتالیزوری آن تحت راهنمایی دکتر مهدی میرزایی 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 « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند 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 .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود 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

پلی فسفازن‌ها در دو دهه اخیر، به‌طور وسیعی برای کاربردهای مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. به این دلیل که دارای ویژگی‌هایی مانند پایداری، استحکام بالا، زیست تخریب‌پذیری و سمیت پایینی هستند. در این پژوهش ابتدا پلی(دی‌کلروفسفازن) تهیه شد و کلرها با گروه‌های پارانیتروفنوکی جایگزین گردید. سپس گروه‌های نیترو بوسیله قلع دی‌کلرید به آمین کاهش داده شد. در ادامه، کمپلکس بیس (استیل استوناتو) دی‌اکسو مولیبدن بر روی بستر پلیمر تثبیت و کاتالیزور ناهمگن PAPP-Mo تهیه شد. ساختار و خواص این کاتالیزور با استفاده از FT-IR, NMR, XRD, FE-SEM بررسی شد. کاتالیزور مورد نظر برای اپوکسایش سیکلواکتن و طیف گسترده‌ای از آلکن‌های آروماتیک و آلیفاتیک با استفاده از ترشیوبوتیل هیدروژن‌پراکسید (TBHP) به عنوان اکسنده به کار گرفته شد. بازیابی کاتالیزور طی سه مرحله انجام گرفت.

کلمات کلیدی: پلی فسفازن، کاتالیزور ناهمگن، کمپلکس مولیبدن، اپوکسایش، آلکن.

M.Mirzaee and M.Teimouri (2019) "Preparation and characterization of Mo supported amine functionalized poly-di-phenoxy-phosphazene for epoxidation of alkenes" 21st Iranian Inorganic Chemistry Seminar, Arak, Iran.

فهرست مطالب

فصل اول:	۱
مقدمه	۱
۱-۱- انواع پلیمرها	۲
۱-۱-۱- پلی سیلوکسان ها	۳
۱-۱-۲- پلی فسفازنها	۴
۲-۱- کاربرد های کاتالیزوری پلی فسفازنها	۱۲
۱-۲-۱- اکسایش متانول در سلول های سوختی	۱۲
۲-۲-۱- اپوکسایش آلکن ها	۱۳
۳-۱- هدف	۱۴
فصل دوم: بخش تجربی	۱۷
۱-۲- معرف ها و مواد مورد استفاده	۱۸
۲-۲- تهیه حلال ۱ و ۴-دی اکسان بدون آب	۲۰
۳-۲- سنتز پلی [بیس (۴-نیترو فنوکسی) فسفازن] (PNPP)	۲۰
۱-۳-۲- تهیه پلی (دی کلرو فسفازن)	۲۰
۲-۳-۲- تهیه محلول سدیم پارا نیترو فنوکسید	۲۰
۳-۳-۲- تهیه پلی [بیس (۴-نیترو فنوکسی) فسفازن]	۲۰
۴-۲- تهیه پلی [بیس (۴-آمینو فنوکسی) فسفازن] (PAPP)	۲۱
۱-۴-۲- سدیم دی تیونیت ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)	۲۱
۲-۴-۲- سدیم بوروهیدرید (NaBH_4)	۲۱
۳-۴-۲- سدیم سولفید (Na_2S)	۲۱
۴-۴-۲- لیتیم آلومینیوم هیدرید (LiAlH_4)	۲۲
۵-۴-۲- لالانست (NaBH_2S_3)	۲۲
۶-۴-۲- قلع دی کلرید (SnCl_2)	۲۲
۵-۲- تثبیت بیس (استیل استوناتو) دی اکسو مولیبدن بر روی بستر پلی [بیس (۴-آمینو فنوکسی) فسفازن]	۲۳
۶-۲- تهیه اکسنده اوره هیدروژن پراکسید	۲۳

۲۳	۷-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری
۲۳	۱-۷-۲- بررسی اثر حلال
۲۴	۲-۷-۲- بررسی اثر نوع اکسنده
۲۴	۳-۷-۲- بررسی اثر زمان واکنش
۲۴	۴-۷-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزور
۲۴	۵-۷-۲- بررسی اثر مقدار اکسنده
۲۵	۶-۷-۲- بررسی اثر دما
۲۵	۷-۷-۲- بررسی بازیابی کاتالیزور PAPP-Mo در اپوکسایش سیکلواکتن
۲۵	۸-۷-۲- بررسی اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از کاتالیزور PAPP-Mo
۲۷	فصل سوم :
۲۷	بحث و نتیجه‌گیری
۲۸	۱-۳- بررسی مراحل تهیه کاتالیزور ناهمگن و شناسایی آن
۲۸	۱-۱-۳- سنتز و شناسایی پلی‌[بیس(۴-نیترو فنوکسی) فسفازن] (PNPP)
۳۶	۲-۱-۳- تهیه و شناسایی پلی‌[بیس(۴-آمینو فنوکسی) فسفازن] (PAPP)
۴۲	۳-۱-۳- تهیه و شناسایی کاتالیزگر ناهمگن PAPP-Mo
۴۶	۲-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری PAPP-Mo در اپوکسایش سیکلواکتن
۴۷	۱-۲-۳- اثر حلال
۴۸	۲-۲-۳- اثر نوع اکسنده
۴۹	۳-۲-۳- اثر مدت زمان واکنش
۵۰	۴-۲-۳- اثر مقدار کاتالیزور
۵۲	۵-۲-۳- اثر مقدار اکسنده
۵۳	۶-۲-۳- اثر دما
۵۴	۷-۲-۳- شرایط بهینه اپوکسایش سیکلواکتن
۵۴	۸-۲-۳- بازیابی کاتالیزور
۵۵	۹-۲-۳- اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از کاتالیزور ناهمگن PAPP-Mo
۵۶	۱۰-۲-۳- مکانیسم پیشنهادی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور ناهمگن PAPP-Mo
۵۹	۷-۳- نتیجه‌گیری
۶۰	۸-۳- آینده‌نگری

پیوست.....	۶۱
مراجع.....	۶۵

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: انواع پلیمرهای معدنی: الف) پلی سیلوکسان، ب) پلی فسفازن ۳
- شکل ۲-۱: پلی سیلوکسان‌ها با گروه‌های جانبی متفاوت ۴
- شکل ۳-۱: پلی فسفازن‌های تصادفی ۵
- شکل ۴-۱: پلی فسفازن‌های ژمینال ۵
- شکل ۵-۱: پلی فسفازن‌های دو بلوکی و سه بلوکی ۶
- شکل ۶-۱: پلی فسفازن‌های خطی-حلقوی ۶
- شکل ۷-۱: پلی فسفازن‌های شبکه‌ای ۶
- شکل ۸-۱: پلیمریزاسیون حرارتی باز شدن حلقه ۷
- شکل ۹-۱: پلیمریزاسیون محلول هگزاکلروسیکلوتتری فسفازن ۸
- شکل ۱۰-۱: تهیه پلی فسفازن‌ها به روش جایگزینی ۹
- شکل ۱۱-۱: پلیمریزاسیون کاتیونی زنده ۹
- شکل ۱۲-۱: ساختار برخی الاستومرهای پلی فسفازنی ۱۰
- شکل ۱۳-۱: پلی فسفازن‌های با گروه‌های جانبی محلول در آب ۱۱
- شکل ۱۴-۱: مراحل تهیه کاتالیزور Pt-CO با استفاده از نانو لوله‌های کربنی پوشیده شده با سیکلو تری فسفازن ۱۳
- شکل ۱۵-۱: مراحل تهیه کاتالیزور ناهمگن کبالت (II) ۱۴
- شکل ۱-۳: مراحل تهیه پلی [بیس(۴-نیترو فنوکسی) فسفازن] ۲۸
- شکل ۲-۳: طیف FT-IR ترکیب PNPP ۲۹
- شکل ۳-۳: تصویر FE-SEM ترکیب PNPP ۳۰
- شکل ۴-۳: آنالیز EDX ترکیب PNPP ۳۱
- شکل ۵-۳: آنالیز XRD ترکیب PNPP ۳۲
- شکل ۶-۳: نمودار آنالیز حرارتی ترکیب PNPP ۳۳
- شکل ۷-۳: آنالیز H-NMR ترکیب PNPP ۳۴
- شکل ۹-۳: آنالیز P-NMR ترکیب PNPP ۳۵
- شکل ۱۰-۳: واکنش تهیه پلی [بیس(۴-آمینو فنوکسی) فسفازن] ۳۶

- شکل ۳-۱۱: طیف FT-IR ترکیب PAPP ۳۷
- شکل ۳-۱۲: تصویر FE-SEM ترکیب PAPP ۳۸
- شکل ۳-۱۳: آنالیز EDX ترکیب PAPP ۳۹
- شکل ۳-۱۴: آنالیز XRD ترکیب PAPP ۴۱
- شکل ۳-۱۵: نمودار آنالیز حرارتی ترکیب PAPP ۴۲
- شکل ۳-۱۶: واکنش تهیه کاتالیزور ناهمگن PAPP-Mo ۴۳
- شکل ۳-۱۷: طیف FT-IR ترکیب PAPP-Mo ۴۳
- شکل ۳-۱۸: تصویر FE-SEM ترکیب PAPP-Mo ۴۴
- شکل ۳-۱۹: آنالیز EDX کاتالیزور PAPP-Mo ۴۵
- شکل ۳-۲۰: نمودار آنالیز حرارتی کاتالیزور PAPP-Mo ۴۶
- شکل ۳-۲۱: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور PAPP-Mo ۴۷
- شکل ۳-۲۲: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال، ۱ میلی‌مول اکسنده ترشیو بوتیل‌هیدروژن پراکسید و ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo در دمای جوش حلال به مدت ۶۰ دقیقه ۴۸
- شکل ۳-۲۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo، ۲ میلی‌لیتر حلال و ۱ میلی‌مول اکسنده به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال ۴۹
- شکل ۳-۲۴: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور ۲ میلی‌لیتر حلال، ۱ میلی‌مول TBHP و ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo در دمای جوش حلال ۵۰
- شکل ۳-۲۵: بررسی اثر مقدار کاتالیزور PAPP-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال، ۱ میلی‌مول ترشیو بوتیل‌هیدروژن پراکسید به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۸۲ درجه سانتی‌گراد ۵۱
- شکل ۳-۲۶: بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال و ۱ میلی‌مول کلرواتان ۵۲
- شکل ۳-۲۷: بررسی اثر دما در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال و ۱ میلی‌مول کلرواتان، ۱ میلی‌مول اکسنده TBHP و مقدار ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۸۲ درجه سانتی‌گراد ۵۳
- شکل ۳-۲۸: بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور PAPP-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال و ۱ میلی‌مول ترشیو بوتیل‌هیدروژن پراکسید در مدت زمان ۶۰ دقیقه ۵۵
- شکل ۳-۲۹: مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور PAPP-Mo ۵۷

فهرست جداول

- جدول ۱-۲: فهرست مواد مورد استفاده ۱۸
- جدول ۲-۲: فهرست حلال‌های مورد استفاده ۱۹
- جدول ۳-۲: فهرست دستگاه‌های استفاده شده ۱۹
- جدول ۱-۳: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال، ۱ میلی‌مول اکسندۀ ترشیوبوتیل‌هیدروژن پراکسید و ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo در دمای جوش حلال به مدت ۶۰ دقیقه ۴۷
- جدول ۲-۳: بررسی اثر نوع اکسندۀ در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo، ۲ میلی‌لیتر حلال و ۱ میلی‌مول اکسندۀ به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال ۴۹
- جدول ۳-۳: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور ۲ میلی‌لیتر حلال، ۱ میلی‌مول TBHP و ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo در دمای جوش حلال ۵۰
- جدول ۴-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزور PAPP-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال، ۱ میلی‌مول ترشیوبوتیل‌هیدروژن پراکسید به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۸۲ درجه سانتی‌گراد ۵۱
- جدول ۵-۳: بررسی اثر مقدار اکسندۀ در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر ۱-دی‌کلرواتان، ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo در دمای ۸۲ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه ۵۲
- جدول ۶-۳: بررسی اثر دما در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال ۱-دی‌کلرواتان، ۱ میلی‌مول اکسندۀ TBHP و مقدار ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۸۲ درجه سانتی‌گراد ۵۳
- جدول ۷-۳: شرایط بهینه اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PAPP-Mo ۵۴
- جدول ۸-۳: بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور PAPP-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال و ۱ میلی‌مول ترشیوبوتیل‌هیدروژن پراکسید در مدت زمان ۶۰ دقیقه ۵۵
- جدول ۹-۳: اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo، ۱ میلی‌مول اکسندۀ ترشیو بوتیل‌هیدروژن پراکسید و ۲ میلی‌لیتر حلال ۱-دی‌کلرواتان در نقطه جوش حلال ۵۶
- جدول ۱۰-۳: مقایسه کارایی کاتالیزور PAPP-Mo با کاتالیزورهای مشابه ۵۸

فصل اول:

مقدمه

۱- مقدمه

تصور جهان بدون حضور پلیمرها امکان‌پذیر نیست. این ترکیبات در ساخت اشیای مختلف از وسایل ضروری زندگی تا ابزارهای دقیق و پیشرفته پزشکی به کار می‌روند. واژه پلیمر از کلمه یونانی (poly) به معنی چند و (meros) به معنای واحد یا قسمت تشکیل شده است.

پلیمرها ماکرومولکول‌هایی با زنجیره‌های بسیار طولانی هستند که با اتصال صدها یا هزاران اتم به هم یک شبکه تک‌بعدی را تشکیل می‌دهند. بر روی اتم‌های اسکلت اصلی پلیمر ممکن است گروه‌های جانبی قرار بگیرد. گروه‌های جانبی بسیار متنوع هستند و باعث به وجود آمدن ویژگی‌های مختلفی در این ترکیبات می‌شوند. گروه‌های جانبی می‌توانند به کوچکی اتم‌هایی مثل هیدروژن و یا گروه‌های حجیم مثل واحدهای آلکیل یا آریل باشند. از این‌رو پلیمرها دارای وزن مولکولی بالا بوده و ترکیبات غیر فراری هستند. بعلاوه، آن‌ها خواص فیزیکی و مکانیکی نسبتاً خوب و مفیدی دارند. از طرفی آن‌ها دارای وزن مخصوص پایین و پایداری خوب در مقابل مواد شیمیایی هستند. این ویژگی‌ها باعث شده که پلیمرها توانایی تشکیل فیلم و الیاف را داشته باشند که برای مولکول‌های کوچک امکان‌پذیر نیست. بعضی از پلیمرها شفاف بوده و می‌توانند جایگزین شیشه‌ها شوند. اغلب پلیمرها عایق الکتریکی هستند اما پلیمرهای خاصی نیز وجود دارند که قابلیت هدایت الکتریکی دارند [۱].

۱-۱- انواع پلیمرها

بسته به عناصر اصلی، پلیمرها به دو دسته آلی و معدنی تقسیم‌بندی می‌شوند.

در پلیمرهای آلی^۱ زنجیره اصلی اغلب از کربن تشکیل شده است. پلیمرهای آلی به دلیل ویژگی‌های مختلفی که دارند مثل پردازش آسان و در دسترس بودن، در همه جوامع صنعتی به گونه‌ای مورد استفاده قرار گرفته‌اند که در حال حاضر تصور زندگی بدون آن‌ها سخت است [۲].

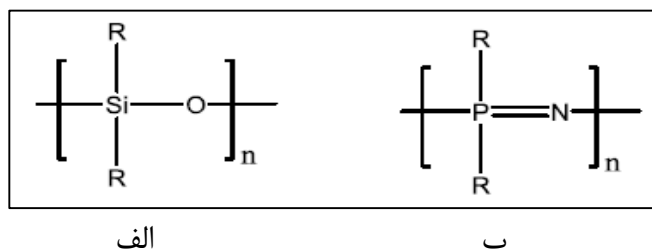
بیشتر پلیمرهای آلی از منابع طبیعی مثل نفت، گیاهان و میکروارگانیسم‌ها تهیه می‌شوند و به همین دلیل در دسترس‌تر و ارزان‌تر هستند. اکثر پلیمرهای آلی در طی مدت زمان طولانی با اکسیژن و اوزون واکنش داده و خواص خود را از دست می‌دهند، در هنگام سوختن گازهای سمی تولید می‌کنند، در معرض تابش اشعه ماوراء بنفش یا گاما تخریب شده و ساختار خود را از دست می‌دهند، وابسته به نفت بوده و در بیوسفر به سختی تجزیه می‌شوند.

^۱ Organic polymers

اما پلیمرهای معدنی^۱، با زنجیره‌هایی که به‌طور معمول از سیلیکون، فسفر، اکسیژن یا نیتروژن تشکیل شده‌اند، در حال حاضر بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. پلیمرهای معدنی به دلایل زیادی نسبت به پلیمرهای آلی برتری دارند.

پلیمرهای معدنی به دلیل اینکه اتم‌های متفاوت‌تری نسبت به پلیمرهای آلی در زنجیره خود دارند انعطاف‌پذیری بیشتری دارند، در دماهای بالاتر و حلال‌های مختلف پایدار هستند، در حالی که پلیمرهای آلی در حلال‌های مختلف و دماهای بالا تجزیه می‌شوند. پلی سیلوکسان‌ها با ثبات حرارتی فوق‌العاده یک مثال خوب در این رابطه است. تجزیه‌پذیری کنترل شده و محصولات تجزیه‌ای بی‌خطر پلی فسفازن-ها در دستگاه‌های تحویل دارو یکی دیگر از این موارد است [۱].

پلیمرهای معدنی با توجه به عناصر موجود در زنجیره اصلی به دو دسته کلی همسان زنجیر^۲ و ناهمسان زنجیر^۳ تقسیم‌بندی می‌شوند. از انواع پلیمرهای معدنی ناهمسان زنجیر می‌توان به پلی سیلوکسان‌ها^۴ و پلی فسفازن‌ها^۵ (۱-۱) اشاره کرد.



شکل (۱-۱): انواع پلیمرهای معدنی: الف) پلی سیلوکسان، ب) پلی فسفازن [۲].

۱-۱-۱- پلی سیلوکسان‌ها

پلی سیلوکسان‌ها متعارف‌ترین نوع پلیمرهای معدنی هستند. این دسته از پلیمرهای ناهمسان زنجیر، به جهت سهولت تهیه و ویژگی‌های منحصر به فرد از معدود پلیمرهای معدنی هستند که کاربرد تجاری پیدا کرده‌اند. این پلیمرها با فرمول عمومی $(R_2SiO)_n$ در صنعت به عنوان روغن سیلیکون یا الاستومرها مورد استفاده قرار می‌گیرند، که شاخص‌ترین آن‌ها پلی (دی‌متیل سیلوکسان) است. این مواد پلیمری با اسکلت -Si-O- و گروه‌های جانبی R مختلف که به هر Si متصل است، پلیمرهای سیلیکون نیز نامیده می‌شوند [۳]. در ساختار کلی پلی سیلوکسان‌ها (شکل ۱-۱ الف) پیوند میان سیلیکون و اکسیژن بسیار قوی و در عین حال بسیار منعطف است، از این رو سیلیکون‌ها دماهای بالا را بدون تجزیه شدن تحمل

^۱ Inorganic Polymer

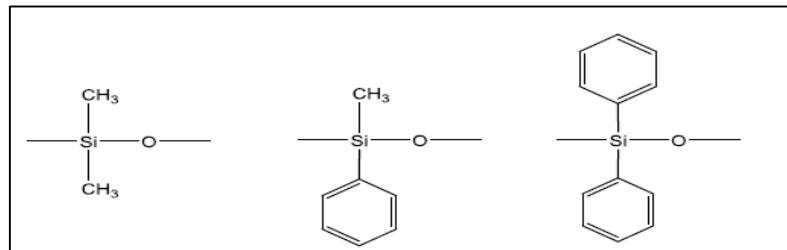
^۲ Homochain

^۳ Heterochain

^۴ PolySiloxane

^۵ PolyPhosphazene

می‌کنند، این ترکیبات همچنین دمای انتقال شیشه‌ای^۱ بسیار پایینی دارند [۴]. پلی‌سیلوکسان‌ها با گروه‌های جانبی مختلف ویژگی‌های متفاوتی دارند. گروه‌های جانبی R می‌توانند تنوع فراوانی به پلی‌سیلوکسان‌ها بدهند (شکل ۱-۲) [۵].



شکل (۱-۲) : پلی‌سیلوکسان‌ها با گروه‌های جانبی متفاوت [۵].

۱-۲-۱- پلی‌فسفازن‌ها

پلی‌فسفازن‌ها گروه مهمی از پلیمرهای معدنی هستند که خواص گسترده‌ای مانند استحکام بالا و توانایی ساخت فیلم را دارند. اسکلت اصلی پلی‌فسفازن‌ها شامل پیوندهای متناوب فسفر و نیتروژن بوده که دو گروه جانبی، R، به هر اتم فسفر متصل است (شکل ۱-۱). وجود شاخه‌های جانبی باعث ایجاد ویژگی‌های متفاوتی در این ترکیبات می‌شود [۱]. مشتقات جدید فسفازن‌ها بسته به ویژگی‌های گروه‌های جانبی برای ساخت الاستومرها [۶]، مواد فعال بیولوژیکی [۷] و کاتالیزورهای انتقال فاز به کار گرفته شده‌اند.

سنتز اولیه فسفازن‌ها به سال ۱۸۳۴ برمی‌گردد، در آن زمان با استفاده از PCl_5 و NH_3 ، ماده سفیدرنگ کریستالی به وجود آمد که یک تریمر $(NPCl_2)_3$ ، و قابل انحلال در حلال‌های آلی بود. در سال ۱۸۹۷ استوکس^۲ پیشنهاد داد که ممکن است ساختار حلقوی باشد و نشان داد با افزایش مدت حرارت دهی به $(NPCl_2)_3$ یک ماده الاستیکی به دست می‌آید که به آن لاستیک معدنی^۳ گفته شد. لاستیک معدنی در هیچ حلال آلی حل نمی‌شود و حرارت بیش از حد آن را به مواد اولیه‌اش تبدیل می‌کند. در اواسط دهه ۱۹۶۰، الکاک^۴، کوگل^۵ و والان^۶ موضوعاتی را بررسی کردند که منجر به ایجاد رویکرد جدیدی در زمینه پلی‌فسفازن‌ها شد: بی‌ثباتی لاستیک معدنی بیانگر واکنش‌پذیری بالای آن است، این واکنش‌پذیری امکان جایگزینی اتم‌های کلر را به گروه‌های آلی برای تولید پلیمرهای پایدار

^۱ Glass transition temperature (Tg)

^۲ Stokes

^۳ Inorganic Rubber

^۴ Allcock

^۵ Kugel

^۶ Valan

ممکن می‌سازد، به این ترتیب پلیمرهای زیادی با کاربردهای گسترده به وجود آمد. در طی ۳۵ سال بعد بیش از ۷۰۰ نوع مختلف پلی فسفازن سنتز شد [۱، ۸].

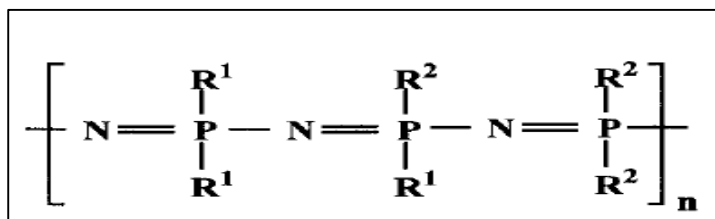
ساختار کلی پلی فسفازن‌ها مطابق شکل (۱-۱) است، گروه‌های جانبی ممکن است آلی یا معدنی باشند و بسته به نوع گروه جانبی پلیمر خواص متنوعی را خواهد داشت [۱].

۱-۱-۲-۱- انواع پلی فسفازن‌ها

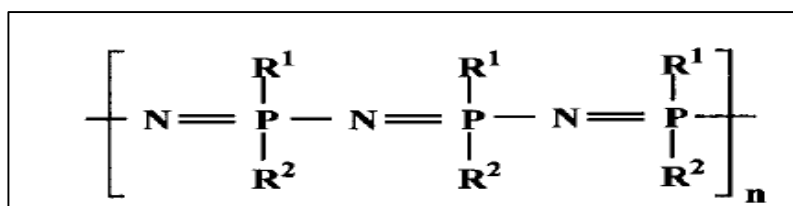
پلی فسفازن‌ها به پنج دسته مختلف تقسیم می‌شوند:

الف) پلیمرهای خطی: شامل پلیمرهایی هستند که در آن‌ها، گروه‌های جانبی از یک نوع می‌باشند.

ب) پلیمرهایی با گروه‌های استخلافی متفاوت: در این حالت ممکن است توزیع گروه‌های جانبی کاملاً تصادفی^۱ (شکل ۱-۳) و یا به صورت ژمینال^۲ باشد یعنی همه گروه‌های مشابه در یک سمت زنجیره پلیمری قرار بگیرند (شکل ۱-۴).



