

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده : شیمی

تثبیت مولیبدن بر روی نگه‌دارنده‌ی پلیمری، مطالعه و بررسی
خاصیت کاتالیزوری آن در اپوکسایش آلکنها

زهرا مؤمنی

اساتید راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

دکتر اسماعیل سلیمانی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

آبان ۱۳۹۰

یارب!

به اتکای تو گام بر میدارم، با نام تو و باور همراهی تو.

در کنارم دیدنت چه باشکوه است، حمایت را حس کردن چه دلپذیر.

به شکر موهبت امیدی که در دلم به ودیعه گذاشتی می توانم جسارت یاری خواستن از تو را پاس بدارم.

با توکل به تو و امید به لطف تو، قدم در این راه گذاشتم و اگر عنایت و الطاف بیکران تو نبود هر آینه از ادامه راه باز مانده بودم .

پس توفیق ده تا برای تو گام بردارم.

مهربانم!

عطر حضورت را از مشام مشتاق جانم حتی لحظه ای دریغ مدار که بودنت و هر لحظه دیدنت سعادت و وصف ناشدنی است.

کمک کن که با تو عهدی ببندم، استوار

تو اما تعهدی را بر من ببخش، ماندگار

شکیبایی متین در اوج بی تابی و بی قراری را

از تو می خواهم، از تو بیش از هر چیز تو را می خواهم

تقدیمیه:

اثر ناقابل خود را تقدیم می‌کنم به همه‌ی آنانکه صادقانه و صمیمانه دوستشان دارم.

به پدر بزرگوارم، که به من آموخت تا انتخاب کنم که در زمره کدامین باشم، همان که هر چه هستم و هر چه دارم از اوست. به مادر مهربان و دلسوزم که دریایی از محبت، ایثار و صبر است و دعای خالصانه‌اش بدرقه لحظه لحظه راهم بوده و هست و تقدیم می‌کنم به خواهر مهربان و دوست داشتنی‌ام "زهرا" و همسر محترمش "میثم" که مشفقانه و ایثارگرانه طعم تلخ غربت و تنهایی را از کام من زدودند و شربت شیرین و دلپذیر مهربانی را به من چشانند.

"بهترین آرزوها تقدیم‌شان"

قبل از هرچیز بر خودم لازم و واجب می‌دانم که از استاد راهنمای عزیزم جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان که مرا در راه به انجام رسانیدن این اثر، کمک و همراهی نمودند و در تمامی مراحل کار مرا از راهنمایی‌های بی‌دریغ، بی‌شائبه و دلسوزانه‌ی خود بهرمند نمودند تشکر و قدردانی نمایم.

همچنین از استاد راهنمای دوم بسیار بزرگوارم جناب آقای دکتر اسماعیل سلیمانی بخاطر تمام لطف‌ها، محبت‌ها و کمک‌های بیدریغ ایشان بسیار سپاسگزارم.

همینطور از دوستان گرانقدر، صمیمی و مهربانم، خانمها: راحله دوستی، فرزانه قلی‌پور، آزاده گل محمد پور، مینا عارفیان، سمیرا برومند و شهرزاد ثمن‌گویی و آقایان: سید هادی نوری، محسن عامری، حسین رحمانیان، مجتبی امیدیان، محمد لندران، محسن قلی‌نژاد، حسن شریعتی به خاطر محبت‌های بی‌دریغ و حضور گرم خود در کنار من، مرا روحیه‌ای دوچندان بخشیدند تشکر و قدردانی می‌کنم.

از خداوند می‌خواهم یکایک این بزرگواران را در پناه لطف واسعه‌ی خویش قرار داده و بهترین سرنوشت‌ها را برای آنان رقم زند.

چکیده

در این تحقیق، لیگاندهای اتیلن دی‌آمین و اتانول آمین بر روی پلی وینیل کلرید به عنوان تکیه‌گاه متصل شدند و در پی آن کاتالیزورهای هتروژن $\text{PVC-EN-[MoO}_2(\text{acac})]$ ، $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4]$ و $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4]$ سنتز شدند. از این کاتالیزورهای جدید و مؤثر جهت اپوکسایش آلکن‌ها با ترشری-بوتیل هیدرو پراکسید استفاده شد، سپس خصوصیات آنها به وسیله آنالیز عنصری، IR، SEM، ICP و TG-DTA مشخص شدند. فعالیت کاتالیزوری و استفاده مجدد از کاتالیزور برای اپوکسایش آلکن‌ها بررسی شد. عواملی مانند: حلال و اکسنده جهت اپوکسایش سیکلو اکتن و آلکن‌ها بهینه شد. این کاتالیزورهای محافظت شده، فعالیت بالایی در اپوکسایش انواع آلکن‌ها در حضور ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید از خود نشان می‌دهند.

کلمات کلیدی: پلی وینیل کلرید، اپوکسایش آلکن، ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید، اتیلن دی‌آمین و اتانول آمین.

مقالات مستخرج از این پایان نامه که در همایش ها ارائه شده است:

(۱) پانزدهمین کنگره شیمی - همدان، شهریور ۱۳۹۰

1. Synthesis, characterization and catalytic properties of heterogeneous hexacarbonyl molybdenum Schiff base Complexes for the epoxidation of alkenes
2. Synthesis of immobilized molybdenum on polymer supported and study of its catalytic activity in the epoxidation of alkenes.

(۲) سیزدهمین سمینار شیمی معدنی ایران - دانشگاه رازی کرمانشاه، شهریور ۱۳۹۰

1. Polymer supported molybdenum catalyst as effective, selective in epoxidation of alkenes
2. Synthesis of immobilized molybdenum on polymer supported and study of its catalytic activity in the epoxidation of alkenes

فهرست

صفحه	عنوان
۱	فصل اول
۱-۱	مقدمه‌ای بر کاتالیزور
۱-۱-۱	کاتالیزورهای همگن
۲-۱-۱	کاتالیزورهای ناهمگن
۱-۲-۱-۱	مراحل کاتالیز یک واکنش ناهمگن
۳-۱-۱	کاتالیزور آنزیمی (بیوکاتالیزورها یا زیست کاتالیزورها)
۱-۳-۱-۱	آنزیم‌های مولیبدن
۲-۱	بستر و خواص آن
۱-۲-۱	دلایل انتخاب بستر برای ترکیبات فعال کاتالیزوری
۳-۱	انواع نگهدارنده‌ها
۱-۳-۱	نگهدارنده‌های آلی
۲-۳-۱	نگهدارنده‌های معدنی
۱-۲-۳-۱	زئولیت
۲-۲-۳-۱	سیلیکا
۳-۲-۳-۱	خاک رس
۴-۲-۳-۱	آلومینا
۴-۱	روش‌های قرار دادن کمپلکس‌های فلزی روی نگهدارنده‌ها
۱-۴-۱	کاتالیزورهای همگن قرار داده شده بر روی تکیه‌گاه
۱-۱-۴-۱	کپسوله کردن
۲-۱-۴-۱	درج کردن کاتالیزور در لایه‌لای لایه‌ها
۳-۱-۴-۱	کاتالیزورهای به دام انداخته شده
۴-۱-۴-۱	الحاق کاتالیزور به تکیه‌گاه عامل‌دار شده
۵-۱	اپوکسایش
۱-۵-۱	روش تهیه اپوکسیدها

۲۴	۱-۵-۲- اپوکسایش کاتالیز شده‌ی فلزی با آلکیل هیدروپراکسیدها: سینتیک و مکانیسم.....
۲۸	۱-۶-۶- مکانیسم انتقال اکسیژن.....
۳۱	۱-۷-۷- مروری بر سیستم‌های کاتالیزوری حاوی مولیبدن.....
۳۶	۱-۷-۱- اپوکسایش سیکلواکتن.....
۳۷	۱-۸-۱- کاربردهای اپوکسیدها.....
۴۰	فصل دوم
۴۱	۲-۱-۱- مواد و معرف‌های مورد استفاده.....
۴۲	۲-۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده.....
۴۲	۲-۲-۱- دستگاه کروماتوگراف گازی.....
۴۳	۲-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی.....
۴۳	۲-۲-۳- طیف سنج مادون قرمز.....
۴۳	۲-۲-۴- دستگاه طیفسنج رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR).....
۴۳	۲-۲-۵- لامپ ماوراء بنفش (UV).....
۴۳	۲-۳-۳- تهیه مواد اولیه.....
۴۳	۲-۳-۱- تثبیت لیگاند اتیلن دی‌آمین (EN) بر روی پلی وینیل کلرید (PVC).....
۴۴	۲-۳-۲- تهیه کمپلکس دی‌اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدنیوم (VI).....
۴۴	۲-۳-۳- تهیه کاتالیزور هتروژن $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$
۴۵	۲-۳-۴- تهیه کاتالیزور هتروژن $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$
۴۶	۲-۳-۵- تثبیت لیگاند اتانول آمین (EA) بر روی پلی وینیل کلرید (PVC).....
۴۶	۲-۳-۶- تهیه کاتالیزور هتروژن $PVC-EA-[Mo(CO)_4]$
۴۷	۲-۳-۷- طرز تهیه اوره-هیدروژن پراکسید.....
۴۷	۲-۴-۴- اپوکسایش آلکنها با TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$
۴۷	۲-۴-۱- بررسی و انتخاب حلال مناسب.....
۴۸	۲-۴-۲- انتخاب اکسنده مناسب.....
۴۸	۲-۴-۳- بهینه کردن مقدار کاتالیزور.....
۴۸	۲-۴-۴- بررسی مقدار بهینه اکسنده.....
۴۹	۲-۴-۵- بررسی اثر زمان.....

- ۴۹-۶-۴-۲ بررسی اثر دما
- ۴۹-۷-۴-۲ PVC-EN-[MoO₂(acac)] هتروژن در حضور کاتالیزور هتروژن
- ۵۰-۸-۴-۲ PVC-EN-[MoO₂(acac)] هتروژن در حضور کاتالیزور هتروژن با TBHP
- ۵۰-۹-۴-۲ PVC-EN-[MoO₂(acac)] هتروژن در حضور کاتالیزور هتروژن با TBHP
- ۵۱-۱۰-۴-۲ بررسی بازیابی کاتالیزور [MoO₂(acac)]-PVC-EN در اپوکسایش سیکلواکتن
- ۵۲-۵-۲ PVC-EN-[Mo(CO)₄] هتروژن در حضور کاتالیزور هتروژن با TBHP
- ۵۲-۱-۵-۲ بررسی و انتخاب حلال مناسب
- ۵۲-۲-۵-۲ انتخاب اکسنده مناسب
- ۵۳-۳-۵-۲ بهینه کردن مقدار کاتالیزور
- ۵۳-۴-۵-۲ بررسی مقدار بهینه اکسنده
- ۵۳-۵-۵-۲ بررسی اثر زمان
- ۵۴-۶-۵-۲ بررسی اثر دما
- ۵۴-۷-۵-۲ PVC-EN-[Mo(CO)₄] هتروژن در حضور کاتالیزور هتروژن
- ۵۴-۸-۵-۲ PVC-EN-[Mo(CO)₄] هتروژن در حضور کاتالیزور هتروژن با TBHP
- ۵۵-۹-۵-۲ PVC-EN-[Mo(CO)₄] هتروژن در حضور کاتالیزور هتروژن با TBHP
- ۵۶-۱۰-۵-۲ بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن [Mo(CO)₄]-PVC-EN در اپوکسایش سیکلواکتن
- ۵۶-۶-۲ PVC-EA-[Mo(CO)₄] هتروژن در حضور کاتالیزور هتروژن با TBHP
- ۵۶-۱-۶-۲ بررسی و انتخاب حلال مناسب
- ۵۷-۲-۶-۲ انتخاب اکسنده مناسب
- ۵۷-۳-۶-۲ بهینه کردن مقدار کاتالیزور
- ۵۷-۴-۶-۲ بررسی مقدار بهینه اکسنده
- ۵۸-۵-۶-۲ بررسی اثر زمان
- ۵۸-۶-۶-۲ بررسی اثر دما
- ۵۸-۷-۶-۲ PVC-EA-[Mo(CO)₄] هتروژن در حضور کاتالیزور هتروژن
- ۵۹-۸-۶-۲ PVC-EA-[Mo(CO)₄] هتروژن در حضور کاتالیزور هتروژن با TBHP
- ۶۰-۹-۶-۲ PVC-EA-[Mo(CO)₄] هتروژن در حضور کاتالیزور هتروژن با TBHP
- ۶۰-۱۰-۶-۲ بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن [Mo(CO)₄]-PVC-EA در اپوکسایش سیکلواکتن

۶۲ فصل سوم
۶۳ ۳- بررسی نتایج
۶۴ ۳-۱- تهیه و بررسی فعالیت کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[MoO ₂ (acac)]
۶۷ ۳-۱-۱- اثر حلال
۶۹ ۳-۱-۲- اثر اکسنده
۷۰ ۳-۱-۳- اثر مقدار کاتالیزور
۷۲ ۳-۱-۴- اثر مقدار اکسنده
۷۳ ۳-۱-۵- اثر زمان
۷۴ ۳-۱-۶- بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن
۷۶ ۳-۱-۷- اپوکسایش آلکن‌های مختلف
۷۹ ۳-۱-۸- بررسی بازیابی کاتالیزور [PVC-EN-[MoO ₂ (acac)] در اپوکسایش سیکلواکتن با TBHP
۸۰ ۳-۱-۹- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور [PVC-EN-[MoO ₂ (acac)]
۸۱ ۳-۲- تهیه و بررسی فعالیت کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[Mo(CO) ₄]
۸۴ ۳-۲-۱- اثر حلال
۸۶ ۳-۲-۲- اثر اکسنده
۸۷ ۳-۲-۳- اثر مقدار کاتالیزور
۸۹ ۳-۲-۴- اثر مقدار اکسنده
۹۰ ۳-۲-۵- اثر زمان
۹۱ ۳-۲-۶- بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن
۹۳ ۳-۲-۷- اپوکسایش آلکن‌های مختلف
۹۵ ۳-۲-۸- بررسی بازیابی کاتالیزور [PVC-EN-[Mo(CO) ₄] در اپوکسایش سیکلواکتن با TBHP
۹۶ ۳-۳- تهیه و بررسی فعالیت کاتالیزور هتروژن PVC-EA-[Mo(CO) ₄]
۹۸ ۳-۳-۱- اثر حلال
۹۹ ۳-۳-۲- اثر اکسنده
۱۰۰ ۳-۳-۳- اثر مقدار کاتالیزور
۱۰۲ ۳-۳-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده
۱۰۳ ۳-۳-۵- اثر زمان

۱۰۴ بررسی اثر دما
۱۰۵ PVC-EA-[Mo(CO) ₄] با کاتالیزور اپوکسایش آلکن‌ها
۱۰۷ TBHP در اپوکسایش سیکلواکتن با PVC-EA-[Mo(CO) ₄]
۱۰۸ PVC-EN-[Mo(CO) ₄], PVC-EN-[Mo(CO) ₄] کاتالیزورهای هتروژن
۱۰۹ نتیجه گیری:
۱۰۹ آینده نگری

فهرست جدول‌ها

صفحه	عنوان
	فصل اول
۳۹	۱-۱- کاربردهای اپوکسیدها
	فصل دوم
۴۲	۱-۲- خصوصیات فیزیکی پلی وینیل کلرید
۴۲	۲-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی
۵۰	۳-۲- داده‌های طیف ¹ H-NMR ترانس استیلبن و محصول اپوکسایش آن
۵۱	۴-۲- داده‌های طیف ¹ H-NMR سیس استیلبن و محصول اپوکسایش آن
۵۵	۵-۲- داده‌های طیف ¹ H-NMR ترانس استیلبن و محصول اپوکسایش آن
۵۵	۶-۲- داده‌های طیف ¹ H-NMR سیس استیلبن و محصول اپوکسایش آن
۵۹	۷-۲- داده‌های طیف ¹ H-NMR ترانس استیلبن و محصول اپوکسایش آن
۶۰	۸-۲- داده‌های طیف ¹ H-NMR سیس استیلبن و محصول اپوکسایش آن

فصل سوم

- ۳-۱: نتایج حاصل از بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۶۸
- ۳-۲: اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۶۹
- ۳-۳: ارزیابی اثر مقدار کاتالیزور در فعالیت کاتالیتیکی کاتالیزور PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۷۱
- ۳-۴: نتایج تغییر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۷۲
- ۳-۵: بررسی زمان واکنش در بازدهی سیکلواکتن اپوکسید در حضور کاتالیزور PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۷۳
- ۳-۶: نتایج حاصل از بررسی دما در اپوکسایش بوسیله کاتالیزور PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۷۵
- ۳-۷: شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۷۶
- ۳-۸: نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله TBHP و کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۷۸
- ۳-۹: نتایج حاصل از بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۷۹
- ۳-۱۰: نتایج حاصل از بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۸۵
- ۳-۱۱: اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۸۶
- ۳-۱۲: ارزیابی اثر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۸۸
- ۳-۱۳: نتایج تغییر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۸۹
- ۳-۱۴: بررسی زمان واکنش در حضور کاتالیزور PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۹۰
- ۳-۱۵: نتایج حاصل از بررسی دما در اپوکسایش بوسیله کاتالیزور PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۹۲
- ۳-۱۶: شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۹۳
- ۳-۱۷: نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۹۴
- ۳-۱۸: نتایج حاصل از بررسی بازیابی کاتالیزور PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۹۵
- ۳-۱۹: نتایج حاصل از بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله PVC-EA-[Mo(CO)₄]..... ۹۸
- ۳-۲۰: اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور PVC-EA-[Mo(CO)₄]..... ۱۰۰

- ۲۱-۳: ارزیابی اثر مقدار کاتالیزور در فعالیت کاتالیتیکی کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄]..... ۱۰۱
- ۲۲-۳: نتایج تغییر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄]..... ۱۰۲
- ۲۳-۳: بررسی زمان واکنش در بازدهی سیکلواکتن اپوکسید در حضور کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄]..... ۱۰۳
- ۲۴-۳: نتایج حاصل از بررسی دما در کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄]..... ۱۰۴
- ۲۵-۳: شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄]..... ۱۰۵
- ۲۶-۳: نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله کاتالیزور هتروژن PVC-EA-[Mo(CO)₄]..... ۱۰۶
- ۲۷-۳: نتایج حاصل از بررسی بازیابی کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄]..... ۱۰۷

فهرست شکل‌ها

- فصل اول**..... صفحه
- ۱-۱ به دام افتادن کاتالیزور در محفظه زئولیت..... ۱۳
- ۲-۱ سیلیکا..... ۱۴
- ۳-۱ عامل دار کردن سطح جامدات معدنی..... ۱۵
- ۴-۱ تثبیت کمپلکس‌های سالن کایرال در خاک رس با فرایند تبادل کاتیونی..... ۱۶
- ۵-۱ اساس تهیه کاتالیزور فاز مایع قرار داده شده بر روی نگه‌دارنده..... ۱۷
- ۶-۱ تهیه کمپلکس سالن کایرال محصور شده درون زئولیت..... ۲۰
- ۷-۱ سنتز درون زئولیتی..... ۲۰
- ۸-۱ تهیه کمپلکس‌های درج شده در لابه‌لای لایه‌ها..... ۲۱
- ۹-۱ الحاق کمپلکس بر روی پلی استایرن از طریق بی پیریدین..... ۲۲
- ۱۰-۱ فرایند اپوکسیداسیون اولفین‌ها به وسیله آلکیل هیدروژن پراکسید..... ۲۴
- ۱۱-۱ معادله سرعت..... ۲۶

- ۱۲-۱- آرایش سیس کمپلکس‌های دی‌اکسو مولیبدن (ساختار ۱) ۲۷
- ۱۳-۱- ساختار کمپلکس فعال فلز- RO_2H مولیبدن (ساختار ۲) ۲۷
- ۱۴-۱- مکانیسم شلدون در اپوکسیداسیون آلکن‌ها ۲۸
- ۱۵-۱- مکانیسم شارپلس با کاتالیزور حاوی مولیبدن در اپوکسیداسیون اتیلن ۲۹
- ۱۶-۱- مکانیسم شارپلس با کاتالیزور حاوی مولیبدن در اپوکسیداسیون اتیلن ۲۹
- ۱۷-۱- مکانیسم شارپلس با کاتالیزور حاوی وانادیوم در اپوکسیداسیون اتیلن ۲۹
- ۱۸-۱- مکانیسم میمن در اپوکسایش پروپیلن کاتالیز شده با کمپلکس مولیبدن ۳۰
- ۱۹-۱- قرار دادن مولیبدن بر روی پلی استایرن از طریق پلی استایرن عامل‌دار شده با اتیلن دی‌آمین ۳۲
- ۲۰-۱- رزین‌های حاوی بورونیک اسید ۳۳
- ۲۱-۱- واکنش کمپلکسی از مولیبدن با رزین‌های حاوی بورونیک اسید ۳۳
- ۲۲-۱- کمپلکس‌های مولیبدن با لیگاند حاوی گروه بورات ۳۴
- ۲۳-۱- واکنش تهیه پلی سیلوکسان ۳۴
- ۲۴-۱- پلی بنزایمیدازول و پلی استایرن حاوی ایمیدازول ۳۵
- ۲۵-۱- پلی ایمید با اسکلت ساختمانی ۴،۲،۱-تری‌آزول ۳۶
- ۲۶-۱- کاتالیزور باز شیف کربونیل مولیبدن تثبیت شده روی پلیمر ۳۶
- ۲۷-۱- اپوکسایش سیس سیکلو اکتن با کاتالیزور کربونیل مولیبدن قرار گرفته روی پلیمر ۳۷

فصل سوم

- ۳-۱: نحوه تهیه کاتالیزور هتروژن $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$ ۶۴
- ۳-۲: طرح کلی اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$ ۶۷

- ۳-۳: بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۶۸
- ۳-۴: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۷۰
- ۳-۵: نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله TBHP..... ۷۱
- ۳-۶: نتایج حاصل از بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۷۳
- ۳-۷: بررسی اثر زمان در بازدهی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۷۴
- ۳-۸: نتایج ارزیابی دما بر روی فعالیت کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۷۵
- ۳-۹: نتایج ارزیابی پایداری کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۸۰
- ۳-۱۰: طرح مکانیسم اپوکسایش آلکن به وسیله TBHP در مجاورت کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[MoO₂(acac)]..... ۸۱
- ۳-۱۱: شمای کلی واکنش تهیه کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۸۲
- ۳-۱۲: طرح کلی اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۸۴
- ۳-۱۳: بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۸۵
- ۳-۱۴: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۸۷
- ۳-۱۵: نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله TBHP..... ۸۸
- ۳-۱۶: نتایج حاصل از بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۹۰
- ۳-۱۷: بررسی اثر زمان در بازدهی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۹۱
- ۳-۱۸: نتایج ارزیابی دما بر روی فعالیت کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۹۲
- ۳-۱۹: نتایج ارزیابی پایداری کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[Mo(CO)₄]..... ۹۶
- ۳-۲۰: شمای کلی نحوه اتصال هگزاکربونیل مولیبدن روی پلی وینیل کلرید..... ۹۶
- ۳-۲۱: بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄]..... ۹۹
- ۳-۲۲: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄]..... ۱۰۰
- ۳-۲۳: نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن با PVC-EA-[Mo(CO)₄]..... ۱۰۱

- ۱۰۲.....PVC-EA-[Mo(CO)₄] با اپوکسایش سیکلواکتن با مقدار اکسنده CCl₄ در بررسی حاصل از نتایج ۲۴-۳
- ۱۰۳..... PVC-EA-[Mo(CO)₄] با اپوکسایش سیکلواکتن در بررسی اثر زمان در اپوکسایش سیکلواکتن با مقدار اکسنده CCl₄ در بررسی حاصل از نتایج ۲۵-۳
- ۱۰۴.....PVC-EA-[Mo(CO)₄] با اپوکسایش سیکلواکتن در بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن با مقدار اکسنده CCl₄ در بررسی حاصل از نتایج ۲۶-۳
- ۱۰۸..... PVC-EA-[Mo(CO)₄] با اپوکسایش سیکلواکتن در بررسی بازیابی حاصل از نتایج ۲۷-۳
- ۱۱۱..... پلی وینیل کلرید..... طیف IR پلی وینیل کلرید ۲۸-۳
- ۱۱۲..... پلی وینیل کلرید..... نمودار آنالیز حرارتی پلی وینیل کلرید ۲۹-۳
- ۱۱۳..... پلی وینیل کلرید..... تصویر SEM پلی وینیل کلرید ۳۰-۳
- ۱۱۴..... پلی وینیل کلرید پس از تثبیت اتیلن دی آمین بر روی آن..... طیف IR پلی وینیل کلرید پس از تثبیت اتیلن دی آمین بر روی آن ۳۱-۳
- ۱۱۵..... پلی وینیل کلرید پس از تثبیت EN بر روی آن..... تصویر SEM پلی وینیل کلرید پس از تثبیت EN بر روی آن ۳۲-۳
- ۱۱۶..... PVC-EN-[MoO₂(acac)] هتروژن IR کاتالیزور هتروژن ۳۳-۳
- ۱۱۷..... PVC-EN-[MoO₂(acac)] هتروژن آنالیز حرارتی کاتالیزور هتروژن ۳۴-۳
- ۱۱۸..... PVC-EN-[MoO₂(acac)] هتروژن SEM کاتالیزور هتروژن ۳۵-۳
- ۱۱۹..... PVC-EN-[Mo(CO)₄] هتروژن IR کاتالیزور هتروژن ۳۶-۳
- ۱۲۰..... PVC-EN-[Mo(CO)₄] هتروژن SEM کاتالیزور هتروژن ۳۷-۳
- ۱۲۱..... EA بر روی آن..... طیف IR پلی وینیل کلرید پس از تثبیت EA بر روی آن ۳۸-۳
- ۱۲۲..... PVC-EA-[Mo(CO)₄] هتروژن IR کاتالیزور هتروژن ۳۹-۳
- ۱۲۳..... PVC-EN-[Mo(CO)₄] هتروژن IR مربوط به بازیابی اول از کاتالیزور ۴۰-۳
- ۱۲۴..... مربوط به ترانس استیلین..... طیف ¹H-NMR مربوط به ترانس استیلین ۴۱-۳
- ۱۲۴..... مربوط به سیس استیلین..... طیف ¹H-NMR مربوط به سیس استیلین ۴۲-۳
- ۱۲۵..... PVC-EN-[MoO₂(acac)] کاتالیزور با کاتالیزور ¹H-NMR مربوط به اپوکسید ترانس استیلین ۴۳-۳

- ۱۲۵.....PVC-EN-[MoO₂(acac)] مربوط به اپوکسید سیس استیلبن با کاتالیزور ¹H-NMR طیف ۴۴-۳
- ۱۲۶.....PVC-EN-[Mo(CO)₄] مربوط به اپوکسید ترانس استیلبن با کاتالیزور ¹H-NMR طیف ۴۵-۳
- ۱۲۶.....PVC-EN-[Mo(CO)₄] مربوط به اپوکسید سیس استیلبن با کاتالیزور ¹H-NMR طیف ۴۶-۳
- ۱۲۷.....PVC-EA-[Mo(CO)₄] مربوط به اپوکسید ترانس استیلبن با کاتالیزور ¹H-NMR طیف ۴۷-۳
- ۱۲۷.....PVC-EA-[Mo(CO)₄] مربوط به اپوکسید سیس استیلبن با کاتالیزور ¹H-NMR طیف ۴۸-۳

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه‌ای بر کاتالیزور

کاتالیزور از دو لغت یونانی تشکیل شده است، پیشوند "کاتا" به معنی پایین - سرازیری و "لیزین" به معنی سست شدن - شکست می‌باشد. یک کاتالیزور می‌تواند نیروهای طبیعی که مانع انجام واکنش مولکول‌ها می‌شود را از بین ببرد.

در واقع مفهوم اصلی کاتالیزور این است که ماده‌ای در مقادیر کم، سبب تغییرات بزرگ در واکنش می‌گردد ولی نمی‌تواند تعادل را تغییر دهد، بلکه نقش آن افزایش سرعت رسیدن به تعادل می‌باشد [۱].

کاتالیزور می‌تواند علاوه بر افزایش سرعت، در گزینش‌پذیری واکنش هم اثر بگذارد و باعث شود فراورده دلخواه با بازده بالاتری تولید شود [۲].

بیشتر واکنش‌هایی که در صنعت معدن و پالایش نفت انجام می‌گیرد، بوسیله کاتالیزورها انجام می‌شوند [۱]. عمده پیشرفت‌های به‌دست آمده در صنایع شیمیایی، مربوط به دستیابی به کاتالیزورهای جدید می‌باشد [۳]. تقریباً تمام فرایندهایی که در صنعت نفت انجام می‌گیرد از جمله هیدروکراکینگ، هیدروگوگرد زدایی و واکنش‌های پلیمریزاسیون در رده واکنش‌های کاتالیزوری هستند. همین کاتالیزورها در تصفیه گازهای آلوده‌کننده محیط زیست ناشی از کارخانه‌ها و آگزوز اتومبیل‌ها، در ساخت مواد شیمیایی، سوخت‌های مایع، ساخت لاستیک و مواد پلاستیکی، ساخت فیبرها و رزین‌ها و صدها مورد دیگر نیز کاربرد دارند [۴].

امروزه کاتالیزورهای بسیار زیادی شناخته شده‌اند که بر طبق معیارهای مختلف مثل ساختار، ترکیب سطح، کاربرد یا حالت تجمع طبقه‌بندی می‌شوند. مثلاً کاتالیزورها با توجه به فازی که واکنش‌ها در آن انجام می‌شوند، به سه دسته همگن، ناهمگن و آنزیمی تقسیم می‌شوند [۳،۴].

۱-۱-۱- کاتالیزورهای همگن

هرگاه کاتالیزور و واکنشگر در یک فاز باشند کاتالیزور همگن داریم [۵]. در این نوع کاتالیزور سرعت واکنش متناسب با غلظت کاتالیزور در سیستم می‌باشد [۶]. پروتون‌ها، اتم‌ها، یون‌ها و مولکول‌ها را می‌توان مثال‌هایی از این کاتالیزورهای همگن دانست. علاوه بر این، کمپلکس‌های فلزی و ترکیبات آلی فلزی که در آن یک اتم فلز مرکزی، بوسیله تعدادی از اتم‌ها یا مولکول‌ها که به عنوان لیگاند در اطراف آن کوئوردینه شده‌اند را نیز می‌توان از این دسته در نظر گرفت، که انتخابگری و فعالیت آن‌ها، وابسته به لیگاندهای اطرافشان است [۵]. در این نوع کاتالیزورها، واکنش در کره کوئوردیناسیون فلز واسطه، با توجه به توزیع الکترونی و فضایی لیگاندها، با تشکیل حدواسط محصولات رخ می‌دهد [۵].

کاتالیزورهای همگن به دلیل در دسترس بودن مولکول‌های کاتالیزور و نداشتن انتقال جرم و حرارت، فعالیت و انتخابگری بالایی دارند ولی دارای معایبی هستند که عبارتند از: مشکلات مربوط به جداسازی و بازیافت کاتالیزورهای شامل فلزات با ارزش و گران‌قیمت مثل رودیوم که ۳۰۰ بار از طلا گران‌تر است [۷].

۱-۱-۲- کاتالیزورهای ناهمگن

مواد جامدی هستند که می‌توانند تنها یا به صورت مخلوطی از مواد باشند و اغلب جزء فعال کاتالیزوری روی ماده عموماً بی‌اثر به نام بستر، تثبیت می‌شود. از آنجا که واکنش در سطح اتفاق می‌افتد، معمولاً داشتن مساحت بالا در هر واحد وزنی اهمیت دارد. مساحت بالا می‌تواند با استفاده از ایجاد تخلخل به دست آید. فعالیت کاتالیزوری به تمرکز نقاط سطحی مربوط است که مراکز فعال نامیده می‌شوند. کاهش فعالیت کاتالیزوری با زمان به غیر فعال شدن کاتالیزور مربوط می‌شود که

می‌تواند به پدیده‌های مختلفی از جمله مسموم شدن، مسدود شدن منافذ، کلوخه شدن کاتالیزور نسبت داده شود. مثلاً در سنتز آمونیاک از کاتالیزور آهن استفاده می‌شود و یا شکستن هیدروکربن-های سنگین بوسیله $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ انجام می‌شود یا فلزات نجیب که روی اکسیدهای آلومینا یا اکسندده‌های مختلط آلومینا سیلیکا پراکنده شده‌اند، برای هیدروکراکینگ یا ایزومریزاسیون در حضور هیدروژن استفاده می‌شوند [۱].

این دسته از کاتالیزورها بوسیله عوامل سطحی، عمل می‌کنند و سرعت واکنش با سطح کاتالیزور قابل دسترس، سرعت نفوذ واکنش‌دهنده به سطح کاتالیزور و سرعت نفوذ محصولات از سطح کاتالیزور متناسب است [۸]. در کاتالیزورهای ناهمگن که واکنش از طریق جذب روی کاتالیزور رخ می‌دهد، ممکن است مجموعه‌ای از مراکز فعال، روی یک سطح متمرکز باشند، ولی فقط یکی از آنها می‌تواند واکنش مورد نظر را کاتالیز کند و بقیه یا غیرفعالند یا حتی واکنش‌های جانبی را فعال می‌کنند [۵، ۹]. این کاتالیزورها بر اساس ساختار و روش‌های ساخت‌شان، به دو دسته تقسیم می‌شوند: کاتالیزورهای انباشته و کاتالیزورهای پایه‌دار.

الف- کاتالیزورهای انباشته (توده‌ای)

در این کاتالیزورها، فاز تشکیل‌دهنده آن، به صورت فلز خالص یا بستر خالص می‌باشد و فلز فعال تنها فلزی است که حضور آن برای ایجاد و ادامه اثر کاتالیزوری یک کاتالیزور ضرورت دارد. کاتالیزور نیکل که در هیدروژناسیون روغن‌های نباتی مورد استفاده قرار می‌گیرد مثال آشنای این نوع کاتالیزورهاست [۱۰-۱۱].

ب- کاتالیزورهای پایه‌دار یا تثبیت شده

استفاده از کاتالیزورهای توده‌ای در مقیاس صنعتی مقرون به صرفه نبوده و یا معمولاً کارایی لازم را ندارند. فلزاتی مثل پلاتین بسیار گران‌قیمت بوده و استفاده از مقادیر زیاد آن در یک واکنشگاه از نظر اقتصادی، مقرون به صرفه نخواهد بود. دلیل دیگر این است که، به علت انباشتگی زیاد اتم‌های

فلز، ممکن است همه مکان‌های فعال وارد عمل نشوند، یعنی درصدی از فلز به کار رفته بدون استفاده مانده و هیچ‌گونه نقشی از خود بروز ندهد. بهترین راه حل، افزایش پراکندگی مکان‌های فعال می‌باشد [۱]. این کار در مورد کاتالیزورهای تثبیت شده به واسطه پخش شدن درصد خاصی از فلز مورد نظر، روی سطح بالایی از واحد جرم بستر انجام می‌گیرد.

سهولت جداسازی کاتالیزور از واکنشگرها و محصولات واکنش، کاهش فراریت و سمیت به ویژه برای عوامل و فلزات سمی، سادگی روش‌های بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزورها به ویژه برای کاتالیزورهای گران قیمت، کاهش مسیرهای غیرفعال شدن از طریق جداسازی محل‌های فعال و سهولت نگهداری کاتالیزورها از جمله مزایای کاتالیزورهای ناهمگن است [۱۶-۱۲].

قابلیت بازیابی و امکان استفاده مجدد برای یک کاتالیزور می‌تواند یکی از خواص بسیار مهم به شمار آید. با توجه به اینکه تهیه اغلب کمپلکس‌های فلزی مشکل و گران است لذا استفاده از تکنیک قرار دادن کمپلکس‌ها بر روی بسترهای مناسب پلیمری یا معدنی بسیار حائز اهمیت است. از طرف دیگر سمیت برخی از کمپلکس‌های فعال کاتالیزوری و اثرات محیطی ناشی از آن‌ها باعث شده که تکنیک استفاده از بسترها یا نگه دارنده‌ها در این زمینه توسعه بیشتری یابد. در این تکنیک، کاتالیزورهای مورد استفاده به راحتی پس از اتمام واکنش با یک صاف کردن ساده از مخلوط واکنش جدا شده و می‌تواند برای دفعات بعدی مورد استفاده قرار گیرد. در بیشتر تحقیقات که در سال‌های اخیر در مورد کاتالیزورهای ناهمگن جدید یعنی کاتالیزورهای قرار داده شده بر روی بسترها یا تکیه گاه‌ها انجام می‌شود، محققین به دنبال یافتن کاتالیزورهایی با فعالیت بالا و نیز قابلیت بازیابی و استفاده مجدد طی مراحل متوالی طولانی می‌باشند؛ لذا ناهمگن نمودن کاتالیزورهای فعال فلزی زمینه مطالعاتی جذابی است که تحقیقات وسیعی بر روی آن همچنان ادامه دارد [۲۱-۱۷].

۱-۲-۱-۱- مراحل کاتالیز یک واکنش ناهمگن

واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن در سطح کاتالیزور اتفاق می‌افتد. از آنجا که ماده‌ی اولیه باید از توده سیال به سطح مشترک جامد/ سیال انتقال یابد، واکنش کلی شامل فرایندهای انتقال فیزیکی در کنار مراحل شیمیایی می‌باشد و ۷ مرحله متفاوت دارد:

۱- نفوذ یا پخش خارجی انتقال مواد واکنش‌دهنده از فاز سیال احاطه‌کننده ذرات کاتالیزور به سطح خارجی کاتالیزور

۲- نفوذ یا پخش داخلی انتقال مواد واکنش‌دهنده از سطح خارجی ذرات کاتالیزور از طریق حفرات به محل‌های فعال سطوح درونی‌تر

۳- جذب سطحی ماده واکنش‌دهنده روی محل فعال

۴- واکنش سطحی

۵- واجذب محصول از محل فعال

۶- پخش در جهت مخالف درونی، انتقال محصول از حفرات به سطح بیرونی

۷- پخش در جهت مخالف بیرونی، انتقال محصول از سطح خارجی به توده‌ی فاز سیال

۱-۱-۳- کاتالیزور آنزیمی (بیوکاتالیزورها یا زیست کاتالیزورها)

کاتالیزورهای خاص می‌باشند که نه همگن هستند و نه ناهمگن و بوسیله سلول‌های زنده تولید می‌شوند و عموماً آنزیم‌ها هستند و تمام آنزیم‌های شناخته شده نیز پروتئین هستند. این پروتئین‌ها با تشکیل سیستم کلوئیدی، عمل کاتالیز واکنش‌های بیوشیمیایی را انجام می‌دهند. عمل کاتالیزوری

آنزیم‌ها بسیار انتخابی است. مثلاً اوره آز با غلظت کم در محلول (0/1ppm) به عنوان کاتالیزور برای آبکافت اوره عمل می‌کند در حالی که بر روی آبکافت مشتقات اوره اثر قابل توجهی ندارد. این کاتالیزورها از نظر اینکه در محیط مایع حل می‌شوند، شبیه کاتالیزورهای فاز مایع همگن می‌باشد ولی منشا بیولوژیکی دارند [۲۲]. به عنوان مثال آنزیم‌های مولیبدن که در ذیل به آن اشاره می‌گردد.

۱-۳-۱- آنزیم‌های مولیبدن

مولیبدن تنها عنصر ردیف دوم سری واسطه است که دارای نقش زیستی است. مولیبدن از سال ۱۹۳۰ به دلیل نقش آن در سیستم‌های آنزیم تثبیت کننده نیتروژن شناخته شده است و برای بعضی از جنبه‌های متابولیسم در دامنه وسیعی از موجودات زنده ضروری می‌باشد. در ۵ سال اخیر بیش از ۲۰ آنزیم جدید که هم شامل مولیبدن و هم تنگستن هستند ثبت شده‌اند و اجزا خانواده آنزیم‌های تنگستن و مولیبدن بوسیله کریستالوگرافی مشخص شده است [۲۳]. آنزیم‌هایی که دارای نقش‌های متفاوت هستند، شامل ردکتازها، دهیدروژنازها، هیدروتازها، سولفیداکسیدازها و سولفید اگزانتین می‌باشند. در بعضی حیوانات اکسید شدن اگزانتین به اسید اوریک از طریق آنزیم‌های حاوی مولیبدن اتفاق می‌افتد و میزان اکسایش اگزانتین بستگی به میزان مولیبدن دارد. میزان غلظت مولیبدن همچنین بر روی سنتز پروتئین‌ها و متابولیسم آنها تأثیرگذار است. آنزیم‌های مولیبدن در آغازیان، قارچ‌ها، گیاهان و حیوانات برای جذب کربن و نیتروژن ضروری می‌باشند. در باکتری‌ها، آنزیم‌های حاوی مولیبدن برای متابولیسم‌های بی‌هوازی، استفاده از نیترات‌ها، دی‌متیل سولفوکسیدها، آمید اکسیدها، گوگرد، کربوکسیلاتها و دی‌اکسید کربن به عنوان پذیرنده الکترون نهایی ضروری هستند. جذب نیتروژن بوسیله گیاهان، جلبکها، قارچها و باکتریها در یک قسمت بوسیله ردوکتاز نیترات آنزیم مولیبدن آسان تر انجام می‌شود. در گیاهان آبسسیک^۱ اسید، هورمونی که رشد دانه‌ها و ریزش برگ‌ها

1 -Absicic acid

و دیگر اعمال گیاه را کنترل می‌کند از آلدئیدهای مربوط بوسیله اکسیداز آلدئید حاوی مولیبدن تولید می‌شود. همچنین در باکتری‌های متالوژنیک و کربوکسی دباکتری، اکسایش و کاهش CO_2 و CO بوسیله آنزیم‌های حاوی مولیبدن انجام می‌شود. آنزیم مولیبدنی اکسیداز آرسنیت^۲، اکسید شدن آرسنیت به آرسنات^۳ را کاتالیز می‌کند که مرحله‌ای از آن عامل تعیین کننده‌ای در رشد خزه دریایی می‌باشد.

