

بسم الله الرحمن الرحيم



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس باز شیف مولیبدن تثبیت شده روی نانو بوهمیت و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن

دانشجو: آدنیس آملی

اساتید راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

دکتر مهدی میرزایی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور ۱۳۹۱

تقدیم به...

پدر و مادر،

و او که بودنش، آرامش بخش زندگیم است

قدردانی

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که فرصت بودن و بهره‌مندی از حیات را روزی ام کرد تا به وسع توان خویش و کرامت او گامی کوچک در گستره علم و معرفت بردارم. اکنون که این دوره پر خاطره از دوران تحصیل را به پایان رسانده‌ام، هر چند واژه‌ها را یارای آن نیست که لطف و محبت و بزرگواری آنانی را که در تمام دوران زندگی ام جرعه نوش دیای مهر و محبتشان بوده‌ام به تصویر بکشم، اما بر خود واجب می‌دانم، حمایت و پشتیبانی دلسوزانه مادر، پدر و خواهر مهربانم که همواره راه‌کشی مشکلاتم در تمام مراحل زندگی بوده‌اند ارج نهاده و مراتب تشکر قلبی را از محبت آنان ابراز دارم. از زحمات فراوان اساتید فرزانه و دلسوزم، جناب آقایان دکتر بهرام بهرامیان و دکتر مهدی میرزایی که با راهنمایی‌ها و نظرات ارزنده و صبر و حوصله فراوان، نقش مهمی در به ثمر رساندن این پژوهش داشته‌اند صمیمانه تقدیر و تشکر می‌نمایم. همچنین سپاس و قدردانی از دوستان و همکاران عزیزم خانم میرا براسی و آقای نوروزی که بودنشان باعث دلگرمی من بود.

امید است پایان این راه، آغازی برای پی‌مودن مسیری دیگر از زندگی دکنار این عزیزان باشد.

چکیده:

افزایش نگرانی‌های زیست محیطی و پیشرفت فرآیندهای شیمی سبز، جایگزینی کاتالیزگرهای همگن را با انواع ناهمگن آن ضروری کرده است. در این پژوهش نانو بوهمیت که با استفاده از از پیش ماده آلومینیوم ۲- بوتوکسید ۲ مولار به روش هیدروترمال سل- ژل در دمای 100°C تهیه شد، به سبب مساحت سطح بالا ($326 \text{ m}^2/\text{g}$) و دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل فراوان به عنوان یک بستر مناسب به کار گرفته شد. سپس طی ۲ مرحله با لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین و سالیسیل آلدهید عامل دار شد. در ادامه کمپلکس‌هایی از وانادیوم و مولیبدن به نانو بوهمیت عامل دار شده اضافه گردید و کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شدند. سپس این کاتالیزگرها در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن به کار گرفته شدند و پارامترهای گوناگونی همچون مقدار کاتالیزگر (۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم)، نوع حلال (کلروفرم، دی کلرو متان، تتراکلرید کربن، تولوئن، متانول، استون و استونیتریل)، مقدار حلال (۰، ۱، ۲ و ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن)، نوع اکسنده (ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید، اوره هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات)، مقدار اکسنده (۰، ۱/۱۵، ۳/۲، ۵/۴، ۰/۰، ۰/۶ و ۰/۱۵ میلی لیتر)، دما (25°C ، ۴۰ و ۸۵) و زمان (۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۱۵۰ و ۲۱۰ دقیقه) بهینه سازی شدند. شرایط بهینه برای اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن با این کاتالیزگرهای ناهمگن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۱/۴ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در دمای 85°C بدست آمد. بالاترین بازده به دست آمده برای کاتالیزگر مولیبدن در زمان ۱۲۰ دقیقه بود در حالیکه بالاترین بازده برای کاتالیزگر وانادیوم در زمان طولانی تر ۲۱۰ دقیقه بدست آمد. این کاتالیزگر ۴ بار بدون افت بازده، بازیافت و دوباره به کار گرفته شد.

کلمات کلیدی: نانو بوهمیت، سل ژل، باز شیف، کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن، کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم،

اپوکسایش، سیکلواکتن

مقالات برگرفته از پایان نامه

Bahramian B., Mirzaee M., Amoli A., Mirebrahimi M., (1391) "Catalytic Epoxidation of Cyclooctene with Vanadium-Oxo-Sulphate Supported on Imine Functionalized Nano-Boehmite", 14th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Sharif University of Technology.

Mirzaee M., Bahramian B., Mirebrahimi M., Amoli A., (1391) "Catalytic Epoxidation of Cyclooctene with Molybdenum Hexa-Carbonyl Supported On Amine Functionalized Nano-Boehmite", 14th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Sharif University of Technology.

Bahramian B., Mirzaee M., Amoli A., Mirebrahimi M., (1391) "Catalytic Application of Molybdenum Hexa-Carbonyl Supported on Imine Functionalized Nano-Boehmite", 15th Physical Chemistry Conference, Tehran University.

Mirzaee M., Bahramian B., Mirebrahimi M., Amoli A., (1391) "Catalytic Epoxidation of Cyclooctene with Vanadium-Oxo-Sulphate Supported on Amine Functionalized Nano-Boehmite", 15th Physical Chemistry Conference, Tehran University.

Bahramian B., Mirzaee M., Amoli A., Mirebrahimi M., (June 2012) "Catalytic Application of Molybdenum Hexa-Carbonyl Supported on Functionalized Nano-Boehmite", Iran-Belarus International Conference on Modern, Applications of Nanotechnology (IBCN12), Minsk, Belarus.

Mirzaee M., Bahramian B., Mirebrahimi M., Amoli A., (October 2012) "Metalated Functionalized Nano-Boehmite as a Green Catalyst", 13th International Symposium On Green Chemistry For Environment, Health And Development, Skiathos island, Greece.

فهرست مطالب

عنوان

فصل اول: مقدمه

۱- کاتالیزگر	۲
۱-۱- انواع کاتالیزگر	۲
۱-۱-۱- کاتالیزگر همگن	۲
۱-۱-۲- کاتالیزگر ناهمگن	۳
۱-۱-۳- کاتالیزگرهای آنزیمی	۴
۱-۲- نگهدارنده‌های کاتالیزگرهای ناهمگن و ویژگی‌های آنها	۵
۱-۲-۱- نگهدارنده‌های آلی	۵
۱-۲-۲- نگهدارنده‌های معدنی	۶
۱-۲-۲-۱- بوهمیت	۷
۱-۳- سل ژل	۸
۱-۳-۱- پیش‌ماده‌های آلکواکسیدی	۹
۱-۴- نانو کاتالیزگرها	۱۲
۱-۴-۱- شیوه‌های بدست آوردن نانو ذره‌ها	۱۲
۱-۴-۲- شیوه‌های شناسایی نانو ذره‌ها	۱۳
۱-۵- شیوه‌های نشان‌دهنده کمپلکس‌های فلزی بر روی گونه‌های معدنی	۱۴
۱-۶- بازهای شیف	۱۶
۱-۶-۱- تهیه کمپلکس‌های باز شیف	۱۷
۱-۶-۲- روش‌های شناسایی کمپلکس‌های باز شیف	۱۷
۱-۷- اپوکسایش اولفین‌ها	۱۸
۱-۷-۱- مکانیسم واکنش‌های اپوکسایش کاتالیزوری با آلکیل هیدروپراکسیدها	۱۹
۱-۷-۲- اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگرهای حاوی مولیبدن	۲۰

۱-۷-۳- اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگرهای حاوی وانادیوم ۲۵

۱-۸- هدف ۲۹

فصل دوم: تجربی

۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله سیستم کاتالیزوری ناهمگن باز شیف مولیبدن و وانادیوم تثبیت شده بر روی نانو

بوهمیت ۳۱

۲-۱- مواد و معرف های به کار گرفته شده ۳۱

۲-۲- دستگاه های به کار گرفته شده ۳۲

۲-۲-الف- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC) ۳۲

۲-۲-ب- دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته (NMR) ۳۲

۲-۲-ج- لامپ فرا بنفش (UV) ۳۳

۲-۲-د- آنالیز عنصری ۳۳

۲-۲-ه- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ۳۳

۲-۲-و- دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوری (FT-IR) ۳۳

۲-۳- تهیه واکنشگرها و کاتالیزگرهای باز شیف وانادیوم و مولیبدن نشاندۀ شده بر روی نانو بوهمیت ۳۴

۲-۳-۱- تهیه آلکواکسید آلومینیوم ۲- بوتواکسید ۳۴

۲-۳-۲- تهیه بستر نانو بوهمیت ۳۴

۲-۳-۳- تهیه نانو بوهمیت عامل دار شده با گروه آمین (AFNB) ۳۵

۲-۳-۴- واکنش سالیسیل آلدهید با نانو بوهمیت عامل دار شده (نشاندن لیگاند باز شیف بر روی بستر نانو بوهمیت) ۳۶

۲-۳-۵- تهیه کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن کربونیل بر روی نانو بوهمیت دارای گروه ایمین (شیف باز)، Mo-IFNB ۳۶

۲-۳-۶- تهیه کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم (IV) اکسی سولفات بر روی نانو بوهمیت ایمین دار، V-IFNB2 ۳۷

۲-۳-۷- تهیه اکسندۀ اورۀ هیدروژن پراکسید ۳۸

۲-۴- بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن، Mo-IFNB2 ۳۹

۲-۴-۱- بررسی اثر مقدار لیگاند باز شیف نشاندۀ شده بر بستر کاتالیزگر ناهمگن، Mo-IFNB ۳۹

۲-۴-۲- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۳۹

۲-۴-۳- بررسی اثر نوع اکسندۀ با کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۴۰

- ۴۰-۴-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۴۰
- ۴۱-۴-۲- بررسی اثر مقدار اکسندۀ با کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۴۱
- ۴۱-۴-۲- بررسی اثر دما با کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۴۱
- ۴۲-۴-۲- بررسی اثر مقدار حلال با کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۴۲
- ۴۲-۴-۲- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۴۲
- ۴۳-۴-۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 ۴۳
- ۴۳-۴-۲- بررسی اپوکسایش ترانس‌استیلین با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 ۴۳
- ۴۴-۴-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 در اپوکسایش سیکلواکتن ۴۴
- ۴۵-۴-۲- بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن V-IFNB2 در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن ۴۵
- ۴۵-۵-۲- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر V-IFNB2 ۴۵
- ۴۵-۵-۲- بررسی اثر نوع اکسندۀ با کاتالیزگر V-IFNB2 ۴۵
- ۴۶-۵-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-IFNB2 ۴۶
- ۴۶-۵-۲- بررسی اثر مقدار اکسندۀ با کاتالیزگر V-IFNB2 ۴۶
- ۴۷-۵-۲- بررسی اثر دما با کاتالیزگر V-IFNB2 ۴۷
- ۴۷-۵-۲- بررسی اثر مقدار حلال با کاتالیزگر V-IFNB2 ۴۷
- ۴۸-۵-۲- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر V-IFNB2 ۴۸
- ۴۸-۵-۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2 ۴۸
- ۴۹-۵-۲- بررسی اپوکسایش ترانس‌استیلین با کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2 ۴۹
- ۴۹-۵-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2 در اپوکسایش سیکلواکتن ۴۹

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۵۱-۳- بررسی نتایج ۵۱
- ۵۲-۳-۱- تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB ۵۲
- ۶۲-۳-۲- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB در اپوکسایش سیکلواکتن ۶۲
- ۶۲-۳-۱-۲- بررسی اثر مقدار لیگاند باز شیف نشانده شده بر بستر کاتالیزگر، بر کارایی کاتالیزوری Mo-IFNB ۶۲
- ۶۴-۳-۲-۲- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر Mo-IFNB ۶۴

۶۶.....	۳-۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر Mo-IFNB2
۶۷.....	۴-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-IFNB2
۶۹.....	۵-۲-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر Mo-IFNB2
۷۰.....	۶-۲-۳- بررسی اثر دما با کاتالیزگر Mo-IFNB2
۷۱.....	۷-۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال با کاتالیزگر Mo-IFNB2
۷۳.....	۸-۲-۳- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر Mo-IFNB2
۷۴.....	۹-۲-۳- جمع بندی شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2
۷۵.....	۱۰-۲-۳- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2
۷۸.....	۱۱-۲-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 در اپوکسایش سیکلواکتن
۷۹.....	۱۲-۲-۳- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به آلکن
۸۰.....	۳-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2
۸۴.....	۴-۳- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2
۸۵.....	۱-۴-۳- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر V-IFNB2
۸۶.....	۲-۴-۳- بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر V-IFNB2
۸۸.....	۳-۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-IFNB2
۸۹.....	۴-۴-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر V-IFNB2
۹۱.....	۵-۴-۳- بررسی اثر دما با کاتالیزگر V-IFNB2
۹۲.....	۶-۴-۳- بررسی اثر مقدار حلال با کاتالیزگر V-IFNB2
۹۳.....	۷-۴-۳- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر V-IFNB2
۹۴.....	۸-۴-۳- جمع‌بندی شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2
۹۵.....	۹-۴-۳- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2
۹۷.....	۱۰-۴-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2 در اپوکسایش سیکلواکتن
۹۹.....	۱۱-۴-۳- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به آلکن
۱۰۰.....	۵-۳- نتیجه‌گیری
۱۰۲.....	۶-۳- آینده نگری

فهرست شکل‌ها

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- ساختار بوهمیت ۷
- ۲-۱- مراحل فرایند سل-ژل ۱۱
- ۳-۱- پیوند زدن کمپلکس وانادیوم به تکیه‌گاه MCM-41 با اتم‌های دهنده نیتروژن ۱۵
- ۴-۱- نمونه‌ای از پیوند زدن کمپلکس باز شیف پلی استایرن با اتم‌های دهنده اکسیژن و نیتروژن ۱۵
- ۵-۱- واکنش شکل‌گیری بازهای شیف ۱۶
- ۶-۱- اپوکسایش استایرن با پربنزونیک اسید به استایرن اکسید ۱۸
- ۷-۱- مکانیسم شارپلس در اپوکسایش آلکن‌ها ۱۹
- ۸-۱- مکانیسم شلدون در اپوکسایش آلکن‌ها ۲۰
- ۹-۱- چرخه کاتالیزوری جابجا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن ۲۱
- ۱۰-۱- قرار دادن کمپلکس مولیبدن (VI) روی ZSPP با به‌کارگیری گروه‌های پلی‌اتیلن گلیکول ۲۲
- ۱۱-۱- قرار گرفتن مولیبدن (VI) روی MCM-41 ۲۳
- ۱۲-۱- قرار گرفتن فلز مولیبدن (VI) روی نانو لوله‌های کربنی ۲۴
- ۱۳-۱- قرار گرفتن مولیبدن (VI) روی خاک مونت موریلونیت K10 ۲۵
- ۱۴-۱- نشان دادن وانادیوم (IV) روی بستر MCM-41 ۲۶
- ۱۵-۱- اکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگرهای VOL^3 ۲۷
- ۱۶-۱- اکسایش سیکلو هگزن با کاتالیزگرهای VOL^3 ۲۷
- ۱۷-۱- ساختار برخی کمپلکس‌های وانادیوم ۲۸
- ۱۸-۱- اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر وانادیوم ۲۸

فصل دوم: تجربی

- ۱-۲- راکتور استیل مورد استفاده جهت آبکافت هیدروترمال آلومینیوم ۲- بوتوآکسید ۳۵

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۱-۳- عامل‌دار کردن نانو بوهمیت با گروه آمین، تهیه AFNB ۵۲

- ۵۳-۲- تهیه لیگاند باز شیف بر روی بستر نانو بوهمیت، تهیه IFNB ۵۳
- ۵۳-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن $[Boehmite\ schiff-base\ Mo(CO)_4]$ Mo-IFNB ۵۳
- ۵۵-۴- طیف FT-IR بوهمیت تهیه شده در دمای $100^{\circ}C$ ۵۵
- ۵۵-۵- طیف FT-IR بوهمیت آمین دار شده (AFNB) ۵۵
- ۵۶-۶- طیف FT-IR بوهمیت ایمین دار شده (IFNB) ۵۶
- ۵۶-۷- طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 ۵۶
- ۵۸-۸- نمودار تجزیه حرارتی بوهمیت تهیه شده در دمای $100^{\circ}C$ ۵۸
- ۵۹-۹- نمودار تجزیه حرارتی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 ۵۹
- ۶۰-۱۰- الگوی XRD بوهمیت تهیه شده در دمای $100^{\circ}C$ ۶۰
- ۶۰-۱۱- الگوی XRD کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 ۶۰
- ۶۲-۱۲- اپوکسایش سیکلواکتن با اکسندهی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 ۶۲
- ۶۳-۱۳- بررسی اثر مقدار لیگاند باز شیف نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت در اپوکسایش 0.7 میلی مول سیکلواکتن در 3 میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با $1/12$ میلی مول اکسنده TBHP در دمای $85^{\circ}C$ به مدت 150 دقیقه در حضور 40 میلی گرم از کاتالیزگرهای گوناگون ۶۳
- ۶۵-۱۴- بررسی اثر انواع حلال در اپوکسایش 0.7 میلی مول سیکلواکتن در 3 میلی لیتر حلال با $1/12$ میلی مول اکسنده TBHP در دمای $85^{\circ}C$ به مدت 150 دقیقه در حضور 40 میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۶۵
- ۶۷-۱۵- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش 0.7 میلی مول سیکلواکتن در 3 میلی لیتر حلال با $1/12$ میلی مول اکسنده در دمای $85^{\circ}C$ به مدت 150 دقیقه در حضور 40 میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۶۷
- ۶۸-۱۶- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-IFNB2 در اپوکسایش 0.7 میلی مول سیکلواکتن در 3 میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با $1/12$ میلی مول اکسنده TBHP در دمای $85^{\circ}C$ به مدت 150 دقیقه ۶۸
- ۷۰-۱۷- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش 0.7 میلی مول سیکلواکتن در 3 میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP در دمای $85^{\circ}C$ به مدت 150 دقیقه در حضور 15 میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۷۰
- ۷۱-۱۸- بررسی اثر دما در اپوکسایش 0.7 میلی مول سیکلواکتن در 3 میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با $1/4$ میلی مول اکسنده TBHP به مدت 150 دقیقه در حضور 15 میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۷۱
- ۷۲-۱۹- بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش 0.7 میلی مول سیکلواکتن با $1/4$ میلی مول اکسنده TBHP در دمای $85^{\circ}C$ به مدت 150 دقیقه در حضور 15 میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۷۲

- ۲۰-۳- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۷۴
- ۲۱-۳- طیف ¹H NMR ترانس-استیلبن ۷۶
- ۲۲-۳- طیف ¹H NMR فرآورده اپوکسایش ترانس-استیلبن با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 ۷۶
- ۲۳-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۷۸
- ۲۴-۳- مکانیزم میمن، اپوکسایش پروپیلن کاتالیز شده با کمپلکس مولیبدن ۷۹
- ۲۵-۳- عامل دار کردن نانو بوهمیت، تهیه AFNB ۸۰
- ۲۶-۳- نشانیدن لیگاند باز شیف بر روی بستر نانو بوهمیت، تهیه IFNB ۸۰
- ۲۷-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن [Boehmite schiff-base VO(SO₄)] V-IFNB2 ۸۱
- ۲۸-۳- طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2 ۸۲
- ۲۹-۳- الگوی XRD کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2 ۸۳
- ۳۰-۳- اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده‌ی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2 ۸۴
- ۳۱-۳- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۸۶
- ۳۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای °C ۸۵ به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۸۷
- ۳۳-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۹۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر V-IFNB2 ۸۹
- ۳۴-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۹۰
- ۳۵-۳- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۹۱
- ۳۶-۳- بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۹۲
- ۳۷-۳- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۹۴

- ۳-۳۸- طیف ^1H NMR فرآورده اپوکسایش ترانس-استیلبن با کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2 ۹۷
- ۳-۳۹- بررسی بازیابی بررسی در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای 85°C به مدت ۲۱۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۹۸
- ۳-۴۰- مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس وانادیوم ۹۹

فهرست جدول‌ها

فصل دوم: تجربی

- ۱-۲- ویژگی‌های دستگاه کروماتوگراف گازی ۳۲
- فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
- ۱-۳- مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های نانو بوهمیت تهیه شده و Mo-IFNB2 با نمونه استاندارد بوهمیت ۶۱
- ۲-۳- الگوی XRD نمونه استاندارد بوهمیت ۶۱
- ۳-۳- بررسی اثر مقدار لیگاند باز شیف نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۴۰ میلی‌گرم از کاتالیزگرهای گوناگون ۶۳
- ۴-۳- بررسی اثر انواع حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۴۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۶۵
- ۵-۳- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۴۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۶۶
- ۶-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-IFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه ۶۸
- ۷-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۶۹
- ۸-۳- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۷۰
- ۹-۳- بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۷۲
- ۱۰-۳- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۷۳
- ۱۱-۳- شرایط بهینه در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۷۴
- ۱۲-۳- بازده حاصل از اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول آلکن‌های گوناگون در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۷۷

- ۱۳-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 ۷۸
- ۱۴-۳- مقایسه داده های XRD نمونه های نانو بوهمیت تهیه شده و V-IFNB2 با نمونه استاندارد بوهمیت ۸۴
- ۱۵-۳- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۸۵
- ۱۶-۳- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای ۸۵ °C به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۸۷
- ۱۷-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۹۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر V-IFNB2 ۸۸
- ۱۸-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۹۰
- ۱۹-۳- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۹۱
- ۲۰-۳- بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۹۲
- ۲۱-۳- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۹۳
- ۲۲-۳- شرایط بهینه در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر V-IFNB2 ۹۴
- ۲۳-۳- بازده حاصل از اپوکسایش ۰/۷ میلی مول آلکن های گوناگون در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۹۶
- ۲۴-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۲۱۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 ۹۸
- ۲۵-۳- مقایسه سیستم های کاتالیزوری Mo-IFNB2 و V-IFNB2 با سیستم های کاتالیزوری مشابه ۱۰۱

فصل اول

مقدمه

۱- کاتالیزگر

کاتالیزگرها جایگاه حیاتی در بهبود کیفیت زندگی انسان به‌ویژه در روند اقتصادی دارند. بیش از ۹۰٪ فرآیندها در صنایع غذایی، پتروشیمی، نفت خام و تولید کودشیمیایی از نوع کاتالیزوری می‌باشند. کاتالیزگر ماده‌ای است که سرعت یک واکنش شیمیایی را افزایش می‌دهد، در واقع واکنش را از مسیری پیش می‌برد که انرژی فعالسازی کمتر است، بدون آنکه خود در جریان واکنش مصرف شود. کاتالیزگر را می‌توان بدون تغییر، در پایان واکنش بازیابی نمود [۱].

۱-۱- انواع کاتالیزگر

کاتالیزگرها به شکل‌های گوناگون اتمی و مولکولی تا ساختارهای بزرگی مانند ژئولیت‌ها یا آنزیم‌ها وجود دارند. علاوه بر این، آن‌ها می‌توانند در محیط‌های مختلفی همچون مایعات، گازها یا در سطح جامدات به‌کار روند. در یک نگاه کلی می‌توان کاتالیزگرها را به سه مجموعه دسته‌بندی کرد: کاتالیزگرهای همگن^۱، کاتالیزگرهای ناهمگن^۲ و کاتالیزگرهای حد واسط یا هیبریدی که خود دارای دو دسته‌ی کاتالیزگرهای زیستی^۳ (آنزیم‌ها) و کاتالیزگرهای همگن-ناهمگن^۴ هستند [۲].

۱-۱-۱- کاتالیزگر همگن

با به‌کارگیری کاتالیزگر همگن یا یکنواخت، واکنش‌دهنده‌ها و نیز کمپلکس فعال‌شده در یک فاز می‌باشند و هیچ مرز فازی بین کاتالیزگر و سایر اجزاء واکنش وجود ندارد.

^۱ Homogeneous

^۲ Heterogeneous

^۳ Biocatalyst

^۴ Heterogenized homogeneous catalyst

سرعت واکنش با غلظت کاتالیزگر همگن متناسب است. مولکول‌های کاتالیزگر همگن در دسترس واکنشگرها بوده و به دلیل عدم نیاز به انتقال جرم و حرارت، انتخاب‌گری و کارایی به نسبت بالایی دارند که البته با جابجا کردن لیگاندهای گوناگون پیوند یافته به فلز و حلال قابل تغییر است [۳,۴]. اما ناتوانی در جداسازی کاتالیزگر همگن از محیط واکنش و باقی ماندن مقادیر کمی از کاتالیزگر در فرآورده‌ها، به ویژه در فرآورده‌های دارویی از مشکلات اصلی این ترکیبات است. اکسید شدن جزء فعال کاتالیزگر در جریان واکنش نیز از دیگر مشکلات به کارگیری کاتالیزگرهای همگن می‌باشد [۵].

۱-۱-۲- کاتالیزگر ناهمگن

کاتالیزگر ایده‌آل، برتری‌های هر دو کاتالیزگر همگن و ناهمگن را با هم داراست. از این رو پژوهشگران به دنبال یافتن کاتالیزگرهای با کارایی بالا و دارای قابلیت بازیابی، کاتالیزگرهای همگن را بر بستر جامد پیوند دادند. این بسترهای جامد می‌توانند پلیمرهای آلی یا بسترهای معدنی باشند. بنابراین کمپلکس فلزی از یک سو به یک بستر جامد پیوند دارد و از سوی دیگر مولکول‌های حلال و واکنشگرها به سادگی در کنار کمپلکس فلزی (کاتالیزگر) قرار می‌گیرند. بسترهای آلی پرکاربرد پلیمرهایی نظیر پلیمرهای پلی-استایرن، پلی آمینو اسیدها، پلیمرهای اکریلیک و بسترهای معدنی پرکاربرد سیلیکا، آلومینا، زئولیت‌ها و خاک رس هستند.

بسیاری از کمپلکس‌های فلزی در بیشتر واکنش‌های آلی کارایی خوبی دارند. اما مهمترین مسئله در مورد کاتالیزگرها، بازیابی آنها است. از برتری‌های پیوند یافتن کمپلکس‌های فلزی روی بستر و تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن می‌توان به آسان شدن جداسازی کاتالیزگر از واکنشگرها و فرآورده‌ها، کاهش فراریت و سمیت به ویژه برای فلزات سمی، بازیابی آسان جهت کاربرد دوباره به ویژه برای کاتالیزگرهای گران قیمت و جلوگیری از مسیریابی که کاهش کارایی کاتالیزگر را در پی دارند، اشاره کرد [۶].

عملکرد کاتالیزگر ناهمگن بیشتر به شیوه‌ی جذب شیمیایی مواد واکنش دهنده، بر سطح کاتالیزگر است. جذب سطحی فرآیندی است که در جر یان آن مولکول‌ها به سطح جسمی جامد می‌چسبند. در جذب سطحی فیزیکی، مولکول‌ها به وسیله‌ی نیروهای واندروالسی به سطح ماده جاذب می‌چسبند، بنابراین مولکول‌هایی از گاز که جذب سطحی شده‌اند تا اندازه‌ای تحت تاثیر قرار می‌گیرند که گویی مایع شده باشند. در جذب سطحی شیمیایی، مولکول‌های جذب شده، با پیوندهایی که قابل مقایسه با پیوند شیمیایی است، در سطح کاتالیزگر نگه داشته می‌شوند. در فرآیند شکل‌گیری پیوند با ماده جاذب، مولکول‌هایی که به شیوه‌ی شیمیایی جذب شده‌اند، دچار تغییر آرایش الکترونی درونی می‌شوند به این شکل برخی از پیوندهای درون مولکولی کشیده، ضعیف و حتی شکسته می‌شوند؛ همچون هیدروژن که به شیوه‌ی اتمی بر سطح پلاتین جذب می‌شود. بنابراین شماری از مولکول‌ها که به شیوه‌ی شیمیایی جذب سطحی شده‌اند به شکل کمپلکس فعال شده در واکنشی که در سطح کاتالیزگر انجام می‌شود عمل می‌کنند.

۱-۱-۳- کاتالیزگر آنزیمی

آنزیم‌ها مولکول‌های پروتئینی بزرگ و پیچیده‌ای هستند که در سیستم‌های بیولوژیکی نقش کاتالیزوری دارند، از این رو به آن‌ها کاتالیزگرهای زیستی یا بیوکاتالیزگرها نیز می‌گویند. این ترکیبات در شرایط متعادلی از فشار و دما به شیوه‌ی انتخابی عمل می‌کنند و سرعت واکنش را تا حدود 10^7 برابر افزایش می‌دهند [۷]. شمار زیادی از واکنش‌های شیمیایی پیچیده‌ای که در بدن صورت می‌گیرند و برای ادامه زندگی ما ضروری هستند، به سبب عملکرد آنزیم‌ها در دمای پائین است. در سال‌های گذشته بیش از ۲۰ آنزیم جدید حاوی مولیبدن کشف شده که جایگاه ویژه‌ای در واکنش‌های متابولیسمی دارند [۸].

۱-۲- نگهدارنده‌های کاتالیزگرهای ناهمگن و ویژگی‌های آن‌ها

نگهدارنده‌ها ترکیباتی هستند که بدنه کاتالیزگر را می‌سازند و بخش کارآمد کاتالیزگر روی آن پیوند می‌شود. یک نگهدارنده باید از نظر شیمیایی بی‌اثر باشد و مساحت سطح ویژه بالایی داشته باشد. نگهدارنده در بیشتر موارد کارایی کاتالیزوری ندارد و برای افزایش پایداری مکانیکی و حرارتی کاتالیزگر به کار گرفته می‌شود. اغلب فلزات گران قیمت همچون پلاتین را روی نگهدارنده‌ها قرار می‌دهند که از دیدگاه اقتصادی ارزشمند است. برای این که بتوان کاتالیزگرهای ناهمگن را در صنعت به کار گرفت بایستی کاتالیزگر کارایی بالایی داشته باشد که به کمک نگهدارنده این کار امکان‌پذیر است. نمونه‌ی چنین فرآیندی، اکسایش کاتالیزوری سیکلوهگزان به وسیله‌ی کاتالیزگر متالوپورفیرین است که بررسی‌ها نشان داد کارایی کاتالیزوری متالوپورفیرین‌های نشانده شده روی نگهدارنده‌ها از مشابه همگن آن‌ها بالاتر است. در همین راستا، برای نشان دادن متالوپورفیرین‌ها، نگهدارنده‌های گوناگونی به کار گرفته شد و در پایان آنچه بدست آمد نشان داد که به کارگیری بستر بوهمیت با اندازه ذره‌های نانو بالاترین بازده را در واکنش اکسایش سیکلوهگزان بدست می‌دهد [۹،۱۰].

۱-۲-۱- نگهدارنده‌های آلی

یک نگهدارنده‌ی پلیمری مناسب می‌بایست ویژگی‌هایی همچون پایداری مکانیکی بالا، حلالیت پایین در محیط واکنش و امکان دستیابی آسان به حفره‌های مناسب برای پیوند کاتالیزگر را داشته باشد. پایداری مکانیکی و حرارتی به ویژگی‌های ذاتی یا به پیوندهای درون زنجیره‌ای پلیمر وابسته است و این نیز به تعداد پیوندهای میان زنجیره‌ها و شکل‌گیری شبکه بستگی دارد. در پلیمرها دستیابی به جایگاه‌های کارآمد کاتالیزوری به سادگی امکان پذیر است. تعداد پیوندهای میان زنجیره‌ها بر ویژگی‌های کاتالیزگر اثرگذار است. گاهی جایگاه‌های کارآمد در پی پیوند و دیمر شدن هستند که این پدیده از بین رفتن یا

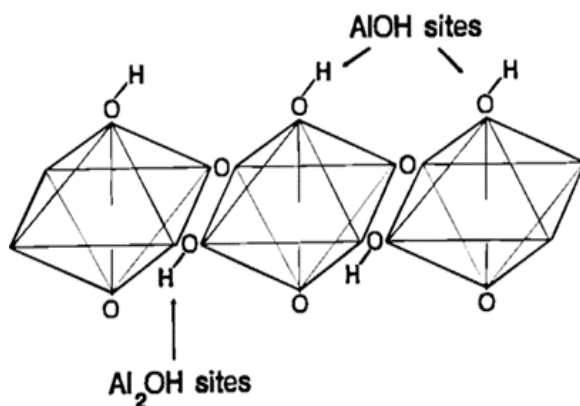
کاهش کارایی کاتالیزگر را به همراه دارد. از این رو افزایش سختی پلیمر از برهم‌کنش بین جایگاه‌های کارآمد همسایه جلوگیری می‌کند، بنابراین کارایی کاتالیزوری با به‌کارگیری پلیمر با درصد پیوندهای میان‌زنجیره‌ای بیشتر، افزایش می‌یابد [۱۱].

