

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

عبد القادر

بسمه تعالی

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گزارش نهایی طرح پژوهشی

مطالعه محلول های آبی و الکلی تری بوتیل متیل آمونیوم

سیلیکات با استفاده از اسپکتروسکوپی ^{29}Si NMR

« کد طرح: ۲۲۰۲۴ »

مجری: ناصر گودرزی

" این پژوهش با استفاده از اعتبارات پژوهشی دانشگاه صنعتی شاهرود انجام گردیده است و تاریخ

های تصویب و خاتمه آن به ترتیب ۸۵/۱۲/۶ و ۸۶/۱۱/۷ می باشد.

تیرماه ۱۳۸۶

چکیده

سیلیکا تنها کار برد های زیادی در صنایع مختلف دارند. از هزاران سال پیش که این ترکیبات در صنعت سرامیک و شیشه کاربرد داشته تا امروزه که مصرف بسیار گسترده ای از جمله در تهیه شوینده ها و پودرهای صابونی استفاده می گردند، همچنین در صنعت کره سازی، مواد غذایی و صنعت فلزات (به منظور تمیز کردن) به کار می روند. از مهم ترین کاربردهای این ترکیبات استفاده از آنها به عنوان یک پیش ماده در سنتز ژئولیت ها می باشد. با توجه به اینکه محلول های قلیایی سیلیس دارای گونه های مختلف آنیونی است و تلاش بسیاری نیز جهت روشن شدن ساختار شیمیایی آنها در تحقیقات پلیمریزاسیون اسید سیلیسیک با تکنیک های فیزیکی و شیمیایی انجام شده است. یکی از قویترین ابزارها جهت مطالعه گونه های سیلیکاتی بصورت محلول و جامد، طیف سنجی ^{29}Si NMR می باشد. اثر کاتیون تری بوتیل متیل آمونیوم به عنوان قالب بررسی شده است. محلول های سیلیکا ت در دو محیط آبی والکلی مورد بررسی قرار گرفته اند.

فهرست مطالب

<u>صفحه</u>	<u>عنوان</u>
۱	مقدمه
۵	محلول های سیلیکاتی
۷	کاربرد سیلیکات ها در صنعت
۸	بررسی های مقدماتی انجام گرفته در محلول های سیلیکاتی
۹	مطالعه محلول های سیلیکاتی با روش های مختلف
۱۱	مزایا و معایب طیف سنجی ^{29}Si NMR محلول های سیلیکاتی
۱۲	شیمی ذرات سیلیکاتی حل شده
۱۴	واحدهای Q
۱۶	دستگاه ها و مواد مورد استفاده
۱۷	تهیه باز تری بوتیل متیل آمونیوم هیدروکساید از نمک تری بوتیل متیل آمونیوم کلرید
۱۹	تهیه SiO_2
۲۰	تهیه محلولهای سیلیکاتی
۲۲	اثر غلظت سیلیکا و بررسی ^{29}Si NMR محلولهای آبی سیلیکاتی
۲۶	اثر الکلهای مختلف بر توزیع گونه های سیلیکات

۳۰	 اثر غلظت متانول بر توزیع گونه های سیلیکاتی
۳۴	 نتیجه گیری
۳۶	 مراجع

۱) مقدمه

مذتهاست که خواص ارزنده ژئولیتها و بخصوص ویژگیهای جذب سطحی و تعویض یون آنها شناخته شده است. هر چند در برخی موارد پاره ای از ژئولیتها در بخش صنعت نیز مورد بهره برداری قرار می گیرند، اما آنچه امروزه مشاهده می شود، افزایش استفاده از ژئولیتها به عنوان کاتالیزور در فرایند کراکینگ در بخشهای مختلف صنعت نفت می باشد. از سال ۱۹۵۹ که کاربرد ژئولیتها به این عنوان در صنعت نفت آغاز گردید، بیش از دو قرن از کشف آنها (در سال ۱۷۵۶) توسط کرونست^۱ می گذرد. گونه های طبیعی آنها در معادن سطحی زمین یافت می شوند. گونه هائی نظیر موردنیت^۲، کابازیت^۳، فریریت^۴، افرتیت^۵، اریونیت^۶ و غیره از این دست هستند. ژئولیتهای طبیعی نظیر فوزاسیت (که بعد ها به صورت سنتزی نیز تهیه شدند) در صنعت نفت انقلاب بزرگی پدید آوردند. این ژئولیتها در مقیاس تجارتي به صورت وسیع تولید شده و به جای سیلیس و آلومینا در فرایند های تصفیه نفت نقش کاتالیزور را ایفا کردند. زیرا آنها کاتالیزورهایی پایدار و با قدرت برای تولید بنزین بودند. دامنه مصرف و جایگزینی آنها در صنایع نفتی، تنها در ایالات متحده به قدری بود که عده ای نجات صنایع نفتی را مرهون آن می دانستند. در این کشور تنها در سال ۱۹۷۶ حدود سه میلیارد دلار به علت استفاده از ژئولیتها به جای سیلیس و آلومینا در صنایع نفتی صرفه جویی شد. از آن زمان یعنی از ۱۹۵۶ تا کنون، کوشش برای یافتن و ساختن ترکیبات جدید ژئولیتی ادامه دارد.

1. Cronstedt

2. Mordenite

3. Cabasite

4. Ferrorite

5. Effertite

6. Erionite

در واقع زئولیتها کریستال های سیلیکاتی آلومینیومی بدون تخلخلی هستند که خواص بسیار متفاوتی داشته و به همین دلیل کاربرد صنعتی زیادی دارند [۱-۲]. بطور کلی تفاوت بین زئولیتها در اندازه، شکل، جذب الکترواستاتیکی انتخاب پذیر [۳] و نفوذ آنها می باشد [۴-۵].

انتخاب پذیری نتیجه برهم کنشهای قوی زئولیت - میهمان است. اگر چه این برهم کنشها گاهی نفوذ مواد مورد نظر را به داخل زئولیت مشکل می سازند. از زمانیکه زئولیت ها بطور موفقیت آمیز در آزمایشگاه سنتز شدند محققان درصدد فهمیدن چگونگی تشکیل آنها و فاکتورهای موثر در واکنشهای شیمیائی تشکیل کریستالها برآمدند [۶].

بنابر تحقیقات انجام شده، آنیونهای سیلیکاتی در ژلها (ژل آلومینوسیلیکاتی) فاز مایع هسته زائی زئولیت ها هستند و نقش کلیدی را در تعیین ساختار زئولیت ها بازی می کنند [۷]. در نتیجه ارتباط مستقیمی بین سنتز آنها و اساس شیمیائی محلول های سیلیکاتی و آلومیناتی (که ترکیب این دو محلول آلومینوسیلیکات را بوجود می آورد و به عنوان ماده پیش سنتز در تهیه زئولیت ها بکار می رود) وجود دارد. ساختار یونها و گونه های سیلیکاتی و آلومینوسیلیکاتی حاضر در محلول های آبی آنها یکی از موضوعات مطرح در سالیان متمادی بوده و مطالعات زیادی با استفاده از روشهای گوناگون روی گونه های سیلیکاتی و آلومینوسیلیکاتی صورت گرفته است [۸]. معمولا در بسیاری از سنتزهای زئولیت، دو یا چند فاز بلوری همراه با ترکیبهای ژله ای واکنش نکرده، بوجود می آیند. بنابراین بیشتر فعالیتهای توسعه ای معطوف به کنترل ترکیب بود و مستلزم این است که محدوده واکنشی ایجاد کنند که تنها یک فاز تشکیل شود و محصول را بامتلور کردن بتوان به طور کامل جدا کرد. موادی که معمولا در فعل و انفعال شرکت می کنند عبارتند از:

1. Reaction window

منع سیلیس از سیلیکات سدیم یا سیلیس کلوئیدی آبکی، آلومینیوم از آلومینات سدیم، زاج یا یک آلومینای کلوئیدی و هیدروکسید سدیم یا پتاسیم می باشد. این اجزاء به میزان نیاز با هم ترکیب شده تا یک ژل یا دوغاب همگن را بوجود آورند. برای سنتز ژئولیتها از روشهای متعددی استفاده می گردد. اما دو روش که از همه مهمترند، روش گرمادهی هیدروترمال^۱ و گرمادهی با تابش میکروویو^۲ است. روش هیدروترمال همان روشی است که طبیعت برای تولید بعضی از گونه های ژئولیت به کار می گیرد. در این روش مخلوطی از اجزای اولیه که برای سنتز ژئولیت در نظر گرفته می شوند در یک سیستم بسته و تحت فشار و گرما قرار می گیرند. در روش مایکروویو پرتو الکترومغناطیسی در محدوده 1mm تا 1m که فرکانس آنها بین 300 MHz تا 300 GHz است، مورد استفاده قرار می گیرد. قسمت محدودی از این فرکانسها برای کاربرد های گرمائی به کار می روند. دو تا از مهمترین فرکانس ها، 915 MHz و 2.45 GHz می باشند که آخری فرکانس میکروویو های خانگی است. میدان الکترومغناطیس نوسان کننده که بوسیله امواج میکروویو تولید می شود با خواص دی الکتریک مواد برهمکنش می کند که منجر به چرخش دو قطبی مولکولی و متعاقبا پراکندن انرژی به صورت گرما از مقاومت درونی چرخش می شود. درستتر ژئولیتها استفاده از انرژی میکروویو می تواند به طور ویژه بررسی شود زیرا آب می تواند به عنوان حلال، پذیرنده (جاذب) امواج میکروویو عمل کند. بطور کلی در محلول های قلیائی سیلیکات تعادل دینامیکی بین گستره ای از آنیونهای سیلیکات و همچنین آلومینوسیلیکات وجود دارد و به علت تبادل سریع گونه ها با یکدیگر جداسازی از طریق شیوه های کروماتوگرافی امکان پذیر نیست. در محلول های سیلیکاتی این تعادل به شرایطی همانند غلظت سیلیکا، pH محیط، نوع باز مورد استفاده و دما بستگی دارد.

دونگ هونگ^۱ و همکارانش [۹] پیشنهاد کردند که هسته زائی ژئولیت ها بوسیله پلیمریزه شدن یونهای سیلیکاتی و سیلیکاتی آلومینیومی موجود در فاز آبی اتفاق می افتد. اضافه کردن مولکول های آلی مانند آمینها به ژلهای سنتزی ژئولیت، می تواند ساختار یا شبکه های شیمیائی جدیدی بوجود آورد.

کاتیون های آلی که در سنتز به کار می روند بیشتر نقش قالب^۲ را در ساختار بازی می کنند. موارد دیگری که کاتیون های آلی در آن شرکت می کنند عبارتند از:

(۱) اثر بر روی شیمی ژلهای، به طور مثال تغییر سرعت انحلال [۱۱-۱۰].

(۲) نقش پایدار کنندگی بوسیله ارتباط شبکه های ژئولیتی غنی از سیلیس [۱۲].

(۳) پایدار کردن گونه های پردازشگر ژئولیت ها [۱۳].

طیف سنجی NMR روش مفیدی جهت افزایش اطلاعات در زمینه سنتز ژئولیت ها می باشد [۱۴].

$^{29}\text{SiNMR}$ و $^{27}\text{Al NMR}$ قادرند جزئی ترین اطلاعات ساختاری موجود در محلول های سیلیکاتی، آلومیناتی و آلومینوسیلیکاتی را ارائه دهند. تلاش بسیاری جهت روشن شدن ساختار شیمیایی گونه های موجود در محلول های سیلیکاتی صورت گرفته است. در بسیاری از تحقیقات چگونگی پلیمریزاسیون اسید سیلیسیک با تکنیک های فیزیکی و شیمیایی مورد بررسی قرار گرفته است. هدف از این قسمت تقسیم بندی این تکنیک ها به سه دسته فیزیکی، شیمیایی و طیف سنجی است.

