

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس استیل استوناتو دی اکسی مولیبدن نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آن

دانشجو:

رقیه غلامی

اساتید راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

دکتر مهدی میرزایی

اسفند ۹۲



پیوست شماره ۲

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

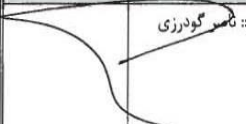
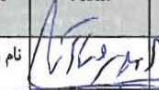
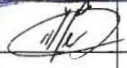
گروه: معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم رقیه غلامی

تحت عنوان: تهیه و شناسایی کمپلکس‌های استیل استون‌اتو دی اکسو مولیبدن نشانده شده بر بستر نانوبوهمیت و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آن

در تاریخ ۹۲/۱۱/۲۱ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد معدنی مورد ارزیابی و با درجه خوب مورد پذیرش قرار گرفت.

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
			بهرام بهرامیان
			مهدی میرزایی

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی: ناصر گودرزی		امیر رضا آزادمهر
			محمد باخرد

تقديم به

پدر و مادر عزیزم

و خواهرانم

تشکر و قدردانی

شکر و سپاس خدای را که با الطاف ربانی اش توفیق داد تا این پایان نامه را به پایان رسانده و از خداوند منان توفیق و سعادت همه پویندگان و رهروان علم و دانش را خواهانم. اکنون که این دوره پرخاطره از دوران تحصیل را به پایان رساندم بر خود واجب می دانم ، حمایت و پشتیبانی دلسوزانه مادر، پدر و خواهرانم که همواره راه گشای مشکلاتم در تمام مراحل زندگی بودند ارج نهاده و مراتب تشکر قلبی را از محبت آنان ابراز دارم. از زحمات فراوان اساتید بزرگوارم جناب آقایان دکتر بهرام بهرامیان، دکتر مهدی میرزایی که با راهنمایی ها و نظرات ارزنده و صبر و حوصله ی فراوان نقش مهمی در به ثمر رساندن این پژوهش داشته اند صمیمانه تقدیر و تشکر می نمایم. از همه دوستان و همکلاسی ها و همچنین از همکارانم آقای قلیزاده و آقای فیضی سپاسگزارم.

تعهد نامه

اینجانب رقیه غلامی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس استیل استوناتو دی اکسی مولیبدن نشانده شده بر بستر نانو بوهمیت و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آن تحت راهنمایی آقای دکتر بهرام بهرامیان و دکتر مهدی میرزایی متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده:

افزایش نگرانی‌های زیست محیطی و پیشرفت فرایند شیمی سبز، جایگزینی کاتالیزگرهای همگن را با انواع ناهمگن آن ضروری کرده است. در این پژوهش نانو بوهمیت با استفاده از روش هیدروترمال سل-ژل تهیه شد که به سبب مساحت سطح بالا (۳۲۶) و دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل سطحی فراوان به عنوان یک بستر مناسب به کار گرفته شد. سپس با لیگاند ۳-تری متوکسی سایلیل پروپیل آمین عامل دار شد. در ادامه کمپلکسی از مولیبدن به نانو بوهمیت عامل دار شده اضافه گردید تا کاتالیزگر Mo-AFNB ناهمگن تهیه شود. سپس این کاتالیزگرها در واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن به کار گرفته شده و بازده واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. این واکنش‌های کاتالیزوری با پارامترهای گوناگونی همچون مقدار کاتالیزگر، نوع حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، دما و زمان بهینه سازی شد. شرایط بهینه برای اپوکسیداسیون ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با این کاتالیزگر ناهمگن، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر، ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن و ۱/۴ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروپراکسید در دمای ۸۰°C به دست آمد. بالاترین بازده برای کاتالیزگر مولیبدن در زمان ۲۱۰ دقیقه به دست آمد. این کاتالیزگر ۳ بار بدون افت بازده بازیافت شد و دوباره به کار گرفته شد.

کلمات کلیدی: نانوبوهمیت، سل-ژل، اپوکسایش آلکن، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، مولیبدن.

(۱) پانزدهمین سمینار شیمی معدنی ایران - دانشگاه سبزوار، شهریور ۱۳۹۲

Molybdenum di acetylacetonate anchored onto amine-functionalised Nano-boehmite and catalytic activity in the epoxidation of Alkenes

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱- کاتالیزورها.....	۳
۱-۲- نگهدارنده‌های کاتالیزورهای ناهمگن و ویژگی‌های آن‌ها.....	۴
۱-۲-۱- نگهدارنده‌های آلی.....	۴
۱-۲-۲- نگهدارنده‌های معدنی.....	۵
۱-۲-۲-۱- بوهمیت.....	۵
۳-۱- فرایند سل-ژل.....	۶
۴-۱- مولیبدن.....	۸
۵-۱- روش نشان دادن کمپلکس‌های فلزی بر گونه‌های معدنی.....	۹
۶-۱- اپوکسایش الفین‌ها.....	۱۰
۶-۱-۱- اپوکسایش الکن‌ها با کاتالیزورهای حاوی مولیبدن.....	۱۰
۷-۱- پژوهش‌های انجام شده با کاتالیزورهای مولیبدن.....	۱۲

فصل دوم: بخش تجربی

۲- بررسی اپوکسایش الکن‌ها به وسیله سیستم کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن تثبیت شده بر روی نانوبوهمیت.....	۱۹
۲-۱- مواد و معرف‌های به کار گرفته شده.....	۱۹
۲-۲- دستگاه‌های به کار گرفته شده.....	۱۹
۲-۲-۱- دستگاه کروماتوگرافی گازی.....	۱۹
۲-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری.....	۲۰
۲-۲-۳- دستگاه پراش پرتو ایکس.....	۲۰

- ۲-۲-۴- دستگاه‌های طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه..... ۲۰
- ۲-۲-۵- ICP..... ۲۰
- ۲-۳- تهیه واکنش‌گرها و کاتالیزگرهای مولیبدن نشانده شده بر روی نانوبوهمیت..... ۲۰
- ۲-۳-۱- تهیه آلکوکسید آلومینیم ۲- بوتوکسید..... ۲۰
- ۲-۳-۲- تهیه بستر نانوبوهمیت..... ۲۱
- ۲-۳-۳- تهیه نانوبوهمیت عامل‌دار شده با لیگاند آمین‌دار شده..... ۲۱
- ۲-۳-۴- تهیه کاتالیزور ناهمگن $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ نشانده شده بر روی نانوبوهمیت دارای آمین..... ۲۱
- ۲-۴- بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن..... ۲۲
- ۲-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال..... ۲۲
- ۲-۴-۲- بررسی اثر نوع اکسنده..... ۲۲
- ۲-۴-۳- بررسی اثر مقدار حلال..... ۲۳
- ۲-۴-۴- بررسی اثر زمان..... ۲۳
- ۲-۴-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده..... ۲۳
- ۲-۴-۶- بررسی اثر مقدار کاتالیزور..... ۲۴
- ۲-۴-۷- بررسی اثر دما..... ۲۴
- ۲-۴-۸- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش سیکلواکتن..... ۲۴
- ۲-۴-۹- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزور ناهمگن..... ۲۵

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۳- بررسی نتایج..... ۲۹
- ۳-۱- تهیه کاتالیزور ناهمگن..... ۲۹
- ۳-۲- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزور ناهمگن MO-AFNB در اپوکسایش سیکلواکتن..... ۳۵

۳۶.....	۱-۲-۳- بررسی اثر نوع حلال.....
۳۸.....	۲-۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده.....
۳۹.....	۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال.....
۴۰.....	۴-۲-۳- بررسی اثر زمان.....
۴۲.....	۵-۲-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده.....
۴۳.....	۶-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر.....
۴۴.....	۷-۲-۳- بررسی اثر دما.....
۴۵.....	۸-۲-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۴۷.....	۹-۲-۳- جمع‌بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزور ناهمگن.....
۴۷.....	۱۰-۲-۳- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر.....
۴۹.....	۱۱-۲-۳- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری دارای مولیبدن.....
۵۰.....	۴-۳- نتیجه‌گیری.....
۵۲.....	۵-۳- آینده‌نگری.....
۵۳.....	پیوست.....
۵۴.....	منابع.....

فهرست شکل‌ها

فصل اول: مقدمه

- شکل ۱-۱: ساختار بوهمیت..... ۶
- شکل ۲-۱: تترا اتوکسید سیلیسیم ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)..... ۷
- شکل ۳-۱: فرایند سل-ژل و مراحل آن..... ۸
- شکل ۴-۱: اپوکسایش استایرن با پربنزوئیک اسید..... ۱۰
- شکل ۵-۱: چرخه کاتالیزوری جابه‌جا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن..... ۱۱
- شکل ۶-۱: قرار گرفتن مولیبدن (IV) روی MCM-41 عامل‌دار شده..... ۱۲
- شکل ۷-۱: قرار گرفتن مولیبدن (VI) روی MCM-41..... ۱۳
- شکل ۸-۱: قرار گرفتن مولیبدن (IV) بر روی نانو لوله‌های کربن..... ۱۴
- شکل ۹-۱: قرار گرفتن مولیبدن (VI) روی خاک مونت موریلونیت K10..... ۱۴
- شکل ۱۰-۱: قرار گرفتن مولیبدن (IV) بر روی سیلیکای عامل‌دار شده..... ۱۵

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- شکل ۱-۳: عامل‌دار کردن نانو بوهمیت با گروه آمین، تهیه AFNB..... ۳۰
- شکل ۲-۳: تهیه لیگاند بر روی بستر نانو بوهمیت و نشان دادن فلز بر روی آن و تهیه Mo-AFNB..... ۳۰
- شکل ۳-۳: a طیف FT-IR بوهمیت..... ۳۲
- شکل ۳-۳: b طیف FT-IR بوهمیت آمین‌دار شده (AFNB)..... ۳۲
- شکل ۳-۳: c طیف FT-IR کاتالیزگر ناهمگن (Mo-AFNB)..... ۳۲

- شکل ۳-۴: الگوی XRD بوهمیت..... ۳۴
- شکل ۳-۵: الگوی XRD کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۳۵
- شکل ۳-۶: اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروزن پراکسید با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۳۶
- شکل ۳-۷: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی متر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۳۰۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن..... ۳۷
- شکل ۳-۸: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای ۸۰ °C به مدت ۳۰۰ دقیقه در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن..... ۳۹
- شکل ۳-۹: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلریدکربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۰ °C به مدت ۳۰۰ دقیقه در ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن..... ۴۰
- شکل ۳-۱۰: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن..... ۴۱
- شکل ۳-۱۱: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن..... ۴۳
- شکل ۳-۱۲: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ °C..... ۴۴
- شکل ۳-۱۳: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن به مدت ۲۱۰ دقیقه..... ۴۵
- شکل ۳-۱۴: بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن به مدت ۲۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ °C..... ۴۶

شکل ۳-۱۵ : مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس مولیبدن.....۵۰

فهرست جدول فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- جدول ۳-۱: مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های نانو بوهمیت تهیه شده Mo-AFNB با نمونه استاندارد بوهمیت..... ۳۳
- جدول ۳-۲: الگوی XRD نمونه استاندارد بوهمیت..... ۳۴
- جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۲۱۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB ۳۷
- جدول ۳-۴: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت ۲۱۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۳۸
- جدول ۳-۵: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۲۱۰ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۴۰
- جدول ۳-۶: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۰/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۴۱
- جدول ۳-۷: بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB..... ۴۲
- جدول ۳-۸: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP به مدت ۲۱۰ دقیقه در دمای جوش حلال..... ۴۴
- جدول ۳-۹: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۰/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزور ناهمگن..... ۴۵
- جدول ۳-۱۰: بررسی بازیابی کاتالیزور ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی‌مول اکسنده TBHP در ۰/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزور به مدت ۲۱۰ دقیقه در دمای °C..... ۴۶

جدول ۱۱-۳: شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن.....۴۷

جدول ۱۲-۳: داده‌های حاصل از اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزور ناهمگن Mo-AFNB، ۰/۵ میلی مول آلکن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن در زمان‌های مختلف و دردمای جوش حلال.....۴۸

جدول ۱۳-۳: مقایسه سیستم کاتالیزوری Mo-AFNB با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه.....۵۱

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱- کاتالیزگرها:

کاتالیزور ترکیبی است که با مقادیر کم نسبت به واکنشگرها استفاده شده و بدون مصرف شدن در طی واکنش، سرعت واکنش را تغییر می‌دهد. کاتالیزگرها به دو دسته همگن^۱ و ناهمگن^۲ تقسیم می‌شوند. هر دو دسته در صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند اما سهم کاتالیزگرهای همگن بسیار کمتر می‌باشد و در حدود ۸۵ درصد فرایندهای کاتالیزوری صنعتی با کاتالیزورهای ناهمگن انجام می‌شوند. کاتالیزگرهای همگن نسبت به گونه‌های ناهمگن دارای برتری‌هایی می‌باشند. نخست آنکه همه مکان‌های فعال کاتالیزوری قابل دسترس می‌باشد، زیرا کاتالیزگر با واکنشگرها در یک فاز قرار دارد که افزون بر آن، شیمی‌گزینی^۳، فضاگزینی^۴ و انانتیومرگزینی^۵ با این کاتالیزگر ساده‌تر کنترل می‌شود. اما شیوه‌های جداسازی فرآورده همچون تقطیر، کروماتوگرافی و استخراج در بیشتر فرایندها سبب تجزیه شدن کاتالیزگر می‌شود. همچنین، با اینکه بسیاری از این کاتالیزگرهای همگن، نظیر کمپلکس‌های فلزی، در بیشتر واکنش‌های آلی فعال هستند، اما یکی از مسائل مهم در به‌کارگیری آن‌ها، بازیابی این کاتالیزگرهای همگن از محیط واکنش است. بنابراین قرار دادن گونه‌های فلزی بر روی بستر و تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن از به‌کارگیری کاتالیزگرهای همگن سودمندتر است چرا که به‌سادگی می‌توان کاتالیزگر را از واکنشگرها و فرآورده‌ها جدا نمود. این ویژگی برای کاتالیزگرهای سمی و گران‌قیمت بسیار مهم می‌باشد. از دیگر برتری‌های کاتالیزگرهای ناهمگن می‌توان کاهش مسیرهای غیرفعال شدن با جدا شدن محل‌های فعال از یکدیگر و نگهداری ساده‌تر آن‌ها را نام برد. از این‌رو، در تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن بایستی ویژگی‌هایی را در نظر گرفت. یکی از این ویژگی‌ها آن است که شیوه تهیه کاتالیزگر بایستی به‌گونه‌ای باشد که بر کارایی کاتالیزوری تاثیر نگذارد، بدین شکل که ممکن است کارایی کاتالیزگر با توجه به لیگاند و نگهدارنده برگزیده، پایین باشد و از این‌رو

¹ Homogeneous

² Heterogeneous

³ chemo selectivity

⁴ stereo selectivity

⁵ enantiomer selectivity

می‌بایست برای بهبود کارایی کاتالیزگر، گونه‌های جایگزین به کار گرفته شوند. افزون بر آن گزینش‌پذیری انتخاب‌گری کاتالیزگر نشانده شده بر بستر می‌بایست نسبت به کاتالیزگر مشابه همگن بهتر یا حداقل برابر باشد. در پایان، جداسازی کاتالیزگر ناهمگن با یک شیوه ساده امکان‌پذیر باشد و حداقل ۹۵ درصد کاتالیزگر بازیافت گردد [۵-۱].