شکل (۱-۳): پلی فسفازن‌های تصادفی [۱].

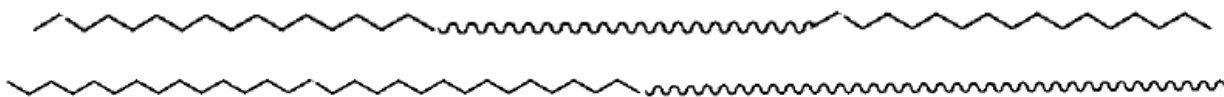


شکل (۱-۴): پلی فسفازن‌های ژمینال [۱].

ج) پلیمرهای بلوکی: در این حالت ممکن است پلیمرها دو بلوکی یا سه بلوکی باشند. در حالت‌های بلوکی ممکن است هیبریدهای آلی و معدنی نیز به وجود آیند (شکل ۱-۵).

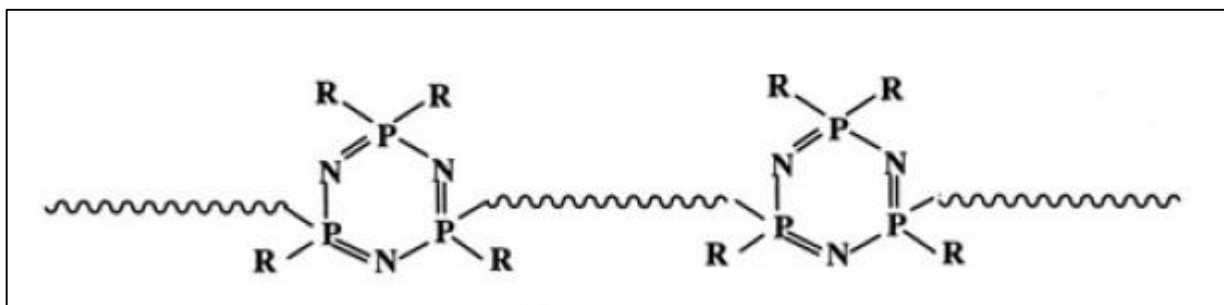
^۱ Random

^۲ Geminal



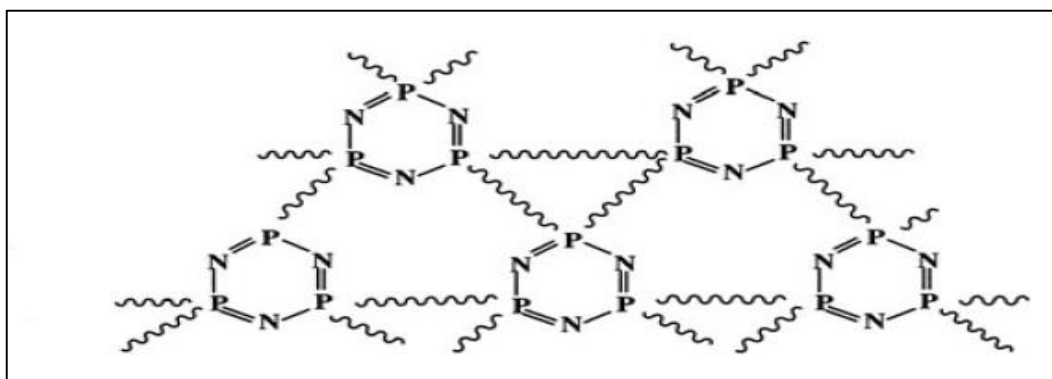
شکل (۵-۱): پلی فسفازن های دو بلوکی و سه بلوکی [۱].

د) پلیمرهای خطی-حلقوی: ممکن است شاخه های جانبی حلقه های سیکلوتتری فسفازن باشند در این حالت پلیمرهای خطی-حلقوی به وجود می آیند (شکل ۶-۱).



شکل (۶-۱): پلی فسفازن های خطی-حلقوی [۱].

ه) پلیمرهای شبکه ای: در این حالت پلیمرها به صورت شبکه ای در کنار یکدیگر قرار می گیرند، (شکل ۷-۱). (۷)



شکل (۷-۱): پلی فسفازن های شبکه ای [۱].

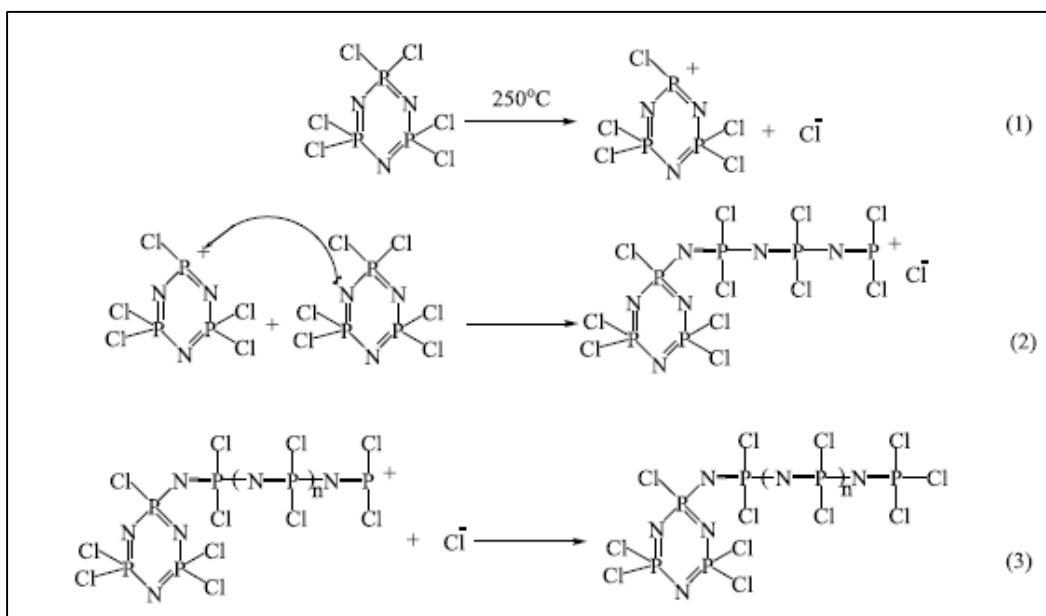
مهم ترین مزیت پلی فسفازن ها نسبت به دیگر پلیمرهای معدنی روش های متنوع سنتز آنها است، که اجازه می دهد انواع گروه های جانبی R، بر روی این ترکیبات نشانده شود. این امر باعث به وجود آمدن طیف وسیعی از خواص فیزیکی و شیمیایی در این پلیمرها می شود.

۱-۱-۲-۲-روش‌های سنتز پلی فسفازن‌ها

در حال حاضر پنج روش برای سنتز پلی‌ارگانوفسفازن‌ها وجود دارد.

الف) پلیمریزاسیون حرارتی باز شدن حلقه^۱

الکاک و همکارانش با استفاده از پلیمریزاسیون باز شدن حلقه، هگزاکلوسیکلوتتری فسفازن (HCPP) را در دمای ۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به پلیمرهای زنجیره‌ای تبدیل کردند. مکانیسم این فرآیند در (شکل ۱-۸) آورده شده است [۸]. فرآیند پلیمریزاسیون باز شدن حلقه HCCP در دمای ۲۵۰°C و تحت خلاء انجام می‌شود. دمای بالا باعث باز شدن حلقه HCCP شده و یک گونه کاتیونی به وجود می‌آید، در مرحله بعد حلقه HCCP دیگری از طریق زوج الکترون نیتروژن به این گونه کاتیونی متصل می‌شود. این روند ادامه می‌یابد تا پلیمرهای زنجیره‌ای تشکیل شود و زمانی که پلیمر خطی با طول زنجیره مورد نظر تشکیل شد فرآیند پلیمریزاسیون با یک گروه خاتمه دهنده مناسب پایان می‌یابد.



شکل (۱-۸): پلیمریزاسیون حرارتی باز شدن حلقه [۸].

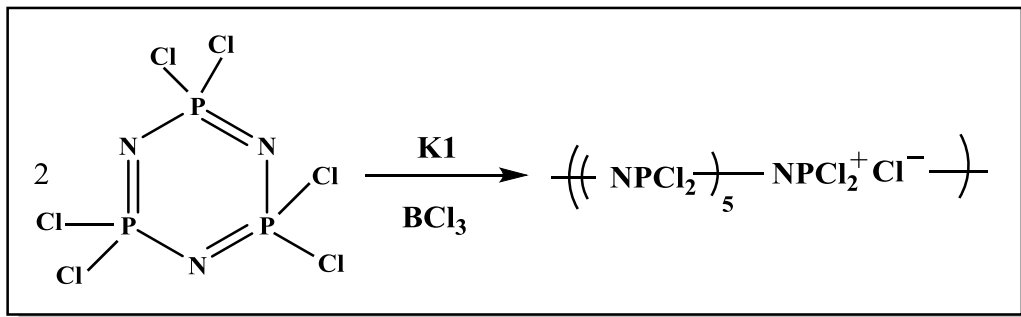
^۱ Ring opening polymerization

ب) رادیکال آزاد^۱

در سال ۱۹۴۹، دیشون^۲ و هیرشبرگ^۳ با تابش پرتو فرابنفش توانستند هگزاکلروسیکلوتتری فسفازن را به پلی(دی کلروفسفازن)^۴ تبدیل کنند. در این روش محصول پلیمر خطی بوده و در دمای ۱۲۰ درجه به جای ۲۵۰ درجه، تریمر به طور کامل به پلی دی کلروفسفازن تبدیل می شود [۸]. سنتز پلی فسفازن های دارای گروه های کروموفر نیز با مکانیسم رادیکال آزاد امکان پذیر است.

ج) پلیمریزاسیون محلول^۵

واکنش پلیمریزاسیون محلول در حضور حلال و کاتالیزورهایی مثل BCl_3 انجام می شود، زمان واکنش کوتاه، دما پایین و سرعت واکنش بهتر کنترل می شود. این فرآیند در شکل (۹-۱) آورده شده است [۸].



شکل (۹-۱): پلیمریزاسیون محلول هگزاکلروسیکلوتتری فسفازن [۸].

د) روش جایگزینی

در روش جایگزینی، پلی(دی کلروفسفازن) به روش های مختلف تهیه شده و سپس اتم های کلر با انواع گروه ها جایگزین می شوند. این فرآیند در شکل (۱۰-۱) نشان داده شده است. بیش از هفت صد نوع پلی فسفازن با استفاده از این روش سنتز شده است [۸].

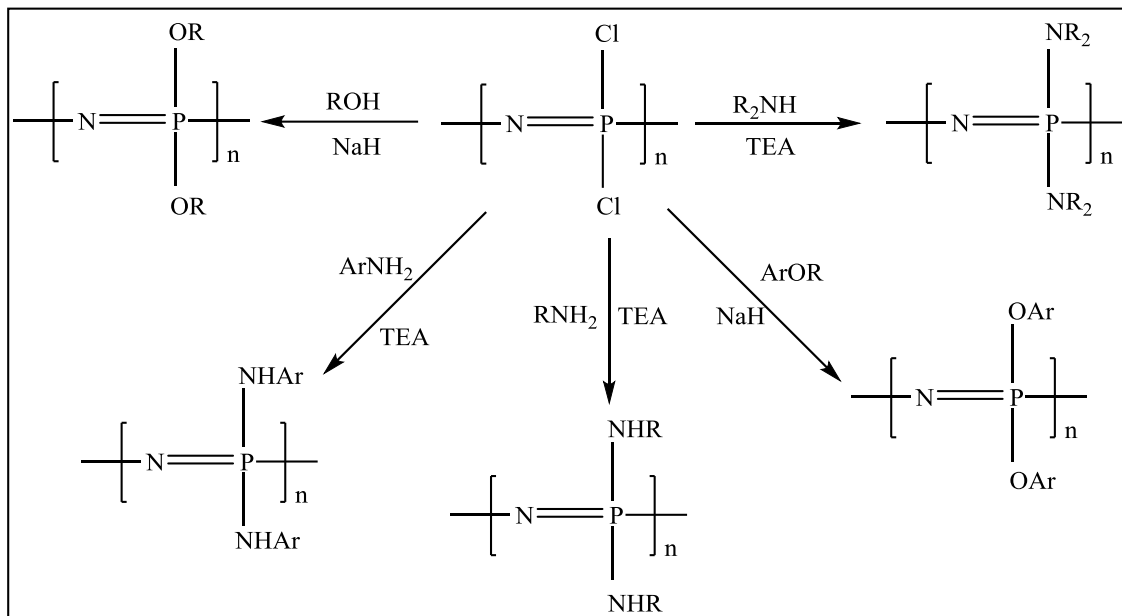
^۱ Free Radical

^۲ Dishon

^۳ Hirshberg

^۴ Poly(dichloro phosphazene)

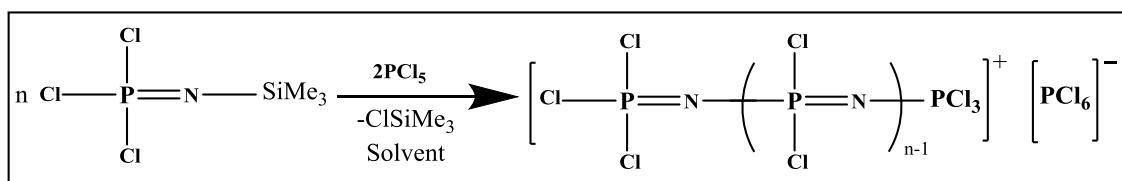
^۵ Solution polymerization



شکل (۱-۱۰): تهیه پلی فسفازن‌ها به روش جایگزینی [۸].

ه) پلیمریزاسیون کاتیونی و آنیونی زنده^۱

بهترین روش برای سنتز پلی فسفازن‌ها در دمای کنترل شده، پلیمریزاسیون کاتیونی است. در سال ۱۹۹۵ الکاک و همکارانش پلی فسفازن‌ها را از $(Cl_3P=NSiMe_3)$ در حضور PCl_5 از طریق پلیمریزاسیون کاتیونی زنده سنتز کردند [۸]. این فرآیند در شکل (۱-۱۱) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱۱): پلیمریزاسیون کاتیونی زنده [۸].

^۱ Cationic and living Anionic Condensation polymerization

۱-۱-۲-۳-کاربردهای پلی فسفازن‌ها

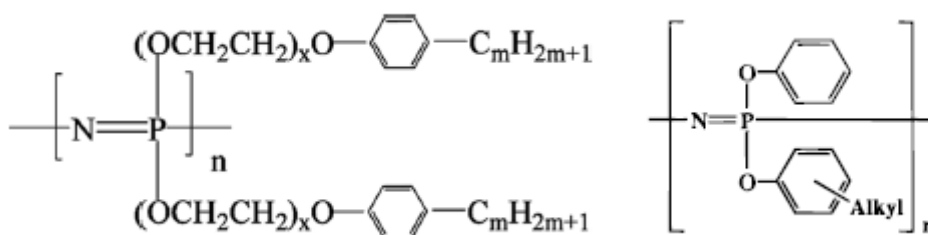
الف) الاستومرها^۱

الاستومرها ترکیباتی هستند که تغییر شکل‌پذیری زیاد و قابلیت بازیابی کامل را دارند. این ترکیبات باید دو ویژگی عمده را داشته باشند: مواد باید از زنجیره‌های پلیمری تشکیل شده باشند و زنجیره‌ها باید درجه بالایی از انعطاف‌پذیری را داشته باشند [۹]. پلی فسفازن‌ها به علت انعطاف‌پذیری بالا، کشش، سختی، مقادیر کم Tg و پایداری در درجه حرارت‌های بالا به عنوان الاستومرهای مقاوم در برابر آتش استفاده می‌شوند [۶].

به طور کلی پلی فسفازن‌های دارای دو گروه جانبی متفاوت مثل؛ OCH_3 ، OC_2H_5 و CH_2OCH_3 دارای خاصیت الاستومری هستند [۶]. ساختار برخی مواد الاستومری بر پایه پلی فسفازن در شکل (۱۲-۱) نشان داده شده است [۱۰].

در سال ۱۹۹۶، الکاک و همکارانش پلی فسفازن‌های با گروه‌های جانبی مختلف مثل ۴-(آلیل اوکسی فنیل) فنوکسی سنتز کردند، این پلیمرها خاصیت الاستومری داشته و در موارد مختلفی از جمله پزشکی کاربرد دارند [۱۰].

در سال ۲۰۰۵، الکاک و همکارانش پلی فسفازنی با گروه‌های جانبی تری فلئورواتوکسی با خاصیت الاستومری را سنتز کردند، این ترکیب در سنتز نانوفیبرها و الیاف نسوز کاربرد دارد [۱۱].



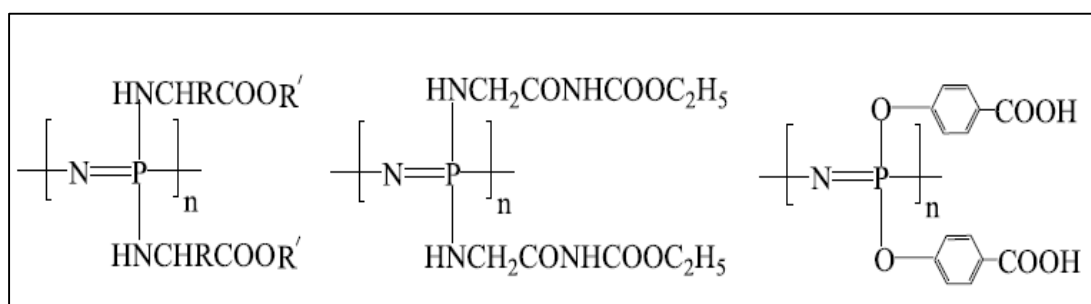
شکل (۱۲-۱): ساختار برخی الاستومرهای پلی فسفازنی [۶، ۱۰].

^۱ Elastomers

ب) کاربردهای پزشکی

پلیمرها نقش کلیدی در توسعه سیستم‌های تحویل دارو، دستگاه‌های پزشکی و بیوسنسورها ایفا می‌کنند.

پلی فسفازن‌های با گروه‌های جانبی محلول در آب کاربردهای بسیار زیادی در علم پزشکی دارند. برخی از این پلیمرها در شکل (۱-۱۳) نشان داده شده است [۸].



شکل (۱-۱۳): پلی فسفازن‌های با گروه‌های جانبی محلول در آب [۸].

در سال ۲۰۰۵، آندریانو^۱ و همکارانش با سنتز پلی فسفازن‌های با گروه‌های جانبی N-اتیل پیرولیدون به نتایج مطلوبی در زمینه کاربردهای پزشکی پلی فسفازن‌ها دست یافتند. از جمله این نتایج می‌توان به سیستم‌های ره‌ایش کنترل شده داروی ضد سرطان و درمان بافت‌های زنده آسیب دیده اشاره کرد [۱۲].

واکسن، میکروب ضعیف شده یا کشته شده بیماری است که برای پیشگیری، بهبود یا درمان بیماری‌های عفونی تجویز می‌شود. واکسن‌ها طول عمر کوتاه دارند، دوام این نوع ایمنی بستگی به نیمه عمر آنتی بادی در بدن فرد دریافت کننده دارد و اغلب برای ایمنی کامل در برابر بیماری لازم است تزریق یک واکسن چند بار تکرار شود. بنابراین انتخاب یک داروی کمکی برای افزایش اثر و طول عمر پاسخ‌های ایمنی، امری ضروری است. در سال‌های اخیر واکسن‌های بر پایه پلی فسفازن به دلیل طول عمر بیشتر، پایداری بالا و استفاده در مقادیر پایین با اثربخشی زیاد، مورد توجه بوده است. بررسی‌هایی که در سال ۲۰۱۲ توسط آرشود^۲ و همکاران انجام شد نشان داد که پلی [دی (سدیم کربوکسیلاتو اتیل فنوکسی) فسفازن] به عنوان داروی کمکی باعث افزایش ایمنی همورال و ایمنی سلولی در خوک‌ها می‌شود [۱۳]. موتویری^۳ و همکارانش در سال ۲۰۰۷ واکسن حاوی پلی [دی (سدیم کربوکسیلاتو فنوکسی) فسفازن] و

^۱ Andrianov

^۲ Arshud

^۳ Mutviri

پلی‌ادی (سدیم کربوکسیلاتو اتیل فنوکسی) فسفازن^۱ را سنتز کردند و نشان دادند که این واکسن نسبت به گونه‌های واکسن بدون پلیمر اثر قوی‌تری را در بیماری ویروس آنفلوآنزا در موش‌ها دارد [۱۴].

ج) ژن درمانی

ژن درمانی راهی امیدوارکننده برای درمان بسیاری از بیماری‌ها مانند سرطان و بیماری‌های عصبی می‌باشد. پلی‌فسفازن‌ها به علت تجزیه‌پذیری زیستی و سمیت کم می‌توانند به عنوان یک ابزار در برنامه‌های تحویل ژن استفاده شوند. در سال ۲۰۱۱ یانگ^۱ و همکاران یک پلی‌فسفازن کاتیونی جدید با چندین گروه آمین مشتق شده از پلی [۲- (۲-آمینو اتوکسی) فسفازن] سنتز کردند که پتانسیل زیادی در تنظیم بیان ژن داشت و با تثبیت پلی‌فسفازن بر روی سطح نانوذرات طلا نشان دادند که این ترکیب به عنوان یک حامل ژن کارآمد در درمان سرطان کاربرد دارد [۱۵].

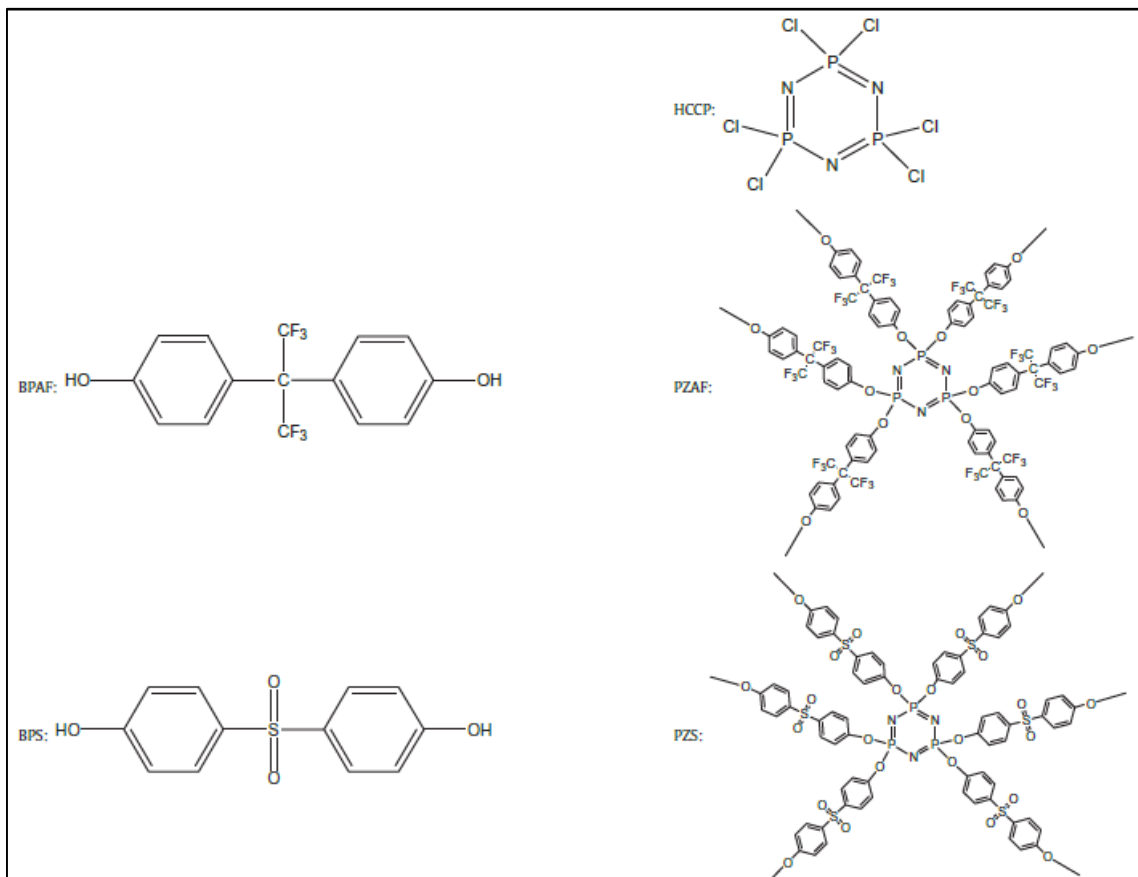
۱-۲- کاربرد های کاتالیزوری پلی‌فسفازن‌ها

۱-۲-۱- اکسایش متانول در سلول‌های سوختی

کیان^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۲ نانو لوله‌های کربنی پوشیده شده از سیکلو تری فسفازن را سنتز کردند و نشان دادند که حلقه‌های فسفازنی باعث به وجود آمدن یک پوشش بسیار نازک می‌شود که ساختار و شبکه الکترونیکی لوله‌ها را حفظ می‌کند. این نانولوله‌ها در سلول‌های سوختی برای اکسیداسیون متانول کاربرد دارد [۱۶].

