

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

تهیه کمپلکس وانادیم تثبیت شده بر روی دیاتومیت عامل دار شده و بررسی کاربرد
کاتالیزوری آن

نگارنده: سحر اسدی

استاد راهنما

دکتر بهرام بهرامیان

شهریور ۱۳۹۸

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم، آمان که سیدی مویشان نشان از بالندگی منم است. به پاس قلب های
بزرگشان که فریادس است و محبت های بر دیشان که هرگز فروکش نمیکند.

تقدیم به

خواهر و برادر عزیزم، آمان که وجودشان دگر مراست در لحظات سخت زیستم.

خدای منم مهربانتر است را پاس مرگویم که بار دیگر توفیق آموختنم علم اندوزی را براریم مقدر نمودی، هر چند آنچه تاکنون آموخته‌ام در برابر دریای میکران معرفت و جودت ناچیز است، لایاری‌ام گستاخ همینست که در مسیر رضای تو باشد استاد کرامت‌دار و فرزانه‌ام "جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان" برای تمام زحمات و صبوریات در همه حال، صمیمانه ممنون و سپاسگزارم...

از استاد بزرگوارم "جناب آقای دکتر مهدی میرزایسر" و "جناب آقای دکتر علیرکونلو" بابت قبول زحمت دلاوری و تصحیح این نامه سپاسگزارم.

از جناب آقای وحید میردار و طمس که مراد نگارش این سپاس نامه یاری نمودند صمیمانه ممنون و سپاسگزارم. از هم آرزویشکامی خوب و عزیزم جناب آقای احمد فضل‌نیا، سرکار خانم مرضیه یعقوبی و سرکار خانم مریم تیموری که مراد به شمر رساندن این سه برنده یاری کردند و روزهای خوب را در کنار ایشان سپری کردم تقدیر و تشکر میکنم. و در آخر از دوستان خوبم که زیاتر این خاطرات روزهای زندگی را رقم زدند و همه عزیزان که علم و مهارتشان را بدون هیچ چشمداشتی در اختیار بنده قرار دادند، تشکر میکنم و آرزوی موفقیت و سربلندی برایشان دارم.

تعهد نامه

اینجانب **سحر اسدی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه کمپلکس وانادیم تثبیت شده بر روی دیاتومیت عامل دار شده و بررسی کاربرد کاتالیزوری آن تحت راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان متعهد می شوم:

- 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 و 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 علی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پژوهش از دیاتومیت طبیعی به عنوان نگه‌دارنده (بستر) به دلیل ارزانی، فراوانی، ساختار متخلخل، چگالی کم و مساحت سطح بالا استفاده شده است. سپس دیاتومیت با ۳-تری متوکسی سیلان پروپیل آمین و سالیسیل آلدهید عامل‌دار شدند. در ادامه، کمپلکس‌های $\text{VO}(\text{acac})_2$ و $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ بر روی دیاتومیت عامل‌دار شده تثبیت شدند. به منظور شناسایی ترکیب‌های تهیه شده از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی نشر اتمی پلاسما جفت شده القایی (ICP-AES)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و روش‌های بررسی مساحت سطح (BET) استفاده گردید. هم‌چنین از ترکیب‌های تهیه شده به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن در واکنش اپوکسایش آلکن-ها استفاده شد و تاثیر عوامل مختلف هم‌چون حلال، کاتالیزور، اکسنده، دما و زمان بر روی واکنش مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که ترکیب‌های تهیه شده فعالیت کاتالیزوری بالایی را در حضور اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) و حلال ۲،۱-دی کلرواتان برای اپوکسایش آلکن‌ها از خود نشان می‌دهند.

کلمات کلیدی: دیاتومیت، کاتالیزور ناهمگن، مولیبدن، وانادیوم، اپوکسایش آلکن.

- 1) S.Asadi and B.Bahramian (2019) "Vanadium complex supported on functionalized diatomite and investigation of its catalytic properties " 21st Iranian Inorganic Chemistry Seminar, Arak, Iran.
- 2) S.Asadi and B.Bahramian (2019) "Molybdenum complex supported on functionalized diatomite and investigation of its catalytic properties" 21st Iranian Inorganic Chemistry Seminar, Arak, Iran.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه	۱
۱-۱- مقدمه ای بر کاتالیزورها	۲
۱-۱-۱- چرخه کاتالیزوری	۲
۲-۱- طبقه‌بندی کاتالیزورها	۳
۱-۲-۱- کاتالیزورهای همگن	۳
۲-۲-۱- کاتالیزور ناهمگن	۴
۳-۲-۱- کاتالیزورهای آنزیمی	۷
۳-۱- بسترهای مورد استفاده در ناهمگن سازی کاتالیزورها	۷
۱-۳-۱- انواع بسترها برای ناهمگن سازی کاتالیزورهای همگن	۸
۱-۳-۱-۱- بسترهای آلی	۸
۲-۱-۳-۱- بسترهای هیبریدی	۹
۳-۱-۳-۱- بسترهای معدنی	۹
۴-۱- دیاتومیت	۱۰
۱-۴-۱- برخی از کاربردهای دیاتومیت	۱۱
۱-۴-۱-۱- کاربرد به‌عنوان بستر کاتالیزوری	۱۱
۲-۱-۴-۱- کاربرد به‌عنوان جاذب برای حذف عناصر سمی	۱۶
۵-۱- اپوکسایش آلکن ها	۱۷
۶-۱- مروری بر پژوهش‌های انجام‌شده	۱۷
۷-۱- هدف	۲۴
فصل دوم: بخش تجربی	۲۵
۱-۲- معرفیها و مواد مورد استفاده	۲۶
۲-۲- دستگاه‌ها	۲۷
۳-۲- خالص‌سازی بستر	۲۷
۴-۲- تهیه کاتالیزورهای ناهمگن	۲۸
۱-۴-۲- تهیه دیاتومیت عامل‌دار شده با لیگاند ۳-تری متوکسی سیلان پروپیل آمین (Am/Di)	۲۸
۲-۴-۲- تثبیت وانادیل استیل استونات بر روی دیاتومیت عامل‌دار شده با ۳-تری متوکسی سیلان پروپیل آمین	
(Di/Am/V)	۲۸