۱-۲-۲- نگهدارنده‌های معدنی

به‌کارگیری عنصرهای معدنی در ساختار پایه‌ی نگهدارنده‌ها سبب شده است تا این نگهدارنده‌ها نسبت به مشابه‌های پلیمری دارای برتری‌هایی باشند. پلیمرهای آلی در زمان‌های طولانی با اکسیژن و اوزون واکنش می‌دهند، همچنین با تابش نور فرا بنفش و گاما تخریب می‌شوند. ولی پلیمرهای معدنی پایداری حرارتی بالایی دارند و در برابر تابش نور فرا بنفش و گاما از بین نمی‌روند. برتری دیگر این سیستم‌ها کنترل بهتر فاکتورهای نفوذ است. باد کردن پلیمر به افزایش یا کاهش دما و ویژگی‌های محلول بستگی دارد و بنابراین کنترل پارامترهای نفوذ پیچیده است. این در حالی است که نگهدارنده‌های معدنی را می‌توان در شرایط پایدار در بسیاری از واکنش‌ها به کار گرفت [۱۲]. بسیاری از نگهدارنده‌های اکسیدهای فلزی دارای گروه‌های کارآمد سطحی جهت قرار دادن کمپلکس‌ها بر روی آن‌ها هستند. گروه‌های سیلانول سطحی و پل‌های سیلوآکسان می‌توانند رو در رو با برخی کمپلکس‌های فلزی واکنش داده، با برهم‌کنش مستقیم به فلز پیوند شوند. آلومینا، تیتانا، زیرکونیا بسترهای معدنی پرکاربرد هستند. از دیگر بسترهای معدنی که می‌تواند به کار گرفته شود بوهمیت است که ویژگی‌های آن در بخش بعدی بررسی می‌گردد.

۱-۲-۲-۱- بوهمیت

بوهمیت^۵ اکسید هیدروکسید آلومینیوم، AlOOH ، با مقادیر آب و اندازه بلوری گوناگون می‌باشد که جایگاه ویژه‌ای در تهیه کاتالیزورها و مواد گوناگون با پایه آلومینا دارد [۱۳]. بوهمیت دارای آرایش h.c.p از آنیون‌های اکسیژن است که تمامی حفره‌های هشت وجهی آن را کاتیون‌های Al پر کرده‌اند. ساختار آن از واحدهای $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ یا $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ هشت وجهی انحراف یافته که با پیوندهای هیدروژنی کنار هم قرار گرفته‌اند، شکل گرفته است (شکل ۱-۱) [۱۴]. اتم‌های اکسیژن که بر روی سطح بوهمیت قرار گرفته‌اند، دهنده‌های الکترون هستند که می‌توانند با گونه‌های ویژه به سادگی پیوند کووالانسی بسازند. از این رو، این ساختار با داشتن ذره‌هایی در ابعاد نانو مساحت سطح بسیار بالایی بدست داده و می‌تواند در جایگاه یک نگه‌دارنده برای ساخت نانو کاتالیزورها به کار رود.



شکل (۱-۱): ساختار بوهمیت [۱۳]

⁵ Boehmite

۱-۳- سل ژل

اشیاء، فیلم‌ها، فیبرها، ریزگونه‌ها یا کامپوزیت‌هایی با شکل و سطح مناسب را می‌توان با روش سل ژل^۶ در دمای پایین بدست آورد که دارای ذره‌های ۱ تا ۱۰۰ نانومتری باشند و اغلب، ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی یکنواختی دارند. در حقیقت فرآیند سل ژل، تهیه‌ی شبکه‌ی معدنی به‌وسیله‌ی واکنش‌های شیمیایی در محلول و در دمای پایین است. اگر چه ریشه‌ی فرآیندهای سرامیکی بر پایه علم شیمی به ۴۰۰۰ سال قبل از میلاد مربوط می‌شود، ولی مفهوم کنترل شکل و ساختار مولکولی سرامیک‌ها و شیشه‌ها با به‌کارگیری شیمی سل ژل به کشفیات برگمن^۷ روی شیشه‌های آبی در سال ۱۷۷۹، مشاهدات ابلمن^۸ در مورد تتراکلرید سیلیکون در سال ۱۸۰۰ و گراهام^۹ روی ژل سیلیکا در سال ۱۸۶۴ مربوط می‌شود. در سال ۱۹۵۰ بررسی‌های گسترده‌ای در زمینه‌ی تهیه‌ی سرامیک‌ها و ساختارهای شیشه‌ای با روش سل ژل انجام شد با این روش، بسیاری از اکسیدهای معدنی مانند ZrO_2 ، SiO_2 ، TiO_2 تهیه شدند [۱۵].

سل‌ها ذره‌های کلئیدی nm ۱۰۰-۱ پراکنده در محلول هستند که به سبب کوچکی بیش از اندازه در محلول به شکل معلق باقی می‌مانند و ژل نیز عبارت است از یک شبکه‌ی جامد و به هم پیوسته با منافذی کوچکتر از میکرومتر و زنجیره‌های پلیمری که میانگین درازای آن‌ها بزرگتر از یک میکرومتر است. ژل‌ها بسته به شرایط تهیه آن‌ها به نام‌های گوناگونی شناخته می‌شوند که در زیر برخی از آن‌ها نام برد شده است [۱۵]:

^۶ Sol-gel

^۷ Bergman

^۸ Ebleman

^۹ Graham

الف - هیدروژل^{۱۰}: ژل‌ها را بیشتر در محیط آبی بدست می‌آورند، از اینرو، اصطلاح هیدروژل یا

اکواژل^{۱۱} به ژلی گفته می‌شود که حفره‌های آن بوسیله‌ی آب پر شده‌اند.

ب - آلکوجل^{۱۲}: ژلی است که حفره‌های آن با الکل پر شده باشد. ژل‌هایی که از خشک کردن آلکوجل

بدست می‌آیند دارای حفره‌های بیشتر بوده و ساختار ژل حفظ می‌شود چرا که شکستگی کمتری در هنگام خشک کردن رخ می‌دهد.

ج - زروژل^{۱۳}: به ژلی گفته می‌شود که تمامی مایع درون حفره‌های ژل بیرون کشیده شده باشد به

گونه‌ای که ساختار کمی فشرده‌تر شده و چروکیدگی نسبت به هیدروژل در آن به خوبی دیده می‌شود و از سوی دیگر سطح ویژه آن نیز کاهش می‌یابد.

د - آئروژل^{۱۴}: نوعی ژل خشک است که محلول درون حفره‌های ژل خارج شده است اما به گونه‌ای که

هیچ فشردگی در ساختار ژل ایجاد نشده باشد. برای بدست آوردن چنین فرآورده‌ای، ژل را تا دمای بحرانی حلال گرم می‌کنند بنابراین هیچ تعادلی بین مایع و بخار پدید نمی‌آید، و ژلی با سطح ویژه بالا بدون از دست رفتن ساختار بدست می‌آید.

۱-۳-۱- پیش‌ماده‌های آلکواکسیدی

پرکاربردترین شیوه در فرایند سل-ژل برای بدست آوردن گونه‌های معدنی از شیشه‌ها گرفته تا پایه‌های کاتالیست و سرامیک‌های پیشرفته، به‌کارگیری پیش‌ماده‌های آلکواکسیدی می‌باشد. این شیوه بر پایه شیمی آلکواکسیدها بنیان گذاری شده است. در اینجا سل از پیش‌ماده آلکواکسید بدست می‌آید و در پی

¹⁰Hydrogel

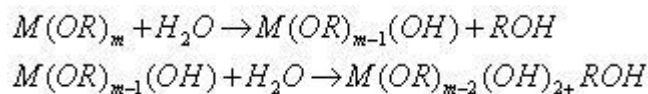
¹¹Equegel

¹²Alcogel

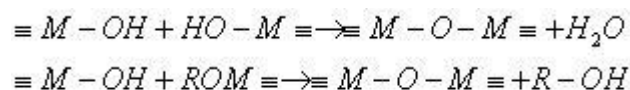
¹³Xerogel

¹⁴Aerogel

آبکافت و فشرده شدن این پیش ماده، از سل، ژل بدست آمده و با خشک کردن به شیوه‌ای ویژه، شبکه‌ای معدنی بدست می‌آید. واکنش‌های پایه‌ی زیر نمایش چگونگی بدست آوردن ژل و در پایان شبکه‌های معدنی از پیش ماده آلکواکسید را نشان می‌دهند.



در واکنش فشرده شدن، گونه‌های کارآمد با یکدیگر واکنش می‌دهند و شبکه پلیمری معدنی با پیوندهای M-O-M (با یک گونه آلکواکسید) یا M-O-M' (با چند گونه آلکواکسید) در محلول به آرامی و پی‌درپی شکل می‌گیرند.



در این واکنش M می‌تواند Si، Al، Ti، Zn، Sn، Pb، Ta، Cu، Ni، Co و ... باشد و R نیز یک گروه آلکیل همچون متیل، اتیل، ایزوپروپیل، بوتیل و ... می‌باشد [۱۶].

فرایند سل ژل برای بدست آوردن گونه‌های معدنی از پیش ماده‌های آلکواکسیدی در چند فرآیند پی‌درپی رخ می‌دهد. هر فرآیند همچون پلی بین پیش و پس از خود رفتار می‌کند. این فرآیندها به قرار زیر هستند:

۱- مخلوط کردن پیش ماده‌ها^{۱۵}

۲- شکل‌دهی^{۱۶}

۳- ژل شدن^{۱۷}

¹⁵ mixing
¹⁶ forming
¹⁷ gelation

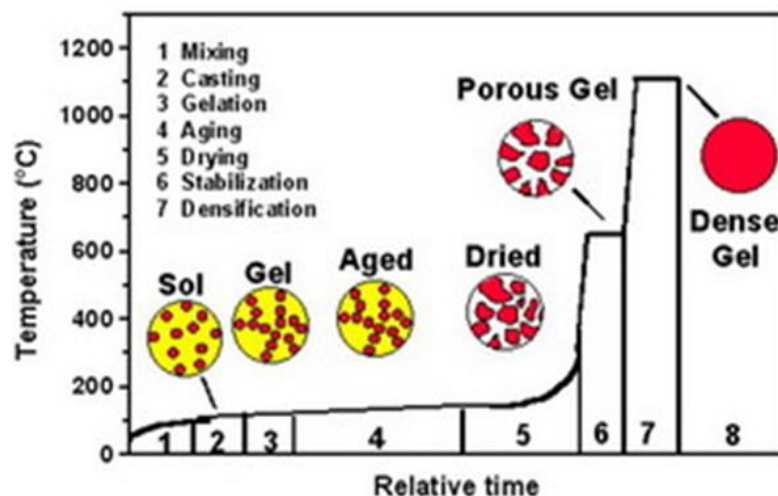
۴- کهنه شدن^{۱۸}

۵- خشک کردن^{۱۹}

۶- آگیری یا پایدار کردن شیمیائی^{۲۰}

۷- فشرده کردن^{۲۱}

در فرآیند سل ژل، نخست وزن مولکولی نمونه‌های اکسیدی تولید شده کم‌کم افزایش می‌یابد و به اصطلاح رشد می‌کنند و در یک شبکه سه بعدی به هم پیوند می‌یابد. سپس آلکواکسید فلزی M-OR آبکافت شده و یک هیدرواکسید فلزی M-OH بدست می‌آید. در ادامه دو هیدرواکسید فلزی M-OH+HO-M با هم واکنش داده و در یک واکنش فشرده شدن، یک اکسید فلزی M-O-M ایجاد می‌شود و یک مولکول آب نیز بر جای می‌گذارد.



شکل (۱-۲): مراحل فرایند سل-ژل [۱۶]

¹⁸aging

¹⁹drying

²⁰dehydration or chemical stablization

²¹densification and sintering

۱-۴- نانوکاتالیزرها^{۲۲}

کاربرد گسترده کاتالیزگرهای صنعتی پژوهشگران را به سوی تهیه کاتالیزگرهایی با ویژگی‌های کاتالیستی بالا رهنمون کرده است. این پدیده با به کارگیری فناوری نانو در تهیه ذره‌های کاتالیستی رخ داده است. این ذره‌ها به سبب داشتن سطح کارآمد بسیار گسترده و جایگاه‌های کارآمد فراوان، ویژگی‌های کمیابی دارند [۱۷].

۱-۴-۱- شیوه‌های بدست آوردن نانو ذره‌ها

ذره‌های کوچکتر از ۱۰۰ نانومتر با شیوه‌های گوناگونی بدست می‌آیند که ۳ روش پایه و پرکاربرد آن‌ها، نشت شیمیایی یا فیزیکی بخار، شیمی محلول‌ها و فرسایش مکانیکی هستند. در شیوه‌های فاز بخار و فاز محلول، روند بدست آوردن گونه‌ها از چینش اتم‌ها (یا مولکول‌ها) در کنار هم سرچشمه گرفته که معماری از پایین به بالا نام گرفته است. این دو شیوه در بدست آوردن پودرها و پوشش‌ها کاربرد دارد. در شیوه فرسایش مکانیکی، گونه‌های با دانه‌های درشت شکسته می‌شود تا ساختار نانو بدست آید. از این شیوه تنها در بدست آوردن پودرها استفاده می‌کنند [۱۸].

از میان نانو ساختارهای بدست آمده تنها گونه‌های زیر ویژگی‌های کاتالیستی از خود نشان می‌دهند:

۱- فلزات همچون آهن، کبالت، نیکل، مولیبدن و پلاتین

۲- اکسیدها همچون اکسید سدیم و اکسید آلومینیوم با مساحت سطح بالا

۳- کربید و نیتريد فلزات واسطه همچون کربید و نیتريد وانادیم، آهن، مولیبیدن و تنگستن

نانوکاتالیست‌ها در صنایع پالایشی و پتروشیمی کاربردهای گسترده‌ای دارند چند نمونه از آن‌ها به قرار زیر هستند:

- ۱- بهبود فرآیندهای تبدیل گازها
- ۲- کاهش مشکلات زیست محیطی صنایع پالایش و پتروشیمی
- ۳- حل مسئله برش‌های سنگین نفتی
- ۴- افزایش بازده سیستم با جلوگیری از واکنش‌های مزاحم جانبی

۱-۴-۲- شیوه‌های شناسایی نانو ذره‌ها

تعیین ویژگی‌های نانو ذره‌ها برای کنترل تهیه و کاربرد آنها ضروری است. اندازه و سطح ویژه ذره‌ها با روش‌های گوناگونی مانند: میکروسکوپ‌های الکترونی TEM و SEM، طیف‌سنج فوتوالکترون X-ray و FT-IR سنجیده می‌شود. افزون بر این روش‌ها، یکی دیگر از راه کارهای بدست آوردن اندازه ذره‌ها به کارگیری رابطه شرر بر پایه الگوی پراش پرتو ایکس است. شرر با بدست آوردن معادله زیر و با استفاده از داده‌های بدست آمده از پراش پرتو ایکس توانست اندازه کریستال‌های موجود در دانه‌های پودرها را محاسبه کند.

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1-1)$$

که در این معادله D اندازه دانه (نانومتر)، K ثابت، λ طول موج پرتو ایکس (نانومتر)، β پهنای نوار در نیمه ارتفاع و θ زاویه پراش می‌باشد.

۱-۵- شیوه‌های نشان‌دهنده‌ی فلزی بر روی گونه‌های معدنی

شیوه‌های گوناگونی برای نشان‌دهنده‌ی فلزی بر روی نگه‌دارنده‌ها به کار گرفته می‌شود که از آن میان دو دسته زیر را بررسی می‌کنیم:

۱- شیوه‌هایی که در آن‌ها تلاش می‌شود کره کوئوردیناسیون فلز دست نخورده بماند. این شیوه‌ها می‌توانند به گونه‌ی زیر دسته‌بندی گردند:

الف) پیوند زدن کاتالیزگرهای همگن بر روی اکسیدهای فلزی یا پلیمرهای دارای لیگاند کوئوردینه شونده

ب) کپسوله کردن^{۲۳} یا قفس کردن^{۲۴} کاتالیزگر در حفره‌های خالی نگه‌دارنده معدنی یا آلی

۲- شیوه‌هایی که در آن‌ها کمپلکس‌های فلزی با پیوند هسته فلزی بر اتم‌های سطحی بر روی تکیه‌گاه قرار می‌گیرند و به دو شکل جداگانه بررسی می‌شوند:

الف) شیوه‌ای که کمپلکس فلزی به شکل یک کاتالیزگر همگن پیش‌ساز رفتار می‌کند.

ب) شیوه‌ای که کمپلکس پیش‌ساز آلی-فلزی به تکیه‌گاه پیوند می‌شود و در فرآیند پس از آن، این کمپلکس پیوند شده بر روی تکیه‌گاه به شیوه‌ی شیمیایی به کاتالیزگر مولکولی تبدیل می‌شود. این گروه از کاتالیزگرها را کاتالیزگرهای مولکولی ناهمگن^{۲۵} می‌نامند.

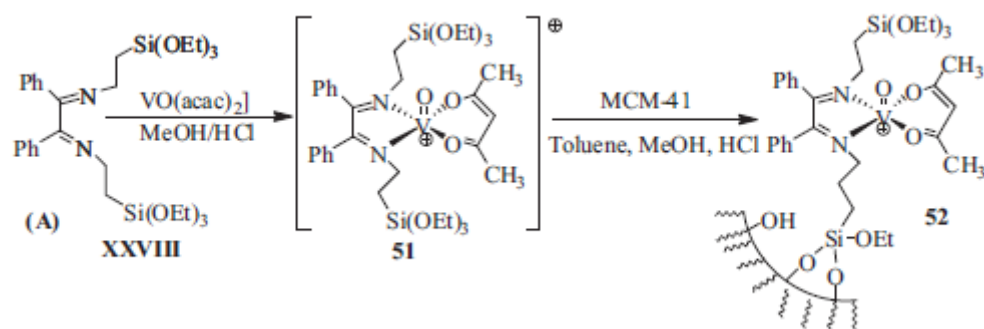
پیوند زدن کاتالیزگرهای همگن بر روی اکسیدهای فلزی یا پلیمرهای دارای لیگاند کوئوردینه شونده یکی از روش‌های نخستین بوده که در آن پلیمرهای آلی و یا اکسیدهای معدنی نخست دارای گروهی کارآمد گردیده سپس کاتالیزگر فلزی با پیوند این گروه به تکیه‌گاه با نیروهای الکترواستاتیکی یا کووالانسی به آن پیوند می‌شوند. بیشتر گروه‌های کارآمد که بر روی تکیه‌گاه پیوند می‌شوند پیوند دهنده‌هایی هستند که دارای یک یا چند اتم دهنده‌ی فسفر، نیتروژن، اکسیژن یا گوگرد بوده و یا پیوند دهنده‌هایی هستند که

²³ Encapsulation

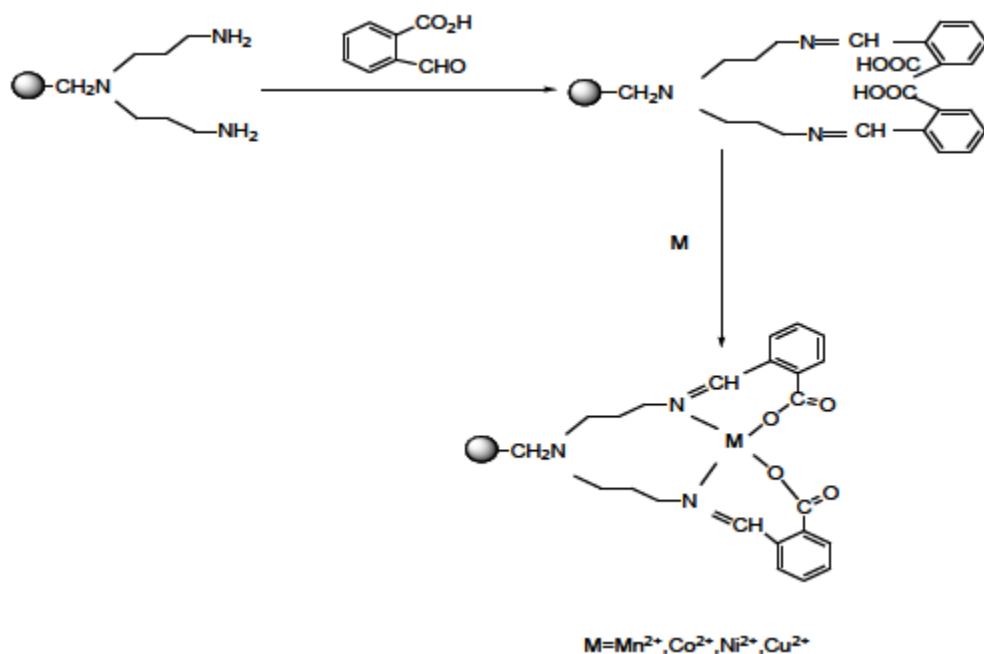
²⁴ Encaging

²⁵ Heterogeneous molecular catalyst

دارای چند نوع اتم دهنده می‌باشند [۱۹-۲۱]. نمونه‌هایی از این شیوه در شکل‌های (۳-۱) و (۴-۱) آورده شده است.



شکل (۳-۱): پیوند زدن کمپلکس وانادیوم به تکیه‌گاه MCM-41 با اتم‌های دهنده نیتروژن [۲۰]

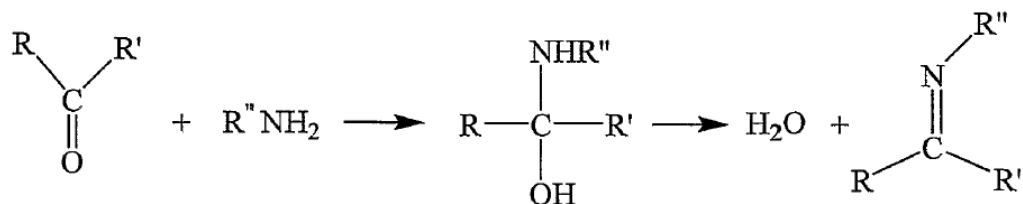


شکل (۴-۱): نمونه‌ای از پیوند زدن کمپلکس باز شیف پلی استایرن با اتم‌های دهنده اکسیژن و نیتروژن [۲۱]

۱-۶- بازهای شیف^{۲۶}

بازهای شیف گروهی از ترکیبات آلی هستند که دارای گروه عاملی $C=N-R$ می‌باشند. این ترکیبات دارای اهمیت قابل توجهی در شیمی آلی-فلزی بوده و به سبب پیوند آسان نیتروژن آن‌ها به فلزهای واسطه لیگاندهای پرکاربردی هستند.

بازهای شیف از واکنش آمین نوع اول با گروه کربونیل (آلدهید یا کتون) شکل می‌گیرند (شکل ۱-۵). این-ها ترکیباتی مشابه آلدهیدها و کتون‌ها هستند با این تفاوت که گروه کربونیل به وسیله‌ی یک گروه ایمین جایگزین شده است ($R_2C=NR$). این ترکیب‌ها با داشتن جفت الکترون‌های ناپیوندی بر روی نیتروژن، خصلت بازی دارند و در جایگاه لیگاند با اسیدهای لوئیس که بیشتر یون‌های فلزی هستند واکنش می‌دهند. لیگاندهای باز شیف از آلدهیدها ساده‌تر از کتون‌ها بدست می‌آیند و ساده‌تر هم به کار گرفته می‌شوند [۲۲].



شکل (۱-۵): واکنش شکل‌گیری بازهای شیف [۲۲]

کمپلکس‌های باز شیف به دلیل داشتن ویژگی‌های کاتالیزوری، کریستال مایع، دارویی و نیز به شکل مدلی برای آنزیم‌ها جهت بررسی ساختار، ماهیت و عملکرد آن‌ها در سیستم‌های بیولوژیکی مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته‌اند. بنابراین تهیه و بررسی ویژگی‌های ساختاری و طیف بینی آن‌ها در شیمی کوئوردیناسیون جایگاه ویژه‌ای دارد [۲۳].

در سیستمی که در این پژوهش بررسی می‌شود، ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین و سالیسیل آلدهید به کار گرفته می‌شود تا از ترکیب آن‌ها یک پیوند ایمینی و یا لیگاند باز شیف بدست آید.

۱-۶-۱- تهیه کمپلکس‌های باز شیف

الف- روش مستقیم یا برهم‌کنش مستقیم باز شیف با یون‌های فلزی (روش مک کارتی): در این روش، نخست لیگاند باز شیف آزاد تهیه و جداسازی شده و در فرآیند بعدی، لیگاند با یون‌های فلزی مناسب، کمپلکس‌های باز شیف را بدست می‌دهد.

ب- روش تک مرحله‌ای یا تمپلت^{۲۷}: در این روش، شناسایی لیگاند آزاد ممکن نیست اما بازده نسبت به روش اول کمی بیشتر است، زیرا یون فلزی از انجام واکنش‌های ناخواسته جلوگیری می‌کند.

ج- واکنش کمپلکس‌های فلزی آلدهیداتو با آمین‌های مورد نظر

پرکاربردترین روش تهیه کمپلکس‌های باز شیف، واکنش الف می‌باشد چون در روش ب در محیط واکنش در کنار یون فلزی و لیگاند در حال تولید، مواد سازنده‌ی لیگاند هنوز وجود دارند که سبب بدست آمدن فرآورده‌های جانبی و ناخواسته به همراه کمپلکس باز شیف می‌شود [۲۴,۲۵].

۱-۶-۲- روش‌های شناسایی کمپلکس‌های باز شیف

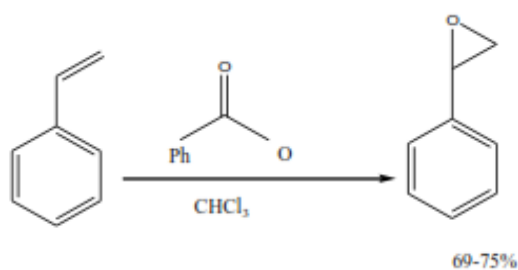
یکی از روش‌های کاربردی در شناسایی کمپلکس‌های باز شیف، طیف سنجی IR است. نوارهای قوی در ناحیه $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ است، به ارتعاش‌های $C=N$ و $C=C$ نسبت داده می‌شوند. اغلب فرکانس کششی $C=N$ در کمپلکس به دلیل کوئوردینه شدن به فلز مرکزی به فرکانس‌های پایین‌تر جابجا می‌شود [۲۶].

²⁷Template

چنانچه کمپلکس‌های باز شیف دارای الکترون‌های فرد باشند، طیف بینی EPR برای شناسایی ساختار آن‌ها به کار گرفته می‌شود. همچنین تکنیک‌هایی همچون پتانسیومتری و NMR هسته کمپلکس‌های فلزی وانادیوم، مولیبدن و غیره نیز برای شناسایی کمپلکس‌های باز شیف به کار می‌آیند. اکنون ساختار کمپلکس‌های باز شیف فلزهای واسطه با به کارگیری پراش پرتو X نیز بررسی می‌شوند [۲۷].

۱-۷- اپوکسایش اولفین‌ها

در ۱۰ سال گذشته پیشرفت‌های زیادی در زمینه‌ی اپوکسایش کاتالیزوری بدست آمده است. اپوکسیدها از واکنش آلکن‌ها با واکنشگرهای دارای پراکسید بدست می‌آید. واکنشگرهای پراکسیدی ترکیباتی همچون هیدروژن پراکسید، پراکسی کربوکسیلیک اسیدها و آلکیل هیدرو پراکسیدها می‌باشند. از کاربردهای این روش می‌توان تهیه‌ی پروپیلن اکسید از پروپیلن با به کارگیری ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید یا اتیل بنزن هیدروژن پراکسید را نام برد [۲۸] و یا واکنش پرلرف که اکسایش آلکن با یک پراکسی اسید مثل m-CPBA است که نمونه‌ای از این واکنش در شکل (۱-۶) نشان داده شده است.



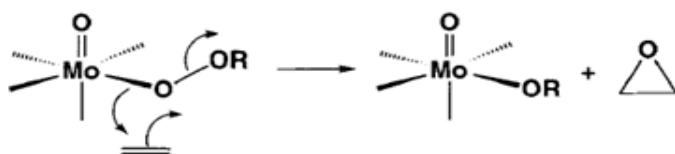
شکل (۱-۶): اپوکسایش استایرن با پربنزوئیک اسید به استایرن اکسید [۲۸]

۱-۷-۱- مکانیسم واکنش‌های اپوکسایش کاتالیزوری با آلکیل هیدروپراکسیدها

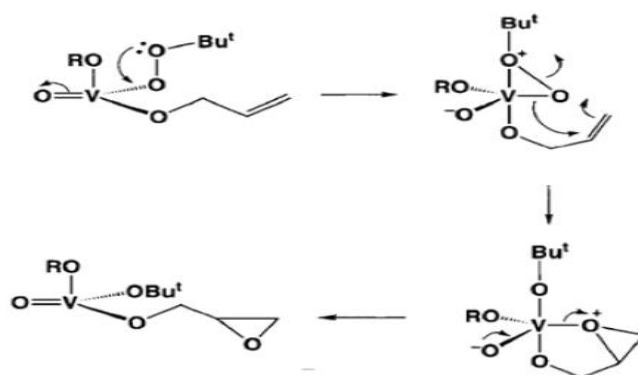
انتخابگری بالا و فضاگزینی در اپوکسایش آلکن‌ها تنها با مکانیسم گسستنی سازگار است. در این مکانیسم انتقال اکسیژن از کمپلکس آلکیل پراکسو فلز الکترون دوست، به پیوند دوگانه آلکن رخ می‌دهد. با اینکه بررسی‌های فراوانی در این زمینه انجام شده است اما مکانیسم فرآیند جابجا شدن اکسیژن هنوز جای گفتگوی بسیاری دارد. مکانیسمی توسط شلدون^{۲۸} در سال ۱۹۷۳ گزارش شده است که در شکل (۷-۱) آورده شده است [۲۹].

بعدها شارپلس^{۲۹} مکانیسمی را بر پایه مزاحمت‌های فضایی ارائه داد که در آن کوئوردیناسیون آلکیل پراکسو با اکسیژن نزدیک^{۳۰} نسبت به اکسیژن دور^{۳۱} امکان‌پذیرتر است (شکل ۸-۱) [۲۹].

واکنش (۱-۱)



واکنش (۲-۱)



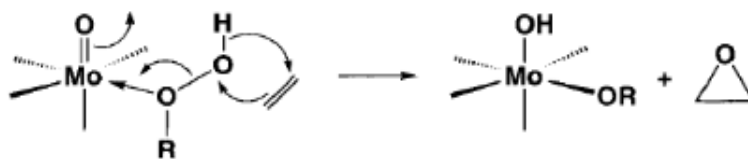
شکل (۷-۱): مکانیسم شارپلس در اپوکسایش آلکن‌ها [۲۹]

²⁸Sheldon

²⁹Sharples

³⁰Initial oxygen

³¹Distal oxygen



شکل (۸-۱): مکانیسم شلدون در اپوکسایش آلکن ها [۲۹]

۱-۷-۲- اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزگرهای حاوی مولیبدن

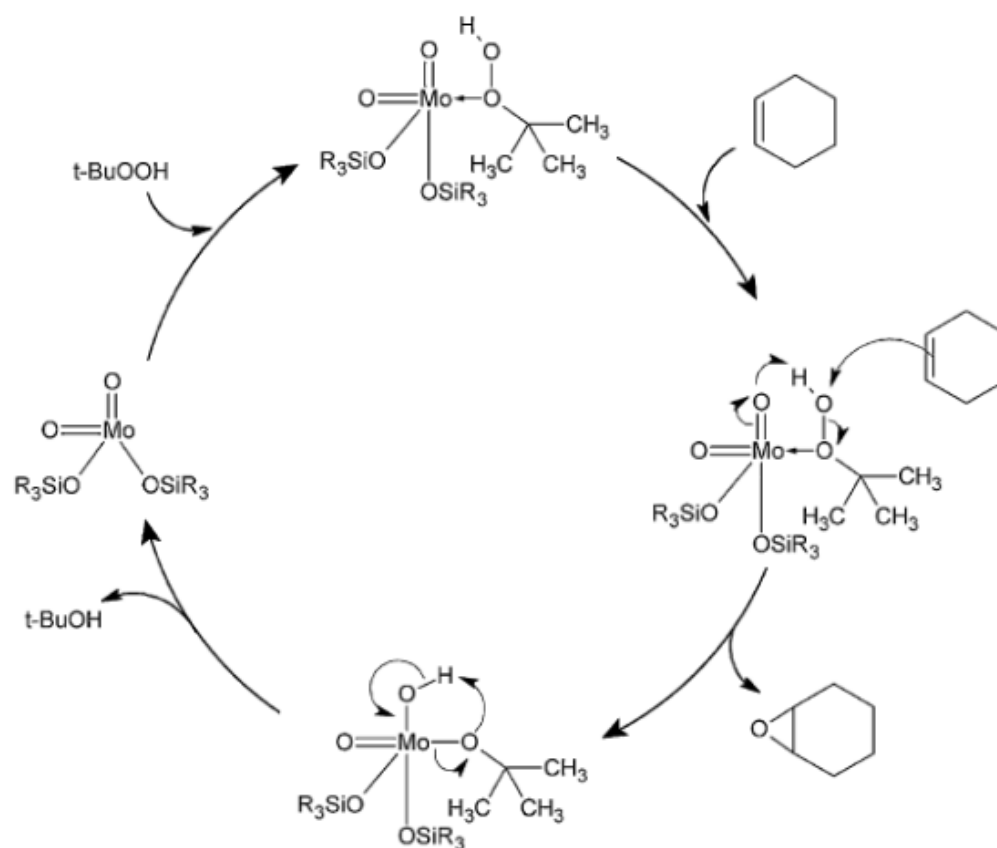
کمپلکس های مولیبدن برای واکنش های اپوکسایش در حضور آلکیل هیدروژن پراکسید در جایگاه اکسنده بسیار مناسب هستند. مکانیسم سویزاک بر مبنای آنالوژی ساختاری کاتالیزگر در این زمینه پذیرفته شده است که نمونه ای از آن برای اپوکسایش سیکلوهگزن با TBHP در شکل (۹-۱) آمده است. فرآیندهای پایه به قرار زیر هستند:

۱- تشکیل کمپلکس میانی $t\text{-BuOOH(L)}_2\text{MoO}_2$ و کارا سازی مولکول TBHP (کوئوردیناسیون از اکسیژن پراکسوی پیوند شده به اتم مولیبدن و شکل گرفتن یک پیوند هیدروژنی با یکی از اکسیژن های پایانی).