^۱ Yang

^۲ Qian



شکل (۱-۱۴): مراحل تهیه کاتالیزور Pt-CO با استفاده از نانو لوله‌های کربنی پوشیده شده با سیکلو تری فسفازن [۱۶].

۱-۲-۲-اپوکسایش آلکن‌ها

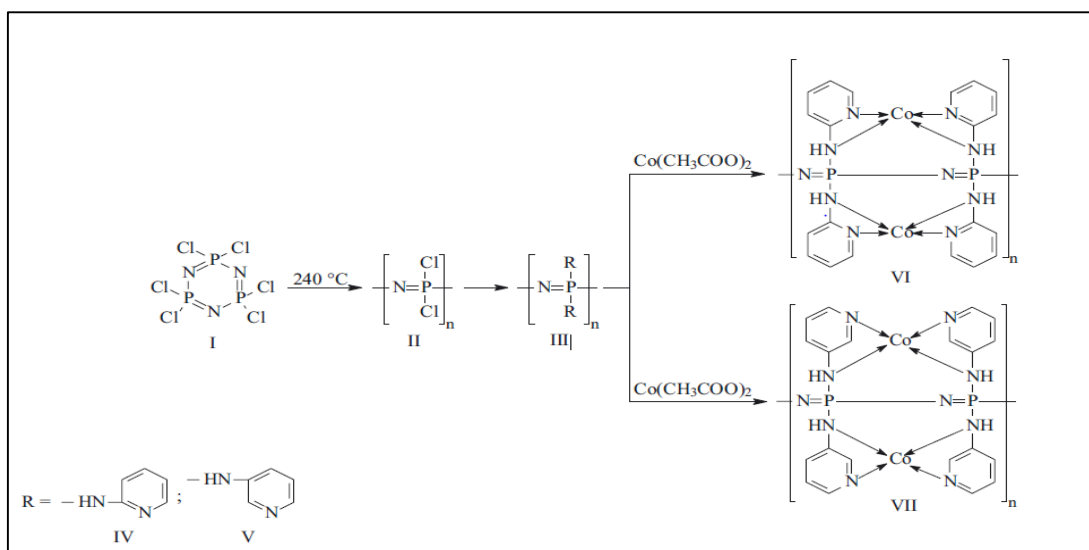
در سال‌های اخیر، اپوکسایش^۱ الفین‌ها از جمله سیکلواکتن به دلیل محصولات مفید مانند رزین‌های اپوکسی، عطرها، لوازم آرایشی و پلیمرها در حوزه‌های مختلف مانند صنعت و دارو توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است [۲۱-۱۷]. در نتیجه تلاش‌ها برای تسریع این واکنش به هر نحو در حال انجام است. یکی از روش‌های مورد بررسی برای تسریع این واکنش، تهیه ترکیباتی است که به عنوان کاتالیزگر عمل کرده و بتوانند به طور هموزن یا هتروژن به این واکنش سرعت ببخشند. بنابراین پژوهش‌های فراوانی بدین منظور انجام گرفته است. به طور مثال تهیه ترکیبات حاوی فلز W و Mo [۲۲ و ۲۳]، Fe_3O_4 [۲۴]، TiO_2 [۲۵]، Co_3O_4 [۲۶]، NiO/Co_3O_4 [۲۷] و CuO [۲۸] بخشی از پژوهش‌های انجام گرفته می‌باشد.

کمپلکس‌های مولیبدن، به عنوان کاتالیزور اپوکسایش، نقش مهمی ایفا می‌کنند [۳۲-۲۹]. حضور یک موقعیت فعال $Mo=O$ ، این فعالیت کاتالیزوری را به کمپلکس‌های مولیبدن می‌دهد [۳۳ و ۳۴]. استفاده از ترکیبات فلزی به عنوان کاتالیزور نقش اساسی در اکسایش جزئی و گزینش‌پذیر هیدروکربن‌های

¹ Epoxidation

اشباع و غیراشباع به محصولات مورد نظر ایفا می‌کند. یکی از محصولات حائز اهمیت حاصل از اکسایش هیدروکربن‌های اشباع نشده اپوکسیدها هستند که دارای یک حلقه اپوکسید می‌باشند [۳۵].

در سال ۲۰۰۸، پیلی کوسکی^۱ و همکاران بعد از سنتز پلی(دی‌کلروفسفازن) و جایگزین کردن گروه‌های کلر با گروه‌های پیریدین، پلی[بیس(پیریدین-۲-وکسی)فسفازن] را سنتز کردند. سپس از آن برای تثبیت کبالت (II) و مس (II) بهره بردند. در نهایت در این پژوهش از هیبرید تهیه شده برای اپوکسایش آلکن‌های متعدد استفاده کردند [۳۶ و ۳۷].



شکل (۱-۱۵): مراحل تهیه کاتالیزور ناهمگن کبالت (II) [۳۶ و ۳۷].

¹ Pielichowski

۱-۳- هدف

اپوکسایش کاتالیزوری الفین‌ها، فرآورده‌های اپوکسیدی را به دست می‌دهد که حد واسط‌های مهم و با ارزش در تهیه ترکیبات شیمیایی به شمار می‌روند. بنابراین در این پژوهش هدف بر تهیه کاتالیزور ناهمگنی قرار گرفت که بتواند در این فرآیند به کار گرفته شود. با این اهداف و بر اساس منابع اطلاعاتی بررسی شده، پارا نیتروفنل به عنوان گروه‌های جانبی پلیمر انتخاب و سپس به پارا آمینوفنل احیا شد تا بستری برای تثبیت $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ فراهم شود. کمپلکس مولیبدن پس از تثبیت بر بستر مورد نظر در اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد.

فصل دوم

بخش تجربی

۱-۲- معرفیها و مواد مورد استفاده

مواد و حلال‌های مورد نیاز در این پژوهش از شرکت مرک تهیه شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند: مواد و حلال‌ها به ترتیب در جدول ۱-۲ و ۲-۲ فهرست شده است. دستگاه‌های مورد استفاده نیز در جدول ۳-۲ معرفی شده‌اند.

جدول ۱-۲: فهرست مواد مورد استفاده

نام شیمیایی	فرمول مولکولی	وزن مولکولی (g/mol)
آمونیم سولفات	$N_2H_8SO_4$	۱۳۲/۱۱
فسفر پنتاکلراید	PCl_5	۲۰۸/۲۴
۴-نیتروفنل	$C_6H_5NO_3$	۱۳۹/۱۱
سدیم هیدرید	NaH	۲۴
نقره نترات	$AgNO_3$	۱۹۶/۸۷
کلرید قلع	$SnCl_2$	۱۸۹/۶
ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید	$C_4H_{10}O_2$	۹۰/۱۲۱
آب اکسیژنه	H_2O_2	۳۴
اوره	CH_4N_2O	۶۰/۰۶
آلفا-پینن	$C_{10}H_{16}$	۱۳۶/۲۳
۱-اکتن	C_8H_{16}	۱۱۲/۲۴
سیکلو هگزن	C_6H_{10}	۸۲/۱۴۳
استایرن	C_8H_8	۱۰۴/۱۵
آلفا-متیل استایرن	C_6H_{10}	۸۲/۱۴۳
۱-هگزن	C_6H_{12}	۸۴/۱۶
سیکلواکتن	C_8H_{14}	۱۱۰/۲

جدول ۲-۲: فهرست حلال‌های مورد استفاده

وزن مولکولی (g/mol)	فرمول مولکولی	نام شیمیایی
۸۸/۱۱	C ₄ H ₈ O ₂	۴و۱-دی‌اکسان
۴۶/۰۷	C ₂ H ₅ OH	اتانول
۳۲/۰۴	CH ₃ OH	متانول
۸۴/۹۳	CH ₂ Cl ₂	دی‌کلرومتان
۹۶/۹۵	C ₂ H ₄ Cl ₂	۲و۱-دی‌کلرواتان
۱۱۹/۳۸	CHCl ₃	کلروفرم
۴۱/۰۵	C ₂ H ₃ N	استونیتریل
۱۵۳/۸۲	CCl ₄	کربن تتراکلرید

جدول ۲-۳: فهرست دستگاه‌های استفاده شده

مدل و شرکت سازنده	نام دستگاه
WQF-510 A Rayleigh Made in China	دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه (FT-IR)
PA analytical (Cu K α radiation, Wavelength $\lambda=1.5$)	پراش پرتو ایکس (XRD)
TESCAN MIRA3 Made in Czech Republic	اسپکتروسکوپی الکترونی روبشی (SEM)
Teif Gostar Faraz Company-Micro pars, DC-200 Silicon Made in Iran	کروماتوگرافی گازی (GC)، دکتور FID
Flash EA 1112 Series	آنالیز عنصری (CHNS)
Bruker AVANCE 3	رزونانس مغناطیس هسته (NMR)
SPECTRO- SPECTRO FHS 12 Made in Germany	اسپکتروسکوپی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP)
BAHR Thermo analyse STA 503	آنالیز حرارتی (TGA)

۲-۲-تهیه حلال ۱-۴-دی اکسان بدون آب

جهت خشک کردن حلال در یک بالن ۵۰۰ میلی لیتری مقدار ۴۰۰ میلی لیتر حلال ۱-۴-دی اکسان و مقدار کمی بنزوفنون و مقداری سدیم فلزی در دمای 100°C درجه رفلاکس شد، پس از تغییر رنگ محلول به آبی، حلال خشک تقطیر و جمع‌آوری گردید.

۲-۳-سنتز پلی [بیس(۴-نیترو فنوکسی) فسفازن] (PNPP)

۲-۳-۱-تهیه پلی (دی کلرو فسفازن)

جهت تهیه این پلیمر، در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مقدار ۳۰ گرم (0.14 mol) فسفر پنتا کلرید و $4/25$ گرم (0.32 mol) آمونیوم سولفات ریخته شد و در دمای 165°C تحت گاز ازت در شرایط رفلاکس قرار گرفت تا ذوب شود و یک محلول زرد رنگ بدست آید سپس POCl_3 که به عنوان یک محصول جانبی تولید شده است در دمای 225°C تقطیر شد. نتیجه این فرآیند ماده‌ای چسبناک با بازده ۷۸٪ بود [۳۸].

۲-۳-۲-تهیه محلول سدیم پارا نیترو فنوکسید

برای تهیه محلول سدیم پارا نیترو فنوکسید، در یک بالن دو دهانه یک لیتری مقدار ۴۲ گرم (0.30 mol) پارا نیترو فنول، 0.75 گرم (0.0232 mol) تترا بوتیل آمونیوم برمید و 150 میلی لیتر حلال ۱-۴-دی اکسان خشک، در دمای محیط هم‌زده شد. بعد از یکنواخت شدن محلول مقدار $10/5$ گرم (0.43 mol) سدیم هیدرید به مخلوط واکنش اضافه گردید و هم‌زدن ادامه داده شد تا یک محلول شفاف نارنجی رنگ حاصل شد.

۲-۳-۳-تهیه پلی [بیس(۴-نیترو فنوکسی) فسفازن]

جهت سنتز پلی [بیس(۴-نیترو فنوکسی) فسفازن]، به پلی (دی کلرو فسفازن) تهیه شده در بخش ۲-۳-۱، مقدار 150 میلی لیتر حلال ۱-۴-دی اکسان اضافه شد. محلول حاصل طی مدت ۳۰ دقیقه به بالن حاوی سدیم پارا نیترو فنوکسید اضافه گردید و به مدت ۴۰ ساعت در دمای 75°C رفلاکس شد. سپس محلول مورد نظر صاف و رسوب حاصل به مدت ۱۳۰ ساعت در سوکسله با آب شسته شد، حذف کلرها با تست نیترات نقره تایید شد. بعد از حذف گروه‌های کلر به رسوب حاصل 500 میلی لیتر استون اضافه و سپس صاف شده و به مدت ۶ ساعت در دمای 70°C در آن خشک گردید. تشکیل پلیمر مربوطه با گروه‌های جانبی نیترو فنوکسید با آنالیزهای FT-IR و NMR اثبات شد [۳۹].

FT-IR (KBr pellet و cm^{-1}): 1593 ، 1522 ، 1348 ، 1209 و 852cm^{-1}

^{31}P NMR(DMSO- d_6 ، ppm): -25 تا -14

$^1\text{H NMR}(\text{DMSO-d}_6, \text{ppm}): 6/5-8/5 \text{ ppm}$

۴-۲-تهیه پلی ابیس (۴-آمینو فنوکسی) فسفازن [PAPP]

برای کاهش گروه‌های NO_2 به NH_2 و سنتز پلی ابیس (۴-آمینو فنوکسی) فسفازن [از احیاء کننده‌های مختلفی استفاده شد:

۲-۴-۱- سدیم دی تیونیت ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۰/۸۳ گرم ($0/005 \text{ mol}$) سدیم دی تیونیت در ۳۰ میلی لیتر آب حل شد، سپس ۰/۱ گرم از پلیمر پلی ابیس (۴-نیترو فنوکسی) فسفازن [به آن اضافه شده و به مدت سه ساعت تحت رفلکس قرار گرفت. محلول موردنظر سانتریفیوژ شده و به مدت ۴ ساعت در آون در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک گردید. از رسوب حاصله طیف FT-IR (پیوست ۱)، گرفته شد و مشخص شد که کاهش گروه‌های NO_2 به NH_2 انجام نشده است [۴۰].

این آزمایش با مقادیر مختلفی از $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (۲/۵ گرم ($0/214 \text{ mol}$) و ۳/۵ گرم ($0/020 \text{ mol}$)) و در زمان‌های متفاوت (۱۲ و ۲۴ ساعت) نیز تکرار شد، از نمونه‌های موردنظر آنالیز FT-IR گرفته شد و مشخص شد که با تغییر شرایط هم کاهش NO_2 به NH_2 صورت نگرفته است.

۲-۴-۲- سدیم بوروهیدرید (NaBH_4)

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، ۲/۵ گرم ($0/066 \text{ mol}$) سدیم بوروهیدرید در ۴۰ میلی لیتر آب حل شد، سپس ۰/۳ گرم از پلیمر PNPP به آن اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت روی هم‌زن مغناطیسی در دمای محیط هم‌زده شد. محلول حاصله سانتریفیوژ شده و سه بار با آب مقطر شستشو داده شد و به مدت سه ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در آون خشک شد. آنالیز FT-IR (پیوست ۲) انجام شد و مشخص شد که کاهش گروه‌های NO_2 به NH_2 صورت نگرفته است.

این آزمایش در حلال THF بدون آب تکرار شد (سایر شرایط یکسان بود). از نمونه حاصل طیف FT-IR گرفته شد. نتیجه آنالیز مثل قبل بود.

۲-۴-۳- سدیم سولفید (Na_2S)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۲ گرم ($0/025 \text{ mol}$) سدیم سولفید در ۷/۵ میلی لیتر آب مقطر، ۷/۵ میلی لیتر اتانول و ۲/۷۳ میلی لیتر آمونیاک حل شد، سپس ۰/۵ گرم از PNPP به بالن اضافه شد و در دمای 50°C به مدت ۲۴ ساعت رفلکس شد. نتیجه آنالیز FT-IR (پیوست ۳) مشابه موارد قبلی بود.

۲-۴-۴- لیتیم آلومینیوم هیدرید (LiAlH_4)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، مقدار ۲/۵ گرم (0.065 mol) LiAlH_4 در ۳۰ میلی لیتر THF بدون آب حل شد، سپس به آن ۰/۲ گرم از PNPP اضافه شد و به مدت ۴۰ ساعت در دمای محیط رفلاکس شد. محلول مورد نظر سانتریفیوژ شد، چند مرتبه با آب شستشو داده شد و سپس در دمای ۷۰ درجه سانتی-گراد خشک گردید. آنالیز FT-IR (پیوست ۴) انجام شد نتایج مشابه قبل بود.

در واکنش پلیمر با LiAlH_4 ، فلز آلومینیوم وارد بافت پلیمر شده بود، برای جداسازی Al از پلیمر رسوب حاصل با هیدروکلریک اسید ۰/۱ نرمال شستشو داده شد و سپس چندین بار با آب شسته شد. رسوب حاصل در دمای ۷۰ درجه سانتی-گراد خشک گردید و مشخص شد که Al خارج نشده است.

در مرحله بعد پلیمر حاوی Al، با اسید نیتریک یک نرمال شسته شد، کم شدن وزن رسوب حاصل از این مرحله تایید کننده خارج شدن Al از بافت پلیمر است. رسوب مربوطه با آمونیاک شسته شد و در دمای ۷۰ درجه سانتی-گراد خشک گردید. آنالیز FT-IR انجام شد و مشخص شد که گروه‌های NO_2 به NH_2 تبدیل نشده است.

۲-۴-۵- لالانست (NaBH_2S_3)

در یک بالن ۵۰۰ میلی لیتری سه دهانه، مقدار ۱/۸۴ گرم (0.057 mol) گوگرد و ۰/۶۸ گرم (0.018 mol) سدیم بوروهیدرید ریخته شد، سپس ۴۰ میلی لیتر THF بدون آب به صورت قطره قطره به آن اضافه شد و در دمای صفر درجه سانتی-گراد در حمام یخ به مدت یک ساعت هم‌زده شد. THF موجود به وسیله پمپ خلاء خارج شد، رسوب بدست آمده سه مرتبه و هر بار به وسیله ۳۰ میلی لیتر دی اتیل اتر بدون آب شسته شد. به رسوب حاصل ۰/۵ گرم پلیمر PNPP به همراه ۵۰ میلی لیتر THF بدون آب اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. بعد از ۲۴ ساعت ۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید ۱۰٪ به بالن اضافه گردید و به مدت ۷ ساعت هم‌زده شد، سپس محلول مورد نظر سانتریفیوژ شد و به رسوب حاصل ۱۰۰ میلی لیتر محلول سود ۱۰٪ اضافه شده و به مدت ۲۴ ساعت به وسیله هم‌زن مغناطیسی در دمای اتاق هم‌زده شد، محلول به دست آمده سانتریفیوژ شد و تا خنثی شدن کامل با آب شستشو داده شد. نتایج FT-IR (پیوست ۵) نشان می‌دهد که ۵۰٪ از گروه‌های NO_2 به NH_2 تبدیل شده است [۴۱ و ۴۲].

۲-۴-۶- قلع دی کلرید (SnCl_2)

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، مقدار ۶ گرم (0.031 mol) قلع دی کلرید در ۲۰ میلی لیتر اتانول حل شد، سپس یک گرم از پلیمر پلی [بیس(۴-نیترو فنوکسی) فسفازن] به آن اضافه شده و ۲۴ ساعت در دمای 50°C تحت رفلاکس قرار گرفت. محلول مورد نظر سانتریفیوژ شده و رسوب حاصل ۴ مرتبه با (ml)

۴۰) اتانول شسته شد. جهت خنثی کردن محیط، رسوب به دست آمده ۴ بار با (۴۰ ml) محلول سدیم بی‌کربنات ۵٪ شسته شد. رسوب حاصل در دمای محیط خشک گردید. کاهش گروه‌های نیترو به آمین با طیف FT-IR اثبات شد.

FT-IR: (KBr pellet و ۳۳۴۰، ۱۱۹۶، ۱۵۰۶ و ۸۳۳ cm^{-1})

۲-۵- تثبیت بیس (استیل استوناتو) دی اکسو مولیبدن بر روی بستر

پلی‌بیس (۴-آمینو فنوکسی) فسفازن]

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۰۵ گرم $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ در ۳۰ میلی لیتر کلروفرم حل شد. سپس ۰/۱۵ گرم از پلیمر پلی‌بیس (۴-آمینو فنوکسی) فسفازن] به آن اضافه گردید و به مدت ۸ ساعت در دمای 60°C تحت رفلاکس قرار گرفت. مخلوط حاصل سانتریفیوژ شده و رسوب ۸ مرتبه با (۶۰ ml) کلروفرم شستشو داده شد و در دمای محیط خشک گردید.

۲-۶- تهیه اکسندۀ اوره هیدروژن پراکسید

مقدار ۲/۴ گرم (۰/۰۴ mol) اوره در ۱۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید (۳۰٪ وزنی - حجمی) با گرم کردن در حمام آب 40°C حل شد. محلول شفاف حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 5°C قرار داده شد. بلورهای سفید رنگ اوره هیدروژن پراکسید به دست آمده صاف شده و به مدت یک شبانه روز در هوا خشک گردید [۴۳]. بازده این واکنش ۷۸٪ بدست آمد.

۲-۷- بررسی فعالیت کاتالیزوری

بررسی پارامترهای مختلف در واکنش سیکلواکتن با کاتالیزور ناهمگن PAPP-Mo: تمام واکنش‌ها در هر مرحله، در شرایط یکسان انجام گرفت.

۲-۷-۱- بررسی اثر حلال

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر حلال (۱ و ۲- دی کلرو اتان، تتراکلرید کربن، کلروفرم، دی-کلرومتان، متانول یا استونیتریل)، ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) به عنوان اکسندۀ، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور PAPP-Mo با هم مخلوط شده و به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه GC بررسی گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۱ گزارش شده است.

۲-۷-۲- بررسی اثر نوع اکسنده

به منظور بررسی نوع اکسنده، در ۳ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان (حلال)، ۱ میلی مول TBHP (۰/۱ میلی لیتر)، هیدروژن پراکسید (۰/۰۳ میلی لیتر) یا (۰/۰۹۴ گرم) اوره-هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، ۰/۵ میلی مول (۰/۰۶۴ میلی لیتر) سیکلواکتن و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور PAPP-Mo با هم مخلوط شده و به مدت ۶۰ دقیقه رفلکس شد. این واکنش در حلال استونیتریل نیز تکرار شد. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه GC بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۲ و شکل ۳-۳ آورده شده است.

۲-۷-۳- بررسی اثر زمان واکنش

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری حاوی ۰/۰۶۴ میلی لیتر سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان به عنوان حلال، ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) (اکسنده)، مقدار ۱۰ میلی-گرم کاتالیزور PAPP-Mo اضافه شد. مخلوط واکنش به وسیله همزن مغناطیسی در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و فشار اتمسفر برای مدت زمان‌های متفاوت (۱۵، ۳۰ و ۱۲۰ دقیقه) هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه GC بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۳ گزارش شده است.

۲-۷-۴- بررسی اثر مقدار کاتالیزور

به صورت هم‌زمان، مقادیر ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان (حلال)، ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) به عنوان اکسنده، به سه بالن ۱۰ میلی لیتری مجزا اضافه شد. در ادامه، به هر یک از بالن‌ها مقادیر متفاوت ۵، ۱۵ و ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور PAPP-Mo اضافه شد و به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش‌ها با استفاده از دستگاه GC بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۴ گزارش شده است.

۲-۷-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان به عنوان حلال، ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) (اکسنده)، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور PAPP-Mo با هم مخلوط شده و به مدت ۶۰ دقیقه رفلکس شد. واکنش بالا با مقادیر ۰/۰۲۴، ۰/۰۴۹ و ۰/۱۲ میلی لیتر ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) نیز انجام شد. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه GC بررسی شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۵ آورده شده است.

۲-۷-۶- بررسی اثر دما

در ۳ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان (حلال)، ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی مول) ترشیو- بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) (اکسنده)، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور PAPP-Mo با هم مخلوط شده و به مدت ۶۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. واکنش در دو دمای ۲۵ (دمای محیط) و ۴۵ درجه سانتیگراد نیز انجام شد. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه GC بررسی گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۶ گزارش شده است.

۲-۷-۷- بررسی بازیابی کاتالیزور PAPP-Mo در اپوکسایش سیکلواکتن

در ۱ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان (حلال)، ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) (اکسنده)، ۰/۰۶۴ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور PAPP-Mo با هم مخلوط شده و به مدت ۶۰ دقیقه رفلاکس انجام گرفت. سپس رسوب به وسیله سانتریفیوژ جدا و با حلال شستشو داده شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه در آون در دمای ۷۰°C خشک گردید. مراحل بالا ۳ مرتبه دیگر در شرایط یکسان انجام گرفت. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه GC مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل در جدول ۳-۸ و شکل ۳-۸ آورده شده است.