۲۸	۳-۴-۲- تهیه لیگاند باز شیف بر روی دیاتومیت با استفاده سالیسیل آلدهید (Di/Am/Sal).....
۲۹	۴-۴-۲- تثبیت دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن (VI) $\{MoO_2(acac)_2\}$ بر روی دیاتومیت عاملدار شده با سالیسیل آلدهید (Di/Am-Sal/Mo).....
۲۹	۵-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری.....
۲۹	۱-۵-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری (Di/Am/V) در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۲۹	۱-۱-۵-۲- بررسی اثر حلال.....
۳۰	۲-۱-۵-۲- بررسی اثر نوع اکسنده.....
۳۰	۳-۱-۵-۲- بررسی اثر زمان واکنش.....
۳۰	۴-۱-۵-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزور.....
۳۰	۵-۱-۵-۲- بررسی اثر مقدار اکسنده.....
۳۱	۶-۱-۵-۲- بررسی اثر دما.....
۳۱	۷-۱-۵-۲- بررسی اپوکسایش سایر آلکنها با استفاده از کاتالیزور Di/Am/V.....
۳۱	۸-۱-۵-۲- بررسی بازیابی کاتالیزور (Di/Am/V) در اپوکسایش سیکلواکتنها.....
۳۲	۲-۵-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری (Di/Am-Sal/Mo) در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۳۲	۱-۲-۵-۲- بررسی اثر حلال.....
۳۲	۲-۲-۵-۲- بررسی اثر نوع اکسنده.....
۳۲	۳-۲-۵-۲- بررسی اثر زمان.....
۳۳	۴-۲-۵-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزور.....
۳۳	۵-۲-۵-۲- بررسی اثر مقدار اکسنده.....
۳۳	۶-۲-۵-۲- بررسی اثر دما.....
۳۴	۷-۲-۵-۲- بررسی اپوکسایش سایر آلکنها با استفاده از کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo.....
۳۴	۸-۲-۵-۲- بررسی بازیابی کاتالیزور (Di/Am-Sal/Mo) در اپوکسایش سیکلواکتن.....
۳۵	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری.....
۳۶	۱-۳- تهیه کاتالیزورهای (Di/Am/V) و (Di/Am-Sal/Mo).....
۳۷	۲-۳- بررسی مراحل تهیه کاتالیزورهای ناهمگن و شناسایی آنها.....
۳۷	۱-۲-۳- طیفسنجی تبدیل فوریه (FT-IR).....
۴۰	۲-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM).....
۴۴	۳-۲-۳- آنالیز ایزوترم های جذب-وا جذب نیتروژن (BET).....
۴۶	۴-۲-۳- آنالیز پلاسمای جفت شده القایی (ICP).....