اختلال‌هایی در بدن انسان چون نقرس، آگزما و کمبود اکسیدازها به عملکرد آنزیم‌های مولیبدن مربوط می‌باشد. کمبود اکسیداز یک اختلال ژنتیکی است که در اثر عدم فعالیت آنزیمی سولفید اگزانتین و اکسیداز آلدئید خود را آشکار می‌کند که تشکیل سولفیت منجر به عقب‌ماندگی ذهنی شدید، جدایی عدسی چشمی و مرگ زودرس می‌باشد. تعداد قابل توجهی از واکنش‌های اکسایش و کاهش که بوسیله آنزیم‌های مولیبدن کاتالیز می‌شوند از اکسیژن به طور غیر مستقیم برای انتقال الکترون استفاده می‌کنند. در سال ۲۰۰۸ محققین دریافتند که کمبود مولیبدن در اقیانوس‌ها از عوامل ایجاد محدودیت در طول عمر قارچ‌ها و موجودات ریز دریایی می‌باشد و همچنین باعث کمبود اکسیژن در اقیانوس‌ها بوده است [۲۳].

۱-۲- بستر و خواص آن

از آن جایی که انجام یک عمل کاتالیزوری ناهمگن بر حسب فعالیت، گزینش‌پذیری و طول عمر کاتالیزور ارزیابی می‌شود [۲۴] نه تنها انتخاب موادی که دارای خواص کاتالیزوری مطلوب هستند، حائز اهمیت است، بلکه ساخت کاتالیزور با ساختمان و پایداری مناسب نیز، از اهمیت خاصی برخوردار

2-Arsenit
3-Arsenat

است. یکی از ابزارهای مهم در کنترل ساختار و مقاومت یک کاتالیزور، انتخاب یک بستر مناسب است [۲۵].

اصطلاح بستر به موادی گفته می‌شود که قسمت بدنه کاتالیزور را تشکیل می‌دهند و ترکیبات فعال روی آن قرار می‌گیرد. بستر کاتالیزور اغلب فعالیت کاتالیزوری ندارد و بر اساس میزان مساحت و منافذ آن، روی فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزور تأثیر می‌گذارد. بستر نسبت به مواد فعال کاتالیزوری ارزان‌تر بوده و اغلب دارای مساحت زیادی می‌باشد [۱].

۱-۲-۱- دلایل انتخاب بستر برای ترکیبات فعال کاتالیزوری

۱- استفاده از بستر نه تنها به عنوان نگه‌دارنده ترکیبات فعال کاتالیزوری عمل می‌کند، بلکه از کلوخه شدن کاتالیزور جلوگیری کرده و در نتیجه پایداری و قدرت فیزیکی و عمر کاتالیزور را افزایش می‌دهد [۱۰].

۲- استفاده از کاتالیزورهای تثبیت شده از نظر اقتصادی مهم است، زیرا فلزاتی مثل پلاتین و ایریدیوم و غیره، گران‌قیمت هستند و استفاده از آنها در مقادیر زیاد در یک واکنشگاه، از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیست.

۳- فعالیت و گزینش‌پذیری کاتالیزور افزایش می‌یابد.

۴- با افزایش مساحت فعال کاتالیزور، فعالیت سطح بالا می‌رود.

۵- حساسیت در مقابل سموم با افزایش سطح فعال، کاهش می‌یابد.

۶- بستر کمک به پخش حرارت نموده و از حرارت بالا در یک نقطه جلوگیری می‌کند [۲۲].

۱-۳- انواع نگه‌دارنده‌ها

ماده‌ای که به عنوان نگه‌دارنده به کار می‌رود، می‌تواند یک ترکیب آلی یا معدنی باشد. برخی از پلیمرهای آلی از قبیل پلی استایرن، پلی آنیلین و پلی وینیل کلرید، پلی متاکریلات، پلی اتیلن ایمین، پلی اتیلن گلیکول و غیره و اکسیدهای معدنی مانند ، خاک‌های رس، آلومینا، زئولیت و همچنین سیلیکا می‌توانند به عنوان نگه‌دارنده استفاده شوند.

۱-۳-۱- نگه‌دارنده‌های آلی

استفاده از پلیمرهای آلی به عنوان نگه‌دارنده به دلیل میکرومحیط به وجود آمده برای واکنش‌ها در بافت پلیمری دارای مزایای زیادی مانند: قطبیت منحصر به فرد، کم‌ترین حلالیت در محیط واکنش، سهولت دستیابی به حفرات و محل‌های مناسب پلیمر جهت اتصال کاتالیزورها و خواص مکانیکی نسبتاً خوب می‌باشند. همچنین فاکتورهایی مانند: شکل، بافت و کنفورماسیون پلیمر ممکن است منجر به افزایش گزینش‌پذیری در واکنش‌های کاتالیزوری، بهبود پایداری کاتالیزور و افزایش احتمال جهت‌گزینی به دلیل ممانعت‌های فضایی گردد. در مقایسه با نگه‌دارنده‌های معدنی، استفاده از پلیمرهای عاملی شده، با محدودیت‌های زیر روبه‌رو می‌باشد:

۱- سطح پلیمرهای آلی در مقایسه با نگه‌دارنده‌های معدنی کم است.

۲- فرسودگی مکانیکی و عدم پایداری شیمیایی از مسائل مهمی هستند که استفاده از پلیمرهای آلی را محدود می‌کند.

۳- امکان واکنش‌های جانبی با پلیمر در طول واکنش وجود دارد.

۴- تهیه پلیمرهای عاملی شده ممکن است به سنتز آلی خاصی نیاز داشته باشد [۲۶]

روش‌های تثبیت کاتالیزور بر روی پلیمرهای آلی می‌تواند شامل موارد زیر باشد:

۱- به دام انداختن کاتالیزور در شبکه پلیمری

۲- جاذبه الکتروستاتیکی بین کاتالیزور و پلیمر

۳- پیوند کووالانسی کاتالیزور و پلیمر

۴- جذب سطحی کاتالیزور بر روی پلیمر از طریق برهمکنش‌های دوقطبی ضعیف یا پیوند هیدروژنی

از آنجا که در پیوند کووالانسی و الکتروستاتیکی شستشوی کاتالیزور از سطح نگه‌دارنده ناچیز و کاتالیزورهای فعال و پایداری تشکیل می‌شود، استفاده از این دو روش گسترده‌تر است.

۱-۳-۲- نگه‌دارنده‌های معدنی

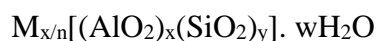
از مزایای این بسترهای معدنی در مقابل انواع بسترهای آلی، ساختار آنهاست. انعطاف‌پذیری ساختار پلیمر آلی باعث غیر فعال شدن کاتالیزور می‌شود ولی در بسترهای معدنی به دلیل ساختار سخت، کاتالیزورهای اتصال یافته به بستر، مانع واکنش‌های غیر فعال‌سازی کاتالیزور می‌شود.

جامدهای معدنی به طور گسترده به عنوان نگه‌دارنده استفاده می‌شوند. استفاده از جامدهای معدنی دارای مزایایی نسبت به سایر نگه‌دارنده‌ها می‌باشد. پایداری شیمیایی و گرمایی جامدهای معدنی آنها را با محدوده وسیعی از واکنشگرها و شرایط آزمایشگاهی سازگار می‌کند. همچنین مقاومت مکانیکی جامدهای معدنی سبب سائیدگی کمتر این ذرات در اثر حرکت و تکان خوردن و نیز حمله‌ی حلال در طی استفاده در یک رآکتور شیمیایی می‌گردد. یکی از مشکلات عمده در طراحی یک فرایند صنعتی، احتمال کاهش سایر ذرات هنگام استفاده از دانه‌های پلیمری به عنوان نگه‌دارنده است، ولی

استفاده از جامدهای معدنی موجب مشکلات کمتر می‌شود. از مهم‌ترین نگه‌دارنده‌های معدنی می‌توان به آلومینا، آلومینا سیلیکات، خاک رس، سیلیکا و زئولیت اشاره کرد [۲۷].

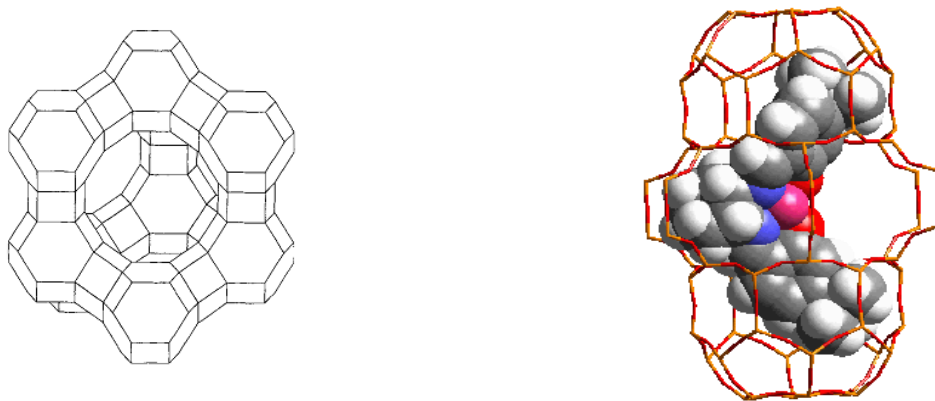
۱-۳-۲-۱- زئولیت

مواد معدنی جامد میکرو متخلخل به دو دسته آلومینو سیلیکات و آلومینو فسفات تقسیم می‌شوند. زئولیت‌ها از مواد معدنی آلومینو سیلیکاتی میکرو متخلخل می‌باشند که دارای شبکه‌های سه بعدی از چهاروجهی‌های $[\text{SiO}_4]^{-4}$ هستند و هر چهار اتم اکسیژن موجود در رئوس هر چهاروجهی به وسیله چهاروجهی‌های مجاور مشترک می‌باشند. اگر هر چهاروجهی موجود در شبکه حاوی یک اتم سیلیسیم به عنوان اتم مرکزی باشد، ساختار از نظر الکتریکی خنثی خواهد بود. اما در ساختار زئولیت-ها، بعضی از اتم‌های سیلیسیم چهاروجهی با اتم آلومینیوم سه ظرفیتی جایگزین شده و باعث ایجاد کمبود بار مثبت در شبکه ساختاری می‌گردند. این کمبود بار با حضور کاتیون‌های تک ظرفیتی و دو ظرفیتی مثل Na^+ ، K^+ ، Ca^{2+} ، Mg^{2+} و غیره جبران می‌شود. این یون‌های مثبت نسبتاً به طور آزادانه نگه‌داشته شده و می‌تواند به آسانی در تماس با محلول باشند. فرمول سلول واحد زئولیت‌ها را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:



در این فرمول M می‌تواند هر کاتیون قلیایی و قلیایی خاکی با ظرفیت n باشد. w تعداد مولکول‌های آب است و x و y اعداد کوچکی هستند که مجموع آنها نمایانگر تعداد ۴ وجهی‌ها در سلول واحد است. قرار گرفتن فیزیکی کمپلکس‌های فلزی درون فضاهای متخلخل دارای مزایایی نسبت به اتصال یونی یا کووالانسی به یک نگه‌دارنده می‌باشد. کمپلکس فلزی می‌تواند به آسانی در محدوده حفره داخلی زئولیت حرکت کند، ولی به دلیل کوچک بودن منافذ نمی‌تواند از آن خارج شود.

زئولیت‌ها به دلیل داشتن حفره و کانال در ساختار کریستالی به عنوان نگه‌دارنده‌های کاتالیزوری استفاده می‌شوند [۲۸،۲۹] (شکل ۱-۱).



شکل ۱-۱: به دام افتادن کاتالیزور در محفظه زئولیت [۲۸]

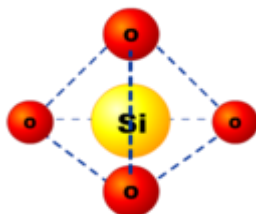
مزایای زئولیت‌ها عبارتند از:

- ۱- سطح داخلی زیاد و ظرفیت جذب بالا
 - ۲- اندازه متغیر ابعاد حفره‌ها و کانال‌ها در دامنه وسیع ($^{\circ}13A-4$)
 - ۳- گزینش‌پذیر بودن نسبت به شکل و اندازه به دلیل خصلت الک مولکولی و ساختار متخلخل آن
 - ۴- پایداری حرارتی بالا
- ولی زئولیت‌ها دارای محدودیت‌هایی از قبیل مسدود شدن منافذ و کانال‌های عبوری، قرار گرفتن کاتالیزور روی سطح زئولیت و استخراج مواد باقی‌مانده درون کانال‌ها و حفره‌ها می‌باشند.

۱-۳-۲-۲- سیلیکا

ترکیب شیمیایی سیلیکون دی‌اکسید که به عنوان سیلیکا شناخته می‌شود، اکسیدی از سیلیکون با فرمول شیمیایی SiO_2 است. در اکثر سیلیکات‌ها، سیلیسیم دارای کوئوردیناسیون چهار وجهی است (شکل ۱-۲). نگه‌دارنده‌های سیلیکا در مقایسه با پلیمرها پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی بالایی دارند.

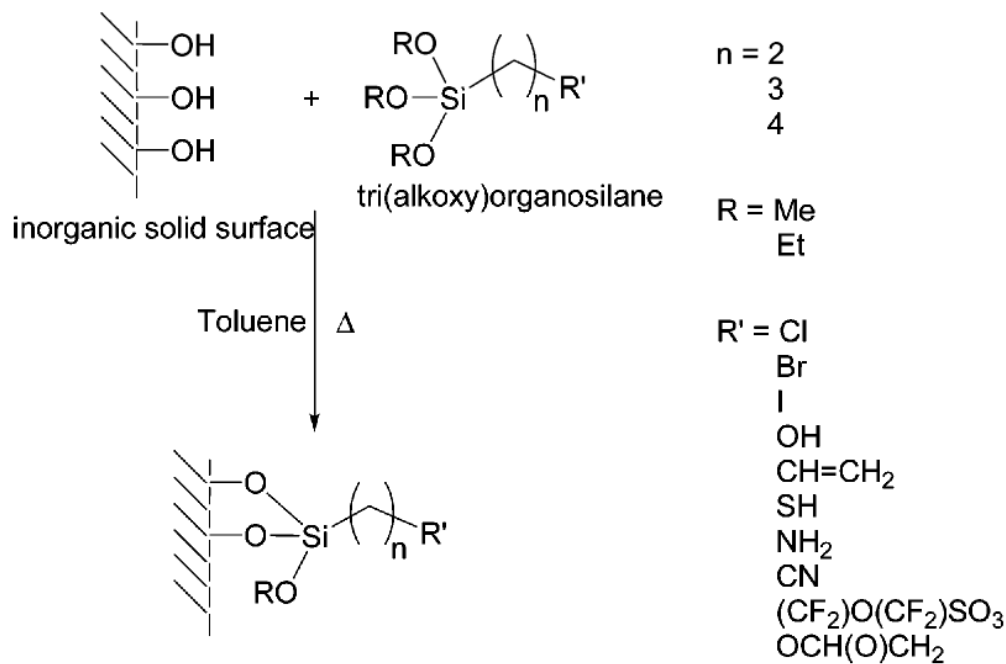
علاوه بر اشکال آمورف، سیلیکا دارای اشکال بلوری مانند آلفا-کوارتز، بتا-کوارتز و فاجاسیت می‌باشد. فاجاسیت یکی از اشکال بلوری است که به عنوان نگه‌دارنده کاربرد وسیعی دارد و دارای ۹۹٪ سیلیکا و سطح زیاد می‌باشد.



شکل ۱-۲: سیلیکا [۳۰]

اتصال کووالانسی کاتالیزور به سطوح سیلیکای معدنی که یکی از بهترین روش‌های تثبیت است برای اولین بار در اواخر ۱۹۷۰ مورد مطالعه قرار گرفت [۳۰]. سطح سیلیکا دارای دو دسته از گروه‌های عاملی شامل سیلوکسان (Si-O-Si) و سیلانول (Si-OH) است. بنابراین اصلاح سیلیکاژل می‌تواند از طریق واکنش یک مولکول مشخص بر روی سیلوکسان یا سیلانول صورت گیرد. یک روش برای عامل‌دار کردن سطح، واکنش گروه‌های هیدروکسیل سطح با واکنشگرهای اورگانوسیلان مانند تری‌آلکوکسی‌سیلان‌ها می‌باشد. این اورگانوسیلان‌ها معمولاً دارای سه گروه ترک‌کننده متصل به اتم سیلیسیم (گروه‌های تری‌آلکوکسی) و یک زنجیره آلکیل خطی یا حلقه آروماتیک دارای یک گروه

عاملی انتهایی می‌باشند. در واقع سیلیکای سیلیل‌دار شده یک ماده هیبریدی است که در آن یک گروه عاملی آلی به صورت کووالانسی به سطح این جامد معدنی متصل شده است که از این گروه‌های آلی برای پیوند زدن لیگاند یا فلز به سطح سیلیکا از طریق یک تراکم ساده استفاده می‌شود [۳۱](شکل ۳-۱).

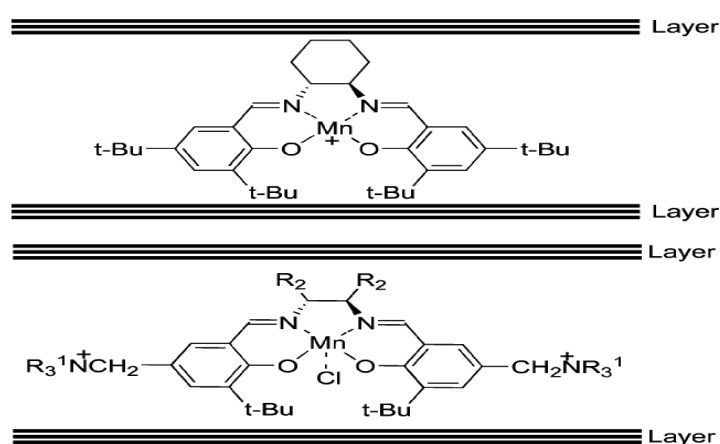


شکل ۳-۱: عامل‌دار کردن سطح جامدات معدنی [۳۱]

۳-۱-۳-۲-۳- خاک رس^۴

خاک رس از جمله جامدات معدنی دیگری است که برای تثبیت استفاده می‌شود، خاک‌های رس، آلومینا سیلیکات‌های لایه‌ای هستند که صفحات آنها متشکل از دو لایه‌ی دو بعدی نامتناهی از SiO_4 تتراهدرال است که یک لایه‌ی میانی از AlO_6 اکتاهدرال را در بین خود دارند [۳۲، ۳۳]. لایه‌های

آلومینا-سیلیکات بسته به ترکیب شیمیایی خود و آلومینیوم موجود در خاک، بار منفی دارند که کاتیون‌های خنثی کننده مورد نیاز (معمولاً سدیم و پتاسیم) در فضاهای درونی قرار گرفته‌اند، مانند زئولیت‌ها. کاتیون‌های موازنه کننده‌ی بار می‌توانند با یون‌های دیگر مبادله شوند. به دلیل ساختار لایه‌ای و توانایی تبادل یونی، خاک‌های رس می‌توانند برای پشتیبانی کمپلکس‌های سالن با بار مثبت از طریق تبادل یون استفاده شوند. معمولاً تثبیت درون فضای بین لایه‌ای این جامدها از طریق برهم-کنش‌های کولمبی بین لایه‌های منفی و کمپلکس‌های سالن مثبت حاصل می‌شود [۳۲] (شکل ۴-۱).



شکل ۴-۱: تثبیت کمپلکس‌های سالن کایرال در خاک رس با فرایند تبادل کاتیونی [۳۲]

۱-۳-۲-۴- آلومینا

یکی دیگر از انواع بسترهای جامد برای تثبیت کاتالیزورهای همگن بوده و در مقابل بازها نسبت به سیلیکاژل پایدارتر است و فعالیت و گزینش‌پذیری بالاتری را در برخی از واکنش‌ها نشان می‌دهد و احتمالاً به همین دلیل آلومینا به تنهایی می‌تواند بعضی از واکنش‌های ناهمگن را کاتالیز کند. آلومینا یک محیط شدیداً قطبی را ایجاد می‌کند که محیط اطراف واکنش را تغییر داده و موقعیت مطلوبی را برای واکنش‌های استخلافی ارائه می‌دهد [۳۴].

۴-۱- روش‌های قرار دادن کمپلکس‌های فلزی روی نگه‌دارنده‌ها

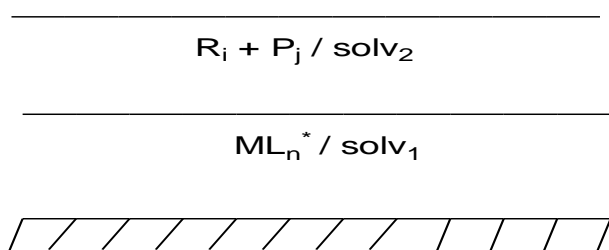
روش‌های مختلفی برای قرار دادن کمپلکس‌های فلزی بر روی نگه‌دارنده‌ها مورد استفاده قرار گرفته است که می‌توان آن‌ها را به دو دسته کلی تقسیم کرد [۳۵-۳۸]:

۱- روش‌هایی که در آن‌ها تا حد ممکن کره کوئوردیناسیون فلز حفظ می‌شود. این روش‌ها می‌توانند شامل موارد زیر باشند:

الف) الحاق کاتالیزورهای همگن بر روی اکسیدهای فلزی یا پلیمرهای حاوی لیگاند کوئوردینه شونده.

ب) کپسوله کردن^۵ یا در قفس کردن^۶ کاتالیزور در حفرات خالی نگه‌دارنده‌های معدنی یا آلی.

ج) قرار دادن کاتالیزورهای همگن در یک لایه نازکی از یک حلال (غیر فرار یا هیدروفیل) از طریق رسوب دادن آن بر روی سطح جامد. در این روش واکنشگرها و محصولات یا در فاز گازی هستند و یا در حلال ثانوی امتزاج ناپذیر نسبت به حلال اولی قرار دارند (شکل ۱-۵). این روش، روش تهیه کاتالیزورهای فاز مایع قرار داده شده بر روی نگه‌دارنده^۷ نامیده می‌شوند. در نهایت این دسته کاتالیزورها که ساختمان کمپلکس فلزی تقریباً همانند کاتالیزور همگن است را کاتالیزورهای همگن قرار گرفته بر روی نگه‌دارنده^۸ می‌نامند.



شکل ۱-۵: اساس تهیه کاتالیزور فاز مایع قرار داده شده بر روی نگه‌دارنده [۳۵]

5 -Encapsulation

6 -Encaging

7- Supported liquid(aqueous) phase catalyst(SLPC)

8- Supported homogeneous catalys

۲- روش‌هایی که در آن‌ها کمپلکس‌های فلزی از طریق پیوند مستقیم مرکز فلزی و اتم‌های سطحی بر روی تکیه گاه قرار می‌گیرد. این فرایند تغییرات عمده‌ای را در محیط لیگاندی حول فلز مرکزی به وجود می‌آورد. می‌توان این فرایندها را به دو صورت مجزا در نظر گرفت:

الف) روشی که در آن کمپلکس فلزی به صورت یک کاتالیزور همگن پیش ساز^۹ عمل می‌کند، لذا ساختار کمپلکس قرار داده شده بر روی تکیه گاه نه تنها متفاوت از کمپلکس پیش ساز بلکه متفاوت از هر کاتالیزور همگن شناخته شده می‌باشد.

ب) کمپلکس پیش ساز آلی-فلزی یک کاتالیزور نیست بلکه به گونه‌ای انتخاب می‌شود که واکنش آن با نگه دارنده منجر به الحاق دقیق و تمیز فلز بر روی تکیه گاه شود. در مرحله بعد این کمپلکس قرار داده شده بر روی تکیه گاه از طریق شیمیایی به کاتالیزور مولکولی قرار گرفته بر روی تکیه گاه برای واکنش مورد نظر تبدیل می‌شود. این دسته از کاتالیزورها را کاتالیزورهای مولکولی ناهمگن^{۱۰} می‌نامند.

۱-۴-۱- کاتالیزورهای همگن قرار داده شده بر روی تکیه‌گاه

یک راه جهت بهبود پایداری کمپلکس فلزی تحت شرایط واکنش، با جلوگیری کردن از تجمع و دیمر شدن اجزاء کاتالیزوری و نیز افزایش انتخابگری با استفاده از دیواره‌ی حفرات جامد از طریق اعمال ممانعت‌های فضایی بوسیله این دیواره‌ها امکان پذیر است. کپسوله کردن کمپلکس‌های فلزی در جامدات معدنی اصولاً به سه روش انجام می‌شود. در دو تا از این روش‌ها کمپلکس در درون شبکه متخلخل از پیش تهیه شده از طریق کپسوله کردن یا درج کردن در لایه‌لایه لایه‌ها قرار داده می‌شود. در روش سوم کمپلکس از ابتدا به عنوان یک واکنش دهنده در مخلوط سنتز جامد حضور دارد که ضمن تشکیل شبکه جامد کمپلکس فلزی در درون حفرات به دام می‌افتد.

9 -Precursor catalyst

10 -Heterogeneous molecular catalyst

۱-۴-۱-۱- کپسوله کردن^{۱۱}

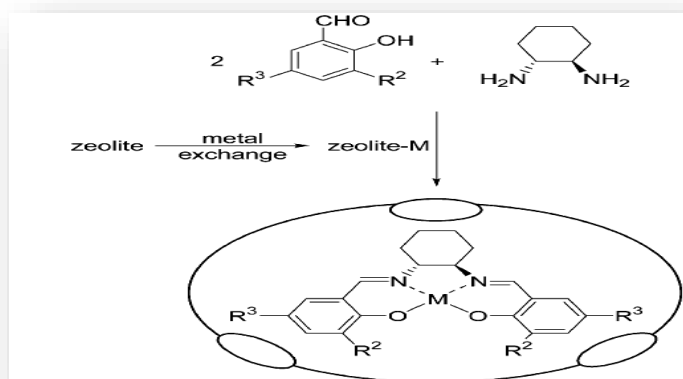
در روش کپسوله کردن، ماکروسیکل‌های فلزی می‌توانند از طریق تعویض کاتیون یا واکنش جانشینی لیگاند به صورت کپسول، در درون حفرات یک جامد معدنی مثل زئولیت قرار گیرد و مزایای کاتالیزورهای همگن و ناهمگن را همزمان با هم داشته باشند و بدین وسیله از قید بسیاری از مشکلات رها می‌گردند، چون ماکروسیکل‌های فلزی در قفس زئولیت‌ها به دام می‌افتند. اگر قفس به اندازه کافی بزرگ باشد کمپلکس فلزی داخل آن به راحتی حرکت می‌کند، در واقع اندازه کمپلکس فلزی بسیار مهم است و تا حدودی اندازه محصولات را کنترل می‌کند.

اصطلاح کمپلکس کشتی در بطری به طور گسترده برای این کاتالیزورهای کپسوله شده بکار می‌رود. این کاتالیزورها همچنین مدل‌های ساختاری از آنزیم‌ها هستند [۳۹].

ماکروسیکل‌های فلزی کپسوله شده در زئولیت‌ها می‌توانند به روش‌های مختلف سنتز شوند: [۴۰]

(۱) روش کمپلکس شدن درون‌زئولیتی یا لیگاند انعطاف‌پذیر، نفوذ یک لیگاند به درون حفرات زئولیت و کمپلکس شدن با یون فلزی باعث افزایش حجم شده و در نتیجه خروج آن را مشکل می‌سازد. این روش برای تهیه کمپلکس‌های فلز-سالن کپسوله شده مناسب است (شکل ۱-۶).

(۲) روش سنتز درون‌زئولیتی یا سنتز الگو، شامل نفوذ پیش ماده لیگاند به درون منافذ زئولیت می‌باشد که این‌ها در اطراف یک یون فلزی درون‌زئولیتی جمع می‌شوند که به عنوان الگو عمل می‌کند. اساس این روش ایجاد بطری در اطراف کشتی بوسیله تبلور زئولیت حول یک کمپلکس فلزی است که به صورت قالب برای سنتز زئولیت عمل می‌کند [۳۹، ۴۰] (شکل ۱-۷).



شکل ۱-۶: تهیه کمپلکس سالن کایرال محصور شده درون زئولیت [۴۰]



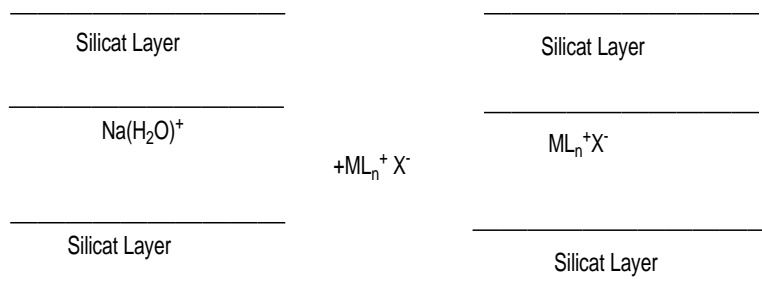
شکل ۱-۷: سنتز درون زئولیتی

۱-۴-۲- درج کردن کاتالیزور در لایه‌های لایه‌ها^{۱۲}

در این روش کاتالیزور کاتیونی بین لایه‌های سیلیکات خاک رس قابل تورم از قبیل اسمتیت^{۱۳} از طریق تعویض یون قرار می‌گیرد (شکل ۱-۸). در تمام موارد با افزایش فاصله بین لایه‌ها می‌توان حدس زد که این عمل به طور کامل صورت می‌گیرد. کاتالیزورهای تهیه شده بدین روش برای واکنش‌های گوناگونی از قبیل هیدروژناسیون آلکن‌ها و استرهای کربوکسیلیک غیر اشباع آلفا و بتا مورد استفاده

12- Intercalation
13 -Smectites

قرار گرفته است. اثرات قوی حلال در این کاتالیزورها مشاهده شده است که به دلیل تغییر در میزان تورم خاک رس بوسیله حلال به وجود می‌آید. تفاوت در انتخابگری این گونه کاتالیزورها نسبت به کاتالیزورهای همگن مربوطه ناشی از اثرات فضایی و نیز اثرات شیمیایی سطحی می‌باشد.



شکل ۸-۱: تهیه کمپلکس‌های درج شده در لابه‌لای لایه‌ها [۴۱]

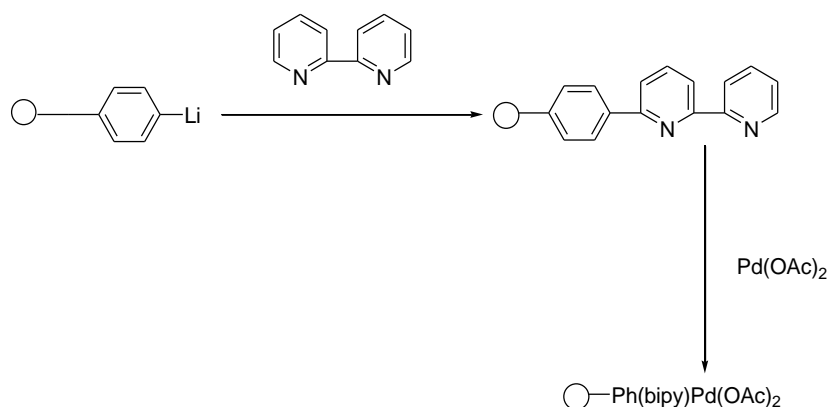
۳-۱-۴-۱- کاتالیزورهای به دام انداخته شده

در این روش کمپلکس فلزی مستقیماً در مخلوط واکنش تهیه‌ی نگهدارنده‌ی جامد قرار گرفته و کمپلکس همزمان با تهیه جامد در درون حفرات آن قرار می‌گیرد. برای مثال در فرایند سل-ژل با استفاده از کمپلکس‌های عامل‌دار شده $\text{ML}_n \sim \text{Si}(\text{RO})_3$ ، یک جامد با توزیع یکنواخت بخش‌های فلزی در کل جامد بدست می‌آید. کاتالیزور در جامد به دام می‌افتد اما همچنان که مساحت سطح و تخلخل آن افزایش می‌یابد دسترسی واکنشگر به مرکز فلزی امکان‌پذیر می‌شود. مطالعه جزئیات خواص کاتالیزوری کاتالیزورهای نوع ویلکینسون، کاتالیزورهای همگن و ناهمگن تهیه شده به روش‌های مختلف نشان می‌دهد که کاتالیزورهای تهیه شده به روش سل-ژل فعالیت مشابه‌ای را نشان می‌دهند، اما پایداری این کاتالیزورها بسیار بالا است. نمونه‌هایی دیگر از این نوع کاتالیزورها با کمپلکس‌های به دام افتاده‌ی دیگر با مشابه‌های سولفونی و نمک آمونیوم چهارتایی با این روش تهیه شده است و فعالیت‌های خوبی را در واکنش‌های ایزومریزاسیون، هیدروژناسیون و هیدروفرمیل‌اسیون

آلکن‌ها، هیدروژناسیون آلکن‌های غیر اشباع آلفا و بتا نشان داده‌اند و مشاهده شده که این کاتالیزورها پایداری خوبی دارند.

۴-۱-۴-۱- الحاق کاتالیزور به تکیه‌گاه عامل‌دار شده

این روش یکی از روش‌های اولیه بوده که در آن پلیمرهای آلی و یا اکسیدهای معدنی ابتدا عامل‌دار می‌شوند و سپس کاتالیزور فلزی از طریق عامل الحاق شده به تکیه‌گاه به بستر پلیمری یا اکسیدی از طریق الکترواستاتیکی یا کووالانسی به آن متصل می‌شود. عموماً عامل‌هایی که بر روی تکیه‌گاه‌ها قرار می‌گیرند اتصال دهنده‌هایی هستند که حاوی یک یا چند اتم دهنده مانند: فسفر، نیتروژن، اکسیژن و یا گوگرد بوده و یا اتصال دهنده‌هایی هستند که دارای چند نوع اتم دهنده می‌باشند. نمونه‌ای از آن در شکل (۹-۱) آورده شده است.



شکل ۹-۱: الحاق کمپلکس بر روی پلی استایرن از طریق بی پیریدین [۴۲]

۱-۵- اپوکسایش

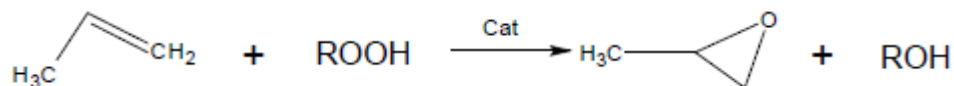
اکسایش استوکیومتری غیر کاتالیزوری با استفاده از اکسندهای سنتی مثل دی کرومات، کرومات، پرمنگنات و غیره هنوز هم برای فرایندهای زیادی مثل شکستن اکسایشی پیوند دوگانه $C=C$ ، تبدیل الکلها به اسیدها، آلدهیدها، کتونها و غیره استفاده می‌شود. حتی در ساخت مواد دارویی، عطرها، مواد شیمیایی و کشاورزی نیز استفاده می‌شود. اما با وجود نقش مهم اکسایش‌های غیر کاتالیزوری روند کلی به سمت توسعه‌ی فرایند کاتالیزوری به جای اکسندهای سنتی است.

این اکسایش‌های کاتالیزوری از نقطه نظر شیمی سبز و سازگاری با محیط، کاهش حجم محصولات فرعی و سمی بودن فلزات مهم می‌باشند. در اکسایش‌های کاتالیزوری، اکسندها عموماً اکسیژن مولکولی، هیدروژن پراکسید، آلکیل هیدرو پراکسید، پرسولفات، پرکربنات و پربورات می‌باشند که هیچ یون فلزی را به عنوان محصول فرعی در فرایندها برجا نمی‌گذارند. در واقع جستجوی کاتالیزوری نیرومند که بتواند واکنش‌های اکسایشی گزینشی را با اکسندهای ارزان قیمت و بدون تولید ضایعات سمی انجام دهد، بسیار حائز اهمیت است. اکسایش کاتالیزوری با فلزات واسطه، به دلیل توانایی انتخابگری که بوسیله کمپلکس‌های این فلزات حاصل می‌شود، اخیراً مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۴۳].

۱-۵-۱- روش تهیه اپوکسیدها

اپوکسیدها که اکسیران نامیده می‌شوند، اترهای حلقوی هستند، که این حلقه سه عضوی تقریباً به شکل یک مثلث متساوی‌الاضلاع بوده و از یک اتم اکسیژن و دو اتم کربن تشکیل شده است. این مولکول به دلیل فشار زاویه‌ای شدید، واکنش‌پذیری فوق‌العاده زیادی نسبت به اترهای دیگر دارد. اپوکسیدها به طور معمول از واکنش آلکنها با پراسیدها تهیه می‌شوند. یکی از پرکاربردترین

معرف‌های اپوکسید کردن به خاطر شرایط ملایم و بهره‌ی بالا، متا-کلروپروکسی بنزوئیک‌اسید m-CPBA، است. اما ضایعات کلردار تولید شده بالقوه خاصیت انفجاری دارند (شکل ۱-۱۰).



شکل ۱-۱۰: فرایند اپوکسیداسیون اولفین‌ها به وسیله‌ی آلکیل هیدروژن پراکسید [۴۳]

H₂O₂ بعد از دی‌اکسیژن احتمالاً بهترین اکسید کننده از نظر جنبه‌های محیطی و اقتصادی و همچنین محصولات بی‌خطر آن می‌باشد [۴۴]. هیدروژن پراکسید و متا-کلروپروکسی بنزوئیک‌اسید هر دو یک اتم اکسیژن به سوسترای آلکن می‌دهند.

۱-۵-۲- اپوکسایش کاتالیز شده‌ی فلزی با آلکیل هیدروپراکسیدها: سینتیک و مکانیسم

اپوکسایش کاتالیزوری اولفین‌ها یک واکنش صنعتی مهم و یک روش سنتزی مفید برای تولید دامنه وسیعی از فرایندهای شیمیایی مطلوب است. اپوکسیدها به دلیل تنوعشان به عنوان حدواسط، ارزش زیادی در شیمی سنتز مواد آلی و تکنولوژی‌های شیمیایی دارند، چون آنها مستقیماً از اکسایش آلکن‌ها بوسیله منابع اکسیژن در حضور کاتالیزورهای مختلف تولید می‌شوند.

اپوکسایش کاتالیز شده‌ی فلزی با آلکیل هیدروپراکسیدها مشخصه‌های زیر را نشان می‌دهند [۴۶،۴۵]:

۱- فلزات با پتانسیل اکسایش پایین و اسیدیته لوئیس بالا در حالت‌های اکسایش بالای خود بهترین کاتالیزورها هستند و ترتیب فعالیت به صورت $Ti > V > W > Mo$ را نشان می‌دهند. فلزاتی نظیر کبالت، منگنز، آهن و مس که به راحتی تجزیه همولیتیک آلکیل هیدروپراکسیدها را از طریق مسیر تک الکترونی پیش می‌برند نیز فعال هستند. برخی عناصر اصلی نظیر بور و قلع نیز فعال هستند هر چند که به طور قابل ملاحظه‌ای نسبت به مولیبدن فعالیت پایین‌تری دارند.

۲- کاتالیزورهای فعال شامل فلزات در بالاترین حالت اکسایش خود قرار دارند نظیر $V(V)$ ، $Ti(IV)$ ، $Mo(VI)$ و $W(VI)$ ، اما برخی استثناء مثل $Mo(CO)_6$ پیش‌ساز نیز وجود دارد که به بالاترین حالت اکسایش اکسید می‌شود.