۲-۷-۸- بررسی اپوکسایش سایر آلکن ها با استفاده از کاتالیزور PAPP-Mo

در ۶ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) به عنوان اکسنده، ۰/۵ میلی مول از آلکن های مختلف (۱-اکتن، ۱-هگزن، استایرن، آلفا-پینن، آلفا-متیل استایرن و سیکلو هگزن) و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور PAPP-Mo با هم مخلوط شده و رفلاکس شدند (زمان واکنش با توجه به نوع آلکن متفاوت می باشد). پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه GC بررسی گردید. نتایج حاصل در جدول ۳-۹ گزارش شده است.

فصل سوم:

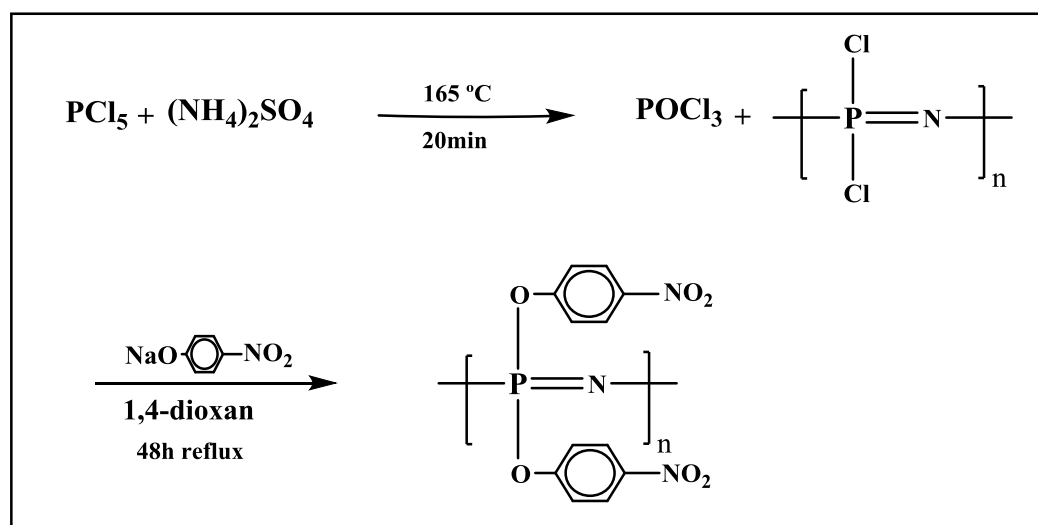
بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی مراحل تهیه کاتالیزور ناهمگن و شناسایی آن

پلی فسفازن‌ها از دسته‌ی پلیمرهای معدنی هستند که به دلیل خواص مکانیکی و شیمیایی بسیار خوب در این پژوهش به عنوان بستر کاتالیزوری استفاده شده است. با توجه به اهمیت تهیه اپوکسیدها به وسیله‌ی فرایند اپوکسایش آلکن‌ها، می‌توان از کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه، از جمله مولیبدن که نقش بسیار مهمی در کاتالیز واکنش‌های اپوکسایش دارند، بهره برد. تثبیت این کمپلکس‌ها بر روی بستر کاتالیزور باعث افزایش سطح کاتالیزور و در نتیجه افزایش سرعت و بهبود پیشرفت فرآیندهای کاتالیزوری می‌شود. در این پژوهش، با تثبیت کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ بر روی پلی فسفازن عامل‌دار شده خاصیت کاتالیزوری آن در واکنش اپوکسایش برخی از آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

۳-۱-۱- سنتز و شناسایی پلی [بیس(۴-نیترو فنوکسی) فسفازن] (PNPP)

روش تهیه پلی [بیس(۴-نیترو فنوکسی) فسفازن] در بخش ۲-۳-۳- آورده شده است. مراحل تهیه این ترکیب در شکل ۳-۱ نشان داده شده است. برای شناسایی این ترکیب از تکنیک‌های EDX، FE-SEM، FT-IR، TGA، CHN و NMR استفاده شده است.

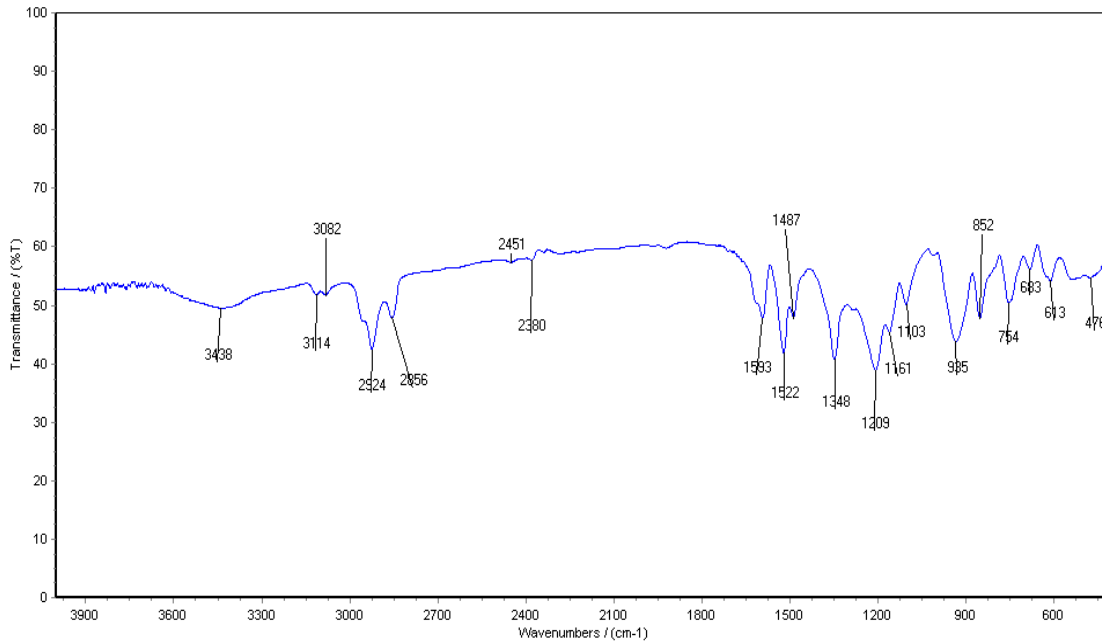


شکل ۳-۱: مراحل تهیه پلی [بیس(۴-نیتروفنوکسی) فسفازن]

۳-۱-۱-۱- طیف سنجی تبدیل فوریه (FT-IR)

شکل ۳-۲ طیف FT-IR، نمونه پلی [بیس(۴-نیتروفنوکسی) فسفازن] (PNPP) را نشان می‌دهد. طیف مربوط به این ترکیب دارای نوارهای شاخصی در نواحی نوار در ناحیه 1522 cm^{-1} مربوط به ارتعاش

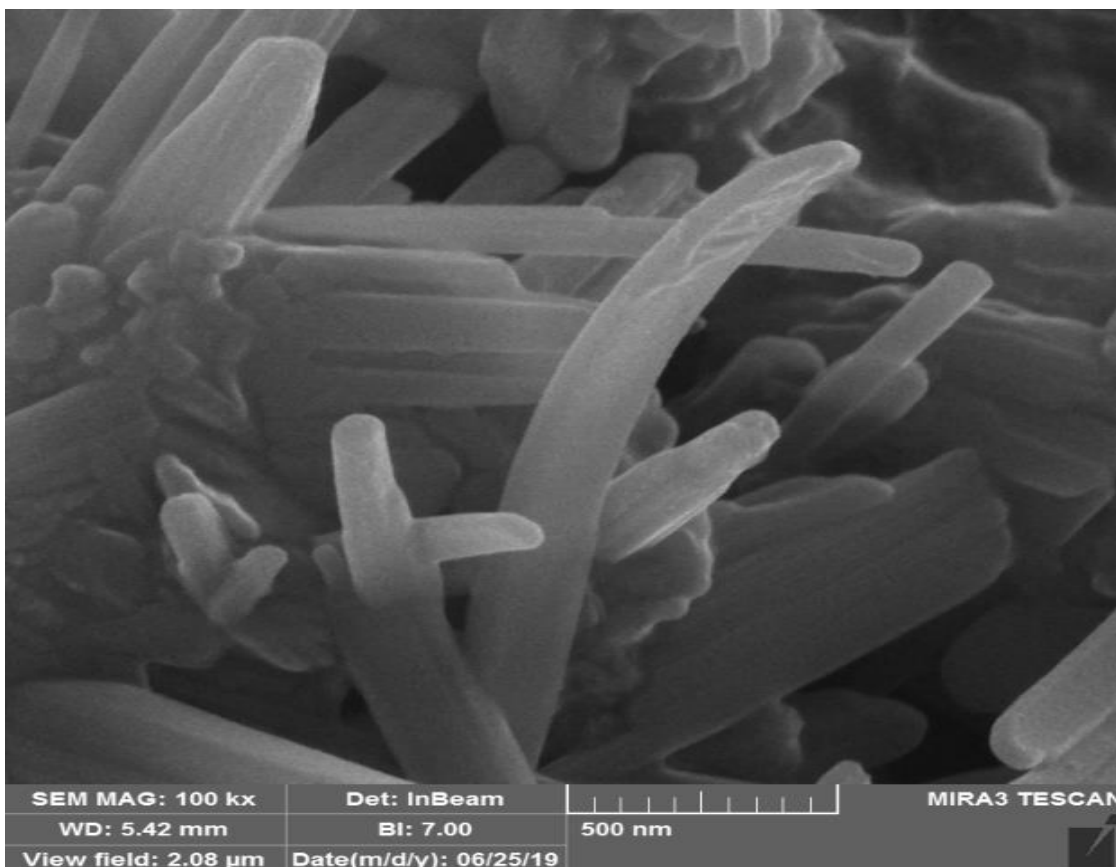
کششی نامتقارن گروه $N=O$ ، 1593cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $C=C$ ، 1348cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن گروه $N=O$ ، 1209cm^{-1} مربوط به پیوند $P=N$ و 852cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند $C-N$ است. بدین ترتیب تشکیل این پلیمر اثبات می‌گردد [۳۹].



شکل ۳-۲: طیف FT-IR ترکیب PNPP

۳-۱-۱-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

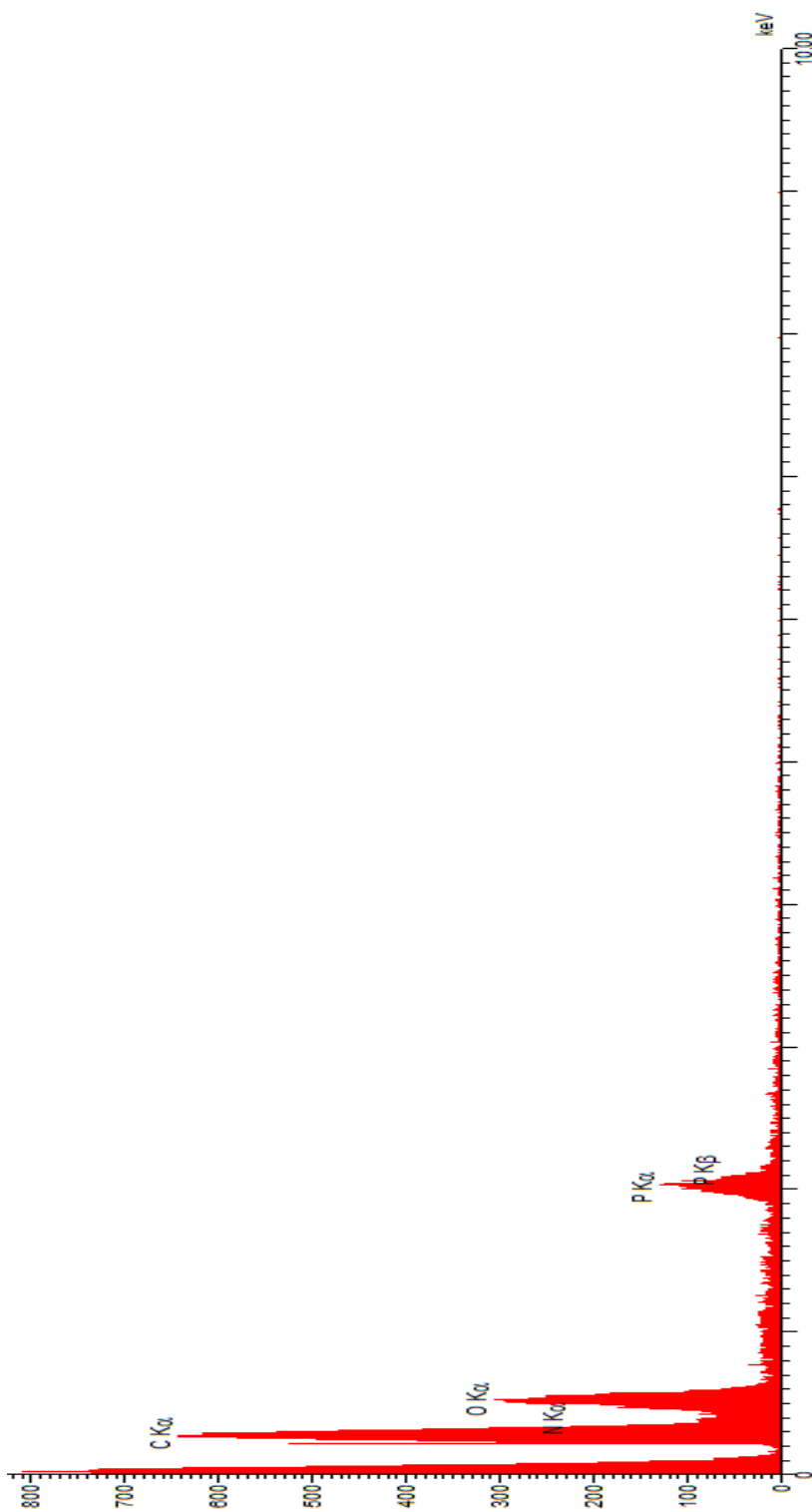
به منظور آگاهی از مورفولوژی سطح و تعیین اندازه ذرات از آنالیز FE-SEM استفاده شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM) ترکیب PNPP، در شکل ۳-۳ نشان داده شده است. با توجه به این آنالیز شکل ذرات به صورت رشته‌ای و قطر رشته‌های پلیمری حدود ۱۲۰-۶۰ نانومتر تخمین زده می‌شود.



شکل ۳-۳: تصویر FE-SEM ترکیب PNPP

۳-۱-۱-۳- آنالیز EDX

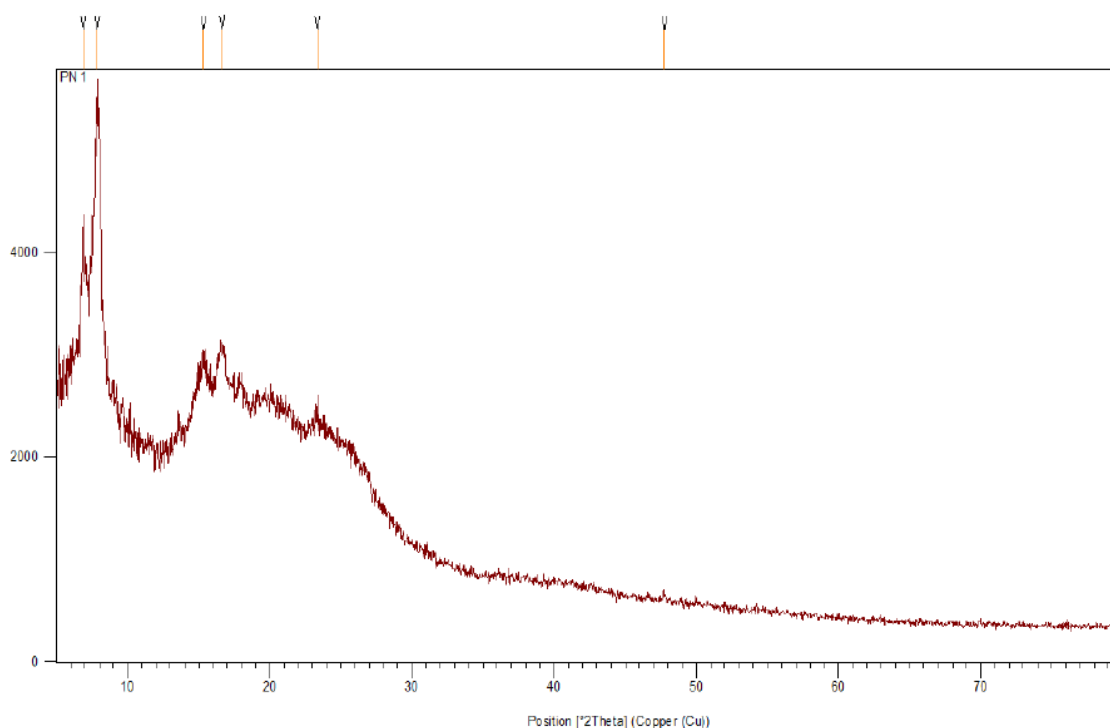
نتایج آنالیز EDX در شکل ۳-۴ وجود عناصر فسفر، نیتروژن، اکسیژن و کربن را در PNPP نشان می‌دهد.



شکل ۳-۴: آنالیز EDX ترکیب PNPP

۳-۱-۱-۴- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

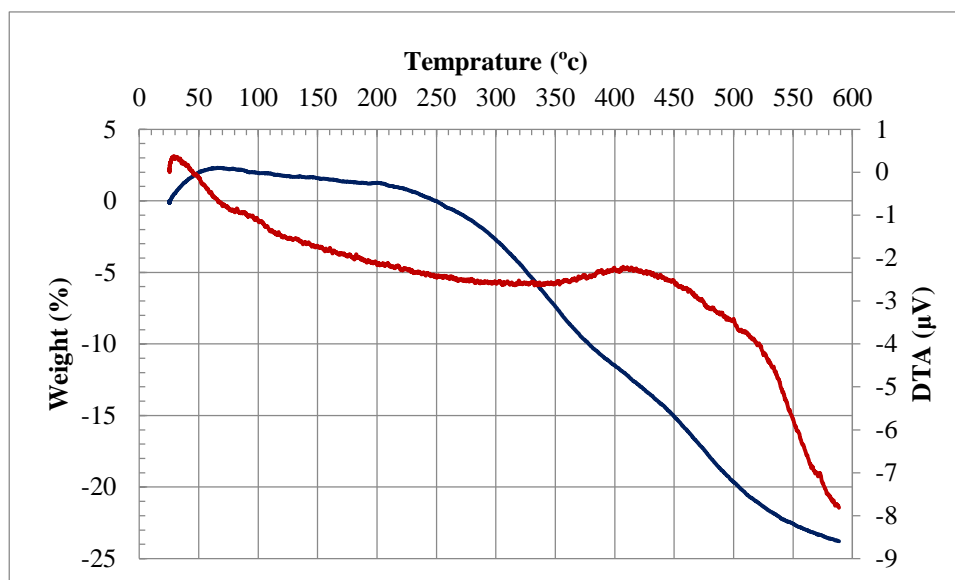
الگوی پراش پرتو ایکس پلی‌ابیس (۴-نیترو فنوکسی) فسفازن [در شکل ۳-۵ آورده شده است. در این الگو نوارهای پهنی در محدوده $5-10^{\circ}$ و $30-10^{\circ}$ دیده می‌شود که نشان دهنده ساختار آمورف نمونه PNPP می‌باشد.



شکل ۳-۵: آنالیز XRD ترکیب PNPP

۳-۱-۱-۵- آنالیز حرارتی TGA و DTA

شکل ۳-۶ ترموگرام آنالیز حرارتی ترکیب PNPP را نشان می‌دهد که دارای دو کاهش جرم یکی در محدوده 250 تا 400 درجه سانتی‌گراد به میزان حدود 10 درصد است که احتمالاً مربوط به سوختن گروه‌های آلی موجود در زنجیره‌های جانبی پلیمر است و دیگری در محدوده 440 تا 550 درجه سانتی‌گراد به میزان حدود 14 درصد و احتمالاً مربوط به تخریب زنجیره پلیمر است. این آنالیز نشان می‌دهد که پلیمر تا 250 درجه سانتی‌گراد پایدار است و میزان کاهش وزن تا 600°C معدل 24% است.



شکل ۳-۶: نمودار آنالیز حرارتی ترکیب PNPP

۳-۱-۱-۶- آنالیز رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR)

شکل (۳-۷) طیف H-NMR ترکیب PNPP را در حلال DMSO دوتره نشان می‌دهد. هیدروژن‌های حلقه آروماتیک در ۸/۵-۶/۵ ppm به صورت دو قله‌ی پهن ظاهر شده‌اند که این پدیده بدلیل تنوع ساختاری در زنجیره پلیمر رخ داده است. نوارهای مشاهده شده در نواحی پایین‌تر مربوط به ناخالصی‌های همراه نمونه است چرا که حلالیت پلیمر حتی در DMSO بسیار پایین است.

شکل (۳-۸) طیف P-NMR ترکیب PNPP را در حلال DMSO دوتره نشان می‌دهد. فسفرهای زنجیره پلی‌فسفازن نوارهایی در فاصله ۱۴ ppm تا ۲۵ ppm دارند که نشان‌دهنده اتم‌های فسفر متفاوت موجود در زنجیره پلیمر است [۳۹].

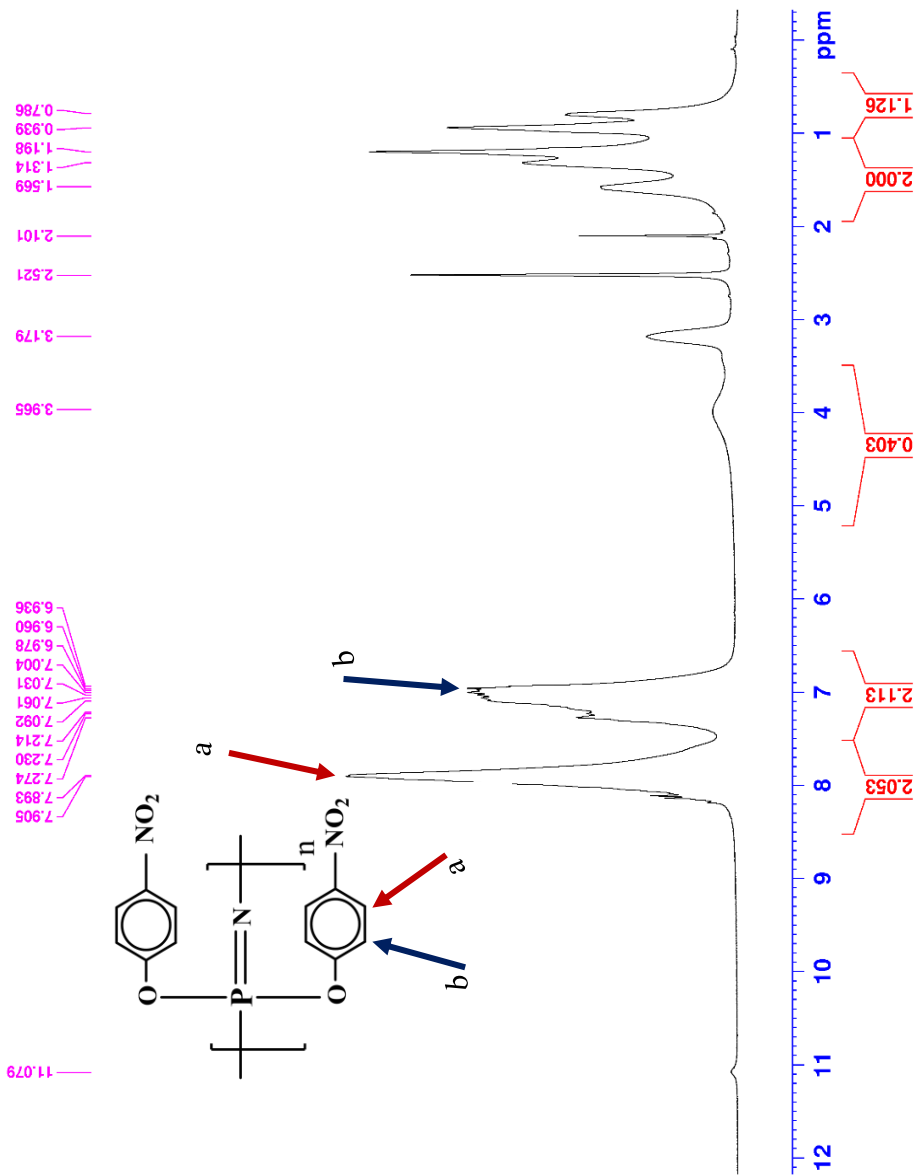


Current Data Parameters
 NAME Jan31-2019-nmr
 EXENO 122
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20190207
 Time_ 10.03
 INSTRUM spect
 PROBHD 5 mm PABBO BB
 PULPROG zg30
 ID 65536
 SOLVENT DMSO
 NS 64
 DS 2
 SWH 6009.615 Hz
 FIDRES 0.091699 Hz
 AQ 5.4525952 sec
 RG 89.13
 DW 83.200 usec
 DE 6.50 usec
 TE 0 K
 D1 1.0000000 sec
 TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
 SF01 300.8118576 MHz
 NUC1 1H
 P1 15.00 usec
 PLW1 6.40000010 W