۱-۲- نگهدارنده‌های کاتالیزگرهای ناهمگن و ویژگی‌های آن‌ها

یکی از ابزارهای مهم در کنترل ساختار و پایداری یک کاتالیزگر، انتخاب یک نگهدارنده‌ی مناسب است. نگهدارنده قسمت بدنه‌ی کاتالیزگر را می‌سازد که بخش کارآمد کاتالیزگر روی آن پیوند می‌شود. یک نگهدارنده باید از نظر شیمیایی بی‌اثر باشد و مساحت سطح ویژه‌ی بالایی داشته باشد. نگهدارنده‌ها در بیشتر موارد کارایی کاتالیزوری ندارند و برای افزایش پایداری مکانیکی و حرارتی کاتالیزگر به کار گرفته می‌شوند که از خرد شدن و کلوخه شدن آن جلوگیری می‌کند. برای این‌که بتوان کاتالیزگرهای ناهمگن را در صنعت به کار گرفت بایستی کاتالیزگر کارایی و گزینش‌پذیری بالایی داشته باشد. نگهدارنده‌ها نسبت به گونه‌های کارآمد کاتالیزگر ارزان‌تر بوده و دارای مساحت سطح زیادی می‌باشد [۶ و ۷].

۱-۲-۱- نگهدارنده‌های آلی

در فرایندهای کاتالیزوری ناهمگن، بسترهای آلی با ویژگی‌های گوناگون همچون پلیمرهای دارای اتصال عرضی، پلیمرهای محلول و نامحلول و پلیمرهای حفره‌دار به کار گرفته شده‌اند. کاربرد پلی استایرن و پلی (استایرن-دی-وینیل بنزن) بیش از سایر نگهدارنده‌های پلیمری گزارش شده‌اند که این به سبب ارزان بودن، در دسترس بودن، قدرت مکانیکی مناسب، بی‌اثر بودن از دیدگاه شیمیایی و سادگی عامل‌دار کردن آن‌ها می‌باشد. دیگر پلیمرهای پرکاربرد از این دیدگاه پلی وینیل کلرید، پلی آکریلات و سلولز می‌باشند [۸]. این پلیمرها افزون بر خواص مکانیکی خوب همچون مقاومت در برابر سایش و پایداری گرمایی، می‌بایست دستیابی به حفره‌های آن‌ها ساده بوده و دارای محل‌های

مناسبی برای پیوند کاتالیزگر به پلیمر باشد. از همه مهم‌تر، این پلیمرها می‌بایست حلالیت پایینی در محیط واکنش داشته باشد. همه این‌ها، بیشتر پلیمرهای آلی از دیدگاه شیمیایی و گرمایی ناپایدار بوده و نفوذ واکنشگر برای رسیدن به مکان‌های فعال آن‌ها سخت است. بنابراین تلاش برای یافتن نگهدارنده‌های پلیمری پایدارتر با مکان‌های کارآمد در دسترس‌تر، همچنان ادامه دارد.

۱-۲-۲- نگهدارنده‌های معدنی

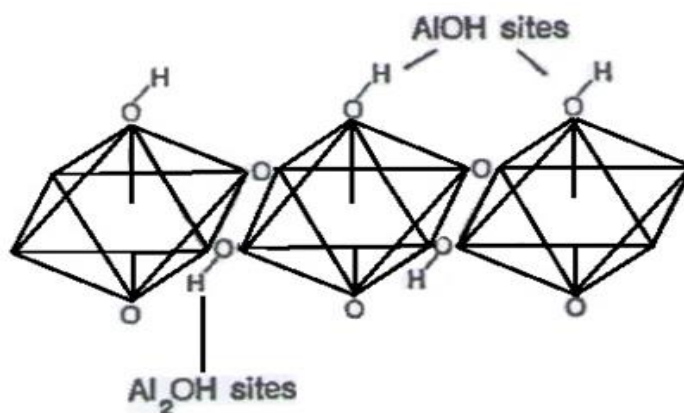
اگر چه نگهدارنده‌های معدنی کمتر از پلیمرهای آلی به‌عنوان نگهدارنده به‌کار گرفته شده‌اند، اما برتری‌های آن‌ها نسبت به پلیمرها عبارتند از: پایداری گرمایی بالا، بی‌تغییر بودن ساختار در حلال‌های گوناگون، ماندگاری طولانی‌تر و برهمکنش ناچیز با کاتالیزگر نشانده شده. بسیاری از نگهدارنده‌های معدنی دارای گروه‌های هیدروکسیل سطحی می‌باشند که می‌توانند برای اتصال گروه‌های مختلف به‌کار گرفته شوند. امروزه شیوه‌های اصلاح سطح اکسیدهای معدنی با تغییر گروه‌های هیدروکسیل سطحی برای تهیه فازهای ساکن کروماتوگرافی و پیوند کاتالیزگرهای گوناگون بسیار گسترش یافته‌اند [۹]. از میان نگهدارنده‌های معدنی، سیلیکا، تیتانیوم دی‌اکسید، زئولیت‌ها و MCMها بیشتر به‌کار گرفته شده‌اند.

۱-۲-۲-۱- بوهمیت

بوهمیت^۱ اکسی هیدروکسید آلومینیوم، AlOOH ، با مقادیر مولکول‌های آب و اندازه بلوری گوناگون می‌باشد که جایگاه ویژه‌ای در تهیه کاتالیزگرها و مواد گوناگون با پایه آلومینا دارد. بوهمیت دارای آرایش h.c.p از آنیون‌های اکسیژن است که تمامی حفره‌های هشت‌وجهی آن را کاتیون‌های Al پر کرده‌اند. ساختار آن از واحدهای $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ یا $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$ هشت‌وجهی انحراف یافته که با پیوندهای هیدروژنی کنار هم قرار گرفته‌اند، شکل گرفته است (شکل ۱-۱) [۱۰، ۱۱]. اتم‌های اکسیژن که بر روی سطح بوهمیت قرار گرفته‌اند دهنده‌های الکترون هستند که می‌توانند با گونه‌های فعال به

^۱Boehmite

سادگی پیوند کووالانسی برقرار کنند. این ساختار با داشتن ذره‌هایی در ابعاد نانو مساحت سطح بسیار بالایی داشته و می‌تواند در جایگاه یک نگهدارنده برای ساخت نانو کاتالیزورها به کار گرفته شود. یکی از روش‌های سنتز آن هیدروترمال سل-ژل می‌باشد.



شکل ۱-۱: ساختار بوهمیت [۱۰].

۱-۳- فرایند سل-ژل

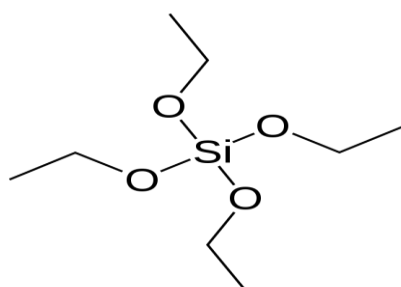
فرایند سل-ژل^۱ یک روش شیمیایی تر برای تهیه انواع نانو ساختارها به‌ویژه نانو ذرات هادی اکسیدهای فلزی می‌باشد که نسبت به روش‌های دیگر دارای مزیت‌های زیادی است همچون سنتز در دمای پایین، تهیه فرآورده‌هایی با خلوص بالا، بازدهی بسیار بالا، تولید قطعات اپتیکی با اشکال پیچیده، امکان طراحی کامپوزیت از اکسیدهای فلزی، امکان به‌کارگیری فرآورده به شکل الیاف، آئروژل^۲ یا لایه‌های نازک برای پوشش سطح و تولید مواد متخلخل واکنش‌پذیری بالای پیش ماده‌ها و انجام این فرآیند در فاز محلول، امکان کنترل دقیق ساختار فرآورده‌ها با تنظیم متغیرهای مرحله نخست تشکیل سل و یا ژل را فراهم می‌آورد. اگر چه ریشه‌ی فرایندهای سرامیکی بر پایه‌ی علم شیمی به ۴۰۰۰ سال قبل از میلاد مربوط می‌شود، ولی مفهوم کنترل شکل و ساختار مولکولی سرامیک‌ها و شیشه‌ها بابه‌کارگیری شیمی سل-ژل به کشفیات برگمن^۳ روی شیشه‌های آبی در سال ۱۷۷۹ باز می‌گردد. پس از آن در دهه ۱۹۵۰ بررسی‌های گسترده‌ای در زمینه‌ی تهیه‌ی سرامیک‌ها و

^۱ Sol-gel

^۲ Aerogel

^۳ Bergman

ساختارهای شیشه‌ای با روش سل-ژل انجام شد [۱۲ و ۱۳]. الوکسیدهای فلزی از خانواده ترکیبات فلزی آلی می‌باشند که شامل یک بنیان آلی متصل به یک عنصر فلزی یا شبه فلزی بوده و پیش ماده‌ای برای فرآیند سل-ژل هستند. یکی از الوکسیدهایی که بسیار بررسی شده است تترا اتوکسید سیلیسیم یا $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ می‌باشد (شکل ۱-۲) که با نام تترا اتوکسی سیلان نیز شناخته می‌شود.



شکل ۱-۲: تترا اتوکسید سیلیسیم $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4)$

فرایند سل-ژل که در شکل ۱-۳ ملاحظه می‌کنید برای به دست آوردن گونه‌های معدنی از پیش ماده‌های الوکسیدی در چند مرحله متوالی رخ می‌دهد. این فرایندها به قرار زیر هستند:

۱- مخلوط کردن پیش ماده‌ها^۱

۲- شکل دهی^۲

۳- ژل شدن^۳

۴- کهنه شدن^۴

۵- خشک شدن^۵

۶- آب گیری یا پایدار کردن شیمیایی^۶

۷- متراکم کردن^۷

¹ mixing

² forming

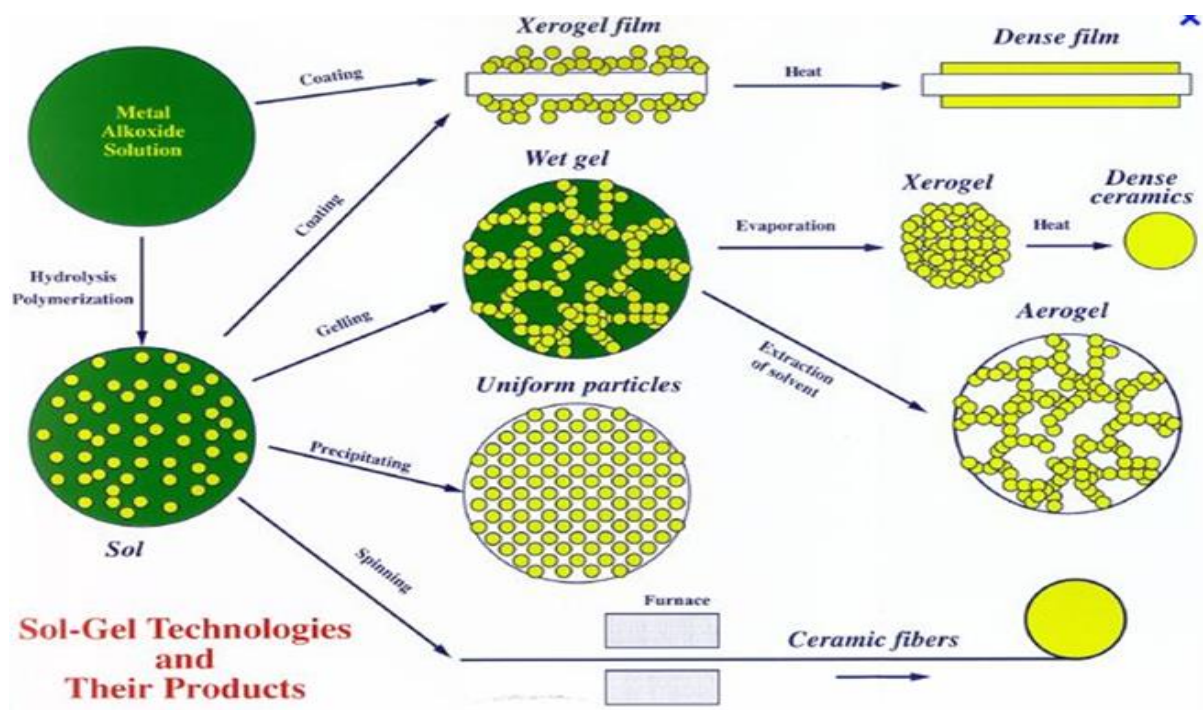
³ gelation

⁴ aging

⁵ drying

⁶ dehydration or chemical stabilization

⁷ densification and sintering



شکل ۱-۳: فرایند سل-ژل و مراحل آن [۱۴].

۱-۴- مولیبدن (Mo)

این عنصر در دومین سری واسطه جای دارد. مولیبدن و تنگستن از نظر شیمیایی مشابهاند، اگر چه تفاوت‌هایی بین آن‌ها در انواع ترکیباتی که تشکیل می‌دهند وجود دارد. حالت دو ظرفیتی که در مورد کروم به‌خوبی مشخص شده است در مورد مولیبدن و تنگستن جز ترکیباتی که در آن‌ها پیوندهای قوی فلز-فلز وجود دارد، به‌خوبی شناخته نشده‌اند. مولیبدن و تنگستن علاوه بر داشتن حالات اکسایش متعدد، در ترکیبات خود دارای استرئوشیمی گوناگون می‌باشد و شیمی این دو عنصر در بین عناصر واسطه از پیچیده‌ترین آن‌ها است. مولیبدن یکی از عناصر واسطه است که از دیدگاه بیولوژیکی نیز فعال است و به نظر می‌رسد که یک عنصر لازم در تغذیه‌ی حیوانات می‌باشد، ولی از نظر کمی مقدار جزئی از آن لازم است. همچنین روشن شده است که باکتری‌های تثبیت‌کننده‌ی ازت، آنزیم‌هایی دارند که دارای Mo و Fe می‌باشند. مولیبدن بیشتر به شکل سنگ معدن مولیبدنیت (MoS_2)، یافت می‌شود. مقدار کم MoS_2 در کانی‌ها به روش غوطه‌ور ساختن در کف (فلوتاسیون) تغلیظ می‌گردد. سپس کانی تغلیظ شده را به MoO_3 تبدیل می‌شود که پس از خالص کردن

به وسیله ی هیدروژن به فلز کاهش داده می شود. از کاهش مولیبدن اکسید به مولیبدن به وسیله ی کربن باید اجتناب گردد، زیرا در طی این عمل به جای فلز، کربور تشکیل می گردد. فلز مولیبدن ابتدا به صورت پودر تهیه می گردد و رنگ خاکستری تیره دارد، ولی هنگامی که به وسیله ی ذوب کردن به صورت توده ای از فلز در می آید دارای جلای سفید نقره ای با ظاهر و خواص فلزی است. هدایت الکتریکی آن ۳۰ درصد نقره می باشد و این فلز بسیار دیرگداز است [۱۵].

۵-۱- روش نشان دادن کمپلکس های فلزی بر گونه های معدنی

روش های گوناگونی برای نشان دادن کمپلکس های فلزی بر روی نگهدارنده ها به کار برده می شود که از آن میان دو دسته ی زیر را بررسی می کنیم:

۱- روش هایی که در آن سعی می شود کروی کوئوردیناسیون فلز دست نخورده بماند. این روش ها می توانند به گونه ی زیر دسته بندی شوند:

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

ب) کپسوله کردن^۱ کاتالیزگر در حفره های خالی نگهدارنده ی آلی یا معدنی

۲- روش هایی که در آن ها کمپلکس های فلزی با پیوند هسته ی فلزی بر اتم های سطحی بر روی تکیه گاه قرار می گیرند و به دو روش جداگانه بررسی می شوند:

الف) روشی که کمپلکس فلزی به شکل یک کاتالیزگر همگن پیش ساز رفتار می کند.