در بین روشهای طیف سنجی، NMR مفیدترین وسیله مطالعاتی برای بررسی محلول های سیلیکاتی به حساب می آید. با استفاده از طیف سنجی $^{29}\text{Si NMR}$ محلول یا جامد می توان تا اندازه ای به ساختار گونه های موجود در ترکیب پی برد [۱۵]. بنابراین مطالعه ساختار گونه های

سیلیکاتی، آلومیناتی و آلومینوسیلیکاتی و چگونگی توزیع آنها در محلول های مورد بررسی با استفاده از $^{29}\text{SiNMR}$ و $^{27}\text{Al NMR}$ ما را در رسیدن به موقعیت ها و شرایط موثر در جهت ایجاد شبکه های قفسی شکل و یکنواخت هدایت می کند. کاتیون آلی مورد استفاده در این پروژه تری بوتیل متیل آمونیوم (TBMA) می باشد.

۱-۱) محلول های سیلیکاتی

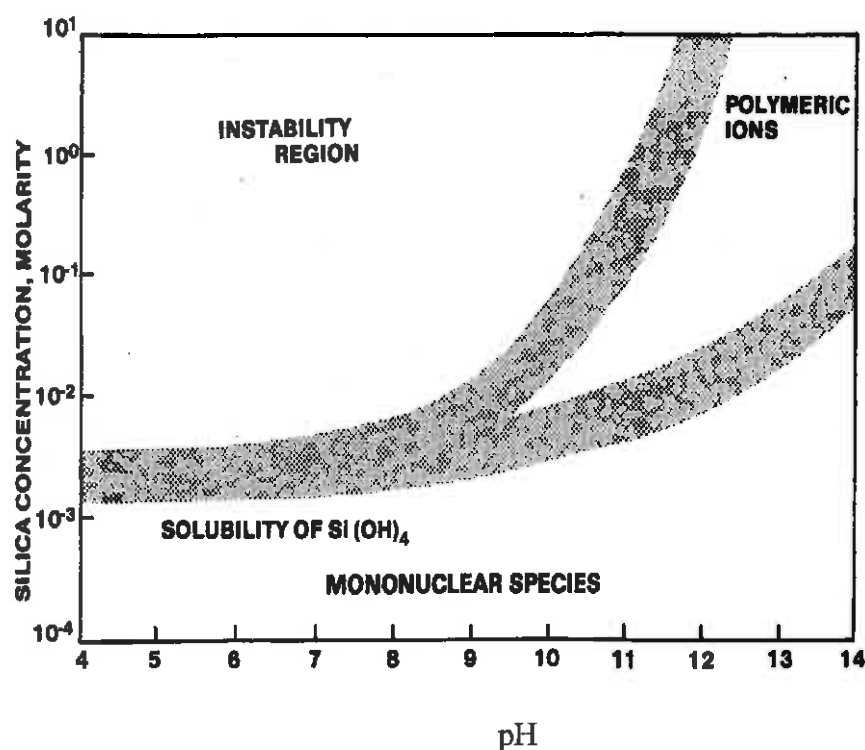
انحلال پذیری سیلیکا در آب بسیار کم است و به طور مشخص به اندازه و شکل جامد (کوارتز و زجاجی و غیره) و درجه پلیمریزاسیون حل شونده، دما و فشار بستگی دارد [۱۶]. برای مثال انحلال پذیری کوارتز در آب خالص در 25°C تا 11 mgkg^{-1} و برای سیلیکای بی شکل mgkg^{-1} ۶۰-۲۰۰ می باشد. اسجبرگ^۱ و همکارانش ثابت یونیزاسیون را برای اسید سیلیسیک مونومری $(\text{OH})_3\text{Si}(\text{OH})$ و $(\text{OH})_3\text{SiO}^-$ به ترتیب $\text{pK}_a = 9.64$ و $\text{pK}_a = 12.56$ بدست آوردند [۱۷-۱۸]. محلول های پایدار حاوی مقادیر مشخصی از گونه های سیلیکا در pH بالا به دست می آیند شکل ۱-۱، شرایط محلول های سیلیکاتی را در pH و غلظت های مختلف به طور شماتیک نشان می دهد [۱۸].

برای محلول های سیلیکاتی دو نوع تعادل بین گونه ها می تواند وجود داشته باشد.

(۱) تعادل اسید-باز :



(۲) تعادل پلیمریزاسیون و دپلیمریزاسیون:



شکل ۱-۱: غلظت محلول های سیلیکاتی بر حسب pH

عبارت پلیمرزاسیون در اینجا به عنوان تراکم دو طرفه قسمت های SiOH برای ایجاد واحد های به هم چسبیده مولکولی همراه با افزایش تعداد پلهای سیلوکسان تعریف می شود. هیچ برتری در ایجاد گونه هایی که حلقه های با قطر زیاد و همچنین زنجیرهایی با شاخه های طولانی، وجود ندارد. هنگامیکه تعداد اتصالات سیلوکسان بیشتر و گروه های OH روی اتم سیلیکون کمتر شود حالت اسیدی بیشتر خواهد شد.

۱-۲) کاربرد سیلیکات ها در صنعت :

توماس گراهام^۱ اولین کسی بود که به طور ویژه روی محلول های سیلیکاتی مطالعه کرد و این امر به خاطر کاربردهای صنعتی سیلیکای محلول می باشد [۱۹]. صنعت سرامیک و شیشه از هزاران سال به وجود آمده و بر طبق مدارک اولین افرادی که شیشه های سیلیکاتی را درست کردند ، فنیقیها بودند [۲۰]. در قرن نوزدهم فنفاجز^۲ [۲۱] استفاده از آنها را برای چسبنده ها ، سیمان ها و رنگ های ضد آتش پیشنهاد کرد. محصولات کارخانه ای تقریباً در سال ۱۸۴۰ در اروپا و در سال ۱۸۶۰ در آمریکا تولید گردید. بنابراین سدیم سیلیکات ها یکی از اولین مواد شیمیایی بودند که در مقیاس بالا تولید می شدند. امروزه صنعت مربوط به سیلیکات ها یکی از بزرگترین تولید کنندة مواد شیمیایی می باشد که از محصولات آن حدود ۳ میلیون تن در سال تولید می شود [۲۰].

امروزه سیلیکا ها در شوینده ها و پودرهای صابونی استفاده می گردند، همچنین در صنعت کره سازی، مواد غذایی و صنعت فلزات (به منظور تمیز کردن) به کار می روند. لیوینگست^۳ [۲۲] در سال ۱۹۶۳ تخمین زد که حرکت سیلیکا از روی خشکی به سوی اقیانوس ها حدود ۱۰^۸ تن در سال است. درصد دقیق سیلیکای موجود در نباتات متفاوت بوده و میزان میانگین ۱۵٪ وزنی سیلیکون گزارش شده است [۲۰] (این مقدار شاید قابل مقایسه با مقدار ۰/۳٪ وزنی برای عنصر نیتروژن و پتاسیم باشد). البته وجود سیلیسیم برای رشد گیاه ضروری نیست. حضور سیلیکا اغلب اثر ثانوی دارد ، برای مثال به منظور کاهش اثر سمیت فلزات در گیاهان موثر است [۲۲]. مقاومت در گیاهان نسبت به بیماریها و حمله قارچ ها به خاطر حضور سیلیکا افزایش یافته [۲۳] و ثابت شده است که در تقویت مکانیکی بافت گیاهان نیز موثر است [۲۴].

سیلیکا در مقادیر اندک در بدن بیشتر حیوانات وجود دارد و به نظر می رسد که کارهای ویژه ای روی رشد استخوان ها و بافت ها انجام می دهد [۲۰]. یکی از مواردی که روی آن توجه شده ، شناسایی اثر سمیت سیلیکا بوده است. معمولی ترین روش برای وارد شدن سیلیکا به بدن، از طریق شش ها است که این امر موجب بیماری سیلیکوز می گردد و احتمال ابتلا به بیماری سل را افزایش می دهد. در واقع مطالعه محلول های سیلیکاتی مشکل بوده و فقط به وسیله تکنیک های پیچیده طیف سنجی است که می توان حقیقت نسبتا درستی از آنها به دست آورد.

۱-۲-۱) بررسی های مقدماتی انجام گرفته در محلول های سیلیکاتی

اگر چه سیلیکا ترکیب اصلی پیوسته زمین را تشکیل می دهد ، دانش ما از شیمی آنها بسیار محدود است. فراوانترین عناصر موجود در پوسته زمین اکسیژن ، سیلیکون و آلومینیم هستند که مقدار آنها به ترتیب ۶۲/۲٪ ، ۲۱/۲٪ و ۶/۵٪ می باشد.

منظور از عبارت سیلیکا ترکیب سیلیکون دی اکسید (SiO_2) می باشد. در تکنولوژی معمول ، این معرفی شامل اشکال مختلفی از ترکیب ذکر شده است که در درجات بالاتر یا پایین تر ، هیدراته یا هیدروکسیله شده اند و به صورت کلوئیدی یا ژلی شکل گرفته اند. سیلیکا معمول ترین ترکیب دو تایی از اکسیژن و سیلیکون است. وجود ناخالصی ها تعیین مقدار واقعی حلالیت سیلیکا در آب را مشکل می سازد. حلالیت کوارتز در دمای اتاق در گستره ۶-۱۱ ppm می باشد [۲۵]. غلظت تعیین شده در آب دریا ۵ ppm گزارش شده است [۲۲].

با انجام آزمایش تحت شرایط کنترل شده و در دمای پایین (دمای صفر درجه سانتیگراد) ، ممکن است محلول هایی به دست آید که در مقایسه با سیلیکای آمورفی فوق العاده اشباع باشند، در نتیجه واکنش پلیمری انجام شده و ژل تشکیل می گردد. بنابراین وقتی محلول Si(OH)_4 در غلظتی

بالتر از انحلال سیلیکای آمورفی (۱۰۰ - ۲۰ ppm) تشکیل می شود پلیمریزاسیون تا حدی که از اتصالات سیلوکسانی ماکزیمم گردد ، (Si-O-Si) و گونه های با اتصالات سیلوکسانی داخلی و گروه های SiOH خارجی ایجاد شود ، ادامه دارد [۲۵].

سیلیکاتی که قابلیت انحلال دارد ، در شرایط دما و فشار بالا در آب بیشتر حل می گردد. انحلال پذیری سیلیکای آمورفی در دمای °C ۲۰۰ و تحت فشار مناسب از معادله زیر به دست می آید :

$$C = 0.832 (13.6 + t) \times 10^{-3}$$

که C غلظت سیلیکای حل شده به صورت درصد وزنی و t دما بر حسب درجه سانتیگراد است.

۱-۲-۲) مطالعه محلول های سیلیکاتی با روش های مختلف

تلاش بسیاری جهت روشن شدن ساختار شیمیایی گونه های موجود در محلول های سیلیکاتی در تحقیقات پلیمریزاسیون اسید سیلیسیک با تکنیک های فیزیکی و شیمیایی انجام شده است. این تکنیک ها به سه دسته فیزیکی ، شیمیایی و طیف سنجی تقسیم می شوند.