F2 - Processing parameters
 SI 65536
 SF 300.8100000 MHz
 WDW EM
 SSB 0
 LB 0
 GB 0
 PC 1.00



شکل ۳-۷: آنالیز H-NMR ترکیب PNPP

P31CPD- CODE P1 (Teimoori)-



Current Data Parameters
NAME Feb08-2019-nmr
EXNO 136
PROCNO 1

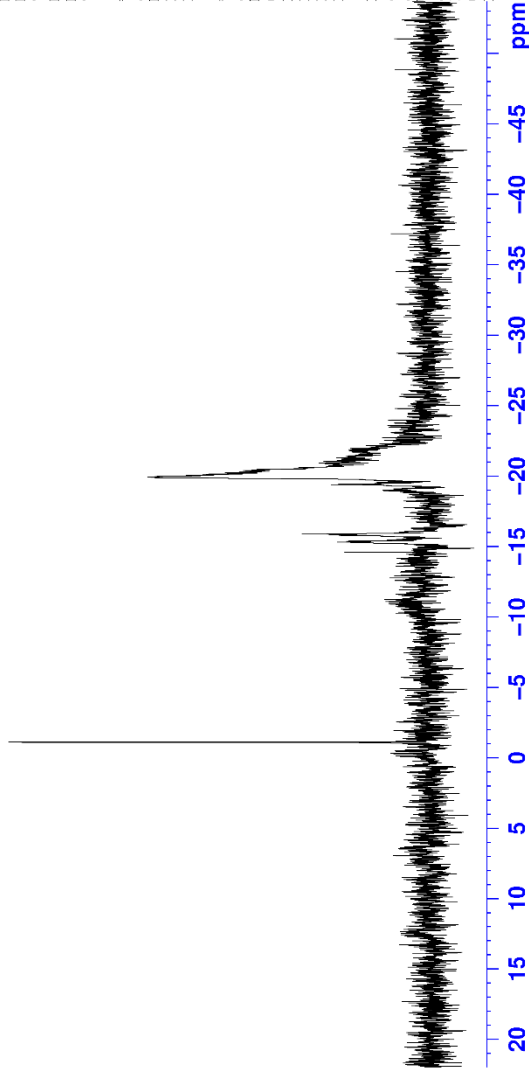
F2 - Acquisition Parameters
Date_ 20190216
Time 19.40
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm PARBO BB-
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT DMSO
NS 64
DS 4
SWH 49019.609 Hz
FIDRES 0.747980 Hz
AQ 0.6684672 sec
RG 202
DW 10.200 usec
DE 0 K
TE 2.00000000 sec
D1 0.03000000 sec
D11 0.03000000 sec
TD0 1

==== CHANNEL f1 =====
SFO1 121.7640315 MHz
NUC1 31P
P1 12.00 usec
PLW1 13.00000000 W

==== CHANNEL f2 =====
SFO2 300.8112032 MHz
NUC2 1H
CPDPRG2 waltz16
PCPD2 90.00 usec
PLR2 6.40000010 W
PLW2 0.1778000 W
PLW13 0.14399999 W

F2 - Processing parameters
SI 32768
SF 121.7701200 MHz
EM
SSB 0
TLB 0
GB 0
PC 1.40

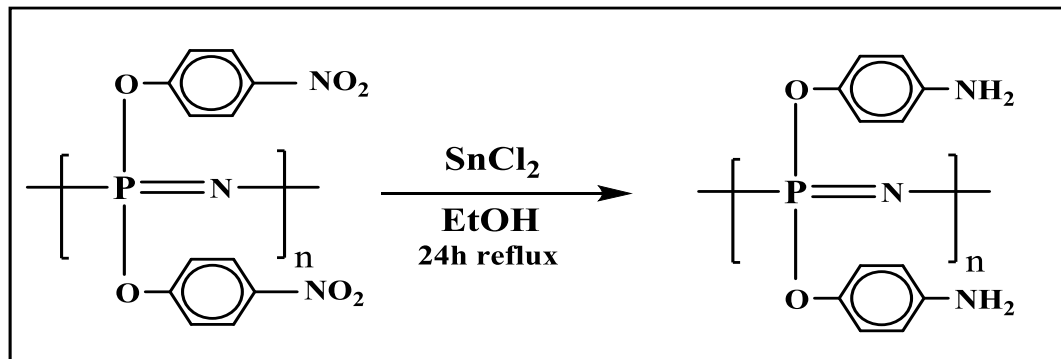
19.93
19.39
15.88
15.31
14.59
-1.10



شکل ۹-۳: آنالیز P-NMR ترکیب PNPP

۳-۱-۲-تهیه و شناسایی پلی [بیس (۴-آمینو فنوکسی) فسفازن] (PAPP)

جهت تبدیل PNPP به PAPP روش‌های متعددی وجود دارد که در این پژوهش بسیاری از این روش‌ها مورد بررسی قرار گرفتند: از جمله این روش‌ها میتوان به سدیم‌دی‌تیونیت در آب، سدیم بوروهیدرید در آب و THF، سدیم سولفید در مخلوط آب و اتانول، لیتیم آلومینیوم‌هیدرید در THF و لالانست در THF اشاره کرد اما هم‌آنطور که در شکل‌های ۱ تا ۵ ضمیمه دیده می‌شود، هیچ یک قادر به کاهش کامل گروه‌های NO₂ به NH₂ نبودند. به عنوان آخرین گزینه SnCl₂ در اتانول به این منظور انتخاب شد که شرح آن در بخش ۲-۴-۶- و واکنش مربوطه در شکل ۳-۱۰ آورده شده است. برای شناسایی محصول نهایی، تکنیک‌های FT-IR، EDX، FE-SEM، TGA، XRD، ICP و CHN به کار گرفته شد.

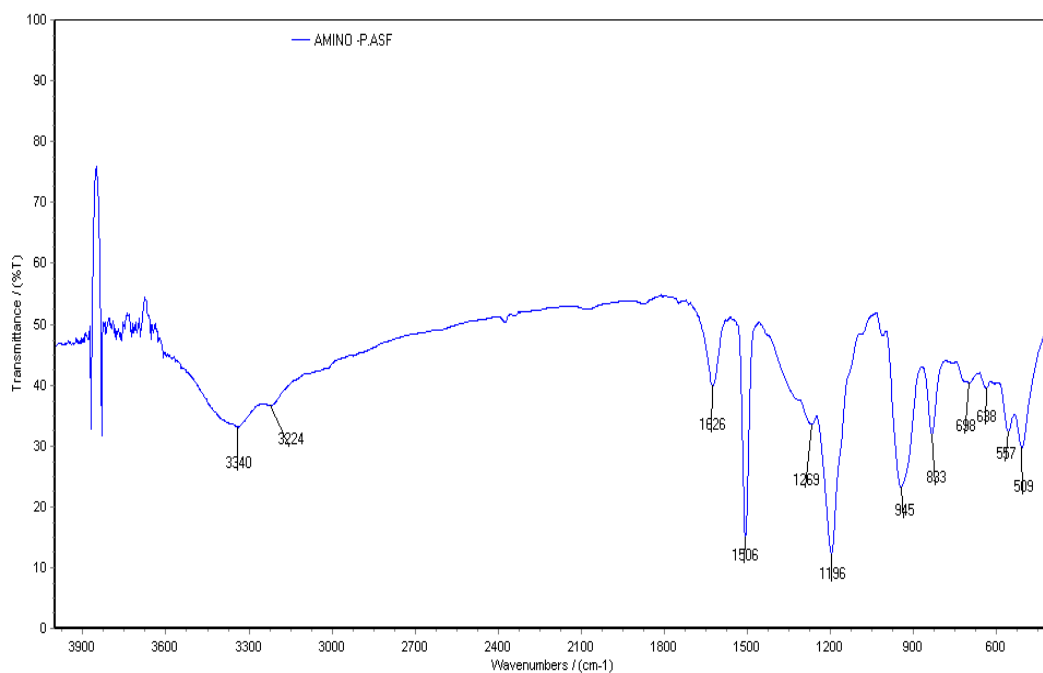


شکل ۳-۱۰: واکنش تهیه پلی [بیس (۴-آمینو فنوکسی) فسفازن]

۳-۱-۲-۱-طیف سنجی تبدیل فوریه (FT-IR)

شکل ۳-۱۱ طیف FT-IR نمونه PAPP را نشان می‌دهد. طیف مربوط به این ترکیب دارای نوارهای شاخصی در 3340 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی NH₂، 1626 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=C، 1196 cm^{-1} مربوط به پیوند P=N و 833 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N است. حذف نوارهای موجود در نواحی 1520 cm^{-1} و 1348 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن گروه NO₂ در شکل ۳-۲ و همچنین جابه‌جایی ارتعاش کششی پیوند C=C به اندازه‌ی 16 cm^{-1} ، ارتعاش کششی پیوند P=N حدود 11 cm^{-1} و نوار مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N حدود 17 cm^{-1} به طول موج‌های پایین‌تر تاییدی برای احیای گروه‌های NO₂ به NH₂ در پلیمر مربوطه

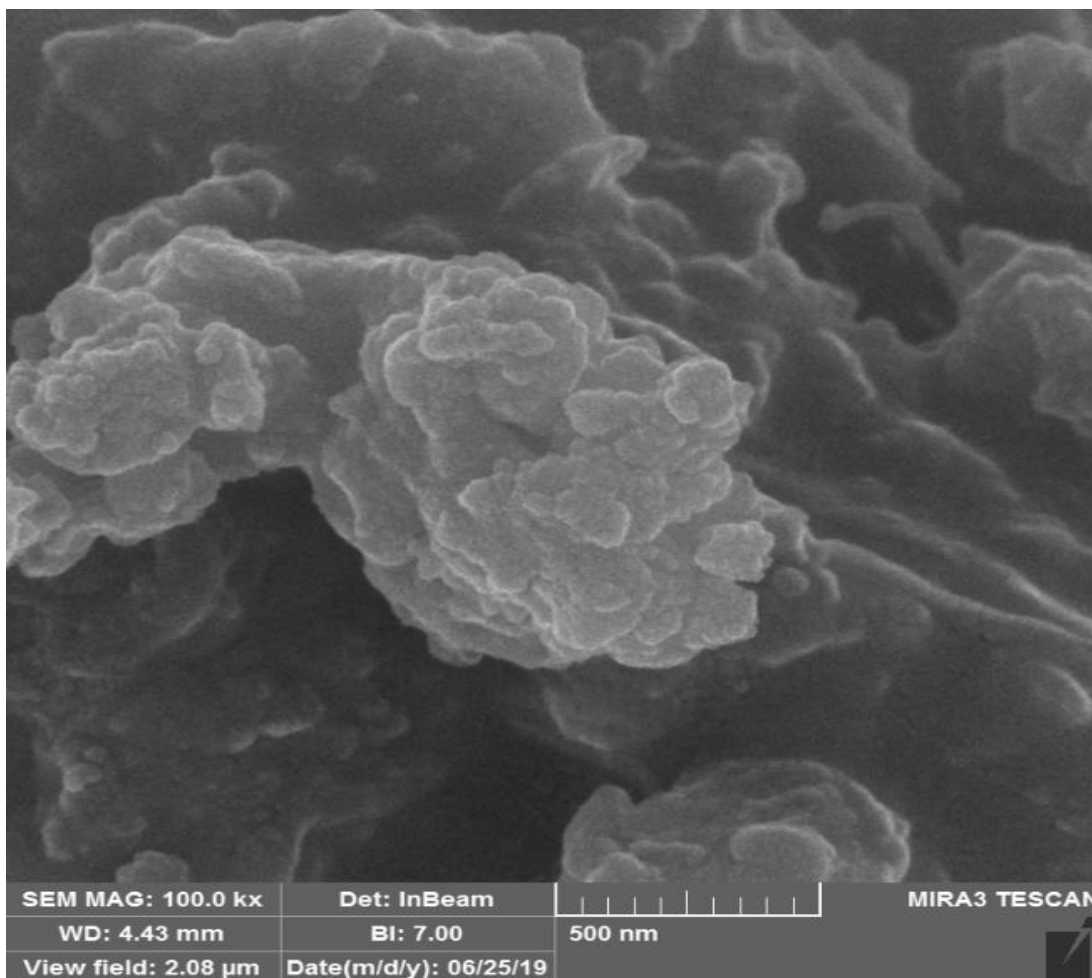
است.



شکل ۱۱-۳: طیف FT-IR ترکیب PAPP

۳-۱-۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

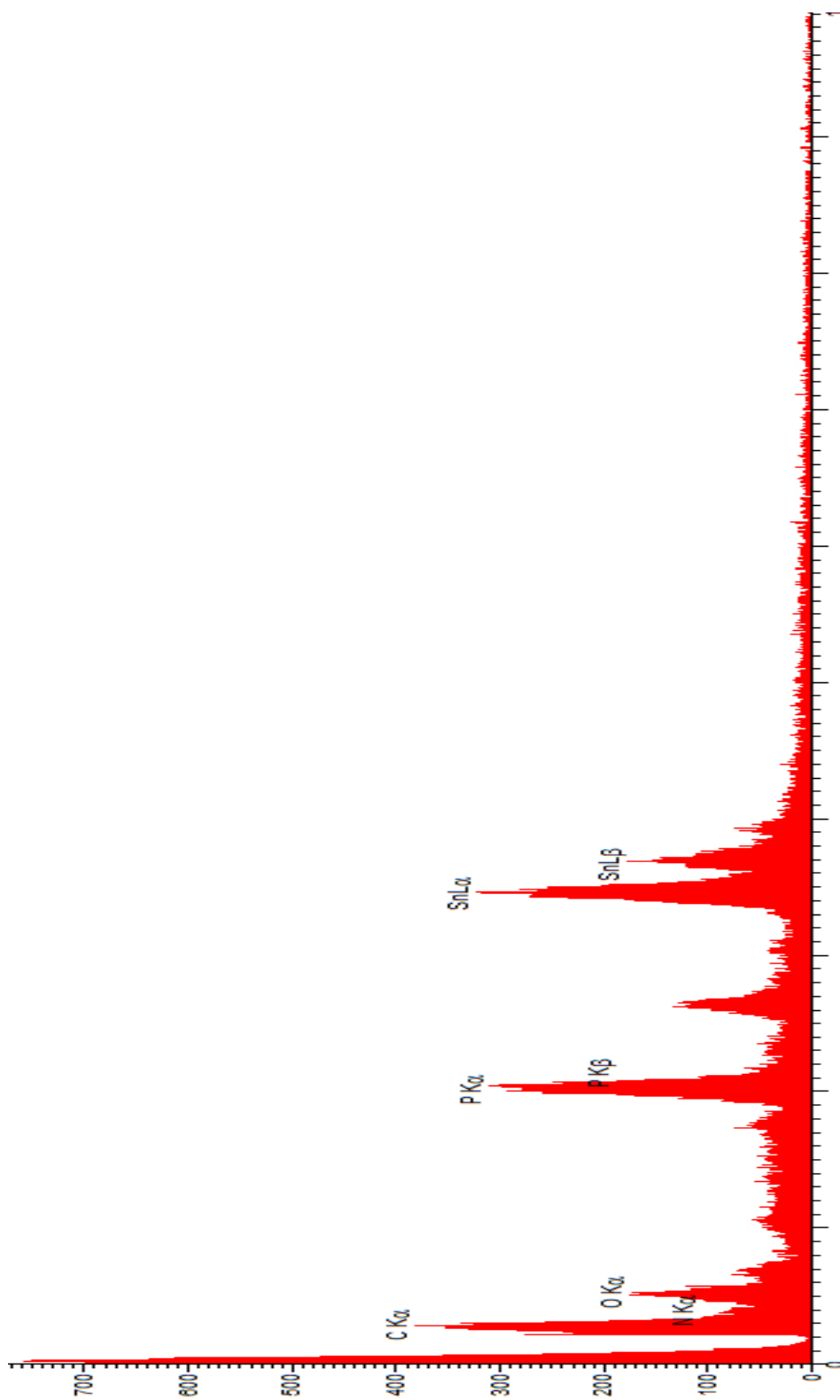
شکل ۱۲-۳ تصویر FE-SEM ترکیب PAPP را نشان می‌دهد. تغییر مورفولوژی پلیمر در این تصویر کاملاً مشخص است و به نظر می‌رسد رشته‌های پلیمر با یک لایه‌ی کلوخه‌ای پوشیده شده‌اند که در قسمت‌های بعد بیشتر مورد بررسی قرار خواهد گرفت.



شکل ۳-۱۲: تصویر FE-SEM ترکیب PAPP

۳-۲-۱-۳- آنالیز EDX

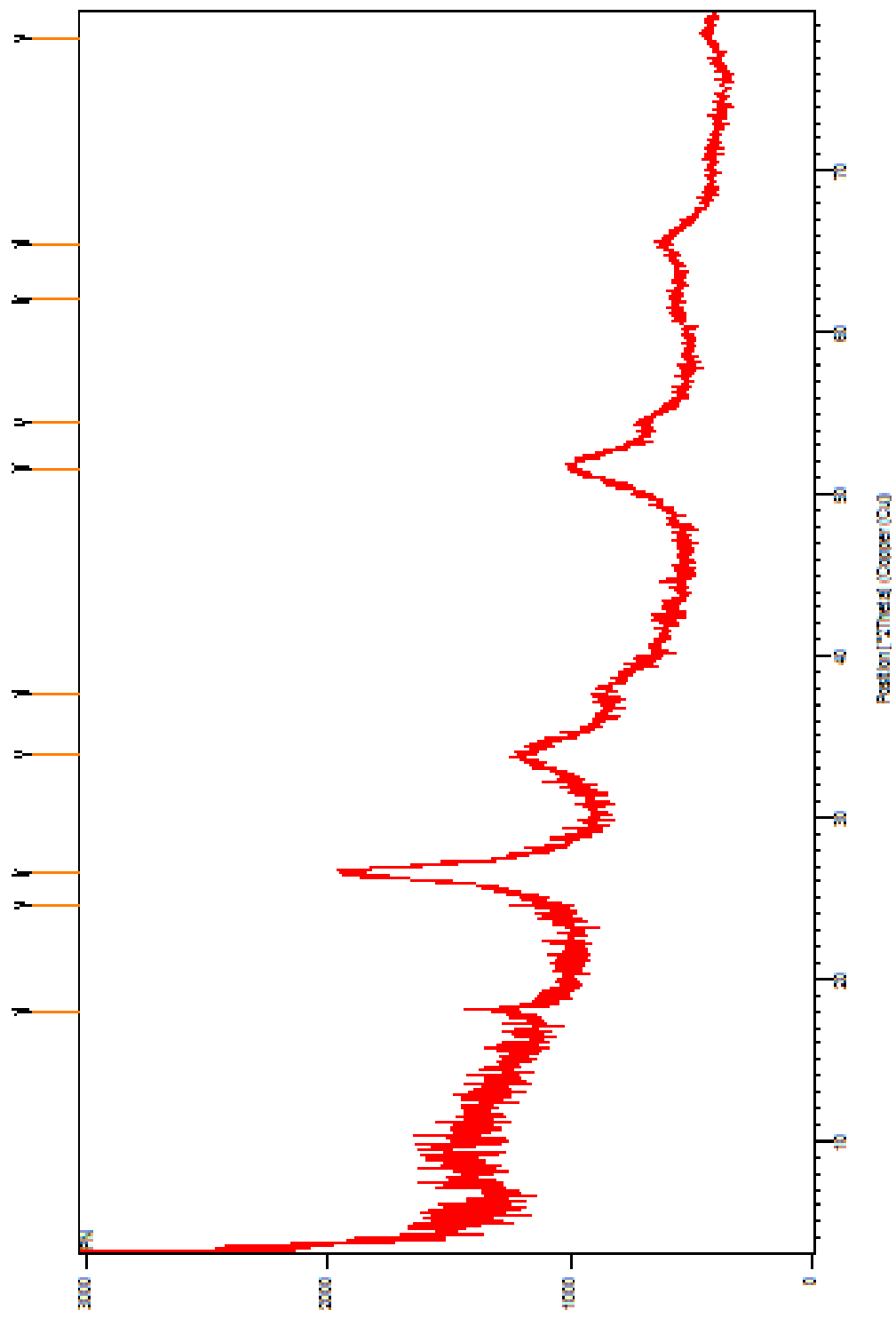
شکل ۳-۱۳ آنالیز EDX ترکیب PAPP را نشان می‌دهد. در این شکل علاوه بر عناصر فسفر، نیتروژن، اکسیژن و کربن که در ترکیب PNPP نیز وجود داشت عنصر قلع نیز دیده می‌شود. وجود عنصر قلع در کنار تغییر مورفولوژی پلیمر این احتمال را ایجاد می‌کند که قلع‌دی‌کلرید به کار گرفته شده در کاهش گروه نیترو به طور کامل از محصول واکنش جدا نشده است.



شکل ۳-۱۳: آنالیز EDX ترکیب PAPP

۳-۱-۲-۴- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

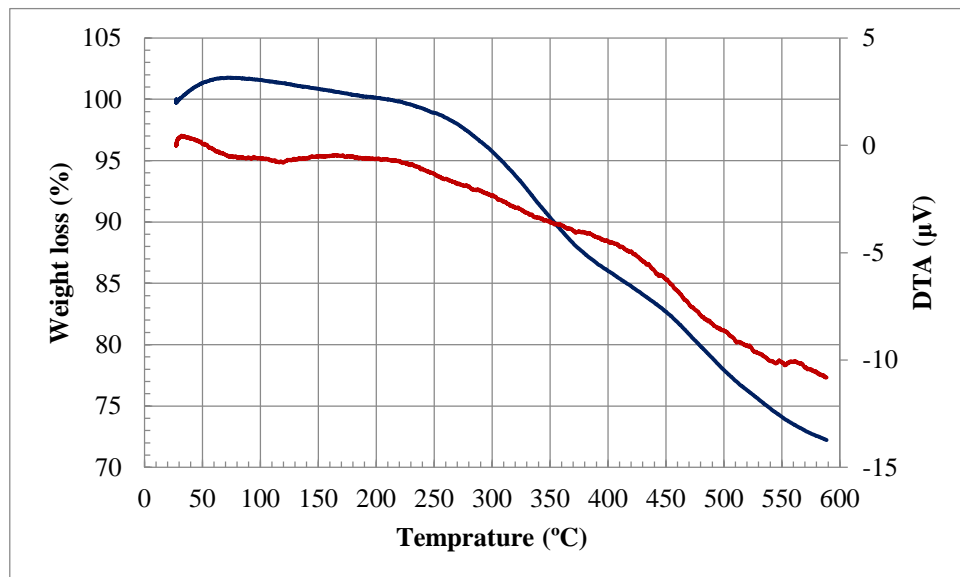
شکل ۳-۱۴ الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب PAPP را نشان می‌دهد. نوارهای مشاهده شده در این الگو با استاندارد JCPDS شماره ۰۱-۰۷۷-۰۴۵۰ مربوط به ترکیب SnO_2 دارای سیستم بلوری تتراگونال هم‌خوانی دارد. پیک‌های موجود در نواحی 2θ 26° ، 34° ، 39° ، 52° ، 54° و 66° به ترتیب نشان‌دهنده صفحات کریستالی (۱۱۰)، (۱۰۱)، (۱۱۱)، (۲۱۱)، (۲۲۰) و (۳۰۱) است که در SnO_2 تتراگونال یافت می‌شود. بدین ترتیب علت تغییر کامل مورفولوژی سطحی پلیمر و مشاهده ذرات ۷۰-۳۰ نانومتری کلوخه‌ای در تصویر FE-SEM نمونه PAPP شکل ۳-۱۲ مشخص می‌گردد. این ذرات کلوخه‌ای حاصل هیدرولیز SnCl_2 و تبدیل آن به SnO_2 است که سطح رشته‌های پلیمری را پوشش داده است و در آنالیز EDX هم حضور قلع تایید گردید.