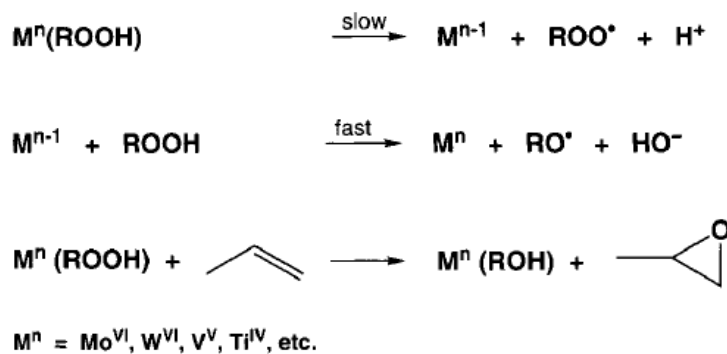
۳- حلال‌هایی با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه الکل‌ها و آب شدیداً از پیشرفت واکنش از طریق رقابت برای کوئوردیناسیون به فلز مرکزی کاتالیزور جلوگیری می‌کنند. نتیجتاً خود بازدارندگی بوسیله الکل تولید شده نیز مشاهده می‌شود و ترتیب $W > Mo > Ti > V$ برای آن مشاهده شده است. مناسب‌ترین حلال‌ها، حلال‌های هیدروکربنی هستند هر چند که هیدروکربن‌های کلردار سرعت‌های بالایی را نشان می‌دهند.

۴- سرعت واکنش‌ها با استخلاف پیوند دوگانه با گروه‌های آلکیل الکترون دهنده افزایش می‌یابد که با یک عامل اپوکسید کننده الکتروفیلی سازگاری دارند. ساختار RO_2H تنها اثر اندکی بر روی سرعت و انتخابگری دارد.

۵- اپوکسایش فضا ویژه است. برای مثال آلکن‌های ترانس تنها اپوکسید ترانس را می‌دهند.

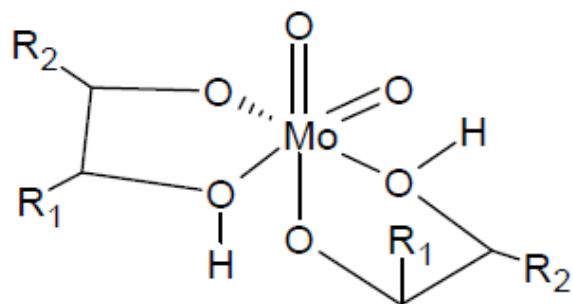
۶- محصول جانبی از واکنش رقابتی کاتالیزور شده‌ی فلزی به وجود آمده از تجزیه همولیتیک حاصل می‌شود.

همانطور که در شکل ۱۱-۱ مشاهده می‌شود واکنش (۱) که سرعت کمتری دارد مرحله تعیین کننده سرعت است و لذا مسیر اپوکسیدی بر سرعت‌های نسبی معادله (۲) غلبه می‌کند. در عمل معمولاً از نسبت بالای آلکن برای توقف تجزیه غیر محصولی هیدروپراکسید استفاده می‌کنند. همچنین حذف مقادیر ناچیز آب اثرات مثبتی را جهت انتخاب مسیر اپوکسیدی دارد.



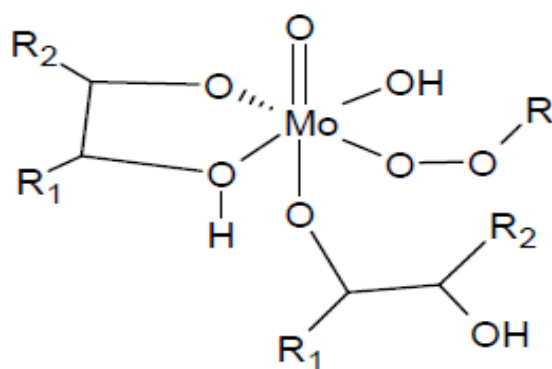
شکل ۱۱-۱: معادله سرعت [۴۵]

۷- در بسیاری از موارد اثر لیگاند مشاهده نشده است. سرعت‌های اپوکسایش کاتالیز شده با مولیبدن مستقل از ساختار ترکیبات مولیبدن استفاده شده است. به طور کلی می‌توان گفت که اجزاء کاتالیزوری یکسانی در تمام موارد حاصل می‌شود. این با بازیابی کاتالیزور و شناسائی آن به صورت یک کمپلکس دی‌اکسو مولیبدن (VI) ترانس-۲،۱-دی‌ال حاصل از محصول اپوکسید تأیید شده است. مشابه با سایر کمپلکس‌های دی‌اکسو مولیبدن، کمپلکس احتمالاً حاوی گروه‌های اکسو با آرایش سیس است (ساختار ۱)



شکل ۱-۱۲: ساختار ۱ [۴۵]

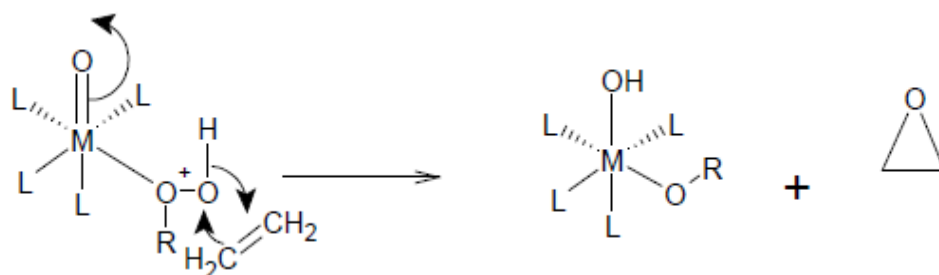
با وجود این، کمپلکس‌های ۱،۲-دی‌ال نسبت به واکنش‌های جانشینی تغییرپذیر هستند و ممکن است با لیگاندهای مقاوم در برابر اکسایش با قدرت کوئوردیناسیونی بالا جانشین شود. به علاوه لیگاندهای کمپلکس شونده‌ی قوی کاملاً از اپوکسایش جلوگیری می‌کنند. سرانجام سهولت تعویض لیگاند با استفاده از فلز خاصی تغییر می‌یابد. در کمپلکس فعال فلز- RO_2H یکی از محل‌های کوئوردیناسیون در ساختار ۱ برای کوئوردینه شدن قابل دسترس است همانند ساختار ۲.



شکل ۱-۱۳: ساختار ۲ [۴۵]

۱-۶- مکانیسم انتقال اکسیژن

انتخابگری بالای مشاهده شده از بسیاری از آلکن‌ها و فضاگزینی اپوکسایش تنها با مکانیسم هترولتیک سازگاری دارد. عموماً پذیرفته شده که این شامل انتقال اکسیژن (کنترل سرعت) از کمپلکس آلکیل پراکسومتال الکترون دوست به پیوند دوگانه آلکن است. با وجود این علی‌رغم مطالعات وسیع، مکانیسم مرحله انتقال اکسیژن هنوز مورد بحث و جدل است. مکانیسم زیر (شکل ۱-۱۴) بوسیله شلدون در سال ۱۹۷۳ ارائه شده است [۴۷].



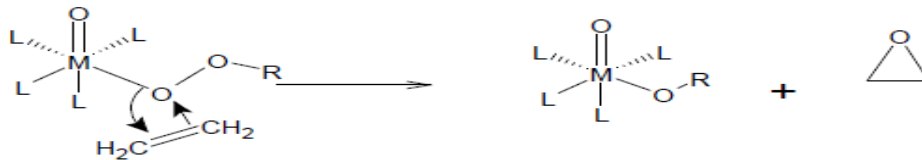
شکل ۱-۱۴: مکانیسم شلدون در اپوکسیداسیون آلکن‌ها [۴۷]

بعداً شارپلس بر اساس دلایل فضایی مکانیسمی بر طبق شکل ۱-۱۶ ارائه داد که در آن کوئوردیناسیون آلکیل پراکسو از طریق اکسیژن نزدیک^{۱۴} نسبت به اکسیژن دورتر^{۱۵} محتمل‌تر است [۴۷]. مکانیسم نمایش داده شده با شکل ۱-۱۶ با اندکی تغییر در شکل ۱-۱۵ مشابه مکانیسم ارائه شده برای اپوکسایش با H_2O_2 است. فعالیت بالا و انتخابگری‌های سین مشاهده شده در اپوکسایش آلکیل‌الکل‌ها به راحتی با مکانیسم‌های شکل‌های ۱-۱۵ و ۱-۱۶ قابل توصیف است که شامل انتقال اکسیژن از یک گروه آلکیل پراکسومتال به پیوند دوگانه‌ی یک لیگاند آلیل‌الکل است، که در آن آلیل‌الکل از طریق عامل الکیلی به فلز کوئوردینه شده است. فعالیت استثنایی کاتالیزورهای وانادیوم در

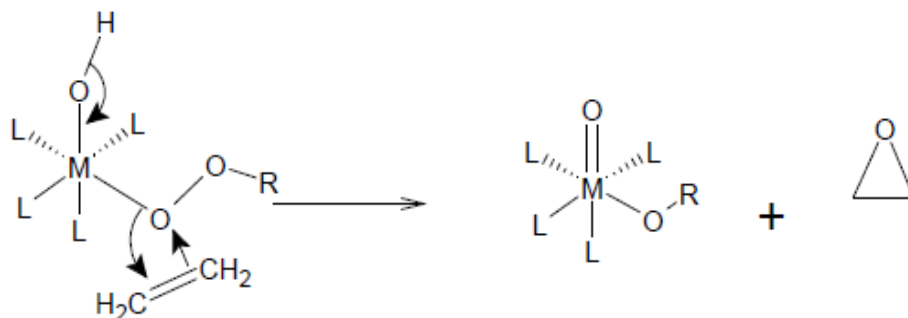
14-Distal oxygen

15- Proximal oxigen

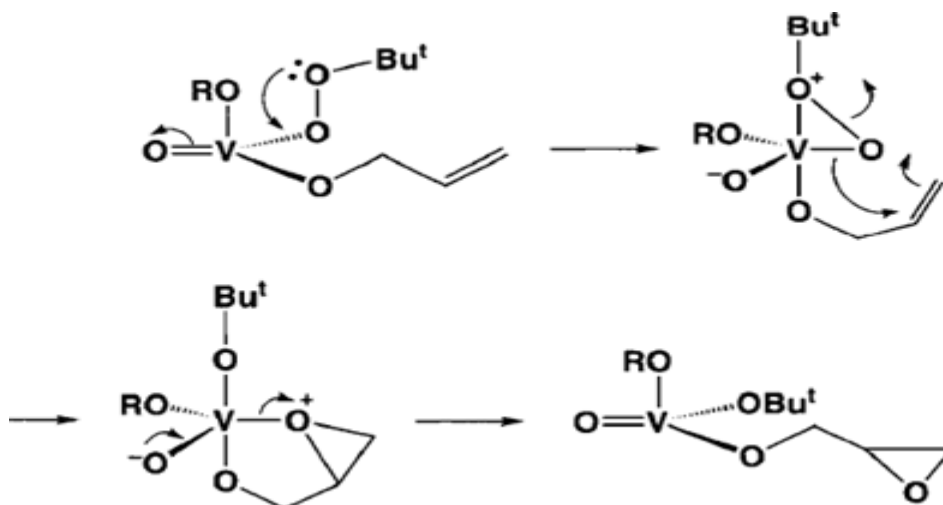
اپوکسایش آلیل الکل‌ها در حضور آلکیل هیدروپراکسیدها با تمایل بالای وانادیوم برای لیگاندهای
الکیلی سازگاری دارد (مکانیسم ارائه شده در شکل ۱-۱۷)



شکل ۱-۱۵: مکانیسم شارپلس با کاتالیزور حاوی مولیبدن در اپوکسیداسیون اتیلن [۴۷]

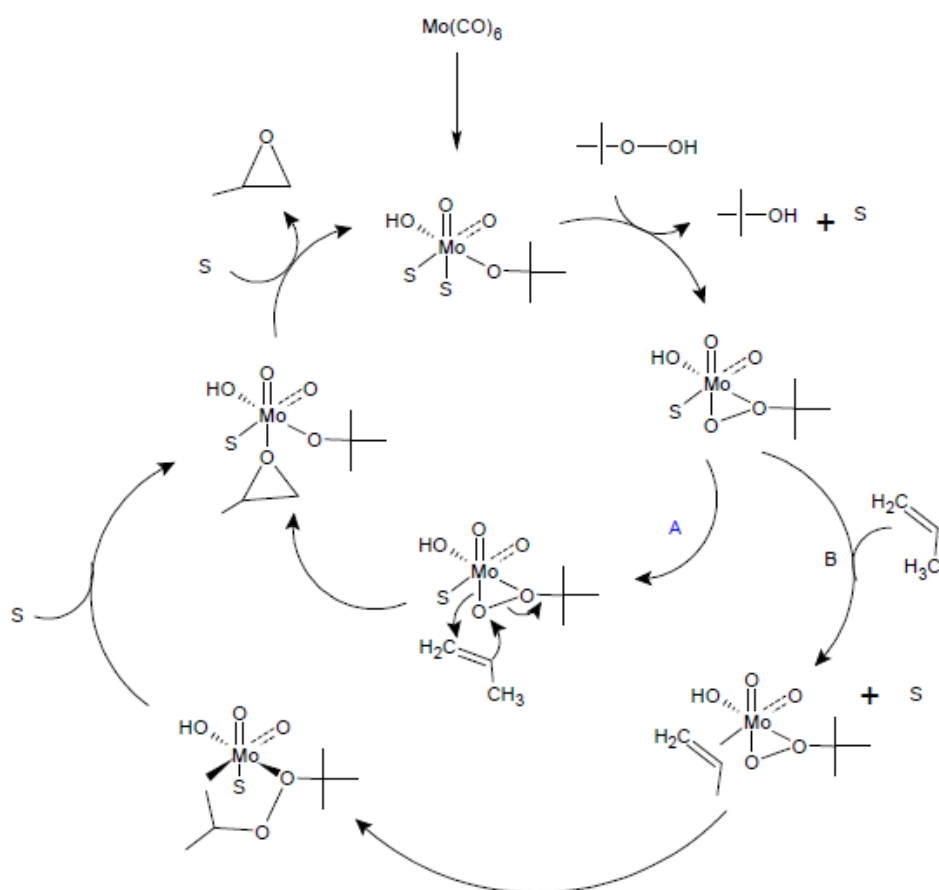


شکل ۱-۱۶: مکانیسم شارپلس با کاتالیزور حاوی مولیبدن در اپوکسیداسیون اتیلن [۴۷]



شکل ۱-۱۷: مکانیسم شارپلس با کاتالیزور حاوی وانادیوم در اپوکسیداسیون اتیلن [۴۷]

مکانیسم دیگری برای انتقال اکسیژن بوسیله میمن^{۱۶} ارائه شده است که در آن ابتدا کوئوردیناسیون اولیه آلکن به فلز رخ می‌دهد و متعاقب آن افزایش به پیوند دوگانه فلز - اکسیژن در مرحله کنترل سرعت صورت می‌گیرد که به تشکیل شبه حلقه‌ی دی‌اکسو متالو سیکلوپنتان منجر می‌شود که این حلقه بعداً به اپوکسید و متال‌الکوکسید تجزیه می‌شود [۴۸]. این مکانیسم در شکل ۱۸-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱۸: مکانیسم میمن در اپوکسایش پروپیلن کاتالیز شده با کمپلکس مولیبدن [۴۸]

۱-۷- مروری بر سیستم‌های کاتالیزوری حاوی مولیبدن

از دهه ۱۹۷۰، کمپلکس‌های Mo(VI) با انواع مختلف لیگاندهای کایرال از جمله دی‌ایزوپروپیل تارتارات‌ها، لاکتامیدها و چندین هیدروکسی اسیدآمید دیگر در زمینه اپوکسیداسیون کایرال به کار گرفته شدند، در این میان کمپلکس‌هایی از مولیبدن از نوع MoO_2L_2 به عنوان کاتالیزورهای مفید برای اپوکسیداسیون مطرح بودند. همچنین کمپلکس‌های پراکسو و پراکسی فلزات واسطه امروزه نقش مهمی در اپوکسیداسیون آلکن برای رسیدن به محصولات اپوکسیدی متناظر با آن‌ها را بازی می‌کنند. از این لحاظ کمپلکس‌های Mo(VI) دسته مهمی از اکسید کننده‌ها برای این نوع از واکنش‌ها هستند و مطالعات زیادی در این زمینه انجام شده است [۴۹].

اگن^{۱۷} و لانسفورد^{۱۸} در سال ۱۹۸۰ با استفاده از روش تعویض جامد-جامد یک زئولیت پایدار را با MoOCl_4 مخلوط کرده و در دمای 400°C حرارت دادند و زئولیت‌های MoHY، MoCoHY را بدست آوردند. در این تحقیق آن‌ها با استفاده از روش EPR اجزاء مولیبدن (V) را شناسایی کردند. پس از انجام واکنش کاتالیزوری اپوکسایش سیکلوهگزن، آنها دریافتند که اجزاء مولیبدن (V) به اجزاء مولیبدن (VI) تبدیل شده است، در صورتیکه حالت اکسایش اجزاء کبالت (II) تغییر نکرده است. بررسی ساختار این زئولیت‌ها بوسیله x-ray نشان داد که در اثر واکنش تعویض جامد-جامد، خاصیت بلوری در زئولیت‌های حاصل پایین‌تر از حالت اولیه آن‌هاست [۵۰].

سوبراک^{۱۹} و زیولکوسکی^{۲۰} کمپلکس‌هایی از مولیبدن با لیگاندهای اتیلن گلیکول، اسید لاکتیک و آمیگدالیک اسید $\text{Na}_2[\text{MoO}_4(\text{OX}_2)(\text{H}_2\text{O})].3\text{H}_2\text{O}$ (X معرف لیگاندهای ذکر شده است) را با رزین‌های تعویض آنیونی Dowex 1×8، Castel-A-500P و WofatitAD-41 واکنش داده و پس از قرار گرفتن این کمپلکس‌ها بر روی رزین‌ها، آن‌ها را در اپوکسایش آلکن‌ها مورد استفاده قرار دادند.

17- Eugene

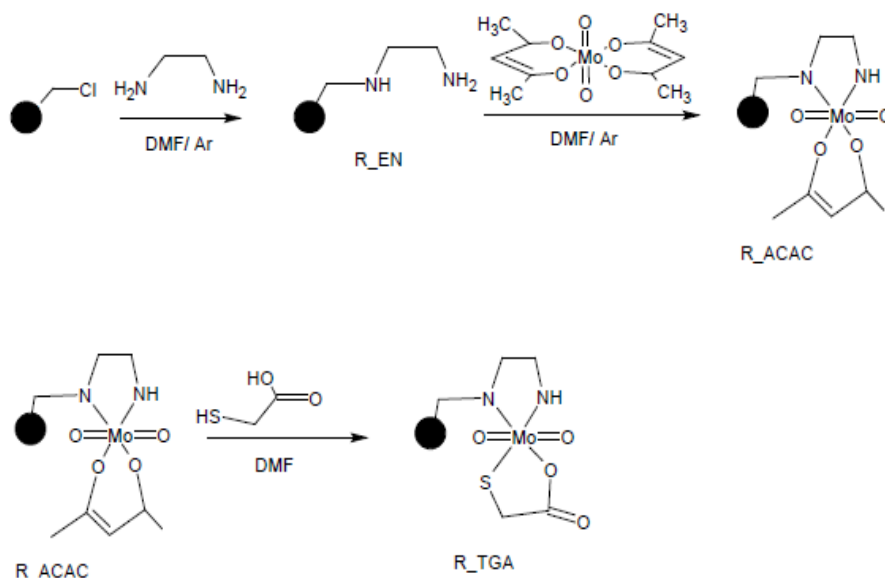
18- Lansford

19- Zobczak

20- Ziolkowski

نتایج حاصل از این تحقیق نیز فعالیت مناسب این رزین‌ها را در اپوکسایش آلکن‌ها نشان می‌دهد [۵۱].

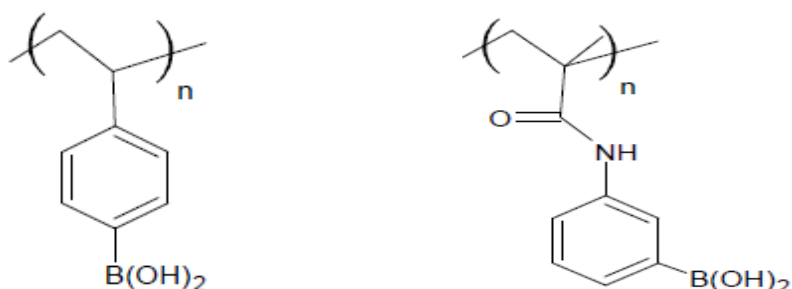
گیل^{۲۱} و همکارانش اخیراً با قرار دادن اتیلن دی‌آمین بر روی پلی استایرن و واکنش آن با $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ توانستند جزء مولیبدن (VI) را بر روی پلی استایرن قرار دهند. سپس با جایگزینی لیگاند استیل استونات با لیگاند ۲- مرکاپتوآستات (تیوگلیکولات) این کاتالیزور را در حضور ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید برای اپوکسایش آلکن‌ها مورد استفاده قرار دادند و در برخی موارد بازده مناسبی را در تبدیل بعضی از آلکن‌ها به اپوکسید گزارش دادند (شکل ۱-۱۹) [۵۲].



شکل ۱-۱۹: قرار دادن مولیبدن (VI) بر روی پلی استایرن از طریق پلی استایرن عامل‌دار شده با اتیلن دی‌آمین [۵۲]

آرنولد^{۲۲} و همکارانش در سال ۲۰۰۱، متالوسیلیکات‌های مختلفی را با استفاده از روش سل-ژل تهیه کردند که از میان آنها متالوسیلیکات‌هایی که از نمک‌های مولیبدن تهیه شده است، بالاترین بازده را با انتخابگری بالا در اپوکسایش آلکن‌ها نشان داده است [۵۳].

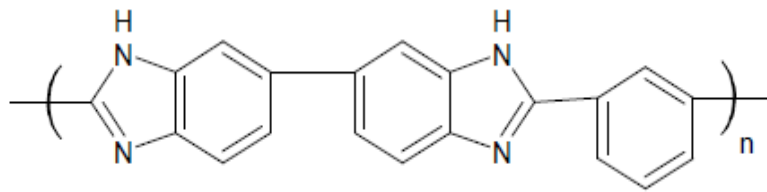
تمپستی^{۲۳} و همکارانش با استفاده از پلیمرهای حاوی بورونیک‌اسید شکل ۱-۲۰ و واکنش شکل ۱-۲۱ جزء مولیبدن (VI) را بر روی آن قرار دادند و این اجزاء را در حضور ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید و اتیل بنزن هیدروپراکسید برای اپوکسایش سیکلو هگزن مورد استفاده قرار دادند. فعالیت کاتالیزوری و انتخابگری این کاتالیزورهای ناهمگن پلیمری در مقایسه با کمپلکس‌های مشابه آن (شکل ۱-۲۲) قابل ملاحظه است [۵۴].



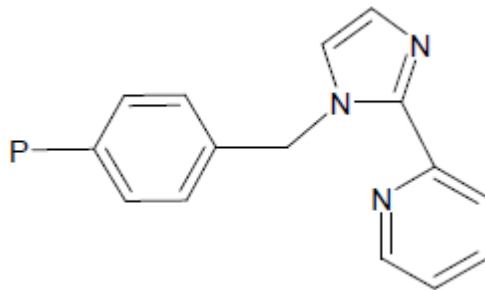
شکل ۱-۲۰: رزین‌های حاوی بورونیک اسید [۵۴]



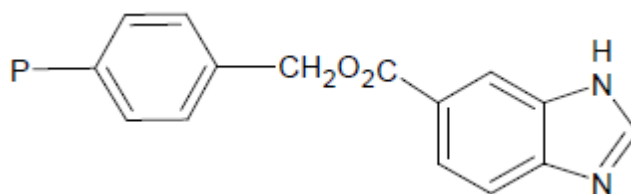
شکل ۱-۲۱: واکنش کمپلکسی از مولیبدن (VI) با رزین حاوی بورونیک اسید [۵۴]



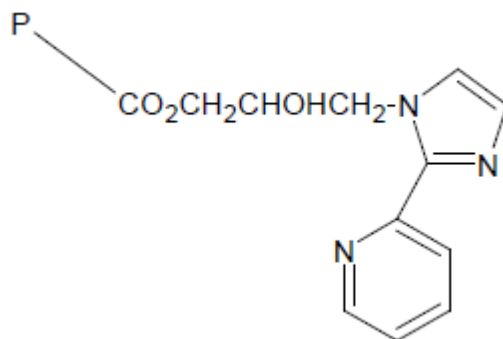
PBI



PS.PyIm



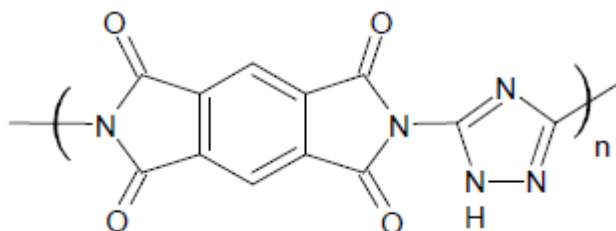
Ps.BzCOO



PGMA.PyIm

شکل ۱-۲۴: پلی بنزایمیدازول و پلی استایرن حاوی ایمیدازول [۵۸]

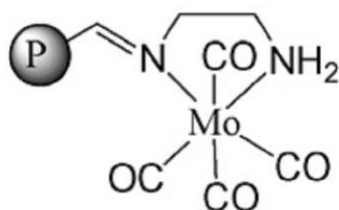
اخيراً آنها پس از سنتز پلی‌ایمید (شکل ۱-۲۵) آن را برای قرار دادن جزء مولیبدن (VI) بکار بردند. این کاتالیزور نیز فعالیت و قابلیت بازیابی را در اپوکسایش آلکن‌ها در حضور ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید از خود نشان می‌دهد [۶۰].



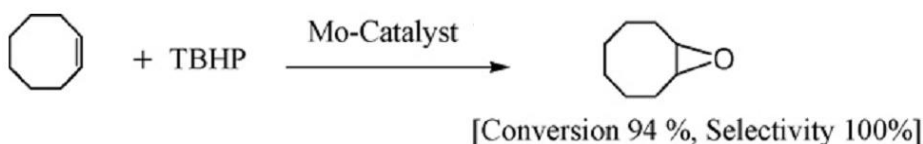
شکل ۱-۲۵: پلی‌ایمید با اسکلت ساختمانی ۱، ۲، ۴-تری‌آزول [۶۰]

۱-۷-۱- اپوکسایش سیکلواکتن

فعالیت کاتالیزوری بازشیف کربونیل مولیبدن تثبیت شده روی پلی استایرن (شکل ۱-۲۶) هم در اپوکسایش سیس- سیکلواکتن با اکسنده ترشری بوتیل هیدروپراکسید در حضور حلال‌های مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج خوبی را به همراه داشت [۶۱] (شکل ۱-۲۷).



شکل ۱-۲۶: کاتالیزور باز شیف کربونیل مولیبدن تثبیت شده روی پلیمر [۶۱]



شکل ۱-۲۷: اپوکسایش سیس-سیکلوآکتن با کاتالیزور کربونیل مولیبدن قرار گرفته روی پلیمر [۶۱]

۱-۸- کاربردهای اپوکسیدها

عمده‌ترین مواد شیمیایی تولید شده بوسیله اپوکسایش، اتیلن اکسید و پروپیلن اکسید می‌باشند [۶۲]. اتیلن اکسید (EO) یک ماده شیمیایی مهم است که به طور عمده برای تولید اتیلن گلیکول و عوامل فعال سطح مثل آلکیل فنل اتوکسیلات‌های غیر یونی و الکل اتوکسیلات‌های پاک‌کننده به کار می‌رود. اتیلن اکسید به طور گسترده در مواردی مانند شستن، خشک کردن، الکترونیک، داروسازی، حشره کش‌ها، پارچه‌ها، ساخت کاغذ، اتومبیل‌ها و بازیابی و تصفیه روغن کاربرد دارد.

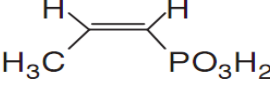
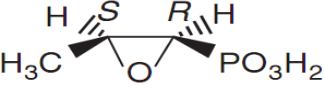
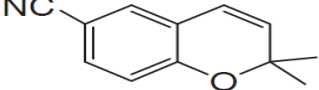
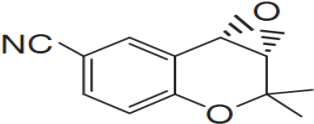
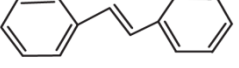

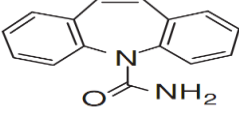
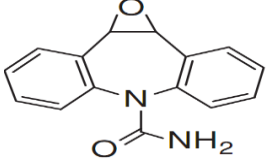
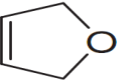
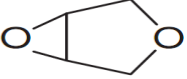
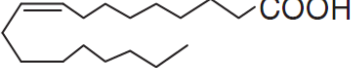
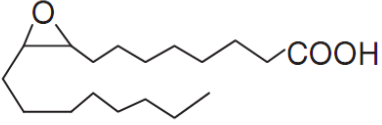


پروپیلن اکسید (PO) در تولید پلی اورتان پلی ال‌ها (% ۶۵-۶۰)، پروپیلن گلیکول‌ها (% ۲۵-۲۰)، گلیکول‌اترها (% ۵-۳)، دی و تری پروپیلن گلیکول‌ها (% ۵-۳) و دیگر ترکیبات شیمیایی گوناگون که شامل پلی آلکیلن گلیکول‌ها، آلیل الکل و ایزوپروپیل آمین‌ها می‌باشد، کاربرد دارد [۶۳، ۶۴]. پلی اورتان پلی ال‌ها در تولید کف‌های پلی اورتان استفاده می‌شود. پروپیلن گلیکول‌ها برای ساخت رزین‌های پلی استر غیر اشباع برای منسوجات و صنایع ساختمانی به کار می‌رود. همچنین پروپیلن گلیکول‌ها در داروسازی، وسایل آرایشی، حلال‌ها، صنایع غذایی، نرم‌کننده‌ها، سیال‌های هیدرولیک و ضد یخ‌ها کاربرد دارند. پروپیلن اکسید در استرلیزه کردن مواد غذایی به عنوان یک ضد آفت بکار می‌رود.

اپوکسیدها، کاربردهای دارویی فراوانی دارند [۶۵]. به عنوان مثال ترانس-استیلبن اکسید خواص شبه استروژن دارد و آنزیم‌های متابولیز کننده دارو را در کبد موش تحریک می‌کند. حد واسط

۴۳- اپوکسی تتراهیدروفوران به عنوان یک جزء کلیدی برای تولید داروهای ضد ایدز به کار می‌رود
[۶۶].

به طور خلاصه، اپوکسیدها هم به عنوان محصولات نهایی، و هم به عنوان حد واسط، کاربردهای فراوانی در پزشکی، داروسازی، مواد غذایی، ساخت لوازم آرایشی و بهداشتی و کشاورزی دارند
(جدول ۱-۱).

جدول ۱-۱: کاربردهای دارویی اپوکسیدها

اولفین	اپوکسید	محصول (کاربرد)
 $\text{cis-1-Propenyl-phosphonic acid}$	 Fosfomycin (آنتی بیوتیک)	
 $6\text{-Cyano-2,2-dimethylbenzopyran}$	 عامل ضد فشار خون	
 trans-Stilbene	 هورمون مصنوعی، محرک آنزیم	
 Carbamazepine	 ضد تشنج	
 $2,5\text{-dihydrofuran}$	 عامل ضد ایدز	
 $\text{cis-9-Octadecenoic acid (oleic acid)}$	 ترکیبات ضد قارچ، ترکیبات ضد کف	
 $\alpha\text{-Pinene}$	 عطرها، داروها، مشتقات غذایی	

فصل دوم

بخش تجربی

۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله سیستم کاتالیزوری هتروژن مولیبدن

۲-۱- مواد و معرف‌های مورد استفاده

آلکن‌ها و پلی‌وینیل کلرید (PVC) و هگزاکربونیل مولیبدن از شرکت فلوکا و مرک تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند. معرف‌ها و مواد دیگر با خلوص بالا یا خلوص تجزیه‌ای از شرکت‌های مرک و فلوکا تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند.

مواد مورد استفاده عبارتند از: سیکلواکتن (C_8H_{14})، سیکلوهگزن (C_6H_{10})، ترانس‌استیلین ($C_{14}H_{12}$)، سیس‌استیلین ($C_{14}H_{12}$)، ۱-اکتن (C_8H_{16})، آلفا-متیل استایرن (C_9H_{10})، استایرن (C_8H_7)، ۱-هگزن (C_6H_{11})، اوره (CON_2H_4)، تترابوتیل آمونیوم بروماید، اتانول آمین (EA)، سدیم پریدات ($NaIO_4$)، آب‌اکسیژنه (H_2O_2)، ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، آمونیاک (NH_3)، اتیلن دی‌آمین (EN)، ۲،۴-پنتان‌دی‌ان (acac)، نیتریک اسید غلیظ (HNO_3).

حلال‌های مورد استفاده عبارتند از: استونیتریل (CH_3CN)، کلروفرم ($CHCl_3$)، آب مقطر، اتانول (C_2H_5OH)، متانول (CH_3OH)، دی‌کلرومتان (CH_2Cl_2)، استون (C_2H_6O)، تتراهیدرو فوران (THF)، تتراکلریدکربن (CCl_4)، تولوئن (C_7H_8).

پلی‌وینیل کلرید با نام اختصاری PVC، یک پلیمر ترموپلاستیک است که از واحدهای تکراری وینیل ساخته شده است که در آن یک اتم هیدروژن بوسیله کلر جانشین شده است. پلی‌وینیل کلرید بعد از پلی‌اتیلن و پلی‌پروپیلن، پرکاربردترین پلیمر در صنعت پلاستیک سازی است. دلیل کاربرد فراوان آن ارزان بودن و پایدار بودن آن است. برخی خصوصیات فیزیکی PVC در جدول ۱-۲ آورده شده است.

جدول ۲-۱: خصوصیات فیزیکی پلی وینیل کلرید

دمای شیشه	۸۲°C
نقطه ذوب	۱۰۰-۲۶۰°C
گرمای موثر احتراق	۱۷/۹۵MJ/Kg
گرمای مخصوص	۰/۹KJ(kg/K)
تست شکاف	۲-۵Kj/m

۲-۲- دستگاه‌های مورد استفاده

۲-۲-۱- دستگاه کروماتوگراف گازی

محصولات از طریق مقایسه زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی و بازده آن‌ها تعیین گردید. آزمایشات GC با دستگاه کروماتوگراف گازی مدل میکرو پارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون Silicon DC-200 انجام شدند. مشخصات دستگاه در جدول ۲-۲ آورده شده است.

جدول ۲-۲: مشخصات دستگاه کروماتوگراف گازی

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

۲-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی

دستگاه SEM مورد استفاده ساخت شرکت هیتاچی مدل S-4160 است.

۲-۲-۳- طیف سنج مادون قرمز

کلیه طیف‌های IR بوسیله دستگاه مادون قرمز شرکت شیمادزو مدل ۴۷۰ با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شدند.

۲-۲-۴- دستگاه طیف‌سنج رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR)

طیف‌های $^1\text{HNMR}$ بوسیله دستگاه ۸۰ مگا هرتز مدل AC80 از شرکت BRUKER آلمان ثبت شدند. DMSO دوتره به عنوان حلال و تترا متیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی استفاده شد.

۲-۲-۵- لامپ ماوراء بنفش (UV)

لامپ ماوراء بنفش (UV) مورد استفاده در تهیه‌ی محلول‌های فعال شده‌ی نوری کمپلکس $\text{Mo(CO)}_6/\text{THF}$ ، لامپ جیوه با توان ۴۰۰ وات است.

۲-۳- تهیه مواد اولیه

۲-۳-۱- تثبیت لیگاند اتیلن دی‌آمین (EN) بر روی پلی وینیل کلرید (PVC)

در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری، ۸ میلی‌لیتر (۹۸ میلی‌مول) اتیلن دی‌آمین به ۲ گرم پلی وینیل کلرید اضافه گردید. سپس مخلوط واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت بوسیله

همزن مغناطیسی همزده شد. مخلوط واکنش صاف شده و چندین بار به ترتیب با آب، اتانول، دی‌اتیل اتر شستشو داده شد و بعد در دمای اتاق خشک گردید [۶۷]. درصد نیتروژن قرار گرفته بر روی پلیمر بوسیله آنالیز عنصری برابر ۲/۱٪ (۱/۵ میلی مول / گرم) تعیین شد. طیف IR و تصویر SEM پلی وینیل کلرید به ترتیب در شکل‌های ۳-۲۸ و ۳-۳۰ و نیز طیف IR و تصویر SEM پلی وینیل کلرید پس از تثبیت اتیلن دی‌آمین بر روی آن به ترتیب در شکل‌های ۳-۳۱ و ۳-۳۲ داده شده است. IR (KBr, cm⁻¹): ۱۰۰۰ (C-N), ۱۵۹۰ (N-H), ۳۳۱۲ (N-H)

۲-۳-۲- تهیه کمپلکس دی‌اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدنیوم (VI)

در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری، ۶ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۱۵٪ به ۳ گرم (۲/۴ میلی‌مول) آمونیوم پارامولیدات [(NH₄)₆ Mo₇O₂₄.4H₂O] اضافه شد. سپس به مخلوط واکنش ۷ میلی‌لیتر (۶۸/۲۵ میلی‌مول) استیل استون (acac) اضافه گردیده و بوسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۷ ساعت همزده شد و محلول زرد روشن بدست آمد. سپس ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ، به آرامی همراه با همزدن به محلول اضافه گردید و در پایان محلول زرد رنگی حاصل شد. سپس محلول در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه سرد شده و بوسیله قیف بوختر، رسوب جدا گردید. سپس رسوب به ترتیب با آب و اتانول شستشو داده شد و در هوای محیط خشک گردید [۶۸]. نقطه ذوب رسوب حاصل ۱۸۰°C تعیین شد. داده‌های طیفی با مرجع [۶۸] مطابقت دارد

۲-۳-۳- تهیه کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[MoO₂(acac)]

۲ گرم از پلی وینیل کلرید پس از تثبیت اتیلن دی‌آمین بر روی آن (PVC-EN) که به روش ۱-۳-۲ تهیه شده است در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به آن ۳۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه گردید و به مدت یک ساعت در دمای اتاق و فشار اتمسفر نگه داشته شد. سپس ۱/۲ گرم از [MoO₂(acac)₂] تهیه شده به روش ۲-۳-۲، به مخلوط داخل بالن اضافه و ۷ ساعت در دمای ۹۰

درجه سانتی‌گراد رفلاکس گردید. مخلوط واکنش از رنگ قهوه‌ای روشن به تدریج با گذشت زمان به قهوه‌ای تیره تبدیل شد که این تغییر رنگ نشانه تشکیل کمپلکس است. مخلوط واکنش صاف شده و رسوب چندین بار به ترتیب با آب، اتانول، دی‌اتیل اتر شستشو داده شد، تا محلول خارج شده از کاغذ بی‌رنگ گردید و سپس رسوب در هوای محیط خشک گردید. مقدار مولیبدن قرار گرفته بر روی پلیمر بر اساس روش ICP برابر $1/3\%$ ($0/135$ میلی‌مول / گرم) تعیین شد. طیف IR کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[MoO₂(acac)]، نمودار آنالیز حرارتی و نیز تصویر SEM آن به ترتیب در شکل‌های ۳-۳۳، ۳-۳۴ و ۳-۳۵ آورده شده است.

IR (KBr, cm⁻¹): ۹۴۰ و ۹۰۰ (Mo=O)

۲-۳-۴- تهیه کاتالیزور هتروژن PVC- EN-[Mo (CO)₄]

ابتدا مقدار $1/2$ گرم ($4/55$ میلی‌مول) از Mo (CO)₆ در یک بشر 100 میلی‌لیتری ریخته و به آن 30 میلی‌لیتر THF اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد تا ذرات Mo (CO)₆ در آن حل گردید. سپس این بشر تحت نور UV (لامپ جیوه) با فاصله 20 سانتی‌متر از سطح محلول به مدت نیم ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت [۶۹]. در مرحله بعد محتویات بشر به درون یک بالن 100 میلی‌لیتری منتقل گردید و به آن 2 گرم PVC پس از تثبیت اتیلن دی‌آمین بر روی آن، تهیه شده به روش ۲-۳-۱ اضافه گردید. این مخلوط به مدت 7 ساعت در دمای 90 درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس قرار گرفت. در مرحله بعد به مخلوط واکنش به مدت یک شب فرصت داده شد تا حلال THF از آن خارج شود. سپس محتویات داخل بالن صاف گردیده و با تولوئن داغ چندین بار شستشو داده شد و در هوای محیط خشک گردید. مقدار مولیبدن قرار گرفته بر روی پلیمر بر اساس روش ICP برابر $4/5\%$ ($0/47$ میلی‌مول / گرم) تعیین شد. طیف IR و SEM کاتالیزور هتروژن PVC- EN-[Mo (CO)₄] به ترتیب در شکل‌های ۳-۳۶ و ۳-۳۷ آورده شده است.