تکنیک های فیزیکی جز اولین روش هایی بودند که مورد استفاده قرار گرفتند که در آن بحث و بررسی روی خواص ظاهری محلول انجام می شود از جمله :

- اندازه گیری کدر سنجی [۲۶ و ۲۵]

- اندازه گیری ویسکوزیته [۲۶ و ۲۷]

- مقایسه زمان ژل شدن [۲۷ و ۲۸]

- انحراف از نقطه انجماد [۲۷]

- هدایت سنجی [۲۸ و ۲۹]

- اندازه گیری pH [۲۹ و ۳۰]

روش های تجزیه شیمیایی نیز به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته و مهم ترین آنها شامل :

- واکنش با اسید مولیبدیک [۲۰ و ۳۰]

- کروماتوگرافی [۳۱]

- تری متیل سیلاسیون به همراه جدا سازی کروماتوگرافی [۳۲ و ۳۳]

اخیرا تحقیقاتی بر اساس روش های طیف سنجی انجام گرفته است ، مانند :

- طیف سنجی IR [۳۴ و ۳۵]

- طیف سنجی رامان [۳۶]

- طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته ای (NMR) [۳۷-۴۱]

تکنیک های شیمیایی اطلاعاتی زیادی را درباره ساختار محلول های شیمیایی فراهم می کند. بر طبق نتایج اندازه گیری هدایت سنجی ، ویسکوزیته و pH عقیده بر آن است که محلول های سیلیکاتی بعد از آشفته شدن سیستم به وسیله رقت یا تغییر pH نیاز به زمان طولانی (حدود چند روز) جهت رسیدن به تعادل دارند. بنا به نظر لگرسترم^۱ [۴۹] در سال ۱۹۵۹ این مساله فقط در مورد محلول هایی صادق است که تحت شرایط pH و محدودیت غلظتی خاص قرار داشته باشند (شکل-۱). سیگنال های به دست آمده از محلول های سیلیکاتی در طیف سنجی IR و رامان از ارتعاشات پیوند Si-OH ، Si-O و اتصالات سیلوکسانی بدست می آید. بنابراین از طیف سنجی IR و رامان ممکن است اطلاعاتی درباره درجه پروتونه شدن آنیون های سیلیکاتی به دست آورد.

با استفاده از طیف سنجی ^{29}Si NMR محلول یا جامد می توان تا اندازه ای به ساختار گونه های موجود در ترکیب پی برد [۴۳]. بنابراین در بین روشهای طیف سنجی ذکر شده ، NMR مفیدترین وسیله مطالعاتی برای بررسی محلول های سیلیکاتی می باشد.

۱-۲-۳) مزایا و معایب طیف سنجی ^{29}Si NMR محلول های سیلیکاتی

اگر چه ^{29}Si NMR روش مناسبی برای مطالعه محلول های سیلیکاتی است ولی در آن مشکلات متعددی وجود دارد ، که به صورت زیر خلاصه می گردد :

- به علت فراوانی اندک ایزوتوپ ^{29}Si ($\approx 4.7\%$) ، حساسیت این روش پایین است و این امر کاربرد این روش را برای محلول های سیلیکاتی محدود می کند.

- حتی اگر از پروتونه شدن آنیون های سیلیکات در محلول چشم پوشی شود، محلول های سیلیکات دارای گونه های زیادی هستند که طیف ^{29}Si NMR را پیچیده می کند ، در نتیجه تفسیر طیف را مشکل می سازد.

- به علت فراوانی طبیعی اندک ایزوتوپ ^{29}Si ، سایت سیلیکونی قابل تشخیص تنها از یک رزونانس نشات می گیرد و اثرات جفت شدگی اسپین (Si-Si) مشاهده نمی شود.

- تبادل پروتون در مقیاس زمانی NMR سریع است. بنابراین (Si-O-H) ساختار های چند تایی ایجاد نمی کند و در نتیجه هیچ روش قابل مشاهده ای برای نشان دادن رزونانس های متعلق به ذرات یونی یکسان وجود ندارد. تعیین رزونانس های مشخص برای جایگاه های شیمیایی دقیق نیاز به تکنیک های ویژه دارد از جمله :

۱- استفاده از میدان مغناطیسی با قدرت بالا برای به دست آوردن افزایش نسبت علامت به نوفه و بهبود جداسازی و جلوگیری از همپوشانی طیف ها.

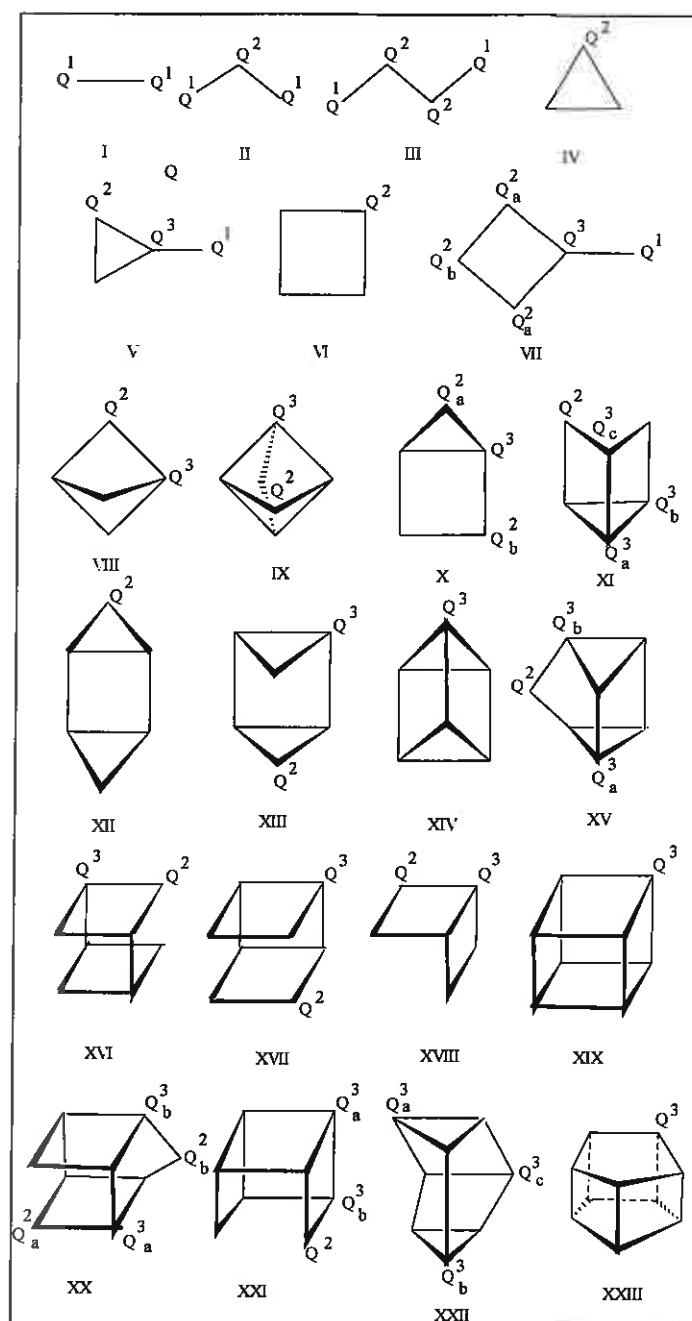
۲- استفاده از نمونه های غنی شده از ^{29}Si که این کار نه تنها نسبت سیگنال به نوفه را افزایش می دهد ، بلکه اثرات شکافتگی اسپین - اسپین (Si-Si) در محیط های سیلیکونی ایجاد شده و قابل مشاهده می گردد.

مطالعات ^{29}Si NMR محلول های ایزوتوپی غنی شده از ^{29}Si با تاکید ویژه بر جفت شدگی اسپین - اسپین هسته های هم نوع به وسیله هریس^۱ و همکارانش انجام شده است [۴۴-۴۹]. شکل ۱-۲، ساختارهای مربوط به گونه های مختلف سیلیکات را نشان می دهد. به علت حساسیت پایین تکنیک ^{29}Si NMR، در آزمایش های مرتبط به محلول های با غلظت پایین سیلیکا، مشکل به وجود می آید. در نتیجه تحقیقات NMR در مورد سیستم های بیولوژیکی برای مثال مواردی که غلظت سیلیکای اندازه گیری شده در حد ppm است، اغلب عملی نیست.

۱-۲-۴) شیمی ذرات سیلیکاتی حل شده

تعیین هویت سیلیکات حل شده در مایعات آبی یک مشکل اساسی در زمینه زمین شناسی و دیگر مباحث علمی می باشد. مطالعات پتانسیومتری که مقادیر pH محلول های سیلیکاتی در آن تعیین شده نشان می دهد که پلیمریزاسیون محلول های سیلیکاتی آبی در دماهای پایین و غلظت های بالای Si بهتر انجام می گردد [۵۰].

حضور آنیون های سیلیکاتی مشخص در محلول های قلیایی ابتدا با اندازه گیری pH و از طریق استفاده از تری متیل سیلاسیون، کروماتوگرافی و واکنش های آنیون های سیلیکاتی با اسید مولبیدیک ثابت گردید. این مطالعات نه تنها حضور آنیون های مونومری بلکه الیگومر های مختلف را از نظر وزن مولکول و وسعت یونیزاسیونش نیز نشان می دهد. مشخصات ساختاری آنیون ها و اندازه گیری کمی توزیع آنیون های سیلیکاتی در دو دهه اخیر از طریق اسپکتروسکوپی ^{29}Si NMR امکان پذیر می باشد.



شکل ۱-۲) ساختار گونه های مختلف سیلیکات

(I:dimer, II:linear trimer, III:linear tetramer, IV:cyclic trimer, V:monosubstituted cyclic trimer, VI:cyclic tetramer,VII: monosubstituted cyclic tetramer, VIII:bridged cyclic tetramer, IX:doubly bridged cyclic tetramer, X:bicyclic pentamer, XI:tricyclic hexamer a, XII:tricyclic hexamer b (transoid), XIII:tricyclic hexamer c (sisoid), XIV:prismatic hexamer, XV:pentacyclic heptamer, XVI:bicyclic octamer , XVII:tricyclic octamer, XVIII:bicyclic hexamer, XIX:cubic octamer, XX:tetracyclic nonamer, XXI:hexacyclic nonamer, XXII:hexacyclic octamer, XXIII:prismatic decamer)

از نظر وزن مولکول و وسعت یونیزاسیونش نیز نشان می دهد، مشخصات ساختاری آنیون ها و اندازه گیری کمی توزیع آنیون های سیلیکاتی در دو دهه اخیر از طریق اسپکتروسکوپی ^{29}Si NMR امکان پذیر می باشد.

اسپکتروسکوپی ^{29}Si NMR روش مفیدی برای تشخیص ساختاری و شیمی گونه های سیلیکاتی حل شده می باشد. مارسمن^۱ نشان داد که طیف سنجی ^{29}Si NMR می تواند ارتباط Si را با دیگر اتم های متصل شده آن نشان دهد [۵۱].

در سری مطالعات هریس و همکارانش گزارش شده است که طیف سنجی ^{29}Si NMR میتواند برای شناسایی طبیعت آنیون های سیلیکاتی مشخص استفاده شود و آنها از طریق این تکنیک توانستند پیک های معینی را با استفاده از محلول های سیلیکاتی پتاسیم برای ۱۹ گونه سیلیکاتی پیدا کنند [۴۷ و ۴۹].

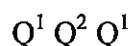
در سال های اخیر هریس و همکارانش از طریق تکنیک اسپکتروسکوپی دو بعدی ارتباط هسته های همسان (2D-COSY)^۲ ساختار های تعیین شده را تایید نموده و چهار ساختار جدید سیلیکاتی را نیز تعیین کردند [۵۲].