شکل ۲-۱۴: آنالیز XRD ترکیب PAPP

۳-۱-۲-۵- آنالیز حرارتی TGA و DTA

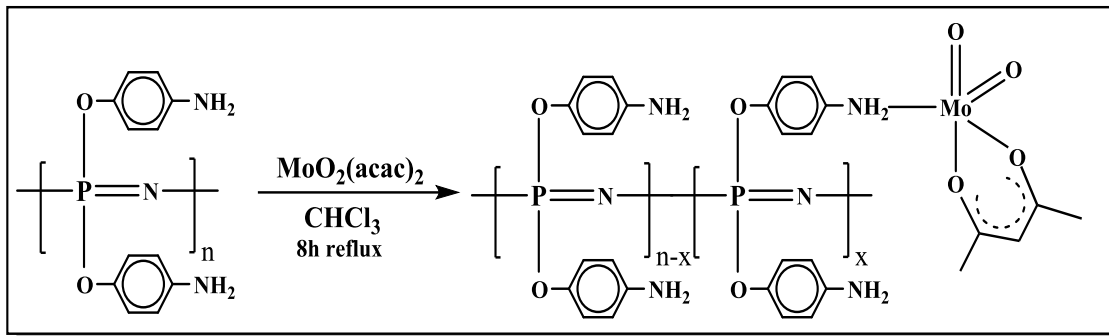
شکل ۳-۱۵ مربوط به نمودار آنالیز حرارتی ترکیب PAPP است. تغییرات حرارتی این پلیمر تفاوت چندانی با پلیمر PNPP ندارد و دو کاهش وزن در محدوده‌های ۲۵۰ تا ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به میزان حدود ۱۲٪ احتمالاً مربوط به سوختن گروه‌های آلی موجود در زنجیره‌های جانبی پلیمر و دیگری در ۴۴۰ تا ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد به میزان حدود ۱۴٪ و احتمالاً مربوط به تخریب زنجیره پلیمر است. بدین ترتیب این پلیمر هم تا ۲۵۰°C پایدار است و تا ۶۰۰°C حدود ۲۶٪ کاهش وزن دارد که نسبت به PNPP تفاوت مشخصی ندارد.



شکل ۳-۱۵: نمودار آنالیز حرارتی ترکیب PAPP

۳-۱-۳- تهیه و شناسایی کاتالیزگر ناهمگن PAPP-Mo

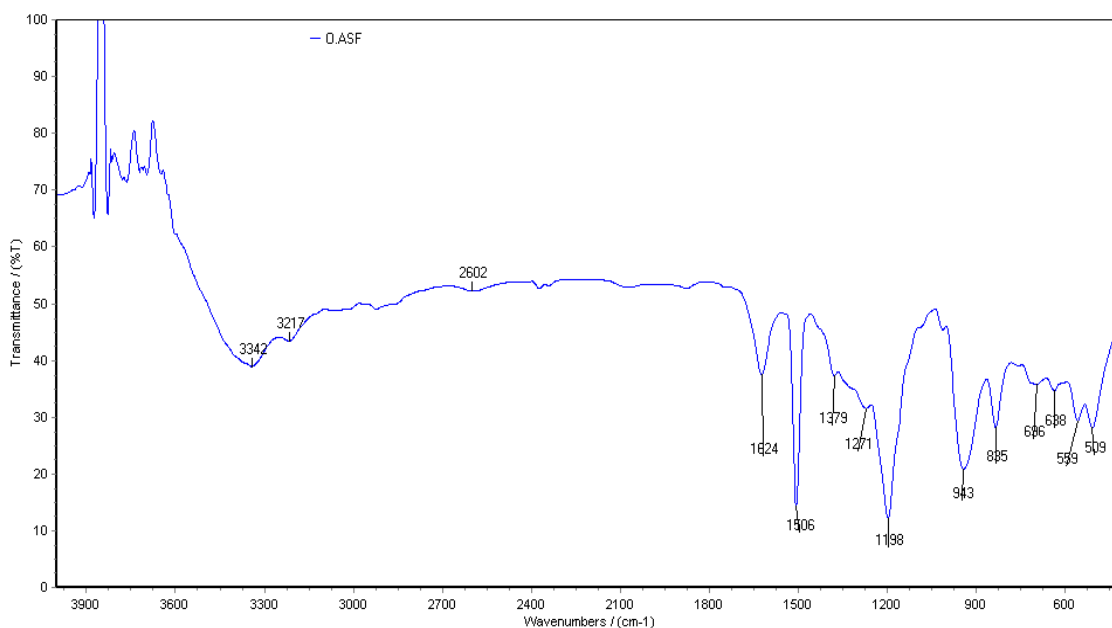
روش تهیه کاتالیزور ناهمگن PAPP-Mo در بخش ۲-۵- آورده شده است. واکنش تهیه این کاتالیزور در شکل ۳-۱۶ نشان داده شده است. برای شناسایی این ترکیب از تکنیک‌های EDX، FE-SEM، FT-IR و TGA استفاده شد.



شکل ۳-۱۶: واکنش تهیه کاتالیزور ناهمگن PAPP-Mo

۳-۱-۳-۱- طیف سنجی تبدیل فوریه (FT-IR)

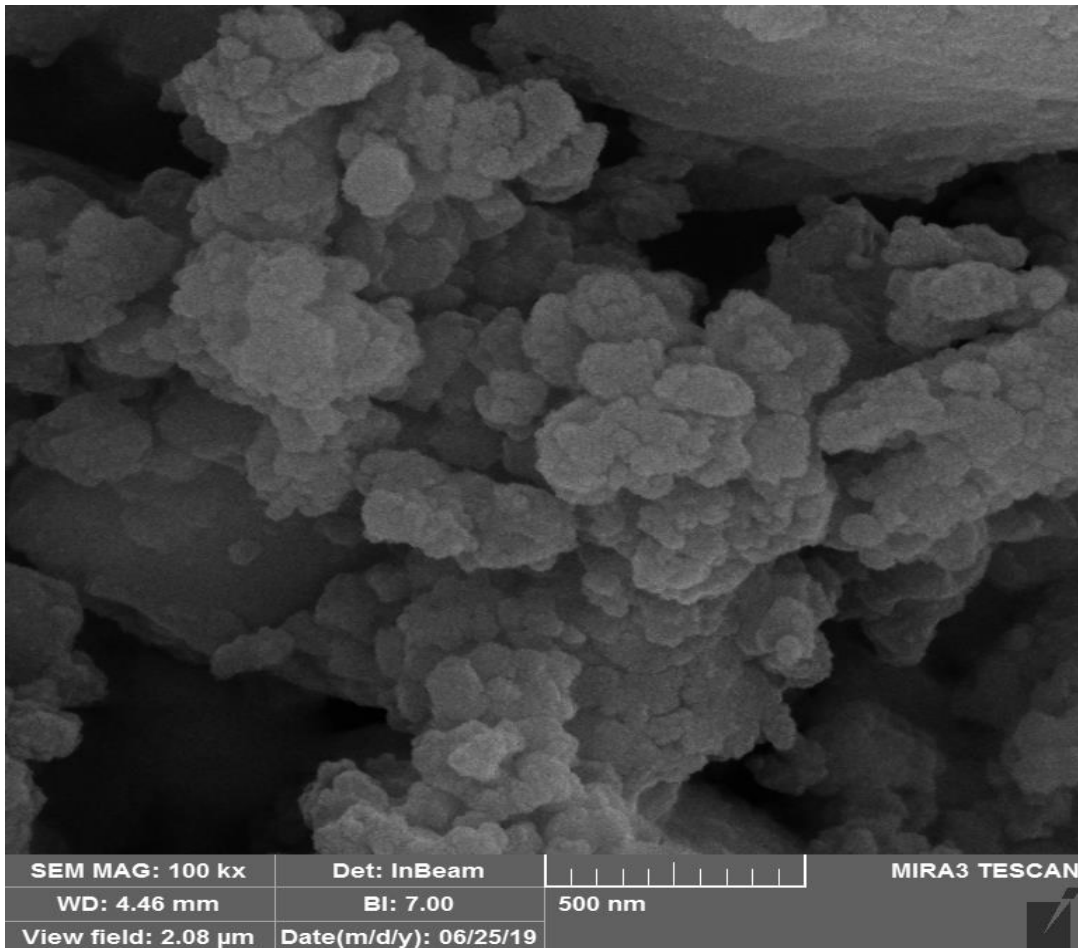
شکل ۳-۱۷ مربوط به طیف FT-IR، کاتالیزور PAPP-Mo می‌باشد. نوار مربوط به ارتعاش کششی پیوند Mo=O می‌بایست در ناحیه 850 cm^{-1} دیده شود ولی به علت همپوشانی با نوار مربوط به پیوند C-N در پلیمر، قابل مشاهده نیست. بنابراین تثبیت فلز مولیبدن با آنالیزهای EDX و ICP بررسی و اثبات خواهد شد.



شکل ۳-۱۷: طیف FT-IR ترکیب PAPP-Mo

۳-۱-۳-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

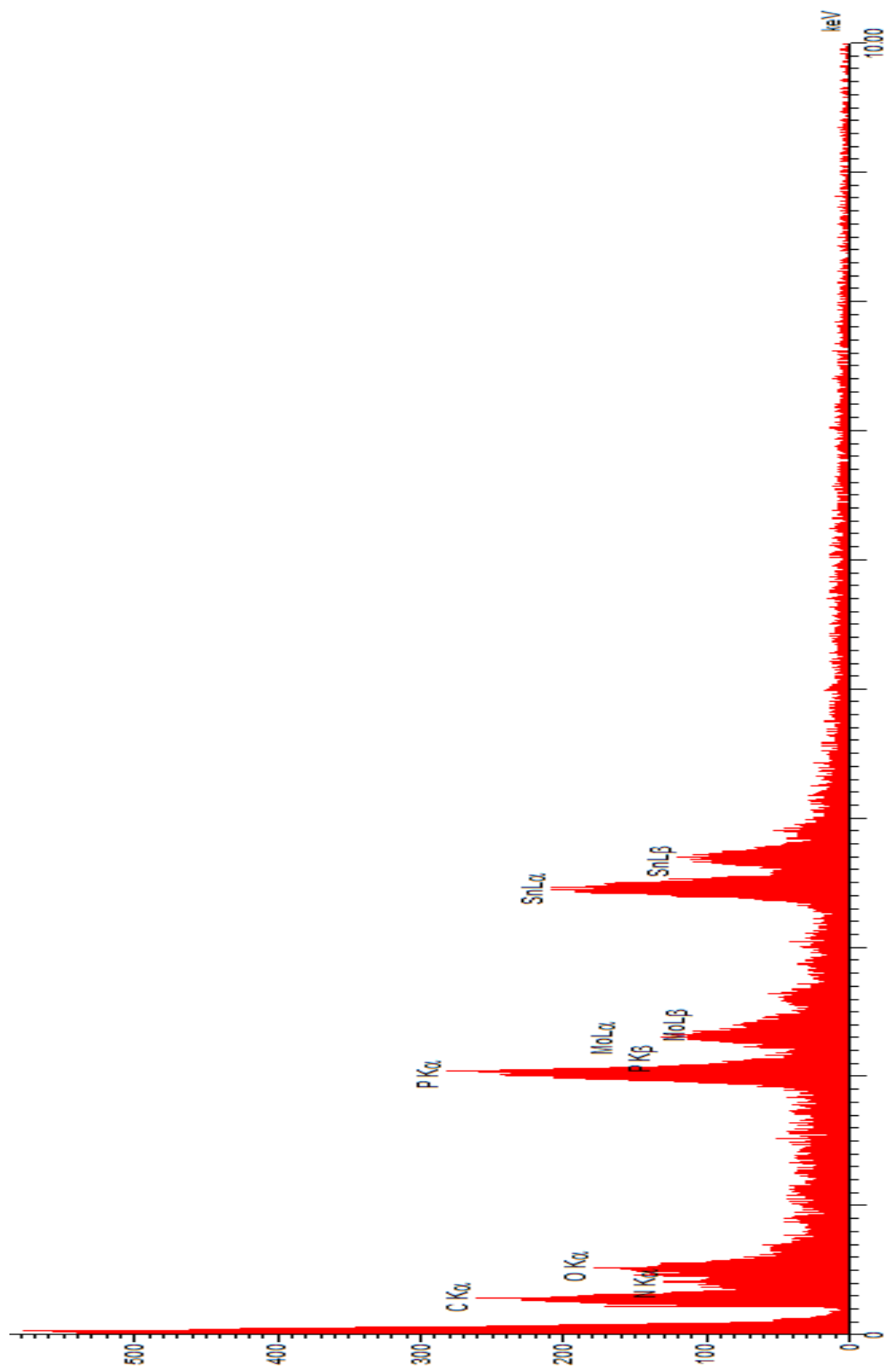
تصویر FE-SEM کاتالیزور PAPP-Mo در شکل ۳-۱۸ آورده شده است. اندازه ذرات در این ترکیب حدود ۲۰-۳۰ نانومتر و شکل ذرات همانند PAPP به صورت کلوخه ای است و تغییری نداشته است.



شکل ۳-۱۸: تصویر FE-SEM ترکیب PAPP-Mo

۳-۱-۳-۳- آنالیز EDX

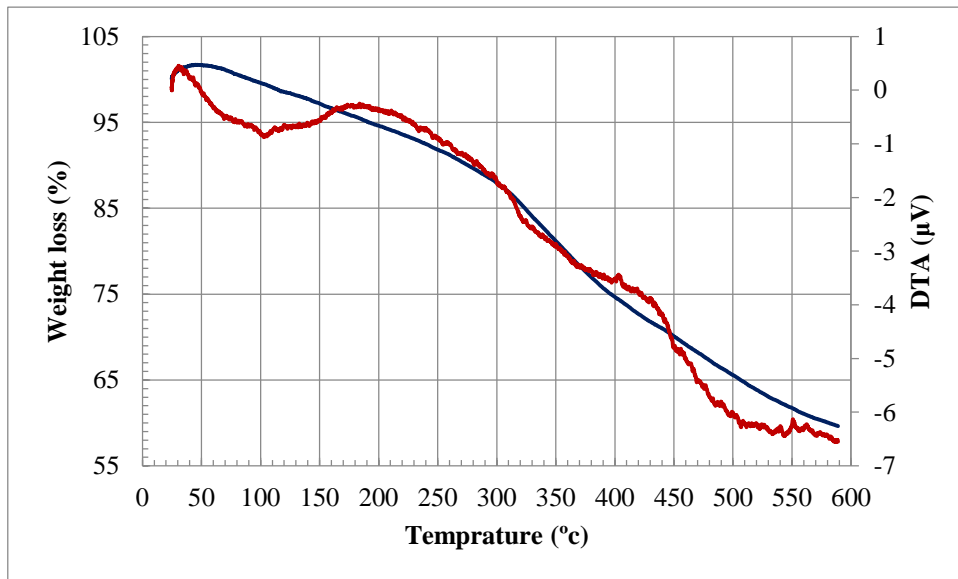
نتایج آنالیز EDX ترکیب PAPP-Mo در شکل ۳-۱۹ آورده شده است. در این شکل علاوه بر عناصر ذکر شده در نمونه PNPP فلز Mo نیز وجود دارد.



شکل ۳-۱۹: آنالیز EDX کاتایزور PAPP-Mo

۳-۱-۳-۴- آنالیز حرارتی TGA و DTA

شکل ۳-۲۰ مربوط به نمودار آنالیز حرارتی ترکیب PAPP-Mo است. این ترکیب تنها دارای یک محدوده افت وزن متمرکز در فاصله ۳۰۰ تا ۴۰۰ °C است که احتمالاً مربوط به سوختن گروه‌های آلی است و تا ۶۰۰ °C افت وزنی معادل ۳۷٪ را ایجاد می‌کند که با توجه به وجود گروه‌های آلی روی زنجیره پلیمر و کمپلکس مولیبدن نسبت به PAPP افزایش یافته است.



شکل ۳-۲۰: نمودار آنالیز حرارتی کاتالیزور PAPP-Mo

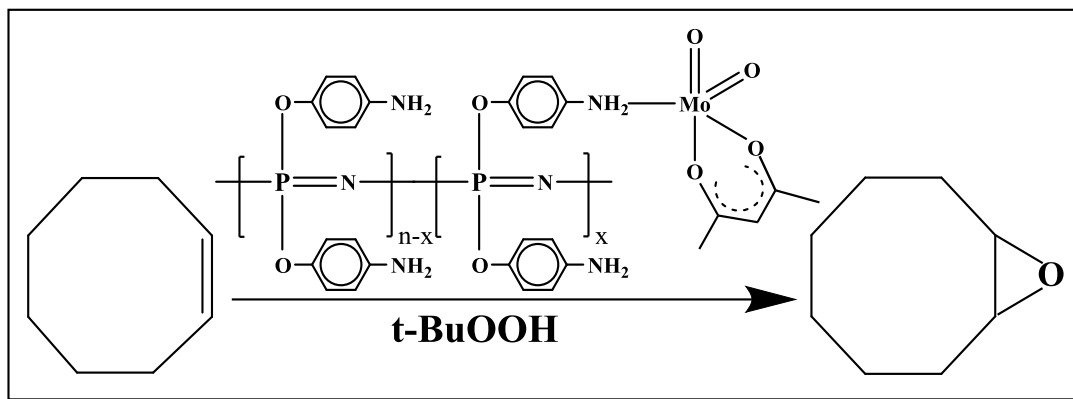
۳-۱-۳-۵- آنالیز پلاسمای جفت شده القایی (ICP)

آنالیز ICP جهت تایید وجود و بررسی میزان فلز تثبیت شده بر روی بستر پلی فسفازن استفاده شده است. با توجه به این آنالیز، مقدار فلز مولیبدن در بستر پلی فسفازن ۰/۳۹ میلی مول بر گرم تعیین شد. این نتایج تاییدی بر قرار گرفتن کمپلکس مولیبدن بر روی نمونه PAPP است.

۳-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری PAPP-Mo در اپوکسایش سیکلواکتن

جهت بررسی فعالیت کاتالیزوری ترکیب PAPP-Mo در اپوکسایش آلکن‌ها، ابتدا شرایط بهینه همچون نوع حلال، مقدار اکسنده، نوع اکسنده، مقدار کاتالیزور، دما و زمان واکنش در اپوکسایش

سیکلوآکتن به عنوان آلکن مبنا بررسی شد و سپس اپوکسایش سایر آلکن‌ها در حضور این کاتالیزور انجام گرفت.



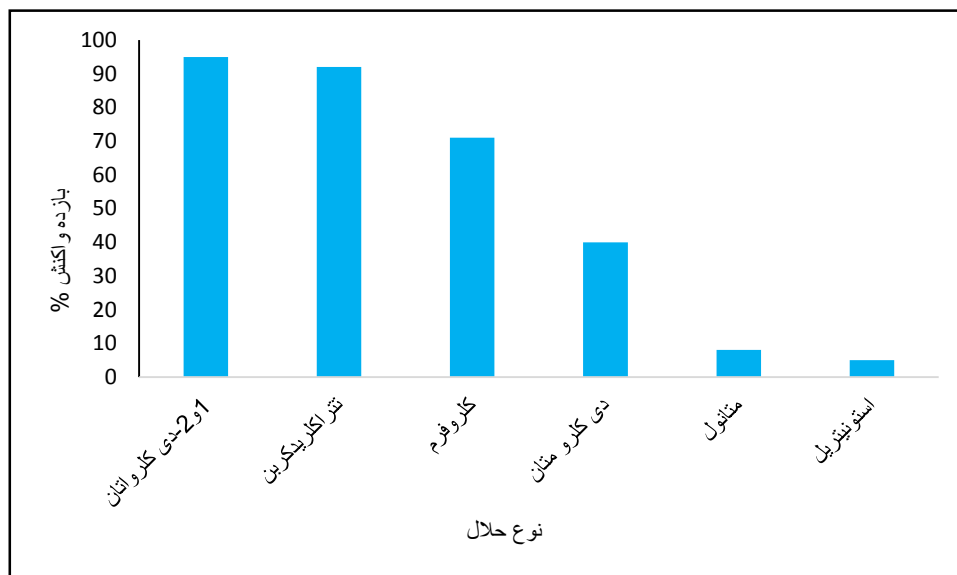
شکل ۳-۲۱: واکنش اپوکسایش سیکلوآکتن با استفاده از کاتالیزور PAPP-Mo

۳-۲-۱- اثر حلال

نوع حلال یکی از عوامل موثر در واکنش اپوکسایش سیکلوآکتن است. بنابراین، به منظور بهینه سازی نوع حلال در واکنش اپوکسایش سیکلوآکتن با استفاده از کاتالیزور PAPP-Mo، از حلال‌های استونیتریل، متانول، دی‌کلرومتان، کلروفرم، تتراکلریدکربن و ۱-۲-دی‌کلرواتان طبق روش ذکر شده در بخش ۲-۷-۱- استفاده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده به وسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی که در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۲۲) نشان داده شده است، ۱-۲-دی‌کلرواتان حلال بهتری نسبت به حلال‌های دیگر می‌باشد، به این دلیل که در حلال‌هایی با قدرت کوئوردینه شونده بالا، حلال به فلز مرکزی کوئوردینه شده و مانع اتصال واکنشگر به فلز مرکزی می‌شود از این رو پیشرفت واکنش کند می‌گردد. در حالی که در حلال‌های هیدروکربنی به ویژه حلال‌های کلردار، به دلیل نداشتن قدرت کافی در کوئوردینه شدن به فلز مرکزی کاتالیزور، سرعت واکنش افزایش می‌یابد. حلال ۱-۲-دی‌کلرواتان علاوه بر دلایل ذکر شده دارای نقطه جوش بالا بوده و بنابراین به عنوان حلال برتر انتخاب شد.

جدول ۳-۱: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال، ۱ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل‌هیدروژن پراکسید و ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo در دمای جوش حلال به مدت ۶۰ دقیقه

ردیف	حلال	بازده واکنش (%)
۱	۲-دی‌کلرو اتان	۹۵
۲	تتراکلرید کربن	۹۲
۳	کلروفرم	۷۱
۴	دی‌کلرو متان	۴۰
۵	متانول	۸
۶	استونیتریل	۵



شکل ۳-۲: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال، ۱ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل‌هیدروژن پراکسید و ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo در دمای جوش حلال به مدت ۶۰ دقیقه

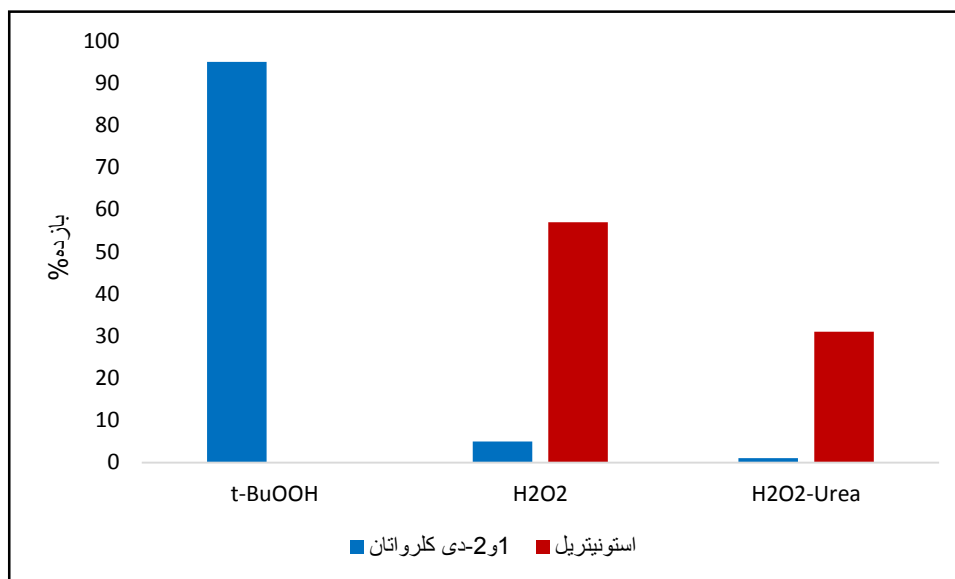
۳-۲-۲-۳- اثر نوع اکسنده

جهت بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور PAPP-Mo طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۷-۲- واکنش با اکسنده‌های متفاوت در دو حلال استونیتریل و حلال ۱-۲-دی‌کلرو اتان انجام شد. با توجه به نتایج جدول (۳-۲) و شکل (۳-۳) این کاتالیزور در حضور اکسنده‌ی ترشیوبوتیل‌هیدروژن پراکسید و حلال ۱-۲-دی‌کلرو اتان بالاترین بازده را در اپوکسایش سیکلواکتن از

خود نشان داده است. اکسنده‌های هیدروژن پراکسید و اوره-هیدروژن پراکسید در حضور هیچ یک از دو حلال بازده قابل توجهی نشان نمی‌دهند. زیرا نحوه انتقال اکسیژن از این اکسنده‌ها به وسیله‌ی فلز مرکزی به آلکن‌ها از مکانیسم متفاوتی تبعیت می‌کند و انتقال اکسیژن از ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به آلکن‌ها به وسیله‌ی کمپلکس مولیبدن راحت‌تر صورت می‌گیرد زیرا به انرژی فعال‌سازی کمتری نیاز دارد.