۴۸	۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری Di/Am/V در اپوکسایش سیکلواکتن
۴۸	۳-۳-۱- اثر حلال
۴۹	۳-۳-۲- اثر نوع اکسنده
۵۰	۳-۳-۳- اثر زمان واکنش
۵۱	۳-۳-۴- اثر مقدار کاتالیزور
۵۲	۳-۳-۵- اثر مقدار اکسنده
	شکل ۳-۲۳: بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلیمول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دیکلرواتان و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور Di/Am/V در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد به مدت ۱۲۰ دقیقه
۵۳	۳-۳-۶- اثر دما
۵۴	۳-۳-۷- شرایط بهینه در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن Di/Am/V
۵۵	۳-۳-۸- اپوکسایش سایر آلکنها با استفاده از کاتالیزور ناهمگن Di/Am/V
۵۷	۳-۴- بررسی فعالیت کاتالیزوری Di/Am-Sal/Mo در اپوکسایش سیکلواکتن
۵۸	۳-۴-۱- اثر حلال
۵۹	۳-۴-۲- اثر نوع اکسنده
	شکل ۳-۲۸: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلیمول سیکلواکتن در حضور ۱۰ میلی گرم کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo، ۲ میلی لیتر حلال و ۱ میلیمول اکسنده به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای جوش حلال
۶۰	۳-۴-۳- اثر زمان واکنش
۶۱	۳-۴-۴- اثر مقدار کاتالیزور
۶۲	۳-۴-۵- اثر مقدار اکسنده
۶۳	۳-۴-۶- اثر دما
۶۴	۳-۴-۷- شرایط بهینه در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن Di/Am-Sal/Mo
۶۵	۳-۴-۸- اپوکسایش سایر آلکنها با استفاده از کاتالیزور ناهمگن Di/Am-Sal/Mo
۶۶	۳-۴-۹- بررسی بازیابی کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن
۶۷	۳-۵- مکانیسم پیشنهاد شده در اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن Di/Am/V و Di/Am-Sal/Mo
۶۹	۳-۶- مقایسه کارایی کاتالیزورهای ناهمگن Di/Am/V و Di/Am-Sal/Mo با کاتالیزورهای مشابه
۷۰	۳-۶- نتیجه گیری
۷۰	۳-۷- آینده نگری
۷۱	مراجع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: شماتیک یک چرخه کاتالیزوری ۲
- شکل ۲-۱: گزینش پذیری در تبادلات شیمیایی ۴
- شکل ۳-۱: شیوه‌های گوناگون ناهمگن سازی کاتالیزورها ۵
- شکل ۴-۱: مراحل انجام واکنش بهوسیله یک کاتالیزور ناهمگن ۶
- شکل ۵-۱: استفاده از دیاتومیت به عنوان بستر کاتالیزور در واکنش کربونیل دار کردن آمین ۱۲
- شکل ۶-۱: استفاده از نانو ذرات پالادیوم تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت به عنوان کاتالیزور در واکنش سوزوکی ۱۴
- شکل ۷-۱: استفاده از نانو ذرات پالادیوم تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت به عنوان کاتالیزور در واکنش هک ۱۴
- شکل ۸-۱: استفاده از نانو ذرات پالادیوم تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت به عنوان کاتالیزور در واکنش سونوگاشیرا ۱۵
- شکل ۹-۱: استفاده از نانو ذرات آهن(III) اکسید تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت به عنوان فوتوکاتالیزور به منظور حذف رنگ دانه رودامین B ۱۶
- شکل ۱۰-۱: چرخه کاتالیزوری جابجای شدن اکسیژن به اولفین با اکسنده TBHP و کاتالیزور مولیبدن ۱۷
- شکل ۱۱-۱: سازوکار پیشنهادی برای اپوکسایش سینامیل الکل با استفاده از کاتالیزور $VO(acac)_2$ و اکسنده TBHP ۱۸
- شکل ۱۲-۱: اکسایش سیکلو هگزن با $VO(acac)_2$ به عنوان کاتالیزور ۱۹
- شکل ۱۳-۱: مکانیسم پیشنهادی اپوکسایش آلکن ها ۲۰
- شکل ۱۴-۱: تثبیت مولیبدن (VI) بر روی خاک مونت موریلونیت ۱۷
- شکل ۱۵-۱: تثبیت مولیبدن بر روی بستر MCM-41 ۱۸
- شکل ۱۶-۱: تثبیت مولیبدن (IV) روی سیلیکای عامل دار شده ۱۹
- شکل ۱۷-۱: واکنش کمپلکس وانادیوم اکسو با لیگاندهای شیف باز ۲۰
- شکل ۱۸-۱: کاتالیزور ناهمگن $\gamma-Al_2O_3-NR$ ۲۰
- شکل ۱۹-۱: مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش اولفین با اکسنده TBHP توسط V-en-BNPs ۲۱
- شکل ۲۰-۱: مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش اولفین با اکسنده TBHP توسط Mo-Im-BNPs ۲۱
- شکل ۲۱-۱: تثبیت کمپلکس مولیبدن (VI) روی پلی استایرن ۲۲
- شکل ۲۲-۱: سایلیل دار کردن بنتونیت با استفاده از حلالهای قطبی و غیر قطبی ۲۲
- شکل ۲۳-۱: صورتبندی PTES بر روی سطح دیاتومیت ۲۳
- شکل ۲۴-۱: مکانیسم پیشنهادی در اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور کاتالیزور $(Sep-Am-MoO_2)$ ۲۴
- شکل ۱-۲: دیاتومیت خالص ۲۷
- شکل ۱-۳: مراحل تهیه کاتالیزور ناهمگن Di/Am/V ۳۶
- شکل ۲-۳: مراحل تهیه کاتالیزور ناهمگن Di/Sal/Mo ۳۷
- شکل ۳-۳: طیف FT-IR دیاتومیت ۳۸
- شکل ۴-۳: طیف FT-IR ترکیب Di/Am ۳۸
- شکل ۵-۳: طیف FT-IR ترکیب Di/Sal ۳۹
- شکل ۶-۳: طیف FT-IR ترکیبات Di/Sal/Mo و Di/Am/V ۴۰
- شکل ۷-۳: تصویر FE-SEM دیاتومیت ۴۱
- شکل ۸-۳: تصویر FE-SEM کاتالیزور Di/Am/V ۴۱