۱-۲-۵) واحدهای Q

برای راحتی در نوشتن گونه های سیلیکاتی مختلف که در محلول سیلیکات وجود دارند از یک سری علامتگذاری برای توضیح هر یک از این ساختارها استفاده می شود. استفاده از واحدهای Q برای اولین بار توسط انگلهارد^۳ پیشنهاد شد [۵۳ و ۴۱] و در مطالعات بعدی مورد تحقیق بیشتری قرار گرفت. در این علامت گذاری Q^1 یک اتم سیلیکون را که به ۴ اتم اکسیژن پیوند شده و تشکیل یک

1. Marsmann 2. Two Dimensional - Correlation Spectroscopy 3. Engelhardt

چهار وجهی می دهد را نشان می دهد بالانویس 1 تعداد اتصالات یا پلهای سیلوکسان (به طور مثال، تعداد واحدهای Q دیگر که به SiO_4 چهار وجهی تحت مطالعه می چسبد) را بیان می کند. بنابراین Q^0 آنیون ارتوسیلیکاتی مونومری SiO_4^{4-} را نشان می دهد، Q^1 گروه های انتهایی زنجیره ها، Q^2 گروه های بینایی در زنجیر، Q^3 محلهای شاخه شده در زنجیرها و Q^4 اتصالاتی که به صورت سه بعدی در کنار هم قرار دارند را نشان می دهد. همچنین زیرنویس [تعداد Si (واحدهای Q) در یک ذره است. در این علامت گذاری از مقدار یونیزاسیون چشم پوشی شده است. بنابراین ساختار مربوطه ممکن است به طور کامل یونیزه شود یا به شکل پروتونه اش باشد و یا مرز بین این دو قرار گیرد. در نتیجه ذرات سیلیکاتی سه هسته ای خطی می تواند به صورت زیر ظاهر شود:



عبارت n-مری و n-حلقه ای برای ذراتی که شامل n واحد Q هستند استفاده می شود به طور مثال در فرم خطی اشکال تریمر یا حلقه ها. (باید توجه داشت که حلقه ای که شامل ۳ واحد Q است، در حقیقت ۶ اتم در حلقه دارد). در این پروژه ترکیب تری بوتیل متیل آمونیوم هیدروکسید (TBMAOH) به عنوان قالب استفاده شده است. همچنین اثر افزایش الکل های مختلف بر روی توزیع گونه های سیلیکات بررسی شده است.

(۲) بخش تجربی

۱-۲) دستگاه ها و مواد مورد استفاده

برای ثبت طیف تشدید مغناطیسی هسته ای از دستگاه 500 MHz NMR- مدل 500 Bruker DRS استفاده شده است، که برای ثبت طیف ^{29}Si NMR با فرکانس 99/3 MHz عمل می نماید.

جدول ۱-۲: اطلاعات مربوط به مواد شیمیایی بکار برده شده

نام ماده	درجه خلوص	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
تری بوتیل متیل آمونیوم کلرید	99 % >	$\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{NCl}$	Fluka
اکسید نقره	—	Ag_2O	Fluka
گلیسرین	85 %	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	Fluka
۱ و ۳-پروپان دی ال	99 %	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$	Fluka
۱-پروپانول	99 %	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Fluka
اتانول	99/9 % >	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Fluka
متانول	99/9 %	CH_4O	Fluka
۱-بوتانول	99 %	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Fluka
پودر آلومینیوم	99/9 %	Al	Fluka
سیلیکون تترا کلرید	98 %	SiCl_4	Merck
هیدروکسید سدیم	97 % $\geq$	NaOH	Merck

۲-۲) ستون تبادل یون

جهت تعویض یون کلر با OH از ستونی با رزین نوع آمبرولیت IRA 480 استفاده شده است. این رزین از نوع آنیونی که حاوی یون Cl بوده، می باشد. جهت تعویض یون Cl با OH از محلول سود ۳ مولار استفاده شد. جهت ساخت ستون باید یک بورت سیلیکاژل دار را تا یک سوم از آب پر نموده و سپس کم کم دانه های رزین وارد ستون گردد. دانه های رزین برای مدت یک شبانه روز در آب خیس خورده تا به حجم نهایی خود می رسد. بعد از این کار، ستون جهت تعویض یون کلر با کمک سود شسته می شود که در قسمت آماده سازی توضیح کامل آن آورده شده است. به طور کلی برای تهیه محلولهای مورد بررسی مراحل زیر به ترتیب انجام گرفت:

۱- تهیه باز تری بوتیل متیل آمونیوم هیدروکساید (TBMAOH) از نمک تری بوتیل متیل آمونیوم کلرید که خود شامل سه مرحله بود.

الف- واکنش تری بوتیل متیل آمونیوم کلرید با اکسید نقره

ب- آماده سازی ستون آنیونی برای انجام عمل تبادل یون

ج- عبور دادن ماده تری بوتیل متیل آمونیوم کلرید از ستون

۲- تهیه SiO_2

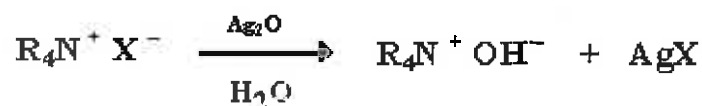
۳- تهیه محلولهای سیلیکاتی

۲-۳) تهیه باز تری بوتیل متیل آمونیوم هیدروکساید از نمک تری

بوتیل متیل آمونیوم کلرید

الف- واکنش تری بوتیل متیل آمونیوم کلرید با اکسید نقره

از آنجایی که برای بدست آوردن باز غلیظ نیاز به عبور نمک با غلظت بالا از داخل ستون است و عمل تبادل یون بطور متوالی موجب اشباع شدن سریع ستون می گردد، به همین خاطر قبل از گذراندن نمک مورد نظر از داخل ستون با اکسید نقره اضافی طبق معادله زیر واکنش داده می شود.



روش کار:

حدود ۲۰/۱۰۰ گرم از تری بوتیل متیل آمونیوم کلرید را در ۱۰۰ ml آب دو بار تقطیر حل کرده، به آن حدود ۸ گرم Ag_2O اضافه می گردد. مخلوط در دمای اتاق برای مدت کوتاه چند دقیقه هم زده می شود. سپس محلول مورد نظر که شامل باز تری بوتیل متیل آمونیوم هیدروکساید و نمک کلردار وارد واکنش نشده است با کمک کاغذ صافی جدا میگردد. عمل صاف کردن دو بار به طور متوالی انجام می گردد.

ب- آماده سازی ستون آنیونی برای انجام عمل تبادل یون:

برای غنی کردن ستون از OH^- ، سود ۳ مولار استفاده گردید. به این ترتیب که ۶ گرم از سود جامد را در بالن حجمی ۵۰ ml ریخته با آب مقطر به حجم رسانده می شود. سپس حدود ۲۰ ml از محلول سود را داخل ستون ریخته با باز کردن شیر ستون و اضافه کردن آب مقطر اجازه عبور آن تا انتهای ستون داده می شود بعد از آزمایش مایع خروجی جهت بازی بودن (رنگ آبی کاغذ pH نشانه عبور کامل سود از داخل ستون است) شیر ستون را بسته و ستون به مدت دو شبانه روز در حالت بازی قرار می گیرد.

بعد از سپری شدن این مدت ستون به آرامی و با آب دو بار تقطیر شده شستشو داده می شود. عمل شستشو حدوداً ۱۲ ساعت به طول می انجامد برای اطمینان از پایان یافتن عمل شستشو و عدم وجود OH^- از کاغذ pH استفاده گردید و برای اطمینان از وجود Cl^- در ستون از نیترات نقره رقیق استفاده شد. خنثی نشان دادن کاغذ pH و عدم مشاهده رسوب شیری رنگ کلرید نقره آماده بودن ستون را جهت ریختن نمک کلر دار اعلام می دارد.

ج) عبور دادن محلول زیر صافی از ستون:

بعد از آماده سازی ستون محلول زیر صافی تهیه شده در قسمت (الف) را داخل ستون ریخته و با کمک آب دو بار تقطیر شده که در نقش فاز متحرک است، عمل شستشو انجام می گیرد. این عمل

باید به کندی انجام شود تا ستون بتواند عمل تبادل یون را کاملتر انجام دهد. زمان لازم برای عبور هر ۱۰ ml از محلول زیر صافی تقریباً ۷ ساعت به طول می انجامد. پایان یافتن عمل تبادل یون و عبور کامل محلول مورد نظر از ستون با استفاده از کاغذ pH امتحان می شود بطوریکه خنثی نشان دادن کاغذ pH پایان کار ستون را نشان می دهد. سپس باز رقیق حاصل با استفاده از دستگاه تقطیر در خلاء برای رسیدن به غلظت مورد نظر تغلیظ می شود. برای اطمینان از وجود هر نوع ناخالصی می توان باز تولیدی را با طیف ^1H NMR و ^{13}C NMR آن تأیید نمود.

۲-۴) تهیه SiO_2

جهت تهیه سیلیکای خالص SiO_2 از هیدرولیز SiCl_4 توسط آب بر طبق واکنش زیر بدست می آید:



مراحل تهیه این ماده به این صورت است که حدود ۵۰۰ ml از بالن ۱ لیتری با آب دو بار تقطیر پر می شود. داخل قیف روداژدار چکاننده^۱ ۵۰۰ میلی لیتری حدوداً ۲۰ ml از SiCl_4 ریخته، روی بالن سوار می شود. سوراخ جانبی قیف را با استفاده از یک شیلنگ به حمام آب وصل کرده تا HCl آزاد شده از واکنش بدینوسیله خارج گردد. کل سیستم بالن به همراه قیف سوار شده روی آن داخل حمامی از یخ قرار می گیرد. باید توجه داشت که این واکنش به شدت گرمازا بوده و محصولات HCl و SiO_2 تشکیل می گردد. SiO_2 بدست آمده را با استفاده از صافی خلاء صاف کرده و با آب دوبار تقطیر شستشو داده می شود، تا زمانی که تمامی HCl همراه با SiO_2 از بین برود. برای اطمینان از پایان عمل شستشو، آب حاصل از شستن در انتهای قیف را با کاغذ pH امتحان می شود. SiO_2 شسته شده در آون و در دمای 80°C خشک می گردد.

1. Dropping funnel

۵-۲) تهیه محلولهای سیلیکاتی

۵-۲-الف) تهیه محلولهای آبی سیلیکاتی

تمامی این محلولها در یک غلظت ثابت از باز مورد استفاده و غلظتهای متفاوت از SiO_2 تهیه شده است بدین صورت که در تمامی محلولهای سیلیکاتی، غلظت باز ۰/۵۰ مولار بوده است و سپس به مقدار مورد نیاز از سیلیس برای تهیه غلظت های ۰/۳۰، ۰/۴۰، ۰/۵۰، ۰/۷۵ و ۰/۹۰ مولار سیلیس در آن حل شده است. با توجه به حلالیت بسیار جزئی سیلیس در دمای آزمایشگاه، مخلوط باز و SiO_2 را به مدت ۵-۷ روز در دمای 70°C در آون قرار داده می شوند. پس از حل شدن SiO_2 در محلول باز، محلول را جهت حصول اطمینان صاف نموده و سپس استفاده می شود. لازم به ذکر است که باید از ظروف پلاستیکی برای تهیه و نگهداری محلولهای سیلیکاتی استفاده گردد، زیرا به کار بردن ظروف شیشه ای باعث انحلال سیلیکات و ناخالصی موجود در شیشه می گردد. جدول ۲-۲، مشخصات محلولهای آبی سیلیکاتی در حضور باز TBMAOH را نشان می دهد.