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

۳- شکل گیری اپوکسید و بدست آمدن $t\text{-BuOH}$ از TBHP.

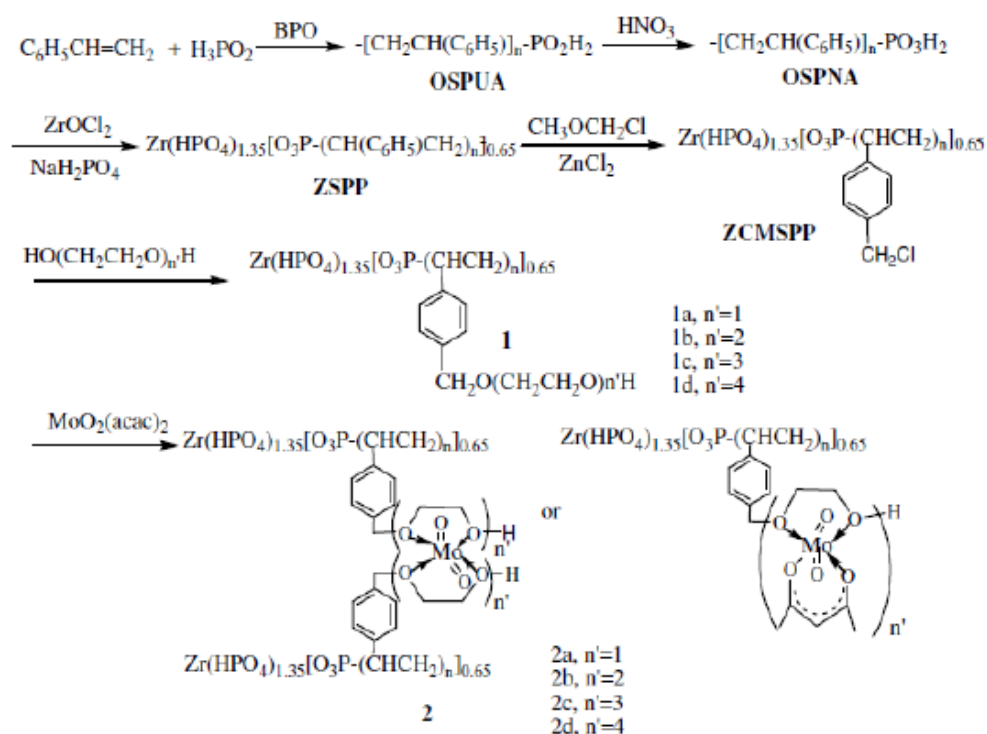
۴- جانشینی $t\text{BuOH}$ با TBHP و بدست آوردن دوباره کمپلکس میانی $t\text{-BuOOH(L)}_2\text{MoO}_2$.



شکل (۱-۹): چرخه کاتالیزوری جابجا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسندۀ ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن [۲۹]

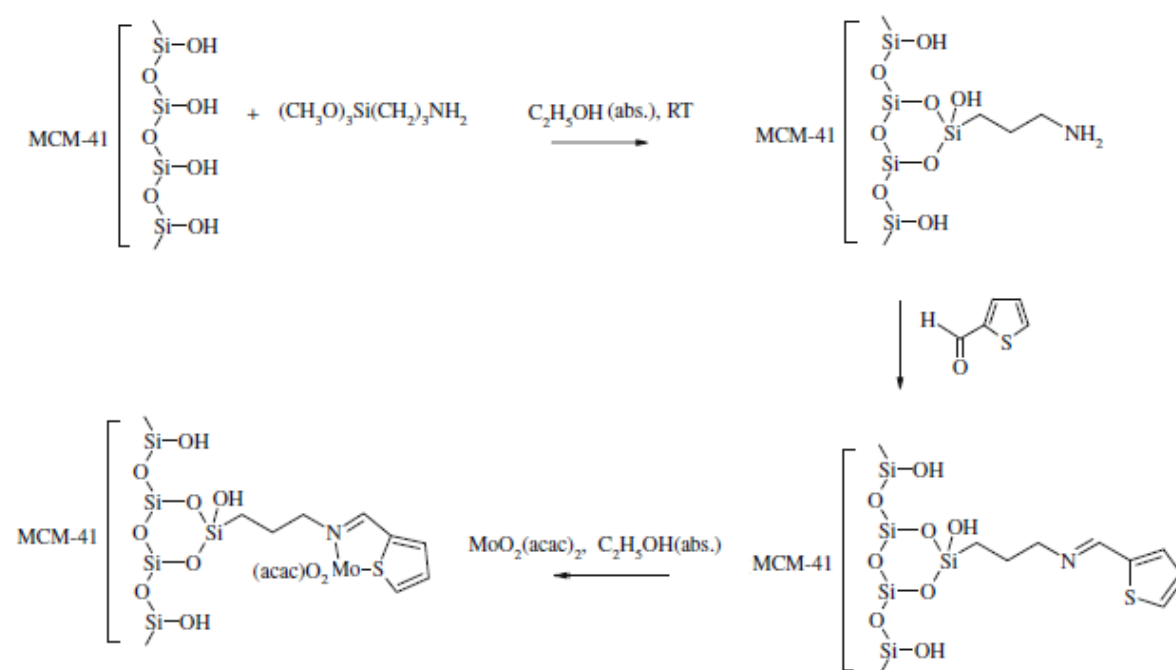
از دهه ۱۹۷۰ کمپلکس‌های Mo(VI) با لیگاندهای کایرال مختلفی مثل دی‌ایزوپروپیل تارتارات‌ها، لاکتامیدها و چندین هیدروکسی اسید آمید دیگر در زمینه اپوکسایش کایرال بکار رفت. در سال ۱۹۲۸ شورینگ^{۳۲} و همکارانش تهیه یک کمپلکس کارای نوری اکسو دی پراکسو Mo(VI) و کاربرد آن را در اپوکسایش انانتیوگزین ترانس بوتان-۲-ان گزارش کردند [۲۹].

در سال ۲۰۰۸، یان سوئی^{۳۳} و همکارانش با نشان دادن پلی اتیلن گلیکول روی بستر زیرکونیوم الیگو استیرنیل فسفونات هیدروژن فسفات (ZSPP) و سپس قرار دادن $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ، نوع جدیدی از کاتالیزگر ناهمگن را برای اپوکسایش اولفین‌ها تهیه کردند (شکل ۱-۱۰). این کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلواکتن با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به کار گرفته شد. داده‌ها نشان داد که پس از چندین بار بازیابی کارایی کاتالیزوری همچنان حفظ شده است [۳۰].



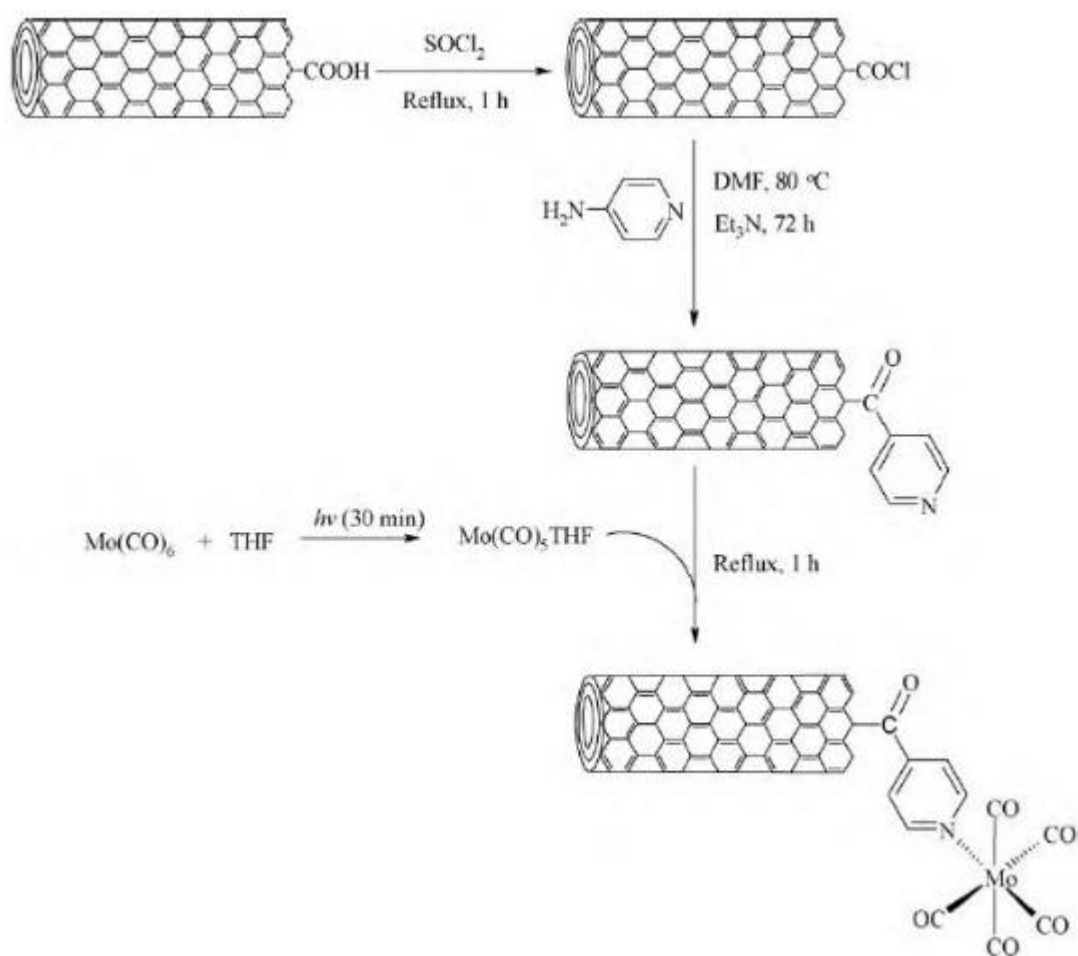
شکل (۱-۱۰): قرار دادن کمپلکس مولیبدن (VI) روی ZSPP با به کارگیری گروه‌های پلی اتیلن گلیکول [۳۰]

در سال ۲۰۰۹ دکتر تنگستانی نژاد^{۳۴} و همکارانش، اپوکسایش کاتالیزوری اولفین‌ها با اکسندۀ ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ نشانده شده روی بستر MCM-41، را گزارش نمودند. این کاتالیزگر که دارای لیگاند باز شیف کی‌لیت شده از اتم‌های دهنده N-S بود (شکل ۱-۱۱)، برای اپوکسایش اولفین‌ها در حلال ۲-دی‌کلرواتان به کار گرفته شد. این سیستم کاتالیزوری کارایی بالایی در اپوکسایش آلکن‌ها نشان داد و بازیابی آن در چندین فرآیند پیاپی گزارش شد [۳۱].



شکل (۱-۱): قرار گرفتن مولیبدن (VI) روی MCM-41 [۳۱]

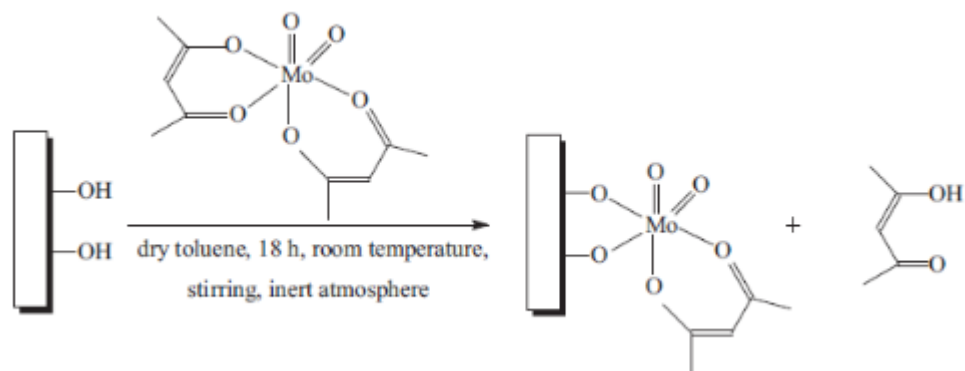
در سال ۲۰۱۰ نیز دکتر مقدم و همکارانش، کارایی کاتالیزوری Mo(CO)_6 قرار گرفته بر روی نانو لوله‌های کربن^{۳۵} بهبود یافته با ۴-آمینوپیریدین را بررسی کردند (شکل ۱-۱۲). این کاتالیزگرهای ناهمگن نوین کاتالیزگرهایی مناسب برای اپوکسایش آلکن‌ها با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن بودند و پایداری و بازیابی بالایی را در واکنش‌های اپوکسایش بدون هیچ کاهش کارایی کاتالیزوری از خود نشان دادند [۳۲].



شکل (۱-۱۲): قرار گرفتن فلز مولیبدن روی نانو لوله‌های کربنی [۳۲]

³⁵Multi-wall carbon nano tube

در سال ۲۰۱۱، ماریتانا فارایس^{۳۶} و همکارانش، کاتالیزگر ناهمگنی را با نشانیدن ترکیبی از مولیبدن بر روی خاک مونت موریلونیت K10 تهیه کردند (شکل ۱-۱۳). این کاتالیزگر برای اپوکسایش روغن سویا و کرچک به کار گرفته شد. این کاتالیزگر نیز کارایی و پایداری کاتالیزوری بالایی را از خود نشان داد [۳۳].



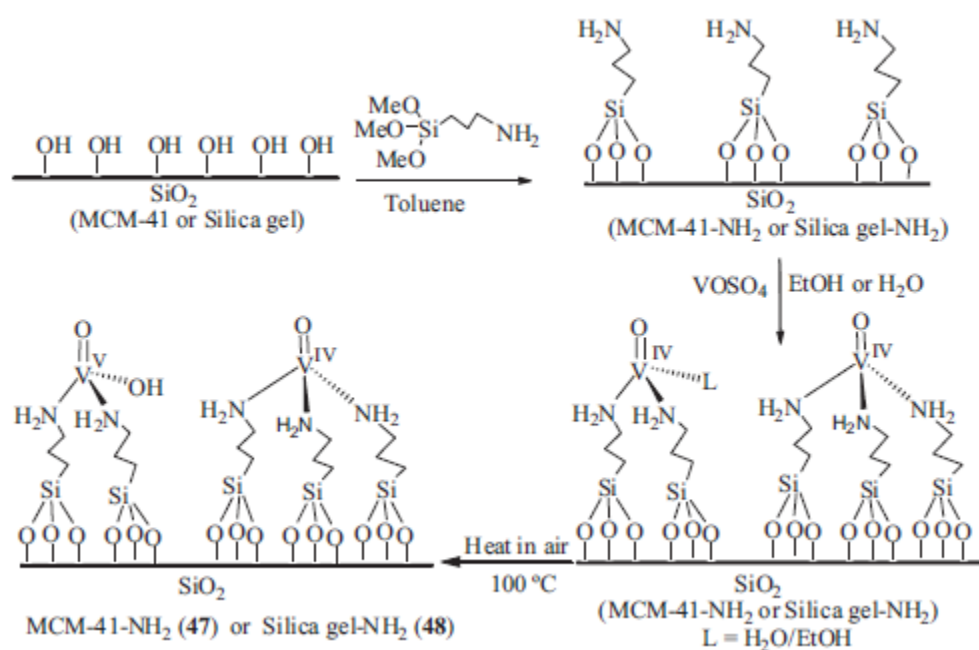
شکل (۱-۱۳): قرار گرفتن مولیبدن (VI) روی خاک مونت موریلونیت K10 [۳۳]

۱-۷-۳- اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگرهای حاوی وانادیوم

وانادیوم (IV) به صورت یون وانادیل VO^{2+} وجود دارد که در حلال‌های اسیدی پایدار است و در محیط قلیایی به آسانی به وانادیوم (V) اکسید می‌شود. پژوهش‌ها نشان می‌دهد VO^{2+} کاتیونی است که با آنیون‌های Cl, O, F, N و غیره ترکیبات پایدار بدست می‌دهد. کمپلکس‌های اکسو وانادیوم در واکنش‌های گوناگونی همچون اکسایش الکل‌ها و ترکیبات معدنی مثل هالیدها، اپوکسایش آلکن‌ها و الکل‌های آلیلی و تبدیل سولفیدها به سولفواکسیدها جایگاه کاتالیزگر را دارند. این واکنش‌های کاتالیزوری در سیستم‌های همگن انجام می‌شوند [۳۳، ۳۴].

در سال‌های گذشته کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی وانادیوم (IV) به همراه مولکول اکسیژن کاتالیزگرهایی گزینش‌پذیر در اپوکسایش آلکن‌ها گزارش شده‌اند.

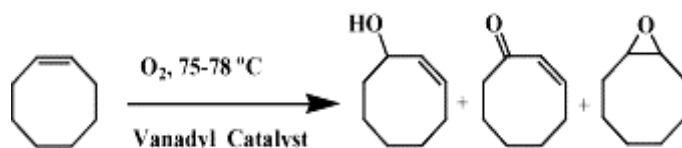
در سال ۲۰۰۲ چیا هونگ لی^{۳۷} و همکارانش با نشانیدن فلز وانادیوم روی بستر MCM-41 عامل‌دار شده با ترکیب ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، کاتالیزگری را تهیه کردند که کارایی و پایداری بالایی را از خود نشان داد [۳۵].



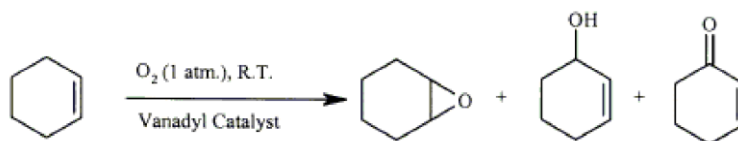
شکل (۱-۱۴): نشانیدن وانادیوم (IV) روی بستر MCM-41 [۳۴]

^{۳۷}Chia Hung Lee

در سال ۲۰۰۸ نیز محبی^{۳۸} و همکارانش یک سری از لیگاندهای باز شیف چهاردندانه بدست آمده از ۲۱-پروپیلن دی‌آمین و کمپلکس‌های وانادیل را تهیه و شناسایی کردند، سپس کمپلکس‌های تهیه شده را در اپوکسایش سیکلواکتن و سیکلوهگزن به کار بردند (شکل‌های ۱-۱۶ و ۱-۱۷). داده‌های بررسی‌ها نشان داد که گزینش‌پذیری کاتالیزگرهای تهیه شده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با TBHP، ۹۶-۸۸٪ و در واکنش اپوکسایش سیکلوهگزن با TBHP، ۷۸-۴۵٪ می‌باشد [۲۸].

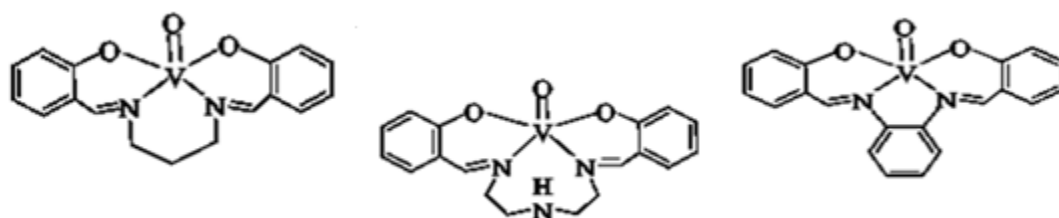


شکل (۱-۱۵): اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگرهای VOL³ [۲۸]



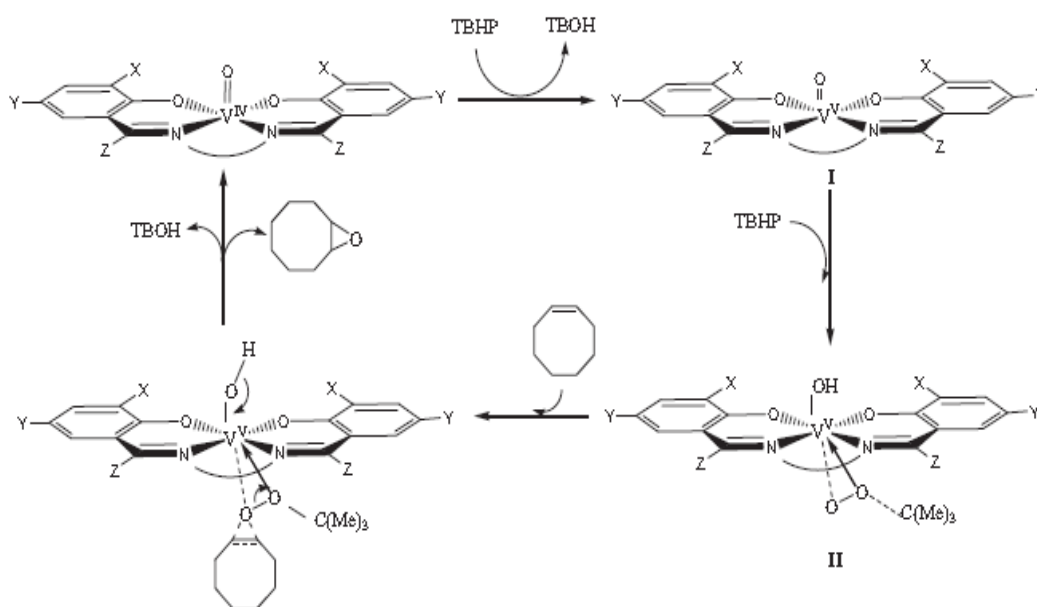
شکل (۱-۱۶): اپوکسایش سیکلو هگزن با کاتالیزگرهای VOL³ [۲۸]

ساختار کریستالی شماری از کمپلکس‌های وانادیوم که دارای لیگاندهای باز شیف چهار دندانه‌اند به همراه ویژگی‌ها و واکنش‌های آن‌ها در حالت جامد بررسی شده است. این کمپلکس‌ها به دو گونه وجود دارند، یکی سبزرنگ که در دی‌کلرومتان و کلروفرم بلور شده و دیگری نارنجی که در استونیتریل بلور شده است. پلیمرهای نارنجی رنگ با قرار گرفتن در بخار کلروفرم تبدیل به مونومرهای سبز رنگ شده و بلورهای سبز رنگ با قرار گرفتن در بخار استونیتریل تبدیل به بلورهای نارنجی رنگ می‌شوند. همچنین پلیمرهای نارنجی رنگ با گرم شدن تا دمای ۱۷۰ °C به مدت ۱۰ دقیقه به مونومرهای سبز رنگ تبدیل می‌شوند، مکانیسم این تبدیل با آنالیز حرارتی و پراش پرتو X بررسی و تایید شده است (شکل ۱-۱۵) [۳۶-۳۸].



شکل (۱-۱۷): ساختار برخی کمپلکس‌های وانادیوم [۳۶]

در سال ۲۰۱۲ سعید رعیتی^{۳۹} و همکارش کمپلکس چهار دندانه باز شیف وانادیوم را تهیه کردند و خاصیت کاتالیزوری آن را در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن و استایرن با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید مورد مطالعه قرار دادند. بررسی‌ها نشان داد که در حضور این کاتالیزگر بازده فرآیند اپوکسایش سیکلواکتن ۹۸٪ و بازده اپوکسایش استایرن ۱۰۰٪ بود (شکل ۱-۱۴) [۳۹].



شکل (۱-۱۸): اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر وانادیوم [۳۹]

۸-۱- هدف

می‌دانیم که ۹۰ درصد از فرآورده های شیمیایی به کمک کاتالیزورها تهیه می‌شوند. همانطور که گفته شد نانو کاتالیزورها با ویژگی‌های بی‌همتا جایگاه ویژه‌ای در صنعت دارند و توجه زیادی به آنها شده است. هدف این پژوهش ساخت نانو کاتالیزورهای باز شیف مولیبدن و وانادیوم است که در اپوکسایش الکن‌ها به کار می‌روند. با این هدف نخست به روش هیدروترمال سل ژل بستر نانو بوهمیت تهیه شد. آنگاه در دو فرآیند پی‌درپی ابتدا با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، سپس با سالیسیل آلدهید عامل‌دار شد. در پایان فلزات مولیبدن و وانادیوم روی بستر عامل‌دار شده نشانده شدند و ویژگی‌های کاتالیزوری آنها در اپوکسایش سیکلواکتن بررسی شد.

فصل دوم

تجربہ

۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله سیستم کاتالیزوری ناهمگن

بازشیف مولیبدن و وانادیوم تثبیت شده بر روی نانو بوهمیت

کاتالیزگرهای ناهمگن باز شیف جدید با عامل‌دار کردن بستر بوهمیت و سپس نشانیدن فلز بر روی آن تهیه شد و روش‌های طیف سنجی ساختار ماده بررسی شد. در مرحله بعد این کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن‌ها به کار رفت و پارامترهای گوناگونی همچون اثر حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.

۲-۱- مواد و معرف‌های به کار گرفته شده

مولیبدن هگزاکربونیل، وانادیوم (IV) اکسی سولفات مونوهیدرات، ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، سالیسیل آلدهید، آلکن‌ها، حلال‌ها و مواد دیگر از شرکت مرک و فلوکا تهیه و به کار گرفته شد. مواد دیگر به کار رفته عبارتند از: سیکلواکتن (C_8H_{16})، سیکلوهگزن (C_6H_{10})، ۱-اکتن (C_8H_{16})، α -متیل استایرن (C_9H_{10})، α -پینن ($C_{10}H_{16}$)، استایرن (C_8H_8)، ۱-هگزن (C_6H_{11})، ترانس استیلبن ($C_{14}H_{12}$)، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP)، آب اکسیژنه (H_2O_2)، اوره هیدروژن پراکسید ($H_2O_2 \cdot CON_2H_4$)، سدیم پریدات ($NaIO_4$)، منیزیم سولفات ($MgSO_4$)، جیوه (II) کلرید ($HgCl_2$). حلال های به کار گرفته شده عبارتند از: ۲-بوتانول ($C_4H_{10}O$)، استونیتریل (CH_3CN)، تتراکلریدکربن (CCl_4)، کلروفرم ($CHCl_3$)، دی کلرومتان (CH_2Cl_2)، استون (C_2H_6O)، اتانول (C_2H_5OH)، متانول (CH_3OH)، تولوئن (C_7H_8)، تتراهیدروفوران (THF).

۲-۲- دستگاه‌های به کار گرفته شده

۲-۲-الف- دستگاه کروماتوگراف گازی (GC)

فرآورده‌های اپوکسایش بوسیله مقایسه‌ی زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی، مقدار آن‌ها بدست آمد و میزان پیشرفت واکنش‌ها ارزیابی شد. به این منظور دستگاه کروماتوگرافی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون Silicon DC-200، ساخت شرکت طیف گستر به کار گرفته شد.

جدول (۱-۲): ویژگی‌های دستگاه کروماتوگراف گازی

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

۲-۲-ب- دستگاه طیف سنج رزونانس مغناطیسی هسته (NMR)

طیف‌های ¹H NMR به وسیله دستگاه ۸۰ مگاهرتز مدل AC ۸۰ از شرکت BRUKER آلمان ثبت شدند. DMSO دوتره به عنوان حلال و تترا متیل سیلان (TMS) به عنوان استاندارد داخلی استفاده شدند.

۲-۲-ج- لامپ فرا بنفش (UV)

جهت فعال سازی کمپلکس $\text{Mo(CO)}_6/\text{THF}$ لامپ جیوه با توان ۴۰۰ وات به عنوان منبع نور فرا بنفش (UV) به کار رفت.

۲-۲-د- آنالیز عنصری

آنالیز عنصری بوسیله دستگاه Hereans CHN-O-Rapid Analyzer انجام گرفت.

۲-۲-ه- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های پودری بوسیله دستگاه PW 1800 شرکت فیلیپس با لامپ مس ثبت شد.

۲-۲-و- دستگاه طیف سنج فرو سرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

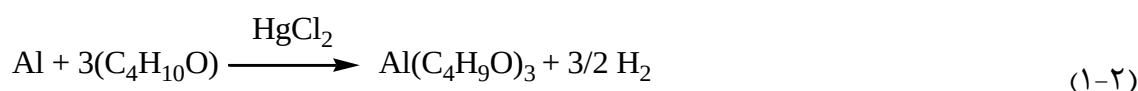
تمامی طیف های IR بوسیله دستگاه Bomem MB-Series FT-IR و با استفاده از قرص پتاسیم برمید (KBr) خشک گرفته شد.

۲-۳- تهیه واکنشگرها و کاتالیزگرهای باز شیف و وانادیوم و مولیبدن نشانده

شده بر روی نانو بوهمیت

۲-۳-۱-تهیه آلکواکسید آلومینیوم ۲-بوتوکسید

آلکواکسید آلومینیوم ۲-بوتوکسید بر پایه‌ی واکنش زیر و به روش‌های گزارش شده تهیه شد [۴۱]:



آلومینیوم ۲-بوتوکسید در دمای °C ۱۶۷ و در فشار حدود ۵ میلی‌متر جیوه تقطیر و خالص‌سازی شد. سپس با حلال ۲-بوتانول تا ۲ مولار رقیق شد و در ظرف در بسته به دور از رطوبت نگهداری گردید. این ترکیب به عنوان پیش‌ماده در تهیه نانو بوهمیت به روش سل ژل به کار گرفته شد.