شکل ۳-۹: تصویر FE-SEM کاتالیزور Di/Sal/Mo	۴۲
شکل ۳-۱۰: آنالیز EDX نمونه دیاتومیت	۴۲
شکل ۳-۱۱: آنالیز EDX کاتالیزور Di/Am/V	۴۳
شکل ۳-۱۲: آنالیز EDX کاتالیزور Di/Sal/Mo	۴۳
شکل ۳-۱۳: ایزو ترم جذب-واجذب نیتروژن دیاتومیت	۴۵
شکل ۳-۱۴: ایزو ترم جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزور Di/Sal/Mo	۴۵
شکل ۳-۱۵: ایزو ترم جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزور Di/Am/V	۴۶
شکل ۳-۱۶: آنالیز XRD نمونه دیاتومیت	۴۷
شکل ۳-۱۷: آنالیز XRD (الف) Di/Am/V (ب) Di/Sal/Mo	۴۷
شکل ۳-۱۸: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور Di/Am/V	۴۸
شکل ۳-۱۹: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱ میلی مول TBHP و ۲۰ میلیگرم کاتالیزور Di/Am/V در دمای جوش حلال	۵۱
شکل ۳-۲۰: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، ۱ میلی مول اکسند ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور Di/Am/V در دمای جوش حلال به مدت ۱۸۰ دقیقه	۵۰
شکل ۳-۲۱: بررسی اثر مقدار کاتالیزور Di/Am/V در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۱ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای ۸۰°C	۵۲
شکل ۳-۲۲: بررسی اثر دما در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۱ میلی مول اکسند ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزور Di/Am/V به مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای ۸۵ درجه	۵۴
شکل ۳-۲۳: بررسی اثر نوع اکسند در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزور Di/Am/V، ۲ میلی لیتر حلال و ۱ میلی مول اکسند به مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای جوش حلال	۵۳
شکل ۳-۲۴: بررسی اثر مقدار اکسند در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلیلیتر ۲،۱-دی کلرواتان و ۱۰ میلیگرم کاتالیزور Di/Am/V در دمای ۸۵°C به مدت ۱۲۰ دقیقه	۵۴
شکل ۳-۲۵: بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور Di/Am/V در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان و ۱ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه	۵۷
شکل ۳-۲۶: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور Di/Sal/Mo	۵۸
شکل ۳-۲۷: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلیلیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱ میلی مول TBHP و ۱۰ میلیگرم کاتالیزور Di/Sal/Mo در دمای جوش حلال	۶۱
شکل ۳-۲۸: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلیلیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۱ میلی مول TBHP و ۱۰ میلیگرم کاتالیزور Di/Sal/Mo در دمای جوش حلال به مدت ۱۲۰ دقیقه	۵۹
شکل ۳-۲۹: بررسی اثر مقدار کاتالیزور Di/Sal/Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلیلیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۱ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای جوش حلال	۶۲
شکل ۳-۳۰: بررسی اثر دما در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلیلیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۱ میلی مول اکسند ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و مقدار ۱۰ میلیگرم کاتالیزور Di/Sal/Mo به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۸۵ درجه	۶۴

- شکل ۳-۳۱: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور ۱۰ میلیگرم کاتالیزور Di/Sal/Mo، ۲ میلیلیتر حلال و ۱ میلی مول اکسنده به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای جوش حلال ۶۳
- شکل ۳-۳۲: بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلیلیتر ۲،۱-دی کلرواتان و ۱۰ میلیگرم کاتالیزور Di/Sal/Mo در دمای ۸۵°C به مدت ۱۲۰ دقیقه ۶۴
- شکل ۳-۳۳: بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور Di/Sal/Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلیلیتر ۲،۱-دی کلرواتان و ۱ میلی مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در دمای جوش حلال به مدت ۱۲۰ دقیقه ۶۶
- شکل ۳-۳۴: مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور Di/Sal/Mo ۶۷
- شکل ۳-۳۵: مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور Di/Am/V ۶۸

فصل اول

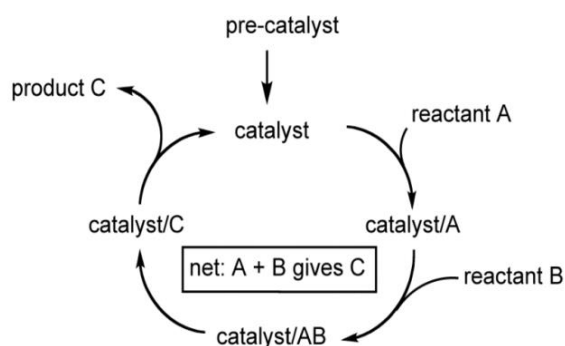
مقدمه

۱-۱- مقدمه‌ای بر کاتالیزورها

کاتالیزورها تاثیر به‌سزایی در فرآیندهای شیمیایی و در نتیجه کیفیت زندگی انسان و پیشرفت‌های اقتصادی داشته‌اند. بیش از ۹۰ درصد فرآیندها در صنعت نفت، پتروشیمی، کود، صنایع غذایی، سوخت پاک و همچنین فن‌آوری‌های کاهش آلودگی، دارای منشا کاتالیزوری هستند. در اواسط دهه هفتاد با پیشرفت علم و فناوری امکان بررسی دقیق سطح کاتالیزورها فراهم گردید و بدین ترتیب شاخه جدیدی با نام شیمی سطح^۱، جهت بررسی کاتالیزورهای جامد ایجاد شد. کاتالیزور تنها واکنش‌هایی که از نظر ترمودینامیکی انجام می‌شوند را سرعت می‌بخشد. کاتالیزور در مرحله اول واکنش مصرف و در مرحله بعد تولید می‌شود و فقط راه تازه برای پیشرفت واکنش می‌گشاید. به کمک مطالعات سینتیکی، شیمی فضایی و طیف‌بینی، مکانیسم‌های مختلفی برای کاتالیزورها پیشنهاد شده است. بررسی‌ها نشان می‌دهد، برهم‌کنش کاتالیزورها با واکنش‌گرها موجب کاهش انرژی فعال‌سازی^۲ واکنش در مقایسه با مسیر غیرکاتالیزوری می‌شود. مطلوبیت فرآیندهای کاتالیزوری نیازمند فعالیت بالا و انتخاب‌پذیری مناسب کاتالیزور است که به‌وسیله‌ی طراحی مواد کاتالیزوری با ساختار مناسب و مکان‌های فعال، حاصل می‌شود [۱].