جدول ۲-۲: مشخصات محلول های سیلیکات آبی

CSiO_2 (Molar)	C_{TBMAOH}	Si : TBMAOH
0.30	0.50	0.60
0.40	0.50	0.80
0.50	0.50	1.00
0.75	0.50	1.50
0.90	0.50	1.80

۵-۲-ب) تهیه محلولهای سیلیکاتی در حضور الکلهاى مختلف

تمام محلولها سیلیکاتی تهیه شده در این بخش دارای غلظت ثابت ۰/۵۰ مولار از SiO_2 و همچنین ۰/۵۰ مولار نسبت به TBMAOH می باشند. این محلولها بترتیب شامل ۵۰ درصد حجمی -

حجمی از متانول، اتانول، ۱- پروپانول، ۱- بوتانول، ۱ و ۳- پروپان دی ال و ۱، ۲ و ۳ پروپان تری ال (گلیسرین) می باشند.

۲-۵-ج) تهیه محلولهای سیلیکاتی در حضور درصدهای مختلف از متانول

در این بخش شش محلول سیلیکاتی تهیه شده است که همگی شامل ۰/۵۰ مولار سیلیس و همچنین ۰/۵۰ مولار نسبت به TBMAOH بودند، تهیه شدند که به ترتیب دارای ۰/۱، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۹۰ و ۱۰۰ درصد حجمی - حجمی متانول بودند.

۳) بحث و نتیجه گیری

در این قسمت با استفاده از نتایج بدست آمده از محلول های سیلیکاتی و طیف های ^{29}Si NMR حاصله به بررسی آنها پرداخته می شود.

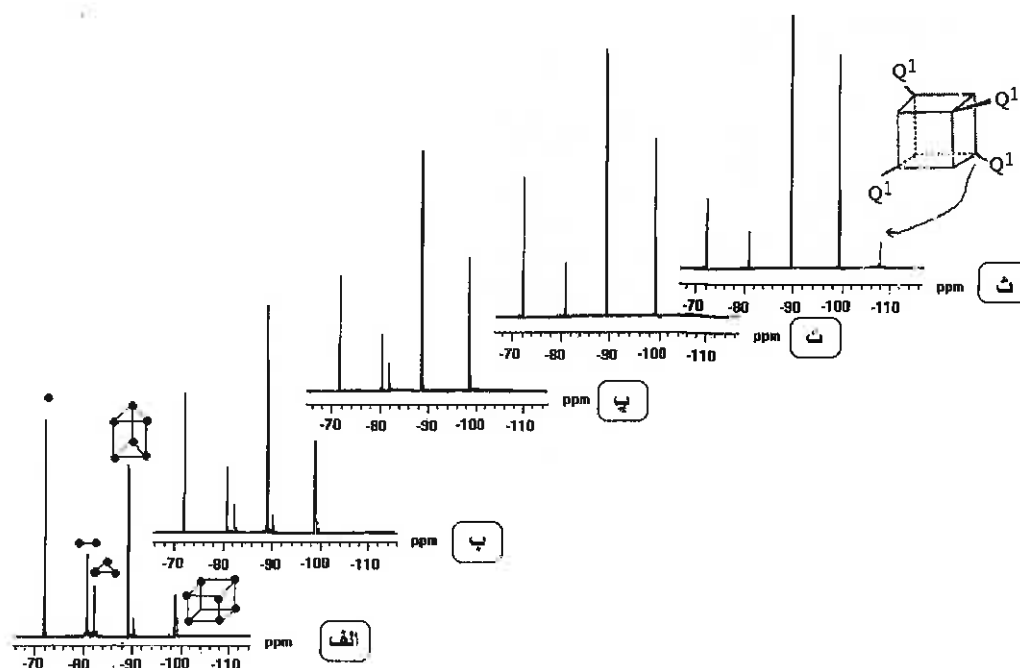
۳-۱) اثر غلظت سیلیکا و بررسی ^{29}Si NMR محلولهای آبی سیلیکاتی

محلولهای آبی سیلیکاتی مورد بحث شامل پنج محلول با غلظت مختلف از سیلیس می باشند. که نسبت های مولی TBMAOH و سیلیکای موجود در آن در جدول ۲-۲، آمده است. شکل ۳-۱، طیف ^{29}Si NMR آنها را که با استفاده از دستگاه NMR 500 MHz که در فرکانس ۹۹/۳۶ MHz نسبت به ^{29}Si عمل می کند را نشان می دهد.

شکل ۳-۱- الف، طیف محلول آبی TBMA سیلیکات را با نسبت Si : TBMA برابر با ۰/۶ نشان می دهد (باید توجه نمود که غلظت باز در تمام محلول ها ثابت و برابر با ۰/۵۰ مولار می باشد) که بیان کننده حضور آنیونهای سیلیکاتی متفاوتی می باشد. همچنانکه از شکل پیداست این طیف شامل سیگنالهای NMR متفاوتی است که بعنوان مثال در جابجایی های شیمیایی ۷۲-، ۸۰-، ۸۲-، ۸۹- و ۹۹ ppm- سیگنالها ظاهر شده اند که آنها را می توان به گونه های Q^0 (مونمر)، Q^1_2 (دیمر)، Q^2_1 (سه تایی حلقوی)، Q^3_6 (شش تایی منشوری) و Q^3_8 (هشت تایی مکعبی) نسبت داد [۵۴-۵۸].

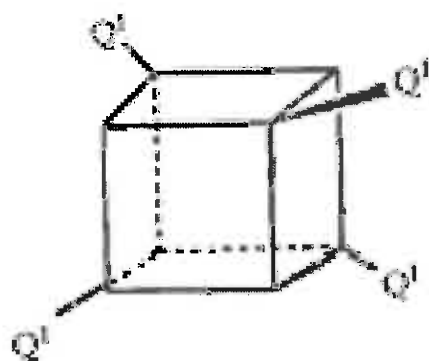
شکل ۳-۱- ب و ۳-۱- پ، طیف محلولهای آبی TBMA سیلیکات را با نسبت مولی Si : TBMA برابر با ۰/۸ و ۱/۰ نشان می دهد. همچنانکه از شکل پیداست با افزایش غلظت سیلیکات شدت سیگنال گونه های سیلیکات با جرم مولکولی کم همانند Q^0 ، Q^1_2 و Q^2_1 کاهش یافته

در حالیکه شدت سیگنال آنیون های سیلیکاتی Q^3 و Q^8 ، افزایش یافته است. واضح است که پلیمریزاسیون آنیونهای سیلیکاتی با افزایش غلظت سیلیکا افزایش می یابد. بنحوی که در غلظتهای بالاتر سیلیکا یک سیگنال جدید در جابجایی شیمیایی حدود ۱۰۹ ppm- (شکل ۱) ظاهر می گردد. هریس و همکاران [۵۹] برای اولین بار این سیگنال را مشاهده نموده و آنرا به گونه سیلیکاتی با علامت اختصاری $Q^1_4Q^3_4Q^4_4$ (شکل ۳-۲) نسبت دادند. طیف ^{29}Si NMR گونه $Q^1_4Q^3_4Q^4_4$ دارای سه سیگنال در جابجایی های شیمیایی ۸۲-، ۹۹-، و ۱۰۹ ppm- می باشد. که به ترتیب منسوب به گونه های Q^1 ، Q^3 و Q^4 می باشند.



شکل ۳-۱: طیف ^{29}Si NMR ، محلول های TBMA سیلیکاتی (در ۹۹/۳۶ MHz) با نسبت های Si : TBMA برابر با الف (۰/۶ ب (۰/۸ پ (۱/۰ ت) و ت (۱/۸ غلظت ۰/۵۰ مولار سیلیس و دمای $^{\circ}\text{C}$ ۲۲. شرایط طیف گیری: پهنای طیفی برابر با ۹۹۲۰/۶۴ Hz ، زمان تحصیل برابر با ۱/۶۵ sec ، تاخیر بین هر سیکل معادل ۳۰/۰ sec ، زاویه پالس ۳۰ درجه (زمان پالس ۵/۰ μsec).

شکل ۳-۱- ث ، نیز نمایشگر طیف ^{29}Si NMR محلول آبی سیلیکات با غلظت ۰/۹۰ مولار سیلیس (Si : TBMA = ۱/۸) می باشد. سیگنال حاضر در جابجایی شیمیایی ۷۲ ppm- مربوط به Q^0 (آنیون سیلیکاتی بصورت منومر) و سه سیگنال حاضر در جابجایی های شیمیایی ۸۲- ، ۹۹- و ۱۰۹ ppm- مربوط به گونه های Q^1 ، Q^3 و Q^4 می باشند. بعنوان یک نتیجه گیری کلی می توان گفت که گونه $Q^1_4Q^3_4Q^4_4$ در غلظت های بالای سیلیس تشکیل می شود. نکته قابل توجه اینکه سیگنال Q^3 مربوط به دو گونه Q^3_8 و $Q^1_4Q^3_4Q^4_4$ در جابجایی شیمیایی نزدیک به یکدیگر ppm ۹۹- ظاهر می گردد. بنابراین می توان گفت که گونه Q^3_8 نیز می تواند در محلول حضور داشته باشد. واضح است که با افزایش غلظت سیلیس احتمال واکنش دو گونه سیلیکاتی با جرم کم و تشکیل گونه بزرگتر بیشتر می شود. حال گونه هایی با مرتبه بالاتر از سیلیس که تشکیل می شوند، علاوه بر وابسته بودن به غلظت سیلیس ، به نوع قالب^۱ ، به کار برده شده در تهیه محلول سیلیکات نیز بستگی دارد. زیرا آنیون های سیلیکاتی حول این قالب کاتیونی تشکیل می شوند.



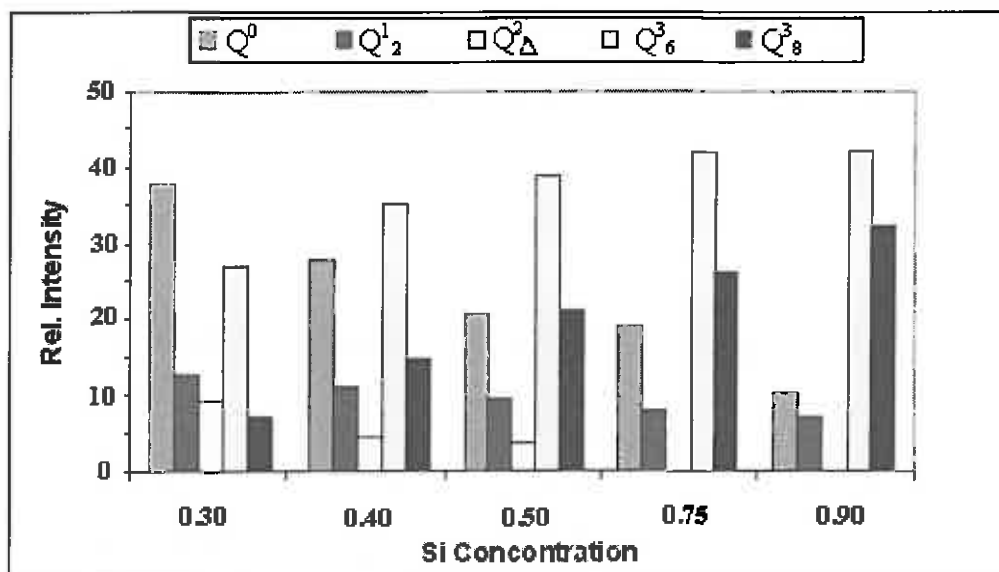
شکل ۳-۲: ساختار گونه $Q^1_4Q^3_4Q^4_4$ که توسط هریس^۱ و همکاران ارائه شده است [۵۹].

جدول ۱-۳، اطلاعات مربوط به سطح زیر پیک (شدت نسبی) برای بعضی گونه های سیلیکاتی را در محلولهای TBMA سیلیکاتی مختلف نشان می دهد.