۲-۳-۲-تهیه بستر نانو بوهمیت

۱۰ میلی‌لیتر محلول ۲ مولار آلومینیوم ۲-بوتوکسید درون یک بشر ۲۵ میلی‌لیتری ریخته شد و داخل راکتور استیل (شکل ۱-۲) حاوی ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار داده شد. سپس راکتور به مدت ۵ ساعت در دمای °C ۱۰۰ در آون حرارت داده شد. با نفوذ بخار آب به آلکواکسید آبکافت انجام شد. سپس فرآورده در دمای °C ۱۰۰ در آون خشک شد. مساحت سطح ویژه نانو بوهمیت تهیه شده $326 \text{ m}^2/\text{g}$ و اندازه ذرات آن در حدود ۶ نانومتر است [۴۰]. طیف IR، الگوی پراش پرتو X و نمودار تجزیه حرارتی نانو بوهمیت به ترتیب در شکل‌های (۲۸-۳)، (۳۳-۳) و (۳۶-۳) نشان داده شده است. IR (KBr, cm^{-1}): ۴۸۶ (Al-OH خمشی); ۶۳۰ (O^{2-} حرکات انتقالی); ۷۶۹ (Al-OH کششی); ۱۰۷۲, ۱۱۳۹ (کششی AlO-H); ۳۰۸۵, ۳۳۱۳ (خمشی AlO-H)



شکل (۱-۲): راکتور استیل مورد استفاده جهت آبکافت هیدروترمال آلومینیوم ۲-بوتوکسید

۲-۳-۳- تهیه نانو بوهمیت عامل دار شده با گروه آمین (AFNB)

در ۳ بالن ۱۰۰ میلی لیتری، مقدار ۴۱ میکرولیتر (۰/۲۳ میلی مول)، ۶۱ میکرولیتر (۰/۳۵ میلی مول)، ۱/۲۳ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) از ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به ۱ گرم نانو بوهمیت تهیه شده اضافه گردید و پس از افزودن ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک به مدت ۲۴ ساعت در دمای 85°C رفلکس شدند. مخلوط هر واکنش صاف شد و پس از چند بار شستشو با تولوئن در دمای 100°C خشک گردید (شکل ۱-۳). فرآورده‌ها به ترتیب AFNB1، AFNB2 و AFNB3 نامگذاری شدند. طیف IR نانو بوهمیت عامل دار شده با گروه آمین در شکل (۲۹-۳) نشان داده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}): ۴۸۴ (Al-OH خمشی); ۶۱۸ (O^{2-} حرکات انتقالی); ۷۳۶ (Al-OH کششی); ۱۰۷۳, ۱۱۵۵ (کششی AlO-H); ۳۰۸۹, ۳۳۱۱ (کششی N-H); ۱۵۵۳ (خمشی AlO-H)

۲-۳-۴- واکنش سالیسیل آلدهید با نانو بوهمیت عامل دار شده (نشاندن لیگاند

باز شیف بر روی بستر نانو بوهمیت (IFNB)

در ۳ بالن ۵۰ میلی لیتری، مقدار ۱ گرم از نانو بوهمیت های عامل دار شده (تهیه شده در بخش ۲-۳-۳) با ۲۰ میلی لیتر حلال اتانول مخلوط گردید. سپس متناسب با میلی مول آمین، ۲۳ میکرولیتر (۰/۲۳ میلی مول)، ۳۶ میکرولیتر (۰/۳۵ میلی مول) یا ۷۳ میکرولیتر (۰/۷ میلی مول) سالیسیل آلدهید اضافه شده و به مدت ۱۶ ساعت در دمای 85°C رفلکس گردید. سپس مخلوط واکنش ها صاف شد و با اتانول چند بار شستشو داده شد. سپس رسوب در دمای 100°C خشک گردید (شکل ۲-۳). فرآورده ها به ترتیب IFNB1، IFNB2 و IFNB3 نامگذاری شدند. از میان این سه نمونه، با توجه به داده های قسمت ۱-۲-۳ نمونه IFNB2 مورد آنالیز قرار گرفت. بر اساس آنالیز عنصری، درصد نیتروژن قرار گرفته روی بستر IFNB2، ۰/۴۶٪ ($0/32\text{ mmol/g}$) تعیین شد. طیف IR نمونه IFNB2 در شکل (۳-۳۰) نشان داده شده است.

IR (KBr, cm^{-1}): ۴۷۹ (Al-OH خمشی); ۶۱۸ (O^{2-} حرکات انتقالی); ۷۳۸ (Al-OH کششی); ۱۰۷۶, ۱۱۵۵ (کششی AlO-H); ۳۰۸۹, ۳۳۱۱ (کششی AlO-H); ۱۶۶۳ ($\text{C}=\text{N}$ کششی); ۱۴۹۳ ($\text{C}=\text{C}$ کششی); ۱۴۹۳ (خمشی AlO-H)

۲-۳-۵- تهیه کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن کربونیل بر روی نانو بوهمیت دارای

گروه ایمین (شیف باز)، (Mo-IFNB)

در ۳ بشر ۵۰ میلی لیتری، مقدار ۱۸۲ میلی گرم (۰/۶۹ میلی مول)، ۲۷۶ میلی گرم (۱/۰۵ میلی مول) و ۵۵۴ میلی گرم (۲/۱ میلی مول) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ با ۲۰ میلی لیتر THF مخلوط شد و بوسیله همزن مغناطیسی همزده شد تا ذره های $\text{Mo}(\text{CO})_6$ به طور کامل حل شد. سپس بشرها زیر نور UV (لامپ

جیوه) در فاصله ۲۰ سانتی متری از لامپ به مدت ۳۰ دقیقه قرار گرفتند [۴۰]. در مرحله بعد محتویات هر بشر به یک بالن ۵۰ میلی لیتری منتقل گردید و به هر کدام از بالن ها ۱ گرم نانو بوهمیت های ایمین دار، به ترتیب نمونه های IFNB1، IFNB2 و IFNB3 (تهیه شده در بخش ۲-۳-۴)، اضافه شد. این مخلوط ها به مدت ۴ ساعت در دمای 80°C در فشار اتمسفر رفلکس شدند. مخلوط هر واکنش صاف شد و با THF داغ شستشو داده شد. سپس در دمای 100°C خشک شد. کاتالیزگرهای حاصل به ترتیب Mo-IFNB1، Mo-IFNB2 و Mo-IFNB3 نامیده شدند (شکل ۳-۳). به دلیل های اشاره شده نمونه Mo-IFNB2 آنالیز شده و مقدار مولیبدن قرار گرفته بر روی این نمونه بر اساس روش ICP برابر $2/88\%$ ($0/3\text{ mmol/g}$) تعیین شد. طیف IR، الگوی پراش پرتو X و نمودار تجزیه حرارتی این کاتالیزگر به ترتیب در شکل های (۳-۳۱)، (۳-۳۴) و (۳-۳۷) نشان داده شده است.

1076 ، 738 (کششی Al-OH); 612 (حرکات انتقالی O^{2-}); 479 (خمشی Al-OH); IR (KBr , cm^{-1});
 1711 (کششی C=O); 1649 (کششی C=N); 1493 (کششی C=C); 1162 (خمشی AlO-H);
 3098 , 3416 (کششی AlO-H)

۲-۳-۶- تهیه کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم (IV) اکسی سولفات بر روی نانو

بوهمیت ایمین دار، (V-IFNB2)

مقدار $0/2$ گرم ($1/05$ میلی مول) $\text{VO}(\text{SO}_4)$ در یک بالن 100 میلی لیتری ریخته شد و 1 گرم IFNB2 (تهیه شده در بخش ۲-۳-۴) به همراه 60 میلی لیتر اتانول به آن اضافه گردید. این مخلوط به مدت 7 ساعت در دمای 90°C در فشار اتمسفر رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش صاف شد و با اتانول داغ شستشو داده شد و در دمای 100°C خشک شد. کاتالیزگر حاصل V-IFNB2 نامیده شد

(شکل ۳-۱۷). مقدار وانادیوم قرار گرفته بر روی IFNB2 بر اساس روش ICP برابر ۱/۶٪ (mmol/g) (۳۱/۰) تعیین شد. طیف IR، الگوی پراش پرتو X و نمودار تجزیه حرارتی نمونه‌ی V-IFNB2 به ترتیب در شکل‌های (۳-۳۲)، (۳-۳۵) و (۳-۳۸) نشان داده شده است.

IR: (Al-OH (KBr, cm^{-1}) ۴۷۲ (خمشی O^{2-}) ۶۳۲; (حرکات انتقالی Al-OH) ۷۵۱; (کششی ۹۷۰); (V=O (کششی AlO-H) ۱۱۴۹, ۱۰۶۹; (خمشی C=N) ۱۶۶۳; (کششی ۳۰; ۹۶۳۵, ۳۸; AlO-H) (کششی ۹۷۰); (

۲-۳-۷- تهیه اکسنده اوره هیدروژن پراکسید

مقدار ۴/۸ گرم (۰/۰۸ مول) اوره در ۱۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید (۳۰٪ وزنی- حجمی) با گرم کردن در حمام آب 40°C حل شد. محلول شفاف حاصل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای $10-5^{\circ}\text{C}$ قرار داده شد. بلورهای سفید رنگ اوره هیدروژن پراکسید به دست آمده صاف شده و به مدت یک شبانه-روز در هوا خشک گردید [۴۲].

۲-۴- بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن،

Mo-IFNB2

۲-۴-۱- بررسی اثر مقدار لیگاند باز شیف نشانده شده بر بستر کاتالیزگر

ناهمگن، Mo-IFNB

از ۳ کاتالیزگر Mo-IFNB1، Mo-IFNB2 و Mo-IFNB3 (تهیه شده در بخش ۲-۳-۵)، در واکنش اپوکسایش استفاده شد. بدین ترتیب که در ۳ بالن ۱۵ میلی‌لیتری ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با هم مخلوط شدند. سپس به هر بالن ۴۰ میلی‌گرم از یک کاتالیزگر اضافه شد. این مخلوط‌ها به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای °C ۸۵ رفلاکس شدند. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۱۳) آمده است.

۲-۴-۲- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر Mo-IFNB2

برای بررسی اثر نوع حلال، ۷ واکنش همسان برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ۱۵ میلی‌لیتری ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۴۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۳ میلی‌لیتر حلال (استونیتریل، تتراکلرید کربن، کلروفرم، دی‌کلرومتان، استون، متانول و تولوئن) با هم مخلوط شدند و به مدت ۱۵۰ دقیقه در نقطه جوش حلال مورد نظر (به ترتیب °C ۸۲، ۷۷، ۶۱، ۴۰، ۵۶، ۶۵ و ۱۱۰) در فشار اتمسفر رفلاکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۱۴) آمده است. بر اساس داده‌های بدست آمده حلال تتراکلرید کربن جهت ادامه بررسی‌ها انتخاب گردید.

۲-۴-۳- بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر Mo-IFNB2

برای بررسی اثر نوع اکسنده مناسب، ۴ واکنش همسان برای سیکلواکتان انجام شد. در هر بالن ۱۵ میلی‌لیتری ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلواکتان، ۴۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 و ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شدند. سپس به هر بالن یکی از اکسندهای زیر اضافه شد: ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۲ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) هیدروژن پراکسید، ۰/۱۳۱ گرم (۱/۱۲ میلی‌مول) اوره هیدروژن پراکسید، ۰/۳ گرم (۱/۱۲ میلی‌مول) سدیم پریدات. سپس مخلوط هر واکنش به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای 85°C در فشار اتمسفر رفلکس شد. در ۴ بالن ته‌گرد دیگر، فرآیندهای مشابهی با ۳ میلی‌لیتر استونیتریل به جای تتراکلرید کربن به عنوان حلال مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۵) آمده است. بر این اساس، اکسندهی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن جهت دیگر بررسی‌ها انتخاب شد.

۲-۴-۴- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-IFNB2

برای بررسی این اثر ۷ سیستم همسان طراحی شد. به این صورت که در ۷ بالن ۱۵ میلی‌لیتری، ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلواکتان، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شدند. سپس مقادارهای متفاوتی از کاتالیزگر Mo-IFNB2 (۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم) به هر بالن اضافه شد. مخلوط‌ها به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای 85°C در فشار اتمسفر رفلکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۶) آمده است. بر اساس داده‌های حاصل، مقدار ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 در بررسی‌های دیگر به کار گرفته شد.

۲-۴-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر Mo-IFNB2

در ۵ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 و ۳ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن در حضور مقدارهای متفاوتی از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (۱/۶۸ - ۰ میلی مول) مخلوط شد. سپس مخلوط هر واکنش به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای °C ۸۵ در فشار اتمسفر رفلاکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۷-۳) و شکل (۱۷-۳) آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده، مقدار ۱/۴ میلی مول TBHP به عنوان مقدار مناسب در شرایط واکنش انتخاب و در دیگر بررسی‌ها به کار گرفته شد.

۲-۴-۶- بررسی اثر دما با کاتالیزگر Mo-IFNB2

با طراحی ۳ سیستم اثر دما بررسی شد. بدین صورت که در ۳ بالن ۱۵ میلی لیتری، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2، ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۳ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط شد. سپس به مدت ۱۵۰ دقیقه مخلوط هر واکنش در دمای محیط، °C ۴۰ یا دمای جوش تتراکلرید کربن (°C ۸۵) در فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس همزده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۸-۳) و شکل (۱۸-۳) آمده است. بر این اساس دمای مناسب در این شرایط °C ۸۵ می باشد.

۲-۴-۷- بررسی اثر مقدار حلال با کاتالیزگر Mo-IFNB2

در ۴ بالن ۱۵ میلی لیتر مقدار ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2، ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با مقدارهای مختلف از حلال تتراکلرید کربن (۰-۳ میلی لیتر) مخلوط شد. سپس به مدت ۱۵۰ دقیقه مخلوط هر واکنش در دمای °C ۸۵ و فشار اتمسفر رفلاکس شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۹) آمده است. بر اساس این نتایج، میزان حلال مناسب در شرایط واکنش، ۱ میلی لیتر می باشد.

۲-۴-۸- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر Mo-IFNB2

در یک بالن ۱۵ میلی لیتری مقدار ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شد و در دمای °C ۸۵ و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس قرار گرفت. در مدت زمان های متفاوت (۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه) پیشرفت واکنش بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۱۰) و شکل (۳-۲۰) آمده است. با توجه به داده های حاصل، بالاترین بازده تولید اپوکسید پس از ۱۲۰ دقیقه در این شرایط بدست آمد.

۲-۴-۹- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2

در ۶ بالن ۱۵ میلی‌لیتری، ۰/۷ میلی‌مول از ۶ آلکن مختلف (۷۰ میکرولیتر سیکلوهگزن، ۱۰۸/۸ میکرولیتر ۱-اکتن، ۹۱/۷ میکرولیتر α -متیل استایرن، ۱۱۲ میکرولیتر α -پینن، ۸۰ میکرولیتر استایرن، ۸۴ میکرولیتر ۱-هگزن) با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شد. مخلوط واکنش‌ها در دمای 85°C و در فشار اتمسفر در مدت زمان‌های متفاوت (۱۲۰ تا ۳۶۰ دقیقه) رفلکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۱۲) آمده است.

۲-۴-۱۰- بررسی اپوکسایش ترانس-استیلبن با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2

در یک بالن ۱۵ میلی‌لیتری، مقدار ۹۰ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) ترانس-استیلبن با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شد و در دمای 85°C در فشار اتمسفر به مدت ۲۴۰ دقیقه رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش صاف شده و با ۲ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن شستشو داده شد. محلول زیر صافی در زیر هود قرار داده شد و حلال آن تبخیر گردید. رسوب حاصل با طیف بینی $^1\text{H NMR}$ بررسی شد (شکل ۳-۲۲). با استفاده از داده‌های $^1\text{H NMR}$ بازده واکنش محاسبه شد.

(Hهای حلقه آروماتیک) ۷/۴, (Hهای حلقه اپوکسید) ۴/۱, (Hهای آب در DMSO) ۳/۴ ppm: $^1\text{H NMR}$

۲-۴-۱۱- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 در اپوکسایش

سیکلواکتن

این بررسی در شرایط بهینه بدست آمده انجام شد. به این صورت که در یک بالن ۱۵ میلی‌لیتری، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلواکتن و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن اضافه شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای °C ۸۵ و فشار اتمسفر رفلاکس شد. سپس مخلوط واکنش صاف شد، کاتالیزگر شستشو داده شد و پس از خشک شدن دوباره در واکنش مشابه به کار رفت. این کاتالیزگر ۴ بار در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن به کار رفت و پیشرفت هر واکنش بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۱۳) و شکل (۳-۲۳) آمده است.

۲-۵- بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن V-IFNB2 در واکنش اپوکسایش

سیکلواکتن

۲-۵-۱- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر V-IFNB2

برای بررسی اثر نوع حلال ۷ واکنش همسان برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ۱۵ میلی‌لیتری، ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلو اکتن، ۴۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۳ میلی‌لیتر حلال (استونیتریل، تتراکلرید کربن، کلروفرم، دی کلرومتان، استون، متانول یا تولوئن) با هم مخلوط شدند و به مدت ۱۵۰ دقیقه در نقطه جوش حلال مورد نظر (به ترتیب °C ۸۲، ۷۷، ۶۱، ۴۰، ۵۶، ۶۵ و ۱۱۰) در فشار اتمسفر رفلاکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۳۱) آمده است. بر این اساس حلال مناسب در این شرایط تتراکلرید کربن می‌باشد.

۲-۵-۲- بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر V-IFNB2

برای بررسی اثر نوع اکسنده مناسب، ۴ واکنش همسان برای سیکلواکتن انجام شد. در هر بالن ۱۵ میلی‌لیتری، ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلو اکتن، ۴۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2 و ۳ میلی‌لیتر حلال تترا کلریدکربن مخلوط شدند. سپس به هر بالن یکی از اکسنده‌های زیر اضافه شد: ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۲ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) هیدروژن پراکسید، ۱۳۱ میلی‌گرم (۱/۱۲ میلی‌مول) اوره هیدروژن پراکسید، ۰/۳ گرم (۱/۱۲ میلی‌مول) سدیم پریدات. سپس مخلوط هر واکنش به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای °C ۸۵ و فشار اتمسفر

در شرایط رفلکس قرار گرفت. در ۴ بالن ۱۵ میلی لیتری دیگر، فرآیندهای مشابهی با ۳ میلی لیتر استونیتریل به جای تتراکلرید کربن به عنوان حلال مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنشها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۱۶) و شکل (۳-۳۲) آمده است. بر اساس داده‌های بدست آمده اکسنده مناسب این شرایط، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن است.

۲-۵-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-IFNB2

در بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ۷ سیستم همسان طراحی شد. به این صورت که در ۷ بالن ۱۵ میلی لیتری ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شدند. سپس مقدارهای متفاوتی از کاتالیزگر (۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم) به بالن‌ها اضافه شد و به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای °C ۸۵ و فشار اتمسفر در شرایط رفلکس قرار گرفت. پیشرفت واکنشها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۳۳) آمده است. بر اساس بهترین نتایج با ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر بدست آمد.

۲-۵-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر V-IFNB2

در ۵ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری، ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2 و ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با مقدارهای متفاوتی از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (۱/۶۸-۰ میلی مول) مخلوط شدند و سپس به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای °C ۸۵ و در فشار اتمسفر در شرایط رفلکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنشها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال

شد. نتایج در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۳۴) آمده است. بر اساس داده‌های بدست آمده، افزودن ۱/۴ میلی‌مول اکسنده در این شرایط بالاترین بازده را خواهد داشت.

۲-۵-۵- بررسی اثر دما با کاتالیزگر V-IFNB2

اثر دما با طراحی ۳ سیستم بررسی شد. بدین صورت که در ۳ بالن ۱۵ میلی‌لیتری، ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شد. سپس مخلوط هر واکنش به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای محیط، 40°C و دمای جوش تتراکلرید کربن (85°C) در فشار اتمسفر در شرایط رفلکس قرار داده شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۳۵) آمده است. بدین ترتیب دمای مناسب فرآیند در شرایط 85°C بدست آمد.

۲-۵-۶- بررسی اثر مقدار حلال با کاتالیزگر V-IFNB2

در ۴ بالن ۱۵ میلی‌لیتری، مقدار ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با حجم‌های متفاوتی حلال تتراکلرید کربن (۳-۰ میلی‌لیتر) مخلوط شد و به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای 85°C در فشار اتمسفر رفلکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۲۰) و شکل (۳-۳۶) آمده است. بر این اساس بالاترین بازده در ۱ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن بدست آمد.

۲-۵-۷- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر V-IFNB2

مقدار ۷۷ میلی گرم (۰/۷ میلی مول) سیکلواکتن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن در بالن های ۱۵ میلی لیتری مخلوط شدند. مخلوط این واکنش ها در دمای °C ۸۵ و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس قرار گرفت و در مدت زمان های متفاوت (۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰ و ۲۴۰ دقیقه) پیشرفت واکنش بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۲۱) و شکل (۳-۳۷) آمده است. بدین ترتیب بعد از ۲۱۰ دقیقه بالاترین بازده از این فرآیند حاصل می گردد.

۲-۵-۸- بررسی اپوکسایش آلکن های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2

در ۶ بالن ۱۵ میلی لیتری، ۰/۷ میلی مول از ۶ آلکن مختلف (۷۰ میکرولیتر سیکلو هگزن، ۱۰۸/۸ میکرولیتر ۱-اکتن، ۹۱/۷ میکرولیتر α -متیل استایرن، ۱۱۲ میکرولیتر α -پینن، ۸۰ میکرولیتر استایرن، ۸۴ میکرولیتر ۱-هگزن)، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر V-IFNB2، ۰/۵ میلی لیتر (۱/۴ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن مخلوط شد. مخلوط واکنش ها در دمای °C ۸۵ و فشار اتمسفر در زمان های متفاوت (۳/۳۰ تا ۱۲ ساعت) رفلاکس شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۲۳) آمده است.

۲-۵-۹- اپوکسایش ترانس-استیلبن با کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2

در یک بالن ۱۵ میلی‌لیتری، مقدار ۹۰ میلی‌گرم (۰/۵ میلی‌مول) ترانس-استیلبن با ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۱ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن مخلوط شد و در دمای °C ۸۵ در فشار اتمسفر به مدت ۷ ساعت رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش صاف شده و با ۲ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن شستشو داده شد. محلول زیر صافی در زیر هود قرار داده شد و حلال آن تبخیر گردید. رسوب حاصل با طیف بینی $^1\text{H NMR}$ بررسی شد (شکل ۳-۳۸). بر اساس داده‌های $^1\text{H NMR}$ بازده واکنش محاسبه شد.

$^1\text{H NMR}$ (ppm): ۳/۴ (DMSO) های آب در H_2 ، ۲/۴ (های حلقه اپوکسید) H، ۷/۵ (های حلقه آروماتیک) H

۲-۵-۱۰- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2 در اپوکسایش

سیکلواکتن

این بررسی در شرایط بهینه‌ی بدست آمده انجام شد. به این صورت که در یک بالن ۱۵ میلی‌لیتری، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2، ۷۷ میلی‌گرم (۰/۷ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن با هم مخلوط شد. این واکنش در دمای °C ۸۵ در فشار اتمسفر، به مدت ۲۱۰ دقیقه رفلکس شد. سپس کاتالیزگر ناهمگن از مخلوط واکنش جدا و شستشو داده شد و پس از خشک شدن دوباره در واکنش مشابه به کار رفت. این کاتالیزگر ۴ بار در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن استفاده شد و پیشرفت هر واکنش بوسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۲۴) و شکل (۳-۳۹) آمده است.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

۳- بررسی نتایج

لیگاندهای باز شیف به آسانی تهیه می‌شوند و با بیشتر یون‌های فلزی واکنش می‌دهند. بسیاری از کمپلکس‌های باز شیف کارایی کاتالیزوری خوبی در واکنش‌های مختلف در دمای بالا و در حضور رطوبت از خود نشان می‌دهند. در سال‌های گذشته، کاربردهای زیادی از آنها به عنوان کاتالیزگرهای همگن گزارش شده است و فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های فلزهای واسطه در واکنش‌های اکسایش و کاهش مواد آلی به خوبی آشکار شده است [۴۳].

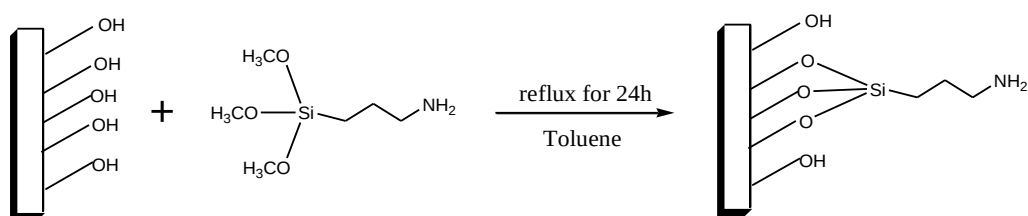
اما به کارگیری کاتالیزگرهای همگن مسائلی را به همراه می‌آورد که برای حل آن‌ها دانشمندان ایده‌ی ساخت کاتالیزگرهای ناهمگن را مطرح نمودند. پایداری حرارتی بالا و افزایش گزینش‌پذیری کاتالیزگرهای ناهمگن در واکنش‌ها باعث شده که در مقایسه با کاتالیزگرهای همگن کارایی بالاتری داشته باشند. همچنین این کاتالیزگرها به سادگی جداسازی شده و بدون اینکه کارایی آنها کاهش یابد، می‌توانند پی‌در-پی به کار گرفته شوند. این پدیده آن‌ها از نظر اقتصادی و زیست محیطی بسیار ارزشمند نموده است.

با نشان دادن کاتالیزگرهای همگن روی نگهدارنده‌های آلی یا معدنی می‌توان آن‌ها را به کاتالیزگرهای ناهمگن تبدیل نمود. بسترهای معدنی پایداری دمایی بالاتری دارند، چهارچوب ساختاری سختی دارند و به راحتی تخریب نمی‌شوند بنابراین اهمیت بیشتری نسبت به بسترهای آلی دارند. در این پژوهش پیوند کووالانسی برای قرار دادن اجزاء کاتالیزگر بر روی بستر به کار گرفته شد. این روش یکی از روش‌های پایه است که در آن پلیمرهای آلی و یا اکسیدهای معدنی نخست عامل دار می‌شوند و سپس کاتالیزگر فلزی با تشکیل پیوند کووالانسی به این گروه عاملی قرار گرفته بر روی بستر، متصل می‌شود. بیشتر عامل‌هایی که بر روی بستر قرار می‌گیرند، عامل‌هایی هستند که دارای یک یا چند اتم دهنده مانند فسفر، نیتروژن، اکسیژن و یا گوگرد باشند

در اینجا یک اکسید معدنی که نانو بوهمیت نامیده می‌شود تهیه و در جایگاه بستر به کار گرفته شد که به علت داشتن مساحت سطح بسیار بالا و گروه‌های هیدروکسیل سطحی فراوان، واکنش پذیری بسیار خوبی دارد. سپس گروه عاملی آمین با بکارگیری ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین بر روی بستر قرار گرفت. در ادامه آمین با سالیسیل‌آلدهید کوپل شده و لیگاند باز شیف تشکیل شد. این لیگاند ۲ اتم کوئوردینه کننده نیتروژن و اکسیژن دارد که به راحتی به کمپلکس‌های مولیبدن و وانادیوم متصل می‌شوند. در پایان نیز کارایی کاتالیزوری آنها در اپوکسایش آلکن‌ها ارزیابی شد.

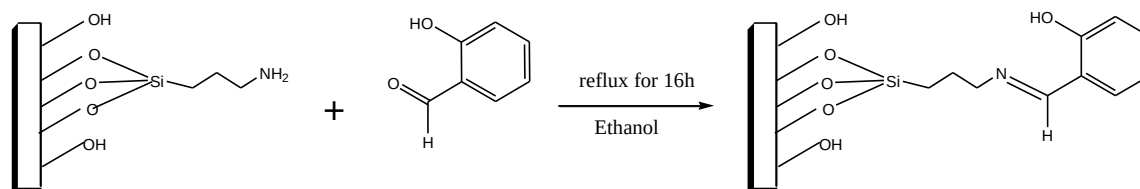
۳-۱- تهیه کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB

تهیه بستر نانو بوهمیت، پیوند لیگاند باز شیف به آن و سپس افزایش کمپلکس فلز مولیبدن به ترتیب در بخش‌های (۲-۳-۲)، (۳-۳-۲)، (۴-۳-۲) و (۵-۳-۲) توضیح داده شده است. شکل‌های (۱-۳)، (۲-۳) و (۳-۳) مراحل تهیه Mo-IFNB را نشان می‌دهد.



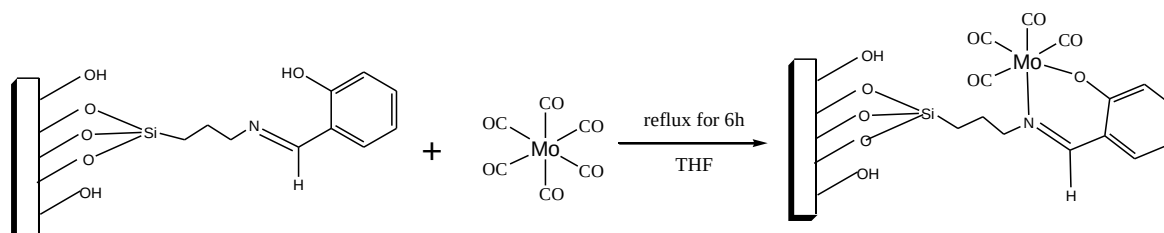
شکل (۱-۳): عامل‌دار کردن نانو بوهمیت با گروه آمین، تهیه AFNB

در مرحله نخست، گروه عاملی آمین از واکنش ترکیب ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین با گروه‌های هیدروکسیل سطحی بوهمیت با پیوند کووالانس به بستر متصل شده و نانو بوهمیت عامل‌دار شده با گروه آمین (AFNB) تهیه می‌شود.



شکل (۳-۲): تهیه لیگاند باز شیف بر روی بستر نانو بوهمیت، تهیه IFNB

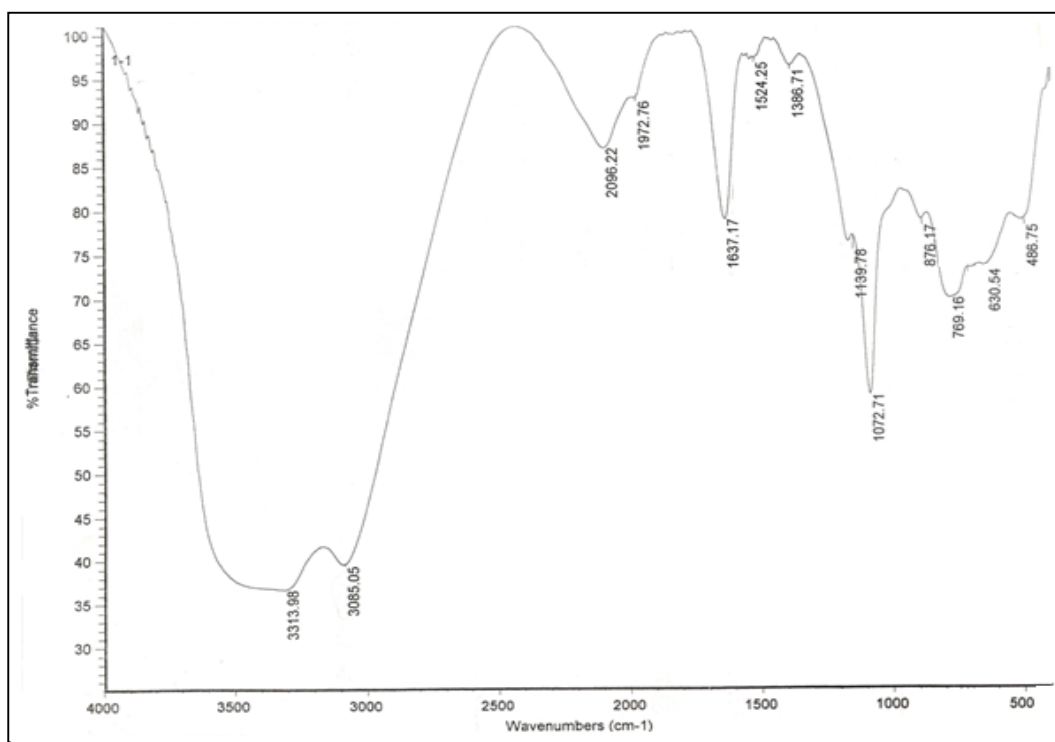
سپس نانو بوهمیت عامل‌دار شده با سالیسیل آلدهید واکنش می‌دهد تا لیگاند باز شیف بر روی بستر تشکیل شده و نانو بوهمیت عامل‌دار شده با گروه ایمین (IFNB) تهیه گردد.