۱-۱-۱- چرخه کاتالیزوری

کاتالیزورها طی مراحل پیوستن و یا تفکیک با واکنش‌گرها ارتباط برقرار می‌کنند که نیازمند تشکیل یا شکستن پیوند است. در هر چرخه کاتالیزوری، کاتالیزور دوباره تولید می‌گردد تا بتواند وارد چرخه بعدی شود. طی هر چرخه یک مولکول محصول تولید و گونه کاتالیزوری بازیابی می‌شود [۲] شکل (۱-۱).



شکل ۱-۱: شماتیک یک چرخه کاتالیزوری [۲]

^۱Surface chemistry
^۲Activation energy

۱-۲- طبقه‌بندی کاتالیزورها

تمام واکنش‌های کاتالیزوری بر روی سطح کاتالیزور انجام می‌شود. داشتن مساحت سطح بالا در هر واحد برای بهبود راندمان تولید محصول حائز اهمیت است. مساحت بالا می‌تواند با استفاده از تخلخل به دست آید. در زمان انجام واکنش شیمیایی تمام مکان‌های فعال جامد بر روی سطح به طور یکسان عمل نمی‌کنند یعنی خصوصیات شیمیایی و فیزیکی بر روی سطح از یک مکان به مکان دیگر تغییر می‌کند. از جمله کاتالیزورهای جامد می‌توان به هادی‌ها (مانند فلزات و آلیاژها)، نیمه‌هادی‌ها (مانند اکسید و سولفیدها) و عایق (مانند اکسیدهای فلزی، اسیدها و بازهای جامد شامل سیلیس، آلومینا، خاک رس و زئولیت) اشاره کرد. یک سیستم کاتالیزوری ترکیبی از کاتالیزور، واکنش‌دهنده‌ها و محصولات بسیار پیچیده است. کاتالیزورها با توجه به فازی که واکنش‌ها در آن‌ها انجام می‌شوند به سه دسته همگن^۱، ناهمگن^۲ و آنزیمی تقسیم می‌شوند [۳].

۱-۲-۱- کاتالیزورهای همگن

در کاتالیزورهای همگن، کاتالیزور و واکنش‌گر دارای فاز (به‌طور معمول مایع) یکسان هستند که سرعت واکنش متناسب با غلظت کاتالیزور موجود در سیستم است. این کاتالیزورها برای واکنش‌های گوناگونی مانند هیدروژناسیون^۳، ایزومریزاسیون^۴ آلکین‌ها، پلیمریزاسیون^۵، تشکیل پلی‌استر بسیار مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کاتالیزورهای آلی فلزی نمونه‌هایی از کاتالیزورهای همگن هستند که در آن‌ها اتم فلز مرکزی به وسیله لیگاندهای آلی یا معدنی احاطه شده است. فلز و نوع لیگاندها ویژگی کاتالیزور را تعیین می‌کنند.

از مزایای کاتالیزور همگن می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- (۱) تمام مکان‌های فعال کاتالیزوری قابل دسترس بوده زیرا کاتالیزور و واکنش‌گرها در یک فاز هستند.

^۱Homogenous

^۲Heterogeneous

^۳Hydrogenation

^۴Isomerization

^۵Polymerization

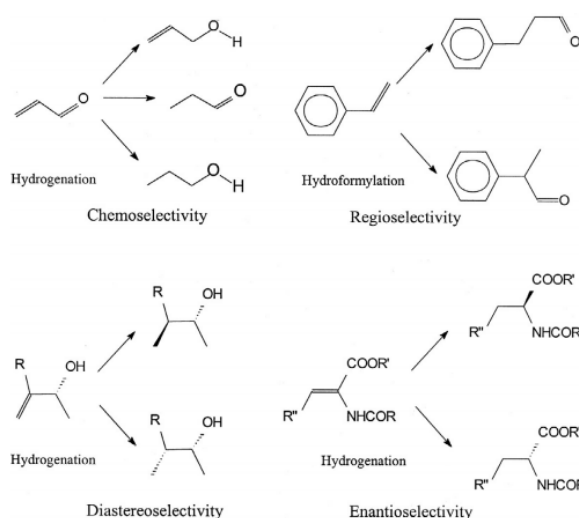
(۲) شیمی‌گزینی^۱، فضاگزینی^۲، انانتیوگزینی^۳ (شکل ۱-۲) در حضور این کاتالیزورها قابل تنظیم است [۴].

با این حال سیستم‌های کاتالیزوری همگن دارای نقص‌هایی هستند که در ادامه آمده است:

(۱) جداسازی کاتالیزورهای با ارزش از مخلوط واکنش در انتهای فرآیند دشوار است. روش جداسازی معمول برای این کاتالیزورها تقطیر، کروماتوگرافی و استخراج است که منجر به تجزیه شدن کاتالیزور می‌شود.

(۲) پایداری دمایی کاتالیزور همگن بسیار کمتر از کاتالیزور ناهمگن است.