جدول ۱-۳ : اطلاعات مربوط به سطح زیر پیک (شدت نسبی) برای بعضی گونه های سیلیکاتی را در محلولهای TBMA سیلیکاتی در غلظت های مختلف سیلیس.

C _{SiO₂}	% Q ⁰	% Q ¹	% Q ² _Δ	% Q ³ ₆	% Q ³ ₈
0.30M SiO ₂	40.0	13.5	10.0	28.8	7.7
0.40 M SiO ₂	29.5	11.7	5.0	37.4	16.4
0.50 M SiO ₂	21.9	10.1	4.1	41.2	22.6
0.75M SiO ₂	20.4	8.6	0.0	44.6	27.9
0.90M SiO ₂	11.2	7.8	0.0	44.6	34.4

این اطلاعات از طیف ²⁹Si NMR محلول های TBMA سیلیکاتی در شکل ۱-۳، استخراج شده است. همچنین این تغییرات را بطور شماتیک می توان در شکل ۳-۳، مشاهده نمود.



شکل ۳-۳: تغییرات شدت نسبی بعضی از گونه های سیلیکاتی با غلظت سیلیس

۲-۳) اثر الکلهای مختلف بر توزیع گونه های سیلیکات

جهت بررسی اثر الکلهای مختلف بر توزیع آنیونهای سیلیکاتی در محلولهای سیلیکات

طیف ^{29}Si NMR محلولهای تری بوتیل متیل آمونیم سیلیکاتی با نسبت مول $\text{Si} : \text{TBMA} = 1/10$

(0.5 M SiO_2) شامل ۵۰ درصد حجمی - حجمی متانول، اتانول، ۱-پروپانول، ۱-بوتانول، ۱ و ۳

پروپانول دی ال و گلیسرین مورد بررسی قرار گرفت. جهت بررسی بهتر این موضوع محلولها را به دو

قسمت تقسیم نمودیم یکی محلولهای سیلیکاتی در حضور الکلهای با تعداد گروه هیدروکسیل یکسان

ولی طول زنجیر کربنی متفاوت، و یکی هم محلولهای سیلیکاتی در حضور الکلهای با تعداد گروههای

هیدروکسیل متفاوت اما تعداد کربنهای یکسان.

۲-۳-الف) اثر الکلهای با تعداد گروههای هیدروکسیل یکسان

در این بخش طیف ^{29}Si NMR محلولهای TBMA سیلیکاتی با نسبت مولی ۱ : ۱ از

$\text{Si} : \text{TBMA}$ (0.5 M SiO_2) و شامل ۵۰ درصد حجمی - حجمی متانول، اتانول، ۱-پروپانول

و ۱-بوتانول تحت شرایط یکسان ثبت شده است. طیفهای مربوطه نشان دهنده این مطلب است که

توزیع آنیونهای سیلیکاتی تحت تاثیر نوع الکل موجود در محلول می باشد. شکل ۳-۴-الف، طیف

^{29}Si NMR محلول سیلیکات متانولی را نشان می دهد که سه پیک در این طیف قابل مشاهده هستند.

این پیکها در جابجایی های شیمیایی ۷۲-، ۸۹-، و ۹۸ ppm ظاهر شده اند که مربوط به گونه های

Q^0 ، Q^3_6 و Q^3_8 می باشند. بنابراین می توان گفت در محلول متانولی TBMA سیلیکات،

آنیونهای سیلیکات پلیمریزاسیون می شوند نتیجتاً آنیون های Q^3_6 و Q^3_8 گونه های غالب در محلول

سیلیکات می باشند. طیف ^{29}Si NMR محلولهای سیلیکات اتانولی، پروپانولی و بوتانولی در شکل ۳-۴

۴- (ب-ت)، نشان داده شده اند. همچنانکه در طیفها نیز دیده می شود با افزایش طول زنجیر

هیدروکربن، تعداد پیک ها نیز افزایش یافته است، و این بدین معنی است که درجه

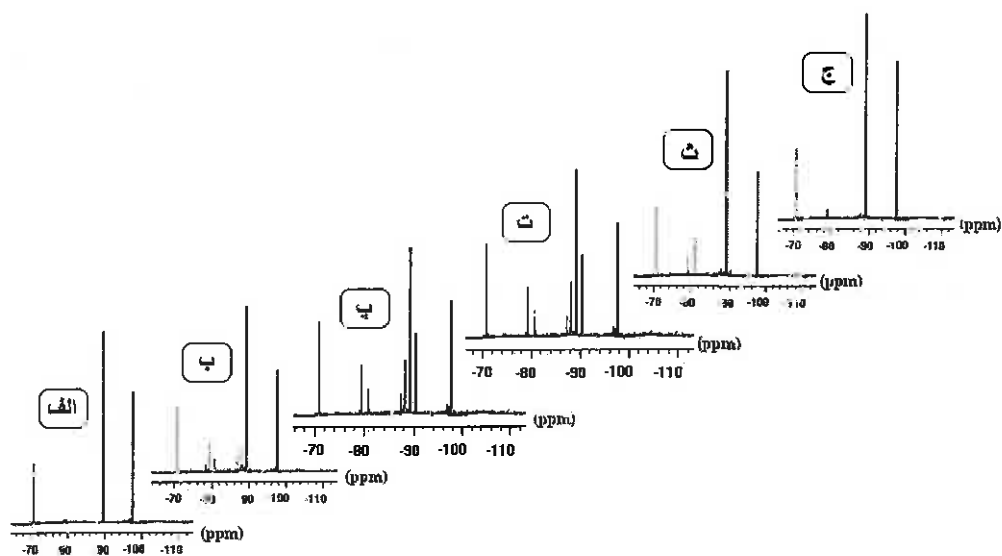
پلیمریزاسیون گونه های سیلیکاتی کاهش یافته است. در نتیجه متانول می تواند توزیع گونه های

سیلیکاتی را در محلول متانولی سیلیکات به سمت تشکیل گونه هایی مانند Q^3_6 و Q^3_8 هدایت کند، در

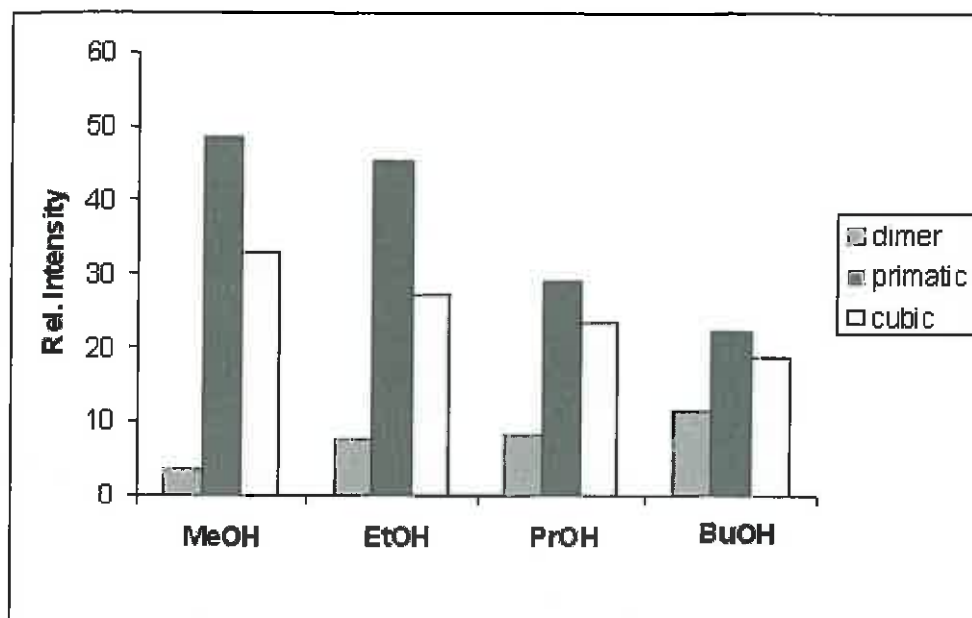
حالی که توانایی الکل های اتانول ، ۱- پروپانول و ۱- بوتانول در پیشبرد درجه پلیمریزاسیون به سمت گونه های با درجه بالاتر سیلیکات همانند Q^3 کمتر از متانول است.

۳-۲-ب) اثر الکهای با تعداد گروههای هیدروکسی متفاوت

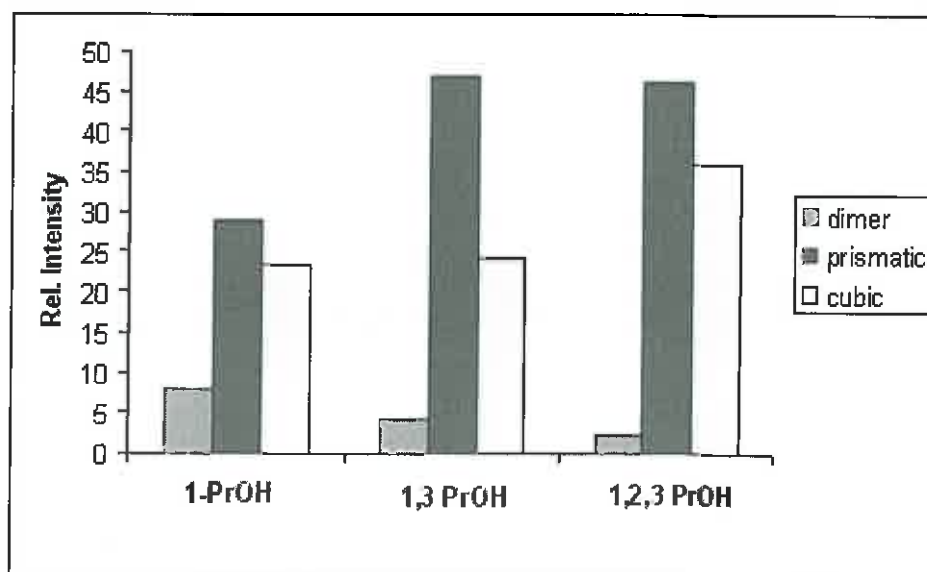
شکل ۳-۴-پ و ۳-۴-ث (ج) ، طیف ^{29}Si NMR محلول های TBMA سیلیکاتی با ۵۰ درصد حجمی - حجمی ۱- پروپانول، ۳-۱ پروپان دی ال و پروپان تری ال (گلیسرین) را نشان می دهد. طیف ^{29}Si NMR بیانگر این است که با افزایش تعداد گروههای هیدروکسیل الکها ، پلیمریزاسیون آنیونهای سیلیکاتی افزایش یافته و در نتیجه گونه های سیلیکاتی با جرم مولکولی بالاتر تشکیل میشود. نتایج حاصله بیانگر این است که گونه های غالب در محلول سیلیکاتی با ۵۰ درصد حجمی - حجمی گلیسرین (شکل ۳-۴-ج) آنیون های Q^6 و Q^8 می باشد. شکل ۳-۵ و شکل ۳-۶ و همچنین جدول ۳-۲ ، توزیع بعضی گونه های سیلیکات را در محلولها سیلیکاتی الکلی نشان می دهد. با توجه به نتایج حاصل از طیف های ^{29}Si NMR می توان گفت که با افزایش نسبت تعداد گروه OH به تعداد کربن های زنجیر هیدروکربنی الکل ، احتمال کاهش آب حاصل از پلیمریزاسیون دو گونه سیلیکات و تشکیل آنیون های سنگین تر سیلیکات بیشتر می شود (معادله ۱ ، را مشاهده نمائید). کاملاً واضح است که با افزایش نسبت تعداد OH به تعداد کربن های زنجیر هیدروکربنی الکل (که ماکزیمم به یک می رسد) تشکیل پیوند هیدروژنی با آب حاصل از واکنش نیز افزایش یافته و واکنش پلیمریزاسیون به سمت راست ، یعنی تشکیل گونه های سیلیکات بزرگتر پیش می رود.