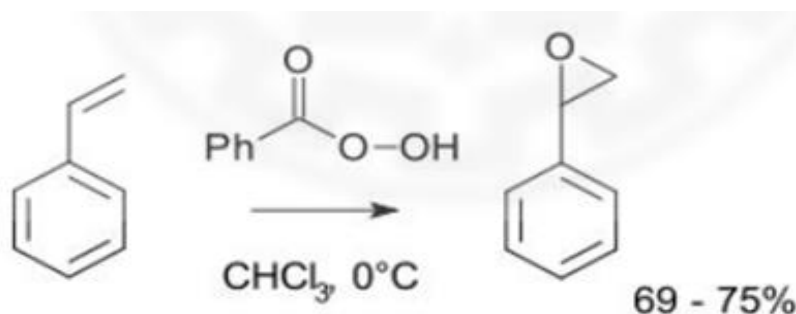
ب) روشی که کمپلکس پیش ساز آلی-فلزی به تکیه گاه پیوند می شود و در فرایند بعد آن، این کمپلکس پیوند شده بر روی تکیه گاه به روش شیمیایی به کاتالیزگر مولکولی تبدیل می شود. این گروه از کاتالیزگرها را کاتالیزگرهای مولکولی ناهمگن^۱ می نامند.

^۱ Encapsulation

پیوند کاتالیزگرهای همگن روی اکسیدهای فلزی یا پلیمرهای دارای لیگاند کوئوردینه شونده یکی از نخستین روش‌هایی بوده که در آن پلیمرهای آلی و یا اکسیدهای معدنی ابتدا دارای گروه فعال شده و سپس کاتالیزگر فلزی با پیوند این گروه به تکیه‌گاه با نیروی الکترواستاتیکی یا کووالانسی به آن پیوند می‌شوند. اکثر گروه‌هایی که بر روی تکیه‌گاه پیوند می‌شوند آن‌هایی هستند که دارای یک یا چند اتم دهنده‌ی فسفر، نیتروژن، اکسیژن یا گوگرد هستند [۱۶].

۱-۶- اپوکسایش اولفین‌ها

اپوکسیدها از واکنش آلکن‌ها با واکنشگرهای دارای پراکسید به‌دست می‌آید. واکنشگرهای پراکسیدی ترکیباتی مثل هیدروژن پراکسید، پر اکسی کربوکسیلیک اسیدها و آلکیل هیدرو پراکسیدها می‌باشند. به عنوان مثال در تولید پروپیلن اکسید از پروپیلن، ترشیو بوتیل هیدروپراکسید یا اتیل بنزن هیدروپراکسید به‌کار گرفته می‌شوند [۱۷]. در شکل ۱-۴ اپوکسایش استایرن با پربنزوئیک اسید نشان داده شده است.



شکل ۱-۴: اپوکسایش استایرن با پربنزوئیک اسید [۱۷].

۱-۶-۱- اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزورهای حاوی مولیبدن

کمپلکس‌های مولیبدن برای واکنش‌های اپوکسایش با آلکیل هیدروژن پراکسید در جایگاه اکسند بسیار مناسب هستند. مکانیسم سوزاک بر مبنای تشابه ساختاری کاتالیزگر در این زمینه پذیرفته

² Heterogeneous molecular catalyst

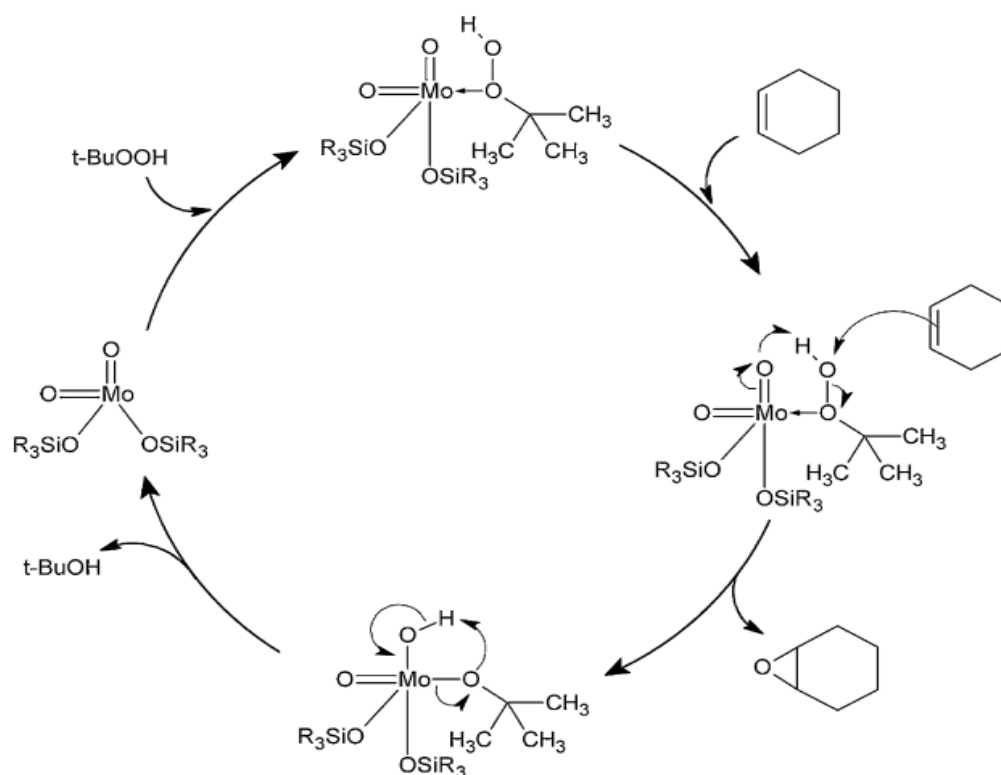
شده است که نمونه‌ای از آن برای اپوکسایش سیکلوهگزن با TBHP در شکل (۵-۱) آمده است. فرایندهای پایه به قرار زیر هستند:

۱- تشکیل کمپلکس میانی $t\text{-BuOOH(L)}_2\text{MoO}_2$ و فعالسازی مولکول TBHP

۲- برهم‌کنش بین آلکن و مولکول TBHP که در کوئوردیناسیون داخلی کمپلکس مولیبدن رخ می‌دهد.

۳- شکل‌گیری اپوکسید و به‌دست آمدن $t\text{-BuOH}$ از TBHP

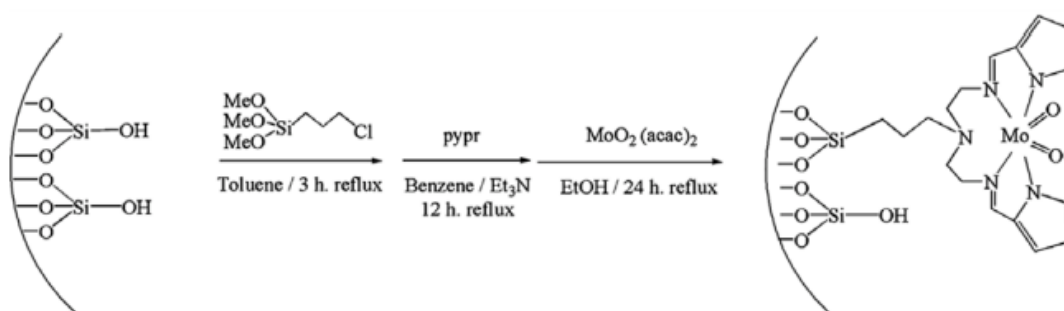
۴- جانشینی $t\text{-BuOH}$ با TBHP و به‌دست آوردن دوباره کمپلکس میانی $t\text{-BuOOH(L)}_2\text{MoO}_2$



شکل ۵-۱: چرخه کاتالیزوری جابه‌جا شدن اکسیژن به اولفین‌ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و کاتالیزگر مولیبدن [۱۸].

۷-۱- پژوهش‌های انجام شده با کاتالیزگرهای مولیبدن

در سال ۲۰۰۷ مستری فراهانی^۱ و همکارانش با نشانیدن مولیبدن روی بستر MCM-41 عامل‌دار شده با لیگاند شیف باز دو دندانه N₄ کاتالیزگری تهیه کردند که اپوکسایش اولفین‌ها را با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال کلروفرم، به صورت انتخابی انجام می‌داد (شکل ۶-۱).

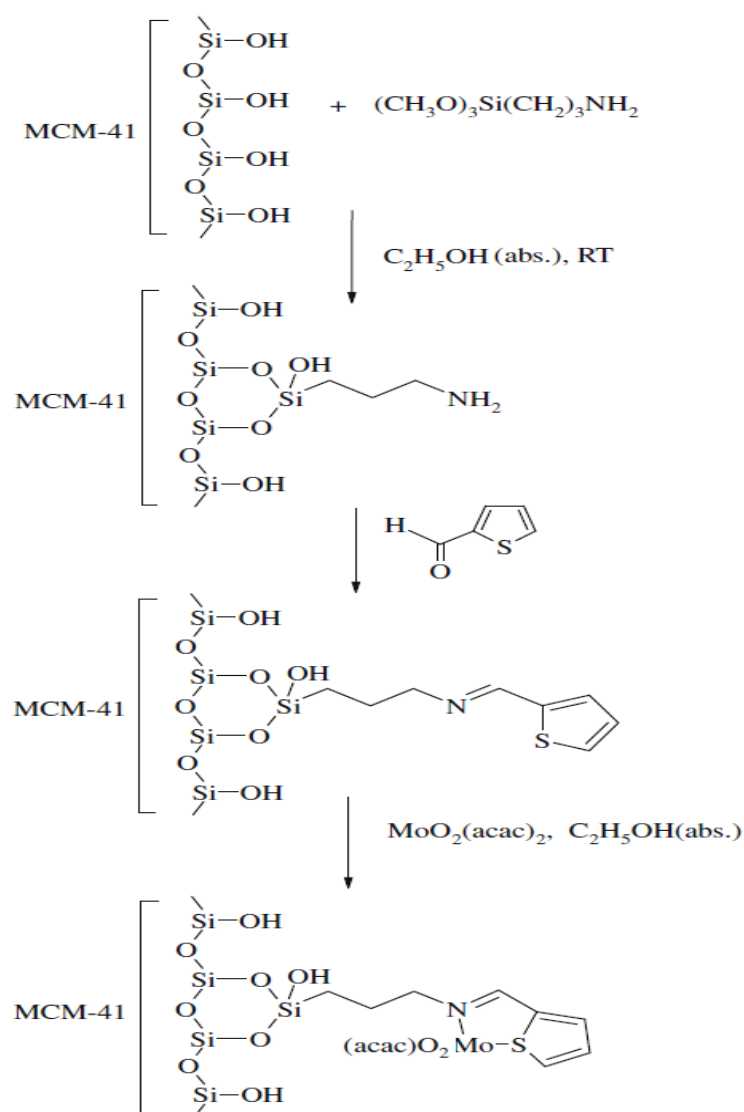


شکل ۶-۱: قرار گرفتن مولیبدن (IV) روی MCM-41 عامل‌دار شده [۱۹].

در سال ۲۰۰۹ تنگستانی نژاد^۲ و همکارانش اپوکسایش کاتالیزوری اولفین‌ها با اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر MoO₂(acac)₂ نشانده شده روی بستر MCM-41 را گزارش کردند. این کاتالیزگر که دارای لیگاند باز شیف کی‌لیت شده از اتم‌های دهنده N-S بود (شکل ۷-۱)، برای اپوکسایش اولفین‌ها در حلال ۱،۲-دی‌کلرواتان به کار گرفته شد. این سیستم کاتالیزوری کارایی بالایی در اپوکسایش آلکن‌ها نشان داد و بازیابی آن در چندین مرحله در اپوکسایش سیکلواکتن گزارش شد.

¹Farahani

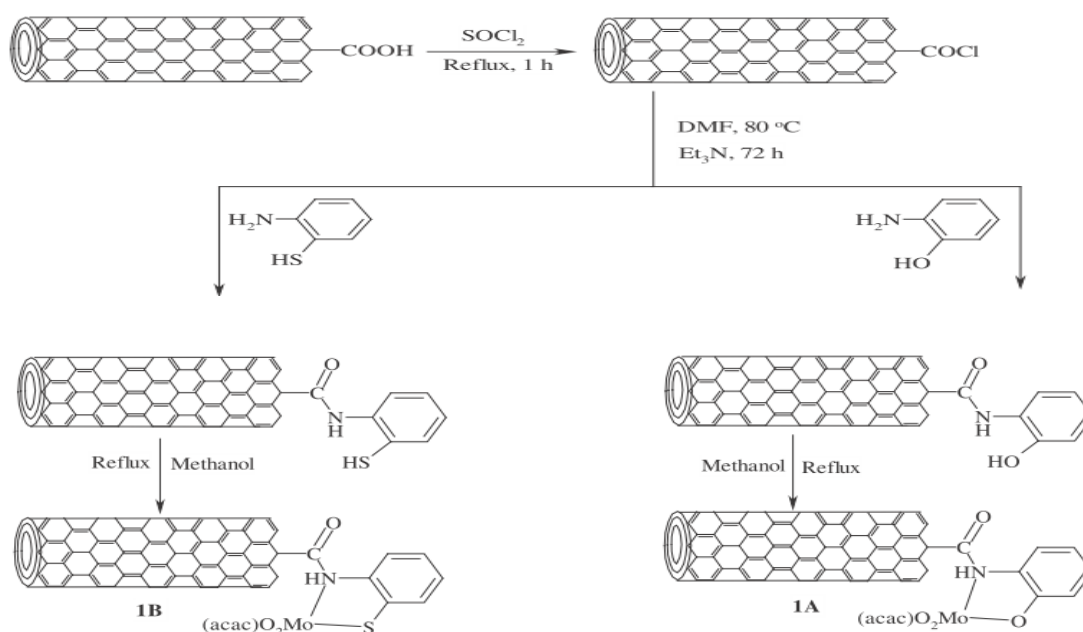
¹Tangestaninejad



شکل ۱-۷: قرار گرفتن مولیبدن (VI) روی ج [۲۰-MCM-41].

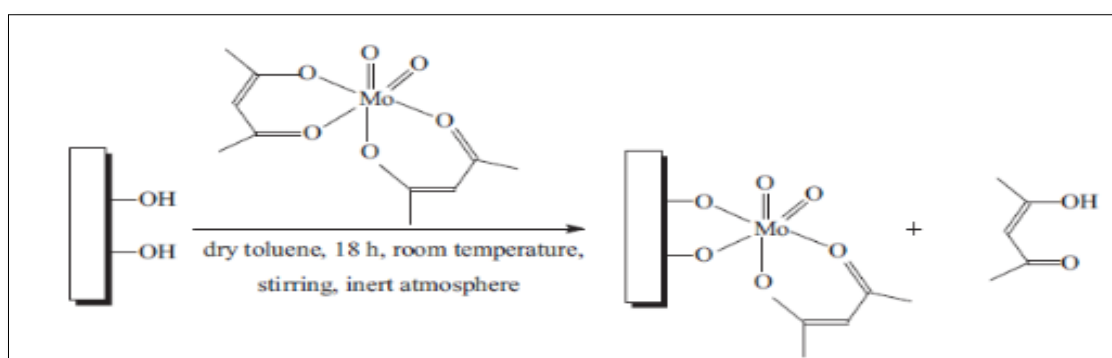
در سال ۲۰۱۲ نیز اثنی عشری^۱ و همکارانش فعالیت کاتالیزوری $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ بر روی نانو لوله‌های کربن اصلاح‌شده با ۲-آمینو فنول و ۲-آمینو تیوفنول را بررسی کردند (شکل ۱-۸). این کاتالیزگر برای اپوکسایش آلکن‌ها با ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در جایگاه اکسنده در حلال ۱ و ۲-دی کلرو اتان به‌کار گرفته شد. این سیستم کاتالیزوری کارایی بالایی در اپوکسایش آلکن‌ها نشان داد و بازیابی آن در چندین مرحله پی‌درپی بدون کاهش در کارایی کاتالیزوری گزارش شد.