(۳) این کاتالیزورها قابل بازیابی مجدد نیستند [۱۱].



شکل ۱-۲: گزینش پذیری در تبادلات شیمیایی [۵]

۱-۲-۲- کاتالیزور ناهمگن

در اوایل قرن بیستم، فریتس هابر^۴ موفق شد آمونیاک را از واکنش نیتروژن مولکولی و هیدروژن در فشار بالا با استفاده از یک کاتالیزور دارای فلز اوسمیم سنتز کند. این نقطه شروع انقلاب صنعتی در طراحی و تولید کاتالیزورهای ناهمگن بود. فاز تشکیل‌دهنده کاتالیزور ناهمگن، فلز خالص یا بستر خالص است. فلز فعال تنها فلزی است که حضور آن برای ایجاد و ادامه اثر کاتالیزوری ضرورت دارد.

^۱Chemoselectivity

^۲Stereoselectivity

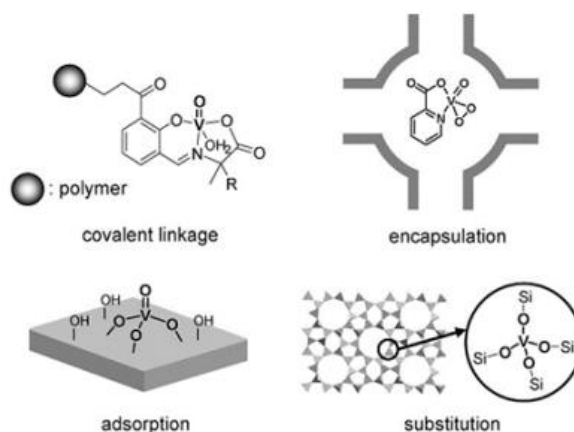
^۳Enantioselectivity

^۴Fritz Haber

مساحت سطح کاتالیزور باید به اندازه‌ای بزرگ باشد که سطح برای واکنش‌دهنده‌ها قابل دسترسی باشد. کاتالیزورهای ناهمگن را می‌توان با استفاده از روش‌های فیزیکی جداسازی ساده مانند صاف کردن، سرریز و یا سانتریفیوژ از محیط واکنش خارج نمود و مورد بازیابی و استفاده مجدد قرار داد.

پلیمرهای آلی یا جامدات معدنی مانند زئولیت، سیلیس، آلومینا و سایر اکسیدهای فلزی و کربن به‌عنوان بستر برای ناهمگن‌سازی^۱ کاتالیزورهای همگن استفاده شده‌اند [۱]. جذب، کپسوله کردن^۲، اتصال کووالانسی با بستر و تبادل یونی (برهم‌کنش الکترواستاتیک) چهار روش عمده برای ناهمگن‌سازی کاتالیزورهای همگن به‌شمار می‌روند.

کاتالیزورهای جذب شده بر روی بستر تنها به برهم‌کنش واندروالسی بین کاتالیزور و بستر متکی هستند که برهم‌کنشی بسیار ضعیف است. در فرآیند کپسوله کردن نیازی به برهم‌کنش بین کاتالیزور و بستر نیست، بنابراین واکنش‌ها به‌صورت یکنواخت کاتالیز می‌شوند. روش‌های دیگر منجر به تغییر کاتالیزور می‌شوند. فرآیند اتصال کووالانسی با بستر باعث اصلاح لیگاند می‌شود که ممکن است بر روی ویژگی‌های الکترونیکی یا صورت‌بندی آن تاثیر بگذارد. روش تبادل یونی منجر به کاتالیز شدن در نزدیکی بستر می‌شود که ممکن است بر روی صورت‌بندی لیگاند تاثیر بگذارد. بسیاری از مواد جامد متخلخل از جمله زئولیت‌ها، سیلیکات‌ها و مواد لایه‌ای مانند خاک رس می‌توانند به‌عنوان مبدل‌های یونی عمل کنند؛ که یک سازوکار به‌نسبت آسان برای تحرک کاتیون‌ها فلزی و کمپلکس‌ها از طریق برهم‌کنش الکترواستاتیک است [۵] (شکل ۳-۱).



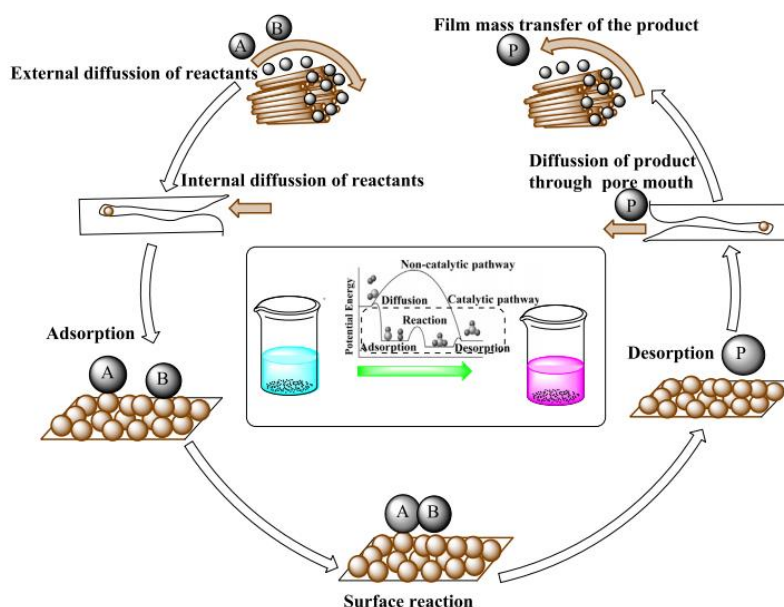
شکل ۳-۱: شیوه‌های گوناگون ناهمگن‌سازی کاتالیزورها [۵]

^۱Hetrogenization

^۲Encapsulation

از چهار روشی که برای ناهمگن سازی معرفی شد، روش اتصال کووالانسی با بستر و تبادل یونی عملکرد بهتری در پایداری کاتالیزور از خود نشان داده‌اند و کاتالیزورهای تولید شده از قابلیت بازیابی خوبی برخوردار هستند.

واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن به کمک مراحل شیمیایی و فیزیکی توجیه می‌شوند (شکل ۴-۱). مراحل ابتدایی در واکنش کاتالیزوری ناهمگن شامل: (۱) انتشار بیرونی واکنش‌دهنده از فاز ممتراکم به سطح کاتالیزور و سپس انتشار داخلی آن برای نزدیک شدن به مکان‌های فعال، (۲) جذب واکنش‌دهنده‌ها در مکان‌های فعال، (۳) واکنش سطحی و (۴) خروج محصولات از مکان‌های فعال پس از انتشار آن‌ها از کاتالیزور است. همه این مراحل در تعیین سرعت کلی واکنش اهمیت دارند و تغییر در سرعت هر یک از این مراحل منجر به تغییر سرعت کلی واکنش می‌شود.



شکل ۴-۱: مراحل انجام واکنش به وسیله یک کاتالیزور ناهمگن [۱]

کاتالیزورهای ناهمگن با توجه به ساختار، خواص شیمیایی و زمینه کاربرد آن‌ها به دو دسته مواد متخلخل و غیر متخلخل تقسیم می‌شوند. مواد متخلخل جزء اصلی کاتالیزورهای صنعتی جامد هستند. معرفی کاتالیزورهای متخلخل مانند زئولیت‌ها، به دلیل مزایایی هم‌چون پایداری، انتخاب-پذیری، طول عمر زیاد، کیفیت محصول و ماهیت غیر سمی، اثری مهم در تحقیقات صنعتی و علمی داشته است [۱].

از ویژگی‌های مهم کاتالیزور ناهمگن می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

- (۱) امکان جداسازی آسان کاتالیزور از محیط واکنش
- (۲) پایین بودن فراریت و سمیت به ویژه برای عوامل و فلزات سمی
- (۳) سادگی روش‌های بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزورها به ویژه برای کاتالیزورهای گران‌قیمت
- (۴) نگهداری آسان [۶].

۱-۲-۳- کاتالیزورهای آنزیمی

کاتالیزورهای آنزیمی حد واسطی از کاتالیزور همگن و ناهمگن هستند و به وسیله‌ی سلول‌های زنده تولید می‌شوند. آنزیم‌ها دارای حداقل یک موقعیت فعال هستند و واکنش‌گرها پس از اتصال به آن‌ها به محصول تبدیل می‌شوند. تغییر توالی آمینواسید یک آنزیم، اثرهای کاتالیزوری آن را به شدت تغییر می‌دهد. تمامی آنزیم‌های شناخته شده نوعی پروتئین هستند که با تشکیل سیستم کلوئیدی، عمل کاتالیز واکنش‌های بیوشیمیایی را انجام می‌دهند. عمل کاتالیزوری آن‌ها به‌طور کامل انتخابی است؛ برای مثال، آنزیم اوره‌آز^۱ با غلظت کم در محلول به‌عنوان کاتالیزور برای آبکافت^۲ اوره عمل می‌کند، درحالی‌که بر روی آبکافت مشتق‌های اوره اثر قابل توجهی ندارد. از آنجایی‌که این کاتالیزورها در محیط مایع حل می‌شوند، شبیه به کاتالیزورهای فاز مایع همگن هستند ولی منشا بیولوژیکی دارند. همچنین مانند کاتالیزورهای ناهمگن مولکول‌های بزرگی هستند که هیچ جایگاه فعال مولکولی مجزایی ندارند [۷].

۱-۳- بسترهای مورد استفاده در ناهمگن سازی کاتالیزورها

انجام یک عمل کاتالیزوری ناهمگن بر حسب فعالیت، انتخاب‌پذیری و طول عمر کاتالیزور ارزیابی می‌شود. بنابراین علاوه بر انتخاب مواد دارای خواص کاتالیزوری مطلوب، ساخت کاتالیزور با ساختار و پایداری مناسب نیز از اهمیت خاصی برخوردار است. یکی از ابزارهای مهم در کنترل ساختار و مقاومت یک کاتالیزور انتخاب بستر^۳ مناسب است. بستر به موادی گفته می‌شود که قسمت بدنه کاتالیزور را تشکیل می‌دهند و ترکیب‌های فعال بر روی آن قرار می‌گیرند. سمیت برخی از کمپلکس‌های فعال کاتالیزوری و اثرات محیطی ناشی از آن‌ها باعث شده که روش استفاده از بسترها در این زمینه توسعه بیشتری یابد. کاتالیزورهای مورد استفاده در این روش پس از اتمام واکنش

^۱ Ureas

^۲ Hydrolysis

^۳ Support

به راحتی با صاف کردن از مخلوط واکنش جدا شده و می توانند برای دفعات بعدی مورد استفاده قرار گیرند [۸].