شکل ۳-۴: طیف ^{29}Si NMR، محلول های TBMA سیلیکاتی (در ۹۹/۳۶ MHz) با نسبت های ۱:۱ از Si : TBMA، (غلظت ۰/۵۰ مولار سیلیس) و شامل ۵۰ درصد حجمی - حجمی الف) متانول (ب) اتانول (پ) ۱- پروپانول (ت) ۱- بوتانول (ث) ۱- پروپان دی ال و ج) ۱، ۲ و ۳- پروپان تری ال (گلیسرین) (در دمای 22°C . شرایط طیف گیری: پهنای طیفی برابر با ۹۹۲۰/۶۴ Hz، زمان تحصیل برابر با ۱/۶۵ sec، تاخیر بین هر سیکل معادل ۳۰/۰ s، زاویه پالس 30° درجه (۵/۰ μS).



شکل ۳-۵: تغییرات کمی بعضی گونه های سیلیکاتی (Q^3_8 و Q^3_6 ، Q^1_2) برای محلول های TBMA سیلیکاتی الکلی با نسبت Si : TBMA برابر با یک، و ۵۰ درصد حجمی - حجمی ۱- پروپانول، و ۳۱- پروپانول دی ال و گلیسرین.



شکل ۳-۶: تغییرات کمی بعضی گونه های سیلیکاتی (Q^3_8 و Q^3_6 ، Q^1_2) برای محلول های TBMA سیلیکاتی الکلی با نسبت Si : TBMA برابر با یک، و ۵۰ درصد حجمی - حجمی ۱- پروپانول، و ۳۱- پروپانول دی ال و گلیسرین.

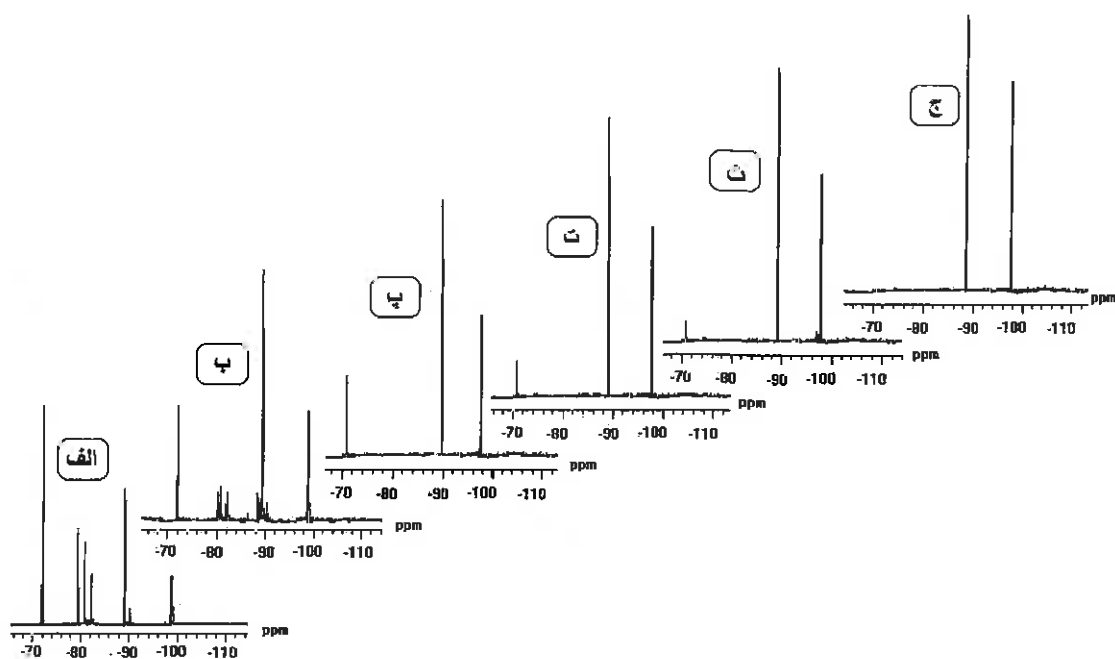
جدول ۳-۲: اطلاعات مربوط به سطح زیر پیک (شدت نسبی) برای بعضی گونه های سیلیکاتی در الکل های مختلف (۵۰ درصد حجمی - حجمی) (این اطلاعات از طیف ^{29}Si NMR محلول های TBMA سیلیکاتی الکلی در شکل ۳-۵، استخراج شده است).

Type of alcohol(% 50)	% Q^1_2	% Q^3_6	% Q^3_8
MeOH	3.5	48.5	32.8
EtOh	7.5	45.3	27.1
1- PrOH	8.1	29.0	23.4
1-BuOH	11.3	22.1	18.5
1,3 di-PrOH	4.3	47.1	24.0
glycerin	2.1	46.3	35.8

۳-۳) اثر غلظت متانول بر توزیع گونه های سیلیکاتی

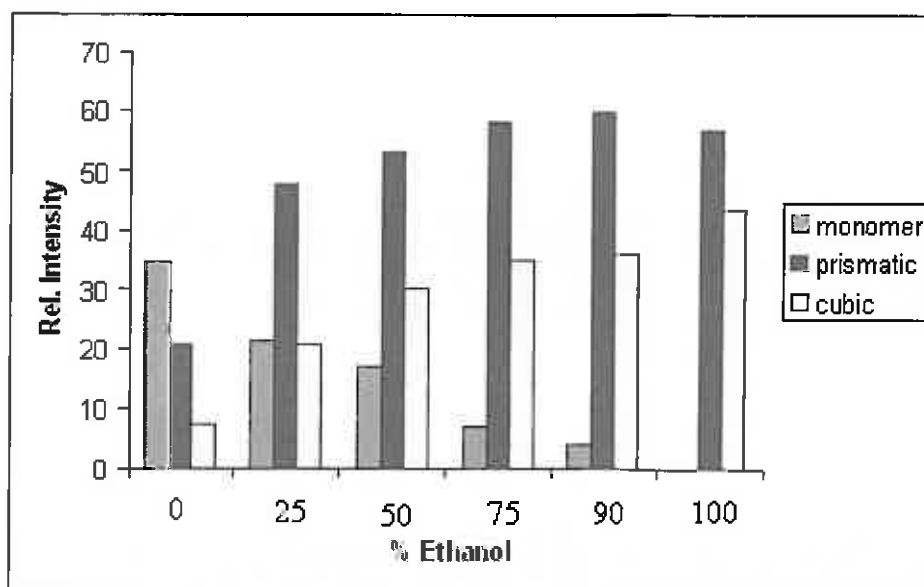
جهت بررسی اثر غلظت متانول طیف ^{29}Si NMR شش محلول TBMA سیلیکاتی با غلظت Si و TBMA برابر ۰/۵ مولار، مورد بررسی قرار گرفته است (شکل ۳-۷). در این قسمت محلول های TBMA سیلیکاتی که شامل ۰/۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۹۰ و ۱۰۰ درصد حجمی - حجمی از متانول می باشند، مورد مطالعه و بررسی قرار گرفتند.

شکل ۳-۷-الف، طیف ^{29}Si NMR محلول TBMA سیلیکاتی با غلظت Si و TBMA برابر ۰/۵ مولار بدون حضور متانول می باشد. این طیف حضور گونه هایی مانند Q^0 ، Q^1_2 ، Q^2_4 ، Q^3_6 و Q^3_8 را در محلول اثبات می کند. شکل ۳-۷ (ب-ج) نیز طیف ^{29}Si NMR محلول TBMA سیلیکات را در غلظت های مختلف متانول (۲۵، ۵۰، ۷۵، ۹۰ و ۱۰۰ درصد حجمی - حجمی) نشان می دهد. آنچه مشخص است با افزایش درصد متانول تعداد سیگنالها کاهش یافته است. طیف ^{29}Si NMR محلول سیلیکاتی با بیشترین غلظت متانول (تقریباً ۱۰۰٪) فقط دو سیگنال را نشان می دهد که در جابجایی های شیمیایی حدود ۸۹- و ۹۸ ppm- (شکل ۳-۷-ج) قرار گرفته است، که مربوط به گونه های Q^3_6 و Q^3_8 می باشد. شکل ۳-۸، شدت نسبی بعضی از گونه های سیلیکات از جمله Q^0 ، Q^3_6 و Q^3_8 در محلول متانولی سیلیکات با غلظتهای متفاوت از متانول را نشان می دهد.



شکل ۳-۷: طیف ^{29}Si NMR، محلول های TBMA سیلیکاتی (در ۹۹/۳۶ MHz) با نسبت ۱:۱

از Si : TBM (غلظت ۰/۶۰ مولار سیلیس) و شامل الف) صفر درصد متانول ب) ۲۵ درصد متانول پ) ۵۰ درصد متانول ت) ۷۵ درصد متانول ث) ۹۰ درصد و ج) ۱۰۰ درصد متانول در دمای 22°C ، شرایط طیف گیری: پهنای طیفی برابر با ۹۹۲۰/۶۴ Hz، زمان تحصیل برابر با ۱/۶۵ sec، تاخیر بین هر سیکل معادل S زاویه پالس ۳۰ درجه (۵/۰ μS).



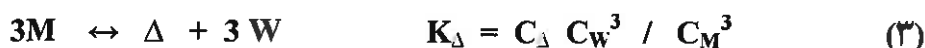
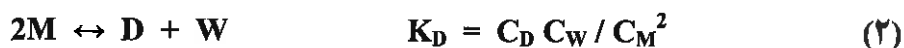
شکل ۳-۸ : تغییرات کمی بعضی گونه های سیلیکات در محلول های TBMA سیلیکات متانولی با نسبت Si : TBMA برابر با ۱ : ۱ (با غلظت سیلیس برابر ۰/۰۵ مولار) و درصدهای حجمی متانول برابر با الف (۲۵ ب) ۵۰ پ (۷۵ ت) ۹۰ و ث (۱۰۰) .

با در نظر گرفتن پدیده های فیزیکی- شیمیایی، دو اثر که فرایند تراکم پذیری گونه های سیلیکاتی را تحت تاثیر قرار می دهند. یکی اثر تعادلی عمل جرم و دیگر ساختار آب می باشد. پلهای سیلوکسان تشکیل شده در طی واکنش دو گونه سیلیکاتی را می توان بصورت زیر نمایش داد.

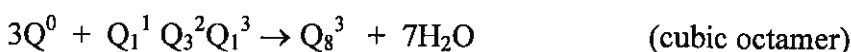
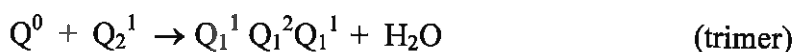


این واکنش تعادلی بیانگر این مطلب است که با انجام عمل پلیمر شدن (متراکم شدن) گونه های سیلیکاتی مقداری آب تولید می شود که با افزایش الکل به سیستم مقداری از آب توسط الکل مربوط جایگزین می گردد. بنابراین تعادل را به سمت راست (به سمت تشکیل گونه های سیلیکاتی با جرم مولکولی بالا) جابجا می کند [۵۹].

اثر غلظت حلال بر توزیع تعادلی گونه های سیلیکاتی توسط هندریکس^۱ و همکاران مورد بررسی قرار گرفت [۶۰]. عبارتها برای ثابتهای تعادل تشکیل دimer Q_2^1 ، سه تایی حلقوی Q_3^2 ، شش تایی منشوری Q_6^3 و هشت تایی مکعبی Q_8^3 در معادلات ۵-۲ نشان داده شده است.