¹Asnaashari



شکل ۸-۱: قرار گرفتن مولیبدن (IV) بر روی نانو لوله‌های کربن [۲۱].

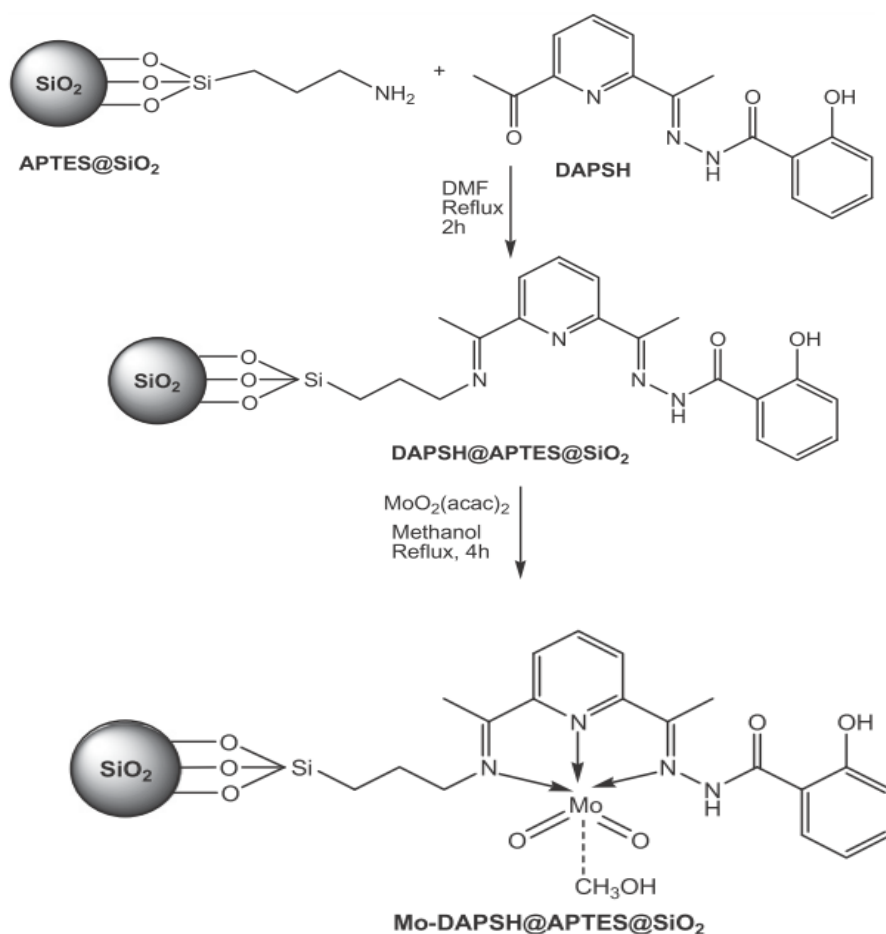
در سال ۲۰۱۱، ماریتانا فارایس^۱ و همکارانش، کاتالیزگر ناهمگنی را با نشانیدن ترکیبی از مولیبدن بر روی خاک مونت موریلونیت K10 تهیه کردند (شکل ۹-۱). این کاتالیزگر برای اپوکسایش روغن سویا و کرچک به کار گرفته شد. این کاتالیزگر نیز کارایی و کاتالیزگری بالایی را از خود نشان می‌دهد.



شکل ۹-۱: قرار گرفتن مولیبدن (VI) روی خاک مونت موریلونیت [K10۲۲].

^۱Maritanafarias

در سال ۲۰۱۲ نیز شرما^۱ و همکارانش ویژگی کاتالیزوری $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ را بر روی سیلیکای عامل‌دار شده در حضور اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید بررسی کردند (شکل ۱۰-۱) که گزینش‌پذیری، کارایی و ثبات بالایی از خود نشان داد. توانایی این کاتالیزگر بعد از چندین بار بازیابی حفظ گردید.



شکل ۱۰-۱: قرار گرفتن مولیبدن (IV) بر روی سیلیکای عامل‌دار شده [۲۳].

¹Sherma

همان‌طور که می‌دانیم درصد بالایی از فرآورده‌های شیمیایی به کمک کاتالیزورها تهیه می‌شوند. نانو کاتالیزورها به سبب ویژگی‌های منحصر به فردی که در صنعت دارند توجه فراوانی به آن‌ها شده است. از طرفی با توجه به کارهای مرور شده در این پژوهش ساخت نانو کاتالیزورهای مولیبدن جهت کاربرد در اپوکسایش آلکن‌ها مورد توجه قرار گرفت. افزون بر این نانوبوهمیت به سبب مساحت سطح زیاد و دارا بودن گروه‌های هیدروکسیل به عنوان بستر جهت تثبیت کاتالیزگر مولیبدن انتخاب گردید. با این هدف نخست به روش هیدروترمال سل-ژل بستر نانوبوهمیت تهیه شد. سپس با ۳- متوکسی سایلیل پروپیل آمین عامل‌دار شد. در پایان فلز مولیبدن بر روی بستر نشاندہ شد و ویژگی‌های کاتالیزوری آن در اپوکسایش الکن‌ها بررسی شد.

فصل دوم

تجربی

۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها به‌وسیله سیستم کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن تثبیت شده بر روی نانو بوهمیت

کاتالیزگرهای ناهمگن جدید با عامل‌دار کردن بستر نانو بوهمیت و با نشانیدن فلز مولیبدن بر روی آن تهیه شد و با روش‌های طیف سنجی ساختار ماده بررسی شد. در مرحله بعد این کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن‌ها به‌کار رفت و پارامترهای مختلفی چون نوع حلال، نوع اکسنده، مقدار حلال مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، زمان، دما و آلکن‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

۲-۱- مواد و معرف‌های به‌کار گرفته شده

تری اتوکسی سایلایل پروپیل آمین، $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ، آلکن‌ها، حلال‌ها و مواد دیگر از شرکت مرک و فلوکا تهیه و به‌کار گرفته شد. آلکن‌های مورد استفاده عبارتند از: سیکلواکتن، سیکلوهگزن، ۱-هگزن، ۱-اکتن، α -متیل استایرن، α -پینن و استایرن. حلال‌های مورد استفاده عبارتند از: استونیتریل، کلروفرم، تتراکلریدکربن، دی کلرومتان، استون، اتانول، متانول و تولوئن. اکسنده‌های مورد استفاده عبارتند از: ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، اوره هیدروژن پراکسید و آب اکسیژنه.

۲-۲- دستگاه‌های به‌کار گرفته شده

۲-۲-۱- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

فرآورده‌های اپوکسایش به‌وسیله مقایسه‌ی زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی و مقدار آن‌ها به‌دست آمد و میزان پیشرفت واکنش‌ها بررسی شد. به این منظور دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون Silicon DC-200، ساخت شرکت طیف گستر به‌کار گرفته شد. گاز حامل نیتروژن با فشار ۲ بار، سرعت گاز اکسیژن ۱۵۰ ml/min، هیدروژن ۳۰ ml/min و دما بر حسب نوع آلکن ۶۰-۱۸۰°C تنظیم گردید.

۲-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری

آنالیز عنصری به وسیله دستگاه Truspec CHNS شرکت Leco USA انجام گرفت.

۲-۲-۳- دستگاه پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه های پودری به وسیله دستگاه STOE با لامپ مس ثبت شد.

۲-۲-۴- دستگاه های طیف سنج فروسرخ تبدیل فوری

تمامی طیف های IR به وسیله دستگاه Rayleigh WQF-510A FT-IR و با قرص پتاسیم برمید خشک گرفته شد.

۲-۲-۵- ICP

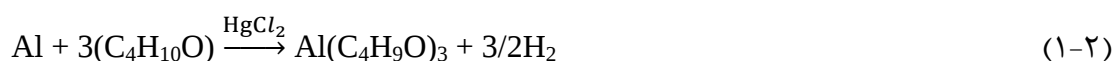
درصد فلز نشانده شده با دستگاه ICP ساخت شرکت Integralxl اندازه گیری شد.

۲-۳- تهیه واکنش گر ها و کاتالیزگر های مولیبدن نشانده شده بر روی نانو

بوهمیت

۲-۳-۱- تهیه آلکوکسید آلومنیوم ۲- بوتوکسید

آلکوکسید آلومنیوم ۲- بوتوکسید بر پایه ی واکنش زیر و به روش های گزارش شده تهیه شد [۲۴]:



آلومنیوم ۲- بوتوکسید در دمای °C ۱۶۷ و فشار حدود ۵ میلی متر جیوه تقطیر و خالص سازی شد.

سپس با حلال ۲- بوتانول تا ۲ مولار رقیق شد و در ظرف بسته دور از رطوبت نگهداری گردید که از

این ترکیب به عنوان پیش ماده در تهیه نانو بوهمیت به روش سل- ژل استفاده شد.

۲-۳-۲- تهیه بستر نانو بوهمیت

۱۰ میلی لیتر محلول ۲ مولار آلومنیوم ۲- بوتوکسید درون یک بشر ۲۵ میلی لیتری ریخته و داخل راکتور استیل حاوی ۸۰ میلی لیتر آب مقطر قرار داده شد. سپس راکتور به مدت ۵ ساعت در دمای 100°C در آون حرارت داده شد تا با نفوذ آب به الکوکسید آبکافت انجام شود. سپس فرآورده در دمای 100°C خشک و بعد از پودر کردن به عنوان ماده اولیه برای مرحله بعدی مورد استفاده قرار گرفت [۱۰].

۲-۳-۳- تهیه نانو بوهمیت عامل دار شده با لیگاند آمین دار

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۶۱ میکرولیتر (۰/۳۵ میلی مول) از تری اتوکسی سایلایل پروپیل آمین به ۱ گرم نانو بوهمیت اضافه گردید و پس از افزودن ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک به مدت ۲۴ ساعت در دمای 110°C رفلکس شد. فرآورده بعد از سانتریفیوژ مخلوط واکنش، جدا و پس از چند بار شستشو با تولوئن در دمای 100°C در آون خشک گردید. برای این فرآورده درصد نیتروژن با استفاده از آنالیز CHN ۴۶/۰ درصد گزارش شد [۱۰].

۲-۳-۴- تهیه کاتالیزور ناهمگن $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ نشانده شده بر روی نانو بوهمیت دارای

گروه آمین

در یک بالن ۵۰ میلی لیتری، ۰/۶ گرم از نانوبوهمیت آمین دار و ۰/۲ گرم $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ با ۲۰ میلی لیتر کلروفرم مخلوط شد و در دمای 70°C و به مدت ۲۴ ساعت رفلکس گردید. پس از اتمام واکنش، مخلوط حاصل به وسیله سانتریفیوژ جدا و چند بار با کلروفرم شستشو داده شد و کاتالیزگر حاصل در دمای 70°C در آون خشک گردید. برای این محصول CHN و ICP گرفته شد. و درصد کربن، هیدروژن و نیتروژن به ترتیب ۳/۷۵، ۰/۶۵ و ۰/۴۱۱ و مقدار مولیبدن ۰/۱۳ mmol/gr به دست آمد.

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

۴-۲-۱- بررسی اثر نوع حلال

برای بررسی اثر نوع حلال، ۷ واکنش همسان برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در بالن ۱۰ میلی لیتری ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۰/۵ میلی لیتر حلال (تتراکلریدکربن، کلروفرم، استونیتریل، دی کلرومتان، استون متانول و تولوئن) با هم مخلوط شدند و به مدت ۳۰۰ دقیقه در نقطه جوش حلال‌های مورد نظر (به ترتیب ۷۶، ۶۲، ۸۲، ۴۰، ۵۶، ۶۵ و ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد) در فشار اتمسفر رفلاکس گردید و نتایج واکنش‌ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی مورد بررسی قرار گرفت که بر اساس داده‌های بدست آمده حلال تتراکلریدکربن به عنوان بهترین حلال برای بررسی اثرهای بعدی انتخاب شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۷-۳ داده شده است.

۴-۲-۲- بررسی اثر نوع اکسنده

برای بررسی اثر نوع اکسنده، ۳ واکنش همسان برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با هم مخلوط شدند. سپس به هر بالن یکی از اکسنده‌های زیر افزوده شد: ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۱/۱۲ میلی مول هیدروژن پراکسید و ۱/۱۲ میلی مول اوره هیدروژن پراکسید. سپس مخلوط هر واکنش به مدت ۳۰۰ دقیقه رفلاکس گردید. در ۳ بالن دیگر واکنش‌های مشابهی با ۰/۵ میلی لیتر حلال استونیتریل به جای تتراکلریدکربن انجام شد. نتایج واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد که بر این اساس اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلریدکربن به عنوان بهترین اکسنده برای ادامه کار انتخاب شد. نتایج در جدول ۴-۳ و شکل ۸-۳ داده شده است.

۲-۴-۳- بررسی اثر مقدار حلال

در ۴ بالن ۱۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با مقدارهای مختلف حلال تتراکلریدکربن (۰/۵-۲) میلی لیتر مخلوط شد. سپس به مدت ۳۰۰ دقیقه مخلوط هر واکنش رفلکس شد. نتایج واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد که میزان ۰/۵ میلی‌لیتر به عنوان بهترین مقدار برای ادامه بررسی انتخاب شد. نتایج در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۹ ارائه شده است.

۲-۴-۴- بررسی اثر زمان

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط و در زمان‌های مختلف (۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰، ۱۸۰، ۲۱۰، ۲۴۰ و ۲۷۰ دقیقه) رفلکس شد. نتایج با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد که بالاترین بازده پس از ۲۱۰ دقیقه رفلکس در این شرایط حاصل شد. داده‌های این بررسی در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۰ داده شده است.

۲-۴-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

در ۵ بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۰/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در مقدارهای ۰/۲۸، ۰/۵۶، ۰/۸۴، ۱/۱۲ و ۱/۴ میلی‌مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۲۱۰ دقیقه رفلکس گردیده و مقدار ۱/۴ میلی‌مول به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. داده‌های این بررسی در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۱ داده شده است.

۲-۴-۶- بررسی اثر مقدار کاتالیزور

در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن و ۱/۴ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به مقدارهای مختلف ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ میلی گرم کاتالیزگر اضافه شد که بعد از ۲۱۰ دقیقه رفلاکس نتایج با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت که مقدار ۲۵ میلی گرم به عنوان مقدار بهینه برای بررسی های بعدی انتخاب شد. نتایج در جدول ۳-۸ و شکل ۳-۱۲ داده شده است.

۲-۴-۷- بررسی اثر دما

در ۳ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۴ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط شد. سپس مخلوط واکنش در دماهای مختلف (۲۵، ۴۰ و رفلاکس) به مدت ۲۱۰ دقیقه هم زده شد. پیشرفت واکنش ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت که بر این اساس شرایط رفلاکس به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. نتایج داده ها در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۱۳ داده شده است.

۲-۴-۸- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش سیکلواکتن

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱/۴ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط شد و به مدت ۲۱۰ دقیقه رفلاکس شد. سپس مخلوط واکنش سانتریفیوژ و پس از خشک شدن کاتالیزگر، دوباره در واکنش مشابه به کار رفت. این بازیابی ۳ بار انجام شد و پیشرفت واکنش ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول (۳-۱۰) آمده است.

۲-۴-۹- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر با کاتالیزور ناهمگن

در ۵ بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۵ میلی‌مول از ۶ آلکن مختلف (سیکلوهگزن، ۱- هگزن ۱- اکتن استایرن، α - پینن و α - متیل استایرن) با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۴ میلی‌مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۰/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط شد. مخلوط واکنش‌ها در مدت زمان‌های مختلفی رفلاکس شد و نتایج واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول (۳-۱۱) آمده است.