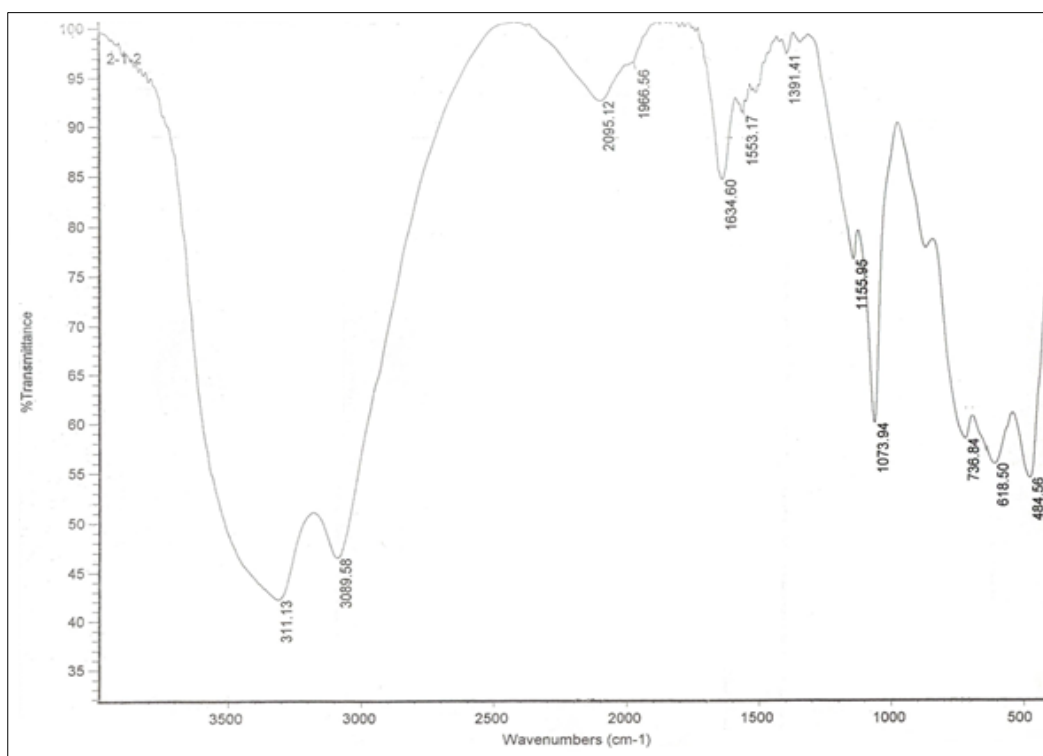
شکل (۳-۳): تهیه کاتالیزگر ناهمگن $[Boehmite\ schiff-base\ Mo(CO)_4]$ Mo-IFNB

در مرحله پایانی تهیه کاتالیزگر نیز، بوهمیت ایمین‌دار شده با کمپلکس مولیبدن هگزا کربونیل رفلکس می‌شود تا با خارج شدن دو گروه کربونیل از کره کوئوردیناسیون داخلی کمپلکس، که با تابش نور فرابنفش به محلول کمپلکس قبل از رفلکس خارج شدن آن‌ها ساده‌تر شده است، کمپلکس فلزی به بستر پیوند شود. به جهت تایید پیوند لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، سالیسیل آلدهید و کمپلکس مولیبدن به بستر نانو بوهمیت تکنیک‌های طیف بینی فروسرخ، آنالیز عنصری، ICP، میکروسکوپ الکترونی عبوری و الگوی پراش XRD به کار گرفته شد.

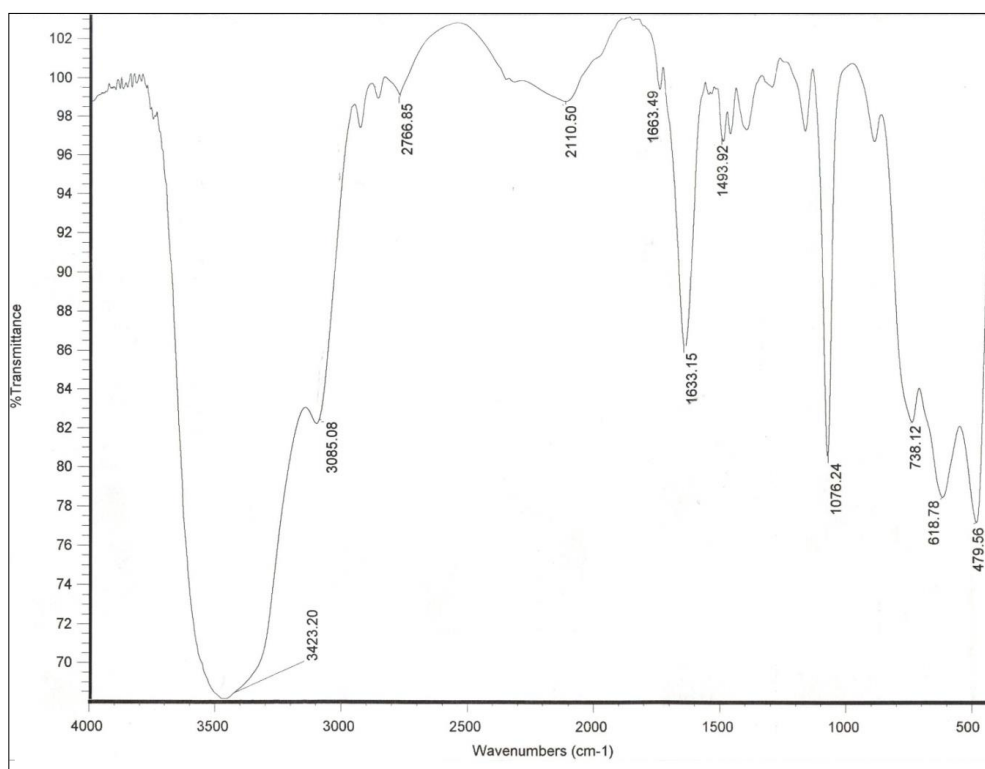
در طیف IR نانو بوهمیت (شکل ۳-۴) یک نوار قوی در 486 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به ارتعاش خمشی Al-OH است، نواری نیز در 630 cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به حرکات انتقالی O^{2-} و نوار دیگری در 769 cm^{-1} وجود دارد که مربوط به ارتعاش کششی Al-OH است. نوارهایی که در ناحیه 1072 و 1139 cm^{-1} مشاهده می‌شود مربوط به ارتعاش‌های خمشی AlO-H هستند و ۲ نوار در 3085 cm^{-1} و 3313 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش‌های کششی AlO-H هستند. با مقایسه طیف IR بستر نانو بوهمیت با طیف‌هایی که بعد از هر مرحله عامل‌دار شدن بدست آمده (نمونه‌های AFNB و IFNB به ترتیب در شکل‌های ۳-۵ و ۳-۶) مشخص می‌شود که ساختار نانو بوهمیت در تمام مراحل حفظ شده است. در بررسی طیف IR نانو بوهمیت آمین‌دار شده (نمونه‌ی AFNB) ظاهر شدن نوار جدیدی در 1553 cm^{-1} می‌تواند به ارتعاش خمشی گروه N-H لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین نسبت داده شود که پیوند آمین بر روی نانو بوهمیت را گواهی می‌کند. نوار مربوط به ارتعاش کششی N-H که در ناحیه $3300-3400\text{ cm}^{-1}$ ظاهر می‌شود، به احتمال قوی با نوار مربوط به گروه هیدروکسیل بستر همپوشانی کرده و قابل مشاهده نیست. شکل (۳-۶)، طیف IR نمونه پس از افزایش سالیسیل آلدهید و شکل‌گیری ایمین روی بستر نانو بوهمیت را نشان می‌دهد (نمونه IFNB). در این طیف نوار 1493 cm^{-1} مربوط به پیوند دوگانه کربن-کربن حلقه سالیسیل آلدهید و نوار 1663 cm^{-1} مربوط به پیوند ایمینی (C=N) است. دیده شدن این نوارها و دیده نشدن نوار 1553 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه N-H، پیوند سالیسیل آلدهید به بستر آمین‌دار را گواهی می‌کنند. در بررسی طیف IR نمونه پس از پیوند مولیبدن هگزا کربونیل به باز شیف نشانده شده روی نانو بوهمیت (نمونه Mo-IFNB در شکل ۳-۷)، ظاهر شدن نوار جدید در ناحیه 1711 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه کربونیل (C=O) کمپلکس مولیبدن نسبت داده می‌شود که گواهی فلزدار شدن بستر است.



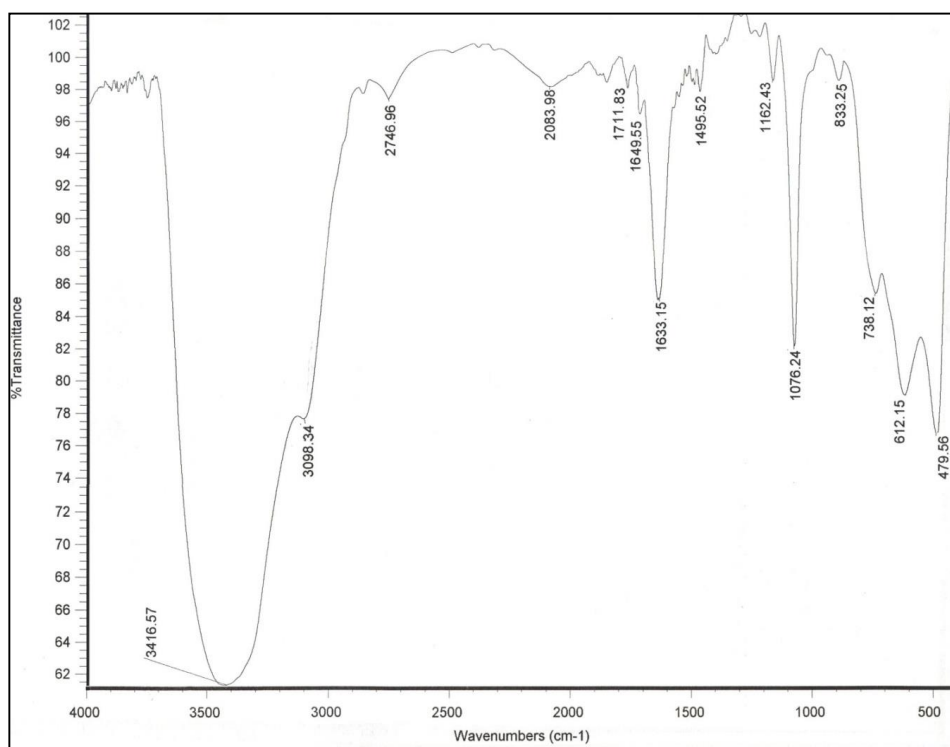
شکل (۳-۴): طیف FT-IR بوهمیت تهیه شده در دمای ۱۰۰ °C



شکل (۳-۵): طیف FT-IR بوهمیت آمین‌دار شده (AFNB)



شکل (۳-۶): طیف FT-IR بوهمیت ایمین‌دار شده (IFNB)



شکل (۳-۷): طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2

همچنین با تکنیک آنالیز عنصری قرار گرفتن لیگاند باز شیف روی بستر بررسی شد و درصد نیتروژن نمونه IFNB ۰/۴۶٪ تعیین شد که معادل قرار گرفتن ۰/۳۲ میلی‌مول لیگاند روی بستر است. همچنین بوسیله-ی تکنیک ICP مقدار مولیبدن نمونه فلزدار Mo-IFNB2 نیز بررسی شد که معادل ۰/۳ mmol/g بود. بدین ترتیب این داده‌ها نشان می‌دهد که کمپلکس مولیبدن بر روی بستر قرار گرفته و با توجه به میزان لیگاند نشانده شده بر روی بستر می‌توان نتیجه‌گیری کرد که تقریباً تمام لیگاندهای باز شیف با فلز مولیبدن پیوند داده است.

جهت بررسی پایداری گرمایی نمونه Mo-IFNB2 و مقایسه آن با بستر نانوبوهمیت، آنالیز حرارتی TG/DSC به کار گرفته شد که در شکل‌های (۳-۸) و (۳-۹) نشان داده شده است.

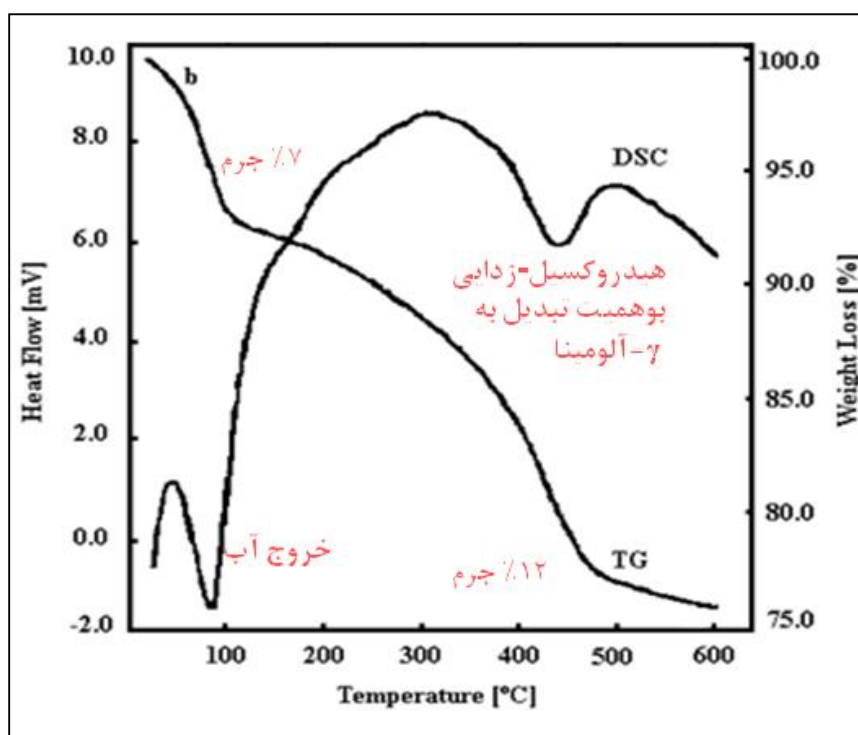
شکل (۳-۳۶) نمودار آنالیز حرارتی، TG/DSC، نمونه نانو بوهمیت، یعنی آبکافت هیدروترمال در 100°C محلول ۲ مولار آلومینیم ۲-بوتوکسید در ۲-بوتانل را نشان می‌دهد. این نمونه دارای یک نوار گرماگیر در حدود 90°C مربوط به خارج شدن آب جذب شده به صورت فیزیکی می‌باشد که بر اساس TG کاهش جرم آن حدود ۷/۶۴ درصد است. کاهش جرم ۱۷/۵۲ درصدی بعدی در حدود 450°C که با یک نوار گرماگیر در DSC همراه است نیز مربوط به هیدروکسیل‌زدایی بوهمیت و تبدیل آن به γ -آلومینا [۴۰] می‌باشد.

نکته جالب در نمودار TG/DSC نمونه‌ی نانو بوهمیت، دیده نشدن نوار گرمازای سوختن مواد آلی است که نشان از خارج شدن همه ی مواد آلی از فراورده، در فرآیند آبکافت هیدروترمال در 100°C دارد. این در حالی است که در آبکافت به روش متعارف هرگز دیده نشده است که همه ی مواد آلی از فراورده خارج شوند [۴۰].

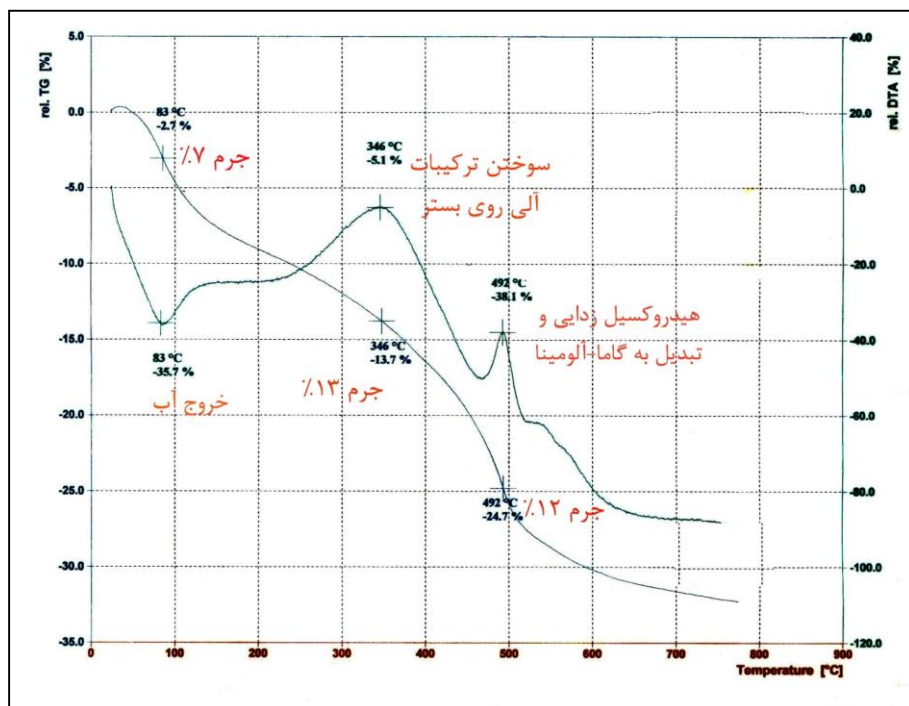
شکل (۳-۳۷) نمودار آنالیز حرارتی، TG/DSC، نمونه Mo-IFNB2 را نشان می‌دهد. این نمونه دارای یک نوار گرماگیر در حدود 85°C مربوط به خارج شدن آب جذب شده به صورت فیزیکی می‌باشد که بر

اساس TG کاهش جرم آن حدود ۷ درصد است. کاهش جرم ۱۳ درصدی بعدی در حدود 350°C که با یک نوار گرمازا در DSC همراه است نیز مربوط به سوختن ترکیبات آلی نشانده شده بر بستر نانوبوهمیت می‌باشد. کاهش جرم ۱۲ درصدی بعدی در حدود 490°C که با یک نوار گرماگیر در DSC همراه است نیز همچون نمونه نانو بوهمیت مربوط به هیدروکسیل‌زدایی بوهمیت و تبدیل آن به γ -آلومینا می‌باشد [۴۰].

نکته جالب در نمودار TG/DSC نمونه‌ی Mo-IFNB2، تغییر اندک اما افزایشی پایداری گرمایی نمونه نسبت به نانوبوهمیت است که از دیدگاه کاتالیستی می‌تواند بسیار مناسب باشد. این نشان می‌دهد که فرآیندهای انجام گرفته جهت عامل دار کردن و فلزدار کردن نانوبوهمیت هیچ تغییری در ساختار و ویژگی‌های آن پدید نیاورده است.



شکل (۳-۸): نمودار تجزیه حرارتی بوهمیت تهیه شده در دمای 100°C

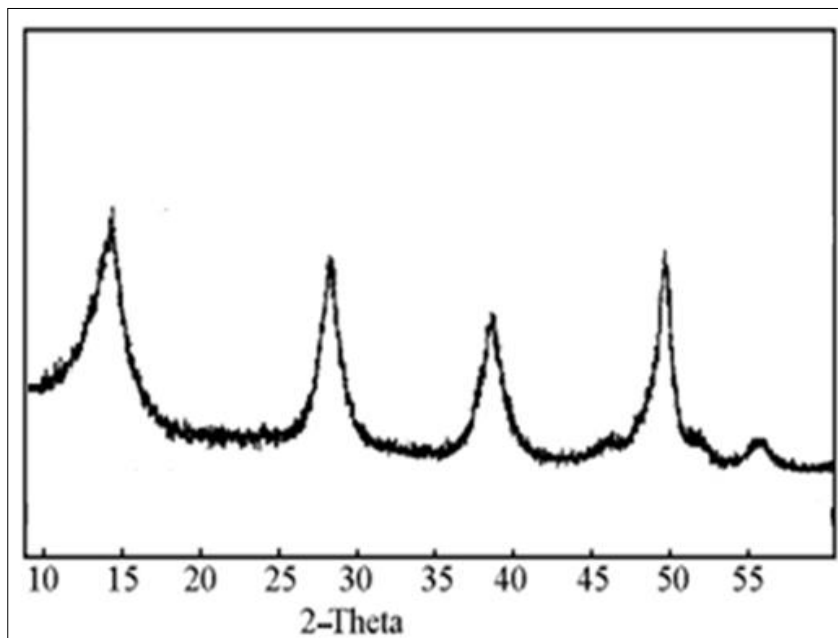


شکل (۳-۹): نمودار تجزیه حرارتی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2

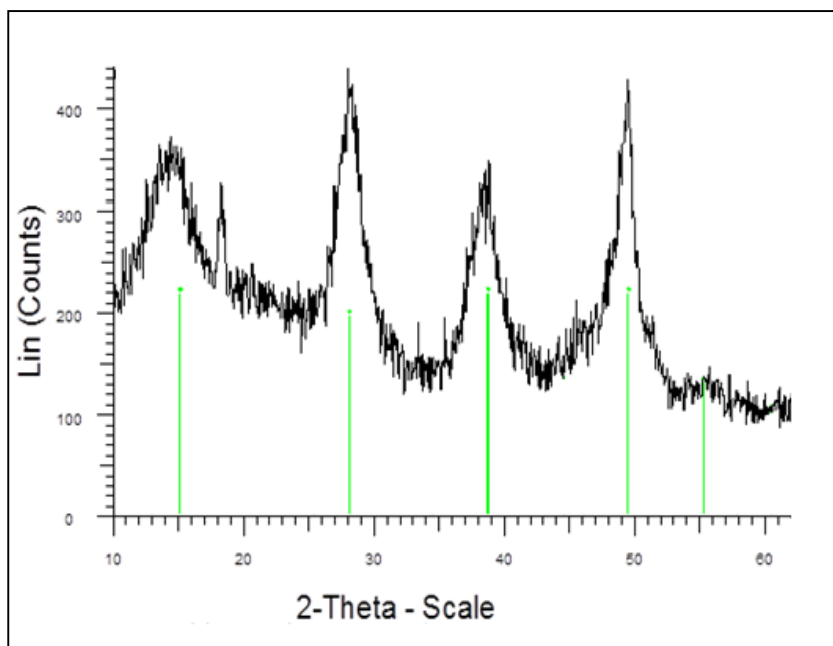
همانطور که مشاهده می‌شود داده‌های بررسی‌های IR و TG/DSC با XRD نیز تایید می‌شود، زیرا شدت و پهنای نوارها در فرآیندهای انجام گرفته جهت عامل‌دار کردن و فلزدار کردن نانو بوهمیت هیچ تغییری نداشته است. این پدیده به سبب ناچیز بودن مقدار کمپلکس‌های نشان شده بر بستر نانو بوهمیت، و ملایم بودن شرایط فرآیند‌های عامل‌دار و فلزدار کردن آن است. الگوی XRD همگی این نمونه‌ها با بوهمیت استاندارد مطابقت کامل دارد و هیچ ناخالصی فازی نیز در آن‌ها دیده نمی‌شود. در جدول ۳-۱ داده‌های XRD نمونه‌ها با نمونه استاندارد بوهمیت (جدول ۳-۲) مقایسه شده است.

با استفاده از رابطه شرر (بخش ۱-۴-۲) می‌توان اندازه ذره‌های بستر را در مراحل گوناگون بدست آورد. با مقایسه الگوی پراش پرتو X نانو بوهمیت (شکل ۳-۱۰) و باز شیف مولیبدن نشانده شده روی نانو بوهمیت (شکل ۳-۱۱) نتیجه می‌گیریم که اندازه‌ی نانو ذره‌های بوهمیت در تمام مراحل واکنش حفظ شده است. اندازه ذره‌های بدست آمده بر اساس رابطه‌ی شرر برای بلندترین نوار دیده شده در الگوی پراش

نمونه Mo-IFNB ($2\theta = 49/418$)، ۶ نانومتر محاسبه شده که نسبت به اندازه ذرات گزارش شده برای نانو بوهمیت [۴۰] تغییر چشمگیری نداشته است.



شکل (۳-۱۰): الگوی XRD بوهمیت تهیه شده در دمای ۱۰۰ °C



شکل (۳-۱۱): الگوی XRD کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2

جدول (۳-۱): مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های نانو بوهمیت تهیه شده و Mo-IFNB2 با نمونه استاندارد بوهمیت

hkl	JCPDS card (Boehmite)	NB Sample	Mo-IFNB2
	d		
۰۲۰	۶/۱۱۰	۶/۱۲۲	۶/۱۴۶
۱۲۰	۳/۱۶۴	۳/۱۶۱	۳/۱۶۱
۱۴۰،۰۳۱	۲/۳۴۶	۲/۳۴۱	۲/۳۴۲
۲۰۰	۱/۸۵۰	۱/۸۵۱	۱/۸۴۷

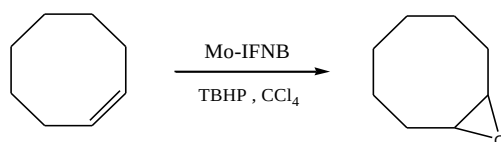
جدول (۳-۲): الگوی XRD نمونه استاندارد بوهمیت

21-1307						
d	6.11	3.16	2.35	6.11	γ-AlOOH	
1/I ₁	100	65	55	100	Aluminum Oxide Hydroxide (Boehmite)	
Rad. CuKα ₁ λ 1.5405 Filter Ni Dia. Cutoff 1/I ₁ Diffractometer Ref. National Bureau of Standards, Circular 539, Vol. 3, 38 (1953)				d Å	I/I ₁	hkl
Sys. Orthorhombic S.G. Amam (63)				6.11	100	020
a ₀ 3.700 b ₀ 12.227 c ₀ 2.868 A C				3.164	65	120
α β γ Z 2 Dx 3.070				2.346	55	140,031
Ref. Ibid.				1.980	6	131
αa 1.64-1.65 nωβ εγ Sign				1.860	30	051
2V D mp Color				1.850	25	200
Ref. Ibid.				1.770	6	220
This data was originally on 5-0190 with the a and c reversed, and called "a".				1.662	14	151
Sample from Aluminum Company of America.				1.527	6	080
Spec. Anal.: <0.1% Ca, Mg, Si; <0.01% Fe, Mn, Ni, Ti;				1.453	16	231
<0.001% Cr, Cu.				1.434	10	002
Pattern at 25°C.				1.412	2	180
				1.396	2	022
				1.383	6	171
				1.369	2	260
				1.312	16	251
				1.303	4	122
				1.224	2	320
				1.209	2	320
				1.178	4	280
				1.1711	<2	062
				1.1609	4	271
				1.1337	6	202
				1.1152	2	222
				1.0917	<2	331
				1.0459	2	082
				1.0281	2	351
				0.9903	<2	262
				.9818	<2	
				.9506	2	371
				.9310	2	033
				.9247	2	400,322
				.9105	2	282
				.9023	2	133
				.8937	2	342
				.8907	2	053
				.8660	<2	153
				.8607	2	431
				.8316	2	233
				.8286	4	451

۲-۳- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB در اپوکسایش

سیکلواکتن

کارایی کاتالیزوری Mo-IFNB در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. از سیکلواکتن به عنوان آلکن پایه استفاده شد و اثر پارامترهای گوناگون (نوع حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، دما و زمان) بررسی و بهینه شد که در ادامه بحث خواهد شد.



شکل (۱۲-۳): اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده‌ی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2

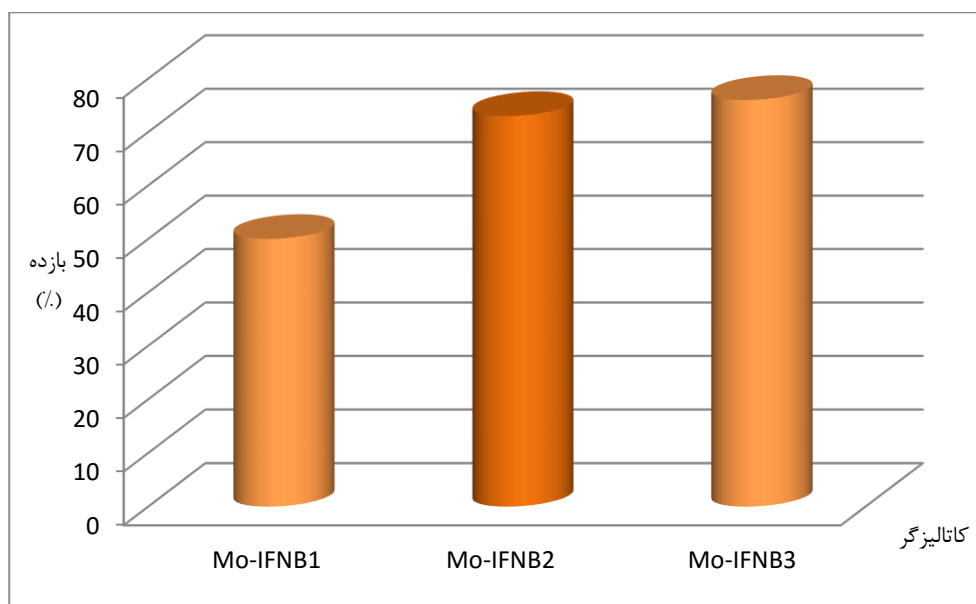
۱-۲-۳- بررسی اثر مقدار لیگاند باز شیف نشانده شده بر بستر کاتالیزگر، بر

کارایی کاتالیزوری Mo-IFNB

به جهت بررسی این پدیده، بر پایه روش گفته شده در بخش (۱-۴-۲) واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگرهای ناهمگن Mo-IFNB1، Mo-IFNB2 و Mo-IFNB3 انجام شد و کارایی این کاتالیزگرها در شرایط یکسان بررسی شد. داده‌ها در جدول (۳-۳) و شکل (۱۳-۳) داده شده است. همانطور که دیده می‌شود، کاتالیزگرهای Mo-IFNB1 و Mo-IFNB2 بازده بالاتری نشان داده‌اند. در این میان کاتالیزگر Mo-IFNB2، به جهت مصرف کمتر لیگاند، به عنوان کاتالیزگر بهینه انتخاب شد، چرا که با توجه به میزان لیگاند نشانده شده بر بستر از دیدگاه اقتصادی به صرفه‌تر است.

جدول (۳-۳): بررسی اثر مقدار لیگاند باز شیف نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۴۰ میلی‌گرم از کاتالیزگرهای گوناگون

کاتالیزگر	مقدار ایمین (mmol)	بازده واکنش (%)
Mo-IFNB1	۰/۷	۷۶
Mo-IFNB2	۰/۳۵	۷۳
Mo-IFNB3	۰/۲۳	۵۰



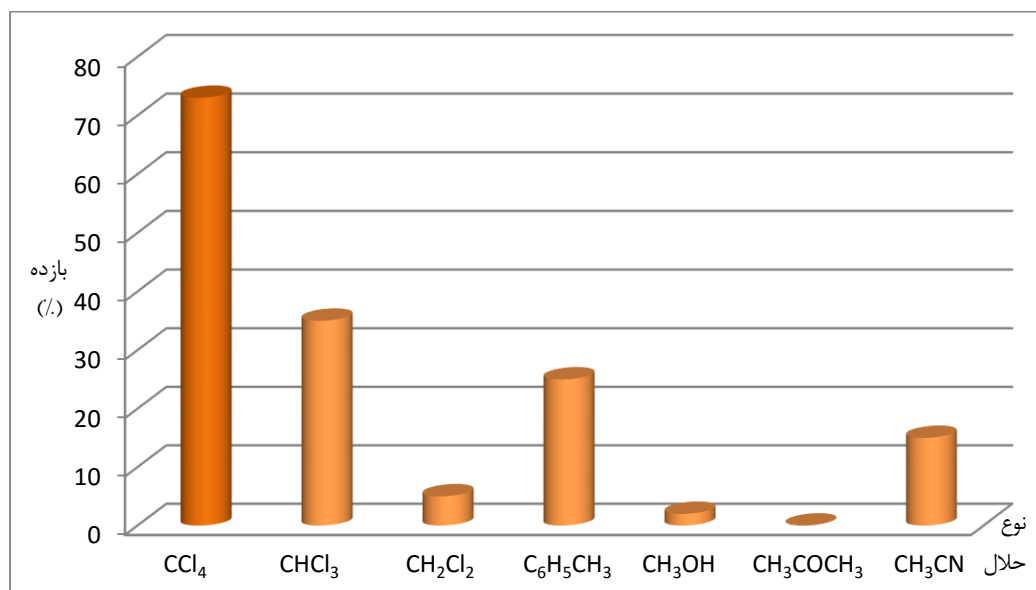
شکل (۳-۱۳): بررسی اثر مقدار لیگاند باز شیف نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۴۰ میلی‌گرم کاتالیزگرهای گوناگون

۳-۲-۲- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر Mo-IFNB2

در بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر Mo-IFNB2 در حلال‌های مختلف بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۲) انجام شد. داده‌های این بررسی که در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است بیانگر آن است که در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن حلال‌هایی همچون دی‌کلرومتان، متانول و استون پایین‌ترین بازده را دارند. بازده این فرآیند در استونیتریل و تولوئن بالاتر است اما بسیار کمتر از کلروفرم و تتراکلرید کربن است. بیشترین بازده در تتراکلرید کربن که حلالی غیرقطبی و بدون قابلیت کوئوردینه‌کنندگی است بدست می‌آید. در توضیح این پدیده می‌توان گفت در حلال‌های با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه آب و متانول، حلال با کوئوردینه شدن به فلز مرکزی با واکنشگر رقابت نموده و مانع اتصال واکنشگر به فلز مرکزی می‌شود و از اینرو پیشرفت واکنش کند یا حتی متوقف می‌شود. از اینرو حلال‌های غیرقطبی که توانایی کوئوردینه شدن به فلز مرکزی را ندارند همچون تتراکلرید کربن، مناسب‌ترین حلال در این فرآیند هستند. این پدیده تایید کننده گزارش‌های سیستم‌های کاتالیزوری مشابه است [۴۴].