که M = منومر، D = دimer، Δ = سه تایی حلقوی، D_{3R} = شش تایی منشوری (Q_6^3)، D_{4R} = هشت تایی مکعبی (Q_8^3) و $W = H_2O$ می باشند. نوشتن این عبارتها با این فرض صورت گرفته است که نسبت ضرایب فعالیت با ترکیب حلال بطور قابل ملاحظه ای تغییر نمی کند. البته تشکیل گونه های سیلیکاتی به سادگی نشان داده شده در معادلات بالا نیست و بسیار پیچیده تر می باشد و این معادلات صرفاً برای نشان دادن اثر جرم آورده شده است. بعنوان مثال Q_8^3 طی واکنشهای زیر تشکیل می شود.



نتایج تجربی بیانگر این مطلب هستند که غلظت Q_6^3 با افزایش غلظت متانول از یک غلظتی به بعد کاهش می یابد که این بیشتر بخاطر افزایش فشار زاویه پیوندها و دافعه الکترواستاتیک حاصل از

حلقه های سه عضوی می باشد. در حالیکه افزایش غلظت Q^3_8 با افزایش میزان متانول بسیار بیشتر از حد انتظار از اثر عمل جرم به تنهایی می باشد (با توجه به معادلات ۵-۲).

با توجه به بحث انجام شده می توان نتیجه گرفت که اثرات عمل جرم به تنهایی نمی تواند اثر محلولهای الکلی بر توزیع گونه های سیلیکاتی را توجیه کند. بنابراین باید موارد دیگری را که بر توزیع این گونه ها موثر هستند را در نظر قرار داد که اثر ساختاری مولکول آب را می توان مورد بحث قرار داد.

با افزایش الکل، بر هم کنش مولکولهای آب و الکل از طریق پیوند هیدروژنی صورت می گیرد. در غلظتهای بالای الکل، اغلب مولکولهای آب درگیر بر هم کنش با مولکولهای الکل هستند و این موجب می شود که تعادل ۱، به سمت راست پیش برود و پلیمریزاسیون (تراکم) گونه های سیلیکاتی افزایش یابد. پیوند هیدروژنی آب و متانول قویتر از پیوند هیدروژنی آب با اتانول و پروپانول بوده و بنابراین مقدار آب آزاد در محلول متانولی نسبت به اتانول و پروپانول کمتر می باشد. بنابراین پلیمریزاسیون گونه های سیلیکاتی در حضور متانول با درجه بیشتری نسبت به اتانول و پروپانول صورت می گیرد (شکل ۳-۴).

همین اثر را می توان در مورد محلولهای سیلیکاتی شامل ۱- پروپانول و ۳و۱- پروپان دی ال و ۱، ۲ و ۳- پروپان تری ال مشاهده نمود. چونکه مولکولهای گلیسرین می توانند سه پیوند هیدروژنی با مولکولهای آب تشکیل دهند و نهایتاً مولکولهای آب آزاد در حضور الکل گلیسرین کمتر هستند و نتیجتاً واکنش بیشتر به سمت پلیمریزاسیون گونه های سیلیکاتی پیش می رود.

۳-۴) نتیجه گیری

طیفهای ^{29}Si NMR شاهد بسیار خوبی برای اثر هدایت ساختاری کاتیون تری بوتیل میتل آمونیم می باشند. پلیمریزاسیون گونه های سیلیکات در حضور TBMA متأثر از غلظت الکلها خصوصاً متانول می باشد. به این ترتیب که متانول هدایت کننده ساختار مکعبی هشت تایی (Q^3_8) در محلول سیلیکاتی می باشد. در حالیکه با افزایش طول زنجیر هیدروکربنی الکل (با یک گروه هیدروکسیل)

این اثر کاهش می یابد، اما در الکل های با تعداد کربن مساوی (۱- پروپانول و ۱و۳- پروپان دی ال و ۱، ۲ و ۳- پروپان تری ال) با افزایش تعداد گروه های هیدروکسیل این اثر هدایت ساختاری افزایش می یابد. ترکیب الکل حاضر در محلول با توجه به اینکه برای گونه های سیلیکاتی حاضر در محلول موثر است می تواند بر ساختار ژئولیت حاصل از این محلولها نیز موثر باشد.

- [1]. J. Weitkamp, *Solid State Ionics.m.*, **131** (2000) 175.
- [2]. V. J. Inglezakis, M. D. Loizidou, P. Grigoropoulou, *J. Colloid and InterfacScience* ,**261** (2003) 49.
- [3]. T. Yokoyama, C. Yamanaka, T. Tarutani, *J. Chromatogr.*, **403** (1987) 151
- [4]. C. Exley, J.D. Birchall, *Polyhedron.*, **11** (1992) 1901.
- [5]. L. Bonaccorsi, E. Proverbio, *J. Crystal Growth*, **247** (2003) 555.
- [6]. M.D. Romero, J.M. Gomez, G. Ovejero, A. Rodriguez, *Materials Research Bulletin.*, **39** (2004) 389.
- [7]. X. Xu, W. Yang, J. Liu, L. Lin, *Separation and Purification Technology.*, **25** (2001) 241.
- [8]. J.C.Jansen, A. Arafat, A. K. Barakat, H. V. Bekkum, in M.L. Occelli, H. Robson (Eds.), *Synthesis of Microporous Materials*, vol. 1, van Nostrand Reinhold, NewYork, 1992, p. 507.
- [9]. Donghong Yin, Dulin Yin, *Microporous and Mesoporous Materials* **24** (1998) 123.
- [10]. G. T. Kokotailo, C. A. Fyfe, *The Rigaku Journal*, Vol. 12, No. 1, 1995
- [11]. *Principle of Instrumental Analysis*, Fifth Edition, D. A. Skook, F. J. Holler, T. A. Nieman, Chapter 12, p. 272.
- [12]. M. O. Adebajo, M. A. Long, R. L. Frost, *Spectrochimica Acta Part A.*, **60** (2004) 791.
- [13]. W. Mozgawa, M. Sitarz, M. Rokita, *J. of Molecular Structure.*, **511** (1999) 251.
- [14]. A. Walcarius, *Analytica Chimica Acta.*, **384** (1999) 1-16.
- [15] R. K. Harris and R. H. Newman ., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **73** (1979)212.

- [16] L. S. Dent-Gasser and E. E. Lachowki., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **26** (1983) 399.
- [17] I. L. Sevensson., S. Sjoberg and L. O. Ohman., *J. Chem. Soc. Faraday Trans .*, **82** (1986) 3635.
- [18] R. K. Iler. " The Chemistry of Silica " Wilery-Interscience, New York, 1979. *Ann. Chem.* **135** (1865) 65.
- [19] T. Graham. *Anal. Chem.* **1** (1862) 121., *J. Chem. Soc.* **13** (1864) 335.
- [20] C. T. G. Night., PhD Thesis , University of East Anglia, and References there in, 1982 .
- [21] J. J. Von Fuchs., *Dinglers Polytech.* **17** (1825) 465.
- [22] G. Livingstone., US . *Geol. Survey Prof.* 1963, G 63, p . 440.
- [23] A. Okuda., Takahashi, *Nippon Dojo Hirogaku Zasshi.* **1** (1962) 33.
- [24] G. Izawa and I. Kume., *Hyogo Noka. Daigaku Kenko Hokoku.* **4** (1959) 13.
- [25] S. A. Greenberg and D. J. Sinclair., *J. Phys. Chem.*, **59** (1955) 435.
- [26] P. Debye and R. Nauman., *J. Phys. Chem.*, **17** (1948) 664., and *J. Phys. Chem.*, **55** (1951) 1.
- [27] R. K. Iler. , *J. Phys. Chem.*, **57** (1953) 604.
- [28] A. Audsley, and J. arestin, *J. Chem. Soc. ,* **131** (1962) 2320.
- [29] G. Lagerstron., *Acta. Chem. Scand.*, **13** (1959) 722.
- [30] B. G. Alexander., *J. Am. Chem. Soc.*, **75** (1953) 2887, and *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 2094.
- [31] W. Weiker and D.Z. Hobbler., *Anorg. allg. Chem.* **139** (1969) 366.

- [32] B. R. Currell and J. R. Parsonage., *J. Macromol. Sci. Chem.*, **16**
(1969) 141.
- [33] C. W. Lentz., *Inorg. Chem.* **3** (1964) 574.
- [34] W. C. Beard., *Adv. Chem. Ser.*, **121** (1973) 162.
- [35] O. Z. Bronder., *Physik*, **111** (1938)1.
- [36] E. Freund., *Bull. Soc. Chim. Fr.*,**34** (1973) 2238.
- [37] R. K. Harris and C. T.G. Knight ., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **79**
(1983) 1539.
- [38] R. K. Harris and C. T.G. Knight ., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **79**
(1983) 1525.
- [39] G. Engelhardt; D. Ziegan ; H. Jancke ; D. Hobbel and W. Z. Wieker.,
Anorg. Allg. Chem., **418** (1975) 17.
- [40] G. Engelhardt and D. Michel., " *High Resolution Solid State NMR of
Silicate and Zeolites* " ,, Wiley John and Sons. . 1987 and references.
- [41] H. C. Marsman., *Chem. Zeit.*, **97** (1973) 128.
- [42] R. O. Gould ; B. M. Lowe and N. A. Mc Glip., *J. Chem. Soc. Chem.
Commun*,**11** (1974) 720.
- [43] R. K. Harris and R. H. Newman ., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **73**
(1977) 1204.
- [44] R. K. Harris ; W. E. Hull and C. T.G. Knight ., *J. Am. Chem. Soc.* **103**
(1981) 1577.
- [45] R. K. Harris ; D. Pawson and C. T.G. Knight ., *J. Mol. Struct.*, **69**
(1980) 95.

- [46] R. K. Harris ; W. E. Hull and C. T.G. Knight ., *Acs. Symp. Ser.* , **194**
(1982) 79.
- [47] R. K. Harris ; M. J. Oconnor; E. H. Corzon and O. W. Howarth .,
J. Magn. Reson., **57** (1984) 115.
- [48] A. Samadi-Maybodi ., *PhD thesis, University of Durham and References*
there in.
- [49] R. K. Harris ; J. Parkinson and A. Samadi-Maybodi., *J. Chem. Soc.*
Dalton Trans., **28** (1997) 2533.
- [50] J. Jones ., *PhD. Thesis.*, University of East Anglia.
- [51] C. H. Z. Marsmann., *Natureforsch.*, **29** (1974) 495.
- [52] C. T. Knight., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **29** (1988) 1457.
- [53] G. Engelhardt; D. Hobbel; H. Jancke and W. Wieker., *Z. Chem.*, **14**
(1974) 109.
- [54] A. V. Mc Cormick ; A. T. Bell and C. J. Radke ., *Zeolites* ., **7** (1987) 183.
- [55] A. V. Mc Cormick ; A. T. Bell and C. J. Radke ., *J. Phys. Chem.*, **93**
(1989) 1737.
- [56] S. D. kinrade and T. W. Swaddle ., *Inorg. Chem* ., **27** (1988) 4289.
- [57] G. Engelhardt and D. Hobbel ., ., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*,
18 (1984) 514.
- [58] A. V. Mc Cormick; D. Hobbel and C. J. Radke ., *J. Phys. Chem.*, **97**
(1991) 847.
- [59] R. K. Harris ; J. Parkinson and A. Samadi-Maybodi., *J. Chem. Soc.*
Dalton Trans. **21** (1997) 2533.

[60] W. M. Hendricks, A. T. Bell and C. J. Radke., *J. Phys. Chem.* **95** (1991)
9519.