فصل سوم

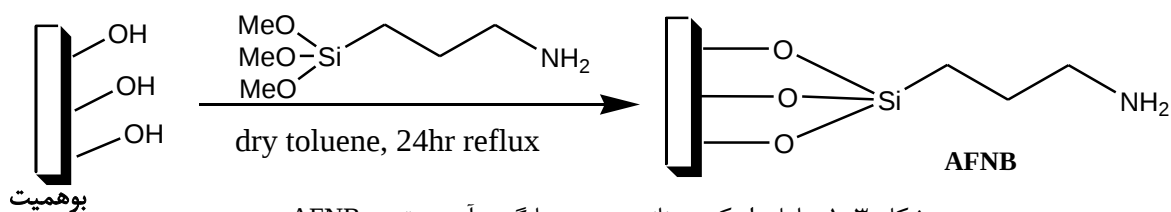
بحث و نتیجه گیری

۳- بررسی نتایج

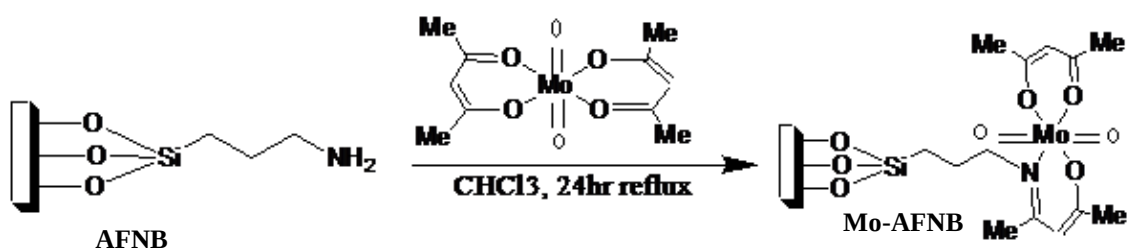
بسیاری از کمپلکس‌ها بازده کاتالیزوری بسیار خوبی به شکل همگن در واکنش‌های مختلف در دمای بالا از خود نشان می‌دهند. اما به کارگیری کاتالیزگرهای همگن مشکلاتی را به همراه می‌آورد که برای حل آن‌ها دانشمندان به فکر ساخت کاتالیزگرهای ناهمگن افتادند. پایداری حرارتی بالا و افزایش گزینش‌پذیری کاتالیزگرهای ناهمگن در واکنش‌ها سبب شده است که در مقایسه با کاتالیزگرهای همگن بازدهی بالاتری داشته باشند. با نشان دادن کاتالیزگرهای همگن روی نگهدارنده‌های آلی یا معدنی می‌توان آن‌ها را به کاتالیزگرهای ناهمگن تبدیل نمود. بسترهای معدنی پایداری حرارتی بالایی دارند و به آسانی تخریب نمی‌شوند. بنابراین اهمیت بیشتری نسبت به بسترهای آلی دارند. در این پژوهش از اکسند معدنی نانو بوهمیت به عنوان بستر استفاده شد که به علت داشتن مساحت سطح بالا و گروه‌های هیدروکسیل سطحی فراوان، واکنش‌پذیری بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. جهت سنتز کاتالیزگر ناهمگن، لیگاند مناسب بر روی بستر پیوند داده شد، سپس با افزودن کمپلکس‌های مولیبدن، این بستر فلزدار گردیده و به عنوان کاتالیزگر، برای اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد.

۳-۱- تهیه کاتالیزگر ناهمگن

تهیه بستر نانوبوهمیت، پیوند لیگاند آمین‌دار به آن و همچنین افزایش کمپلکس فلز مولیبدن به ترتیب در بخش‌های ۲-۳-۲، ۳-۳-۲ و ۴-۳-۲ توضیح داده شده است. شکل‌های ۳-۱ و ۳-۲ مراحل تهیه کاتالیزگر ناهمگن را نشان می‌دهد. در مرحله نخست، گروه عاملی آمین از واکنش ترکیب ۳-تری متوکسی سایلیل پروپیل آمین با گروه‌های هیدروکسیل سطحی نانوبوهمیت با پیوند کووالانس به بستر متصل شده و نانوبوهمیت عامل‌دار شده با گروه آمین (AFNB) تهیه می‌شود.

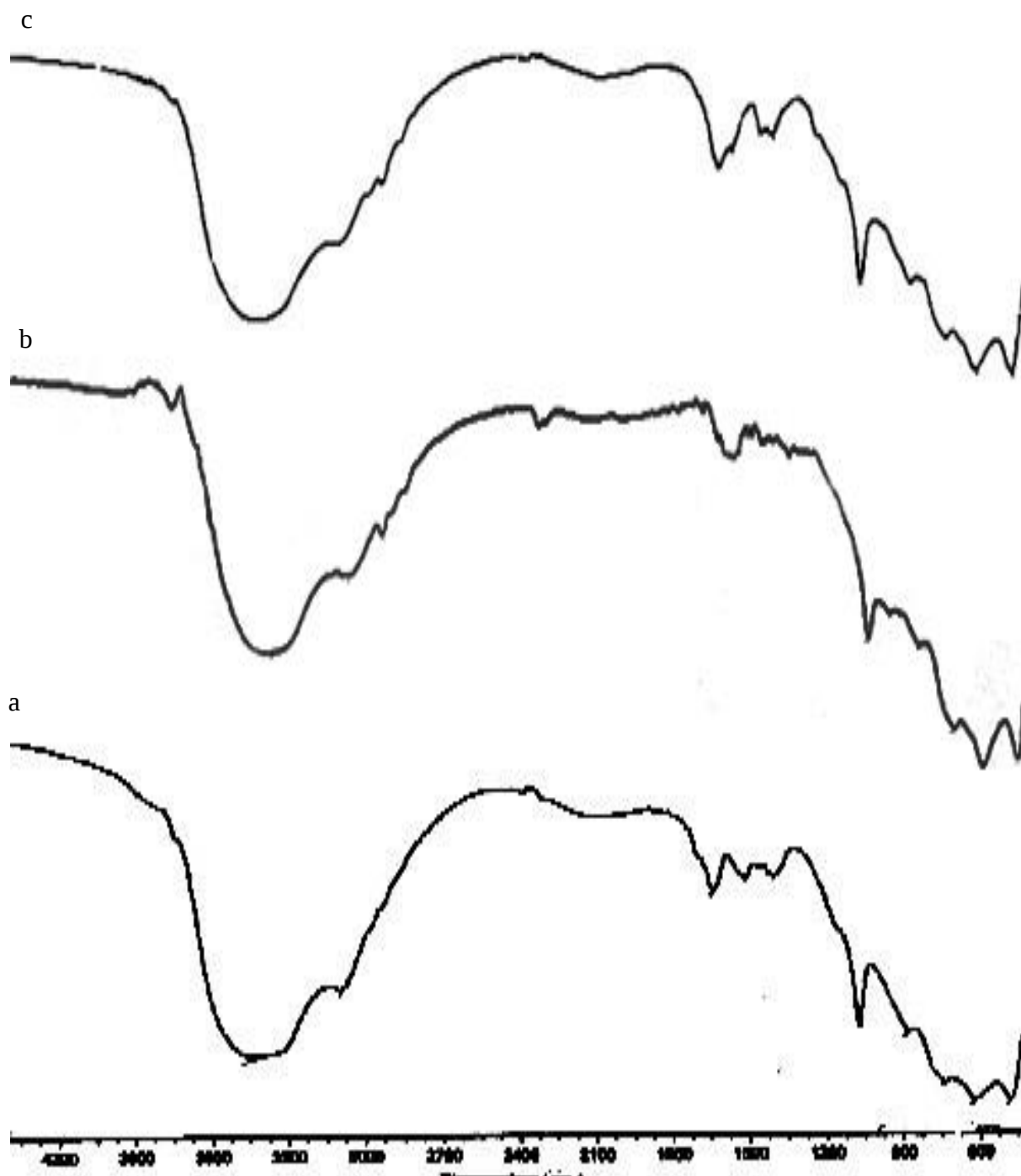


در مرحله پایانی تهیه کاتالیزگر، نانوبوهمیت آمین دار شده با کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ رفلاکس می شود. تا با شکستن یک گروه acac از کره کوئوردیناسیون داخلی کمپلکس، کمپلکس فلزی به بستر پیوند داده شود.



به جهت تأیید پیوند لیگاند ۳-تری متوکسی سایلایل پروپیل آمین و کمپلکس مولیبدن به بستر نانوبوهمیت تکنیک های FT-IR، آنالیز عنصری CHN، و الگوی پراش XRD به کار گرفته شد. در طیف IR نانوبوهمیت (شکل ۳-۳) یک نوار قوی در 482 cm^{-1} دیده می شود که مربوط به ارتعاش خمشی Al-OH است. همچنین نوار تیزی در 615 cm^{-1} مربوط به حرکات انتقالی O^{2-} است و نواردیگر 737 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Al-OH است. نوار مشاهده شده در 1072 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش خمشی AlO-H می باشد که با مقایسه طیف IR بستر نانوبوهمیت (شکل ۳-۳a) با طیف هایی که بعد از هر مرحله عامل دار شدن به دست آمده (نمونه های AFNB و Mo-AFNB) به ترتیب در شکل های b و c مشخص می شود که ساختار نانوبوهمیت در تمام مراحل حفظ شده است. در بررسی طیف IR نانوبوهمیت آمین دار (AFNB) نوار جدیدی در ناحیه 2973 cm^{-1} مشاهده می شود که می تواند مربوط به ارتعاش C-H لیگاند ۳-تری متوکسی سایلایل پروپیل آمین بر روی نانوبوهمیت باشد. ارتعاش کششی گروه N-H لیگاند ۳-تری متوکسی سایلایل پروپیل آمین نیز می بایست در $3300-3400 \text{ cm}^{-1}$ دیده شوند. اما هیچ نواری در نواحی ذکر شده دیده نمی شوند و این

پدیده به جهت ناچیز بودن مقدار لیگاند و همپوشانی نوارها با نوارهای هیدروکسیل نانوبوهمیت می‌باشد. شکل ۳-۲ طیف IR نمونه پس از پیوند مولیبدن روی نانو بوهمیت را نشان می‌دهد. در این طیف علاوه بر نوارهای ذکر شده برای نانوبوهمیت آمین‌دار، می‌بایست دو نوار در محدوده 900 تا 950 cm^{-1} به سبب ارتعاش گروه Mo=O کمپلکس مولیبدن ظاهر گردد که به سبب کم بودن میزان کمپلکس پیوند شده به بستر قابل مشاهده نمی‌باشد. ارتعاشات کششی C-H آلیفاتیک در 2973 cm^{-1} دیده می‌شود. باقی نوارها با توجه به دلایل ذکر شده برای نانوبوهمیت آمین‌دار دیده نمی‌شوند.



شکل ۳-۳: a طیف FT- IR بوهمیت، b طیف FT- IR بوهمیت آمین دار شده (AFNB)، c طیف FT- IR کاتالیزگر ناهمگن (Mo-AFNB)

همانطور که مشاهده می‌شود داده‌های بررسی‌های IR 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 نشانده شده بر روی بستر نانوبوهمیت و ملایم بودن شرایط فرایندهای عامل‌دار و فلزدار کردن آن است. با مقایسه مقادیر d الگوی XRD کاتالیزگر Mo-AFNB با بوهمیت استاندارد مشخص می‌شود که هیچ ناخالصی فازی در کاتالیزگر دیده نمی‌شود (جدول ۱-۳). با استفاده از رابطه شرر (معادله ۱-۳) می‌توان اندازه ذره‌های بستر را در مراحل گوناگون به دست آورد. با مقایسه الگوی پراش پرتو X نانو بوهمیت (شکل ۳-۴) و مولیبدن نشانده شده روی نانوبوهمیت (شکل ۳-۵) نتیجه می‌گیریم که اندازه ذره‌های بوهمیت در تمام مراحل واکنش حفظ شده است. اندازه ذره‌های به دست آمده بر اساس رابطه شرر برای بلندترین نوار دیده شده در الگوی پراش نمونه Mo-AFNB ($\theta = 15^\circ$)، حدود ۶ نانومتر محاسبه شده که نسبت به اندازه ذرات گزارش شده برای نانو بوهمیت تغییر چشم‌گیری نداشته است.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad 1-3$$

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.

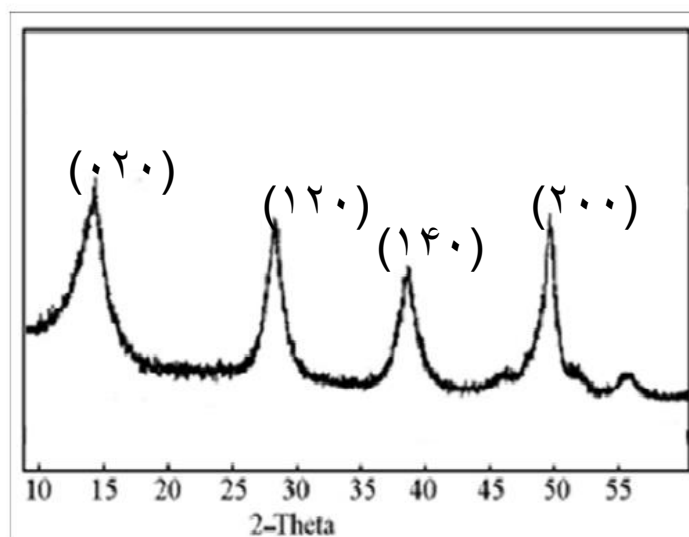
جدول ۱-۳: مقایسه داده‌های XRD نمونه‌های نانو بوهمیت تهیه شده Mo-AFNB با نمونه استاندارد بوهمیت

hkl	JCPDScard 21- 1307(Boehmite)	NBSample	Mo-AFNB
	D		
۰۲۰	۶/۱۱۰	۶/۱۲۲	۶/۴۹
۱۲۰	۳/۱۶۴	۳/۱۶۱	۳/۱۸۷
۱۴۰،۰۳۱	۲/۳۴۶	۲/۳۴۱	۲/۳۲۰
۲۰۰	۱/۸۵۰	۱/۸۵۱	۱/۸۴

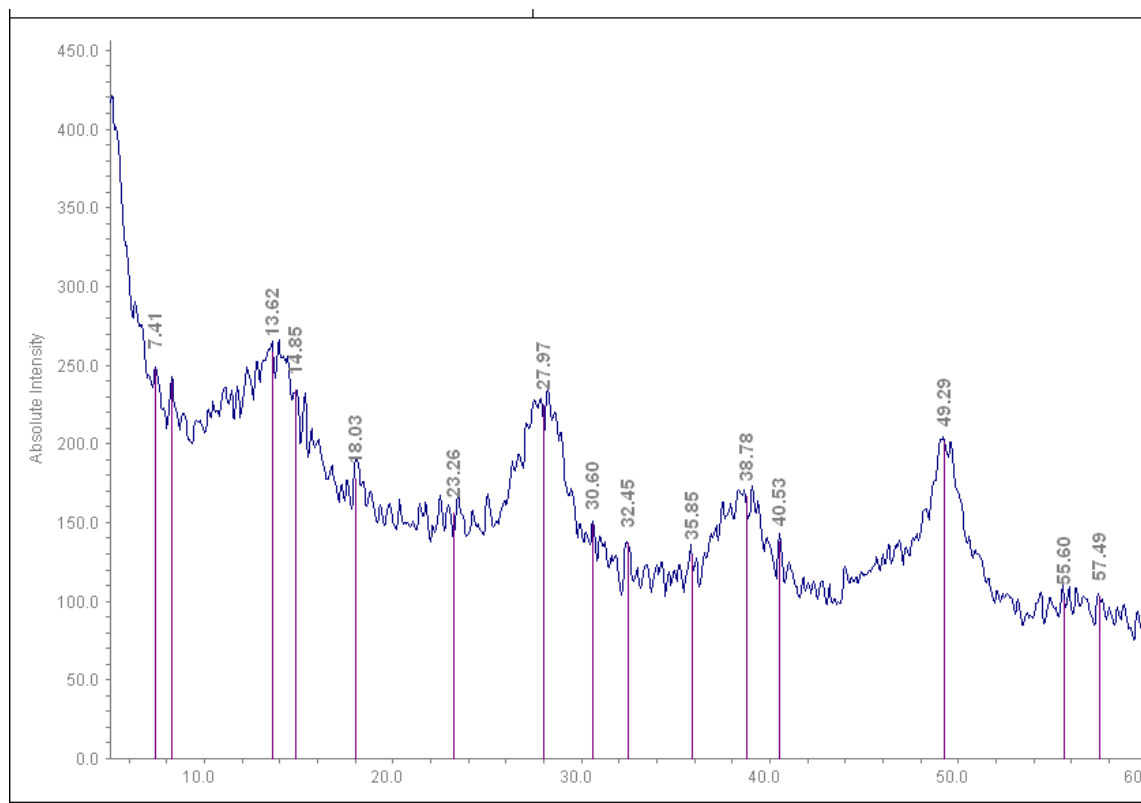
جدول ۳-۲: الگوی XRD نمونه استاندارد

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	d Å	I/I ₁	hkl
Sys. Orthorhombic S.G. Amam (63) a ₀ 3.700 b ₀ 12.227 c ₀ 2.868 A Z 2 C Dx 3.070 Ref. Ibid.					6.11	100	020	1.1711	<2	062
					3.164	65	120	1.1609	4	271
					2.346	55	140,031	1.1337	6	202
					1.980	6	131	1.1152	2	222
					1.860	30	051	1.0917	<2	331
					1.850	25	200	1.0459	2	082
					1.770	6	220	1.0281	2	351
					1.662	14	151	0.9903	<2	262
					1.527	6	080	.9818	<2	
					1.453	16	231	.9506	2	371
					1.434	10	002	.9310	2	033
					1.412	2	180	.9247	2	400,322
					1.396	2	022	.9105	2	282
					1.383	6	171	.9023	2	133
					1.369	2	260	.8937	2	342
					1.312	16	251	.8907	2	053
					1.303	4	122	.8660	<2	153
					1.224	2	320	.8607	2	431
					1.209	2	320	.8316	2	233
					1.178	4	280	.8286	4	451



شکل ۳-۴: الگوی XRD بوهمیت.