جدول (۳-۴): بررسی اثر انواع حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۴۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

حلال	بازده واکنش (%)
تتراکلرید کربن	۷۳
کلروفرم	۳۵
دی‌کلرومتان	۵
تولوئن	۲۵
متانول	۲
استون	۰
استونیتریل	۱۵



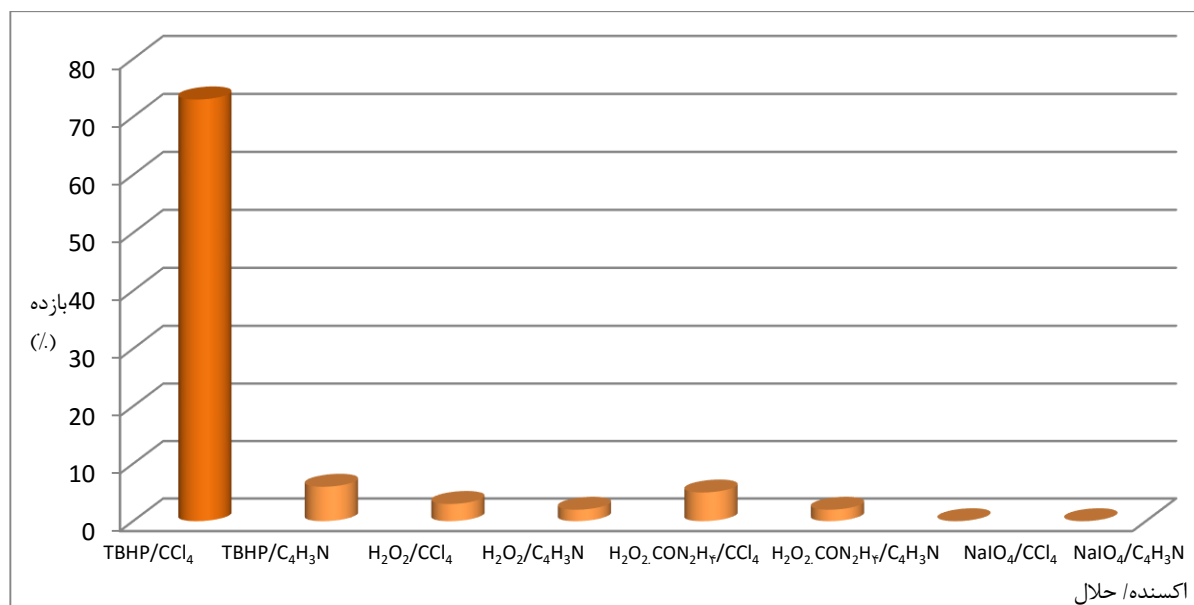
شکل (۳-۱۴): بررسی اثر انواع حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۴۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

۳-۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر Mo-IFNB2

بر پایه روش گفته شده در بخش (۳-۴-۲) اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر Mo-IFNB2 در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بررسی شد. داده‌های جدول (۵-۳) و شکل (۱۵-۳) نشان می‌دهد که ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به همراه حلال تتراکلرید کربن بازده بیشتری نسبت به اوره هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات و آب اکسیژنه دارد. بنابراین این اکسنده به عنوان اکسنده برتر در دیگر واکنش‌ها به کار گرفته شد.

جدول (۵-۳): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۴۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

بازده واکنش (%)	اکسنده	حلال
۷۳	$t\text{-BuOOH}$	تتراکلرید کربن
۶	$t\text{-BuOOH}$	استونیتریل
۳	H_2O_2	تتراکلرید کربن
۲	H_2O_2	استونیتریل
۵	$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{CON}_2\text{H}_4$	تتراکلرید کربن
۲	$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{CON}_2\text{H}_4$	استونیتریل
۰	NaIO_4	تتراکلرید کربن
۰	NaIO_4	استونیتریل



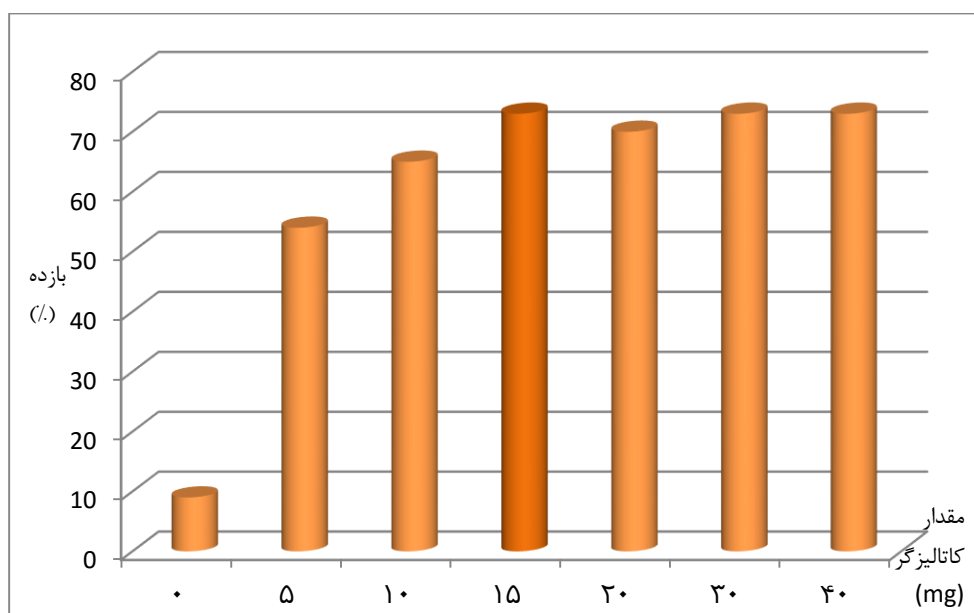
شکل (۳-۱۵): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای °C ۸۵ به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۴۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

۳-۲-۴- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-IFNB2

طبق روش ارائه شده در بخش (۲-۴-۴) اثر مقدار کاتالیزگر Mo-IFNB2 در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۶) با افزایش مقدار کاتالیزگر، فعالیت کاتالیزوری ابتدا افزایش یافته و در ادامه ثابت می‌ماند. در اینجا نقش یون فلزی در کاتالیزگر، فعال کردن اتم اکسیژن در ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید برای انتقال به آلکن می‌باشد. اپوکسایش بدون حضور یون فلزی انجام نمی‌شود زیرا اکسنده به تنهایی قدرت الکتروفیلی کافی برای حمله به پیوند دوگانه اولفین را ندارد [۴۵]. مقدار ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2 به عنوان مقدار بهینه برای ادامه کار انتخاب شد. این مقدار نسبت به سیستم‌های کاتالیزوری مشابه کمتر می‌باشد که از مزایای این سیستم است [۴۶، ۴۷]

جدول (۳-۶): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-IFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده واکنش (%)
۰	۹
۵	۵۴
۱۰	۶۵
۱۵	۷۳
۲۰	۷۰
۳۰	۷۳
۴۰	۷۳



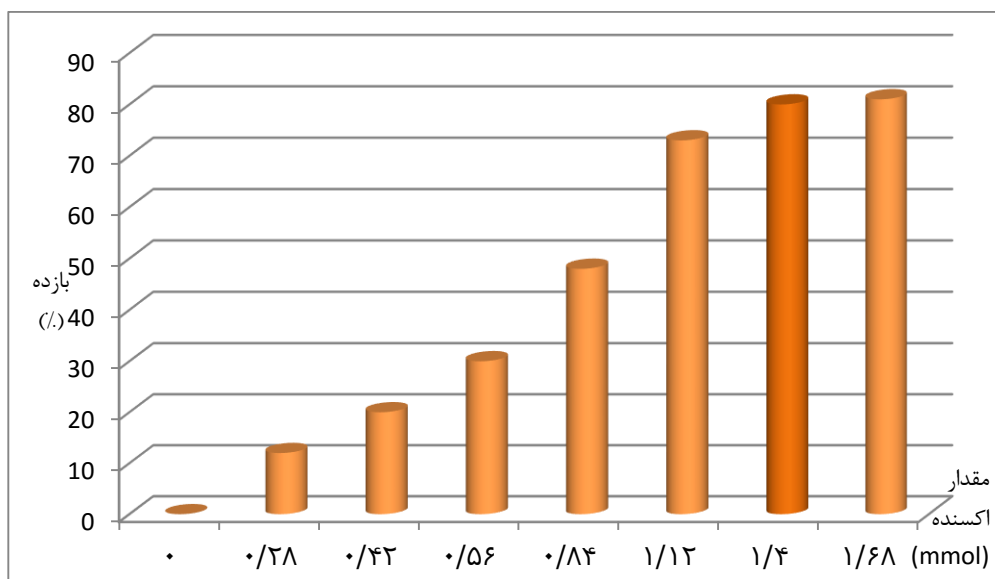
شکل (۳-۱۶): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Mo-IFNB2 در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه

۳-۲-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر Mo-IFNB2

بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۵) اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر Mo-IFNB2 بررسی شد و داده‌های آن در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۷) آمده است. همانطور که دیده می‌شود، با افزایش مقدار اکسنده در این شرایط، بازده افزایش می‌یابد تا اینکه با استفاده از مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید بازده به بیشترین مقدار رسیده و ثابت می‌شود بنابراین این مقدار به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. بدین ترتیب در اپوکسایش سیکلواکتن با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر Mo-IFNB2، نسبت مولی اکسنده به سیکلواکتن ۲ بدست آمد. این مقدار در مقایسه با نسبت مولی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به سیکلواکتن ۳ گزارش شده توسط گریوانی و همکاران کمتر است و مزیتی برای این سیستم است [۴۸].

جدول (۳-۷): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

مقدار اکسنده		نسبت اکسنده به سیکلواکتن	بازده واکنش (%)
(ml)	(mmol)		
۰	۰	۰	۰
۰/۱	۰/۲۸	۰/۴	۱۲
۰/۱۵	۰/۴۲	۰/۶	۲۰
۰/۲	۰/۵۶	۰/۸	۳۰
۰/۳	۰/۸۴	۱/۲	۴۸
۰/۴	۱/۱۲	۱/۶	۷۳
۰/۵	۱/۴	۲	۸۰
۰/۶	۱/۶۸	۲/۴	۸۱



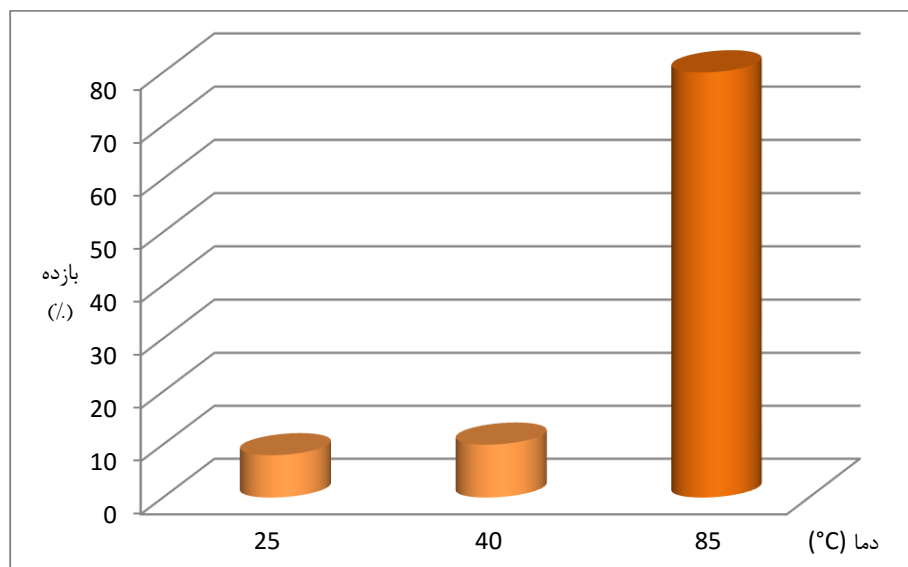
شکل (۳-۱۷): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

۳-۲-۶- بررسی اثر دما با کاتالیزگر Mo-IFNB2

این پارامتر با واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در دماهای گوناگون بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۲-۶-۴) بررسی شد. بر اساس داده‌های جدول (۳-۸) و شکل (۳-۱۸)، افزایش دما باعث پیشرفت بیشتر واکنش می‌شود. از اینرو در این مرحله دمای °C ۸۵ به عنوان دمای مناسب واکنش انتخاب شد [۴۶].

جدول (۳-۸): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

بازده واکنش (%)	دما (°C)
۸	۲۵
۱۰	۴۰
۸۰	۸۵



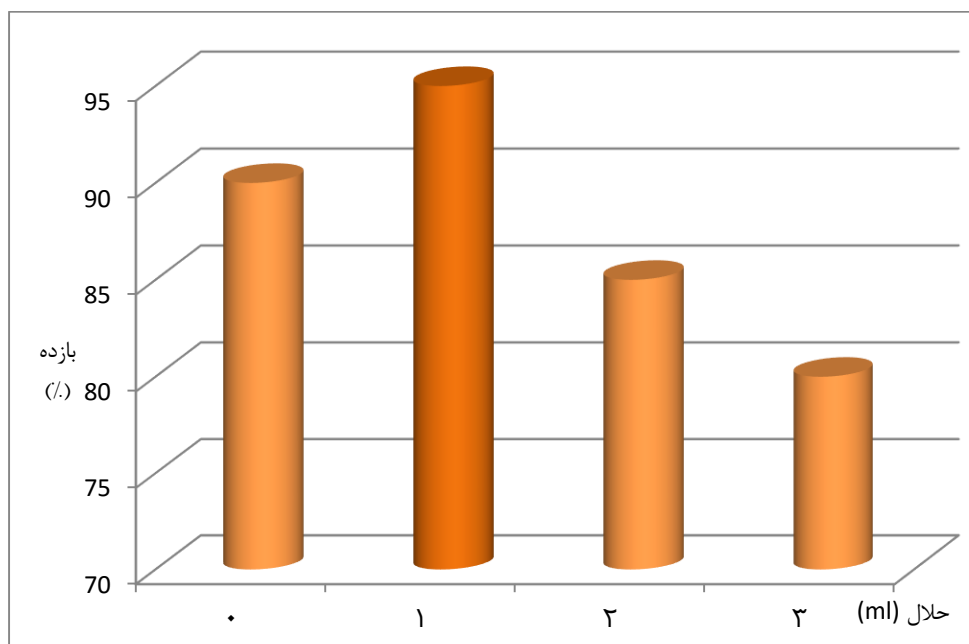
شکل (۳-۱۸): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی-مول اکسنده TBHP به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

۷-۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال با کاتالیزگر Mo-IFNB2

بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۴-۷) واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با مقادیر گوناگون از حلال تتراکلرید کربن انجام شد. داده‌های جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۹) داده شده نشان می‌دهد که هر چه مقدار حلال کمتری به کار رود بازده واکنش افزایش می‌یابد تا جایی که بدون وجود حلال نیز واکنش انجام می‌شود. بر اساس داده‌ها بدست آمده در این مرحله مقدار ۱ میلی‌لیتر حلال به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۹-۳): بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

مقدار حلال (ml)	بازده واکنش (%)
۰	۹۰
۱	۹۵
۲	۸۵
۳	۸۰



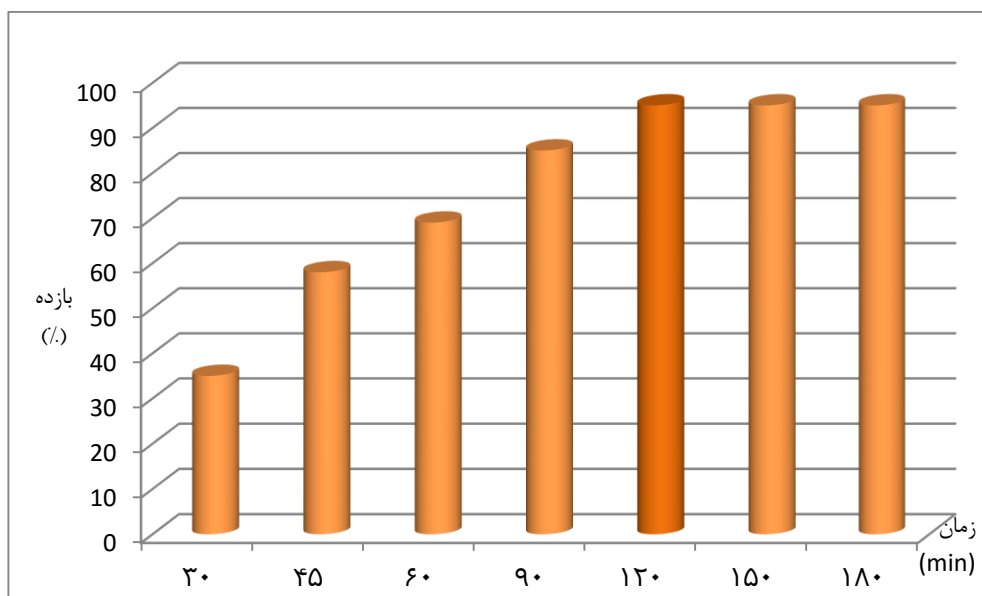
شکل (۹-۳): بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

۸-۲-۳- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر Mo-IFNB2

این پارامتر نیز با واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر Mo-IFNB2 در مدت زمان‌های متفاوت، بر پایه روش گفته شده در بخش (۸-۴-۲) بررسی شد. داده‌های جدول (۱۰-۳) و شکل (۲۰-۳) نشان می‌دهد مطابق انتظار با افزایش زمان، بازده نیز بیشتر می‌شود تا اینکه پس از ۱۲۰ دقیقه به بیشترین مقدار رسیده و ثابت می‌شود. بدین ترتیب بالاترین بازده پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه بدست می‌آید.

جدول (۱۰-۳): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

زمان (min)	بازده واکنش (%)
۳۰	۳۵
۴۵	۵۸
۶۰	۶۹
۹۰	۸۵
۱۲۰	۹۵
۱۵۰	۹۵
۱۸۰	۹۵



شکل (۲۰-۳): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی - مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

۳-۲-۹- جمع بندی شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن

Mo-IFNB2

همانطور که در جدول (۳-۱۱) دیده می‌شود، شرایط مناسب برای اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، ۱ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن به عنوان حلال در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه می‌باشد.

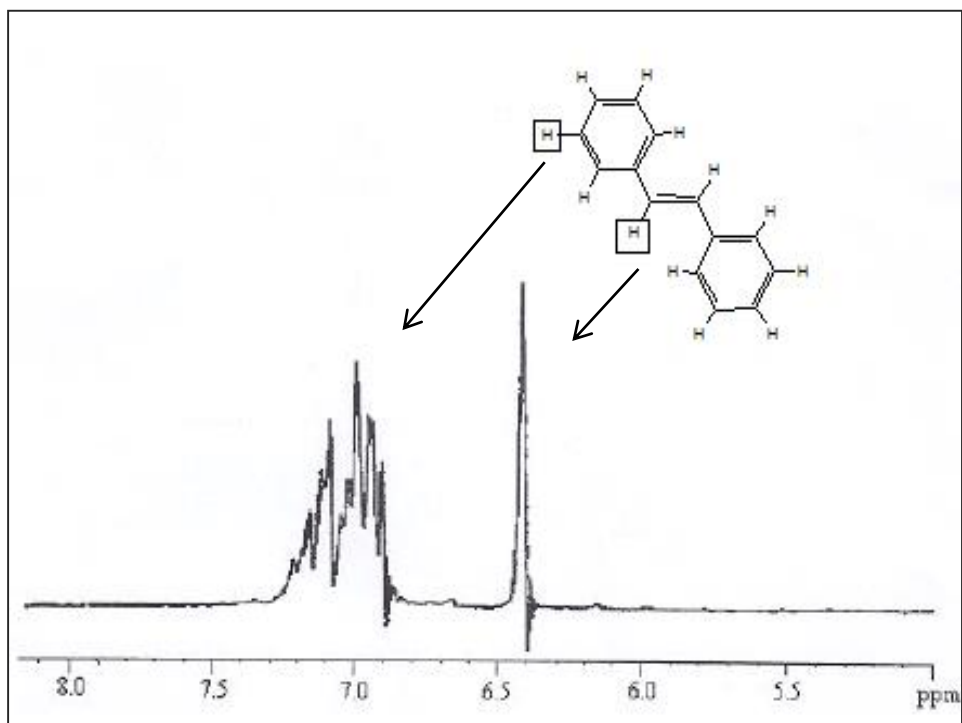
جدول (۳-۱۱): شرایط بهینه در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر Mo-IFNB2

تتراکلرید کربن، ۱ میلی‌لیتر	نوع و مقدار حلال
t -BuOOH، ۱/۴ میلی‌مول	نوع و مقدار اکسنده
۱۵ میلی‌گرم	مقدار کاتالیزگر
۸۵ °C	دما
۱۲۰ دقیقه	زمان

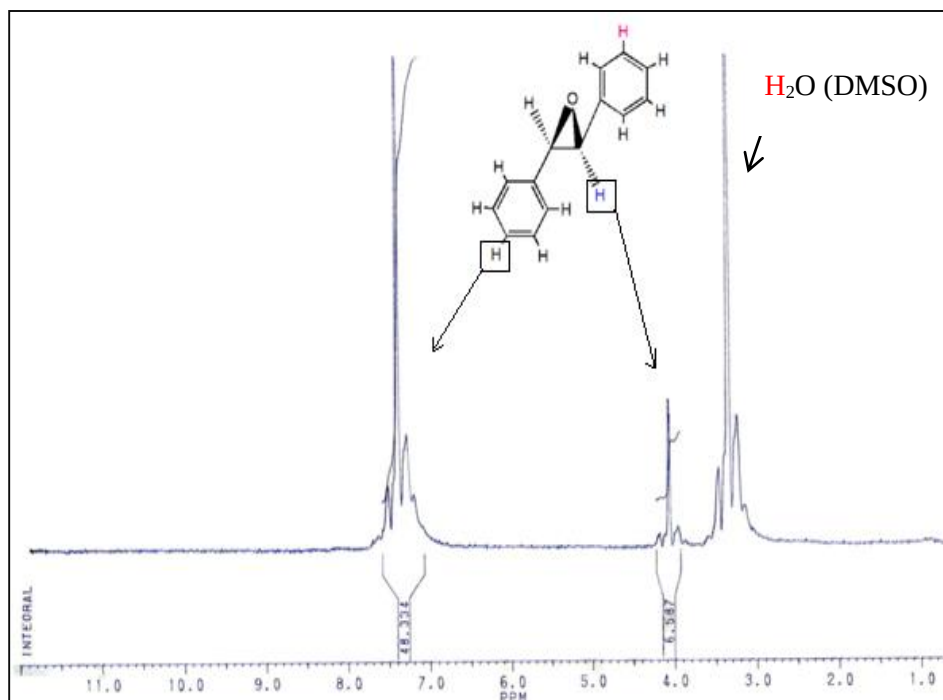
۳-۲-۱۰- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2

بررسی اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 بر پایه روش گفته شده در بخش (۹-۴-۲) و (۱۰-۴-۲) انجام شد. همه‌ی واکنش‌ها با ۰/۷ میلی‌مول آلکن، ۱۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن انجام شد. α -متیل استایرن ۸۶٪ فرآورده اصلی و ۱۲٪ فرآورده جانبی و سیکلوهگزن ۷۰٪ فرآورده اصلی و ۲۸٪ فرآورده جانبی بعد از گذشت ۲ ساعت بدست می‌دهند. همچنین α -پینن ۷۲٪ فرآورده اصلی و ۱-هگزن ۷۱٪ فرآورده اصلی بعد از گذشت ۴ ساعت تولید می‌کنند. ۱-اکتن نیز ۶۰٪ فرآورده اصلی و استایرن ۸۱٪ اپوکسید و ۷٪ بنزآلدهید به عنوان فرآورده جانبی پس از گذشت ۶ ساعت ایجاد می‌کنند.

همانطور که دیده می‌شود اپوکسیداسیون آلکن‌های خطی زمان طولانی‌تری نسبت به زمان بهینه‌ی بدست آمده برای سیکلواکتن نیاز دارد. بنابراین با توجه به داده‌های جدول (۳-۱۲) در این سیستم کاتالیزوری آلکن‌های غیر خطی و حلقوی کارایی مناسب‌تری نسبت به آلکن‌های خطی نشان می‌دهند [۴۹-۴۷]. اما در بررسی بازده حاصل از اپوکسایش ترانس-استیلین، امکان استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی وجود ندارد چرا که پیش ماده و فرآورده هر دو نقطه جوش بالایی داشته و از ستون GC خارج نمی‌شود بنابراین برای محاسبه بازده اپوکسید در ترانس-استیلین طیف $^1\text{H NMR}$ فرآورده اپوکسایش به کار گرفته شد (شکل ۳-۲۲) و با طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس-استیلین مقایسه شد (شکل ۳-۲۱).

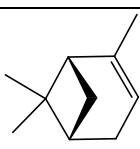
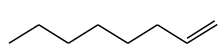
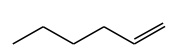
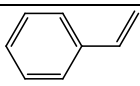
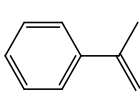
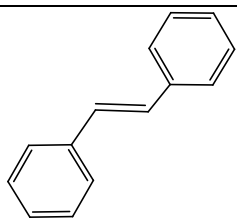


شکل (۳-۲۱): طیف ^1H NMR ترانس-استیلین



شکل (۳-۲۲): طیف ^1H NMR فرآورده اپوکسایش ترانس-استیلین با کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2

جدول (۳-۱۲): بازده حاصل از اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول آلکن‌های گوناگون در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵°C در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

نام آلکن	ساختار آلکن	زمان (ساعت)	درصد تبدیل ^a (%)	بازده اپوکسید ^a (%)
سیکلوآکتن		۲	۹۶	۹۶
سیکلوهگزن		۲	۹۸	۸۹ ^b
α -پینن		۴	۷۲	۷۲
۱-اکتن		۶	۷۰	۷۰
۱-هگزن		۴	۷۱	۷۱
استایرن		۶	۸۶	۸۰ ^c
α -متیل استایرن		۲	۹۸	۸۹ ^b
ترانس-استیلبن		۴	۹۶	۹۶ ^d

(a) بازده بر اساس آلکن نخستین

(b) ۹ درصد فرآورده جانبی

(c) ۶ درصد فرآورده جانبی

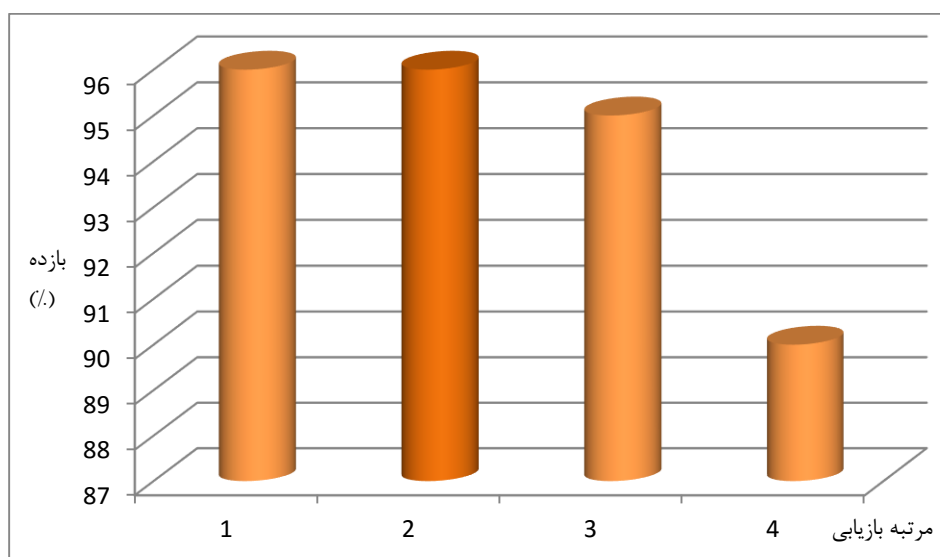
(d) داده‌ها بدست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن

۳-۲-۱۱- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 در اپوکسایش سیکلواکتن

روش بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 در بخش (۲-۴-۱۱) گفته شد. با بررسی داده‌های جدول (۳-۱۳) و شکل (۳-۲۳) داده شده است، مشخص می‌شود که این کاتالیزگر پس از ۴ بار استفاده پی‌درپی همچنان ویژگی کاتالیزوری خود را بدون هیچ تغییری حفظ کرده است. این پدیده بیانگر پایداری بسیار بالای این کاتالیزگر است.

جدول (۳-۱۳): بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

بازده واکنش (%)	مرتبه بازیابی
۹۶	اول
۹۶	دوم
۹۵	سوم
۹۰	چهارم

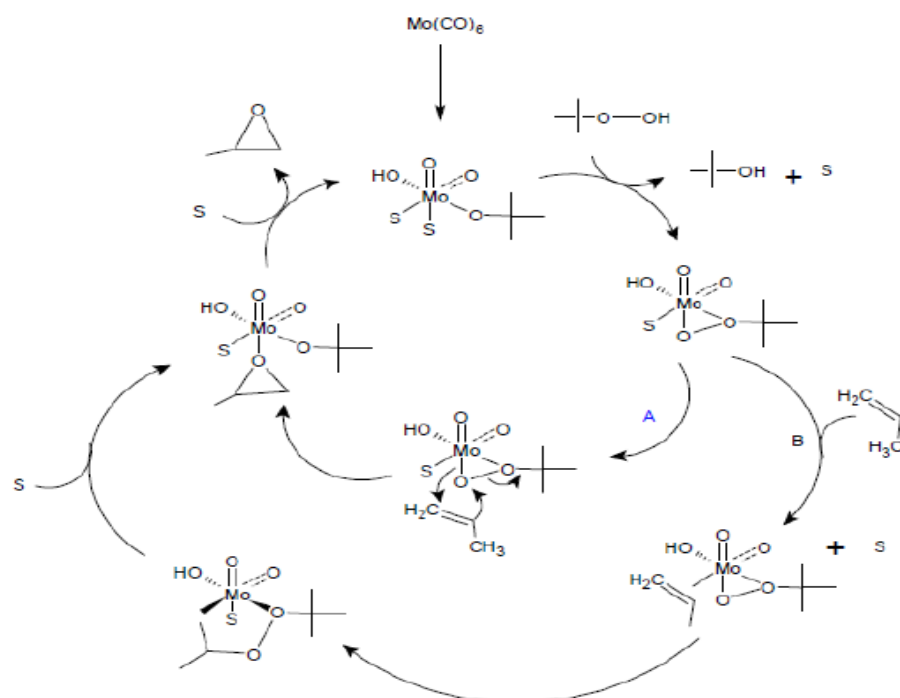


شکل (۳-۲۳): بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۱۵۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Mo-IFNB2

۳-۲-۱۲- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به

آلکن

میمن و همکارانش مکانیسمی برای انتقال اکسیژن پیشنهاد دادند (شکل ۳-۲۴) که در آن ابتدا ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به فلز کوئوردینه می‌شود. در ادامه واکنش از دو مسیر پیش میرود. در مسیر A، پروپیلن به اکسیژن ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید کوئوردینه می‌شود سپس طی یک واکنش افزایشی پروپیلن اپوکسید بدست می‌دهد. اما در مسیر B، پروپیلن به فلز کوئوردینه می‌شود. سپس در فرآیندی که تعیین کننده سرعت واکنش است، به سبب نوآرایی، یک حلقه پنج ضلعی از فلز، پروپیلن و اکسیژن‌های پراکسو حاصل می‌گردد. در پایان شکسته شدن این حلقه پروپیلن اپواکسید و مولیبدن ترشیو بوتوکسید را بدست می‌دهد [۵۰]. در این فرآیند اگر حلال قدرت کوئوردینه کنندگی بالایی داشته باشد، از کوئوردینه شدن اکسنده به فلز جلوگیری می‌شود. در سیستم کاتالیزوری این پژوهش نیز نتایج بدست آمده با این موضوع همخوانی دارد، پس مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در این تحقیق همین مکانیسم است.