IR (KBr, cm⁻¹): ۱۸۲۰، ۱۸۷۸، ۱۹۲۰، ۱۹۷۱ (Mo-CO)

۲-۳-۵- تثبیت لیگاند اتانول آمین (EA) بر روی پلی وینیل کلرید (PVC)

در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری، ۸ میلی‌لیتر اتانول آمین (۱۳۳/۷ میلی‌مول) به ۲ گرم پلی وینیل کلرید اضافه شد. سپس مخلوط واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد. مخلوط واکنش صاف شده و چندین بار به ترتیب با آب، اتانول، دی اتیل اتر شستشو داده شد و سپس در هوای محیط خشک گردید [۷۰]. درصد نیتروژن قرار گرفته بر روی پلیمر بوسیله آنالیز عنصری برابر ۲/۴٪ (۱/۷۱ میلی‌مول / گرم) تعیین شد. طیف IR لیگاند اتانول آمین تثبیت شده بر روی پلیمر پلی وینیل کلرید در شکل ۳-۳۸ آورده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}): ۳۳۰۰-۳۵۰۰ (OH)، ۱۶۴۰ (C=C)، ۱۰۵۰ (C-O)

۲-۳-۶- تهیه کاتالیزور هتروژن $\text{PVC-EA-[Mo (CO)}_4\text{]}$

ابتدا مقدار ۱/۲ گرم (۴/۵۵ میلی‌مول) از Mo (CO)_6 در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته و به آن ۳۰ میلی‌لیتر THF اضافه گردید و بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد تا ذرات Mo (CO)_6 در آن حل گردید. سپس این بشر تحت نور UV (لامپ جیوه) با فاصله ۲۰ سانتی‌متر از سطح محلول به مدت نیم ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت [۶۹]. در مرحله بعد محتویات بشر به درون یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل گردید و به آن ۲ گرم PVC پس از تثبیت اتانول آمین بر روی آن که به طبق روش ۲-۳-۵ تهیه شده است، اضافه گردید. این مخلوط به مدت ۷ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس قرار گرفت. در مرحله بعد به مخلوط واکنش به مدت یک شب فرصت داده شد تا حلال THF از آن خارج شود. سپس محتویات بالن صاف گردیده و با تولوئن داغ چندین بار شستشو داده شد و در هوای محیط خشک گردید. مقدار مولیبدن قرار گرفته بر روی پلیمر بر اساس روش ICP برابر ۴/۳٪ (۰/۴۵ میلی‌مول / گرم) تعیین شد. طیف IR کاتالیزور هتروژن $\text{PVC-EA-[Mo (CO)}_4\text{]}$ در شکل ۳-۳۹ آورده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}): ۱۸۲۷، ۱۹۲۲، ۱۹۶۷ (Mo-CO)

۲-۳-۷- طرز تهیه اوره-هیدروژن پراکسید

مقدار ۴/۸ گرم (۰/۰۸ مول) اوره در ۱۰ میلی لیتر هیدروژن پراکسید (۳۰٪ وزنی-حجمی) با گرم کردن روی حمام آب 40°C حل شد. محلول شفاف حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۵-۱۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. بلورهای سفید رنگ اوره-هیدروژن پراکسید به دست آمده صاف شده و به مدت یک شب در هوا خشک گردید [۷۱].

۲-۴-۱- اپوکسایش آلکن ها با ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)

در حضور کاتالیزور هتروژن [MoO₂(acac)]-EN-PVC

۲-۴-۱- بررسی و انتخاب حلال مناسب

بدین منظور ۵ واکنش موازی و مشابه برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۳۰ میلی گرم (۰/۰۰۴ میلی مول) کاتالیزور [MoO₂(acac)]-EN-PVC، ۰/۵ میلی مول (۵۵ میلی گرم) سیکلواکتن، ۰/۳ میلی لیتر (۲/۲۴ میلی مول) TBHP اضافه گردید و سپس ۳ میلی لیتر استونیتریل، متانول، دی کلرومتان، کلروفرم یا تتراکلریدکربن به مخلوط واکنش اضافه گردید. سپس در حمام روغن در دمای مورد نیاز (نقطه جوش حلال) به مدت ۳ ساعت رفلاکس شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۳ آورده شده است.

۲-۴-۲- انتخاب اکسنده مناسب

۳ میلی لیتر تتراکلریدکربن به ۰/۵ میلی مول (۵۵ میلی گرم) سیکلواکتن، ۳۰ میلی گرم (۰/۰۴) میلی مول) کاتالیزور $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$ و یک میلی مول از هر یک از اکسندهای: هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات (همراه با تتراپوتیل آمونیوم برمید به عنوان انتقال فاز)، اوره-هیدروژن پراکسید و TBHP اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۳ ساعت رفلکس شد. همچنین اکسندهای هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات و اوره-پراکسید در حلال استونیتریل نیز مورد بررسی قرار گرفت و پیشرفت واکنش در تمام موارد بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۲-۳ و شکل ۳-۴ آورده شده است.

۲-۴-۳- بهینه کردن مقدار کاتالیزور

۵ سیستم طراحی شد، سیستم اول در غیاب کاتالیزور انجام شد. در سیستم‌های بعدی ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۳ میلی لیتر تتراکلریدکربن و مقادیر (۰ - ۳۰ میلی گرم) از کاتالیزور $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$ با هم مخلوط شد. سپس ۰/۳ میلی لیتر (۲/۲۴ میلی مول) TBHP به هر کدام از واکنش‌ها اضافه و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت رفلکس گردید. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۵ آورده شده است.

۲-۴-۴- بررسی مقدار بهینه اکسنده

۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم (۰/۰۰۳ میلی مول) کاتالیزور $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$ و ۳ میلی لیتر تتراکلریدکربن با هم مخلوط شد. سپس مقادیر (۰ - ۲/۲۴) میلی مول) از TBHP اضافه گردید. مخلوط هر واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰

دقیقه رفلکس گردید. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۶ آورده شده است.

۲-۴-۵- بررسی اثر زمان

به ۴ بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری مقادیر ۵۵ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم (۰/۰۰۳ میلی‌مول) کاتالیزور $\text{PVC-EN-[MoO}_2(\text{acac})$ و ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن اضافه گردید. سپس ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) TBHP به هر کدام از واکنش‌ها اضافه و مخلوط هر واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ - ۱۵ دقیقه رفلکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۷ آورده شده است.

۲-۴-۶- بررسی اثر دما

به ۳ بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری مقادیر ۵۵ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم (۰/۰۰۳ میلی‌مول) کاتالیزور $\text{PVC-EN-[MoO}_2(\text{acac})$ و ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن اضافه گردید. سپس ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) TBHP به هر کدام از واکنش‌ها اضافه و مخلوط هر واکنش در دماهای ۸۰، ۴۵ و دمای محیط به مدت یک ساعت رفلکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۸ آورده شده است.

۲-۴-۷- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزور هتروژن

$\text{PVC-EN-[MoO}_2(\text{acac})$

در یک بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۲۰ میلی‌گرم (۰/۰۰۳ میلی‌مول) کاتالیزور $\text{PVC-EN-[MoO}_2(\text{acac})$ و ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن با هم مخلوط گردید. سپس ۰/۱۵

میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) TBHP به مخلوط واکنش اضافه و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان لازم رفلکس گردید. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد.

۲-۴-۸- اپوکسایش ترانس استیلبن با TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن

PVC-EN-[MoO₂(acac)]

در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۹۰/۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) ترانس استیلبن، ۳ میلی-لیتر تتراکلریدکربن و ۲۰ میلی گرم (۰/۰۳ میلی مول) کاتالیزور با هم مخلوط گردید. سپس ۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) TBHP به آن اضافه و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۷ ساعت رفلکس گردید. سپس مخلوط صاف گردید و بوسیله ۲ میلی لیتر تتراکلریدکربن (دو بار و هر بار ۱ میلی لیتر) شستشو داده شد. سپس محلول زیر صافی (مواد اولیه باقیمانده و محصول) زیر هود گذاشته شد تا حلال آن تبخیر گردید و مخلوط واکنش با طیف ¹H-NMR بررسی شد که در شکل ۳-۴۳ نشان داده شده است. داده‌های ¹H-NMR در جدول ۲-۳ گردآوری شده است.

جدول ۲-۳: داده‌های طیف ¹H-NMR ترانس استیلبن و محصول اپوکسایش آن

ترانس استیلبن	۶/۹۹ (s, ۲H)
ترانس استیلبن و محصول	۴ (s, ۲H), ۶/۹۹ (s, ۲H)

۲-۴-۹- اپوکسایش سیس استیلبن با TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن

PVC-EN-[MoO₂(acac)]

در یک بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول (۹۰/۱ میلی گرم) سیس استیلبن، ۳ میلی لیتر تتراکلریدکربن و ۲۰ میلی گرم (۰/۰۳ میلی مول) کاتالیزور با هم مخلوط گردید. سپس

۰/۱۵ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) TBHP به آن اضافه گردید و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۷ ساعت رفلکس گردید. مخلوط بعد از صاف شدن بوسیله ۲ میلی لیتر تتراکلرید کربن (دو بار و هر بار ۱ میلی لیتر) شستشو داده شد. محلول زیر صافی (مواد اولیه باقیمانده و محصول) زیر هود گذاشته شد تا حلال آن تبخیر گردید و مخلوط واکنش با طیف $^1\text{H-NMR}$ بررسی شد که در شکل ۳-۴۴ نشان داده شده است. داده‌های $^1\text{H-NMR}$ در جدول ۲-۴ گردآوری شده است.

جدول ۲-۴: داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ سیس استیلین و محصول اپوکسایش آن

سیس استیلین	۶/۵۷ (s, ۲H)
سیس استیلین و محصول	۴ (s, ۲H), ۴/۵ (s, ۲H), ۶/۵۷ (s, ۲H)

۲-۴-۱۰- بررسی بازیابی کاتالیزور $\text{PVC-EN-[MoO}_2(\text{acac})]$ در اپوکسایش سیکلواکتن

بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن، مشابه روش کار عمومی شرح داده شده در بخش ۲-۴-۷، انجام شد بطوریکه پس از واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور، محتوای هر بالن واکنش، صاف شد و سپس چندین بار با اتانول شستشو داده شد و در نهایت رسوب بدست آمده در دمای اتاق خشک گردید و دوباره برای اپوکسایش سیکلواکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمایش در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۹ آورده شده است.

۲-۵- اپوکسایش آلکن‌ها با ترشری-بوتیل هیدروژن پراکسید TBHP

در حضور کاتالیزور هتروژن $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$

۲-۵-۱- بررسی و انتخاب حلال مناسب

بدین منظور ۵ واکنش موازی و مشابه برای سیکلواکتان انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری ۳۰ میلی‌گرم (۰/۰۱۴ میلی‌مول) کاتالیزور $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$ ، ۵۵ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتان، ۰/۲ میلی‌لیتر (۱/۵ میلی‌مول) TBHP اضافه گردید و سپس ۳ میلی‌لیتر استونیتریل، متانول، دی‌کلرومتان، کلروفرم یا تتراکلریدکربن به مخلوط واکنش‌ها اضافه گردید. سپس در حمام روغن در دمای مورد نیاز (نقطه جوش حلال) به مدت ۹۰ دقیقه رفلاکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۳ آورده شده است.

۲-۵-۲- انتخاب اکسنده مناسب

مقدار ۳ میلی‌لیتر از حلال تتراکلریدکربن به ۰/۵ میلی‌مول (۵۵ میلی‌گرم) سیکلواکتان، ۳۰ میلی‌گرم (۰/۰۱۴ میلی‌مول) کاتالیزور $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$ و یک میلی‌مول از هر یک از اکسنده‌های: هیدروژن پراکسید، سدیم پربدات (همراه با تتراپوتیل آمونیوم برمید به عنوان انتقال فاز)، اوره-هیدروژن پراکسید و TBHP اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۹۰ دقیقه رفلاکس شد. اکسنده‌های: هیدروژن پراکسید، سدیم پربدات و اوره-پراکسید در حلال استونیتریل و TBHP در حلال CCl_4 مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش در تمام موارد بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۱۴ آورده شده است.

۲-۵-۳- بهینه کردن مقدار کاتالیزور

۵ سیستم طراحی شد، سیستم اول در غیاب کاتالیزور انجام شد. در سیستم‌های بعدی ۵۵ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن و مقادیر (۰ - ۳۰ میلی‌گرم) از کاتالیزور $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$ با هم مخلوط شد. سپس ۰/۲ میلی‌لیتر (۱/۵ میلی‌مول) TBHP به هر کدام از واکنش‌ها اضافه و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت رفلکس گردید. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۱۵ آورده شده است.

۲-۵-۴- بررسی مقدار بهینه اکسنده

۵۵ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم (۰/۰۰۹ میلی‌مول) کاتالیزور PVC- $[Mo(CO)_4]$ EN و ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن با هم مخلوط شد. سپس مقادیر (۰ - ۲/۲۴ میلی‌مول) از TBHP اضافه گردید. مخلوط هر واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۹۰ دقیقه رفلکس گردید. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۳ و شکل ۳-۱۶ آورده شده است.

۲-۵-۵- بررسی اثر زمان

به ۵ بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری مقادیر ۵۵ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم (۰/۰۰۹ میلی‌مول) کاتالیزور $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$ و ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن اضافه گردید. سپس ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) TBHP به هر کدام از واکنش‌ها اضافه گردید و سپس مخلوط هر واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷۵ - ۱۵ دقیقه رفلکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۱۷ آورده شده است.

۲-۵-۶- بررسی اثر دما

به ۳ بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری مقادیر ۵۵ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم (۰/۰۰۹ میلی‌مول) کاتالیزور $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$ و ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن اضافه گردید. سپس ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) TBHP به هر کدام از واکنش‌ها اضافه و مخلوط هر واکنش در دماهای 80°C ، 45°C و دمای محیط به مدت ۷۵ دقیقه رفلکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۵ و شکل ۳-۱۸ آورده شده است.

۲-۵-۷- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزور هتروژن

$\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$

در یک بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۲۰ میلی‌گرم (۰/۰۰۹ میلی‌مول) کاتالیزور $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$ و ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن با هم مخلوط گردید. سپس ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) TBHP به مخلوط واکنش اضافه و در دمای 80°C درجه سانتی‌گراد در مدت زمان لازم رفلکس گردید. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد.

۲-۵-۸- اپوکسایش ترانس استیلبن با TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن

$\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$

در یک بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری، ۹۰/۱ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) ترانس استیلبن، ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن و ۲۰ میلی‌گرم (۰/۰۰۹ میلی‌مول) کاتالیزور با هم مخلوط گردید. سپس ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) TBHP به آن اضافه و در دمای 80°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۷ ساعت رفلکس گردید. سپس مخلوط فوق صاف گردید و با ۲ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن (دو بار و هر بار ۱ میلی‌لیتر) شستشو داده شد. سپس محلول زیر صافی (مواد اولیه باقیمانده و محصول) زیر هود

گذاشته شد تا حلال آن تبخیر گردید و مخلوط واکنش با طیف $^1\text{H-NMR}$ مورد بررسی قرار گرفت که در شکل ۳-۴۵ نشان داده شده است. داده‌های $^1\text{H-NMR}$ در جدول ۲-۵ گردآوری شده است.

جدول ۲-۵: داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ ترانس استیلین و محصول اپوکسایش آن

ترانس استیلین	۶/۹۹ (s, ۲H)
ترانس استیلین و محصول	۴ (s, ۲H), ۶/۹۹ (s, ۲H)

۲-۵-۹- اپوکسایش سیس استیلین با TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن

PVC-EN-[Mo(CO)₄]

در یک بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری، ۹۰/۱ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیس استیلین، ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن و ۲۰ میلی‌گرم (۰/۰۰۹ میلی‌مول) کاتالیزور PVC-EN-[Mo(CO)₄] با هم مخلوط گردید. سپس ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) TBHP به آن اضافه و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷ ساعت رفلاکس گردید. سپس مخلوط فوق صاف گردید و با ۲ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن (دو بار و هر بار ۱ میلی‌لیتر) شستشو داده شد. سپس محلول زیر صافی (مواد اولیه باقیمانده و محصول) زیر هود گذاشته شد تا حلال آن تبخیر گردید و مخلوط واکنش با طیف $^1\text{H-NMR}$ بررسی شد که در شکل ۳-۴۶ نشان داده شده است. داده‌های $^1\text{H-NMR}$ در جدول ۲-۶ گردآوری شده است.

جدول ۲-۶: داده‌های طیف $^1\text{H-NMR}$ سیس استیلین و محصول اپوکسایش آن

سیس استیلین	۶/۵۷ (s, ۲H)
سیس استیلین و محصول	۴ (s, ۲H), ۴/۵ (s, ۲H), ۶/۵۷ (s, ۲H)

۲-۵-۱۰- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$ در اپوکسایش سیکلواکتن

بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن، مشابه به روش کار عمومی شرح داده شده در بخش ۲-۵-۷ انجام شد بطوریکه پس از واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$ محتوای بالن هر واکنش صاف شده و سپس چندین بار با اتانول شستشو داده شد و رسوب بدست آمده در دمای اتاق خشک گردید و دوباره برای اپوکسایش سیکلواکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمایش در جدول ۳-۱۸ و شکل ۳-۱۹ آورده شده است.

۲-۶-۱- اپوکسایش آلکن‌ها با TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن $PVC-EA-[Mo(CO)_4]$

۲-۶-۱- بررسی و انتخاب حلال مناسب

بدین منظور ۵ واکنش موازی و مشابه برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری ۲۵ میلی‌گرم (۰/۰۱۱ میلی‌مول) کاتالیزور $PVC-EA-[Mo(CO)_4]$ ، ۵۵ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۰/۲ میلی‌لیتر (۱/۵ میلی‌مول) TBHP اضافه گردید و سپس ۳ میلی‌لیتر استونیتریل، متانول، دی‌کلرو متان، کلروفرم یا تتراکلریدکربن به مخلوط واکنش اضافه گردید. سپس در حمام روغن در دمای مورد نیاز (نقطه جوش حلال) به مدت ۴ ساعت رفلکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۹ و شکل ۳-۲۱ آورده شده است.

۲-۶-۲- انتخاب اکسنده مناسب

مقدار ۳ میلی لیتر از حلال تتراکلریدکربن به ۰/۵ میلی مول (۵۵ میلی گرم) سیکلواکتن، ۲۵ میلی گرم (۰/۰۱۱ میلی مول) کاتالیزور $PVC-EA-[Mo(CO)_4]$ و یک میلی مول از هر یک از اکسندهای: هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات (همراه با تتراپوتیل آمونیوم برمید به عنوان انتقال فاز)، اوره-هیدروژن پراکسید و TBHP اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت رفلکس شد. همچنین اکسندهای: هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات و اوره-پراکسید در حلال استونیتریل مورد بررسی قرار گرفت و پیشرفت واکنش در تمام موارد بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۲۰-۳ و شکل ۳-۲۲ آورده شده است.

۲-۶-۳- بهینه کردن مقدار کاتالیزور

۶ سیستم طراحی شد، سیستم اول در غیاب کاتالیزور انجام شد. در سیستم‌های بعدی ۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۳ میلی لیتر تتراکلریدکربن و مقادیر (۰ - ۳۰ میلی گرم) از کاتالیزور $PVC-EA-[Mo(CO)_4]$ با هم مخلوط شد. سپس ۰/۲ میلی لیتر (۱/۵ میلی مول) TBHP به هر کدام از واکنش‌ها اضافه و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳ ساعت رفلکس گردید. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲۱ و شکل ۳-۲۳ آورده شده است.

۲-۶-۴- بررسی مقدار بهینه اکسنده

۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم (۰/۰۰۹ میلی مول) کاتالیزور $PVC-EA-[Mo(CO)_4]$ و ۳ میلی لیتر تتراکلریدکربن با هم مخلوط شد. سپس مقادیر (۲/۲۴ - ۰ میلی مول) از TBHP اضافه گردید. مخلوط هر واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳

ساعت رفلاکس گردید. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۲۲-۳ و شکل ۳-۲۴ آورده شده است.

۲-۶-۵- بررسی اثر زمان

به ۴ بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری مقادیر ۵۵ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم (۰/۰۰۹ میلی‌مول) کاتالیزور $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$ و ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن اضافه گردید. سپس ۰/۲ میلی‌لیتر (۱/۵ میلی‌مول) TBHP به هر کدام از واکنش‌ها اضافه و مخلوط هر واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴ - ۱ ساعت رفلاکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲۳ و شکل ۳-۲۵ آورده شده است.

۲-۶-۶- بررسی اثر دما

به ۳ بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری مقادیر ۵۵ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم (۰/۰۰۹ میلی‌مول) کاتالیزور $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$ و ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن اضافه گردید. سپس ۰/۲ میلی‌لیتر (۱/۵ میلی‌مول) TBHP به هر کدام از واکنش‌ها اضافه و مخلوط هر واکنش در دماهای ۸۰، ۴۵ و دمای محیط و به مدت ۴ ساعت رفلاکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۲۴ و شکل ۳-۲۶ آورده شده است.

۲-۶-۷- روش کار عمومی برای اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزور هتروژن

$\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$

در یک بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۲۰ میلی‌گرم (۰/۰۰۹ میلی‌مول) کاتالیزور $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$ و ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن با هم مخلوط گردید. سپس ۰/۲

میلی لیتر (۱/۵ میلی مول) TBHP به مخلوط واکنش اضافه و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان لازم رفلکس گردید. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله کروماتوگرافی گازی دنبال شد.

۲-۶-۸- اپوکسایش ترانس استیلین با TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن

PVC-EA-[Mo(CO)₄]

در یک بالن ته‌گرد ۱۰ میلی لیتری، ۹۰/۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) از ترانس استیلین، ۳ میلی لیتر تتراکلریدکربن و ۲۰ میلی گرم (۰/۰۰۹ میلی مول) کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄] با هم مخلوط گردید. سپس ۰/۲ میلی لیتر (۱/۵ میلی مول) TBHP به آن اضافه و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۷ ساعت رفلکس گردید. سپس مخلوط فوق صاف گردید و با ۲ میلی لیتر تتراکلریدکربن (دو بار و هر بار ۱ میلی لیتر) شستشو داده شد. سپس محلول زیر صافی (مواد اولیه باقیمانده و محصول) زیر هود گذاشته شد تا حلال آن تبخیر گردید و مخلوط واکنش با طیف ¹H-NMR بررسی شد که در شکل ۳-۴۷ نشان داده شده است. داده‌های ¹H-NMR در جدول ۲-۷ گردآوری شده است.

جدول ۲-۷: داده‌های طیف ¹H-NMR ترانس استیلین و محصول اپوکسایش آن

ترانس استیلین	۶/۹۹ (s, ۲H)
ترانس استیلین و محصول	۴ (s, ۲H), ۶/۹۹ (s, ۲H)

۹-۶-۲- اپوکسایش سیس استیلبن با TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن

PVC-EA-[Mo(CO)₄]

در یک بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری، ۹۰/۱ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) سیس استیلبن، ۳ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن و ۲۰ میلی‌گرم (۰/۰۰۹ میلی‌مول) کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄] با هم مخلوط گردید. سپس ۰/۲ میلی‌لیتر (۱/۵ میلی‌مول) TBHP به آن اضافه و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۷ ساعت رفلاکس گردید. سپس مخلوط فوق صاف گردید و با ۲ میلی‌لیتر تتراکلریدکربن (دو بار و هر بار ۱ میلی‌لیتر) شستشو داده شد. سپس محلول زیر صافی (مواد اولیه باقیمانده و محصول) زیر هود گذاشته شد تا حلال آن تبخیر گردید و مخلوط واکنش با طیف ¹H-NMR بررسی شد که در شکل ۳-۴۸ نشان داده شده است. داده‌های ¹H-NMR در جدول ۲-۸ گردآوری شده است.

جدول ۲-۸: داده‌های طیف ¹H-NMR سیس استیلبن و محصول اپوکسایش آن

سیس استیلبن	۶/۵۷ (S, ۲H)
سیس استیلبن و محصول	۴ (S, ۲H), ۴/۵ (S, ۲H), ۶/۵۷ (S, ۲H)

۱۰-۶-۲- بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن PVC-EA-[Mo(CO)₄] در

اپوکسایش سیکلواکتن

بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن، مشابه به روش کار عمومی شرح داده شده در بخش ۲-۶-۷ انجام شد بطوریکه پس از واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄] محتوای بالن هر واکنش صاف شده و سپس چندین بار با اتانول شستشو داده

شد و رسوب بدست آمده در دمای اتاق خشک گردید و دوباره برای اپوکسایش سیکلواکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این آزمایش در جدول ۳-۲۷ و شکل ۳-۲۷ آورده شده است.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳- بررسی نتایج

کمپلکس‌های فلزی Ti(IV) ، V(V) ، Mo(VI) ، W(VI) به طور موفقیت‌آمیزی در اپوکسایش آلکن‌ها مورد استفاده قرار گرفته و توجه زیادی را به خود معطوف داشته‌اند. اخیراً کمپلکس‌های بازشیف منگنز نظیر Mn(III)Salen نیز در اپوکسایش بی‌تقارن اهمیت بالایی پیدا کرده‌اند. بر این اساس مطالعات زیادی برای قرار دادن این اجزاء فعال بر روی نگه‌دارنده‌ها صورت گرفته است. مهم‌ترین سیستم‌های فلزی تثبیت شده بر روی نگه‌دارنده‌ی پلیمری در حضور اکسنده‌ها که به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند عبارتند از: $\text{W(VI)/H}_2\text{O}_2$ ، Mo(VI)/ROOH ، V(V)/ROOH و Mn(III)/ROOH .

از میان روش‌های ذکر شده در مقدمه جهت استقرار اجزاء کاتالیزوری بر روی نگه‌دارنده‌ها، در این تحقیق از روش اتصال کووالانسی بر روی نگه‌دارنده، استفاده شده است. این روش یکی از روش‌های اولیه بوده که در آن پلیمرهای آلی و یا اکسیدهای معدنی ابتدا عامل‌دار می‌شوند و سپس کاتالیزور فلزی از طریق عامل الحاق شده به تکیه‌گاه به بستر پلیمری یا اکسیدی از طریق الکترواستاتیکی یا کووالانسی متصل می‌شود. عموماً عواملی که بر روی تکیه‌گاه‌ها قرار می‌گیرند اتصال دهنده‌هایی هستند که حاوی یک یا چند اتم دهنده نظیر فسفر، نیتروژن، اکسیژن و یا گوگرد می‌باشند.

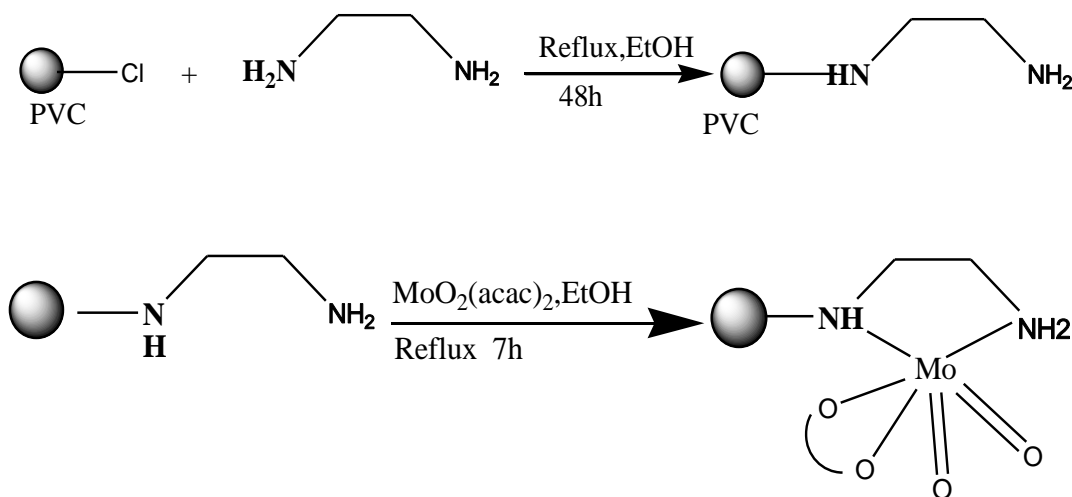
در سیستم کاتالیزوری این تحقیق، از پلی وینیل کلرید به عنوان نگه‌دارنده استفاده شد که بر خلاف نگه‌دارنده‌هایی مانند پلی‌استایرن نیازی به عامل‌دار کردن آن نیست و این از مهم‌ترین مزیت‌های این نگه‌دارنده می‌باشد. تثبیت لیگاندها بر روی این بستر از طریق حمله نوکلئوفیلی اتم‌های لیگاند بر روی اتم‌های کلر موجود بر روی پلی وینیل کلرید صورت می‌گیرد. از دیگر مزیت‌های این بستر می‌توان به ارزان بودن آن و قابل دسترس بودن پلیمر اشاره کرد. بدین ترتیب از طریق یک واکنش ساده، ابتدا لیگاند بر روی پلیمر قرار گرفته سپس با اضافه کردن کمپلکس‌های حاوی مولیبدن

نظیر $\text{Mo}(\text{CO})_6$ و $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ، نگه‌دارنده فلزدار شده و به عنوان کاتالیزور در اپوکسایش آلکن‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۱- تهیه و بررسی فعالیت کاتالیزور هتروژن

PVC-EN-[MoO₂(acac)]

از واکنش پلی وینیل کلرید با اتیلن دی‌آمین در محیط اتانولی، بستر PVC-EN بدست. در این واکنش زوج الکترون ناپیوندی یکی از اتم‌های نیتروژن اتیلن دی‌آمین به عنوان هسته دوست به اتم کربن متصل به کلر پلی وینیل کلرید حمله کرده و با خارج کردن اتم کلر، اتصال کووالانسی C-N را به وجود می‌آورد. بستر حاصل دو محل جهت اتصال به یون فلزی دارد. در مرحله بعد بستر PVC-EN به عنوان لیگاند دودندانه جایگزین یکی از لیگاندهای دودندانه استیل استونات کمپلکس مولیبدن شده و کاتالیزور هتروژن [MoO₂(acac)]-PVC-EN به دست می‌آید. مراحل انجام واکنش در شکل ۳-۱ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱: واکنش تهیه کاتالیزور هتروژن [MoO₂(acac)]-PVC-EN

به منظور تأیید اتصال اتیلن دی‌آمین بر روی پلیمر و پایداری آن از تکنیک‌های طیف بینی IR، آنالیز عنصری، SEM و آنالیز حرارتی استفاده شد.

طیف IR پلی وینیل کلرید در شکل ۳-۲۸ نشان داده شده است. یک نوار در ناحیه 600 cm^{-1} مربوط به فرکانس کششی C-Cl است. همچنین نوارهایی در ناحیه 960 cm^{-1} و 1220 cm^{-1} مشاهده می‌شود مربوط به پیوند کششی C-C است. در مقایسه طیف‌های IR پلی وینیل کلرید قبل و بعد از اتصال لیگاند اتیلن دی‌آمین به ترتیب در شکل‌های ۳-۲۸ و ۳-۳۱ مشاهده می‌شود، نوار جدیدی در 3312 cm^{-1} پس از اتصال EN در طیف ایجاد شده است که مربوط به فرکانس کششی N-H اتیلن دی‌آمین است و دلیلی بر اتصال اتیلن دی‌آمین بر روی نگه‌دارنده می‌باشد. به علاوه نوار 1590 cm^{-1} مربوط به فرکانس خمشی N-H می‌باشد. علاوه بر این‌ها نوار جذبی ضعیفی نیز در 1000 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به فرکانس کششی C-N آمین است.

بر اساس آنالیز عنصری (CHN) مقدار نیتروژنی که بر روی پلی‌وینیل کلرید (PVC) تثبیت شده، برابر $2/1\%$ ($1/5$ میلی‌مول / گرم) بدست آمد که تأیید دیگری است بر اینکه لیگاند اتیلن دی‌آمین بر روی نگه‌دارنده قرار گرفته است.

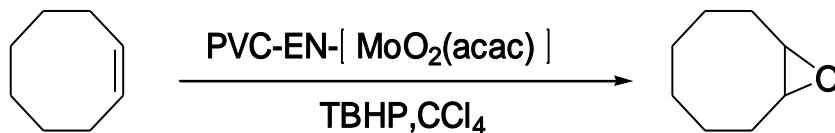
با اضافه کردن $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ به نگه‌دارنده PVC-EN در حلال اتانول، نگه‌دارنده فلزدار می‌شود و کاتالیزور جدید $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ -PVC-EN به دست می‌آید که طیف IR آن در شکل ۳-۳۳ نشان داده شده است. از مهم‌ترین نوارهای مربوط به آرایش سیس دی‌اکسو مولیبدن می‌توان به دو نوار 942 cm^{-1} و 900 cm^{-1} اشاره نمود که در سیستم‌های کاتالیزوری قبلی نیز گزارش شده است [۷۳، ۷۲]. نوار 942 cm^{-1} مربوط به کشش نامتقارن پیوند مولیبدن-اکسو و نوار 900 cm^{-1} مربوط به کشش متقارن پیوند مولیبدن-اکسو می‌باشد. بدین ترتیب اتصال کمپلکس مولیبدن به بستر تأیید می‌شود.

میزان مولیبدن متصل شده به پلیمر بوسیله تکنیک ICP، $1/3\%$ ($0/135$ میلی‌مول / گرم) تعیین شد که شاهد دیگری بر قرار گرفتن کمپلکس بر روی پلیمر است.

تصاویر SEM پلی وینیل کلرید (PVC)، قبل و بعد از اتصال اتیلن دی‌آمین (PVC-EN) و کاتالیزور $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$ به ترتیب در شکل‌های ۳-۳۰، ۳-۳۲ و ۳-۳۵ نشان داده شده است. مقایسه تصاویر SEM نشان می‌دهد وجود ناهمواری سطح پس از قرار گرفتن کمپلکس مولیبدن روی پلیمر، $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$ ، در مقایسه با پلی وینیل کلراید (PVC)، افزایش یافته، که این می‌تواند به جهت اتصال کمپلکس به پلیمر باشد. یکی از مشخصه‌های مهم تصاویر SEM، اندازه بسیار کوچک ذرات بر روی PVC می‌باشد.

به منظور بررسی پایداری حرارتی کاتالیزور هتروژن $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$ و مقایسه آن با نگه‌دارنده PVC نمودار آنالیز حرارتی آنها ثبت شد که به ترتیب در شکل‌های ۳-۳۴ و ۳-۲۹ نشان داده شده است. در نمودار TG پلیمر پس از قرار گرفتن کمپلکس بر روی آن، چهار کاهش وزن مشاهده می‌شود که اولی حدود ۲/۵٪ تا دمای $100^{\circ}C$ ، دومی حدود ۵٪ در درجه حرارت $150-200^{\circ}C$ و دیگری حدود ۳۷/۵٪ در درجه حرارت بین $200-360^{\circ}C$ و در نهایت حدود ۸٪ در دمای بالاتر از $360^{\circ}C$ می‌باشند. این افت وزنها را می‌توان به ترتیب به حذف آب، تجزیه پیوند کووالانسی لیگاند اتیلن دی‌آمین از پلی وینیل کلرید و جدا شدن کلرها از بستر و تجزیه پلیمر نسبت داد. به طور کلی این منحنی نشان می‌دهد که کاتالیزور تا دمای 150 درجه سانتی‌گراد پایداری حرارتی دارد.

به منظور بررسی و مطالعه واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله کمپلکس تثبیت شده روی پلی وینیل کلراید $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$ ، سیکلواکتن به عنوان آلکن مبنا انتخاب شد و عوامل مختلف مانند حلال، اکسنده و مقادیر آنها و همچنین زمان و دما روی آن بهینه شد و برای سایر آلکن‌ها نیز استفاده گردید. طرح کلی واکنش اپوکسایش سیکلواکتن به وسیله کاتالیزور هتروژن $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$ در شکل ۳-۲ نشان داده شده است.



شکل: ۲-۳: طرح کلی اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن

PVC-EN-[MoO₂(acac)]

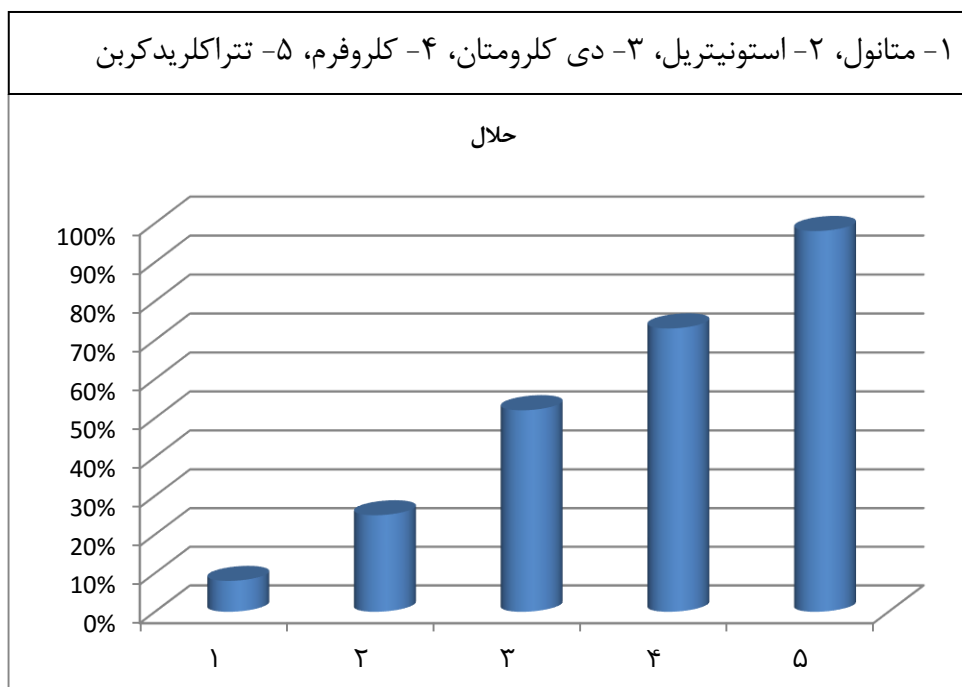
۳-۱-۱- اثر حلال

واکنش‌ها مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۴-۱ انجام شد. نتایج بررسی اثر حلال‌های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور هتروژن قرار گرفته روی PVC در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۳ آورده شده است. حلال‌های با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه الکل‌ها و آب به شدت از پیشرفت واکنش با رقابت برای کوئوردینه شدن به فلز مرکزی جلوگیری می‌کنند. بنابراین مناسب‌ترین حلال‌ها، حلال‌های هیدروکربنی هستند و بر اساس گزارش‌های موجود هیدروکربن‌های کلردار سرعت‌های بالایی را در این گونه واکنش‌ها نشان می‌دهند [۷۴،۷۲،۴۵]. در این تحقیق نیز، با توجه به نتایج جدول ۳-۱، حلال‌های متانول و استونیتریل، بهره پایینی را نشان می‌دهند، ولی حلال‌های کلروفرم و تتراکلریدکربن، بهره بالایی را بدست می‌دهند. بر این اساس مناسب‌ترین حلال، حلال غیر قطبی CCl₄ است و اپوکسایش در آن با بازده ۹۸٪ انجام می‌شود.

جدول ۳-۱: نتایج حاصل از بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$

ردیف	حلال	درصد اپوکسید بعد از ۳ ساعت ^a
۱	متانول	٪۸
۲	استونیتریل	٪۲۵
۳	دی کلرومتان	٪۵۲
۴	کلروفرم	٪۷۳
۵	تتراکلریدکربن	٪۹۸

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۳: بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$
 شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزور: ۳۰ میلی گرم، حلال: ۳ میلی لیتر، زمان: ۳ ساعت، TBHP: ۲/۲۴ میلی مول

۳-۱-۲- اثر اکسنده

جهت بررسی این اثر هفت واکنش طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۲، انجام شد. نتایج در جدول ۲-۳ و شکل ۳-۴ نشان می‌دهد که واکنش با اکسنده‌های اوره-پراکسید و سدیم پریدات بازده پایینی دارد. در مورد سدیم پریدات بازده پایین می‌تواند به دلیل وجود آب باشد که مانع پیشرفت واکنش می‌گردد [۴۵]. مناسب‌ترین اکسنده TBHP است، که بالاترین درصد اپوکسید (۹۸٪) را به دست می‌دهد، بنابراین این اکسنده به عنوان اکسنده برتر انتخاب گردید. در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه نیز این اکسنده به عنوان اکسنده برتر انتخاب گردیده است [۷۵،۷۲].