شکل ۳-۵: الگوی XRD کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

همچنین با آنالیز عنصری قرار گرفتن لیگاند آمین دار روی بستر بررسی شد و درصد نیتروژن نمونه فلزدار شده برابر ۰/۴۱۱۲ درصد بدست آمد که نشان می دهد ۰/۲۹ میلی مول لیگاند آمین دار در یک گرم نمونه فلزدار شده وجود دارد. همچنین مقدار مولیبدن کاتالیزگر با استفاده از تکنیک ICP، مقدار ۰/۱۳mmol/gr به دست آمد [پیوست ۱]. بدین ترتیب این داده ها نشان می دهد که کمپلکس مولیبدن بر روی بستر قرار گرفته است. بنابراین می توانیم ساختار شکل ۳-۲ را پیشنهاد دهیم [۲۵].

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

سیکلو اکتن

کارایی کاتالیزوری Mo-AFNB در واکنش اپوکسایش آلکن ها مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۳-۶). از سیکلو اکتن به عنوان الکن 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 ۳-۶: اپوکسایش سیکلواکتن با اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

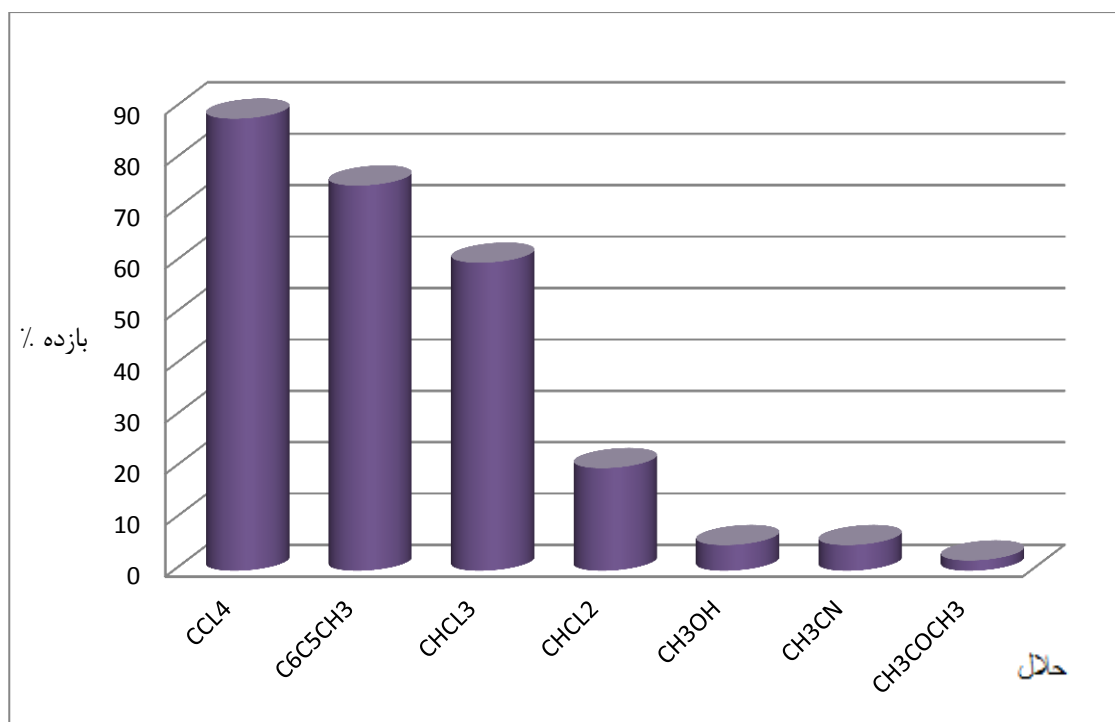
۳-۲-۱- بررسی اثر نوع حلال

در بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن در حلال‌های مختلف همانگونه که در بخش ۲-۴-۱ گفته شد، انجام گرفت. داده‌های این بررسی که در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۷ نشان داده شده بیانگر این است که واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن در حلال‌های استونیتریل متانول و استون کمترین بازده را دارند. احتمالاً دلیل آن اینست که در حلال‌های با قدرت کوئوردیناسیون بالا حلال به فلز مرکزی کوئوردینه شده و با واکنشگر رقابت نموده و مانع اتصال واکنشگر به فلز مرکزی می‌شود، در نتیجه پیشرفت واکنش کند یا متوقف می‌شود. به علاوه میزان حلالیت سیکلواکتن در این حلال‌ها و یا تخریب کاتالیست در آن‌ها نیز ممکن است تاثیر گذار باشد. از این‌رو بیشترین بازده مربوط به تتراکلریدکربن است که حلالی غیرقطبی است چون توانایی کوئوردینه شدن به فلز مرکزی را ندارد [۲۶].

جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول

اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۳۰۰ دقیقه با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

حلال	بازده واکنش (%)
تتراکلرید کربن	۸۸
تولوئن	۷۵
کلروفرم	۶۰
دی کلرومتان	۲۰
متانول	۵
استونیتریل	۵
استون	۲



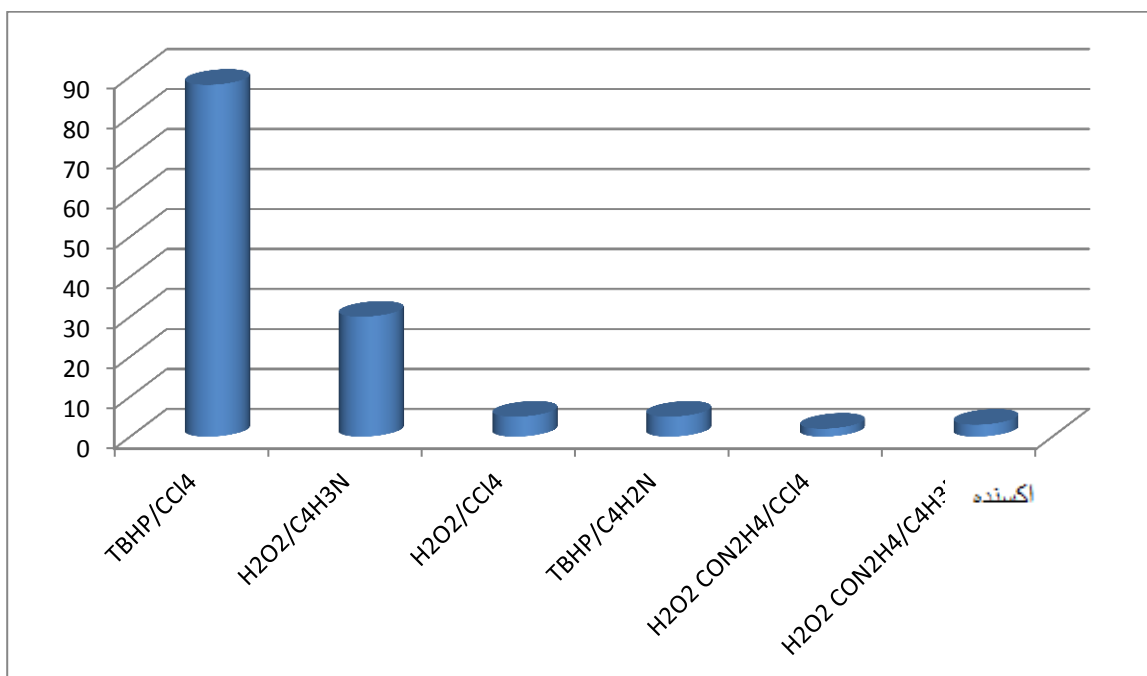
شکل ۳-۷: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی متر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۳۰۰ دقیقه با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

۳-۲-۲- بررسی اثر نوع اکسنده

بر پایه روش گفته شده در بخش ۲-۴-۲ اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر ناهمگن در واکنش اپوکسایش بررسی شد که داده‌های آن در جدول ۴-۳ و شکل ۳-۸ نشان می‌دهد که ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به همراه تتراکلریدکربن بازده بیشتری نسبت به اوره هیدروژن پراکسید و آب اکسیژنه دارد چون ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در حلال‌های غیرقطبی بهتر حل می‌شود و در نتیجه بهتر واکنش می‌دهد اما آب اکسیژنه با حلال‌های قطبی بهتر واکنش می‌دهد. بنابراین اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده برتر برای ادامه بررسی‌ها انتخاب شد.

جدول ۴-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای ۸۰°C به مدت ۳۰۰ دقیقه با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

بازده واکنش (%)	اکسنده	حلال
۸۸	t-BuOOH	تتراکلرید کربن
۵	t-BuOOH	استونیتریل
۵	H ₂ O ₂	تتراکلرید کربن
۳۰	H ₂ O ₂	استونیتریل
۲	H ₂ O ₂ -CON ₂ H ₄	تتراکلرید کربن
۳	H ₂ O ₂ -CON ₂ H ₄	استونیتریل



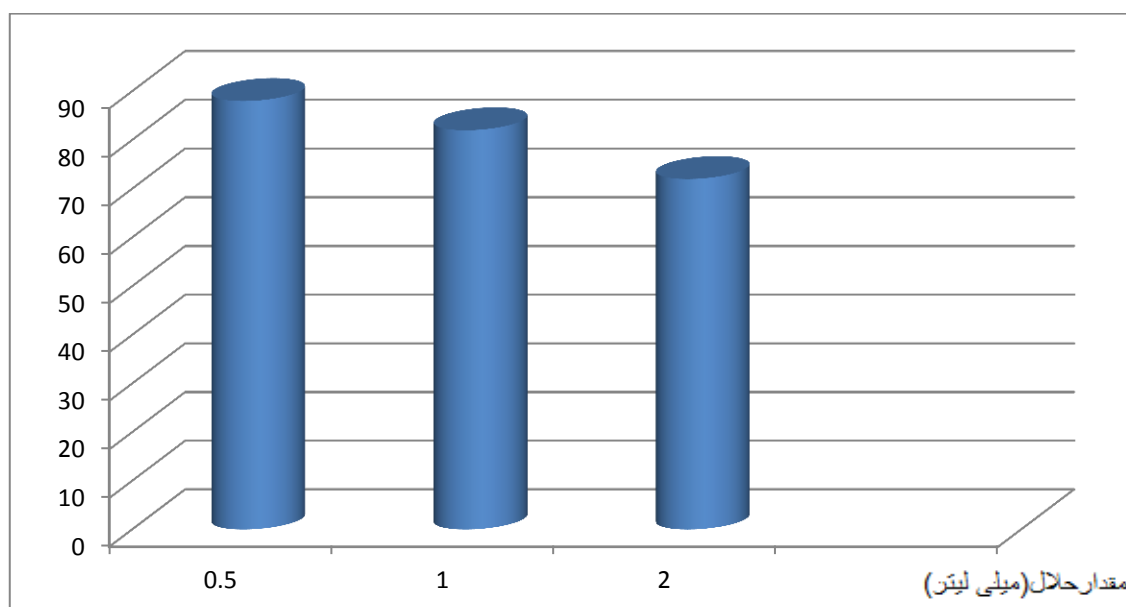
شکل ۳-۸: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در دمای ۸۰°C به مدت ۳۰۰ دقیقه با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار حلال

بر پایه روش‌های گفته شده در بخش ۲-۴-۳ واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با مقادیر گوناگون از حلال تتراکلرید کربن انجام شد. داده‌های جدول ۳-۵ و شکل ۳-۹ نشان می‌دهد که هر چقدر مقدار حلال کمتر باشد بازده واکنش بیشتر می‌شود. چون با کاهش مقدار حلال محلول واکنش غلیظ‌تر شده و تعداد برخوردهای مؤثر بیشتر شده و باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود. بر اساس داده‌های بدست آمده در این مرحله مقدار ۰/۵ میلی لیتر حلال به عنوان بهترین مقدار انتخاب شد.