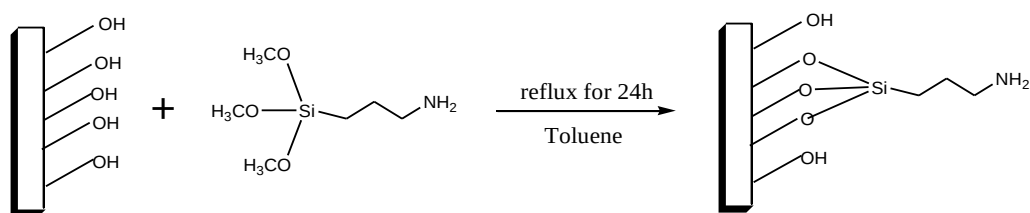


شکل (۳-۲۴): مکانیزم میمن، اپوکسایش پروپیلن کاتالیز شده با کمپلکس مولیبدن [۵۰]

۳-۳- تهیه کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2

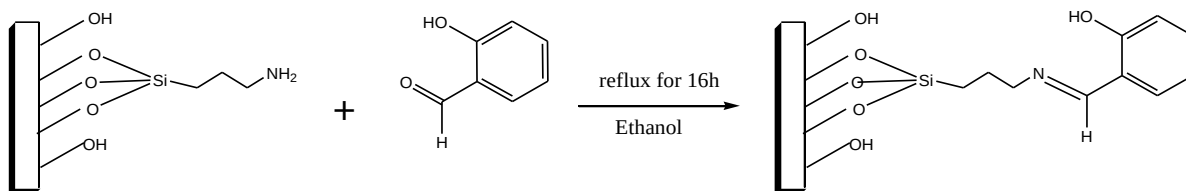
تهیه بستر نانو بوهمیت، پیوند لیگاند باز شیف به آن و سپس افزایش کمپلکس فلز وانادیوم در بخش‌های (۲-۳-۲)، (۳-۳-۲)، (۴-۳-۲) و (۶-۳-۲) توضیح داده شده است. شکل‌های (۳-۲۵)، (۳-۲۶) و (۳-۲۷)

مراحل تهیه V-IFNB2 را نشان می‌دهد.



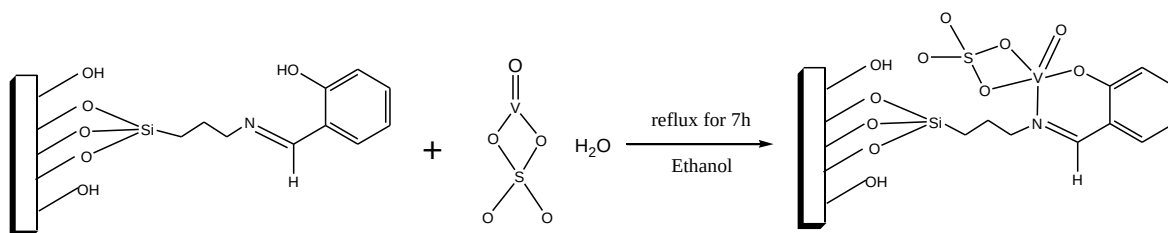
شکل (۳-۲۵): عامل دار کردن نانو بوهمیت، تهیه AFNB

در مرحله نخست، گروه عاملی آمین از واکنش ترکیب ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین با گروه‌های هیدروکسیل سطحی بوهمیت با تشکیل پیوند کووالانس به بستر متصل شده و نانو بوهمیت عامل‌دار شده با گروه آمین (AFNB) تهیه می‌شود.



شکل (۳-۲۶): نشان دادن لیگاند باز شیف بر روی بستر نانو بوهمیت، تهیه IFNB

سپس نانو بوهمیت عامل‌دار شده با سالیسیل آلدهید واکنش می‌دهد تا لیگاند باز شیف بر روی بستر شکل گرفته و نانو بوهمیت عامل‌دار شده با گروه ایمین (IFNB) تهیه گردد.

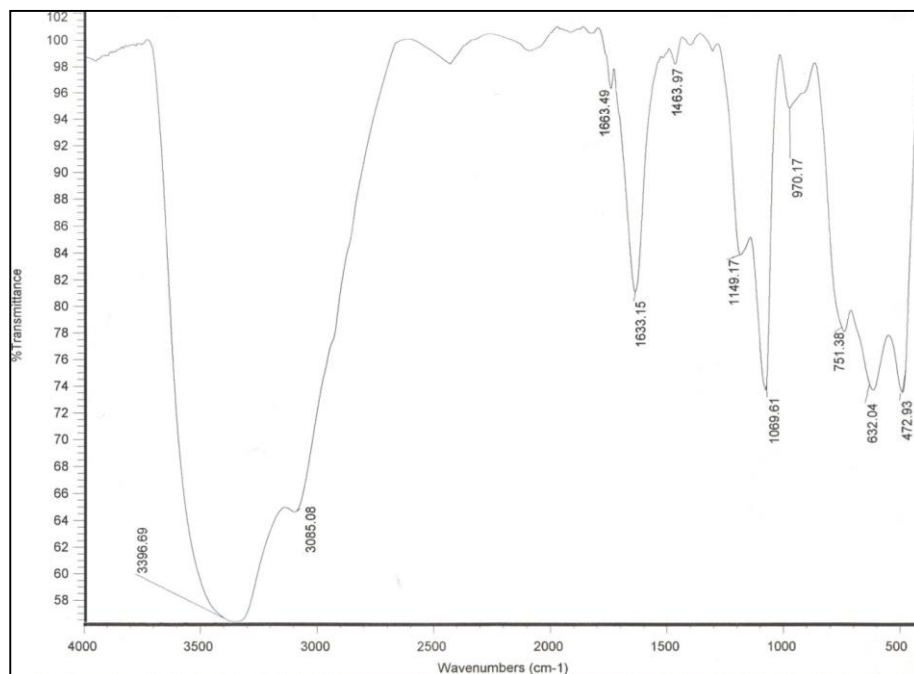


شکل (۳-۲۷): تهیه کاتالیزگر ناهمگن [Boehmite schiff-baseVO(SO₄)]، V-IFNB2

در مرحله پایانی تهیه کاتالیزگر نیز، بوهمیت ایمین‌دار شده با کمپلکس وانادیوم (IV) اکسی سولفات مونو هیدرات رفلکس می‌شود و کمپلکس فلزی به بستر پیوند می‌شود.

به جهت تایید پیوند لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، سالیسیل آلدهید و کمپلکس وانادیوم به بستر نانو بوهمیت از تکنیک‌های طیف بینی IR، آنالیز عنصری، ICP، و XRD استفاده شد. روند

نشاندن لیگاند بر بستر و فلز دار کردن آن و بررسی طیف IR آن‌ها مشابه با توضیحات بخش (۳-۱) است با این تفاوت که در بررسی شکل (۳-۲۸)، که مربوط به نشاندن کمپلکس وانادیوم بر باز شیف نانو بوهمیت است، دیده شدن نوار جدید در ناحیه 970 cm^{-1} مربوط به ارتعاش گروه (V=O) کمپلکس مولیبدن است.



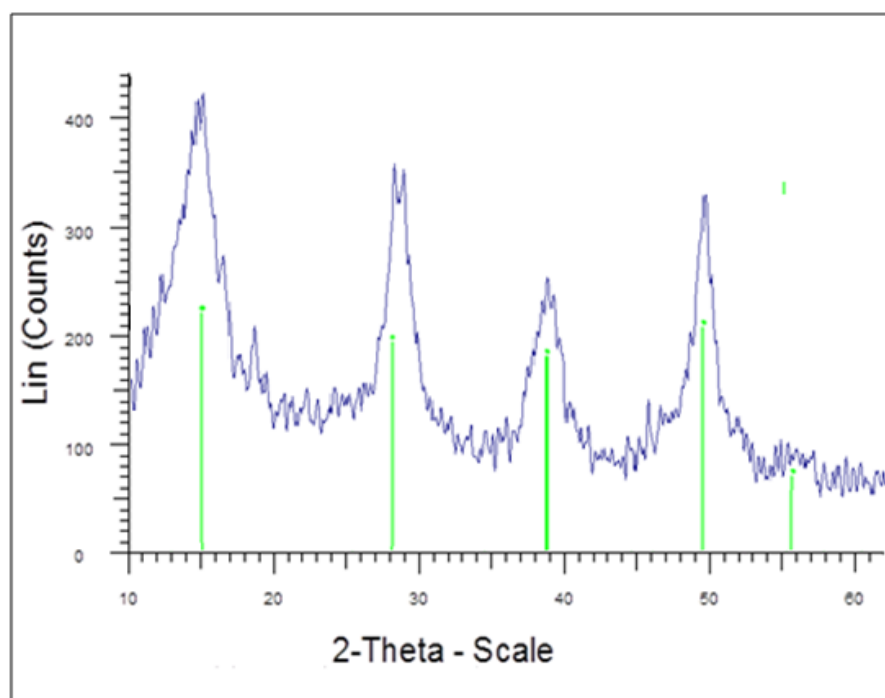
شکل (۳-۲۸): طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2

همچنین با تکنیک آنالیز عنصری نشانده شدن لیگاند باز شیف روی بستر تائید شد و درصد نیتروژن گروه‌های پیوند شده به نانو بوهمیت 0.46% (0.32% میلی‌مول) گزارش شد. همچنین به‌وسیله‌ی تکنیک ICP مقدار وانادیوم پیوند شده روی بستر نانو بوهمیت 0.31 mmol/g بود.

از سوی دیگر مقایسه‌ی الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های باز شیف نانو بوهمیت فلز دار شده (شکل ۳-۲۹) و نانو بوهمیت (شکل ۳-۱۰) نشان می‌دهد که شدت و پهنای نوارها در فرآیندهای انجام گرفته جهت عامل‌دار کردن و فلزدار کردن نانو بوهمیت هیچ تغییری نداشته است. این پدیده به سبب ناچیز بودن مقدار کمپلکس‌های نشان شده بر بستر نانو بوهمیت، و ملایم بودن شرایط فرآیندهای عامل

دار و فلزدار کردن آن است. الگوی XRD همگی این نمونه‌ها با بوهمیت استاندارد مطابقت کامل دارد و هیچ ناخالصی فازی نیز در آن‌ها دیده نمی‌شود. در جدول (۳-۱۴) داده‌های XRD نمونه‌ها با نمونه استاندارد بوهمیت مقایسه شده است.

از سوی دیگر با توجه به الگوی پراش پرتو X و با به کارگیری رابطه شرر که در بخش (۱-۲-۴-۱) شرح داده شد، اندازه نانو ذره‌های بوهمیت برای بلندترین نوار دیده شده در زاویه پراش $14/5^\circ$ درجه برای نمونه‌ی V-IFNB2 محاسبه شد و نشان داد که اندازه ذره‌ها حدود ۶ نانومتر بوده و نسبت به مقدار گزارش شده برای نمونه نانو بوهمیت تغییر چشمگیری نداشته است [۴۰].



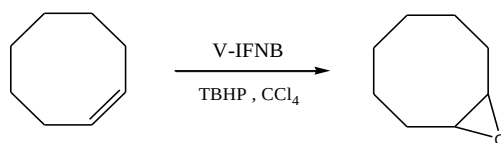
شکل (۳-۲۹): الگوی XRD کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2

جدول (۳-۱۴): مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های نانو بوهمیت تهیه شده و V-IFNB2 با نمونه استاندارد بوهمیت

hkl	JCPDS card (Boemite)	NB Sample	V-IFNB2
	d		
۰۲۰	۶/۱۱۰	۶/۱۲۲	۶/۱۳۰
۱۲۰	۳/۱۶۴	۳/۱۶۱	۳/۱۹۲
۰۳۱، ۱۴۰	۲/۳۴۶	۲/۳۴۱	۲/۳۵۲
۲۰۰	۱/۸۵۰	۱/۸۵۱	۱/۸۵۴

۳-۴- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2

فعالیت کاتالیزوری کاتالیزگر V-IFNB2 در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. از سیکلو اکتن به عنوان آلکن مبنا استفاده شد و اثر پارامترهای مختلف (حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، اثر دما و زمان) مورد بررسی قرار گرفته و بهینه شدند.



شکل (۳-۳۰): اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده‌ی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حضور کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2

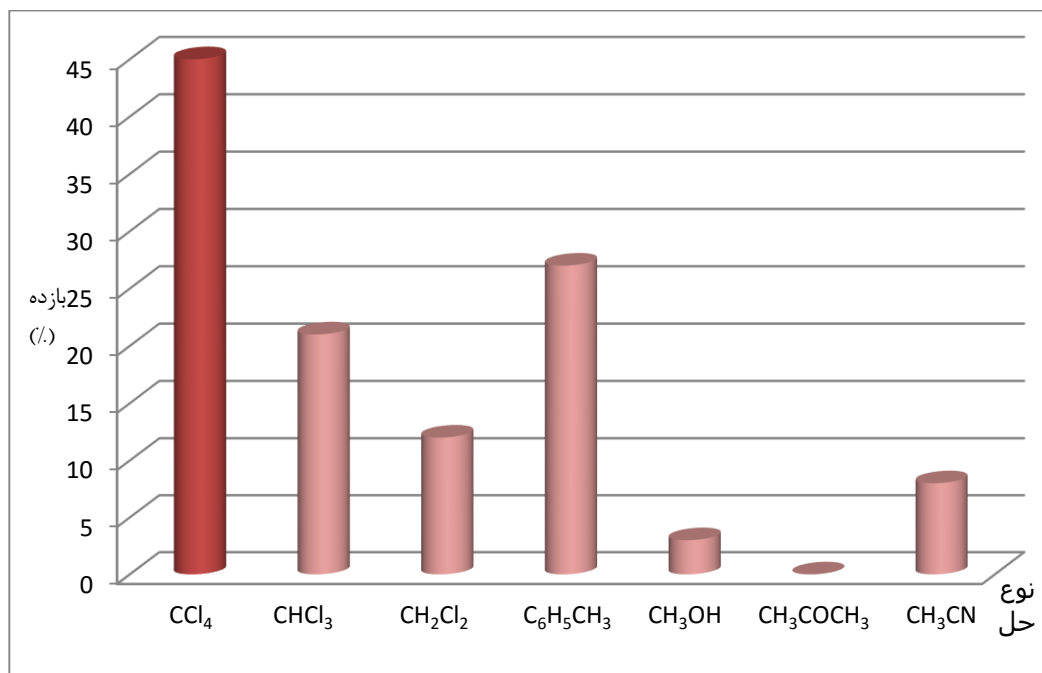
۳-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال با کاتالیزگر V-IFNB2

در بررسی این پارامتر، بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۵-۱) واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر V-IFNB2 در حلال‌های گوناگون انجام شد. داده‌های این بررسی که در جدول (۳-۱۵) و شکل (۳-۳۱) نشان داده شده است بیانگر آن است که در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن حلال‌هایی همچون دی‌کلرومتان، متانول، استون و استونیتریل پایین‌ترین بازده را دارند. بازده این فرآیند در کلروفرم و تولوئن بالاتر است اما بسیار کمتر از تتراکلرید کربن است. بیشترین بازده در تتراکلرید کربن که حلالی غیرقطبی و بدون قابلیت کوئوردینه‌کنندگی است بدست می‌آید. در توضیح این پدیده می‌توان گفت در حلال‌های با قدرت کوئوردیناسیون بالا به ویژه آب و متانول، حلال با کوئوردینه شدن به فلز مرکزی با واکنشگر رقابت نموده و مانع پیوند واکنشگر به فلز مرکزی می‌شود و از اینرو پیشرفت واکنش کند یا حتی متوقف می‌شود. بنابراین حلال‌های غیرقطبی که توانایی کوئوردینه شدن به فلز مرکزی را ندارند همچون تتراکلرید کربن، مناسب‌ترین حلال در این فرآیند هستند.

جدول (۳-۱۵): بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

حلال	بازده واکنش (%)
تتراکلرید کربن	۴۵
کلروفرم	۲۱
دی‌کلرومتان	۱۲
تولوئن	۲۷
متانول	۳

استون	۰
استونیتریل	۸



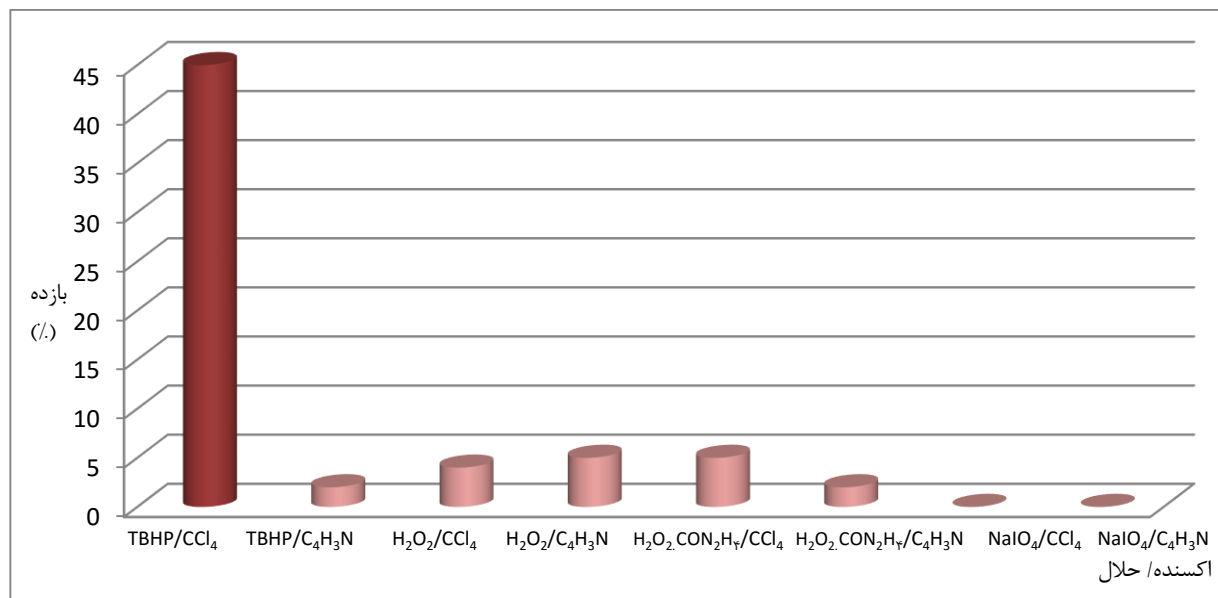
شکل (۳-۳۱): بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

۳-۴-۲- بررسی اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر V-IFNB2

بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر V-IFNB2 در بخش (۲-۵-۲) ارائه شد. داده‌های جدول (۳-۱۶) و شکل (۳-۳۲) نشان می‌دهد که ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به همراه حلال تتراکلرید کربن بازده بیشتری نسبت به اوره هیدروژن پراکسید، سدیم پیریدات و آب اکسیژنه دارد. بنابراین این اکسنده به عنوان اکسنده برتر در دیگر واکنش‌ها به کار گرفته شد.

جدول (۳-۱۶): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای °C ۸۵ به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

بازده واکنش (%)	اکسنده	حلال
۴۵	$t\text{-BuOOH}$	تتراکلرید کربن
۲	$t\text{-BuOOH}$	استونیتریل
۴	H_2O_2	تتراکلرید کربن
۵	H_2O_2	استونیتریل
۵	$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{CON}_2\text{H}_4$	تتراکلرید کربن
۲	$\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{CON}_2\text{H}_4$	استونیتریل
۰	NaIO_4	تتراکلرید کربن
۰	NaIO_4	استونیتریل



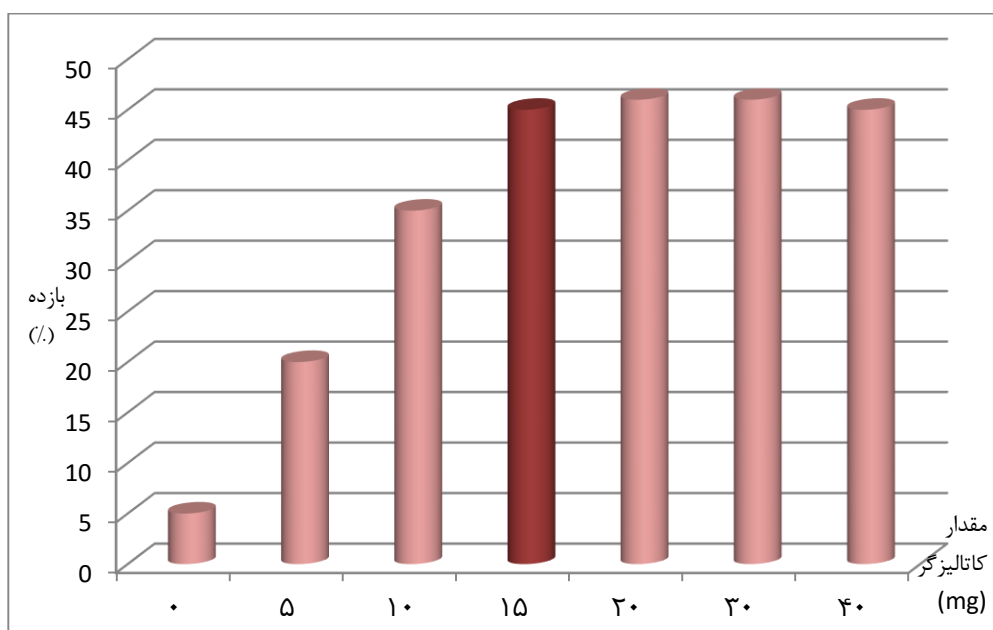
شکل (۳-۳): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای ۸۵ °C به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

۳-۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر V-IFNB2

بر پایه روش گفته شده در بخش (۳-۵-۲) اثر مقدار کاتالیزگر V-IFNB2 در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بررسی شد. بر پایه‌ی داده‌های جدول (۳-۱۷) و شکل (۳-۳۳)، با افزایش مقدار کاتالیزگر، کارایی کاتالیزوری ابتدا افزایش یافته و در ادامه ثابت می‌ماند. در اینجا نقش یون فلزی در کاتالیزگر، فعال کردن اتم اکسیژن در ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید برای انتقال به آلکن می‌باشد. اپوکسایش بدون حضور یون فلزی انجام نمی‌شود زیرا اکسنده به تنهایی قدرت الکتروفیلی کافی برای حمله به پیوند دوگانه اولفین را ندارد [۴۵]. مقدار ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2 به عنوان مقدار مناسب برای ادامه کار انتخاب شد. این مقدار نسبت به کارهای مشابه کمتر می‌باشد که از برتری‌های این سیستم محسوب می‌شود [۴۶، ۴۷].

جدول (۳-۱۷): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۹۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر V-IFNB2

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده واکنش (%)
۰	۵
۵	۲۰
۱۰	۳۵
۱۵	۴۵
۲۰	۴۶
۳۰	۴۶
۴۰	۴۵



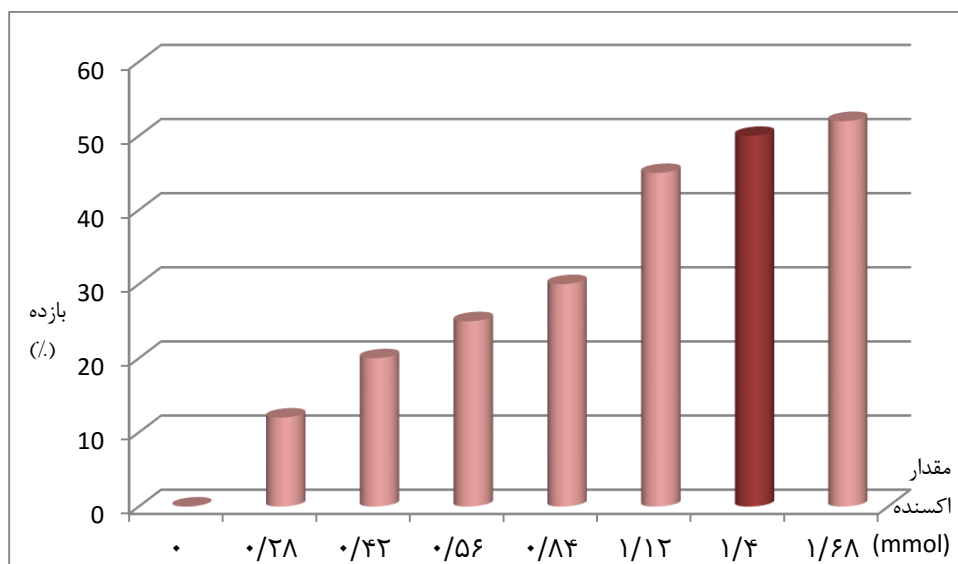
شکل (۳-۳۳): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی مول سیکلواکتن در ۳ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۹۰ دقیقه در حضور کاتالیزگر V-IFNB2

۳-۴-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده با کاتالیزگر V-IFNB2

بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۲-۵-۴) اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر V-IFNB2 بررسی شد و داده‌های آن در جدول (۳-۱۸) و شکل (۳-۳۴) آورده شده است. همانطور که دیده می‌شود، با افزایش مقدار اکسنده در این شرایط، بازده افزایش می‌یابد تا اینکه با به‌کارگیری مقدار ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، بازده به بیشترین مقدار رسیده و ثابت می‌شود بنابراین این مقدار به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. بدین ترتیب در اپوکسایش سیکلواکتن با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر V-IFNB2، همچون کاتالیزگر Mo-IFNB2، نسبت مولی اکسنده به سیکلواکتن ۲ بدست آمد.

جدول (۳-۱۸): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

مقدار اکسنده		نسبت اکسنده به سیکلواکتن	بازده واکنش (%)
(ml)	(mmol)		
۰	۰	۰	۰
۰/۱	۰/۲۸	۰/۴	۱۲
۰/۱۵	۰/۴۲	۰/۶	۲۰
۰/۲	۰/۵۶	۰/۸	۲۵
۰/۳	۰/۸۴	۱/۲	۳۰
۰/۴	۱/۱۲	۱/۶	۴۵
۰/۵	۱/۴	۲	۵۰
۰/۶	۱/۶۸	۲/۴	۵۲



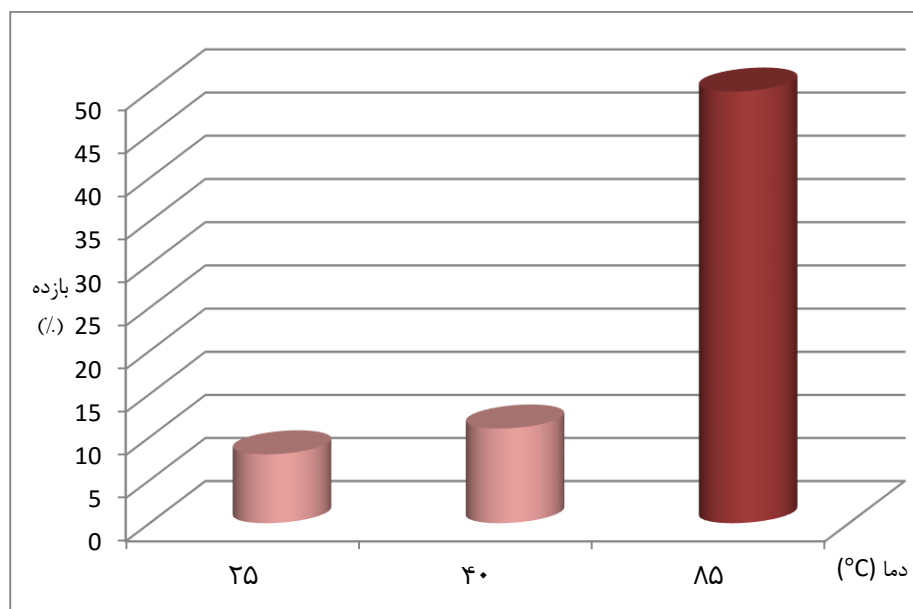
شکل (۳-۳۴): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

۳-۴-۵- بررسی اثر دما با کاتالیزگر V-IFNB2

این پارامتر با واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر V-IFNB2 در دماهای گوناگون بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۵-۵) بررسی شد. بر اساس داده‌های جدول (۳-۱۹) و شکل (۳-۳۵)، افزایش دما باعث پیشرفت بیشتر واکنش می‌شود. از اینرو در این مرحله دمای °C ۸۵ به عنوان دمای مناسب واکنش انتخاب شد.

جدول (۳-۱۹): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

بازده واکنش (%)	دما (°C)
۸	۲۵
۱۰	۴۰
۵۰	۸۵



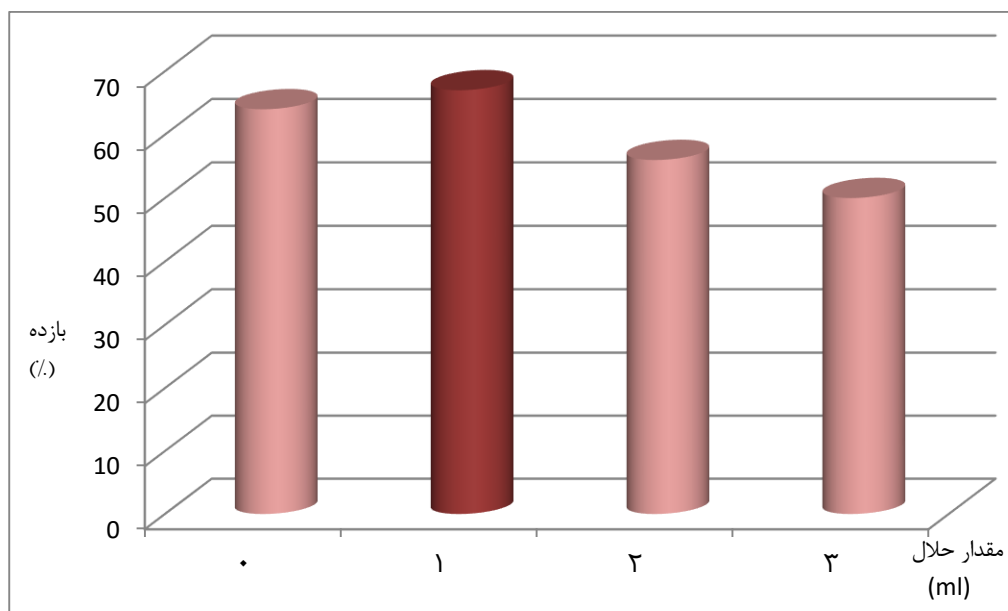
شکل (۳-۳): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۳ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی-مول اکسنده TBHP به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

۳-۴-۶- بررسی اثر مقدار حلال با کاتالیزگر V-IFNB2

بر پایه روش گفته شده در بخش (۲-۵-۶) واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با مقادیر گوناگونی از حلال تتراکلرید کربن انجام شد. داده‌های جدول (۳-۲۰) و شکل (۳-۳۶) نشان می‌دهد که هر چه حلال کمتری به کار رود بازده واکنش افزایش می‌یابد، تا جایی که بدون حلال نیز واکنش انجام می‌شود. بر اساس داده‌های بدست آمده در این مرحله، مقدار ۱ میلی‌لیتر حلال به عنوان مقدار مناسب انتخاب شد.

جدول (۳-۲۰): بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵°C به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

مقدار حلال (ml)	بازده واکنش (%)
۰	۶۴
۱	۶۷
۲	۵۶
۳	۵۰



شکل (۳-۳): بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۹۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

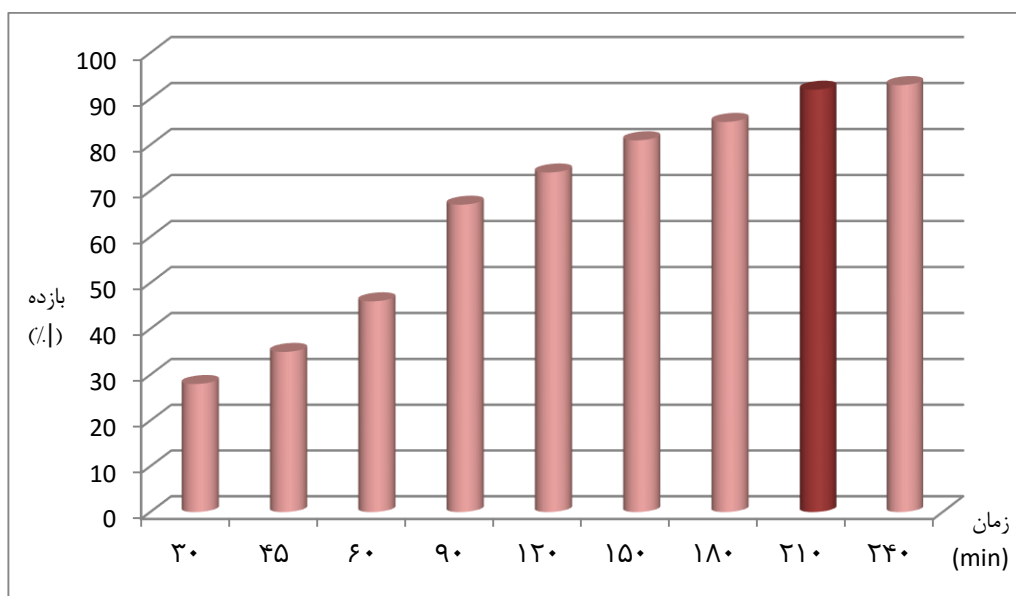
۷-۴-۳- بررسی اثر زمان با کاتالیزگر V-IFNB2

واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر V-IFNB2 در مدت زمان‌های گوناگون، بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۷-۵-۲) بررسی شد. داده‌های جدول (۳-۲۱) و شکل (۳-۳۷)، نشان می‌دهد که مطابق انتظار با افزایش زمان، بازده نیز بیشتر می‌شود تا اینکه پس از ۲۱۰ دقیقه به بیشترین مقدار رسیده، ثابت می‌شود و بدین ترتیب بالاترین بازده بدست می‌آید.