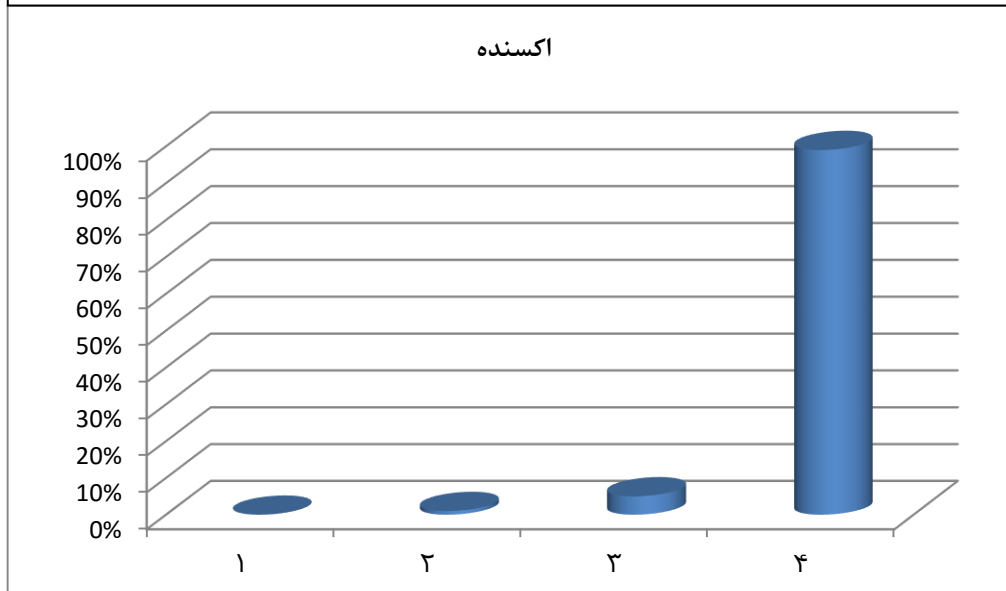
جدول ۲-۳: اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور PVC-EN-[MoO₂(acac)]

حلال	اکسنده	درصد محصول سیکلواکتن اپوکسید ^۲	زمان (ساعت)
CCl ₄	TBHP	٪۹۸	۳
CCl ₄ /H ₂ O(3/1)	^۱ NaIO ₄	ناچیز	۳
CCl ₄	H ₂ O ₂	ناچیز	۳
CCl ₄	اوره-H ₂ O ₂	ناچیز	۳
CH ₃ CN/H ₂ O(3/1)	^۱ NaIO ₄	ناچیز	۳
CH ₃ CN	H ₂ O ₂	٪۱۵	۳
CH ₃ CN	اوره-H ₂ O ₂	٪۵	۳

۱-تترا بوتیل آمونیوم برماید (۵/۰ میلی‌مول) استفاده شد.

۲-بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است.

۱- آب اکسیژنه، ۲- سدیم پریدات، ۳- اوره-هیدروژن پراکسید، ۴- ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید



شکل ۳-۴: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PVC-EN-[MoO₂(acac)]

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزور: ۳۰ میلی گرم، اکسنده: ۱ میلی مول، زمان واکنش: ۳ ساعت

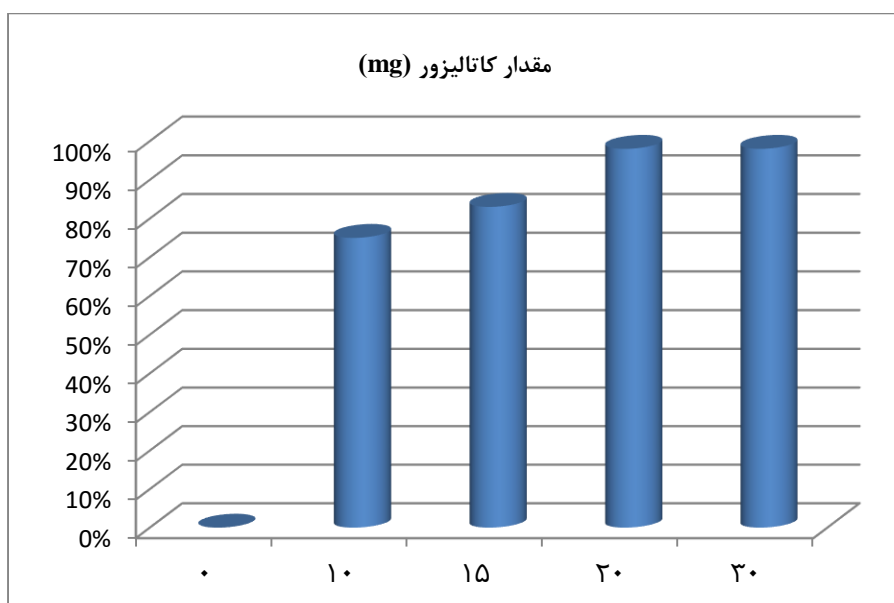
۳-۱-۳- اثر مقدار کاتالیزور

این اثر بر اساس روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۳ بررسی شد. نتایج بدست آمده در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۵ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود واکنش بدون حضور کاتالیزور هیچ پیشرفتی نداشت و با افزایش میزان کاتالیزور فعالیت کاتالیزوری در اپوکسایش سیکلواکتن افزایش یافت. نقش یون فلزی در اینجا فعال کردن ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید جهت انتقال اتم اکسیژن به آلکن می باشد چرا که اکسنده به تنهایی به قدر کافی الکترون دوست نیست تا بتواند به پیوند دوگانه اولفین حمله کند [۷۶]. بر این اساس ۲۰ میلی گرم (۰/۰۰۳ میلی مول) مقدار بهینه کاتالیزور هتروژن است که این مقدار در مقایسه با کارهای مشابه گزارش شده [۷۸،۷۷] کمتر می باشد و این نشان دهنده فعالیت بالای این سیستم کاتالیزوری است.

جدول ۳-۳: ارزیابی اثر مقدار کاتالیزور در فعالیت کاتالیتیکی کاتالیزور [MoO₂(acac)]-EN-PVC

ردیف	مقدار کاتالیزور (mg)	درصد اپوکسید بعد از ۳ ساعت ^a
۱	۰	٪۰
۲	۱۰	٪۷۵
۳	۱۵	٪۸۳
۴	۲۰	٪۹۸
۵	۳۰	٪۹۸

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است.



شکل ۳-۵: نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیست در اپوکسایش سیکلواکتن با TBHP
شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، زمان واکنش: ۳ ساعت، حلال: CCl₄, TBHP: ۲/۲۴ میلی مول

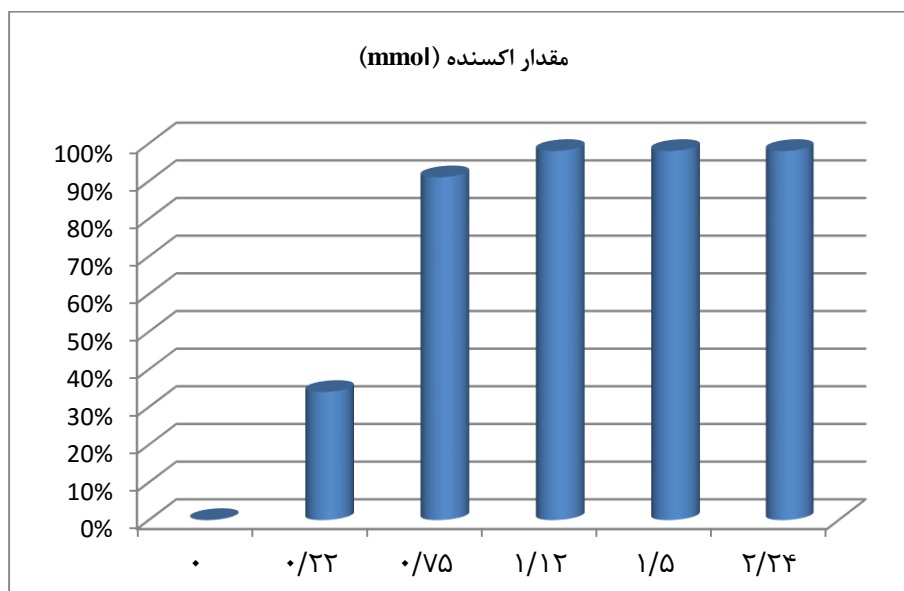
۳-۱-۴- اثر مقدار اکسنده

واکنش‌ها طبق روش کار توضیح داده شده در قسمت ۲-۴-۴ انجام شد و نتایج آن در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۶ آورده شده است. بدون اکسنده بازدهی سیکلواکتن صفر است و با نتایج بدست آمده ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) TBHP مقدار بهینه اکسنده است.

جدول ۳-۴: نتایج تغییر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور [MoO₂(acac)]-EN-PVC

ردیف	مقدار اکسنده (mmol)	درصد اپوکسید بعد از ۱:۳۰ دقیقه ^a
۱	۰	٪۰
۲	۰/۲۲	٪۳۴
۳	۰/۷۵	٪۸۸
۴	۱/۱۲	٪۹۸
۵	۱/۵	٪۹۸
۶	۲/۲۴	٪۹۸

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است.



شکل ۳-۶: نتایج حاصل از بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$ شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، مقدار کاتالیزور: ۲۰ میلی گرم، ۳ میلی لیتر CCl_4 ، زمان: ۱:۳۰ دقیقه

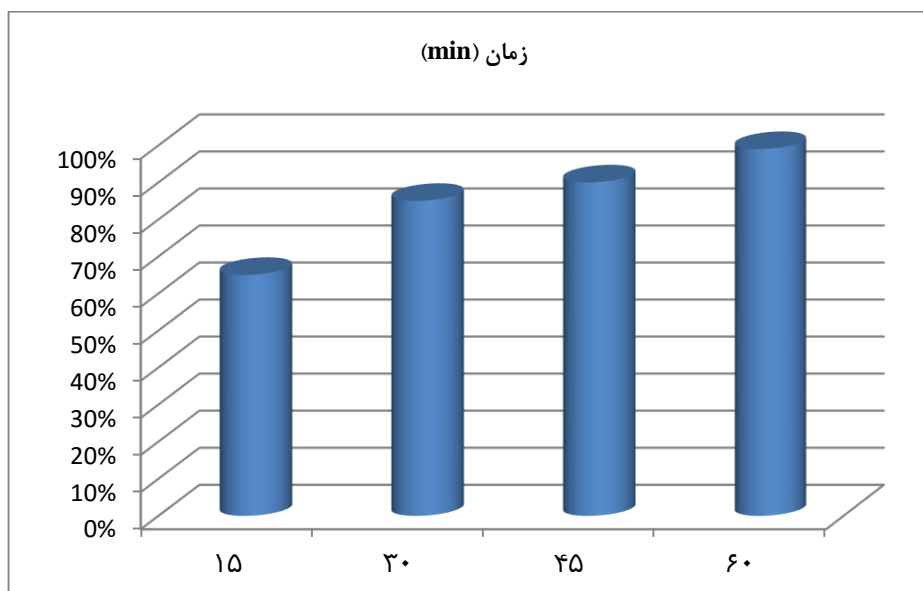
۳-۱-۵- اثر زمان

این اثر مطابق روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۵ بررسی شد و همان طور که در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۷ مشخص است، بهترین زمان انجام واکنش در اینجا یک ساعت است.

جدول ۳-۵: بررسی زمان واکنش در بازدهی سیکلواکتن اپوکسید در حضور کاتالیزور $PVC-EN-[MoO_2(acac)]$

ردیف	زمان (min)	درصد اپوکسید ^a
۱	۱۵	٪۶۵
۲	۳۰	٪۸۵
۳	۴۵	٪۹۰
۴	۶۰	٪۹۹

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است.



شکل ۳-۷: بررسی اثر زمان در بازدهی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[MoO₂(acac)]
 شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، مقدار کاتالیزور: ۲۰ میلی گرم، ۳ میلی لیتر CCl₄، TBHP: ۱/۱۲ میلی مول

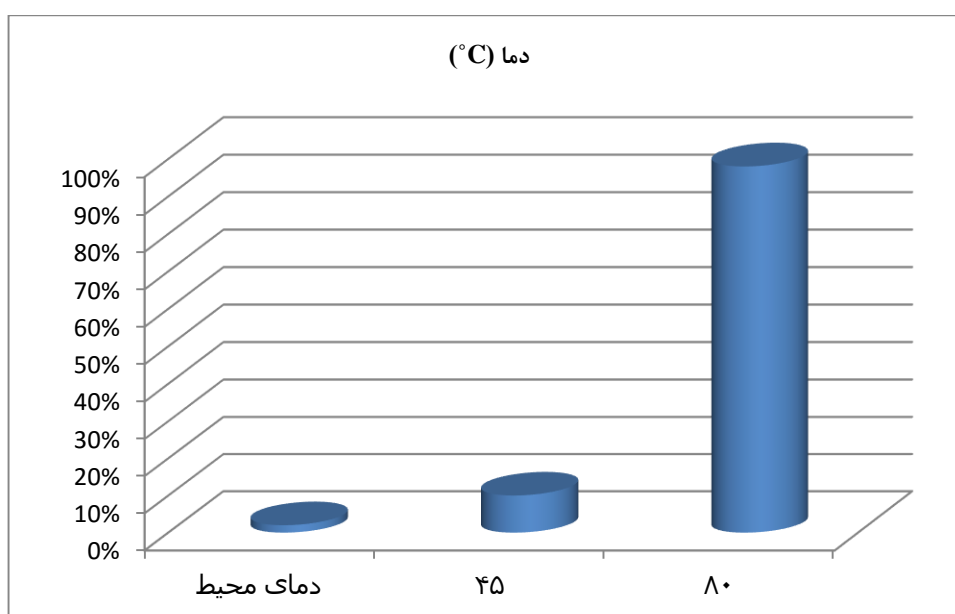
۳-۱-۶- بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن

روش کار انجام شده برای بررسی اثر دما در بخش ۲-۴-۶ شرح داده شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۸ آمده است. با بررسی نتایج ثبت شده در جدول مشخص می‌شود که فعالیت این کاتالیزور رابطه مستقیمی با دما دارد و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد که نقطه جوش حلال CCl₄ است بالاترین بازده را بدست می‌دهد. بر اساس مقالاتی که در این زمینه در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه عمل نموده‌اند نیز نتایج مشابهی ذکر شده است [۷۸].

جدول ۳-۶: نتایج حاصل از بررسی دما در اپوکسایش با کاتالیزور^a PVC-EN-[MoO₂(acac)]

ردیف	دما بر حسب °C	درصد اپوکسید ^a
۱	دمای محیط	ناچیز
۲	۴۵	٪۱۰
۳	۸۰	٪۹۸

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۸: نتایج ارزیابی دما بر روی فعالیت کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[MoO₂(acac)]

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزور: ۲۰ میلی گرم، زمان واکنش: ۱ ساعت، TBHP: ۱/۱۲ میلی مول

جدول ۳-۷: شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور [MoO₂(acac)]-PVC-EN

حلال	CCl ₄
اکسنده	TBHP
مقدار کاتالیزور	۰/۰۰۳ mmol
مقدار اکسنده	۱/۱۲ mmol
زمان	۱h
دما	۸۰ °C

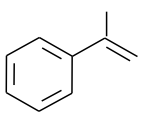
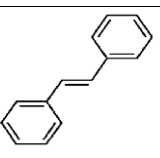
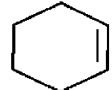
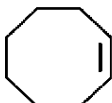
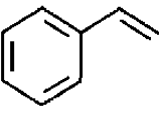

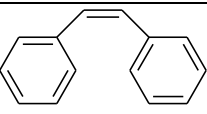
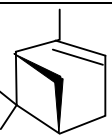
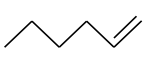
۳-۱-۷- اپوکسایش آلکن‌های مختلف

در این بررسی از اکسنده TBHP و کاتالیزور هتروژن [MoO₂(acac)]-PVC-EN در شرایط بهینه مطابق روش کار شرح داده شده در بخش ۲-۴-۷ استفاده شد و نتایج حاصل در جدول ۳-۷ آمده است. بررسی نتایج این جدول نشان می‌دهد که این کاتالیزور در اپوکسایش آلکن‌های حلقوی نسبت به آلکن‌های خطی سریع‌تر فعالیت می‌کند [۷۵،۷۴]. برای محاسبه بازدهی اپوکسید در ترانس استیلین از طیف ¹HNMR استفاده شد، زیرا ترانس استیلین نقطه جوش بالای ۳۰۶°C دارد و از ستون کروماتوگراف گازی عبور نمی‌کند. در طیف ¹HNMR ترانس استیلین شکل ۳-۴۱ نوار ناحیه ۷ppm مربوط به هیدروژن‌های پیوند دوگانه (هیدروژن‌های وینیلی) و نوارهای بین ۸-۷/۲ ppm مربوط به هیدروژن‌های حلقه است. در طیف ¹HNMR مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده با [MoO₂(acac)]-PVC-EN، شکل ۳-۴۳ ضمن حذف نوار ۷ppm مربوط به ترانس استیلین نوار جدیدی در ناحیه ۴ ppm ظاهر می‌گردد که متعلق به ترانس استیلین اپوکسید می‌باشد.

بدین ترتیب ترانس استیلین با بازدهی ۱۰۰ درصد تنها محصول ترانس استیلین اپوکسید را تولید می‌کند که این نشان‌دهنده انتخابگری و فضا ویژگی بالای این سیستم است.

اما در طیف $^1\text{HNMR}$ سیس استیلین شکل ۳-۴۲ نوار در ناحیه ppm ۶/۴ مربوط به هیدروژن‌های پیوند دوگانه (هیدروژن‌های وینیلی) و نوارهای بین ppm ۸-۶/۸ مربوط به هیدروژن‌های حلقه است. در طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش سیس استیلین کاتالیز شده بوسیله $\text{PVC-EN-[MoO}_2(\text{acac})]$ شکل ۳-۴۴ ضمن حذف نوار ppm ۶/۴ مربوط به سیس استیلین نوار جدیدی در ناحیه ppm ۴/۴-۴/۶ ظاهر می‌گردد که متعلق به سیس استیلین اپوکسید می‌باشد. همچنین نوار مربوط به ترانس استیلین اپوکسید نیز در ناحیه ppm ۴ ظاهر می‌گردد. از مقایسه مساحت زیر نوارهای مربوط به سیس استیلین اپوکسید و ترانس استیلین اپوکسید مشخص می‌گردد که سیس استیلین با بازدهی ۹۶٪ به سیس استیلین اپوکسید و ۴٪ به ترانس استیلین اپوکسید تبدیل می‌شود. این بیانگر انتخابگری بسیار خوب این کاتالیست در تبدیل ایزومرهای هندسی این آلکن است. نکته مهم دیگر که در مورد این کاتالیست می‌توان به آن اشاره کرد این است که این کاتالیزور α -پینن را به طور کامل به اپوکسید تبدیل می‌کند و با توجه به اینکه α -پینن اپوکسید در داروسازی کاربرد دارد، این کاتالیست از این نظر می‌تواند اهمیت بالایی داشته باشد. همچنین در مقایسه با سیستم‌های کاتالیزوری گزارش شده، زمان انجام واکنش‌ها برای این کاتالیزور کوتاه‌تر می‌باشد [۷۹].

جدول ۳-۸: نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن‌ها با TBHP و کاتالیزور هتروژن $[MoO_2(acac)]$ PVC-EN-

ردیف	آلکن	درصد تبدیل ^b	درصد اپوکسید ^b	زمان (ساعت)
۱		۱۰۰ ^c	۸۲	۳
۲		۱۰۰ ^d	۱۰۰	۷
۳		۹۸	۹۸	۱
۴		۹۸	۹۸	۱
۵		۸۰ ^e	۶۰	۳
۶		۹۵	۹۵	۷
۷		۱۰۰ ^d	۹۶	۷
۸		۶۰	۶۰	۳
۹		۹۶	۹۶	۷

(a) شرایط واکنش: آلکن: ۰/۵ میلی‌مول، کاتالیزور: ۲۰ میلی‌گرم، ۳ میلی‌لیتر CCl_4 ، TBHP: ۱/۱۲ میلی‌مول

(b) بازده‌ها بر اساس آلکن اولیه محاسبه شده است.

(c) ۱۸ درصد محصول جانبی استوفنون تولید شد.

(d) نتایج به دست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن

(e) ۲۰ درصد محصول جانبی بنزآلدهید تولید شد.

۳-۱-۸- بررسی بازیابی کاتالیزور [MoO₂(acac)]-EN-PVC در اپوکسایش

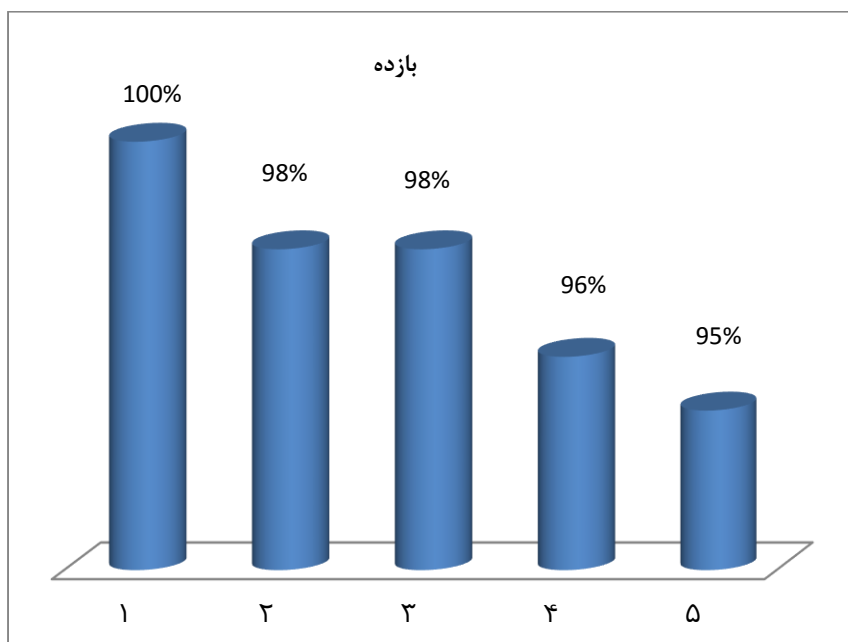
سیکلواکتن با TBHP

روش کار انجام شده برای بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن در بخش ۲-۴-۱۰ شرح داده شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۸ و شکل ۳-۹ آمده است. با بررسی نتایج ثبت شده در جدول مشخص می‌شود که این کاتالیزور پس از ۵ بار استفاده متوالی هنوز خاصیت کاتالیزوری خود را حفظ می‌کند، که این نشان دهنده اتصال قوی کمپلکس مولیبدن به پلیمر است و پایداری بالای کاتالیزور است.

جدول ۳-۹: نتایج حاصل از بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن^a [MoO₂(acac)]-EN-PVC

بازیابی	زمان (ساعت)	بازده
۱	۱	٪۱۰۰
۲	۱	٪۹۸
۳	۱	٪۹۸
۴	۱	٪۹۶
۵	۱	٪۹۵

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است.



شکل ۳-۹: نتایج ارزیابی پایداری کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[MoO₂(acac)] شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزور: ۲۰ میلی گرم، زمان واکنش: ۱ ساعت، TBHP: ۱/۱۲ میلی مول

۳-۱-۹- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور

PVC-EN-[MoO₂(acac)]

مکانیسم احتمالی مراحل اساسی اپوکسایش آلکن‌ها با TBHP به صورت زیر است: [۸۰]

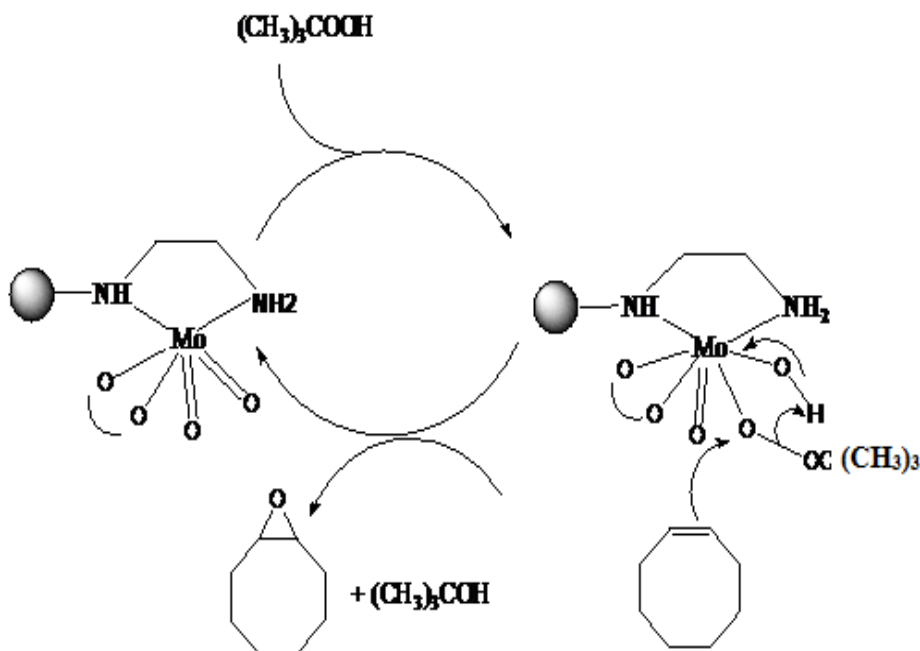
۱- تشکیل کمپلکس حد واسط $t\text{-BuOOH(L)}_2 \text{MoO}_2$ و فعال سازی مولکول TBHP (کوئوردیناسیون از طریق اکسیژن پراکسوی پیوند شده به اتم مولیبدن و تشکیل یک پیوند هیدروژنی با یکی از اکسیژن‌های انتهایی رخ می‌دهد).

۲- برهم کنش بین آلکن و مولکول TBHP که در کره کوئوردیناسیون کمپلکس مولیبدن رخ می‌دهد.

۳- تشکیل اپوکسید و تبدیل TBHP به $t\text{-BuOH}$

۴- جانشینی $t\text{-BuOH}$ به وسیله TBHP و تولید دوباره کمپلکس حد واسط $t\text{-BuOOH(L)}_2 \text{MoO}_2$

طرح مکانیسم احتمالی اپوکسایش آلکن به وسیله TBHP در مجاورت کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[MoO₂(acac)] در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است.



شکل ۳-۱۰: طرح مکانیسم اپوکسایش آلکن به وسیله TBHP در مجاورت کاتالیزور هتروژن

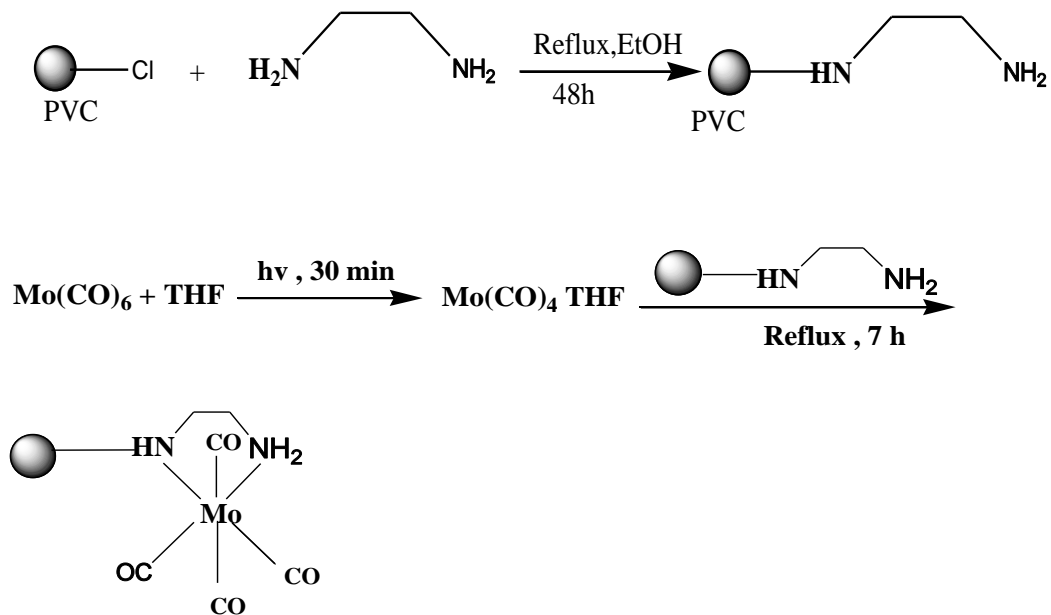
PVC-EN-[MoO₂(acac)]

۳-۲- تهیه و بررسی فعالیت کاتالیزور هتروژن [Mo(CO)₄]-PVC-EN

کربونیل‌های فلزی مولیبدن در واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها به عنوان پیش‌ساز عمل کرده و ابتدا به گونه متال اکسوی مولیبدن (VI) تبدیل شده و سپس این جزء فعال، واکنش اپوکسایش آلکن‌ها را کاتالیز می‌کند. بر این اساس این تحقیق به تهیه‌ی بستر پلی وینیل کلرید حاوی کربونیل فلزی مولیبدن به عنوان یک ترکیب آلی فلزی اختصاص یافت.

از میان روش‌های ذکر شده برای قرار دادن اجزاء کاتالیزوری بر روی نگه‌دارنده‌ها، در این تحقیق روش اتصال کووالانسی به یک لیگاند که قبلاً بر روی نگه‌دارنده قرار داده شده، استفاده شده است. هگزا کربونیل‌های فلزی مولیبدن تحت اثر گرما یا نور به خوبی در واکنش‌های جانشینی لیگاند شرکت می‌کنند. بر این اساس برای قرار دادن هگزا کربونیل مولیبدن بر روی پلی وینیل کلرید ابتدا اتیلن دی‌آمین با تشکیل پیوند کووالانسی بر روی PVC تثبیت گردید (طبق روش ۲-۳-۱). سپس

هگزاکربونیل مولیبدن طی واکنش جانشینی لیگاند به کمک نور UV به PVC مطابق روش ۲-۳-۴ متصل گردید. شمای کلی نحوه‌ی اتصال هگزاکربونیل مولیبدن به بستر پلیمری در شکل ۳-۱۱ نمایش داده شده است.



شکل ۳-۱۱: شمای کلی واکنش تهیه کاتالیزور هتروژن [Mo(CO)₄]-EN-PVC

در مورد تهیه و تأیید اتصال اتیلن دی‌آمین بر بستر PVC در بخش ۳-۱ بحث شد. با اضافه کردن [Mo(CO)₆] به نگه‌دارنده PVC-EN در حلال اتانول مطابق روش ۲-۳-۴، نگه‌دارنده فلزدار می‌شود و کمپلکس جدید [Mo(CO)₄]-EN-PVC به دست می‌آید که طیف IR آن در شکل ۳-۳۶ نشان داده شده است. با بررسی طیف‌های IR اتیلن دی‌آمین تثبیت شده روی پلی‌وینیل کلراید و کربونیل مولیبدن تثبیت شده بر روی PVC-EN، نوارهای مربوط به لیگاند کربونیل در ناحیه ارتعاشات کششی کربونیل در بستر پلیمری فلزدار شده به خوبی ظاهر می‌گردد که دلیل بر اتصال موفقیت آمیز کربونیل فلزی مولیبدن به بستر پلیمری است.

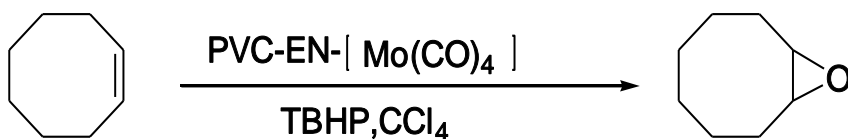
طیف فرو سرخ می‌تواند در تعیین شکل هندسی (تقارن مولکولی) کمپلکس‌های کربونیل فلزی بر اساس محل و تعداد نوارها نقش کلیدی ایفا نماید. به عنوان مثال در کمپلکس‌های منو کربونیل تنها یک شیوه ارتعاشی برای C=O امکان دارد. بنابراین تنها یک نوار در طیف IR آن‌ها مشاهده می‌گردد. هگزا کربونیل مولیبدن نیز تنها یک نوار در ناحیه 2008 cm^{-1} دارد که مربوط به شیوه کششی متقارن پیوند C=O است و نشانگر تقارن بالا و یکسان بودن تمام گروه‌های کربونیل است. اما با اینکه می‌توان تعداد نوارهای فعال IR را با روش‌های تئوری گروه پیش‌بینی کرد، ولی در بعضی مواقع تعداد نوارهای کمتر یا بیشتر در طیف دیده می‌شود چرا که ممکن است گاهی نوارها به قدری هم‌پوشانی داشته باشند که قابل مشاهده نباشند. در پاره‌ای موارد نیز ممکن است ایزومرهای مختلف در نمونه وجود داشته باشد که این پدیده تشخیص اینکه کدام جذب IR به کدام ترکیب تعلق دارد را مشکل می‌نماید. اما همانطور که در شکل ۳-۱۱ دیده می‌شود در صورت اتصال کمپلکس کربونیل مولیبدن به اتیلن دی‌آمین تثبیت شده بر بستر PVC، تقارن محلی گروه‌های کربونیل C_2V خواهد بود چرا که EN حتماً به صورت Cis متصل می‌شود. بنابراین بر اساس نظریه گروه پیش‌بینی می‌شود که ۴ نوار با تقارن $2a_1+b_1+b_2$ می‌بایست در طیف IR مشاهده گردد.

در طیف IR کاتالیزور $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$ (شکل ۳-۳۶) نوارهای مربوط به لیگاندهای کربونیل در نواحی 1820 cm^{-1} ، 1878 cm^{-1} ، 1920 cm^{-1} ، و 1971 cm^{-1} ظاهر می‌گردند. مشاهده این چهار نوار تأیید کننده اتصال کمپلکس مولیبدن کربونیل بر بستر می‌باشد. همچنین میزان مولیبدن پیوند شده روی پلیمر بوسیله تکنیک ICP، $0.4/5\%$ (۰/۴۷ میلی-مول/گرم) تعیین شد.

تصاویر SEM پلی وینیل کلرید (PVC)، قبل و بعد از اتصال اتیلن دی‌آمین (PVC-EN) و $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$ به ترتیب در شکل‌های ۳-۳۰، ۳-۳۲ و ۳-۳۷ نشان داده شده است. مقایسه تصاویر SEM نشان می‌دهد وجود ناهمواری سطح پس از قرار گرفتن کمپلکس مولیبدن روی پلیمر، $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$ در مقایسه با پلی وینیل کلراید (PVC)، افزایش یافته، که این می‌تواند به

جهت اتصال کمپلکس به پلیمر باشد. یکی از مشخصه‌های مهم تصاویر SEM، اندازه بسیار کوچک ذرات بر روی PVC می‌باشد.

به منظور بررسی و مطالعه واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[Mo(CO)₄] سیکلواکتن به عنوان آلکن مبنای انتخاب شد و عواملی مانند حلال، اکسنده و مقادیر آن‌ها، همچنین زمان و دما روی آن بهینه شد و برای سایر آلکن‌ها نیز استفاده گردید. طرح کلی اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[Mo(CO)₄] در شکل ۱۲-۳ نشان داده شده است.



شکل ۱۲-۳: طرح کلی اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله TBHP در حضور کاتالیزور هتروژن

PVC-EN-[Mo(CO)₄]

۳-۲-۱- اثر حلال

واکنش‌ها مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۵-۱ انجام شد. نتایج بررسی اثر حلال‌های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور هتروژن قرار گرفته روی PVC در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۳ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود باز هم در حلال‌های متانول و استونیتریل، بهره واکنش پایین است ولی در حلال‌های کلروفرم و تتراکلریدکربن، بهره بالاتری از واکنش بدست می‌آید. بر این اساس مناسب‌ترین حلال، حلال غیر قطبی CCl₄ است که بازدهی اپوکسایش در آن به ۹۸٪ می‌رسد.

جدول ۳-۱۰: نتایج حاصل از بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن با $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$

ردیف	حلال	درصد اپوکسید بعد از ۱:۳۰ ^ا
۱	متانول	٪۵
۲	استونیتریل	٪۵
۳	دی کلرو متان	٪۲۱
۴	کلروفرم	٪۸۴
۵	تتراکلرید کربن	٪۹۸

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۱۳: بررسی اثر حلال در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزور: ۳۰ میلی گرم، TBHP: ۱/۵ میلی مول، زمان: ۱:۳۰'

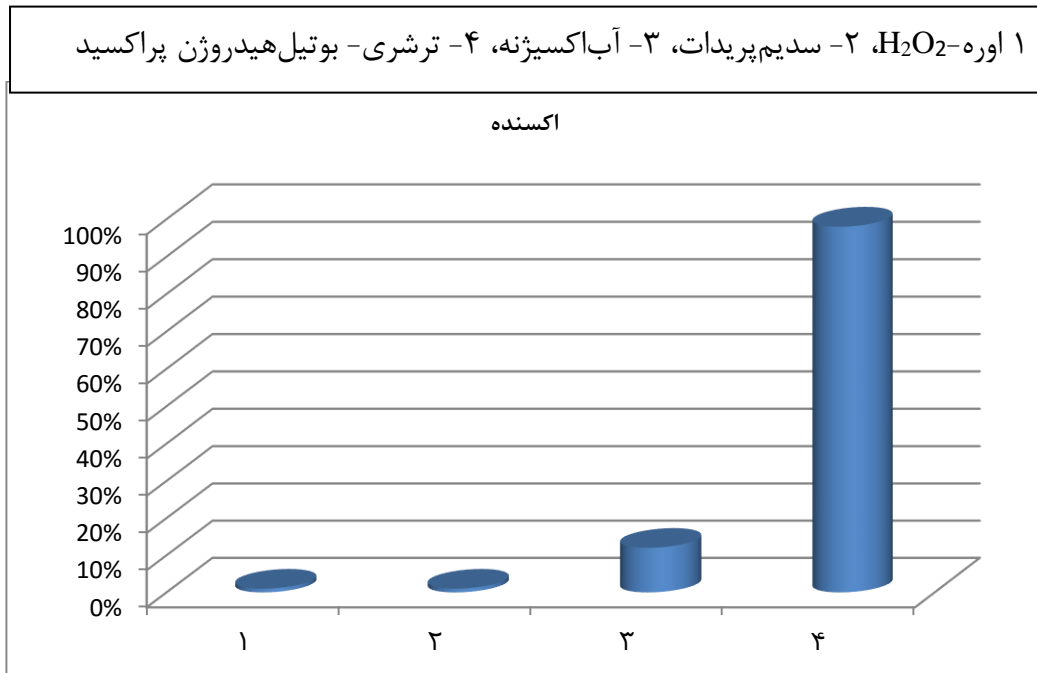
۳-۲-۲- اثر اکسنده

چهار واکنش طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۵-۲، به طور همزمان انجام شد. نتایج جدول ۱۱-۳ و شکل ۱۴-۳ نشان می‌دهد که با اکسنده H_2O_2 ، اوره-هیدروژن پراکسید و سدیم پربدات بازده پایین است. مناسب‌ترین اکسنده TBHP است، که بالاترین درصد اپوکسید (۹۸٪) را بدست می‌دهد. بنابراین این اکسنده به عنوان اکسنده برتر برای سایر واکنش‌ها انتخاب گردید و این با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه گزارش شده به طور کامل همخوانی دارد [۷۶،۷۲].

جدول ۱۱-۳: اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$

ردیف	اکسنده	درصد اپوکسید بعد از ۱:۳۰ ^a
۱	اوره- H_2O_2	ناچیز
۲	$NaIO_4$	ناچیز
۳	H_2O_2	٪۱۲
۴	TBHP	٪۹۸

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۱۴: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتان در حضور کاتالیزور PVC-EN-[Mo(CO)₄]

شرایط: سیکلواکتان: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزور: ۳۰ میلی گرم، حلال: ۳ میلی لیتر، زمان: ۱:۳۰'

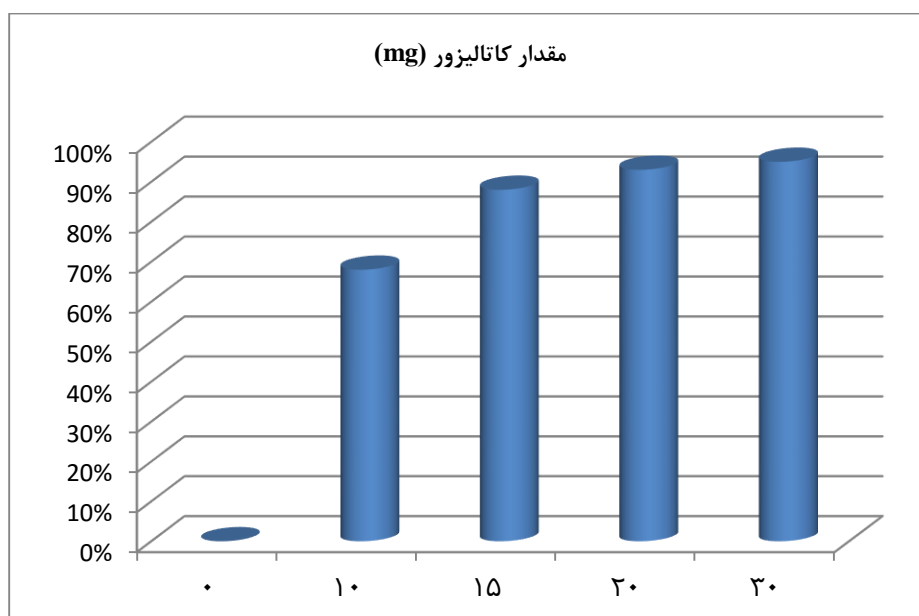
۳-۲-۳- اثر مقدار کاتالیزور

این اثر با توجه به روش ارائه شده در بخش ۲-۵-۳ بررسی شد و نتایج بدست آمده در جدول ۱۲-۳ و شکل ۳-۱۵ نشان می دهد در این مورد هم واکنش بدون حضور کاتالیزور هیچ پیشرفتی ندارد و با افزایش مقدار کاتالیزور فعالیت در اپوکسایش سیکلواکتان افزایش می یابد. با توجه به این نتایج، ۲۰ میلی گرم (۰/۰۰۹ میلی مول) مقدار بهینه کاتالیزور هتروژن است که این مقدار در مقایسه با کارهای مشابه گزارش شده [۷۸،۷۷] کمتر می باشد و نشان دهنده فعالیت بالای این سیستم کاتالیزوری است.