جدول ۳-۲: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo، ۲ میلی‌لیتر حلال و ۱ میلی‌مول اکسنده به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال

ردیف	حلال	اکسنده	بازده (%)
۱	۱ و ۲-دی کلرواتان	t-BuOOH	۹۵
۲	استونیتریل	H ₂ O ₂	۵۷
۳	۱ و ۲-دی کلرواتان	H ₂ O ₂	۵
۴	استونیتریل	H ₂ O ₂ -Urea	۳۱
۵	۱ و ۲-دی کلرواتان	H ₂ O ₂ -Urea	ناچیز



شکل ۳-۲: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo، ۲ میلی‌لیتر حلال و ۱ میلی‌مول اکسنده به مدت ۶۰ دقیقه در دمای جوش حلال

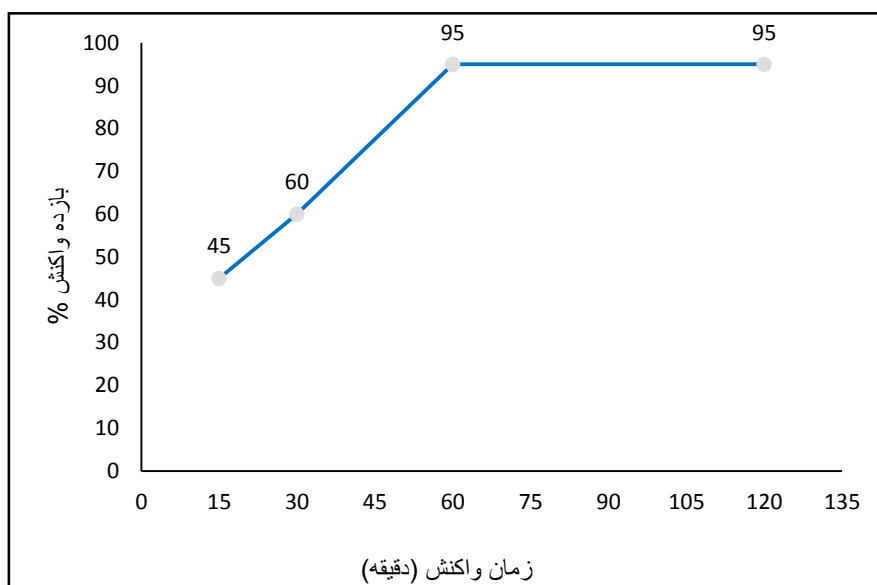
۳-۲-۳- اثر مدت زمان واکنش

واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PAPP-Mo در مدت زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه طبق روش ۲-۷-۳- انجام شد. طبق جدول (۳-۳) و شکل (۳-۲۴) با افزایش مدت زمان واکنش

بازده واکنش نیز سیر صعودی دارد تا این که در مدت زمان ۶۰ دقیقه واکنش به بیشترین بازده رسیده و از آن پس ثابت می ماند.

جدول ۳-۳: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور ۲ میلی لیتر حلال، ۱ میلی مول TBHP و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور PAPP-Mo در دمای جوش حلال

ردیف	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	۱۵	۴۵
۲	۳۰	۶۰
۳	۶۰	۹۵
۴	۱۲۰	۹۵



شکل ۳-۲۴: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور ۲ میلی لیتر حلال، ۱ میلی مول TBHP و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور PAPP-Mo در دمای جوش حلال

۳-۲-۴- اثر مقدار کاتالیزور

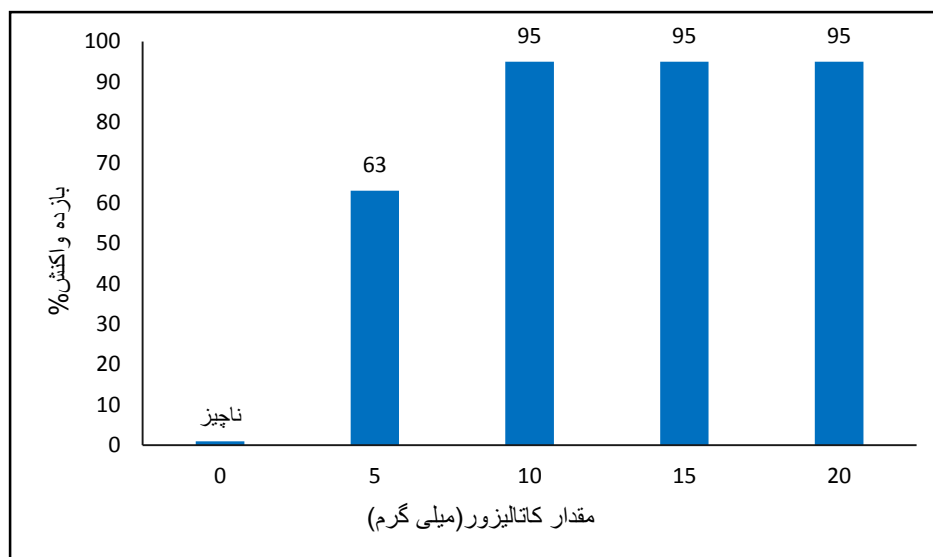
به منظور بررسی اثر مقدار کاتالیزور و بهینه سازی، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۷-۴- واکنش با مقادیر مختلف از کاتالیزور PAPP-Mo انجام شد. با توجه به نتایج جدول (۳-۴) و شکل (۳-۲۵) با افزایش مقدار کاتالیزور بازده واکنش افزایش پیدا کرده است. در واقع یون فلزی کاتالیزور، اکسند را به منظور انتقال اتم اکسیژن به سیکلواکتن فعال می کند و از این طریق

اکسنده قدرت الکتروفیلی لازم برای حمله به پیوند دوگانه‌ی کربن سیکلواکتن را پیدا می‌کند. با توجه به نتایج بدست آمده، مقدار ۱۰ میلی‌گرم از کاتالیزور PAPP-Mo به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

به‌علاوه آزمایش صاف کردن داغ^۱ در مدت زمان ۳۰ دقیقه نشان داد که پس از جداسازی کاتالیزگر و ادامه فرآیند تا یک ساعت پیشرفت واکنش در ۶۰٪ متوقف شده است و این نشان می‌دهد که کمپلکس مولیبدن از سطح بستر شسته نشده و به صورت کاملاً هتروژن در فرآیند کاتالیزوری شرکت دارد. افزون بر آن بررسی فعالیت کاتالیزوری ۱۰ میلی‌گرم PAPP در شرایط مشابه نشان داد که SnO₂ یا پلیمر آمین‌دار تاثیری در فرآیند کاتالیزوری ندارد.

جدول ۳-۴: بررسی اثر مقدار کاتالیزور PAPP-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال، ۱ میلی‌مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۸۲ درجه سانتی‌گراد

ردیف	مقدار کاتالیزور (میلی‌گرم)	بازده (%)
۱	۰	ناچیز
۲	۵	۶۵
۳	۱۰	۹۵
۴	۱۵	۹۵
۵	۲۰	۹۵



شکل ۳-۵: بررسی اثر مقدار کاتالیزور PAPP-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال، ۱ میلی‌مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۸۲ درجه سانتی‌گراد

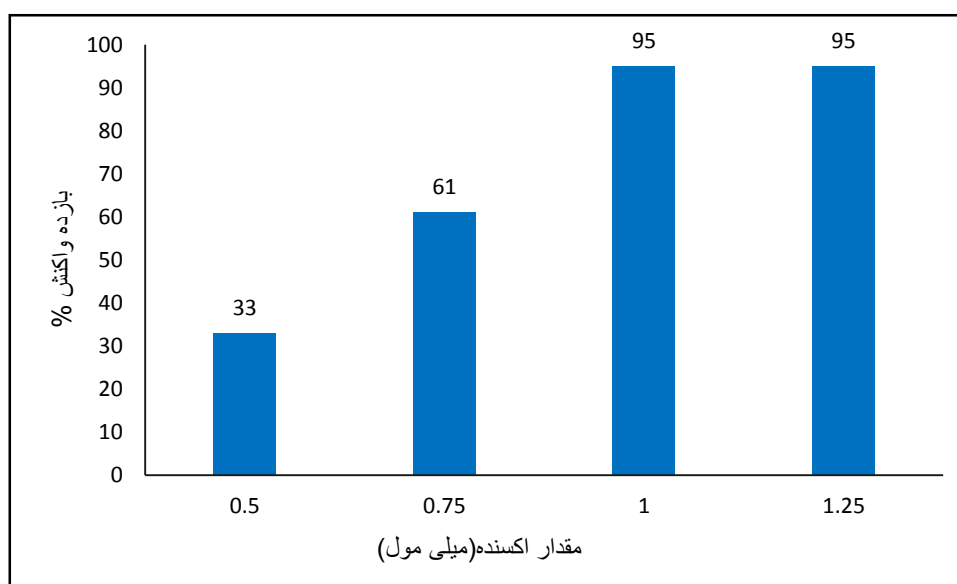
¹ Hot filtration

۳-۲-۵- اثر مقدار اکسنده

مقدار اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور PAPP-Mo، طبق روش شرح داده شده ۲-۷-۵- بهینه سازی شد. داده‌های جدول (۳-۵) و شکل (۳-۲۶) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار اکسنده بازده واکنش نیز افزایش می‌یابد تا این که در مقدار ۱ میلی‌مول (۰/۱ میلی‌لیتر) به حداکثر مقدار خود رسیده و ثابت می‌ماند. در نتیجه مقدار ۱ میلی‌مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۵: بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان و ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo در دمای ۸۲ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه

بازده (%)	نسبت اکسنده به سیکلواکتن	مقدار اکسنده		ردیف
		میلی‌مول	میلی‌لیتر	
۳۳	۱	۰/۰۴۵	۰/۵	۱
۶۱	۱/۵	۰/۰۷۵	۰/۷۵	۲
۹۵	۲	۱	۰/۱	۳
۹۵	۲/۵	۰/۱۲	۱/۲۵	۴



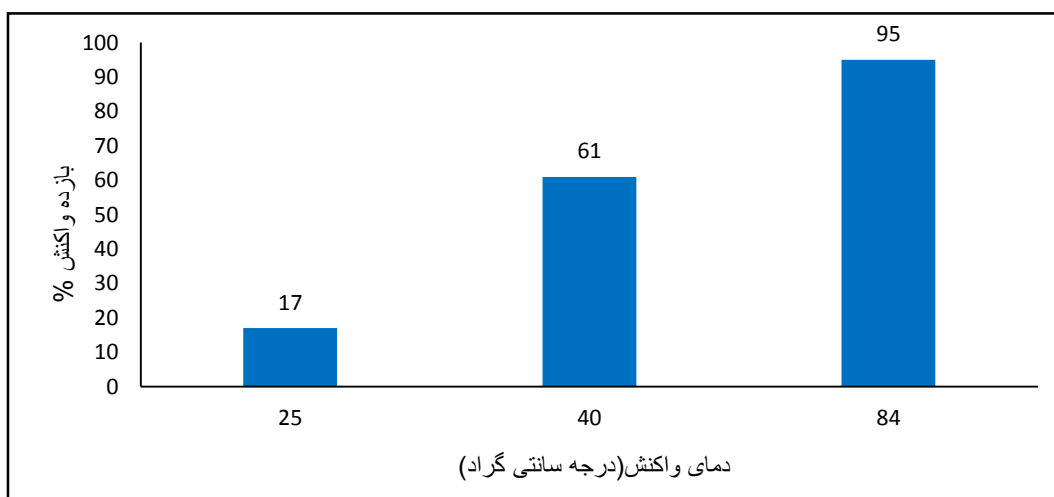
شکل ۳-۲۶: بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر ۱ و ۲-دی کلرواتان و ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo در دمای ۸۲ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه

۳-۲-۶- اثر دما

دمای واکنش، از دیگر پارامترهایی است که به منظور بهینه‌سازی اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور PAPP-Mo مورد بررسی قرار گرفت. بهینه‌سازی طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۷-۶- انجام شد. با توجه به نتایج ارائه شده در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۲۷) با افزایش دمای واکنش، بازده واکنش افزایش می‌یابد و در نقطه جوش حلال (۸۴ درجه سانتی‌گراد) بیشترین بازده واکنش مشاهده می‌شود.

جدول ۳-۶: بررسی اثر دما در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال ۱-۲ دی‌کلرواتان، ۱ میلی‌مول اکسنده TBHP و مقدار ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۸۲ درجه سانتی-گراد

بازده (%)	دمای واکنش (سانتی‌گراد)	ردیف
۱۷	۲۵	۱
۶۱	۴۰	۲
۹۵	۸۴	۳



شکل ۳-۲۷: بررسی اثر دما در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال ۱-۲ دی‌کلرواتان، ۱ میلی‌مول اکسنده TBHP و مقدار ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۸۲ درجه سانتی-گراد

۳-۲-۷- شرایط بهینه اپوکسایش سیکلواکتن

با توجه به نتایج ذکر شده در جدول (۳-۷) به منظور انجام واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، به ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان، ۱ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۱۰ میلی- گرم کاتالیزور PAPP-Mo و دمای ۸۴ درجه سانتی گراد (نقطه جوش حلال) در مدت زمان ۶۰ دقیقه نیاز داریم.

جدول ۳-۷: شرایط بهینه اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PAPP-Mo

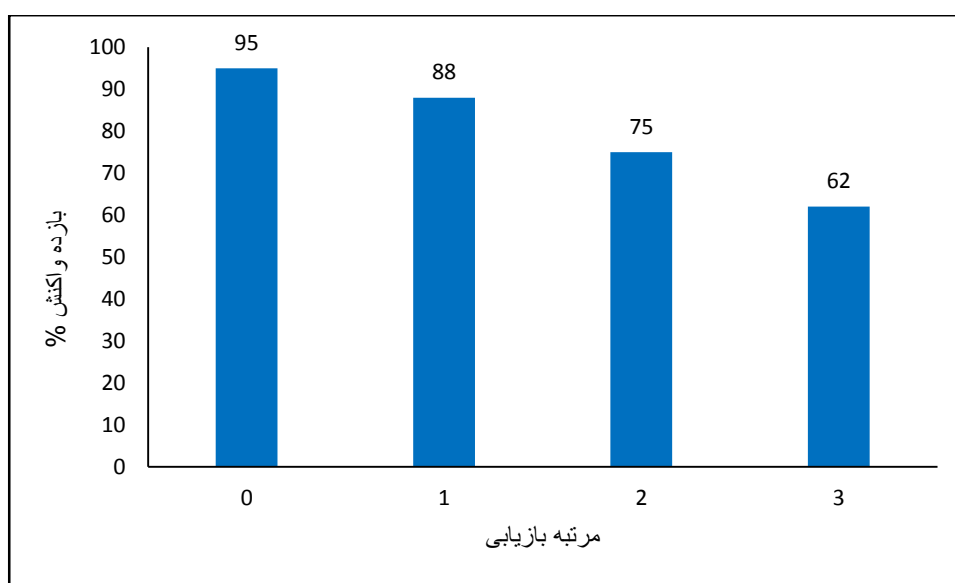
ردیف	پارامتر	حالت بهینه
۱	حلال (مقدار حلال)	۱ و ۲-دی کلرواتان
۲	اکسنده (مقدار اکسنده)	t-BuOOH
۳	مقدار کاتالیزور	۱۰ میلی گرم
۴	زمان واکنش	۶۰ دقیقه
۵	دمای واکنش	نقطه جوش حلال

۳-۲-۸- بازیابی کاتالیزور

بازیابی کاتالیزور در شرایط بهینه انجام شده است. با توجه به شرایط بهینه ذکر شده در جدول (۳-۸) و شکل (۳-۲۸)، بازیابی کاتالیزور طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۷-۷-۷ طی ۳ مرتبه انجام گرفت که پس از آخرین مرتبه بازیابی، کاتالیزور ۶۲٪ از فعالیت خود را حفظ کرده است. یکی از علت‌های کاهش فعالیت کاتالیزوری، می‌تواند جذب رطوبت یا مواد دیگر باشد. به علاوه آزمایش صاف کردن داغ نشان داد که کاتالیزور کاملاً هتروژن عمل می‌کند و علت کاهش بازده پس از ۳ مرتبه بازیابی نیاز به بررسی بیشتر دارد.

جدول ۳-۸: بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور PAPP-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلوماتن در ۲ میلی-لیتر حلال و ۱ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در مدت زمان ۶۰ دقیقه

مرتبه بازیابی	بازده (%)
۰	۹۵
۱	۸۸
۲	۷۸
۳	۶۲

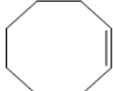
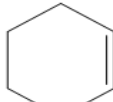
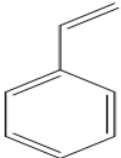
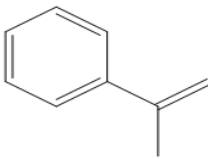
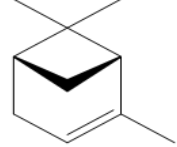

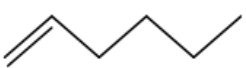


شکل ۳-۲۸: بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور PAPP-Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلوماتن در ۲ میلی-لیتر حلال و ۱ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در مدت زمان ۶۰ دقیقه

۳-۲-۹- اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از کاتالیزور ناهمگن PAPP-Mo

واکنش اپوکسایش با توجه به شرایط ذکر شده در بخش ۲-۷-۸- برای ۷ آلکن انجام گرفت. با این تفاوت که زمان انجام واکنش برای هر آلکن متفاوت می‌باشد که در جدول (۳-۱۱) آورده شده است. طبق نتایج ارائه شده در جدول (۳-۹)، آلکن‌های انتهایی واکنش اپوکسایش را در مدت زمان طولانی تری انجام می‌دهند و این به دلیل کم بودن خصلت الکترون دهنده‌گی در آلکن‌های انتهایی است هرچه الکترون دهنده‌گی کمتر باشد واکنش اپوکسایش در مدت زمان طولانی تری انجام می‌شود.

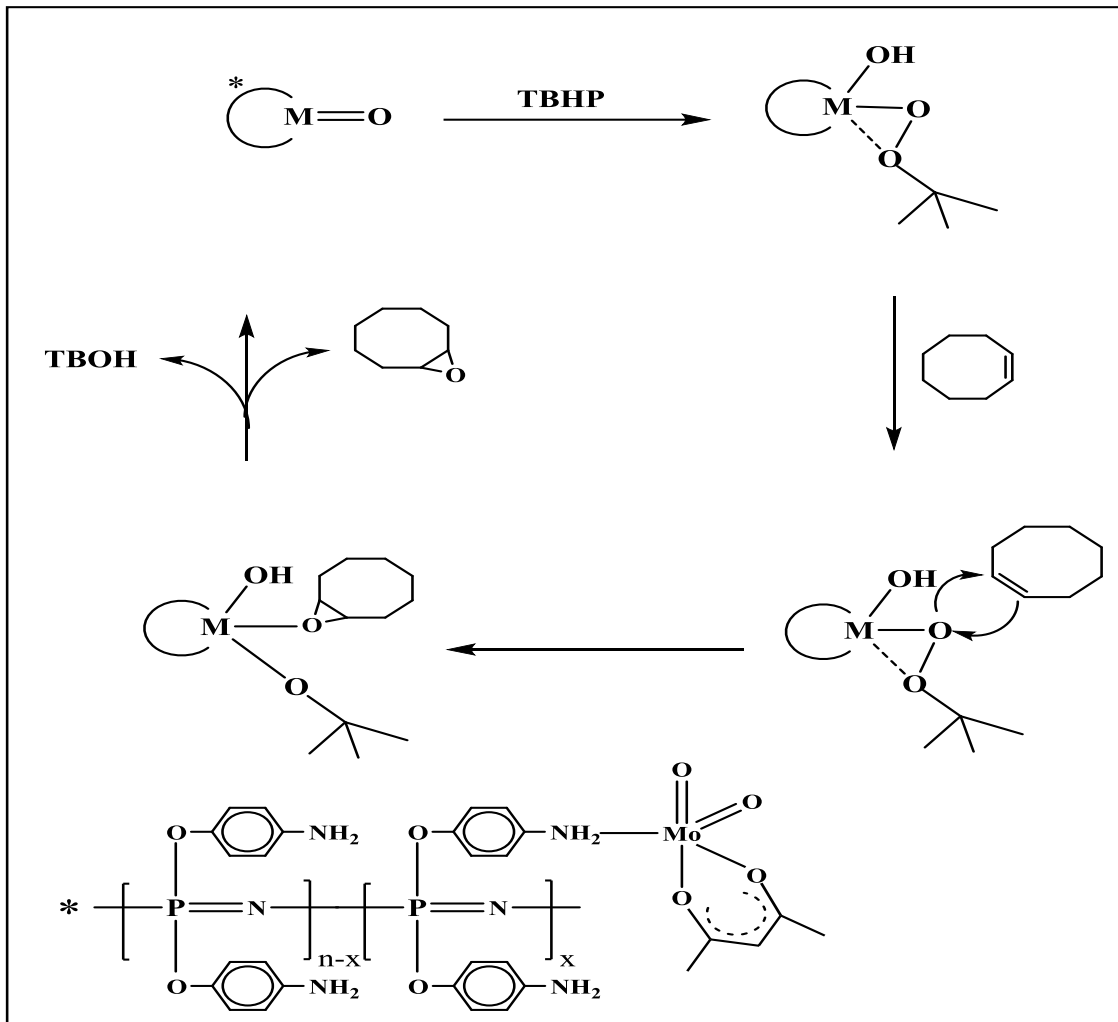
جدول ۳-۹: اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور ۱۰ میلی گرم کاتالیزور PAPP-Mo، ۱ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال ۱ و ۲-دی کلرواتان در نقطه جوش حلال

ردیف	آلکن	ساختار	زمان (دقیقه)	بازده (%)
۱	سیکلواکتن		۶۰	۹۵
۲	سیکلوهگزن		۶۰	۹۵
۳	استایرن		۱۲۰	۸۰
۴	α -متیل-استایرن		۹۰	۸۷
۵	α -پینن		۹۰	۸۲
۶	۱-اکتن		۱۲۰	۵۱
۷	۱-هگزن		۱۲۰	۴۶

۳-۲-۱۰- مکانیسم پیشنهادی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور ناهمگن PAPP-Mo

مکانیسم احتمالی اپوکسایش آلکن‌ها با اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در شکل (۳-۲۹) آورده شده است. ابتدا ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به فلز مولیبدن کوئوردینه شده و یکی از اتم‌های اکسیژن کیلیت استیل استوناتو به صورت O-H باز می‌شود. در ادامه، پیوند دوگانه آلکن به اکسیژن پراکسو متصل و طی یک واکنش افزایشی حلقه اپوکسید تشکیل می‌شود و در نهایت، ترشیوبوتانول جدا می‌شود و کاتالیزور بازیابی می‌گردد تا در چرخه بعدی به طور مجدد مورد استفاده قرار گیرد. در این واکنش،

استفاده از حلال‌هایی با قدرت کوئوردینه شونده بالا از کوئوردینه شدن فلز به اکسندة جلوگیری می‌کند و واکنش از پیشرفت باز خواهد ماند.