جدول (۳-۲۱): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

زمان (min)	بازده واکنش (%)
۳۰	۲۸
۴۵	۳۵
۶۰	۴۶

۹۰	۶۷
۱۲۰	۷۴
۱۵۰	۸۱
۱۸۰	۸۵
۲۱۰	۹۲
۲۴۰	۹۳



شکل (۳-۳۷): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی-مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

۳-۴-۸- جمع‌بندی شرایط بهینه در اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن

V-IFNB2

همانطور که در جدول (۳-۲۲) دیده می‌شود، شرایط بهینه برای اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده، ۱ میلی‌لیتر تتراکلرید کربن به عنوان حلال، در مدت زمان ۲۱۰ دقیقه می‌باشد.

جدول (۳-۲۲): شرایط بهینه در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزگر V-IFNB2

تتراکلرید کربن، ۱ میلی‌لیتر	نوع و مقدار حلال
$t\text{-BuOOH}$ ، ۱/۴ میلی‌مول	نوع و مقدار اکسنده
۱۵ میلی‌گرم	مقدار کاتالیزگر
۸۵ °C	دما
۲۱۰ دقیقه	زمان

۳-۴-۹- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2

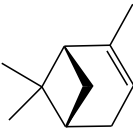
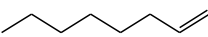
بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۲-۵-۸) و (۲-۵-۹) بررسی اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2 انجام شد. همه‌ی واکنش‌ها با ۰/۷ میلی‌مول آلکن، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2، ۰/۵ میلی‌لیتر (۱/۴ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن انجام شد. α -متیل استایرن ۸۵٪ فرآورده اصلی و ۹٪ فرآورده جانبی، سیکلوهگزن ۹۲٪ فرآورده اصلی و همچنین α -پینن ۷۱٪ فرآورده بعد از گذشت ۳/۵ ساعت بدست می‌دهند. ۱-هگزن ۶۵٪ فرآورده اصلی، ۱-اکتن نیز ۶۱٪ فرآورده اصلی و استایرن ۵۸٪ اپوکسید و ۳۲٪ بنزالدهید به عنوان فرآورده جانبی پس از گذشت ۱۲ ساعت بدست می‌دهند.

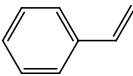
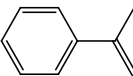
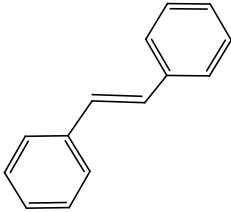
همانطور که دیده می‌شود اپوکسیداسیون آلکن‌های خطی زمان طولانی‌تری نسبت به زمان بهینه‌ی بدست آمده برای سیکلواکتن نیاز دارد. بنابراین با توجه به داده‌های جدول (۳-۲۳) در این سیستم نیز همچون

Mo-IFNB2 آلکن‌های غیرخطی و حلقوی کارایی مناسب‌تری نسبت به آلکن‌های خطی نشان می‌دهند [۴۸,۴۹].

همانطور که گفته شد در بررسی بازده اپوکسایش ترانس-استیلبن، امکان به‌کارگیری کروماتوگرافی گازی وجود ندارد چرا که پیش‌ماده و فرآورده هر دو نقطه جوش بالایی داشته و از ستون GC خارج نمی‌شود، بنابراین برای محاسبه بازده اپوکسید در ترانس-استیلبن از طیف $^1\text{H NMR}$ فرآورده اپوکسایش به‌کار رفت (شکل ۳-۳۸) و با طیف $^1\text{H NMR}$ ترانس-استیلبن مقایسه شد (شکل ۳-۲۱).

جدول (۳-۲۳): بازده حاصل از اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول آلکن‌های گوناگون در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای 85°C در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

نام آلکن	ساختار آلکن	زمان (ساعت)	درصد تبدیل ^a (%)	درصد اپوکسید ^a (%)
سیکلواکتن		۳/۵	۹۲	۹۲
سیکلوهگزن		۳/۵	۹۲	۹۲
α -پینن		۳/۵	۷۱	۷۱
۱-اکتن		۱۲	۶۱	۶۱

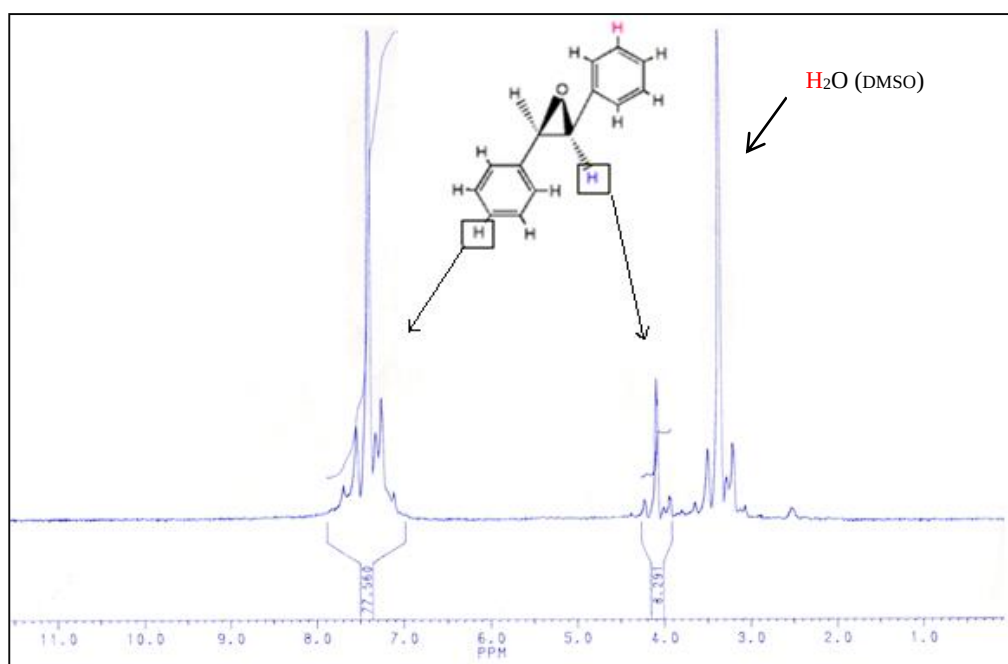
۱-هگزن		۱۲	۶۵	۶۵
استایرن		۱۲	۹۰	^b ۵۸
α -متیل استایرن		۳/۵	۹۴	^c ۸۵
ترانس-استیلبن		۱۲	۹۲	^d ۹۲

(a) بازده بر اساس آلکن نخستین

(b) ۳۲ درصد فرآورده جانبی

(c) ۹ درصد فرآورده جانبی

(d) داده‌های بدست آمده از طیف سنجی رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن



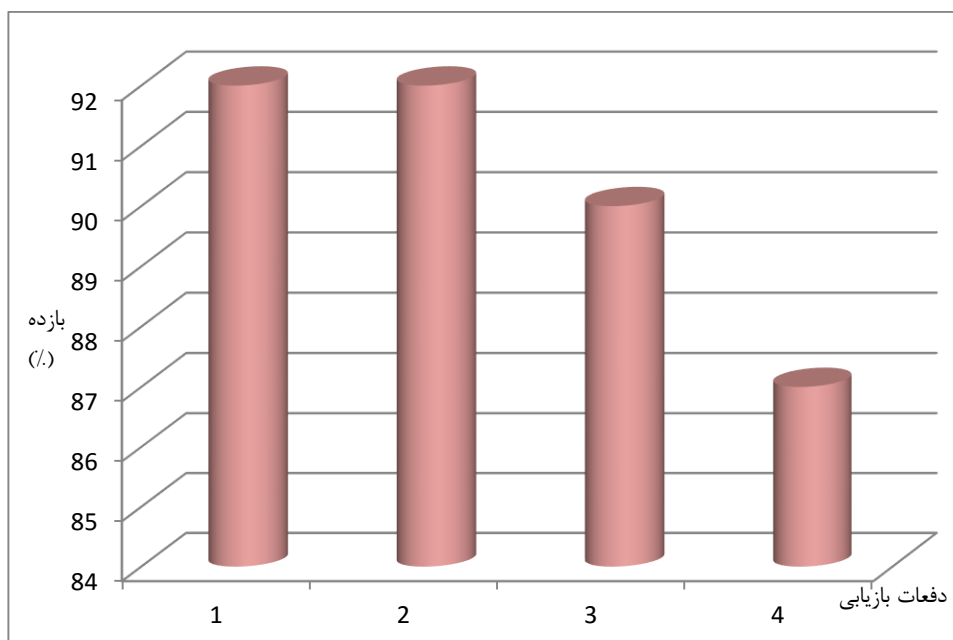
شکل (۳-۳۸): طیف ¹H NMR فرآورده اپوکسایش ترانس-استیلبن با کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2

۳-۴-۱۰- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن V-IFNB2 در اپوکسایش سیکلواکتن

روش بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-IFNB2 در بخش (۲-۵-۱۰) گفته شد. با بررسی داده‌های جدول (۳-۲۴) و شکل (۳-۳۹) دیده می‌شود که این کاتالیزگر پس از ۴ بار استفاده پی‌درپی همچنان ویژگی کاتالیزوری خود را بدون هیچ تغییری حفظ کرده است. این پدیده بیانگر پایداری بسیار بالای این کاتالیزگر است.

جدول (۳-۲۴): بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای °C ۸۵ به مدت ۲۱۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

بازده واکنش (%)	مرتبه بازیابی
۹۲	اول
۹۲	دوم
۹۰	سوم
۸۷	چهارم

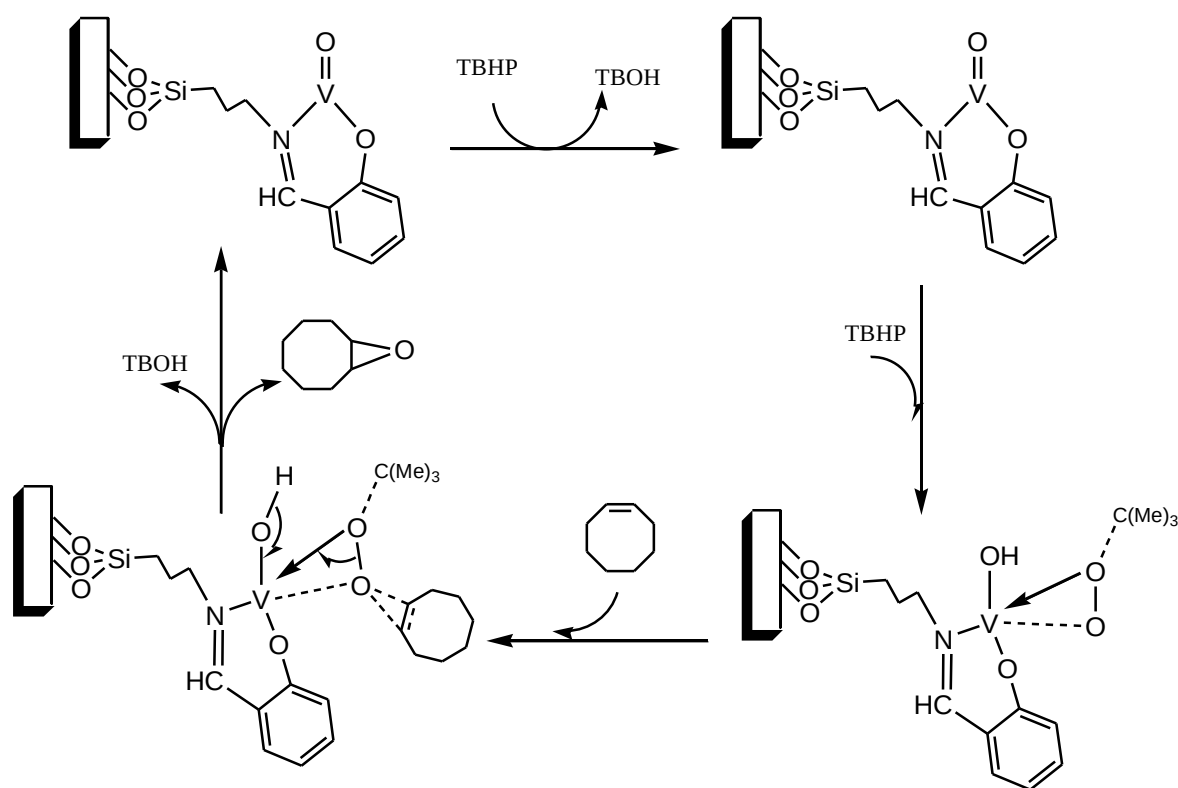


شکل (۳-۳۹): بررسی بازیابی بررسی در اپوکسایش ۰/۷ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای ۸۵ °C به مدت ۲۱۰ دقیقه در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزگر V-IFNB2

۳-۴-۱۱- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به

آلکن

سعید رعیتی و همکارانش مکانیسمی برای انتقال اکسیژن به آلکن پیشنهاد دادند (شکل ۳-۴۰) که در آن ابتدا وانادیوم (IV) به وانادیوم (V) اکسید شده سپس ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به فلز وانادیوم کوئوردینه می‌شود. در پایان با کوئوردینه شدن آلکن به ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و انتقال اکسیژن، ترشیو بوتانول و فرآورده اپوکسایش ایجاد می‌شود [۳۹]. در این فرآیند اگر حلال قدرت کوئوردینه کنندگی بالایی داشته باشد، از کوئوردینه شدن اکسنده به فلز جلوگیری می‌شود. در سیستم کاتالیزوری این پژوهش نیز داده‌های بدست آمده با این پدیده همخوانی دارد، پس مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در این پژوهش نیز، همین مکانیسم است.



شکل (۳-۴۰): مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلو اکتن با کمپلکس وانادیوم [۳۹]

۳-۵- نتیجه‌گیری

با مقایسه سیستم‌های کاتالیزوری تهیه شده در این پژوهش با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه، که در سال‌های گذشته مورد بررسی قرار گرفت، نتایج جالبی بدست آمد که تایید کننده برتری سیستم‌های Mo-IFNB2 و V-IFNB2 است.

در کاتالیزگر نخست، ویژگی کاتالیزوری فلز وانادیوم نشانده شده روی بستر MCM-41 در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بررسی شد که بازده واکنش بسیار پایین بود.

در نمونه دوم که ویژگی کاتالیزوری فلز مولیبدن نشانده شده روی بستر عامل‌دار بررسی شده، با اینکه بازده واکنش بالا است، اما میزان مصرفی کاتالیزگر بسیار زیاد است که از نظر اقتصادی مناسب نیست.

در نمونه‌های سوم و چهارم با مطالعه ویژگی کاتالیزوری فلز مولیبدن قرار گرفته روی بسترهای MCM-41 و نانولوله‌های کربنی، اگرچه مقدار مصرفی کاتالیزگر کم بود و بازده بالا بدست آمد، اما باز هم نسبت به سیستم کاتالیزوری تهیه شده در این پژوهش مقدار زیادی است.

در نمونه پنجم با نشان دادن مستقیم فلز مولیبدن روی خاک مونت موریلونیت کاتالیزگر ناهمگنی تهیه شده که در واکنش اپوکسایش به کار رفت و بازده خوبی را بدست داد. اما میزان مصرفی اکسنده و کاتالیزگر به نسبت بالا بود.

در نمونه ششم که ویژگی کاتالیزوری باز شیف مولیبدن قرار گرفته روی بستر PVC بررسی شده بازده خوبی بدست آمده، اما علاوه بر مقدار مصرفی کاتالیزگر که به نسبت زیاد است، از بستر آلی استفاده شده که در دمای بالا تجزیه شده و از بین می‌رود. اما در سیستم کاتالیزوری تهیه شده در این پژوهش از بستر معدنی استفاده شده که پایداری حرارتی بسیار خوبی دارد.

ردیف	بستر	لیگاند	فلز	شرایط بهینه و بازده واکنش
۱	MCM-41	۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین	VO^{2+}	کاتالیزگر ۱۰۰ mg ، اکسنده/ماده اولیه ۱:۱ ۴۶٪
۲	ZSPP	پلی اتیلن گلیکول	$MoO_2(acac)_2$	کاتالیزگر ۵/۶ g ، اکسنده/ماده اولیه ۱:۲ ۹۵٪
۳	MCM-41	۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، تیوفن ۲-کربالدهید	$MoO_2(acac)_2$	کاتالیزگر ۰/۰۱۶ mmol ، اکسنده/ماده اولیه ۱:۲ ۹۴٪
۴	نانو لوله‌های	۴-آمینو پیریدین	$Mo(CO)_6$	کاتالیزگر ۱۰۰ mg

کربن			اکسنده/ماده اولیه ۱:۲ ۱۰۰٪ (۰/۰۱۷ mmol)
۵	خاک مونت موریلونیت	-	MoO ₂ (acac) ₂ کاتالیزگر ۰/۰۱ mmol اکسنده/ماده اولیه ۱:۴ ۹۸٪
۶	PVC	اتیلن دی آمین، سالیسیل آلدهید	Mo(CO) ₆ کاتالیزگر ۱۵ mg (۰/۰۰۷ mmol) اکسنده/ماده اولیه ۱:۲ ۹۸٪
۷	نانو بوهمیت	۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، سالیسیل آلدهید	Mo(CO) ₆ , VO ²⁺ کاتالیزگر ۱۵ mg (۰/۰۰۴ mmol) ۲ ساعت، اکسنده/ماده اولیه ۱:۲ ۹۸٪ - ۹۲٪

جدول (۳-۲۵): مقایسه سیستم‌های کاتالیزوری Mo-IFNB2 و V-IFNB2 با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه

۳-۶- آینده نگری:

اپوکسایش اولفین‌ها در ۱۰ سال گذشته بسیار مورد توجه بوده و نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون دارند. از این رو ایده‌ی تولید سایر اپوکسیدها بوسیله این کاتالیزگرها می‌تواند مورد بررسی قرار گیرد. همچنین با تهیه بستر نانو بوهمیت در سایر دماهای هیدروترمال می‌توان مساحت سطح بستر را تغییر داد و در تهیه کاتالیزگرها آن را به کار برد. ایده‌ی دیگر به کارگیری لیگاندها یا فلزهای گوناگون برای ساخت کاتالیزگرهای مشابهی است که در فرآیندهای اپوکسایش به کار می‌روند. همچنین می‌توان کاتالیزگرهایی با ویژگی فتوکاتالیزوری تهیه کرد و کارایی آنها را در سایر فرآیندها بررسی نمود.

منابع

- [1] Maurya M. R., Kumar A., Pessoa J. C. (2011) "Vanadium Complexes Immobilized on Solid Supports and their use as Catalysts for Oxidation and Functionalization of Alkanes and Alkenes" *Coord. Chem. Rev.* 11, pp 30.
- [2] Birtill J. J. (2009) "Some Experiences in Industrial Catalysis" *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 305, pp 183.
- [3] Cornils B., Herrmann W. A. (2003) "Concepts in Homogeneous Catalysis: the Industrial View" *J. Catal.*, 216, pp 23.
- [4] Nur H. (2007) "The Design and Synthesis of Heterogeneous Catalyst Systems for Synthesis of Useful Organic Compounds" *Akta KimIndon.*, 3, pp 1.
- [5] Cornils B., Herrmann W. A. (2002) "*Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*", Wiley-VCH, Weinheim, New York.

- [6] Zaera F., Ma Z. (2006) “*Heterogeneous Catalysis by Metals*”, Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Wiley, New York.
- [7] Ansari L. (2010) MSC. thesis, “Biomimetic Oxidation of Organic Compounds by Manganese Schiff base Complex Supported on Polystyrene”, Shahrood University of Technology.
- [8] Jan R. (1999) “*Bioinorganic Catalysts*”, Marcel Dekker Incorporated, New York.
- [9] Delmon B. (2007) “Preparation of Heterogeneous Catalysts, Synthesis of Highly Dispersed Solids and their Reactivity” *J. Thermal Anal. Calor.* 90, pp 49.
- [10] Obald A. G., Goyal k. (1985) “*Encyclopedia of chemical processing*”, John-Wiley, New York.
- [11] Sajiki H. K., Yamada T., Ikawa T., Tsbukla K., Hirota K. (2003) “Preparation of silk fibroin-supported Pd(0) catalyst for chemoselective hydrogenation: reduction of palladium(II) acetate by methanol on the protein”, *Tetrahedron lette*, 44, pp 171.
- [12] Greenwood N. E. (1997) “*Chemistry of elements*”, Oxford, butterworth-Heinemann.
-
- [14] Mirzaee M., Amini M.M., Sadeghi M., Sharbatdaran M. (2004) “Preparation and Characterization of Boehmite, CuO, TiO₂ and Nb₂O₅ by Hydrothermal assisted Sol-gel processing of metal Alkoxides”, *Ceramics Silikáty*, 49, pp 51.
- [15] Rondinini S., Ardizzone S. Cappelletti A. Vertova (2009) “Materials sol Gel Synthesis”, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Italy.
- [16] Brinker C. J. (1990) “*Sol-Gel Science The physics and chemistry of sol-gel processing*” Academic Press, London.
- [17] Champion Y., Fecht H. (2004) “*Nano-Architected and Nanostructured Materials, Fabrication, Control and Properties*” Wiley-VCH, New York.
- [18] Moshfegh A. Z. (2009) “Nanoparticle Catalysts” *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, pp 23.
- [19] Behringer K.D., Blumbel J. (1996) “Immobilization of Carbonylnickel Complexes: A Solid-State NMR Study” *Inorg. Chem.*, 35, pp 1814.

[20] Fernandes T.A., Nunes C.D., Vaz P.D., Calhorda M.J., Brandao P., Rocha J., Goncalves I.S. (2008) "Synthesis and catalytic properties of manganese(II) and oxovanadium(IV) complexes anchored to mesoporous MCM-41", *Microporous Mesoporous Mater.*, 112, pp 14.

[21] Price P. M., Clark J. H., Macquarrie D. J. (۲۰۰۰) "Modified silicas for clean technology" *Chem. Soc. Dalton Trans*, pp 101.

[22] Macho, V., Kralik, M., Hudec, J., Cingelova, J. (2004) "One stage preparation of Schiff's bases from nitroarenes, aldehydes and carbon monoxide at presence of water" *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 209, pp 69.

[23] رحیمی ا. (۱۳۷۳) "شیمی کئوردیناسیون" مرکز نشر دانشگاهی، چاپ دوم.

[24] Radecka P. W., Patroniak V., Lisowski J. (2005) "Metal Complexes of Polyaza and Polyoxaaza Schiff-base Macrocycles", *Coord. Chem. Rev.*, 249, pp 2156.

[25] Hossein N., Nejati Barzoky M. (2008) "Efficient, Convenient and Mild Three component Template Preparation and Characterization of Some New Schiff Base Complexes" *Chem. Soc. Rev.*, 55, pp 858.

[26] Pavia D., Lampman A., Kriz G. (2007) "*Introduction to spectroscopy*" 4th edition,

Rev., 1, pp 379.

[28] Rayati S., Torabi N., Ghaemi A., Mohebbi S., Wojtczak A., Kozakiewicz A. (2008) "Vanadyl tetradentate Schiff base complexes as catalyst for C-H bond activation of olefins with tert-butylhydroperoxide: Synthesis, characterization and structure" *Inorg. Chim. Acta*, 361, pp 1239.

[29] Comils B., Herrmann W.A. (2002) "*App Homogeneous Catalysis With Organometallic*", Wiley VCH verlag GmbH, New York.

[30] Sui Y., Fu X., Chen J., Yin I. (۲۰۰۸) "Grafting Polyethylene Glycols Molybdenum(VI) Complexes on ZSP and their Catalytic Epoxidation of Cyclohexene" *Catal. Commun.*, 9, pp 2616.

[31] Tangestaninejad S., Moghadam M. (2009) "Alkene Epoxidation Catalyzed by Molybdenum Supported on Functionalized MCM-41 Containing N-S Chelating Schiff base ligand", *Catal. Commun.*, ۱۰, pp ۸۵۳.

[32] Moghadam M., Tangestaninejad S. (2010) "Multi-wall Carbon Nanotubes Supported Molybdenum Hexacarbonyl: An Efficient and Highly Reusable Catalyst for Epoxidation of Alkenes with Tert-butyl hydroperoxide" *J. Mol. Catal.*, ۳۲۹, pp ۴۴.

[33] Farais M., Martinelli M. (۲۰۱۱) "Immobilized Molybdenum Acetylacetonate Complex on Montmorillonite K-10 as Catalyst for Epoxidation of Vegetable Oils" *Appli. Catal.*, ۴۰۳, pp ۱۱۹.

[34] Berrocal T., Larrea E. S., Iglesias M., Arriortua M. I. (2011) "Vanadyl Arsenates as Catalysts for Selective Oxidation of Organic Sulfides and Alkenes" *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 335, pp 176.

[35] Lee C.H., Lin T.S., Mou C.Y. (2003) "(VO)²⁺ Ions Immobilized on Functionalized Surface of Mesoporous Silica and Their Activity toward the Hydroxylation of Benzene", *J. Phys. Chem*, 107, pp 2543.

[36] Pescarmona P.P., Jacobs P.A. (2008) "A High-throughput Experimentation Study of the Epoxidation of Alkenes with Transition-metal-free Heterogeneous Catalysts" *Catal. Today*, 137, pp 52.

[37] Bortolini O., Conte V. (2005) "Vanadium (V) Peroxocomplex: Structure, Chemistry and Biological Implications" *J. Inorg. Biochem.* 99, pp 1549.

[38] Kojima M., Taguchi H., Tsuchimoto M., Nakajima K. (2003) "Tetradentate Schiff base-oxovanadium(IV) Complexes: Structures and Reactivities in the Solid State" *Coord.*

hydroperoxide" *C. R. Chimie*, pp 9.

[40] Mirzaee M., (2007), Ph.D. thesis, "Preparation, Stabilization and Characterization of Some Metal Alkoxides and Investigations of Their Hydrolysis by Hydrothermal Assisted Sol-gel Processing" Shahid Beheshti University.

[41] Palitzsch W., Beyer C., Böhme U., Rittmeister B., Roewer G., (۱۹۹۹) "Preparation, Characterization, and Properties of Various Novel Ionic Derivatives of Pentacarbonyltungsten" *Eur. J. Inorg. Chem.* pp ۱۸۱۳.

[42] Lu C., Hughes E.W., Giguere P.A. (1941) "The Crystal Structure of the Urea Hydrogen Peroxide Addition Compound CO(NH₂)₂·H₂O₂", *J. Am. Chem. Soc.*, 63, pp 1507.

[43] Siva A., Murugan E. (2005) "Syntheses of new dimeric-Cinchona alkaloid as a chiral phase transfer catalysts for the alkylation of Schiff base" *J. Mol. Cat. A.*, 241, pp 111.

- [44] Golmohammadpur A. (2011), MSC. thesis, "Polymer Supported Schiff base Molybdenum Catalyst as Effective, Selective in Epoxidation of Alkenes", Shahrood University of Technology.
- [45] Sheldon R. A., Kochi J. K. (۱۹۸۱) "*Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds*", Academic Press, NewYork.
- [46] Zhongkai H., Xiangkai F., Yuedong L. (۲۰۱۱) "Olefin Epoxidation Catalyzed by Schiff base Molybdenum (VI) Complexes Immobilized on to Zirconium Poly (Styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate" *Inorg. Chem. Commun.*, ۱۴, pp ۴۹۷.
- [47] Gupta K. C., Kumar A., Chu-Chie Li. (۲۰۰۹) "Polymer-supported Schiff base complexes in oxidation reactions" *Coord. Chem. Rev.*, ۲۵۳, pp ۱۹۲۶.
- [48] Grivani G., Tangestaninejad S. (۲۰۰۷) "A readily prepared, highly reusable and active polymer-supported molybdenum carbonyl Schiff base complex as epoxidation catalyst" *Inorg. Chem. Commun.*, ۱۰, pp ۹۱۴.
- [49] Tangestaninejad S., Mirkhani V., Moghadam M., Ghrevani G. (۲۰۰۷) "Readily prepared heterogeneous molybdenum-based catalysts as highly recoverable, reusable and active catalysts for alkene epoxidation" *Catal. Commun.*, ۸, pp ۸۳۹.
- [50] Arean C. O., Palomino G. T., Platero E. E., Mentrut M. P. (۱۹۹۷) "Zeolite-supported metal carbonyls: sensitive probes for infrared spectroscopic characterization of the zeolite surface" *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp ۸۷۳.

Abstract

The increasing environmental concern and promotion of "green processes" are forcing the substitution of traditional homogeneous catalysts by solid ones. Among the heterogeneous catalysts, nano-boehmite is a real "green" catalyst, due to their benign nature from an environmental point of view. In this research, nano-boehmite with high surface area ($326\text{m}^2/\text{g}$) and high degree of surface hydroxyl groups, was prepared via hydrothermal assisted sol-gel processing of a 2 M solution of aluminum 2-butoxide in 2-butanol at 100°C for 5 hr (NB). The produced powder was filtered off, and covalently functionalized with 3-(tri-methoxysilyl)propyl amine by refluxing in dry toluene (AFNB). All the terminal amine groups of AFNB then were changed to imine by refluxing with salicylaldehyde in ethanol (IFNB). CHN analysis showed that the amount of amine and imine functionalizing group supported on AFNB and IFNB were 0.33 and 0.32 mmole/g respectively. Vanadium-oxo-sulfate and molybdenum hexa-carbonyl then supported on IFNB, by refluxing in ethanol and THF, respectively. ICP analysis showed that metal loading on IFNB were 0.22 mmol/g

for vanadium and 0.29 mmol/g for molybdenum, respectively. It confirmed also that over 65 and 90% of functionalized groups were metalated with vanadium and molybdenum complexes, respectively. Furthermore, XRD patterns confirmed the retention of the nano-boehmite structure after functionalizing and metal supporting procedures. These supported catalysts were used in epoxidation of cis-cyclooctene and yields of products were investigated by GC. The catalytic procedures for all catalysts were optimized for different parameters such as amount of catalyst (5, 10, 15, 20, 30 and 40mg), type of solvent (chloroform, dichloromethane, carbon tetrachloride, toluene, methanol, acetone and acetonitrile), amount of solvent (0, 1, 2, and 3ml carbon tetrachloride), type of oxidant (t-butyl-hydro-peroxide, hydrogen peroxide, urea-hydrogen peroxide and sodium periodate in carbon tetrachloride and acetonitrile), amount of oxidant (0.1, 0.15, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 and 0.6ml t-butyl-hydro-peroxide), temperature (25, 40 and 85°C) and time (30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 and 210min). It was found that the optimized conditions with over 95% yield for epoxidation of 0.7mmol cis-cyclooctene with these heterogeneous nano-catalysts were 20 or 15mg of catalyst, 1ml carbon tetrachloride as solvent, and 1.4mmol t-butyl-hydro-peroxide as oxidant at 85°C. The differences between these nano-catalysts were arisen on total time of catalytic process. The maximum yields were obtained after 120 and 210min, with Mo-IFNB and V-IFNB respectively. Therefore, among these two catalysts, Mo-IFNB can be chosen as the best because it was yielded the maximum efficiency in shorter period of time which is a crucial factor in scaling up the process to pilot plant. It must be noted that both of these nano-catalysts have over 90% yield without use of any solvent at the same conditions. In addition, recycling experiments revealed that these nano-catalysts could be repeatedly applied for nearly complete epoxidation of alkenes for at least five successive cycles.



Shahrood University of Technology
Faculty of Chemistry

Preparation and Characterization of Schiff base Molybdenum Complexes Supported on Nano-Boehmite and Investigation of Its Catalytic Application

Adonis Amoli

Supervisors:
Dr. B. Bahramian
Dr. M. Mirzaee

September 2012