جدول ۳-۱۲: ارزیابی اثر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$

ردیف	مقدار کاتالیزور (mg)	درصد اپوکسید بعد از ۱ ساعت ^a
۱	۰	٪۰
۲	۱۰	٪۶۸
۳	۱۵	٪۸۸
۴	۲۰	٪۹۴
۵	۳۰	٪۹۵

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۱۵: نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن با TBHP
شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، حلال: ۳ میلی لیتر، زمان واکنش: ۱ ساعت، TBHP: ۱/۵ میلی مول

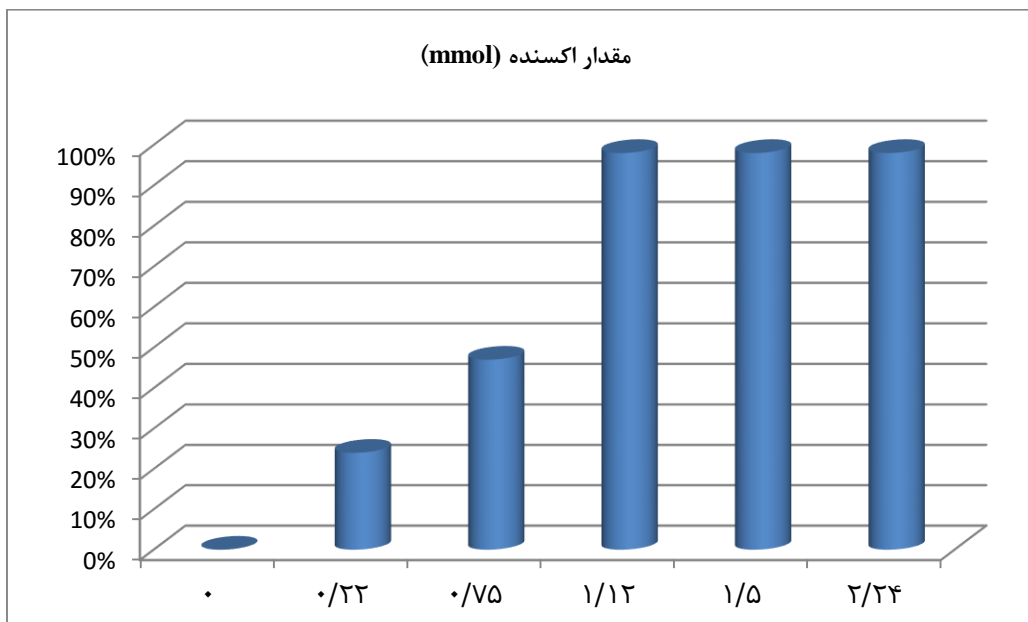
۳-۲-۴- اثر مقدار اکسنده

واکنش‌ها طبق روش کار توضیح داده شده در قسمت ۲-۵-۴ انجام شد که نتایج آن در جدول ۳-۱۳ و شکل ۳-۱۶ آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بدون اکسنده بازدهی واکنش صفر است و بر اساس نتایج بدست آمده، ۰/۱۵ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) مقدار بهینه اکسنده در این فرآیند است.

جدول ۳-۱۳: نتایج تغییر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور هتروژن $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$

ردیف	مقدار اکسنده (mmol)	درصد اپوکسید بعد از ۱:۳۰ ^a
۱	۰	٪۰
۲	۰/۲۲	٪۲۴
۳	۰/۷۵	٪۴۷
۴	۱/۱۲	٪۹۸
۵	۱/۵	٪۹۸
۶	۲/۲۴	٪۹۸

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۱۶: نتایج حاصل از بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، مقدار کاتالیزور: ۲۰ میلی گرم، زمان: ۱:۳۰، حلال: ۳ میلی لیتر CCl_4

۳-۲-۵- اثر زمان

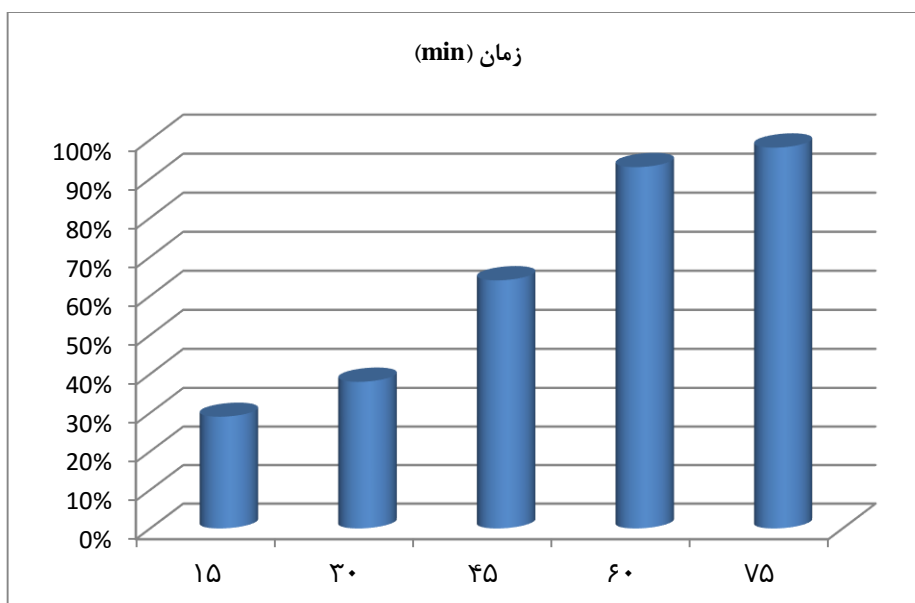
همان طور که در جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۱۷ مشخص است. بهترین زمان مناسب برای انجام

واکنش ۷۵ دقیقه است.

جدول ۳-۱۴: بررسی زمان واکنش در حضور کاتالیزور $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$

ردیف	زمان (دقیقه)	درصد اپوکسید ^a
۱	۱۵	٪۲۹
۲	۳۰	٪۳۸
۳	۴۵	٪۶۴
۴	۶۰	٪۹۳
۵	۷۵	٪۹۸

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۱۷: بررسی اثر زمان در بازدهی اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، مقدار کاتالیزور: ۲۰ میلی گرم، حلال: ۳ میلی لیتر CCl_4 ، TBHP: ۱/۱۲ mmol

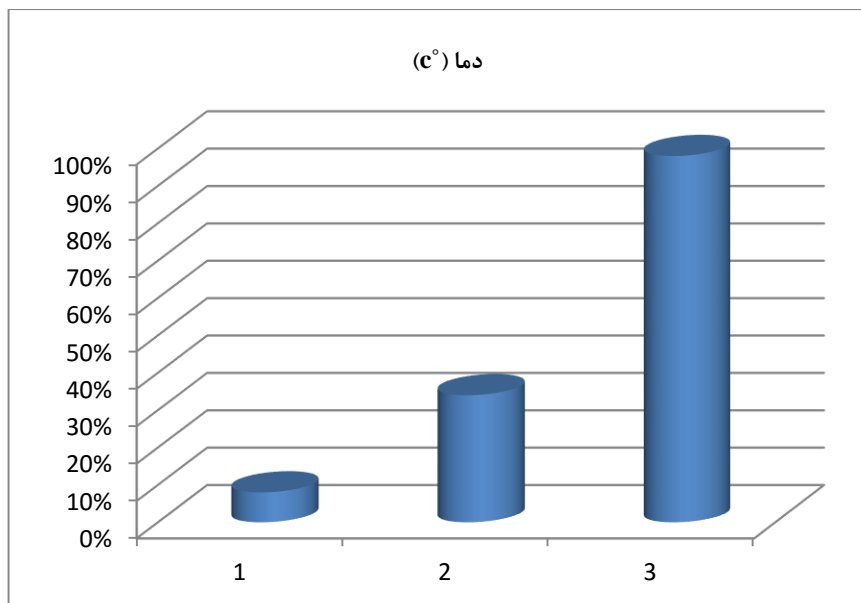
۳-۲-۶- بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن

روش کار انجام شده برای بررسی اثر دما در بخش ۲-۵-۶ شرح داده شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۵ و شکل ۳-۱۸ آمده است. با بررسی نتایج ثبت شده در جدول مشخص می شود که فعالیت این کاتالیزور رابطه مستقیمی با دما دارد و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد که نقطه جوش حلال CCl_4 است، بهترین نتیجه را بدست می دهد. بر اساس گزارش ها در سیستم های کاتالیزوری مشابه نیز همین نتایج حاصل شده است [۷۸].

جدول ۳-۱۵: نتایج حاصل از بررسی دما در اپوکسایش با کاتالیزور $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$

ردیف	دما بر حسب $^{\circ}\text{C}$	درصد اپوکسید ^a
۱	دمای محیط	٪۸
۲	۴۵	٪۳۴
۳	۸۰	٪۹۸

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۱۸: نتایج ارزیابی دما بر روی فعالیت کاتالیزور هتروژن $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی‌مول، مقدار کاتالیزور: ۲۰ میلی‌گرم، زمان: ۱:۱۵، TBHP: ۱/۱۲ میلی‌مول

جدول ۳-۱۶: شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$

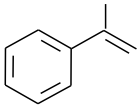
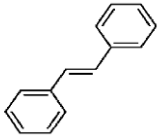
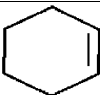
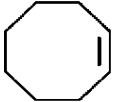
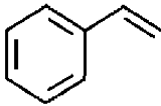

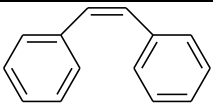
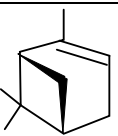
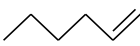
حلال	CCl_4
اکسنده	TBHP
مقدار کاتالیزور	۰/۰۰۹ mmol
مقدار اکسنده	۱/۱۲ mmol
زمان	۷۵ min
دما	۸۰ °C

۳-۲-۷- اپوکسایش آلکن‌های مختلف

در این قسمت با استفاده از اکسنده TBHP و کاتالیزور هتروژن $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$ در شرایط بهینه مطابق روش کار شرح داده شده در بخش ۲-۵-۷ عمل شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۶ آمده است. از بررسی این نتایج نیز روندی مشابه کاتالیزور هتروژن $\text{PVC-EN-[MoO}_2\text{(acac)]}$ مشاهده گردید. در این مورد هم، همانطور که در شکل ۳-۴۵ دیده می‌شود ترانس استیلین با بازدهی ۱۰۰٪ تنها محصول ترانس استیلین اپوکسید را تولید می‌کند که این نشان‌دهنده انتخابگری و فضا ویژگی بالای این سیستم است.

با توجه به شکل ۳-۴۶ دیده می‌شود که در مورد سیس استیلین هم ۹۳٪ محصول سیس استیلین اپوکسید و ۲٪ محصول ترانس استیلین اپوکسید بدست می‌آید. α -پینن هم در این سیستم هتروژن با درصد خوبی (۸۵٪) به محصول اپوکسید تبدیل می‌شود. همچنین باید گفت در مقایسه با سیستم‌های کاتالیزوری گزارش شده زمان انجام واکنش با این کاتالیزور کوتاه‌تر می‌باشد [۷۹].

جدول ۳-۱۷: نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزور هتروژن^a PVC-EN-[Mo(CO)₄]

ردیف	آلکن	درصد تبدیل ^b	درصد اپوکسید ^b	زمان (ساعت)
۱		۹۵ ^c	۶۴	۳
۲		۱۰۰ ^d	۱۰۰	۷
۳		۹۸	۹۸	۱
۴		۹۸	۹۸	۱:۱۵
۵		۹۶ ^e	۵۰	۳
۶		۹۸	۹۸	۷
۷		۹۵ ^d	۹۳	۷
۸		۸۵	۸۵	۳
۹		۹۰	۹۰	۷

(a) شرایط واکنش: آلکن: ۰/۵ میلی‌مول، کاتالیزور: ۰/۰۰۳ میلی‌مول، ۳ میلی‌لیتر CCl₄، TBHP: ۱/۱۲ mmol

(b) بازده‌ها بر اساس آلکن اولیه است.

(c) ۳۱ درصد محصول جانبی استوفنون تولید شد.

(d) نتایج به دست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن

(e) ۴۶ درصد محصول جانبی بنزآلدهید تولید شد.

۳-۲-۸- بررسی بازیابی کاتالیزور $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$ در اپوکسایش

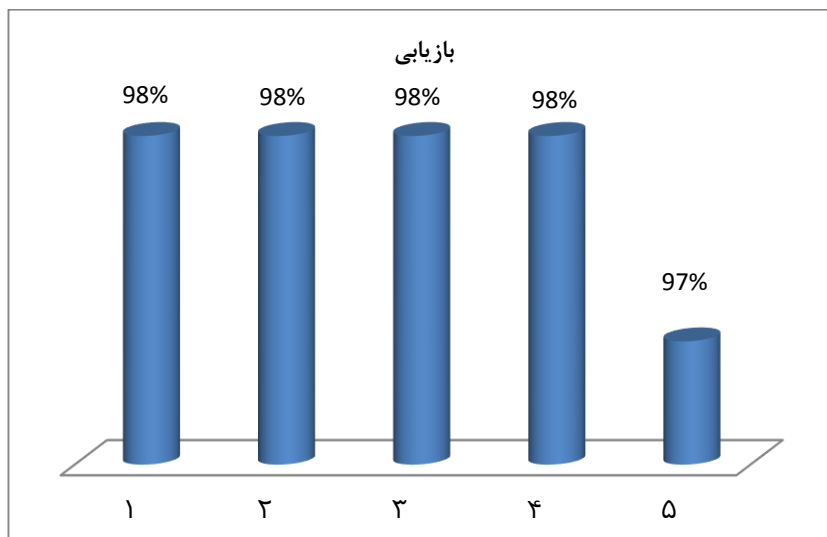
سیکلواکتن با TBHP

روش کار انجام شده برای بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن در بخش ۲-۵-۱۰ شرح داده شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۱۷ و شکل ۳-۱۹ آمده است. با بررسی نتایج ثبت شده در جدول مشخص می‌شود که این کاتالیزور پس از ۵ بار استفاده متوالی هنوز خاصیت کاتالیزوری خود را حفظ می‌کند، که این نشان می‌دهد اتصال کمپلکس مولیبدن به پلیمر فوق‌العاده قوی و محکم است و پایداری کاتالیزور بسیار بالا است.

جدول ۳-۱۸: نتایج حاصل از بررسی بازیابی کاتالیزور $PVC-EN-[Mo(CO)_4]^a$

بازیابی	زمان (min)	بازده ^a
۱	۷۵	٪۹۸
۲	۷۵	٪۹۸
۳	۷۵	٪۹۸
۴	۷۵	٪۹۸
۵	۷۵	٪۹۷

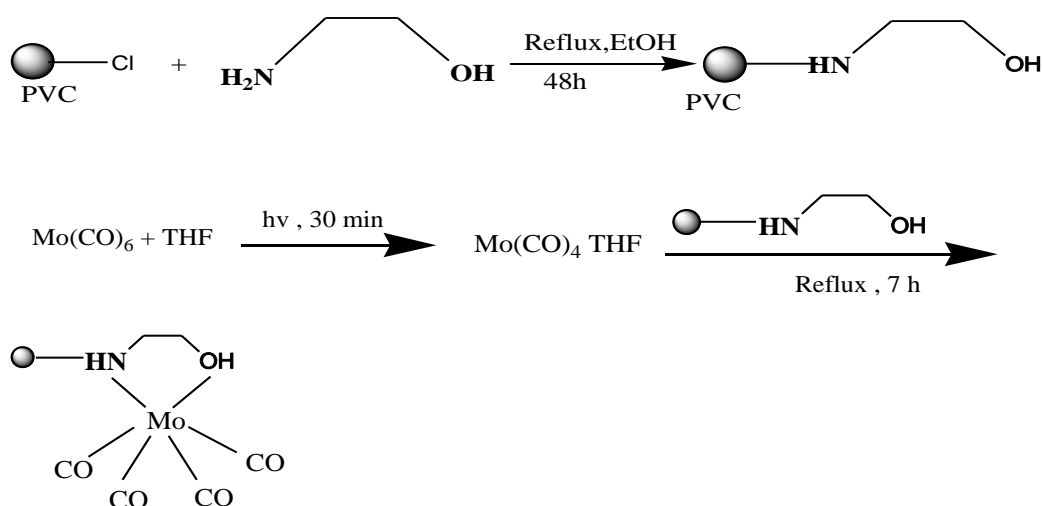
(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است.



شکل ۳-۱۹: نتایج ارزیابی پایداری کاتالیزور هتروژن PVC-EN-[Mo(CO)₄] شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی‌مول، مقدار کاتالیزور: ۲۰ میلی‌گرم، زمان: ۱:۱۵، TBHP: ۱/۱۲ میلی‌مول

۳-۳- تهیه و بررسی فعالیت کاتالیزور هتروژن PVC-EA-[Mo(CO)₄]

در این مورد هم ابتدا اتانول آمین بر روی PVC تثبیت گردید (طبق روش ۲-۳-۵) و سپس هگزاکربونیل مولیبدن طی واکنش جانشینی لیگاند به کمک نور UV به PVC متصل شد (مطابق روش ۲-۳-۶) که شمای کلی فرآیند در شکل ۳-۲۰ نمایش داده شده است.



شکل ۳-۲۰: شمای کلی واکنش تهیه کاتالیزور هتروژن PVC-EA-[Mo(CO)₄]

به منظور تأیید اتصال اتانول آمین بر روی پلیمر از تکنیک‌های طیف بینی IR و آنالیز عنصری، استفاده شد.

در مقایسه طیف‌های IR پلی وینیل کلرید قبل (شکل ۳-۲۸) و بعد از اتصال لیگاند اتانول آمین (شکل ۳-۳۸)، نوار جدیدی در ناحیه $3300-3500\text{ cm}^{-1}$ مربوط به گروه OH لیگاند اتانول آمین مشاهده می‌شود. همچنین نوار مربوط به گروه N-H لیگاند که می‌بایست در ناحیه 3430 cm^{-1} دیده شود با نوار مربوط به OH همپوشانی می‌کند. به علاوه ظاهر شدن نوار جدید در ناحیه 1640 cm^{-1} می‌تواند مربوط به تشکیل پیوند دوگانه C=C باشد که در اثر خارج شدن اتم‌های کلر از ساختار پلی وینیل کلرید است [۷۰]. علاوه بر دو نوار ذکر شده، در ناحیه 1050 cm^{-1} نوار جدیدی مشاهده می‌کنیم که مربوط به پیوند C-O لیگاند اتانول آمین می‌باشد.

بر اساس آنالیز عنصری (CHN) مقدار نیتروژنی که بر روی پلی‌وینیل کلرید (PVC) تثبیت برابر $2/4\%$ ($1/71$ میلی‌مول / گرم) بدست آمد که تأییدی دیگر بر تثبیت لیگاند اتانول آمین بر روی نگه‌دارنده است.

در طیف IR کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄] (شکل ۳-۳۹) نوارهای مربوط به لیگاند کربونیل در نواحی 1827 cm^{-1} ، 1922 cm^{-1} و 1967 cm^{-1} ظاهر می‌گردد. حضور چنین نوارهایی در سیستم کاتالیزوری کمپلکس تتراکربونیل مولیبدن پیریدیل ایمین تثبیت شده بر روی MCM-41 نیز گزارش شده است [۸۱].

همچنین میزان مولیبدن پیوند شده روی پلیمر بر اساس نتایج تکنیک ICP، $0/45\%$ ($4/3$ میلی‌مول / گرم) تعیین شد. بدین ترتیب این شواهد نشان می‌دهد که کمپلکس بر روی پلیمر قرار گرفته است.

به منظور بررسی و مطالعه واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزور هتروژن PVC-EA-[Mo(CO)₄] سیکلواکتن به عنوان آلکن مبنا انتخاب شد و عوامل مختلف مانند حلال،

اکسنده و مقادیر آن‌ها، همچنین زمان و دما روی آن بهینه شد و برای سایر آلکن‌ها نیز استفاده گردید.

۳-۳-۱- اثر حلال

واکنش‌ها مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۶-۱ انجام شد. نتایج بررسی اثر حلال‌های مختلف در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور هتروژن قرار گرفته روی PVC در جدول ۳-۱۹ و شکل ۳-۲۱ آورده شده است. با توجه به جدول ۳-۱۹ باز هم همچون دو کاتالیزور قبلی در حلال‌های متانول و استونیتریل، واکنش‌ها بهره پایینی را نشان می‌دهند، ولی در حلال‌های کلروفرم و تتراکلریدکربن، بهره بالاتری حاصل می‌شود. در اینجا هم مناسب‌ترین حلال، حلال غیر قطبی CCl_4 است و بالاترین بازدهی اپوکسایش در آن حاصل می‌شود.

جدول ۳-۱۹: نتایج حاصل از بررسی نوع حلال در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله $PVC-EA-[Mo(CO)_4]$

ردیف	حلال	درصد اپوکسید بعد از ۴ ساعت
۱	متانول	٪۳
۲	استونیتریل	٪۱۱
۳	دی‌کلرو متان	٪۳۵
۴	کلروفرم	٪۶۸
۵	تتراکلریدکربن	٪۹۸

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳- ۲۱: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور $PVC-EA-[Mo(CO)_4]$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی‌مول، کاتالیزور: ۲۵ میلی‌گرم، زمان واکنش: ۴ ساعت، TBHP: ۱/۵ میلی‌مول

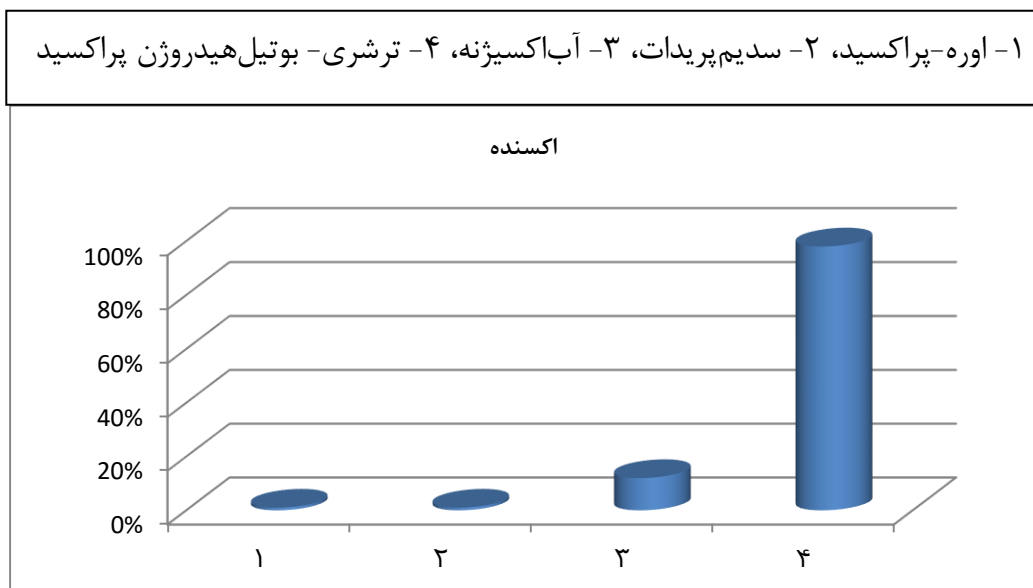
۳-۳-۲- اثر اکسنده

چهار واکنش طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۶-۲، به طور همزمان انجام شد. نتایج در جدول ۳-۲۰ و شکل ۳-۲۲ نشان می‌دهد که با اکسنده‌های H_2O_2 ، اوره-هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات بازده پایین است. مناسب‌ترین اکسنده TBHP است، که بالاترین درصد اپوکسید (۹۸٪) با آن بدست آمد. لذا همانند دیگر کاتالیزورها این اکسنده به عنوان اکسنده برتر برای سایر واکنش‌ها انتخاب گردید.

جدول ۳-۲۰: اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور PVC-EA-[Mo(CO)₄]

ردیف	اکسنده	درصد اپوکسید بعد از ۴ ساعت
۱	اوره-H ₂ O ₂	ناچیز
۲	NaIO ₄	ناچیز
۳	H ₂ O ₂	٪۱۰
۴	TBHP	٪۹۰

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۲۲: بررسی اثر اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄]

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزور: ۲۵ میلی گرم، زمان واکنش: ۴ ساعت، اکسنده ۱ میلی مول

۳-۳-۳- اثر مقدار کاتالیزور

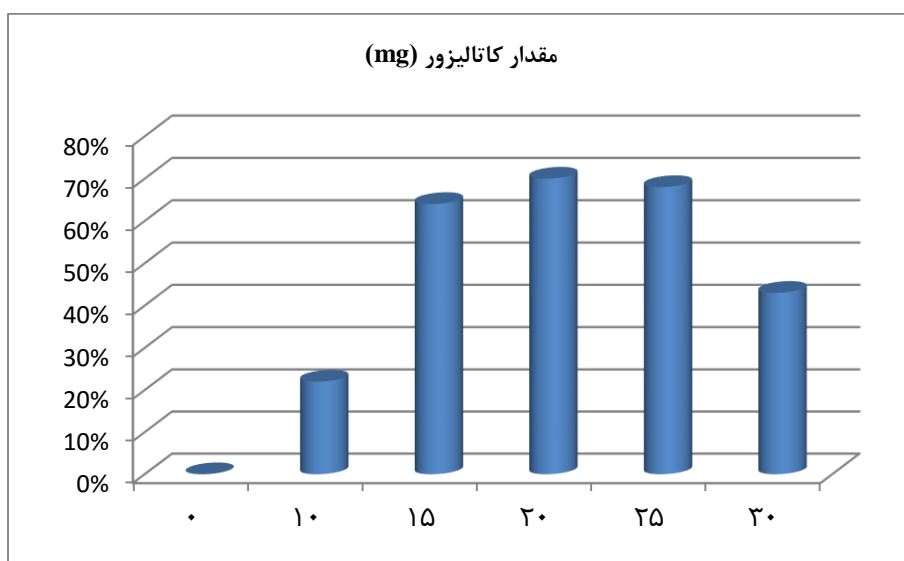
به این منظور مطابق روش کار ارائه شده در بخش ۲-۶-۳ عمل شد و نتایج بدست آمده در جدول ۳-۲۱ و شکل ۳-۲۳ نشان داد که باز هم که واکنش بدون حضور کاتالیزور هیچ پیشرفتی ندارد و با افزایش میزان کاتالیزور فعالیت کاتالیزوری در اپوکسایش سیکلواکتن افزایش می یابد. بر اساس

نتایج ۲۰ میلی گرم (۰/۰۰۹ میلی مول) مقدار بهینه کاتالیزور است که این مقدار در مقایسه با کارهای مشابه گزارش شده [۷۸،۷۷] کمتر می باشد و نشان دهنده فعالیت بالای این سیستم کاتالیزوری است.

جدول ۳-۲۱: ارزیابی اثر مقدار کاتالیزور در فعالیت کاتالیستی کاتالیزور PVC-EA-[Mo(CO)₄]

ردیف	مقدار کاتالیزور (mg)	درصد اپوکسید بعد از ۳ ساعت ^a
۱	۰	٪۰
۲	۱۰	٪۲۲
۳	۱۵	٪۶۴
۴	۲۰	٪۷۰
۵	۲۵	٪۶۹
۶	۳۰	٪۴۳

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۲۳: نتایج حاصل از تغییر مقدار کاتالیزور در اپوکسایش سیکلواکتن با PVC-EA-[Mo(CO)₄] شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، زمان واکنش: ۳ ساعت، TBHP: ۱/۵ میلی مول

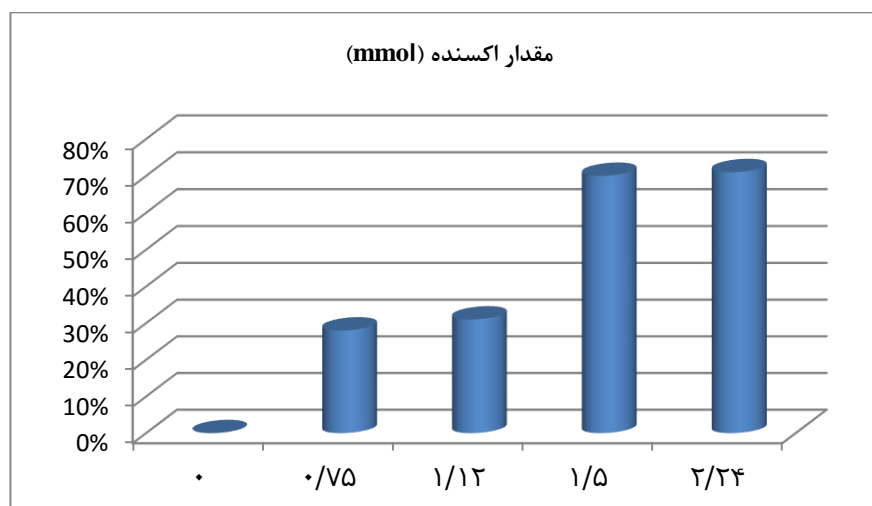
۴-۳-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده

واکنش‌ها طبق روش کار توضیح داده شده در قسمت ۲-۶-۴ انجام شد و نتایج آن در جدول ۳-۲۲ و شکل ۳-۲۴ آورده شده است. بدون اکسنده بازدهی اپوکسایش سیکلواکتن صفر است و بر اساس نتایج بدست آمده، ۰/۲ میلی‌لیتر (۱/۵ میلی‌مول) مقدار بهینه اکسنده در این فرآیند است.

جدول ۳-۲۲: نتایج تغییر مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$

ردیف	مقدار اکسنده (mmol)	درصد اپوکسید بعد از ۳ ساعت ^a
۱	۰	٪۰
۲	۰/۷۵	٪۲۸
۳	۱/۱۲	٪۳۱
۴	۱/۵	٪۷۰
۵	۲/۲۴	٪۷۱

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۲۴: نتایج حاصل از بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن با $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$
شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی‌مول، زمان واکنش: ۳ ساعت، کاتالیزور: ۲۰ میلی‌گرم

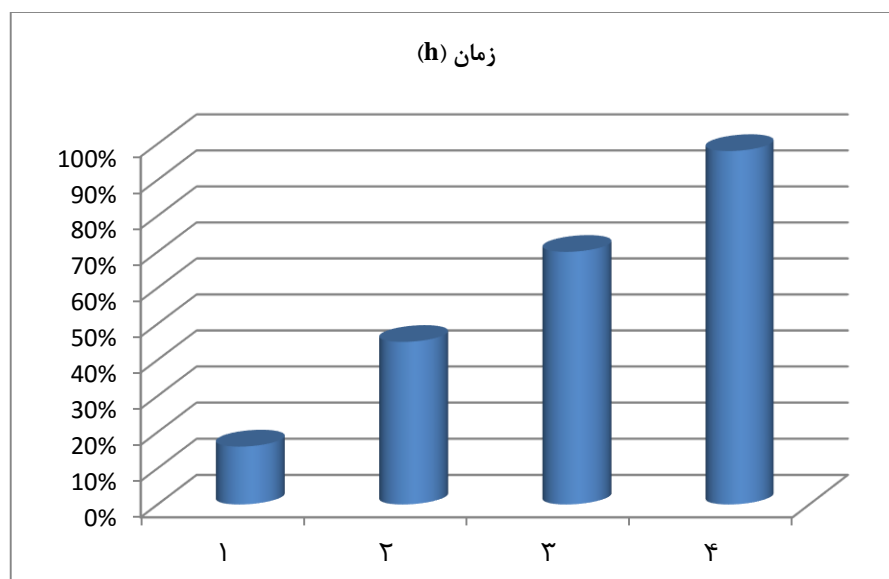
۳-۳-۵- اثر زمان

این اثر مطابق روش ۲-۶-۵ انجام شد و همان طور که در جدول ۳-۲۳ و شکل ۳-۲۵ مشخص است، بهترین زمان مناسب برای انجام واکنش چهار ساعت است.

جدول ۳-۲۳: بررسی زمان واکنش در بازدهی سیکلواکتن اپوکسید در حضور کاتالیزور $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$

ردیف	زمان (ساعت)	درصد اپوکسید ^a
۱	۱	٪۱۶
۲	۲	٪۴۵
۳	۳	٪۷۰
۴	۴	٪۹۸

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۲۵: نتایج حاصل از بررسی اثر زمان در اپوکسایش سیکلواکتن با $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزور: ۲۰ میلی گرم، TBHP: ۱/۵ میلی مول

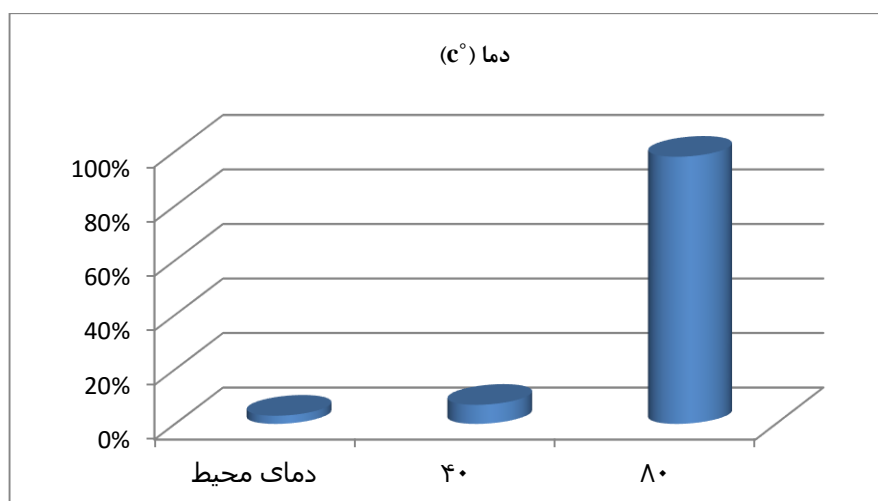
۳-۳-۶- بررسی اثر دما

روش کار انجام شده برای بررسی اثر دما در بخش ۲-۶-۶ شرح داده شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۲۴ و شکل ۳-۲۶ آمده است. با بررسی نتایج ثبت شده در جدول مشخص می‌شود که فعالیت این کاتالیزور رابطه مستقیمی با دما دارد و در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد که نقطه جوش حلال CCl_4 است واکنش بیشترین بازدهی را دارد. در گزارش‌های موجود برای سیستم‌های کاتالیزوری مشابه نیز نتایج مشابهی حاصل شده است [۷۸].

جدول ۳-۲۴: نتایج حاصل از بررسی دما در کاتالیزور $PVC-EA-[Mo(CO)_4]$

ردیف	دما بر حسب $^{\circ}C$	درصد اپوکسید ^a
۱	دمای محیط	٪۳
۲	۴۰	٪۷
۳	۸۰	٪۹۸

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۲۶: نتایج حاصل از بررسی اثر دما در اپوکسایش سیکلواکتن با $PVC-EA-[Mo(CO)_4]$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی‌مول، کاتالیزور: ۲۰ میلی‌گرم، TBHP: ۱/۵ میلی‌مول، زمان: ۴ ساعت

جدول ۳-۲۵: شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله کاتالیزور $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$

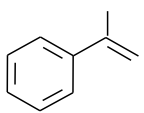
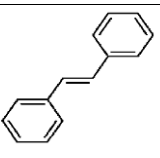
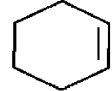
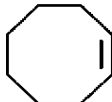
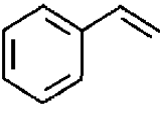

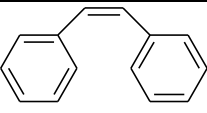
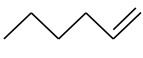
حلال	CCl_4
اکسنده	TBHP
مقدار کاتالیزور	۰/۰۰۹ mmol
مقدار اکسنده	۱/۵ mmol
زمان	۴ h
دما	۸۰ °C

۳-۳-۷- اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزور $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$

در این قسمت هم از اکسنده TBHP و کاتالیزور هتروژن $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$ در شرایط بهینه مطابق روش کار شرح داده شده در بخش ۲-۵-۷ عمل شد و نتایج حاصل در جدول ۳-۲۵ آمده است. بررسی نتایج این جدول نشان می‌دهد که این کاتالیزور نیز همانند کاتالیزورهای قبلی در اپوکسایش آلکن‌های حلقوی نسبت به آلکن‌های خطی سریع‌تر فعالیت می‌کند [۷۵، ۷۴]. زمان واکنش اپوکسایش نسبت به کاتالیزورهای قبلی افزایش را نشان می‌دهد اما بازده آن‌ها همچنان بالاست. مزیت دیگر این کاتالیست فعالیت بسیار خوب آن در تبدیل آلکن‌های خطی به اپوکسید است. لذا این کاتالیست علاوه بر فعالیت بسیار خوب در تبدیل آلکن‌های حلقوی، در تبدیل آلکن‌های خطی نیز بسیار فعال است. بررسی طیف $^1\text{HNMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش ترانس استیلین کاتالیز شده بوسیله $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$ (شکل ۳-۴۷)، نیز نشان می‌دهد که ترانس استیلین با بازدهی ۹۸٪ تنها محصول ترانس استیلین اپوکسید را تولید می‌کند و این نشان‌دهنده انتخابگری و فضا ویژگی بالای این سیستم است.

اما بررسی طیف $^1\text{H NMR}$ مخلوط واکنش اپوکسایش سیس استیلین کاتالیز شده بوسیله PVC-EA-[Mo(CO)₄] (شکل ۳-۴۸)، نشان می‌دهد سیس استیلین ۹۰٪ محصول سیس استیلین اپوکسید و ۲٪ محصول ترانس استیلین اپوکسید را تولید می‌کند.

جدول ۳-۲۶: نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزور هتروژن $[\text{Mo}(\text{CO})_4]$ -EA-PVC

ردیف	آلکن	درصد تبدیل ^b	درصد اپوکسید ^b	زمان (ساعت)
۱		۹۸	۹۸	۴
۲		۹۸	۹۸ ^c	۷
۳		۱۰۰	۹۶ ^e	۴
۴		۹۸	۹۸	۴
۵		۵۶	۴۰ ^d	۴
۶		۹۸	۹۸	۷
۷		۹۲	۹۰ ^c	۷
۸		۸۵	۸۵	۶

- (a) شرایط واکنش: آلکن: ۰/۵ میلی‌مول، کاتالیزور: ۲۰ میلی‌گرم، ۳ میلی‌لیتر CCl_4 ، TBHP: ۱/۵ mmol
- (b) بازده‌ها بر اساس آلکن اولیه است.
- (c) نتایج به دست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن
- (d) ۱۶ درصد محصول جانبی بنزآلدهید تولید شد.
- (e) ۴ درصد محصول جانبی تولید شد.

۳-۳-۸- بررسی بازیابی کاتالیزور $PVC-EA-[Mo(CO)_4]$ در اپوکسایش

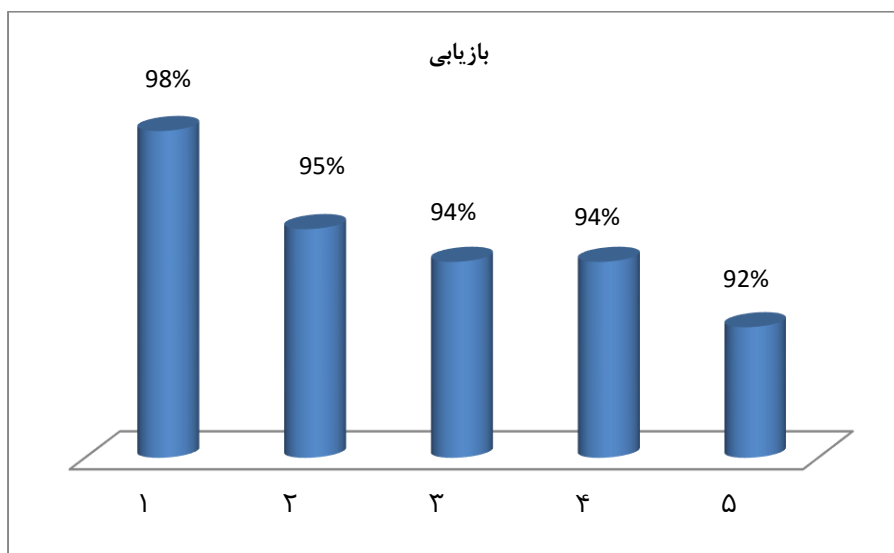
سیکلواکتن با TBHP

روش کار انجام شده برای بررسی بازیابی کاتالیزور هتروژن در بخش ۲-۶-۱۰ شرح داده شد. نتایج حاصل در جدول ۳-۲۶ و شکل ۳-۲۷ آمده است. با بررسی نتایج ثبت شده در جدول مشخص می‌شود که این کاتالیزور پس از پنج بار استفاده متوالی هنوز خاصیت کاتالیزوری خود را حفظ می‌کند، که این نشان می‌دهد اتصال کمپلکس مولیبدن به پلیمر فوق‌العاده قوی و محکم است و پایداری کاتالیزور بسیار بالا است.