شکل ۳-۲۹: مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور PAPP-Mo

۳-۶- مقایسه کارایی کاتالیزور ناهمگن PAPP-Mo با کاتالیزورهای مشابه

مقایسه نتایج سیستم کاتالیزوری تهیه شده در این پژوهش با سیستم‌های کاتالیزوری در سال‌های گذشته در جدول (۳-۱۰) آورده شده است. در این بخش پارامترهایی از جمله زمان، مقدار کاتالیزور، مقدار آلکن و میزان بازده که مستقیماً در TOF موثر می‌باشند، مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۳-۱۰: مقایسه کارایی کاتالیزور PAPP-Mo با کاتالیزورهای مشابه

منبع	TOF (h ⁻¹)	اکسنده دما (°C)	حلال	مقدار		مقدار		کاتالیزور	
				بازده ٪	زمان (h)	آلکن (mmol)	کاتالیزور (mmol)		
۴۴	۸۹	۷۷	TBHP	CCl ₄	۹۷	۳/۵	۰/۵	۰/۰۰۲۶	Mo-A-BNPs
۴۴	۱۲۶	۷۷	TBHP	CCl ₄	۹۷	۱	۰/۵	۰/۰۰۶۴	Mo-Im-BNPs
۴۵	۱۲	۸۴	TBHP	۲،۱-دی- کلرواتان	۹۵	۴/۵	۰/۵	۰/۰۰۸	Mo-AFZNP
۴۵	۱۱۹	۸۴	TBHP	۲،۱-دی- کلرواتان	۸۵	۱	۰/۵	۰/۰۰۳۵	Mo-IFZNP
پژوه ش حاضر	۱۱۸/۷۵	۸۴	TBHP	۲،۱-دی- کلرواتان	۹۵	۱	۰/۵	۰/۰۰۴	PAPP-Mo

۳-۷- نتیجه گیری

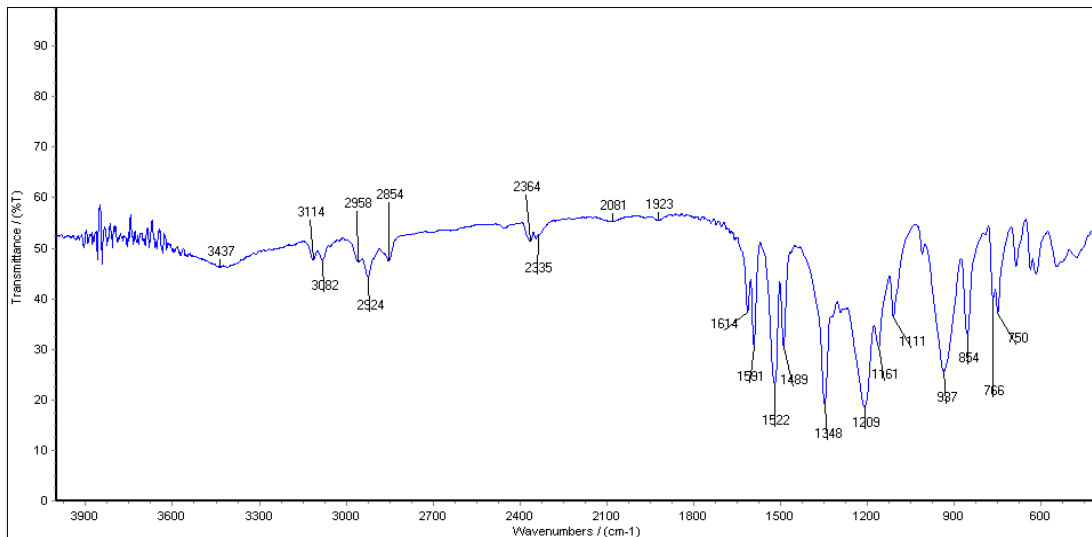
هدف از این پژوهش، دستیابی به کاتالیزوری ناهمگن در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها بوده است. به همین دلیل، بستری از پلی‌فسفازن با گروه‌های عاملی نیترو سنتز شد. برای کاهش گروه‌های نیترو به آمین‌های متعددی امتحان شد که از بین این روش‌ها استفاده از قلع دی‌کلرید کارآمد بوده و منجر به کاهش گروه‌های نیترو به آمین گردید، سپس کمپلکسی از مولیبدن بر روی بستر پلی‌فسفازن آمین‌دار تثبیت شده و کاتالیزور ناهمگن PAPP-Mo تشکیل شد. عوامل موثر در اپوکسایش آلکن‌ها مانند نوع حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده و مدت زمان واکنش برای کاتالیزور PAPP-Mo بهینه سازی شد. در حضور ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور PAPP-Mo در مدت زمان ۶۰ دقیقه در ۲ میلی‌لیتر حلال ۱-۲ دی‌کلرواتان، ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن و یک میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید، اپوکسایش سیکلواکتن انجام شد.

۳-۸-آینده‌نگری

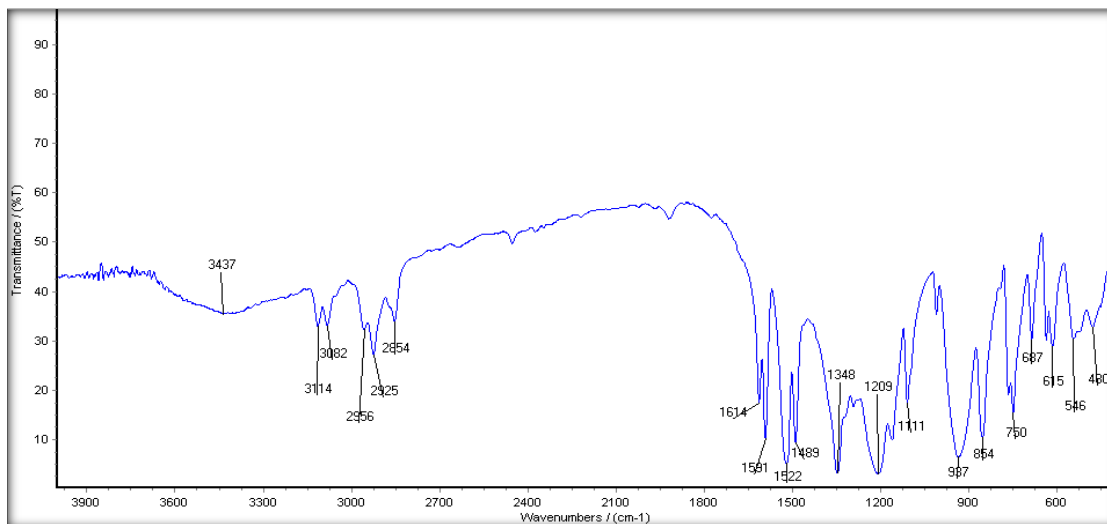
- تثبیت هترو پلی‌اسیدهای حاوی Mo و V و مخلوط Mo و V بر روی بستر پلی‌فسفازن و بررسی خواص کاتالیزوری آن‌ها.
- تثبیت کمپلکس‌های فلزی دیگر حاوی عناصر مختلف مانند وانادیوم و مس بر روی بستر پلی-فسفازن و بررسی خواص کاتالیزوری آن‌ها.
- انجام واکنش‌های کاهش ترکیبات نیترو به آمین با بسترهای پلی‌فسفازن عامل‌دار حاوی نقره.
- کاربرد بسترهای پلی‌فسفازن حاوی نقره در حذف رنگ‌های متیلن‌بلو و رودامین از پسماندهای صنعتی.
- به‌کارگیری بسترهای پلی‌فسفازنی عامل‌دار حاوی فلز در فرآیندهای زیستی.

پوست

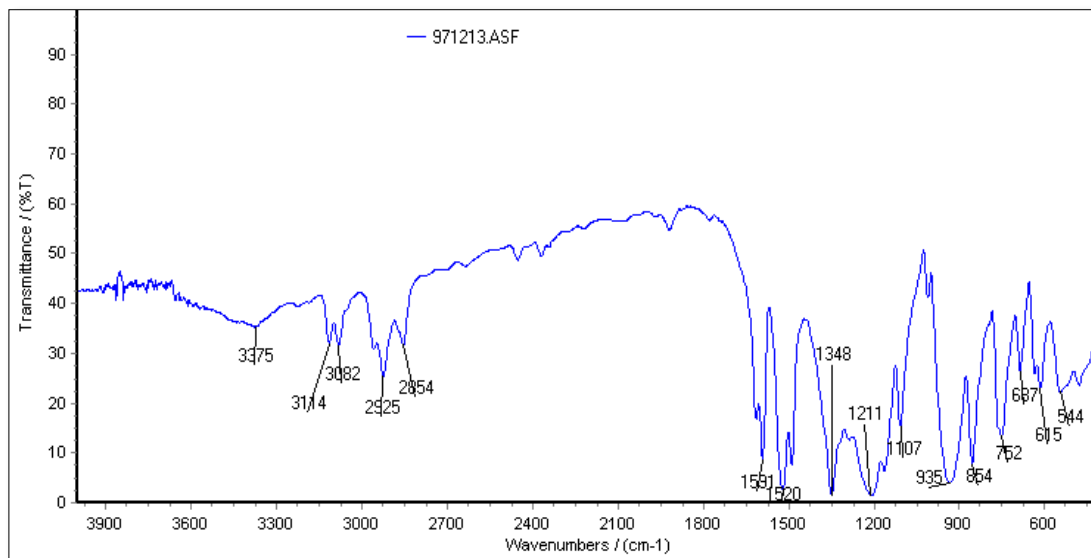
پیوست ۱: نمودار FT-IR مربوط به احیای PNPP توسط سدیم دی- تیونیت (Na₂S₂O₄)



پیوست ۲: نمودار FT-IR مربوط به احیای PNPP توسط سدیم بورو- هیدرید (NaBH₄)

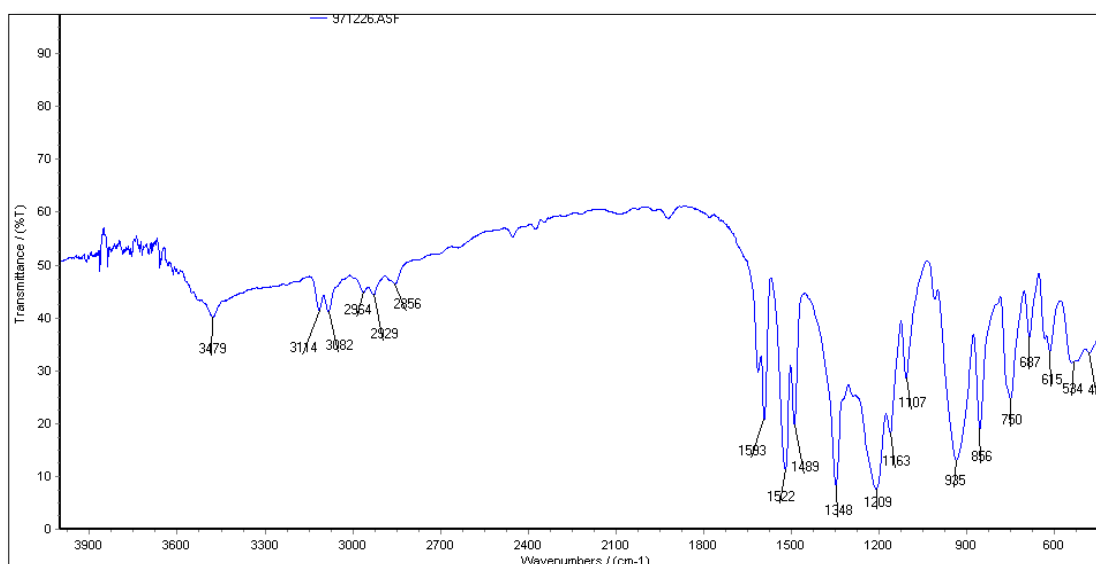


پیوست ۳: نمودار FT-IR مربوط به احیای PNPP توسط سدیم سولفید (Na_2S)



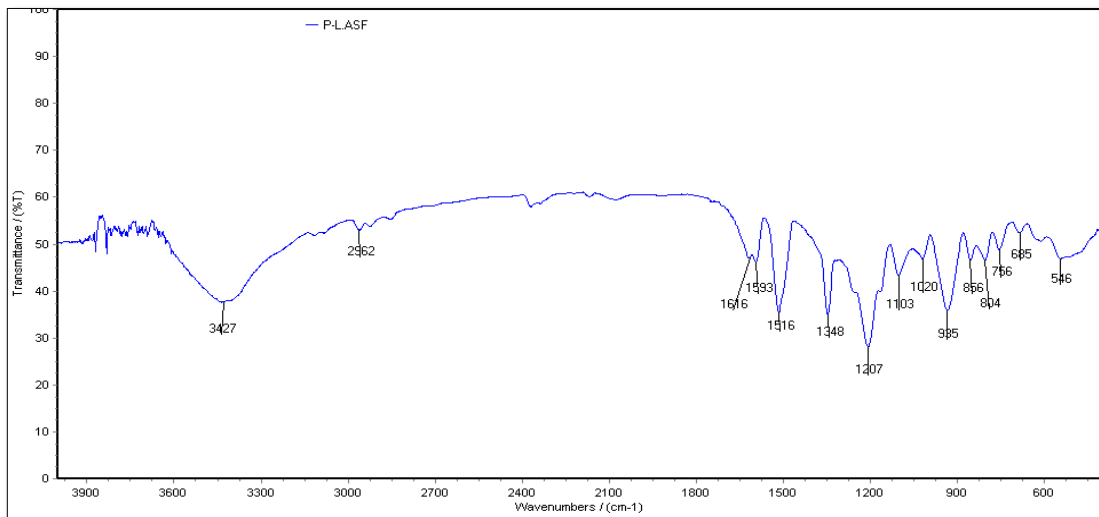
پیوست ۴: نمودار FT-IR مربوط به احیای PNPP توسط لیتیم آلومینیوم-

هیدرید (LiAlH_4)



پیوست ۵: نمودار FT-IR مربوط به کاهش گروه‌های NO_2 به NH_2 توسط

لانست (NaBH_2S_3)



مراجع

- [1] Mark, J. E., Allcock, H. R., & West, R. (2005). Inorganic polymers. *Oxford University Press on Demand*.
- [2] El-Nahhal, I. M., & El-Ashgar, N. M. (2007). A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: synthesis, characterization and applications. *Journal of Organometallic Chemistry*, 692(14), 2861-2886.
- [3] Rahimi, A., & Shokrolahi, P. (2001). Application of inorganic polymeric materials: I. Polysiloxanes. *International Journal of Inorganic Materials*, 3(7), 843-847.
- [4] Yilgör, E., & Yilgör, I. (2014). Silicone containing copolymers: synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*, 39(6), 1165-1195.
- [5] Baney, R. H., Itoh, M., Sakakibara, A., & Suzuki, T. (1995). Silsesquioxanes. *Chemical Reviews*, 95(5), 1409-1430.
- [6] Amin, Abid Muhammad, Li Wang, Jianjun Wang, Haojie Yu, Jingmin Gao, Chao Li, Jia Huo, Wael A. Amer, Guangqing Yan, and Liang Ma. (2010). "Recent research progress in the synthesis of polyphosphazene elastomers and their applications." *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 49, no. 14, 1399-1405.
- [7] Andrianov, A. K. (Ed.). (2009). *Polyphosphazenes for biomedical applications*. John Wiley & Sons.
- [8] Amin, A. M., Wang, L., Wang, J., Yu, H., Huo, J., Gao, J., & Xiao, A. (2009). Recent research progress in the synthesis of polyphosphazene and their applications. *Designed Monomers and Polymers*, 12(5), 357-375.
- [9] Mark, J. E. (2003). Some recent theory, experiments, and simulations on rubberlike elasticity, 903-913.
- [10] Allcock, H. R., Visscher, K. B., & Kim, Y. B. (1996). New polyphosphazenes with unsaturated side groups: use as reaction intermediates, cross-linkable polymers, and components of interpenetrating polymer networks. *Macromolecules*, 29(8), 2721-2728.
- [11] Singh, A., Steely, L., & Allcock, H. R. (2005). Poly [bis (2, 2, 2-trifluoroethoxy) phosphazene] superhydrophobic nanofibers. *Langmuir*, 21(25), 11604-11607.
- [12] Andrianov, A. K., Marin, A., & Peterson, P. (2005). Water-soluble biodegradable polyphosphazenes containing N-ethylpyrrolidone groups. *Macromolecules*, 38(19), 7972-7976.
- [13] Dar, A., Lai, K., Dent, D., Potter, A., Gerdts, V., Babiuk, L. A., & Mutwiri, G. K. (2012). Administration of poly [di (sodium carboxylatoethylphenoxy)] phosphazene (PCEP) as adjuvant activated mixed Th1/Th2 immune responses in pigs. *Veterinary immunology and immunopathology*, 146(3-4), 289-295.
- [14] Mutwiri, George, Ponn Benjamin, Henry Soita, Hugh Townsend, Richard Yost, Bryan Roberts, Alexander K. Andrianov, and Lorne A. Babiuk. (2007). "Poly [di (sodium carboxylatoethylphenoxy) phosphazene](PCEP) is a potent enhancer of mixed Th1/Th2

immune responses in mice immunized with influenza virus antigens." *Vaccine* 25, no. 7: 1204-1213.

[15] Yang, Y., Gao, Y., Chen, L., Huang, Y., & Li, Y. (2011). Downregulation of survivin expression and enhanced chemosensitivity of MCF-7 cells to adriamycin by PDMAE/survivin shRNA complex nanoparticles. *International journal of pharmaceutics*, 405(1-2), 188-195.

[16] Qian, J., Wei, W., Huang, X., Tao, Y., Chen, K., & Tang, X. (2012). A study of different polyphosphazene-coated carbon nanotubes as a Pt–Co catalyst support for methanol oxidation fuel cell. *Journal of Power Sources*, 210, 345-349.

[17] Kumar, R., Chaudhary, N., Sankar, M., & Maurya, M. R. (2015). Electron deficient nonplanar β -octachlorovanadylporphyrin as a highly efficient and selective epoxidation catalyst for olefins. *Dalton Transactions*, 44(40), 17720-17729.

[18] Grivani, G., & Akherati, A. (2013). Polymer-supported bis (2-hydroxyanyl) acetylacetonato molybdenyl Schiff base catalyst as effective, selective and highly reusable catalyst in epoxidation of alkenes. *Inorganic Chemistry Communications*, 28, 90-93.

[19] Zarnegaryan, A., Moghadam, M., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., & Mohammadpoor-Baltork, I. (2016). A graphene oxide immobilized Cu (II) complex of 1, 2-bis (4-aminophenylthio) ethane: an efficient catalyst for epoxidation of olefins with tert-butyl hydroperoxide. *New Journal of Chemistry*, 40(3), 2280-2286.

[20] Mirzaee, M., Bahramian, B., & Amoli, A. (2015). Schiff base-functionalized boehmite nanoparticle-supported molybdenum and vanadium complexes: efficient catalysts for the epoxidation of alkenes. *Applied Organometallic Chemistry*, 29(9), 593-600.

[21] Oliveira, T. S., Gomes, A. C., Lopes, A. D., Lourenço, J. P., Paz, F. A. A., Pillinger, M., & Gonçalves, I. S. (2015). Dichlorodioxomolybdenum (VI) complexes bearing oxygen-donor ligands as olefin epoxidation catalysts. *Dalton Transactions*, 44(31), 14139-14148.

[22] Vieira, E. G., & Dias Filho, N. L. (2017). Epoxidation of olefins using a novel synthesized tungsten dendritic catalyst. *Materials Chemistry and Physics*, 201, 262-270.

[23] Grivani, G., & Halili, A. (2014). Polymer-supported diimine molybdenum carbonyl complexes as highly reusable and efficient pre-catalysts in epoxidation of alkenes. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 11(1), 163-168.

[24] Huang, C., Zhang, H., Sun, Z., Zhao, Y., Chen, S., Tao, R., & Liu, Z. (2011). Porous Fe₃O₄ nanoparticles: Synthesis and application in catalyzing epoxidation of styrene. *Journal of colloid and interface science*, 364(2), 298-303.

[25] Sreethawong, T., Yamada, Y., Kobayashi, T., & Yoshikawa, S. (2005). Catalysis of nanocrystalline mesoporous TiO₂ on cyclohexene epoxidation with H₂O₂: Effects of mesoporosity and metal oxide additives. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 241(1-2), 23-32.

- [26] Askarinejad, A., Bagherzadeh, M., & Morsali, A. (2010). Catalytic performance of Mn₃O₄ and Co₃O₄ nanocrystals prepared by sonochemical method in epoxidation of styrene and cyclooctene. *Applied Surface Science*, 256(22), 6678-6682.
- [27] Abbasi, A., Soleimani, M., Najafi, M., & Geranmayeh, S. (2017). Synthesis of nanostructured NiO/Co₃O₄ through thermal decomposition of a bimetallic (Ni/Co) metal-organic framework as catalyst for cyclooctene epoxidation. *Journal of Molecular Structure*, 1133, 458-463.
- [28] Yang, F., Wang, B., Zhou, S., Long, S., Liu, X., & Kong, Y. (2017). Micropore-enriched CuO-based silica catalyst directly prepared by anionic template-induced method and its boosting catalytic activity in olefins epoxidation. *Microporous and Mesoporous Materials*, 246, 215-224.
- [29] Cindrić, M., Pavlović, G., Katava, R., & Agustin, D. (2017). Towards a global greener process: from solvent-less synthesis of molybdenum (VI) ONO Schiff base complexes to catalyzed olefin epoxidation under organic-solvent-free conditions. *New Journal of Chemistry*, 41(2), 594-602.
- [30] Aravindakshan, A. A., Joseph, B., Kala, U. L., & Kurup, M. P. (2017). Dioxidomolybdenum (VI) complexes of tridentate ONO donor aroylhydrazones: Syntheses, spectral and structural characterization. *Polyhedron*, 123, 206-216.
- [31] Acharya, S., & Hanna, T. A. (2016). Epoxidation of alkenes catalyzed by some molybdenum (0) and molybdenum (IV) complexes. *Polyhedron*, 107, 113-123.
- [32] Pisk, J., Prugovečki, B., Matković-Čalogović, D., Poli, R., Agustin, D., & Vrdoljak, V. (2012). Charged dioxomolybdenum (VI) complexes with pyridoxal thiosemicarbazone ligands as molybdenum (V) precursors in oxygen atom transfer process and epoxidation (pre) catalysts. *Polyhedron*, 33(1), 441-449.
- [33] Dupé, A., Hossain, M. K., Schachner, J. A., Belaj, F., Lehtonen, A., Nordlander, E., & Mösch-Zanetti, N. C. (2015). Dioxomolybdenum (VI) and-tungsten (VI) Complexes with Multidentate Aminobisphenol Ligands as Catalysts for Olefin Epoxidation. *European Journal of Inorganic Chemistry*, (21), 3572-3579.
- [34] Asgharpour, Z., Farzaneh, F., Abbasi, A., & Ghiasi, M. (2015). Synthesis, crystal structure and DFT studies of a new dioxomolybdenum (VI) Schiff base complex as an olefin epoxidation catalyst. *Polyhedron*, 101, 282-289.
- [35] Amini, M., Haghdoost, M. M., & Bagherzadeh, M. (2014). Monomeric and dimeric oxido-peroxido tungsten (VI) complexes in catalytic and stoichiometric epoxidation. *Coordination Chemistry Reviews*, 268, 83-100.
- [36] Błaż, E., & Pielichowski, J. (2008). New poly (organophosphazene)-Supported cobalt or copper (II) catalysts for the oxidation of alkenes. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 484(1), 345-711.
- [37] Błaż, E., & Pielichowski, J. (2006). New catalysts for oxidation reactions based on polyphosphazenes. *Polimery*, 51(4).

- [38] Christopher W.Allen, Azzam S.Hneihen, Eric S.Peterson. (2001). Solid state synthesis of poly(dichloro phosphazene). US Patent, 6309619.
- [39] Austin, P. E., Riding, G. H., & Allcock, H. R. (1983). Improved method for the synthesis of poly (organophosphazenes) and hindered cyclophosphazenes. *Macromolecules*, *16*(5), 719-722.
- [40] Allcock, H. R., & Kwon, S. (1986). Covalent linkage of proteins to surface-modified poly (organophosphazenes): immobilization of glucose-6-phosphate dehydrogenase and trypsin. *Macromolecules*, *19*(6), 1502-1508.
- [41] Robert, S., Daneault, C., & Foesser, M. (1995). Sulfurated borohydride used as bleaching chemical on a softwood TMP. *Research on chemical intermediates*, *21*(3-5), 563-576.
- [42] Cuetos, A., Valenzuela, M. L., Lavandera, I., Gotor, V., & Carriedo, G. A. (2010). Polyphosphazenes as tunable and recyclable supports to immobilize alcohol dehydrogenases and lipases: Synthesis, catalytic activity, and recycling efficiency. *Biomacromolecules*, *11*(5), 1291-1297.
- [43] Lu, C. S., Hughes, E. W., & Giguère, P. A. (1941). The Crystal Structure of the Urea—Hydrogen Peroxide Addition Compound $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$. *Journal of the American Chemical Society*, *63*(6), 1507-1513.
- [44] Mirzaee, M., Bahramian, B., Gholizadeh, J., Feizi, A., & Gholami, R. (2017). Acetylacetonate complexes of vanadium and molybdenum supported on functionalized boehmite nano-particles for the catalytic epoxidation of alkenes. *Chemical Engineering Journal*, *308*, 160-168.
- [45] Mirzaee, M., Bahramian, B., Shahraki, M., Moghadam, H., & Mirzaee, A. (2018). Molybdenum containing catalysts grafted on functionalized hydrous zirconia nano-particles for epoxidation of alkenes. *Catalysis Letters*, *148*(10), 3003-3017.

Abstract

Polyphosphazene have characteristics such as stability, high strength, biodegradability and low toxicity and therefore they have been widely used for various application in the last two decades. In this study, Polydichlorophosphazene was first prepared and chlorine was replaced with 4-Nitrophenoxy groups. The Nitro groups were then reduced to amine by SnCl_2 . Subsequently, the $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ complex was stabilized on polymer substrate and a heterogeneous PAPP-Mo catalyst was prepared. The structure and properties of this catalyst were investigated using CHN, ICP, EDX, FE-SEM, XRD, NMR, FT-IR and TGA. Then it was used for epoxidation of cyclooctane and a wide range of aromatic and aliphatic alkanes using tert-butylhydroperoxide (TBHP) as oxidant. The catalyst recovery was also investigated in three steps.

Keywords: polyphosphazene, heterogeneous catalyst, molybdenum complex, epoxidation, alkene.



Shahrood University of
Technology

Faculty of chemistry

M.Sc. Thesis in Inorganic chemistry

Preparation and characterization of functionalized poly organophosphazene and
investigation of its catalytic properties

Supervisor:

Dr. Mehdi Mirzaee

Advisor:

Dr. Andia Nemati

By:

Maryam Teimouri

January 2020