جدول ۳-۵: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلریدکربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۰°C به مدت ۳۰۰ دقیقه با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

مقدار حلال (ml)	بازده واکنش (%)
۰/۵	۸۸
۱	۸۲
۲	۷۲



شکل ۳-۹: بررسی اثر مقدار حلال تتراکلریدکربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای ۸۰°C به مدت ۳۰۰ دقیقه در ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

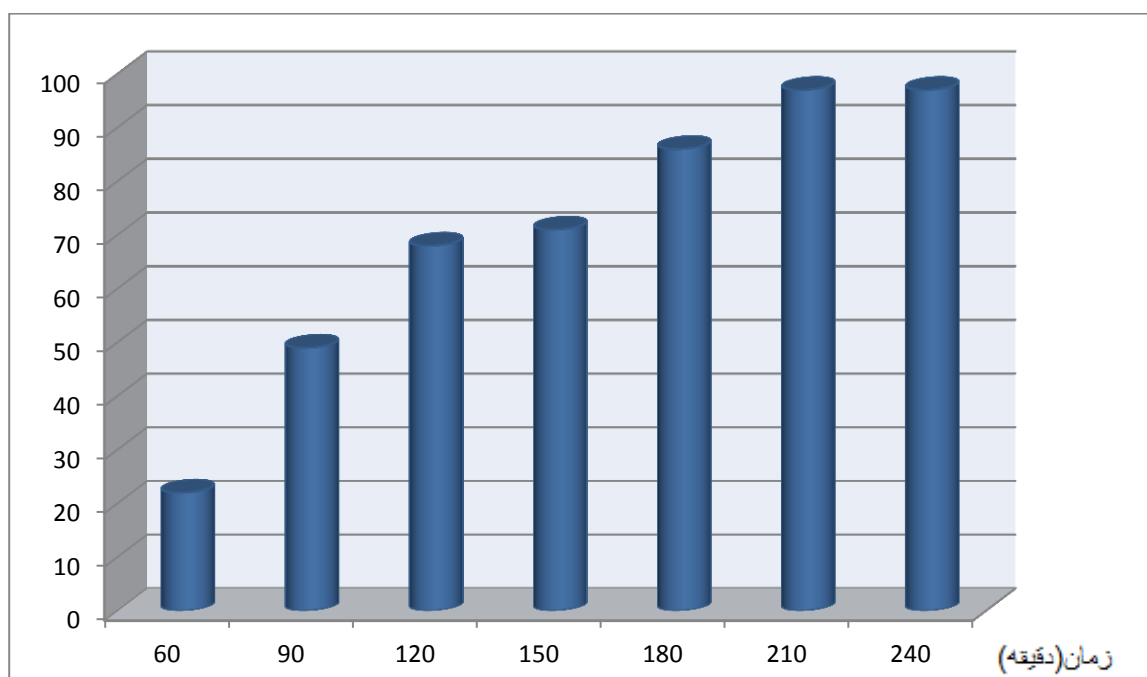
۳-۲-۴- بررسی اثر زمان

این پارامتر نیز با واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن در مدت زمان‌های مختلف بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۲-۴-۴ بررسی شد. داده‌های جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۰ نشان می‌دهد مطابق انتظار با افزایش زمان، بازده نیز بیشتر و پس از رسیدن به یک حدی با افزایش زمان بازده واکنش ثابت می‌ماند تا اینکه پس از ۲۱۰ دقیقه به بیشترین مقدار خود رسیده و ثابت می‌ماند. بنابراین زمان ۲۱۰ دقیقه به عنوان بهترین زمان برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول ۳-۶: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۰/۵

میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

زمان (min)	بازده (%)
۶۰	۲۲
۹۰	۴۹
۱۲۰	۶۸
۱۵۰	۷۱
۱۸۰	۸۶
۲۱۰	۹۷
۲۴۰	۹۷



شکل ۳-۱۰: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۰/۵

میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB

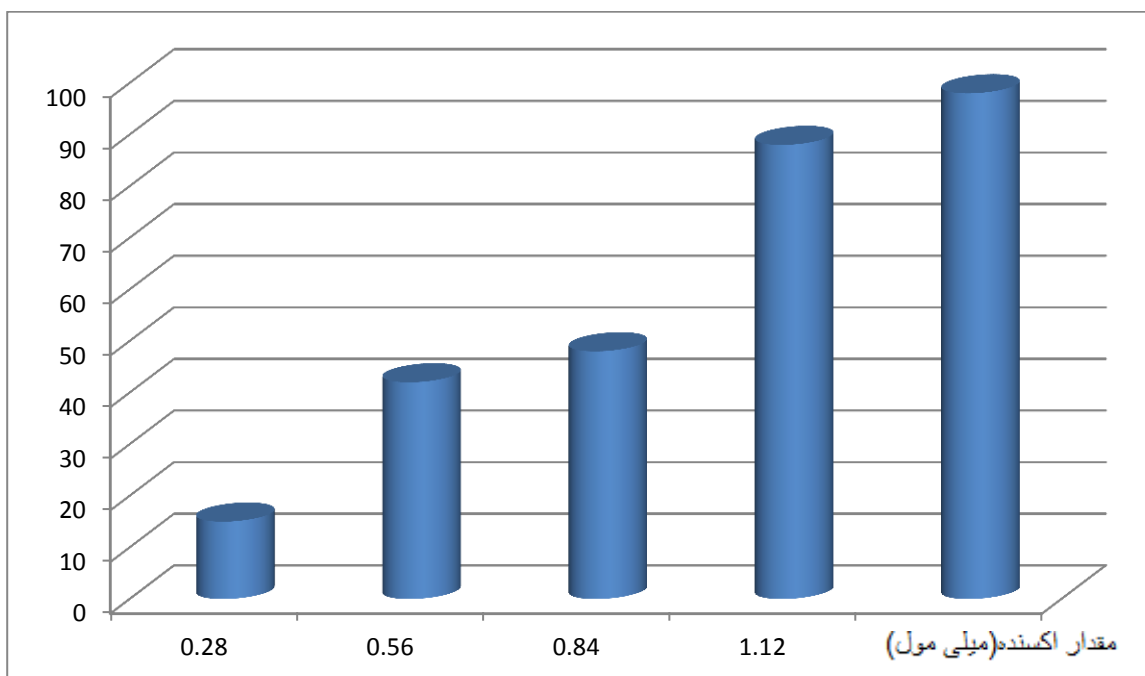
۳-۲-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی این پارامتر، واکنش‌هایی بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۲-۴-۵ انجام شد و داده‌های آن در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۱ نشان داده شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد با افزایش مقدار اکسنده بازده واکنش افزایش پیدا می‌کند و بیشترین بازده در مقدار ۱/۴ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید مشاهده شده و ثابت می‌شود. بنابراین مقدار ۱/۴ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان مقدار بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول ۳-۷: بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با

اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

بازده (%)	مقدار اکسنده (میلی مول)
۱۵	۰/۲۸
۴۲	۰/۵۶
۴۸	۰/۸۴
۸۸	۱/۱۲
۹۷	۱/۴



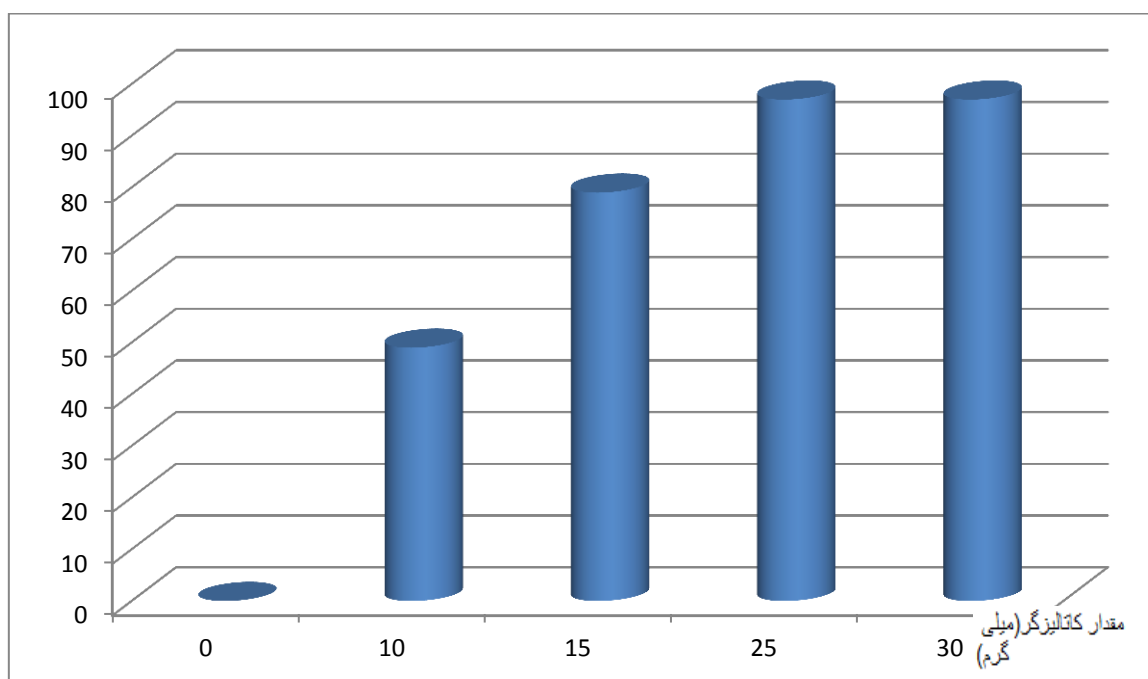
شکل ۳-۱۱: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB.

۳-۲-۶- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

جهت بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال تتراکلرید کربن و مقادیرهای مختلفی از کاتالیزگر و بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۲-۴-۶ انجام شد. داده‌های جدول ۳-۸ و شکل ۳-۱۲ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کاتالیزگر، فعالیت کاتالیزوری ابتدا افزایش یافته و در ادامه ثابت می‌ماند. در این جا نقش یون فلزی در کاتالیزور، فعال کردن اتم اکسیژن در ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید برای انتقال به آلکن می‌باشد. واکنش اپوکسایش بدون حضور یون فلزی انجام نمی‌شود، بنابراین وجود فلز باعث کوئوردینه شدن با پراکسید شده و خاصیت الکتروفیلی اکسیژن را زیاد می‌کند [۲۷]. با توجه به داده‌های بدست آمده، مقدار ۲۵ میلی گرم به عنوان مقدار بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول ۳-۸: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲۱۰ دقیقه در دمای ۸۰°C.

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده (%)
۰	۰
۱۰	۴۹
۱۵	۷۹
۲۵	۹۷
۳۰	۹۷



شکل ۳-۱۲: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲۱۰ دقیقه در دمای ۸۰°C.

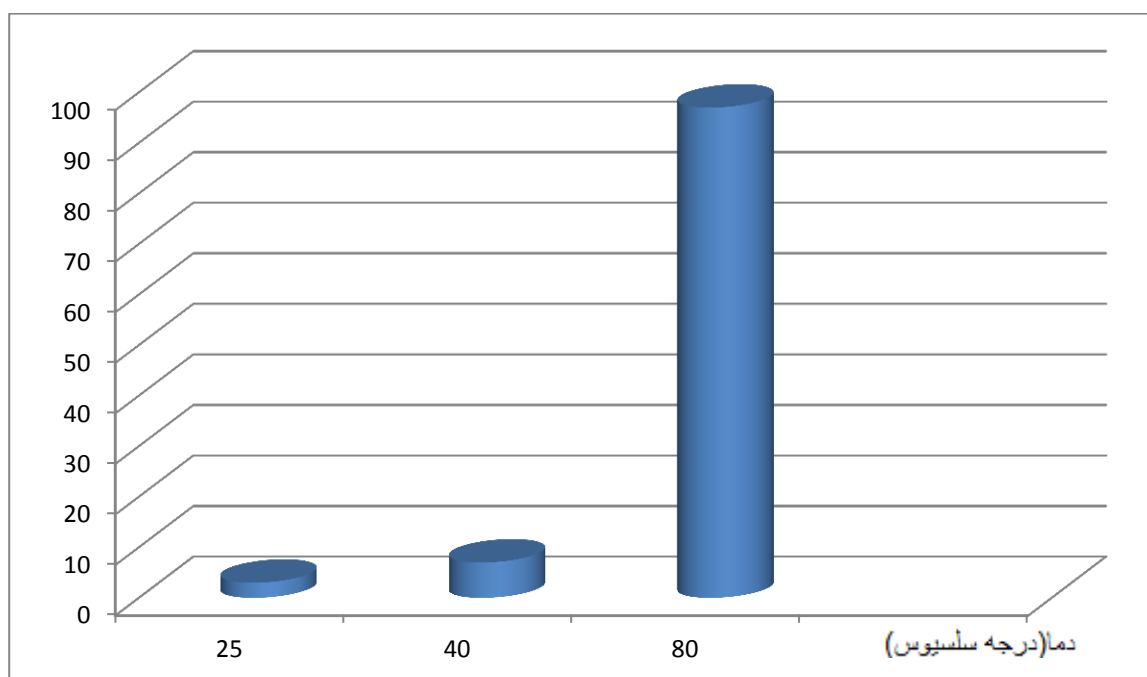
۳-۲-۷- بررسی اثر دما

این پارامتر نیز در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در زمان‌های گوناگون و بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۲-۴-۷ بررسی شد. داده‌های به دست آمده در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است. داده‌های بدست آمده نشان می‌دهد هر چه دما بیشتر باشد بازده واکنش هم بیشتر می‌شود.

به طوری که در دمای جوش حلال بیشترین بازده مشاهده شد. بنابراین دمای جوش حلال به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۹: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB به مدت ۲۱۰ دقیقه.

بازده (%)	دما (درجه سلسیوس)
۳	۲۵
۱۵	۴۰
۹۷	دمای جوش



شکل ۳-۱۳: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسنده TBHP در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB به مدت ۲۱۰ دقیقه.

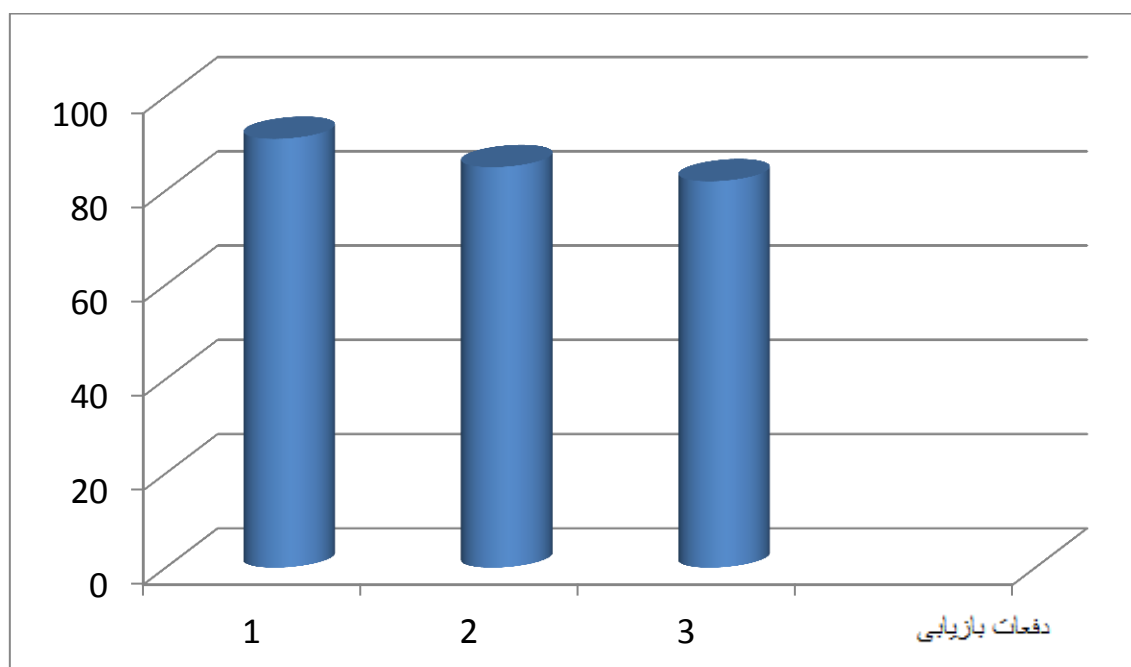
۳-۲-۸- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن در اپوکسایش سیکلواکتن

این پارامتر نیز در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۲-۴-۸ بررسی شد. داده‌ها در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۱۴ آورده شده است. با بررسی داده‌ها، مشاهده می‌شود که این

کاتالیزگر پس از ۳ بار استفاده پی در پی همچنان کارایی کاتالیزوری خود را به همان شکل اول حفظ کرده است که این بیانگر پایداری بالای این کاتالیزگر است.

جدول ۳-۱۰: بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسند TBHP در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر به مدت ۲۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ °C.

بازده (%)	مرتبه بازیابی
۹۱	اول
۸۵	دوم
۸۲	سوم



شکل ۳-۱۴: بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۴ میلی مول اکسند TBHP در ۰/۵ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن به مدت ۲۱۰ دقیقه در دمای ۸۰ °C.

۳-۲-۹- جمع‌بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری ناهمگن

همان‌طور که در جدول ۳-۱۱ آورده شده است در شرایط بهینه، برای اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، به ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB، ۰/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن، ۱/۴ میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به‌عنوان اکسنده در زمان ۲۱۰ دقیقه و در دمای ۸۰ °C نیاز بوده است. در بهینه سازی پارامترهای زمان، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، مقدار حلال تاثیر بیشتری داشتند.