جدول ۳-۲۷: نتایج حاصل از بررسی بازیابی کاتالیزور $PVC-EA-[Mo(CO)_4]$

بازیابی	زمان (h)	بازده
۱	۴	٪۹۸
۲	۴	٪۹۵
۳	۴	٪۹۴
۴	۴	٪۹۴
۵	۴	٪۹۲

(a) بازده بوسیله GLC و بر اساس سیکلواکتن اولیه محاسبه شده است



شکل ۳-۲۷: نتایج حاصل از بررسی بازایی در اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله $PVC-EA-[Mo(CO)_4]$

شرایط: سیکلواکتن: ۰/۵ میلی مول، کاتالیزور: ۲۰ میلی گرم، TBHP: ۱/۵ میلی مول، زمان: ۴ ساعت

۳-۳-۹- مکانیسم پیشنهادی کاتالیزورهای هتروژن $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$

$PVC-EN-[Mo(CO)_4]$

در میان فلزات واسطه، ترکیبات $Mo(VI)$ جامع ترین کاتالیزور برای اپوکسیداسیون آلکنها هستند و امروزه به تهیهی کاتالیزورهای ناهمگن بر پایه این کمپلکسها توجه زیادی شده است و راههای مختلفی برای تثبیت مولیبدنیوم روی بستر به کار گرفته شده اند. مکانیسم احتمالی مراحل اساسی اپوکسایش آلکنها با TBHP نیز در قسمت ۳-۱-۹ تشریح شد.

چرخه کاتالیزوری پیشنهادی برای اپوکسایش آلکنها بوسیله کمپلکسهای مولیبدن و ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلریدکربن مطابق شکل ۱-۱۸ می باشد. با توجه به نتایج مشابه به دست آمده، این مکانیسم برای انتقال اکسیژن به آلکن بوسیله کمپلکس هتروژن سنتز شده پیشنهاد می گردد. با توجه به طیف IR شکل ۳-۴۰ مربوط به بازایی اول از کاتالیزور $PVC-EN-[Mo(CO)_4]$ این چرخه تأیید می شود [۸۲].

۳-۴- نتیجه گیری:

- نتایج حاصل از بررسی فعالیت کاتالیزورهای مولیبدن قرار داده شده روی پلی وینیل کلراید در اپوکسایش آلکن‌ها را می‌توان به صورت زیر خلاصه کرد:
- ۱- تهیه آسان این کاتالیزورها و قابل دسترس بودن بستر پلیمری آنها از مزایای این سیستم‌های کاتالیزوری است.
 - ۲- مناسب‌ترین حلال برای اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزورهای مولیبدن قرار داده شده بر روی پلی وینیل کلراید، حلال تتراکلرید کربن است.
 - ۳- مناسب‌ترین اکسیدانت برای اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزورهای مولیبدن قرار داده شده بر روی پلی وینیل کلراید، اکسیدانت ترشری- بوتیل هیدروژن پراکسید است.
 - ۴- دما نیز بر روی فعالیت کاتالیزوری این کاتالیزورها اثر دارد و دمای بهینه نقطه جوش حلال است.
 - ۵- مدت زمان لازم برای کاتالیزورهای مولیبدن قرار داده شده بر روی پلی وینیل کلراید در اپوکسایش آلکن‌ها متفاوت می‌باشد. مدت زمان فعالیت کاتالیزورهای مولیبدن کربونیل و دی اکسو مولیبدن قرار داده شده بر روی پلی وینیل کلراید حاوی لیگاند اتیلن دی‌آمین کمتر از مولیبدن کربونیل قرار داده شده بر روی پلی وینیل کلراید حاوی لیگاند اتانول آمین است.
 - ۶- از ویژگی‌های بسیار خوب کاتالیزورهای مولیبدن قرار داده شده بر روی پلی وینیل کلراید که در این تحقیق مورد بررسی قرار گرفتند قابلیت بازیابی و استفاده‌ی مجدد بسیار بالای آنهاست.

۳-۵- آینده‌نگری

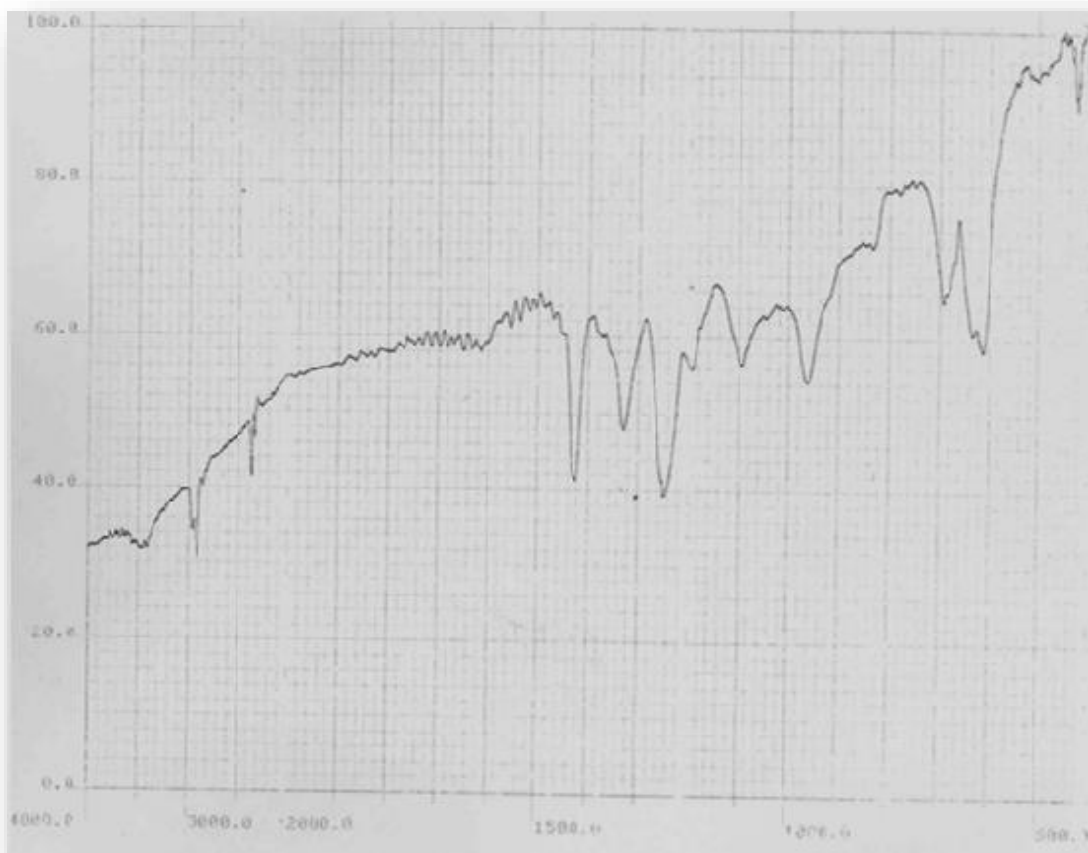
- ۱) اپوکسیداسیون اولفین‌ها نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون، سنتز بسیاری از حدواسط‌ها، مواد شیمیایی و دارویی دارد. بنابراین اپوکسایش نامتقارن آلکن‌های غیرعاملی، که تولید اپوکسیدهای خالص انانتیومری می‌کند را می‌توان با این کاتالیزورها بررسی کرد.

۲) اکسیداسیون سایر ترکیبات آلی را می‌توان با این سیستم‌های کاتالیزوری بررسی کرد.

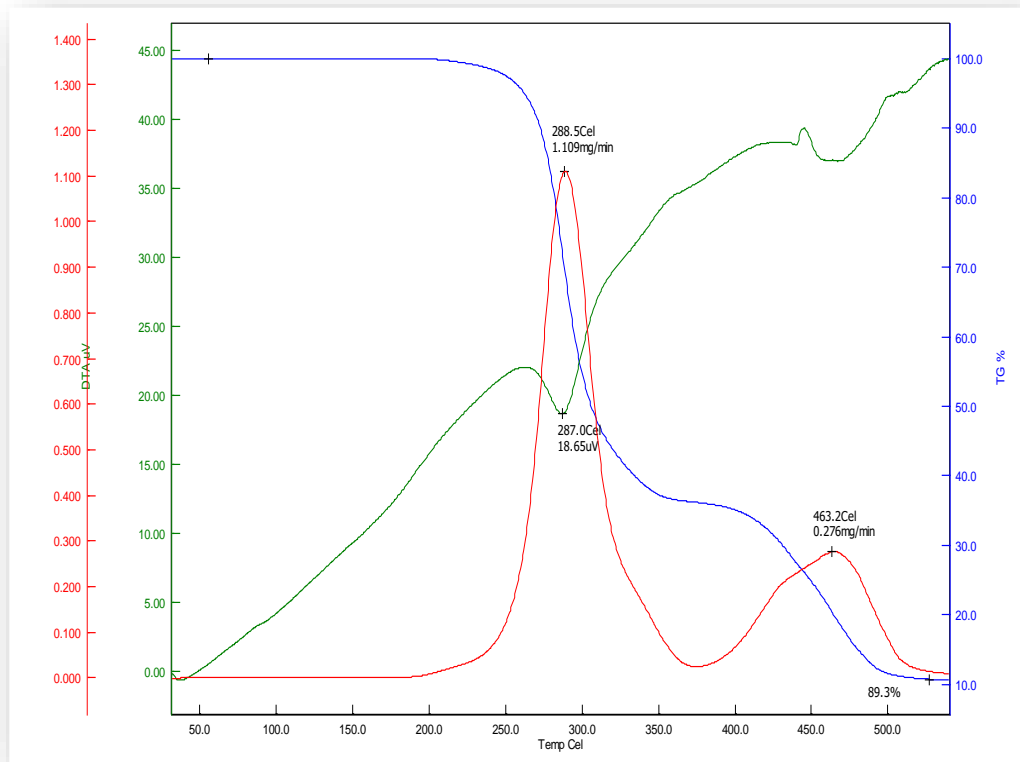
۳) می‌توان کاتالیزور مورد استفاده در این تحقیق را بر روی نگه‌دارنده‌های دیگر تثبیت کرد و خواص کاتالیزوری آنها را بررسی کرد.

۴) ترکیبات سنتز شده با تغییر فلز می‌توانند به عنوان فتو کاتالیزور مورد استفاده قرار گیرند.

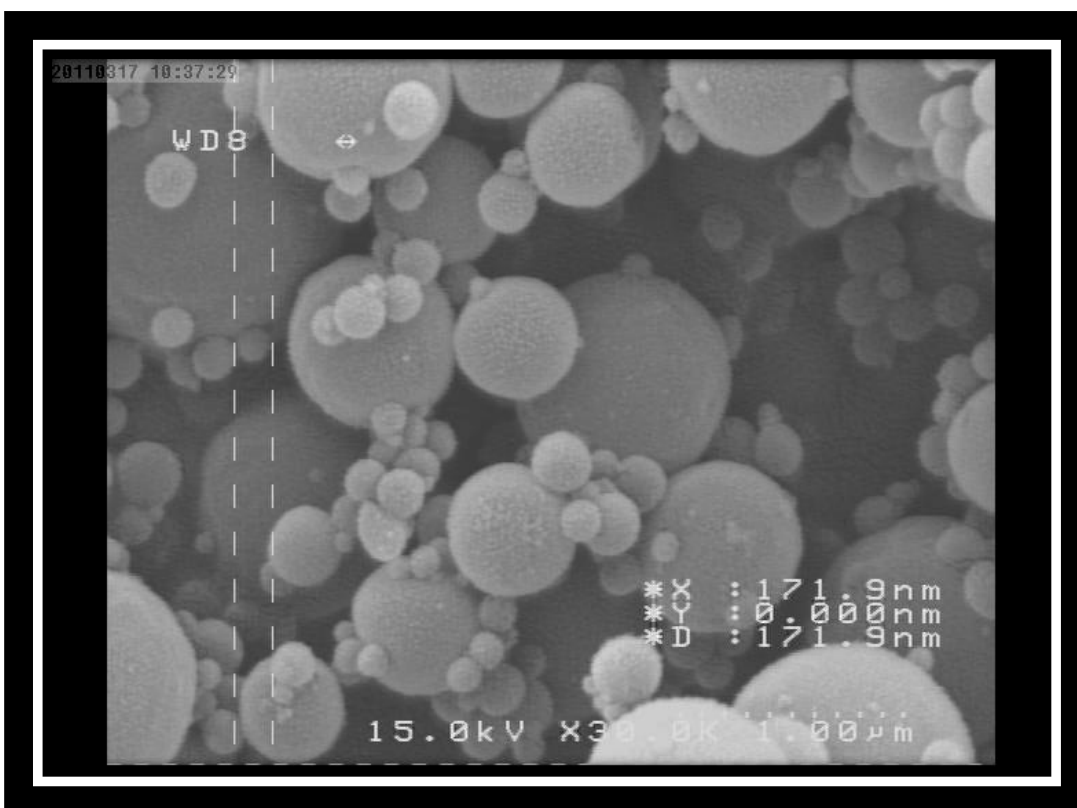
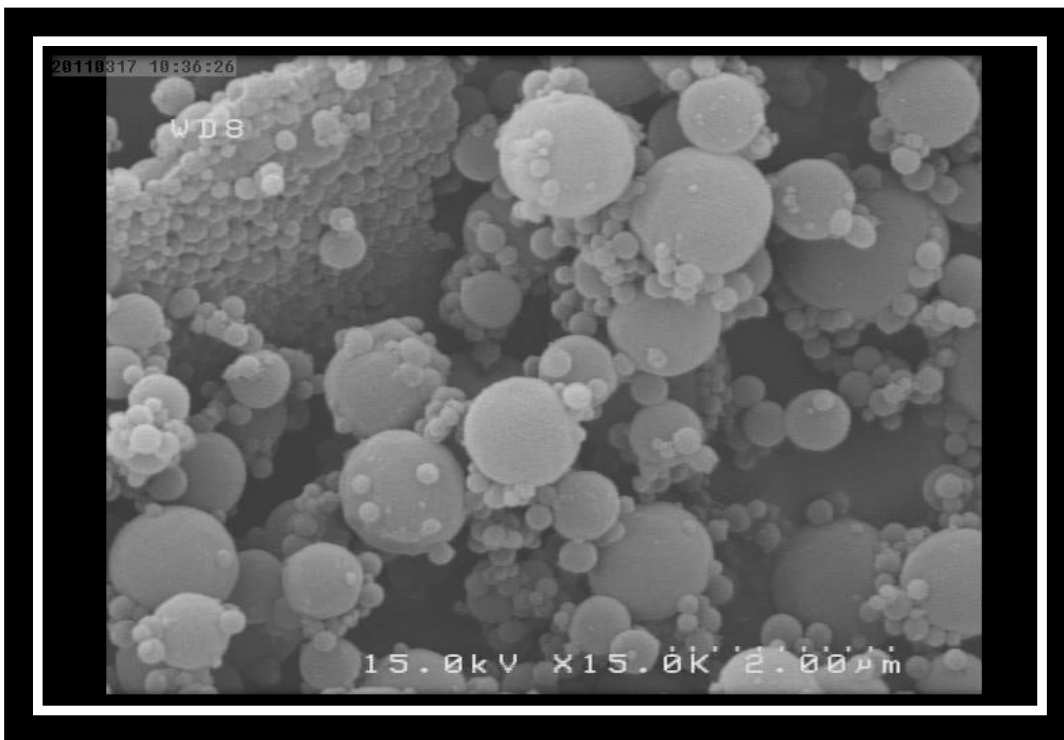
۵) با تغییر شرایط می‌توان از چنین سیستم‌هایی کاتالیزورهایی در حد و اندازه‌ی نانو تهیه و به عنوان نانو کاتالیزور استفاده نمود.



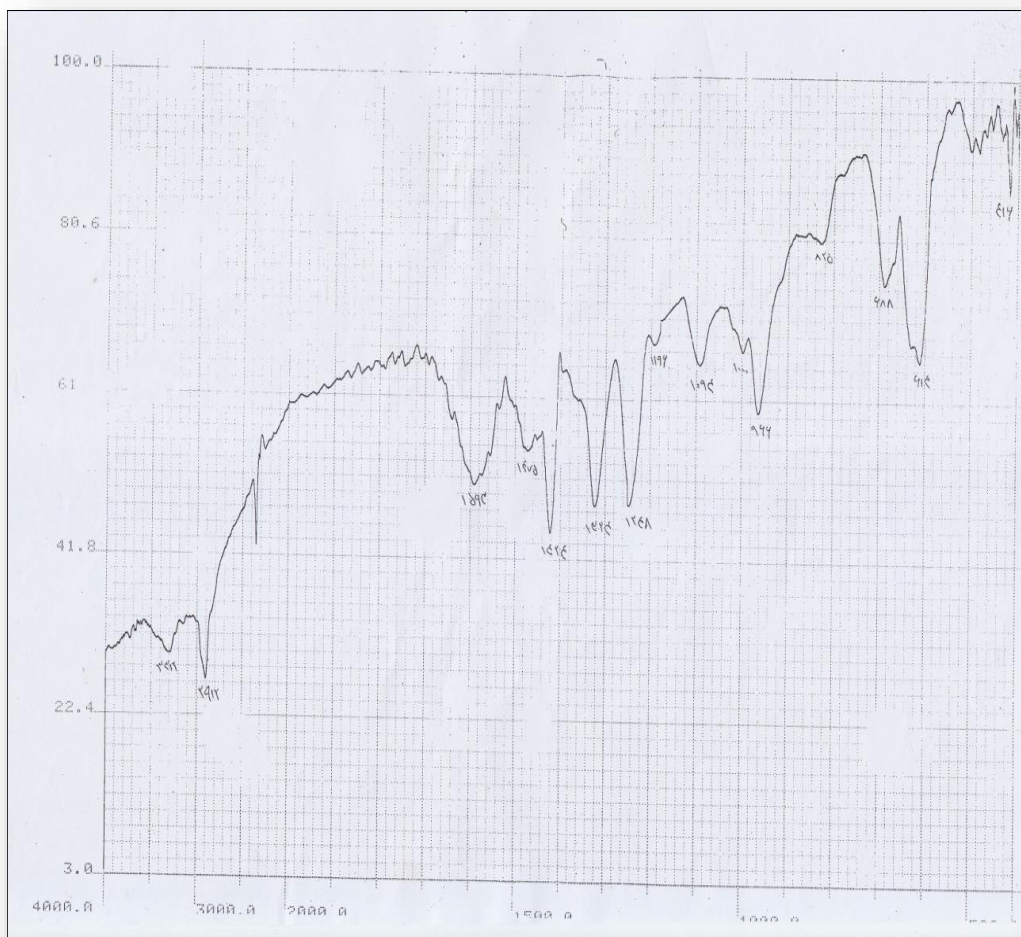
شکل ۳-۲۸: طیف IR پلی وینیل کلرید



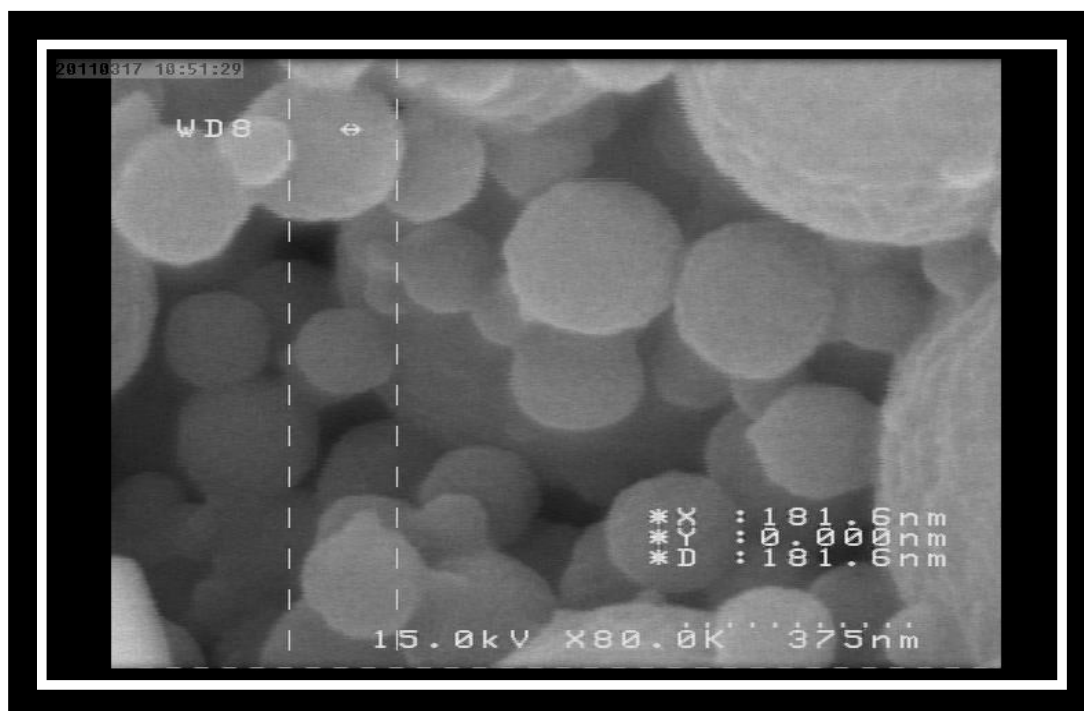
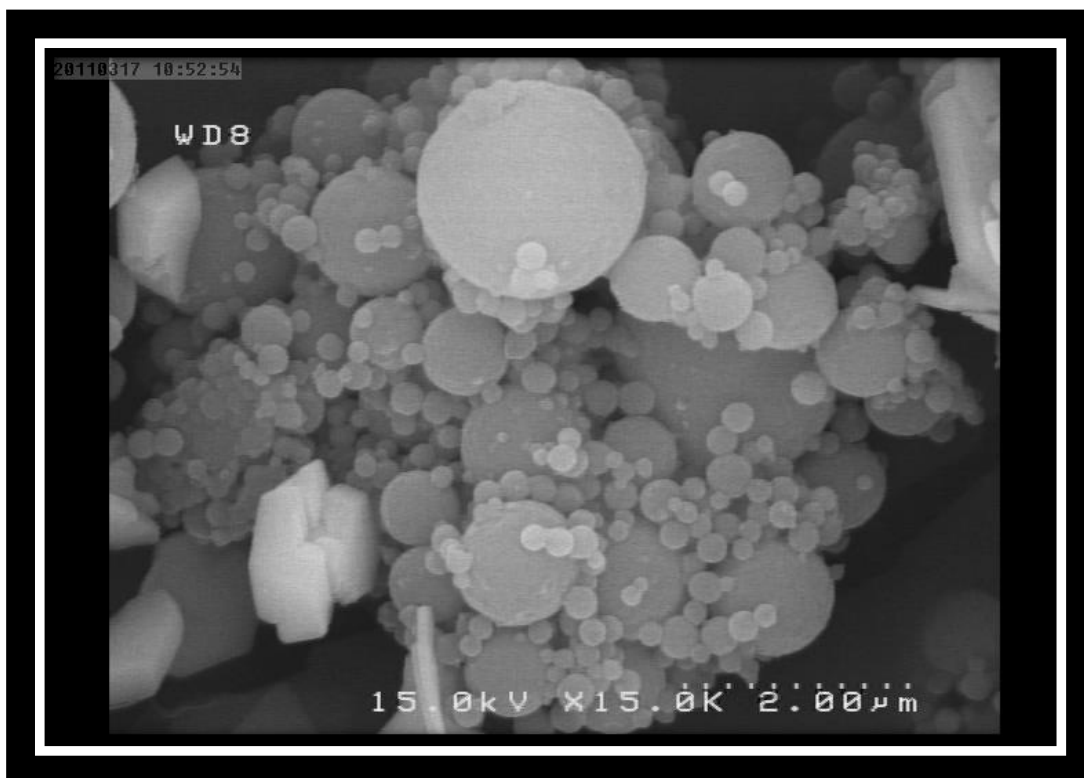
شکل ۳-۲۹: نمودار آنالیز حرارتی پلی وینیل کلرید



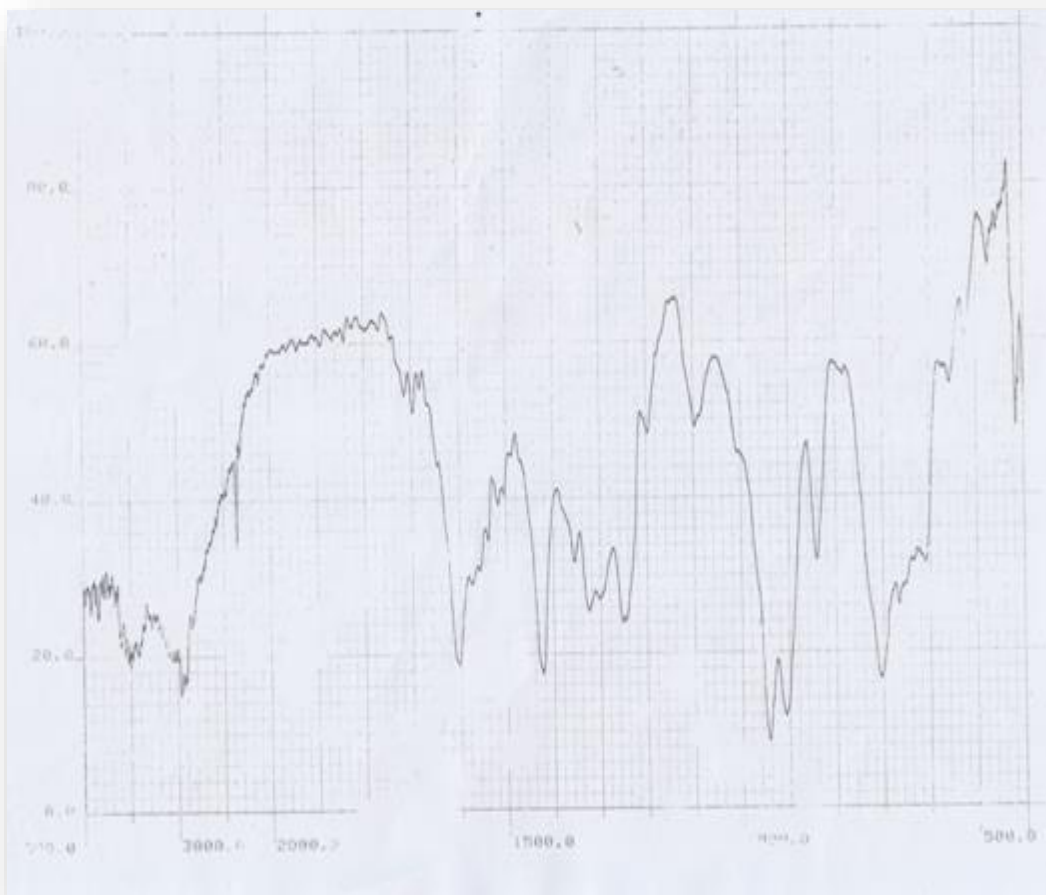
شکل ۳-۳۰: تصویر SEM پلی وینیل کلرید



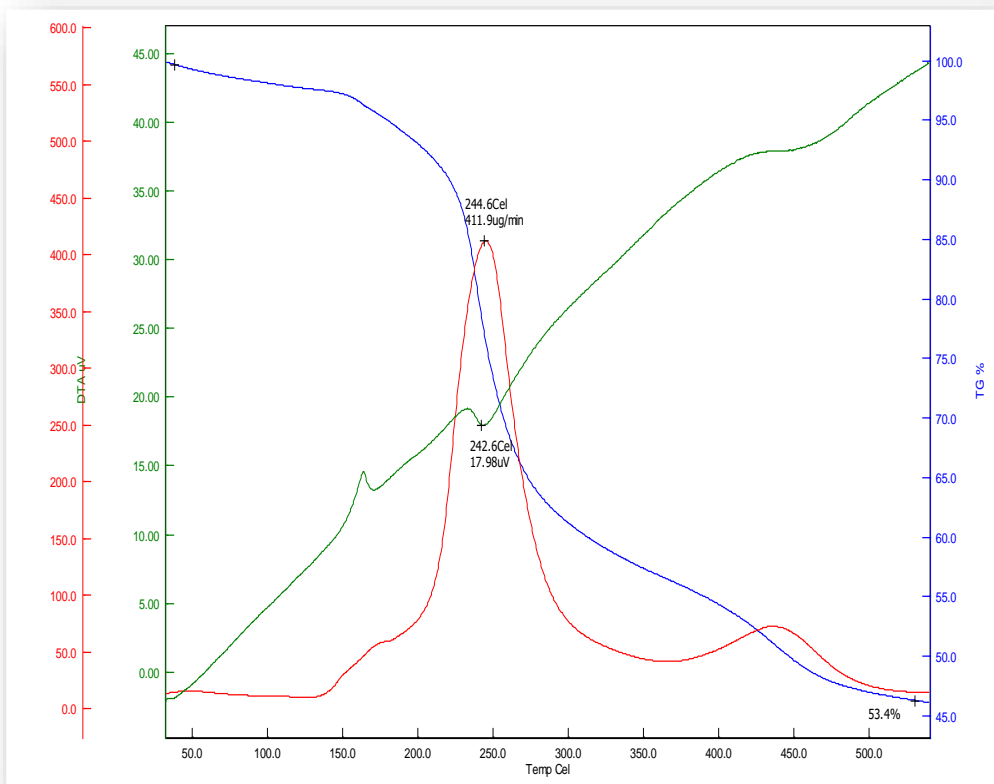
شکل ۳-۳۱: طیف IR پلی وینیل کلرید پس از تثبیت اتیلن دی‌آمین روی آن



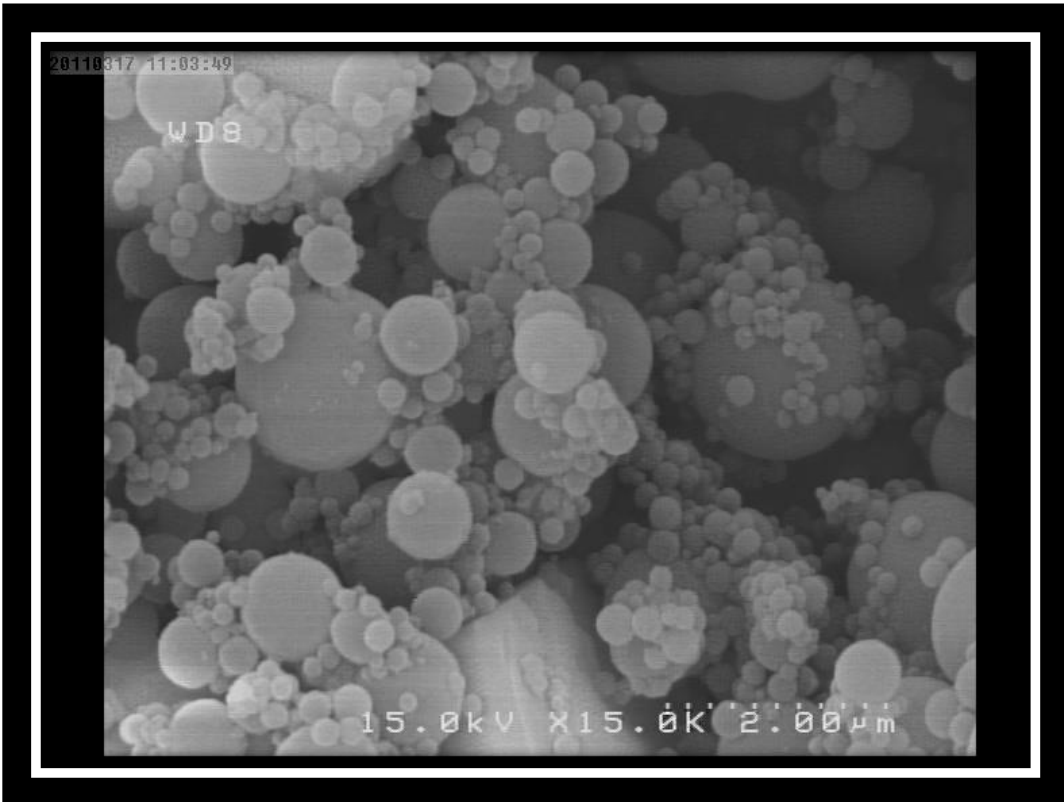
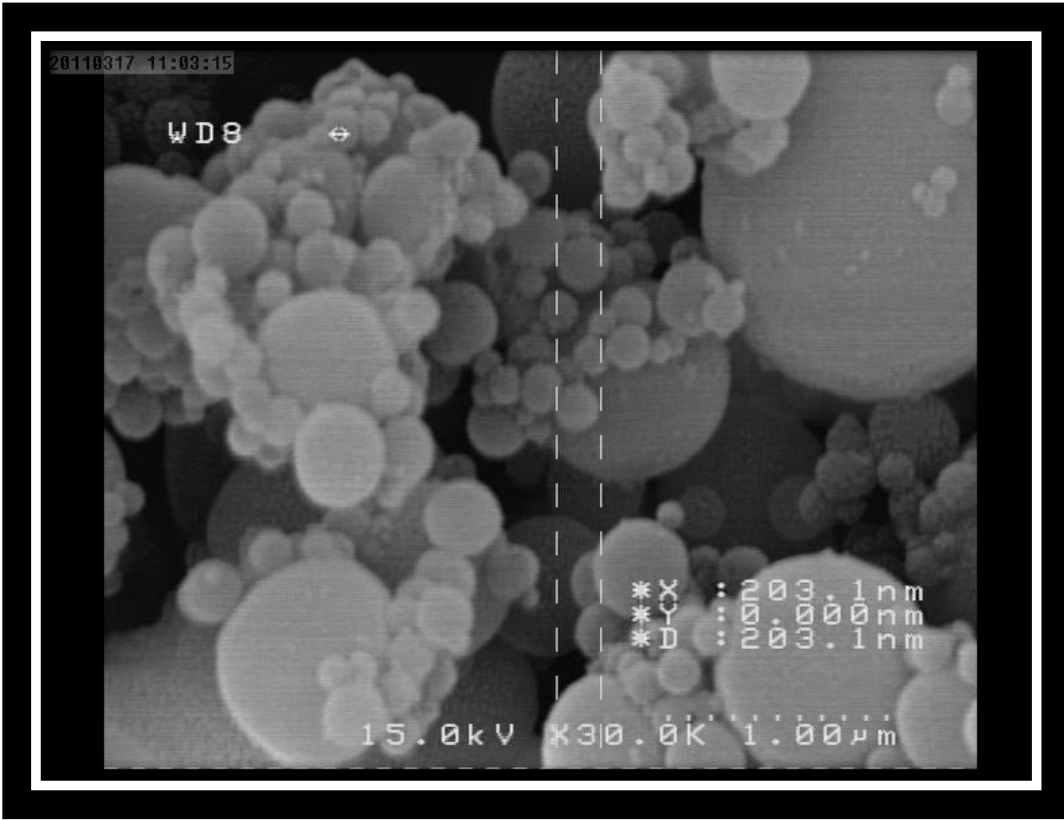
شکل ۳-۳۲: تصویر SEM پلی وینیل کلرید پس از تثبیت EN بر روی آن



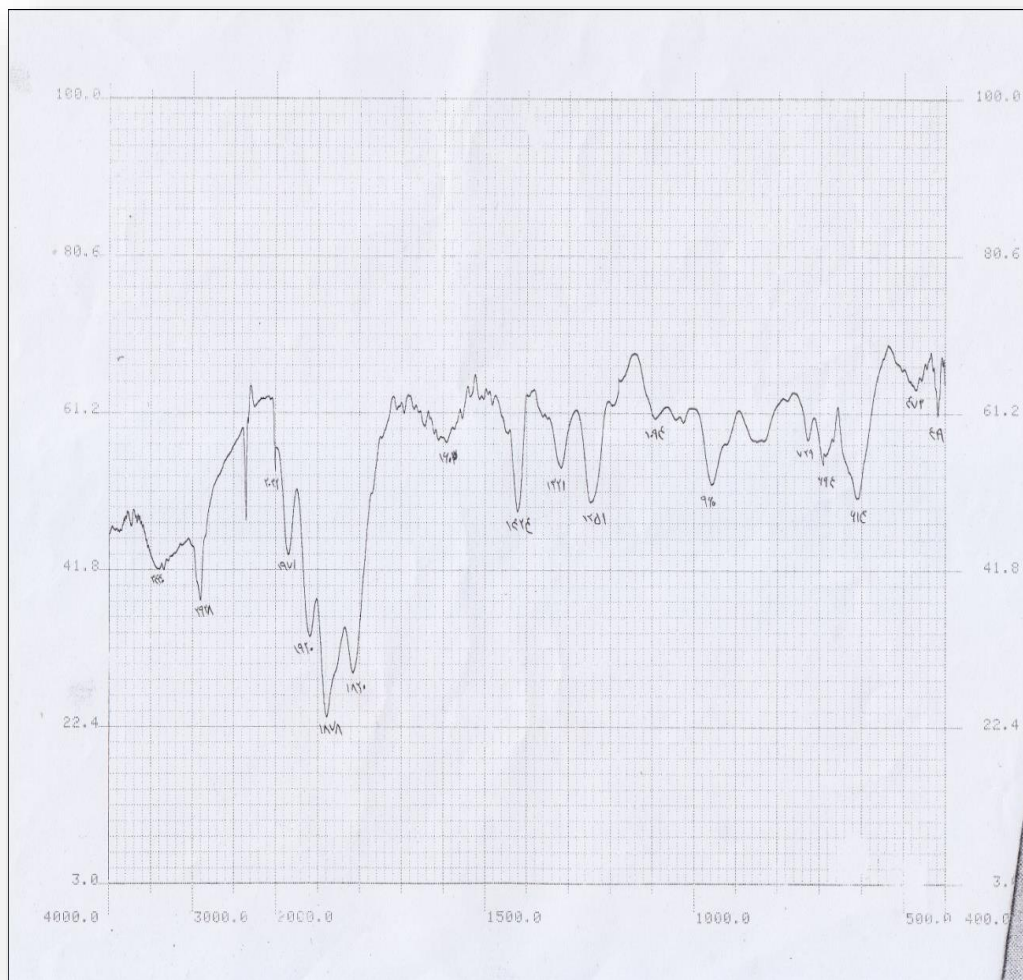
شکل ۳-۳: طیف IR کاتالیزور هتروژن $\text{PVC-EN-[MoO}_2(\text{acac})]$



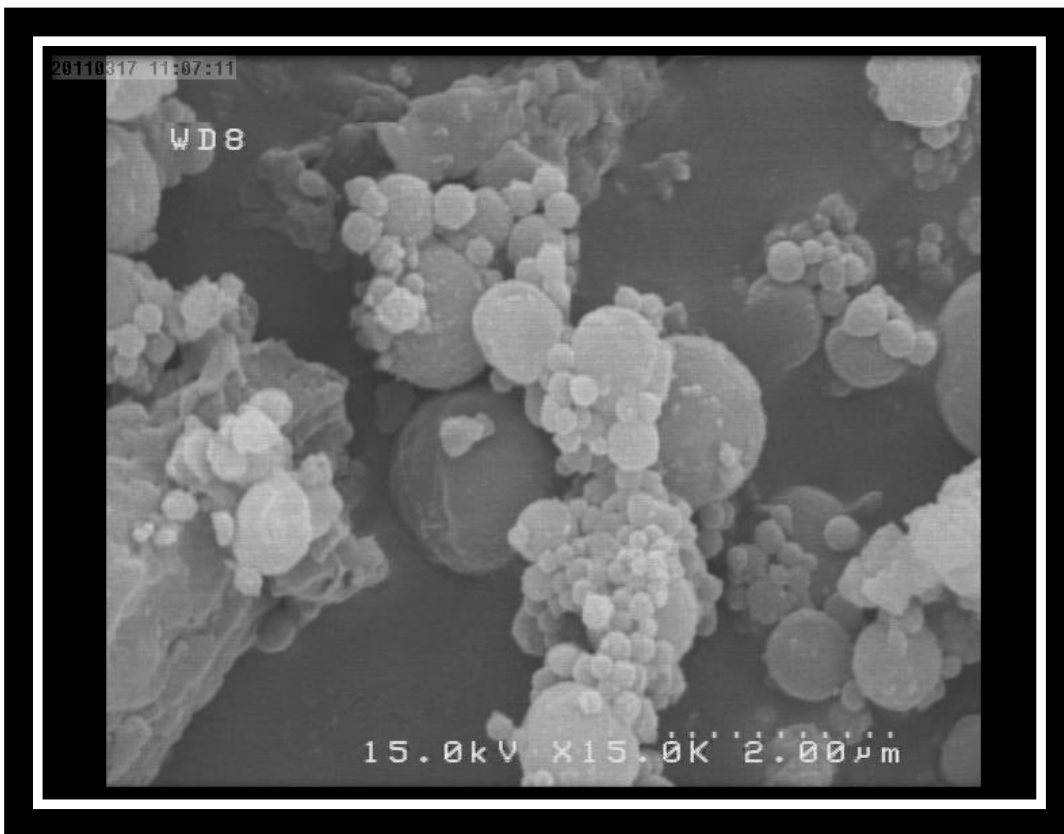
شکل ۳-۳۴: نمودار آنالیز حرارتی کاتالیزور هتروژن $\text{PVC-EN-[MoO}_2(\text{acac})]$



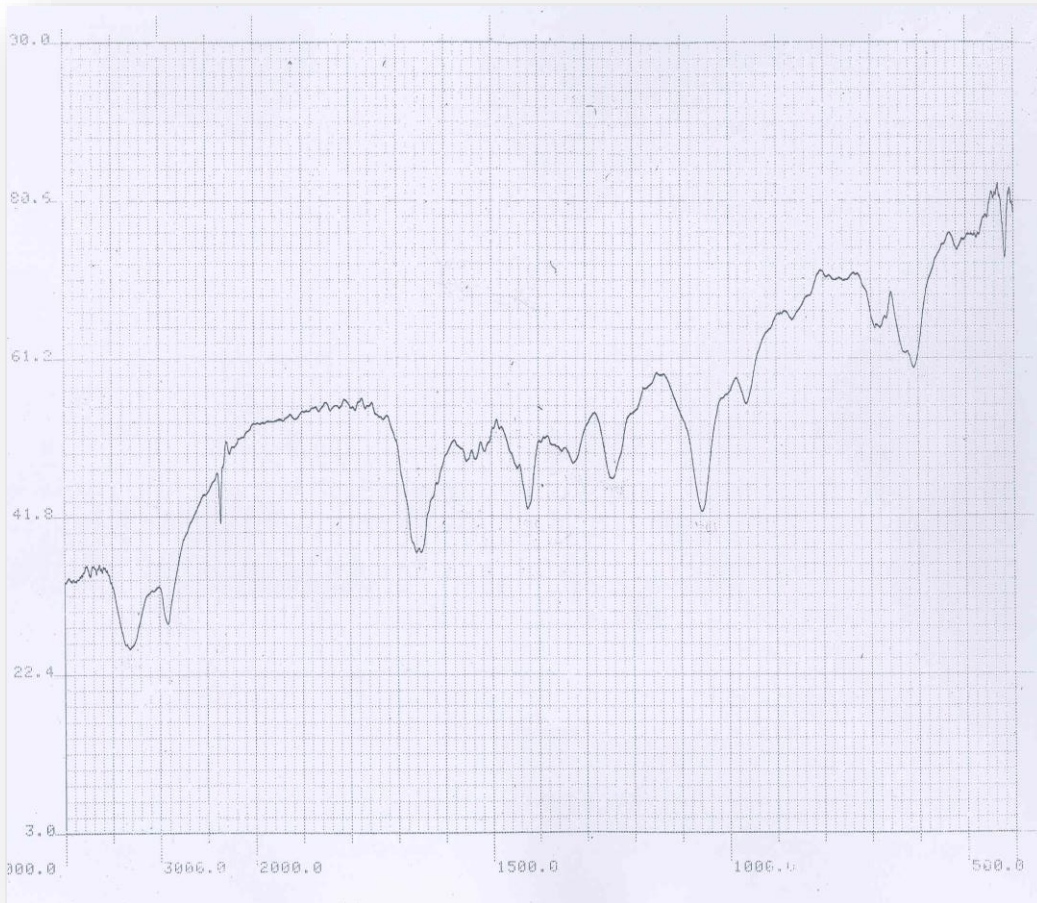
شکل ۳-۳۵: تصویر SEM کاتالیزور هتروژن [PVC-EN-[MoO₂(acac)]



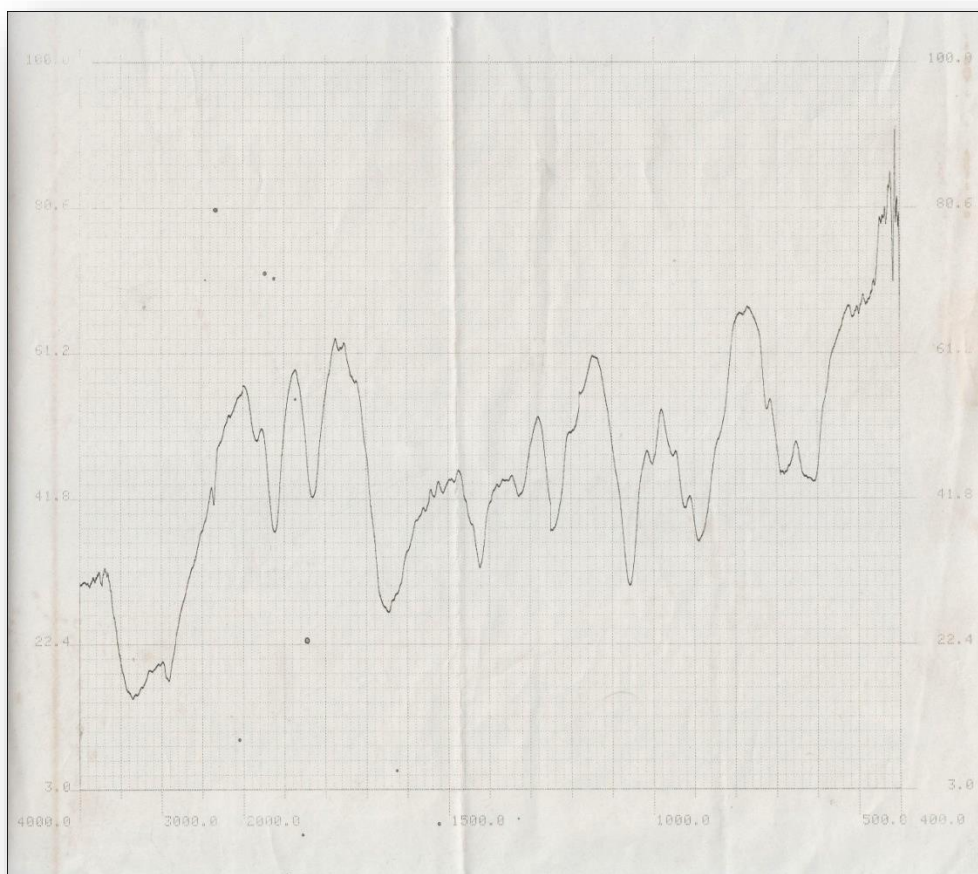
شکل ۳-۳۶: طیف IR کاتالیزور هتروژن [Mo(CO)₄]-EN-PVC



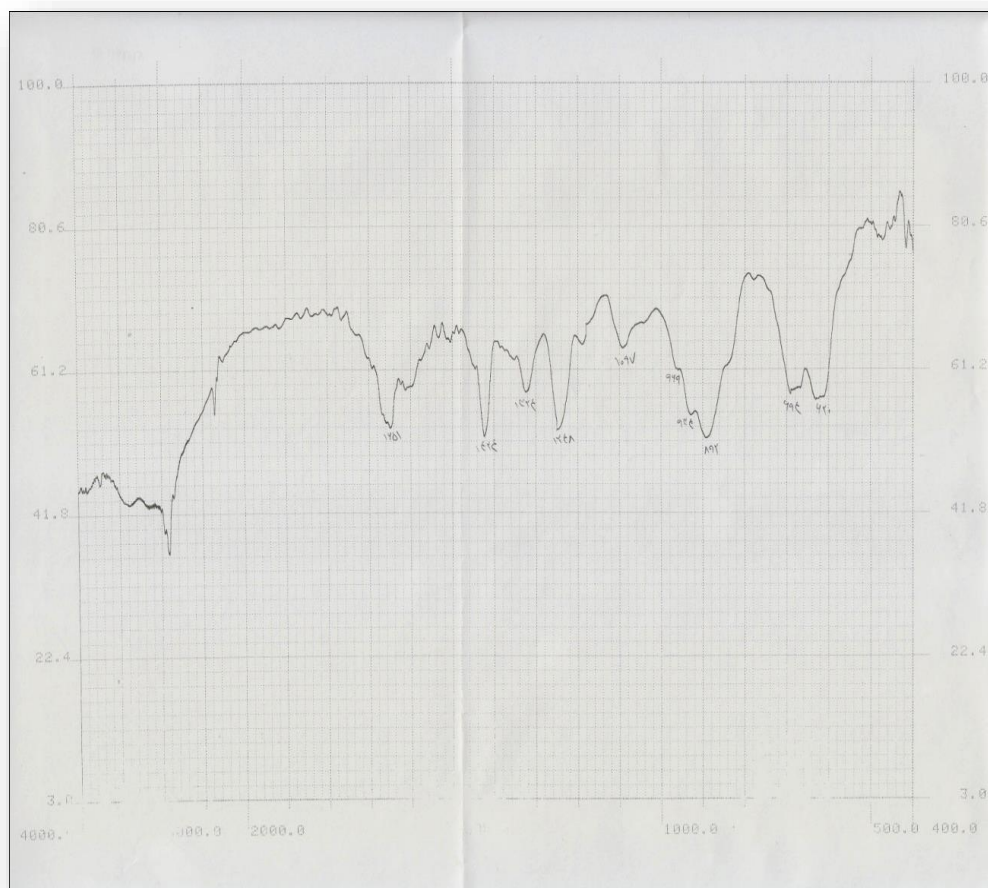
شکل ۳-۳۷: تصویر SEM کاتالیزور هتروژن $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$



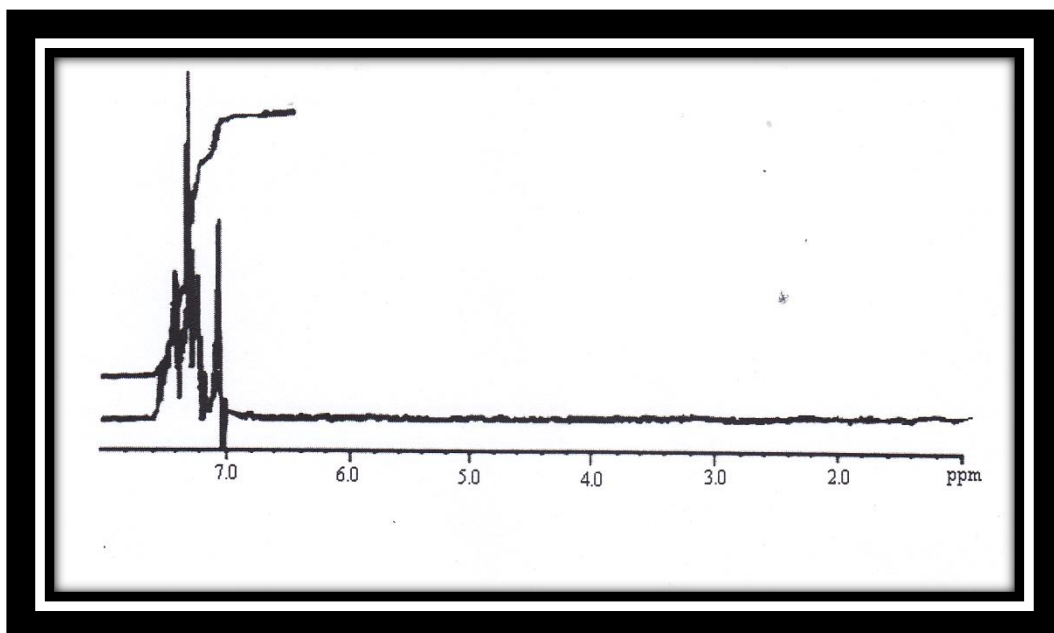
شکل ۳-۳۸: طیف IR پلی وینیل کلرید پس از تثبیت EA بر روی آن



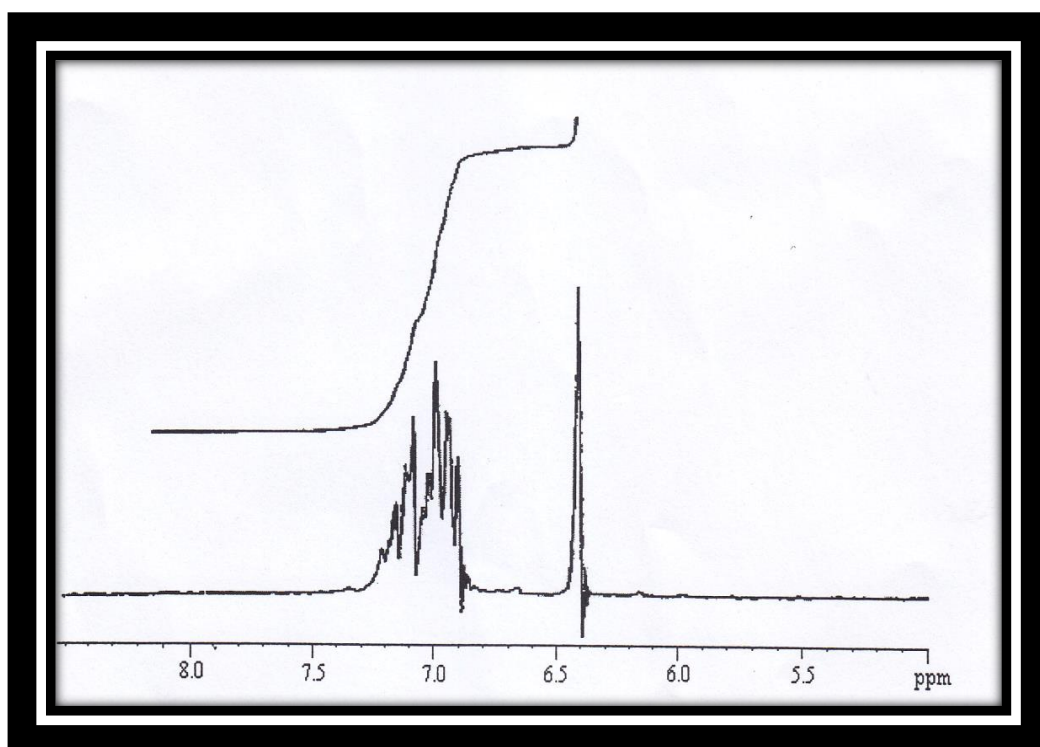
شکل ۳-۳۹: طیف IR کاتالیزور هتروژن PVC-EA-[Mo(CO)₄]



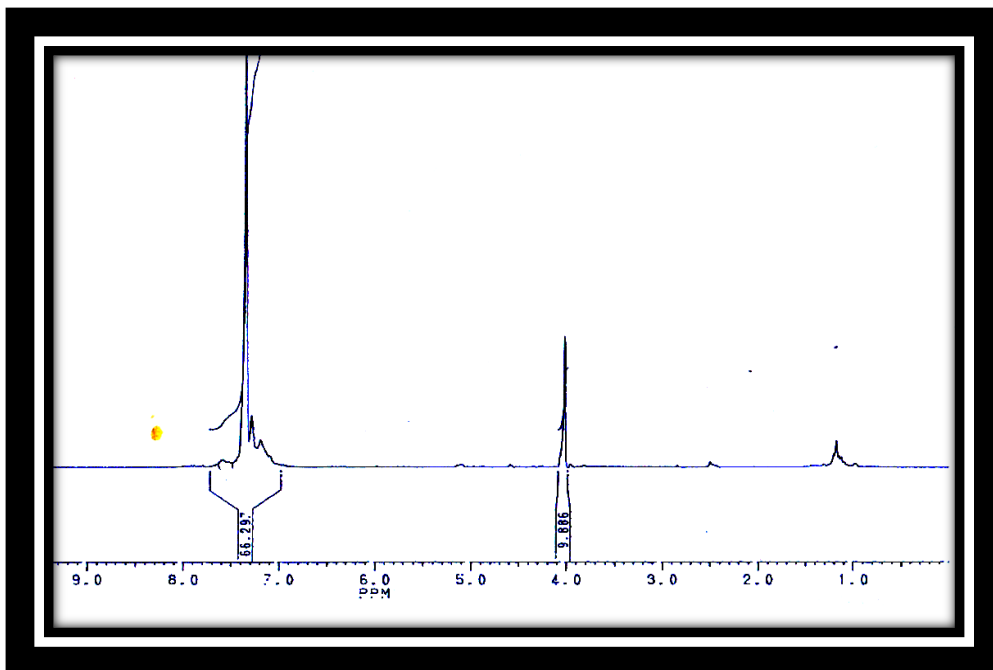
شکل ۳-۴: طیف IR مربوط به بازیابی اول از کاتالیزور PVC-EN-[Mo(CO)₄]



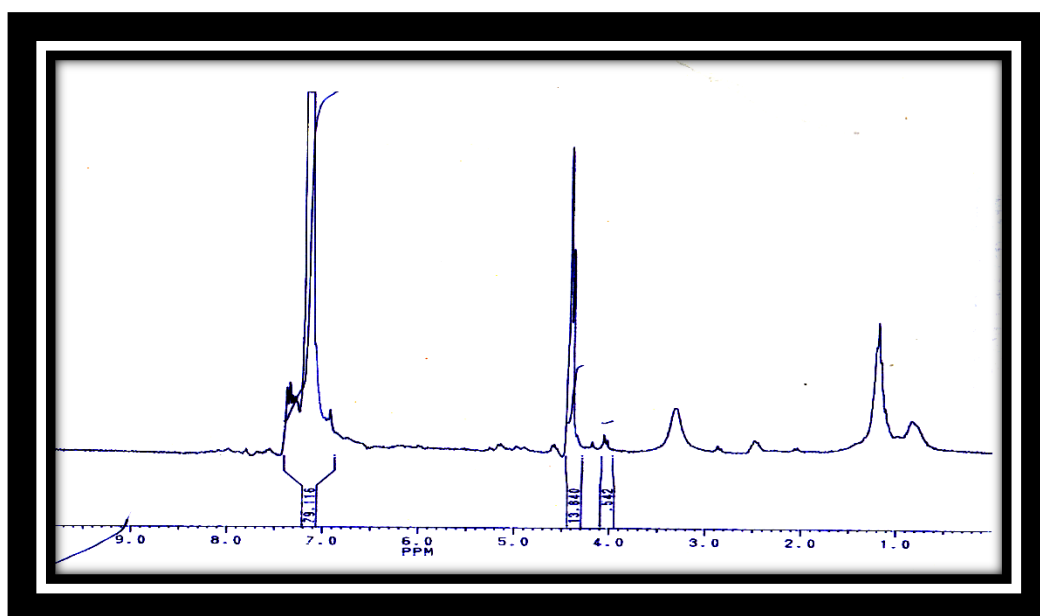
شکل ۳-۴۱: طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به ترانس استیلبن



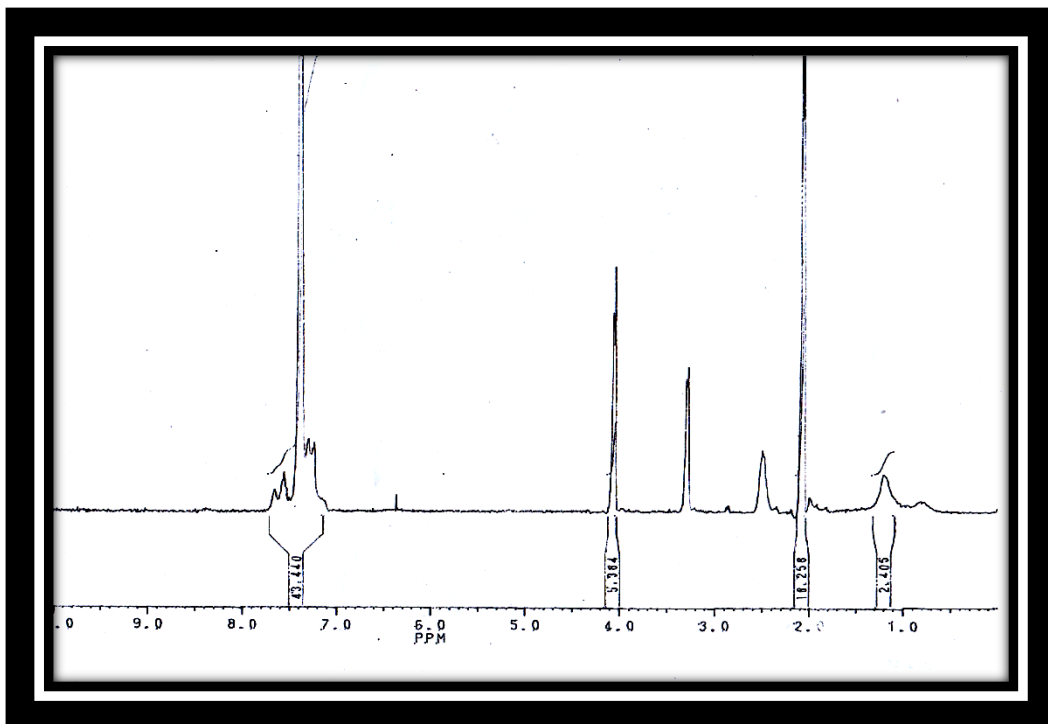
شکل ۳-۴۲: طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به سیس استیلبن



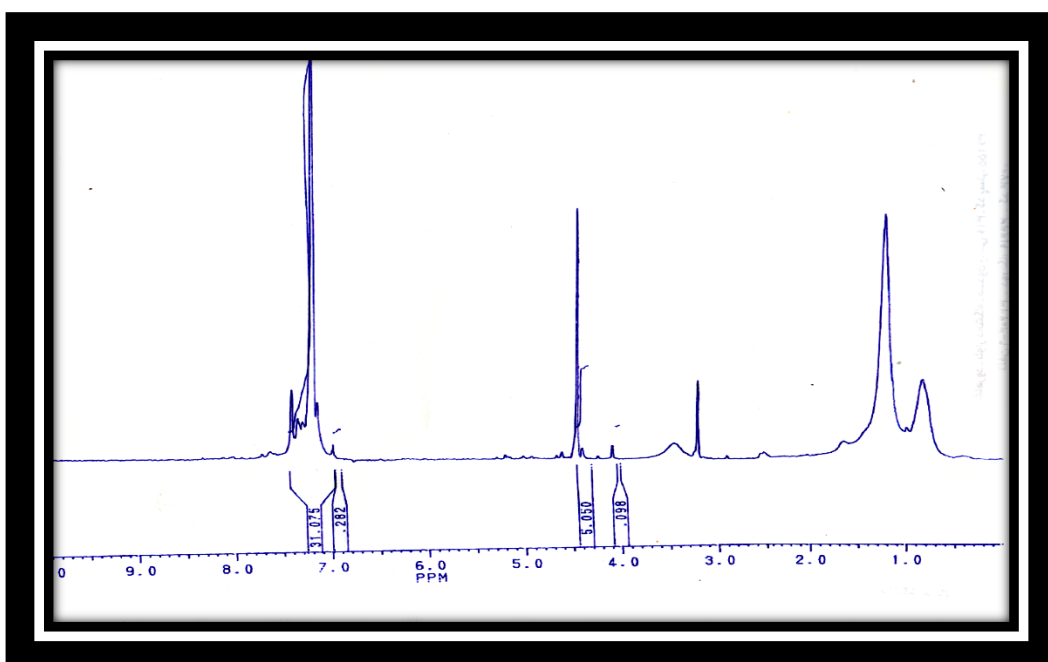
شکل ۳-۴۳: طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به اپوکسید ترانس استیلین با کاتالیزور $\text{PVC-EN-[MoO}_2(\text{acac})]$



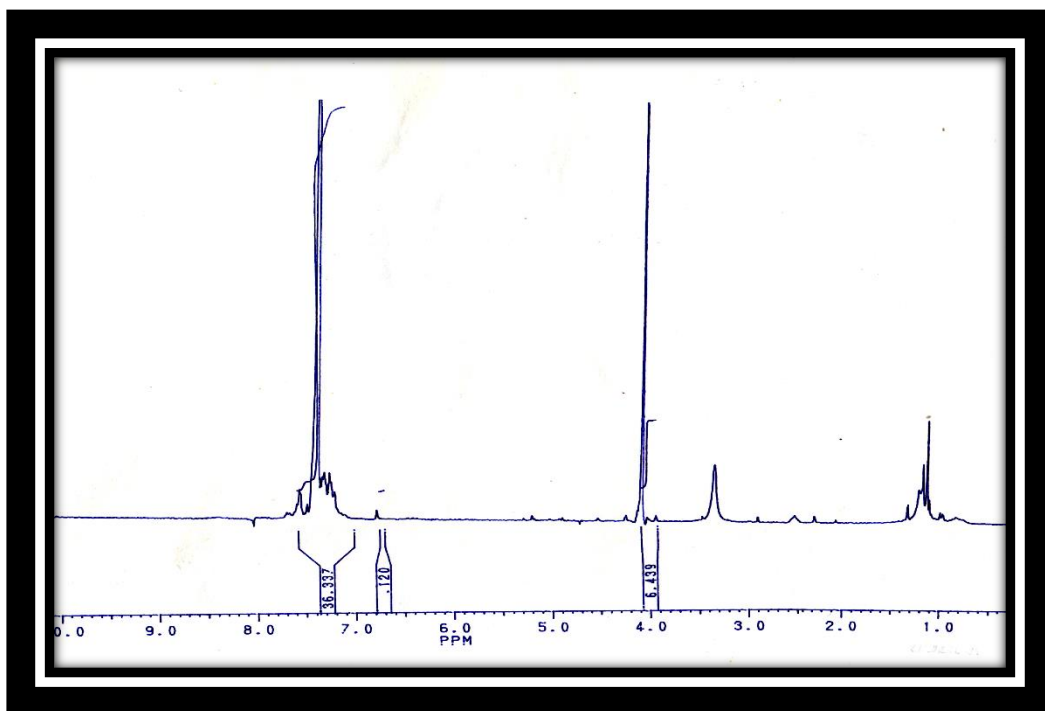
شکل ۳-۴۴: طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به اپوکسید سیس استیلین با کاتالیزور $\text{PVC-EN-[MoO}_2(\text{acac})]$



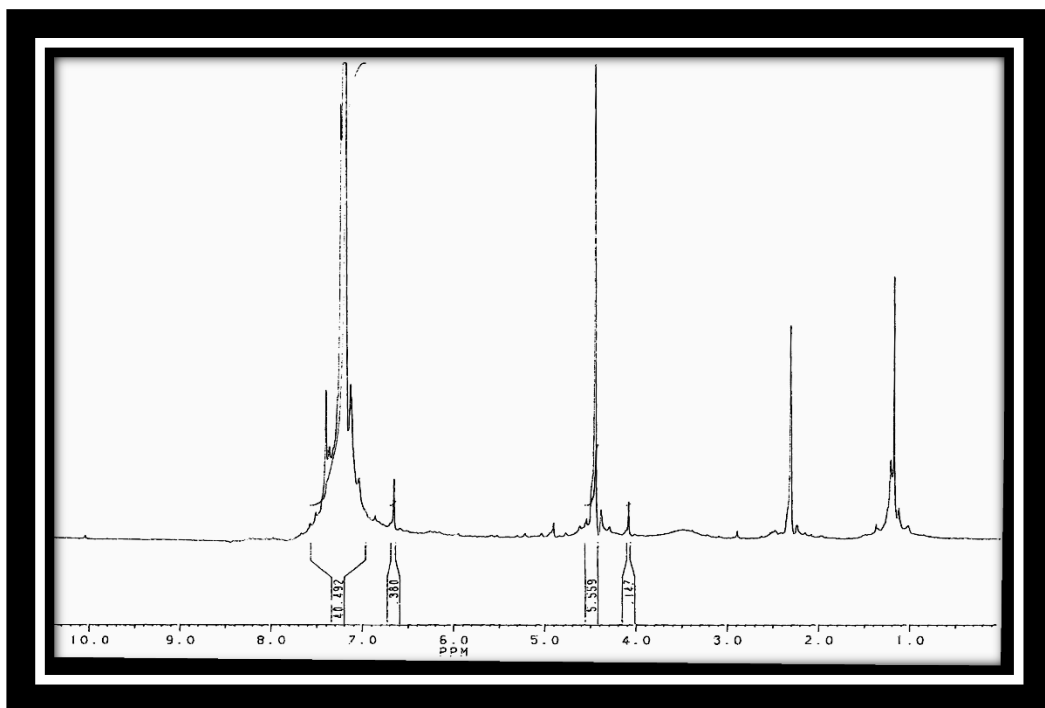
شکل ۳-۴۵: طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به اپوکسید ترانس استیلین با کاتالیزور $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$



شکل ۳-۴۶: طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به اپوکسید سیس استیلین با کاتالیزور $\text{PVC-EN-[Mo(CO)}_4\text{]}$



شکل ۳-۴۷: طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به اپوکسید ترانس استیلین با کاتالیزور $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$



شکل ۳-۴۸: طیف $^1\text{H-NMR}$ مربوط به اپوکسید سیس استیلین با کاتالیزور $\text{PVC-EA-[Mo(CO)}_4\text{]}$

مراجع :

- [1]. B. Delmon. *J. Thermal Anal. Calor.* 2007, 90, 49-65.
- [2]. A. J. B. Robertson. "*Catalysis In Chemistry*". U.S.A : Methuen Educational: Ltd, First Rub, 1972.
- [3]. N. End, Kai-Uwe. Schoning. *Toppic In Carrent Chemistry.* 2004, 242, 241-271.
- [4]. J. F. Lepage. "*Applied Heterogeneous Catalysis .*" Editions Technip. 1987, 1-15. <www.book.google.com>.
- [5]. A. D. Pomogailo. *Kinetics And Catalysis .* 2004, 45, 61-103.
- [6]. A. G. Obald, S. K. Goyal.. "*Encyclopedia of Chemical Processing 3Ed.*" John-Wiley. 1985, 3, 420-480.
- [7]. D. Keilin, E. F. Hartree. "*Biological Catalysis of Mutarotation of Glucose*". Specificity of Notatin. 1952, 50, 341.
- [8]. Asedeghega-Nieto. *Appl. Catal.* 2006, 303, 88.
- [9]. Yu. I. Ermakov, V. A. Likolobov. "*Homogeneous And Heterogeneous Catalysis.*" Eds Utrecht: VNU Science, 1987.
- [10]. جی باند "کاتالیزورهای ناهمگن". ترجمه دکتر محمد حسین پیروی و مهندس ایرج ناصری. شهید بهشتی. چاپ اول. ۱۳۷۵.
- [11]. H. Jens. "*Industrial Catalysis: A Practical Approach*". Euro 1999. Wiley-VCH, Weinheim. october. 2005, 159.
- [12]. Y. Miguel, E. Brule, R. G. Margue. *J. Chem.Soc. Perkin Transe.* 2001, 1, 3085.
- [13]. D. C. Bailey, S. H. Langer. *Chem.Rev.* 1981, 81, 109.
- [14]. N. Leadbeater, M. Marco. *Chem.Rev.* 2002, 102, 3217.
- [15]. C. A. McNamara, M. J. Dixon, M. Bradly. *Chem.Rev.* 2002, 102, 3275.
- [16]. T. J. Dikerson, N. N. Resad, K. D. Janda. *Chem.Rev.* 2002, 102, 3275.
- [17]. D. E. Bergbreiter. *Chem.Rev.* 2002, 102, 3345.
- [18]. Q. H; Li, Y. M; Fan, A. S. C. Chan. *Chem.Rev.* 2002, 102, 3385.
- [19]. S. Ley, I. R. Baxandale, R. N. Bream, P. S. Jackson, A. G. Leach, D. A. Longhottom, M. Nesi, J. S. Scott, R. I. Storer, R. I. Talor, S. J. Talor. *J. Chem.Soc. Perkin Trans.* 2000, 1, 3815.

- [20]. D. C. Sherrington. *Catal.Today*. 2000, 57, 87.
- [21]. H. Kameyama, H. Suzuki, A. Amano. *Chem.Lett*. 1988, 117.
- [22]. پایان نامه کارشناسی ارشد شرانلو ، حسین.(۱۳۷۶) به راهنمایی دکتر محمد حسین پیروی .دانشگاه شهید بهشتی
- [23]. R. Jan. 2ed. "*Bioinorganic Catalysts*". New York, NY, USA, Marcel Dekker Incorporated. 1999, 24.
- [24]. F. Traina, N. Pernicon. "*La Chemical El. Industrial*". 1970, 52, 1-12.
- [25]. C. L. Thomas. "*Catalytic Process And Provn Catalyst*". London: Academia press, 1970.
- [26]. C. A. McNamara, M. J. Dioxan, M. Bradley. *Chem.Rev*. 2002, 102, 3275-3300.
- [27]. Q. H. Xia, H. Q. Ge, C.P.Ye, Z. M. Liu and K. X. Su. *Chem.Rev*. 2004, 105, 1603-1662.
- [28]. C. Schuster, W. F. Holderich. *Catal. Lett*. 2000, 60, 193-207.
- [29]. C. Heinrichs, W. F. Holderich. *Catal. Lett*. 1998, 58, 75-80.
- [30]. J. P. Collman, J. A. Belmont, J. I. Brauman. *J. Am. Chem. Soc*. 1983, 105, 7288-7294
- [31]. C. Baleizao, H. Garcia. *Chem. Rev*. 2006, 106, 3987-4043.
- [32]. J. M. Fraile, J. L. Garcia, J. Massam, J. A. Mayoral. *J. Mol. Catal. A: Chem*. 1998, 136, 47-57.
- [33]. R. I. Kureshy, N. U. H. Khan, S. H. R. Abdi. *J. Catal*. 2004, 221, 234-240.
- [34]. D. Naik, L. K. Doraiswamy. *Chemistry And Engineering*. 1998, 44, 612-646.
- [35]. P. Serp, P. Kalck. *Chem. Rev*. 2002, 102, 3085.
- [36]. A. Choplin, F. Quignard. *Coord. Chem. Rev*. 1998, 178-180, 1679.
- [37]. D. C. Sherrington. *Pure Appl. Chem*. 1988, 60, 401.
- [38]. D. C. Sherrington. "*Polymer Supported Synthesis*". in: J. H. Clarh (ED), Chemistry of waste Minimization, C CH. 1995, 141.
- [39]. F. Bedioui. *Coord. Chem. Rev*. 1995, 144, 39.
- [40]. E. Montavani, N. Paladirio, A. Zanotti. *J. Mol. Catal*. 1997, 3, 385.
- [41]. [R. Raythatha](#), [T.J. Pinnavaia](#), [J of Catalysis](#). 1983, 80, 47

- [42]. D. Brunel, N. Bellocq, P. Sutra, A. Cauvel, M. Lasperas, P. Moreau, F. D. Renzo, A. Galarneau, F. Fajula. *Coord. Chem. Rev.* 1998, 1085, 178-180.
- [43]. G. Berti, B. Macchia, F. Macchia. *Tetrahedron Letters*. 1965, 6, 3421.
- [44]. K. C. Gupta, A. K. Sutara, C. C. Lin. *Coord. Chem. Rev.* 2009, 253, 1926.
- [45]. B. Cornils, W. A. Hermann. in: "*Applied Homogeneous Catalysis With Organometallic Compounds*". 2nd. Ed, Wiley-VCH, Weinheim. 2002, 1, 413.
- [46]. R. A. Sheldon. *J. Mol. Catal.* 1980, 7, 107.
- [47]. U. Arnold, R. S. Cruz, D. Madelli, U. Schuchardt. *J. Mol. Catal A: Chem.* 2001, 165, 149.
- [48]. C. O. Arean, G. T. Palomino, E. E. Platero, M. P. Mentrut. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1997, 873.
- [49]. K. A. Jorgensen. *Chem.Rev.* 1989, 89, 431.
- [50]. P. S. Eugene Dei, J. H. Lansford. *J. Catal.* 1980, 64, 173.
- [51]. J. Soczak, J. J. Ziolkowski. *J. Mol. Catal.* 1997, 3, 165.
- [52]. S. Gil, R. Gonzalez, R. Mestres, V. Sanz, A. Zapater. *Reac & Func Polymer.* 1999, 42, 65.
- [53]. U. Arnold, R. S. Cruz, D. Madelli, U. Schuchardt. *J. Mol. Catal A: Chem.* 2001, 165, 149.
- [54]. E. Tempesti, L. Giuffre, F. D. Renzo, C. Mazzachia, G. Modica. *J. Mol. Catal.* 1988, 45, 255.
- [55]. R. T. Stamenova, C. B. Tsvetanova, K. G. Vassilev, S. K. Tanielyan, S. K. Lvanov. *J. Appl. Polym.*
- [56]. D. C. Sherrington, S. Simpson. *J. Catal.* 1991, 131, 115.
- [57]. D. C. Sherrington, S. Simpson. *Reactive Polym.* 1993, 131, 13.
- [58]. M. M. Miller, D. C. Sherrington. *J. Catal.* 1995, 152, 368.
- [59]. M. M. Miller, D. C. Sherrington. *J. Catal.* 1995, 152, 377.
- [60]. J. H. Ahn, D. C. Sherrington. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1996, 229.
- [61]. G. Grivani, S. Tangestaninejad, A. Halili.. *Inorg. Chem.Commun.* 2007, 10, 914-917.
- [62]. G. Sienel, R. Rieth, K. T. Row Bottom. in: "*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*". 6th ed. Verlag Chemie, Weinheim. 2003, 269.

- [63]. D. L. Trent. in: "*Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*". On-line Edition, John Wiley and Sons. New York. 2001.
- [64]. [http:// www. Chemexpo. Com](http://www.Chemexpo.Com)
- [65]. J. Bernadou, B. Meunier. *Adv.Synth.Catal.* 2004, 346, 171.
- [66]. R. A. Johnson, K. B. Sharpless. "*Catalytic Asymmetric Epoxidation of Allylic Alcohols*" Ojima(Ed), *Catalytic Asymmetric Synthesis*, VCH, New York, Chapter 6A, 231-280.
- [67]. L. Zhang, M. Xue, Y. Cui. *J. App. Polym. Sci.* 2010, 115, 2523.
- [68]. O. A. Rayan. a) Chakravorty. *Inorg. Chem.* 1981, 20, 660. b) G. J. Chen, J.W. McDonald, W. E. Newton. *Inorg. Chem.* 1976, 15, 2612.
- [69]. W. Palitzsch, C. Beyer, U. Böhme, B. Rittmeister, G. Roewer, Eur. *J. Inorg. Chem.* 1999, 1813–1820.
- [70]. H. Xu-Jiang, D. Fen, C. Lu, L. Yi-Qun. *Monatsh Chem.* 2008, 139, 1447–1451.
- [71]. C. Lu, E. W. Hughes, P. A. Giguier. *J. Am. Chem. Soc.* 1941, 63, 1507.
- [72]. S. Tangestaninejad, M. Moghadam. *Catal. Commun.* 2009, 70, 853-858.
- [73]. M. Masteri-Farahani. *J. Mol. Catal A: Chem.* 2010, 316, 45-51.
- [74]. S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Moghadam, G. Ghrivani, Readily. *Catal Commun.* 2007, 8, 839-844.
- [75]. G. Grivani, S. Tangestaninejad, *Inorg. Chem. Commun.* 2007, 10, 914-917.
- [76]. R. A. Sheldon, J. K. Kochi. "*Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*". Academic Press. NewYork, 1981.
- [77].Hu. Zhongkai, Fu. Xiangkai, Li. Yuedong. *Inorg. Chem. Commun.* 2011, 14, 497.
- [78]. K. C. Gupta, A. Kumar, Li. Chu-Chie. *Coord. Chem. Rev.* 2009, 253, 1926-1946.
- [79]. S. S. Braga, G. Sandra, M. Pillinger, J. D. Seixas, C. C. Romaõo. *Inorg. Chem. Acta.* 2006, 357, 4757.
- [80]. S. Bhaduri, D. Mukesh. "*Homogeneous Catalysis, Mechanism and Industrial Application*". John-Wiley& Son, Inc. Canada. 2000, 183.
- [81]. A. C. Gomes, S. M. Bruno, S. Gago, R. P. Lopes, D. A. Machado, A.P. Carminatti, A. A. Valente, M. Pillinger, I. S. Gonçalves. *J. Organomet. Chem.xxx.* 2011, 1.
- [82]. M. Moghadam, S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, I. Mohammadpoor-Baltork, A. Mirjafari, N. S. Mirbagheri. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2010, 329, 44–49.