جدول ۳-۱۱: شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن

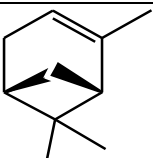
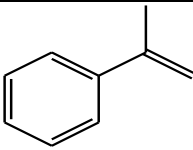
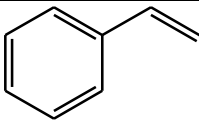
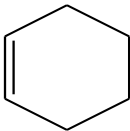
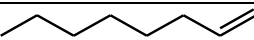
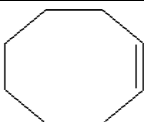
تتراکلریدکربن	حلال
۰/۵ میلی‌لیتر	مقدار حلال
t-BuOOH	اکسنده
۱/۴ میلی‌مول	مقدار اکسنده
۲۵ میلی‌گرم	مقدار کاتالیزگر
۲۱۰ دقیقه	زمان
۸۰ °C	دما

۳-۲-۱۰- بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر

در این فرایند آلکن‌های مختلف برای واکنش اپوکسایش، بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۲-۴-۹ به کار گرفته شد. داده‌های آن در جدول ۳-۱۲ آمده است. همه‌ی واکنش‌ها با ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۴ میلی‌مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۰/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن انجام شد. آلکن‌های انتهایی در مدت زمان طولانی‌تر واکنش انجام می‌دهند که این افزایش زمان را می‌توان به ویژگی الکترون دوستی آلکن نسبت داد. هر چه آلکن الکترون دهنده‌تر باشد در واکنش اپوکسایش راحت‌تر شرکت می‌کند. چون آلکن‌های انتهایی ویژگی‌های

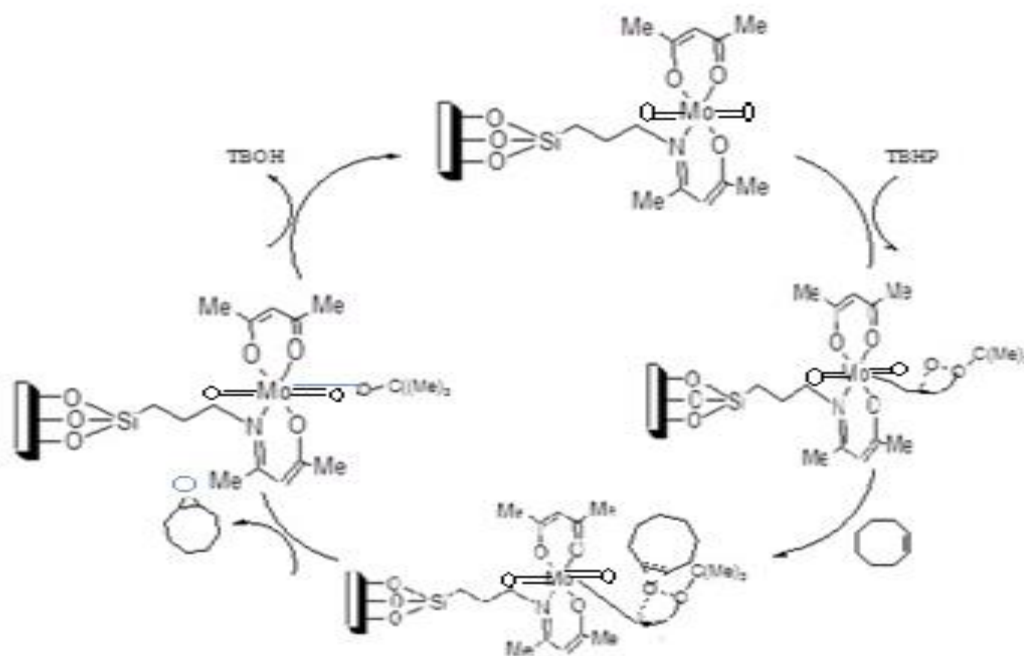
الکترون‌دهندگی پایین‌تری دارند پس در زمان طولانی‌تری واکنش اپوکسایش را انجام می‌دهند
[۲۸-۳۰].

جدول ۳-۱۲: داده‌های حاصل از اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Mo-AFNB، ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۱/۴ میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۰/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن در زمان‌های مختلف و دردمای جوش حلال.

آلکن	ساختار	زمان (دقیقه)	بازده (%)
α -پایین		۲۴۰	۸۷
α -متیل استایرن		۲۲۰	۷۸
استایرن		۳۶۰	۷۶
سیکلوهگزن		۲۱۰	۶۵
۱-اکتن		۳۶۰	۵۸
سیکلوآکتن		۲۱۰	۹۷

۳-۲-۱۱- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری دارای مولیبدن

مطالعه مکانیسم انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری، نیاز به بررسی‌های پیچیده دارد که در بیشتر موارد امکانات لازم فراهم نیست، بنابراین برای این سیستم نیز مکانیسم واکنش بررسی نشده است. وروبل و همکارانش سیستم کاتالیزوری مشابهی را به صورت همگن مطالعه کرده‌اند که مکانیسم پیشنهاد شده برای آن را می‌توان به سیستم کاتالیزوری ناهمگن این پژوهش نیز نسبت داد. در (شکل ۳-۱۵)، ابتدا اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به فلز کوئوردینه می‌شود. مرحله بعد از کوئوردینه شدن اکسنده با کوئوردینه شدن آلکن همراه است. در ادامه، با شکسته شدن پیوند دوگانه در آلکن و جدا شدن ترشیو بوتانول، فرآورده‌ی اپوکسید تولید و کاتالیزگر به همان شکل نخستین بازیابی می‌شود. در این فرایند اگر حلال قدرت کوئوردیناسیون بالایی داشته باشد، مانع از کوئوردینه شدن اکسنده شده و فرایند از پیشرفت باز خواهند ماند. از آنجا که در این سیستم کاتالیزوری هم داده‌های مشابهی با حلال‌های با قدرت کوئوردینه کنندگی بالا همچون متانول به دست آمد، به نظر می‌رسد مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم کاتالیزوری این پژوهش نیز مکانیسم پیشنهادی وروبل و همکارانش باشد.



شکل ۳-۱۵: مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس مولیبدن [۱۸].

۳-۳- نتیجه گیری

کاتالیزگر ناهمگن سنتز شده در این تحقیق با کاتالیزگرهای مشابه که در زمینه اپوکسایش آلکن‌ها کاربرد دارند مقایسه شد که نتایج آن در جدول ۳-۱۳ آورده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، کاتالیزگر ردیف اول واکنش اپوکسایش سیکلواکتن را با استفاده از ۰/۰۱۷ میلی‌مول کاتالیزگر در ۴ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن به انجام رسانده است [۲۱]. در حالی که در این پژوهش تنها از ۰/۰۰۳ میلی‌مول کاتالیزگر و ۰/۵ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن در واکنش اپوکسایش استفاده شد. در ریف دوم که ویژگی کاتالیزوری فلز مولیبدن نشانده شده روی بستر عامل‌دار بررسی شده با اینکه بازده واکنش بالا است، اما میزان اکسنده به آلکن استفاده شده و زمان انجام واکنش بالاست [۲۰]. مثال بعدی مربوط به کاتالیزگر باز شیف وانادیوم است. این کاتالیزگر واکنش اپوکسایش را در زمان ۸ ساعت و نسبت مولی اکسنده به واکنشگر ۱:۳ انجام داده است [۳۱]. در حالی که کاتالیزگر مورد استفاده این کار را در زمان ۲۱۰ دقیقه و نسبت مولی ۱:۲ انجام داد. مثال

آخر مربوط به کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن نشانده شده بر روی بستر خاک مونت موریلونیت است که واکنش اپوکسایش را ۰/۰۱۷ میلی مول کاتالیزگر انجام داده است [۲۲]، ولی کاتالیزگر مولیبدن تهیه شده در این پژوهش این واکنش را با ۰/۰۰۳ میلی مول کاتالیزگر به انجام رسانده است.

جدول ۳-۱۳: مقایسه سیستم کاتالیزوری Mo-AFNB با سیستم‌های کاتالیزوری مشابه

ردیف	بستر	لیگاند	کمپلکس	شرایط بهینه				بازده (درصد)
				زمان	مقدار کاتالیزگر	مقدار حلال	نسبت مولی اکسند به آلکن	
۱	نانولوله کربنی	۴-آمینو پیریدین	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	-	۰/۰۱۷ میلی مول	۴ میلی لیتر	۱:۲	۱۰۰
۲	MCM-41	۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین	$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	۹ ساعت	-	-	۲:۳	۹۴
۳	MCM-41	۳-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان	باز شیف VO	۸ ساعت	-	-	۱:۳	۴۶
۴	خاک مونت موریلونیت	-	$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	۴ ساعت	۰/۰۱۷ میلی مول	-	۱:۴	۹۸
۵	نانوبوهمیت	۳-تری متوکسی سایلین پروپیل آمین	$\text{MoO}_2(\text{acac})_2$	۲۱۰ دقیقه	۰/۰۰۳ میلی مول	۰/۵ میلی لیتر	۱:۲	۹۷

۳-۴- آینده نگری

اپوکسیداسیون اولفین‌ها نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون به ویژه در صنعت پتروشیمی دارند بنابراین اپوکسایش اولفین‌های با کاربرد بیشتر در صنعت همچون اتیلن، پلی بوتادی ان بوسیله این کاتالیزگر می‌تواند بررسی شود و همچنین برای اپوکسایش سولفیدها می‌تواند مورد استفاده قرار بگیرد. به علاوه می‌توان بستر نانو بوهمیت را در دماهای ۵۰، ۱۵۰ یا ۲۰۰ و به خصوص در دمای پایین‌تر سنتز کرده و اثر آن را بر فرایند کاتالیزوری بررسی نمود. افزون بر آن، کارایی کاتالیزگر تهیه شده را می‌توان در دیگر فرایندهای کاتالیزوری مانند اکسایش الکل‌ها نیز بررسی نمود. در پایان می‌توان با به کارگیری فلزهای دیگر مثل رنیم، تیتانیوم و منگنز کاتالیزگرهای جدید سنتز کرد و در واکنش‌های اپوکسایش به کار برد.

پیوست ۱

بخش ۳-۱ محاسبه مقدار نیتروژن Mo-AFNB (CHN)

$$\frac{100}{1 \text{ gr}} = \frac{0.4112}{x} \Rightarrow x = 0.29 \text{ mmol}$$

بخش ۳-۱ محاسبه مقدار فلز Mo-AFNB (ICP)

$$\frac{25/1 \text{ ppm} \times 0.05}{0.1 \text{ gr} \times 95/94} = 0.13 \text{ mmol/gr}$$

- [1] Miguel Y. R., Brule E., Marque. R. G. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2001, 3085.
- [2] Bailey D. C., Langer S. H. Chem. Rev. 1981, 81, 109.
- [3] Leadbeater N. E., Marco M. Chem. Rev. 2002, 102, 3217.
- [4] McNamara C. A., Dixon M. J., Bradley M. Chem. Rev. 2002, 102, 3217.
- [5] Dickerson T. J., Resad N. N., Janda K. D. Chem. Rev. 2002, 102, 3325.
- [6] Delmon B., J. Thermal Anal. Calor 2007, 90, 49.
- [7] Obald A. G., Goyal k., "Encyclopedia of chemical processing" John-Wiley, New York, 1985.
- [8] Panster P., Wieland S., Cornils B., Herrmann W. A. Eds Wiley-VCH, Weinheim. 2002, 2.
- [9] Song C. E., Lee S.G. Chem. Rev. 2002, 102, 3495.
- [۱۰] پایان نامه کارشناسی ارشد آملی آدنیس به راهنمایی دکتر بهرامیان بهرام و دکتر میرزایی مهدی، دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۱) .
- [11] Amini M. M., Mirzaee M. J. Sol-gel & Tech. 2005, 36, 19.
- [12] Rondinini S., Ardizzone S. Cappelletti A. Vertova. "Material sol-gel synthesis" Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Italy. 2009, 613.
- [13] Brinker C. J., Scherer G.W., Sol-Gel Science: "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing" Academic Press. ISBN 0-12-134970-5.
- [14] Brinker C. J., J. Non-Crystalline Solids. 1982, 48, 47.
- [15] Cotton F. A., Wilkinsson G., Advanced Inorganic Chemistry, Wiley, 1962, 76.
- [16] Behringer K. D., Blumbel J. Inorg. Chem 1996, 35, 1814.
- [17] Rayati S., Torabi N., Ghaemi A., Mohebbi S., Wojtczak A., Kozakiewicz A. Inorg.Chim Acta. 2008, 361, 1239.

-
- [18] Comils B., Herrmann W.A. Wiley VCH verlag GMBH, New York. 2002.
- [19] Masteri- Farahani M., Farzaneh F., Ghandi M. J. Catal 2007, 8, 6.
- [20] Tangestaninejad S., Moghadam M. Catal. Commun 2009, 10, 853.
- [21] Esnaashari F., Moghadam M., Mirkhani V., Tangestaninejad S., Mohamadpoor I., Khosropour A., Zakeri M. J. homepage. 2012, 137, 69.
- [22] Farais M., Martinelli M. Appli. Catal. 2011, 403, 119.
- [23] Sharma R. K., Pandey A., Gulati S. J. homepage. Polyhedron 2012, 45, 86.
- [24] Palitzsch W., Beyer C., Bohme U., Rittmeister B., Roewer G. Eur. J. Inorg. Chem. 1999, 1813.
- [25] Clara Pereira., Krzysztof Biernacki., Susana L.H. Rebelo., Alexandre L. Magalhães., Ana Paula Carvalho., João Pires., Cristina Freire., J. Mol. Catal. A: Chem 2009, 312, 53.
- [26] Golmohammadpur A. MSC. Thesis, Shahrood University of Technology 2011.
- [27] Sheldon R. A., Kochi J. K., "Metal-Catalyzed Oxidations of organic Compounds" Academic Press, New York. 1981.
- [28] Gupta K. C., Kumar A., Chu-Chie Li. Coord. Chem. Rev 2009, 253, 1926.
- [29] Grivani G., Tangestaninejad S., Inorg. Chem. Commun 2007, 10, 914.
- [30] Tangestaninejad S., Mirkhani V., Moghadam M., Ghrivani G., Catal. Commun 2007, 8, 839.
- [31] K. M. Parida., S. Singha., P. C. Sahoo., J. Mol. Catal. A: Chem. 2010, 40, 325.

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 group was prepared via hydrothermal assisted sol-gel processing of a 2M solution of aluminum 2-butoxide in 2-butanol at 100°C for 5 hour (NB). The produced powder was filtered off, covalently functionalized with 3-(tri-methoxysilyl) propyl amine (AFNB) and then a complex of molybdenum supported on it (Mo-AFNB). 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 this catalyst was optimized for different parameters such as amount of catalyst, type and amount of solvent, type and amount of oxidant, temperature and time. It was found that the optimized conditions with over 97% yield, for epoxidation of 0.5 mmol cis-cyclooctene with this heterogeneous nano-catalyst were 25 mg catalyst, 0.5 ml carbon tetrachloride as solvent and 1.4 mmol t-butyl-hydroperoxide as oxidant, at 80°C . The maximum yields were obtained after 210 min. In addition, recycling experiments revealed that this nano-catalyst could be repeatedly applied for nearly complete epoxidation of alkenes for at least three successive cycles.

keywords: heterogeneous catalyst, nano-boehmite, Sol-Gel. epoxidation, cyclooctene, molybdenum complex



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

Preparation and Characterization of $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ Supported on nano-boehmite and
Investigation of its Catalytic application

R. Gholami

Supervisors

Dr. B. Bahramian

Dr. M. Mirzaee

february 2014