دلایل انتخاب بستر برای ترکیب های کاتالیزوری را می توان به صورت زیر خلاصه کرد:

۱) به طور معمول بستر کاتالیزور فعالیت کاتالیزوری ندارد و بر اساس میزان مساحت و منافذ آن بر روی فعالیت و انتخاب پذیری کاتالیزور تاثیر می گذارد.

۲) بستر نسبت به مواد فعال کاتالیزوری ارزان تر بوده و به طور معمول دارای مساحت سطح زیاد است.

۳) از کلوخه شدن کاتالیزور جلوگیری کرده و در نتیجه پایداری، قدرت فیزیکی و عمر کاتالیزور را افزایش می دهد.

۴) به پخش حرارت کمک کرده و از ایجاد حرارت بالا در یک نقطه جلوگیری می کند [۹].

۱-۳-۱- انواع بسترها برای ناهمگن سازی کاتالیزورهای همگن

ماده ای که به عنوان نگه دارنده یا بستر کاتالیزور به کار می رود می تواند یک ترکیب آلی، معدنی و یا هیبرید آلی-معدنی باشد. برخی از پلیمرهای آلی مانند پلی استایرن، پلی آنیلین، پلی متاکریلات، هیبریدهای آلی-معدنی مانند زیرکونیوم پلی (استایرن فنیل وینیل فسفونات) فسفات و اکسیدهای معدنی مانند زئولیت، نانولوله های کربنی، آلومینا و سیلیکات متخلخل می توانند به عنوان بستر استفاده شوند [۱۰].

۱-۳-۱-۱- بسترهای آلی

از جمله ویژگی های پلیمرهای آلی به عنوان بستر می توان به حلالیت پایین در محیط واکنش، سهولت دستیابی به حفرات و محل های مناسب پلیمر جهت اتصال کاتالیزورها و خواص مکانیکی خوب آنها اشاره کرد. در پلیمرها دستیابی به محل های فعال کاتالیزوری به سادگی امکان پذیر است. کاتالیزور قرار گرفته بر روی بستر پلیمری را می توان ترکیبی از دو بخش دانست؛ بخش انحلال پذیر که حاوی مکان های فعال کاتالیزوری است و بخش نامحلول (بخش پلیمری بستر) که نسبت به واکنش دهنده ها بی اثر است. بی اثر بودن به دلیل محدودیت فضایی در برابر انتقال واکنش دهنده ها و فرآورده ها در نزدیکی محل فعال است. در مقایسه با بسترهای معدنی استفاده از پلیمرهای آلی دارای محدودیت هایی از جمله کم بودن مساحت سطح پلیمر، امکان انجام واکنش جانبی با پلیمر در طول واکنش، فرسودگی مکانیکی و عدم پایداری است [۱۱، ۱۲].

۱-۳-۲- بسترهای هیبریدی

مواد هیبریدی آلی-معدنی منجر به بارگیری بیشتر کاتالیزور می‌شوند. به‌طور مثال می‌توان به کاتالیزور $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ بارگیری شده بر روی بستر ناهمگنی که به وسیله‌ی کوپلیمریزاسیون سل ژل لیگاند کی‌لیت N^+N^- (۳-تری‌اتوکسی‌سیلان‌پروپیل (۲،۳-پیریدیل) تهیه شده است اشاره کرد. این بستر منجر به بارگیری دو برابر نمونه نسبت به روش پیوند زدن شده است.

۱-۳-۳- بسترهای معدنی

در بسترهای معدنی، کاتالیزور متصل شده به بستر به دلیل ساختار سخت مانع واکنش‌های غیرفعال سازی می‌شود. بسیاری از بسترهای معدنی دارای گروه‌های هیدروکسیل سطحی هستند که می‌توانند برای اتصال گروه‌های مختلف به کار گرفته شوند.

ویژگی‌های بسترهای معدنی:

(۱) پایداری حرارتی بالا

(۲) عدم تغییر ساختار در شرایط مختلف حلال

(۳) ماندگاری طولانی

(۴) برهم‌کنش ناچیز با کاتالیزور تثبیت شده

از جامدات معدنی به‌طور گسترده به‌عنوان بستر کاتالیزوری استفاده می‌شود. آلومینا، زئولیت، خاک رس و سیلیکا مثال‌هایی از بسترهای معدنی رایج هستند [۱۳، ۱۴].

الف) آلومینا

آلومینا یکی از انواع بسترهای جامد برای تثبیت کاتالیزور همگن بوده که در مقابل بازها نسبت به سیلیکاژل پایداری بیشتری دارد. این نوع بستر فعالیت و انتخاب‌پذیری بالاتری را در برخی از واکنش‌ها از خود نشان می‌دهد، بنابراین به‌تنهایی می‌تواند بعضی از واکنش‌های ناهمگن را کاتالیز کند. آلومینا یک محیط قطبی را در واکنش ایجاد می‌کند که باعث تغییر محیط اطراف واکنش شده و موقعیت مطلوبی را برای واکنش استخلافی به‌وجود می‌آورد [۱۵].

ب) ژئولیت

ژئولیت‌ها به دلیل داشتن حفره و کانال در ساختار کریستالی، به عنوان بستر کاتالیزوری استفاده می‌شوند. ژئولیت‌ها مواد معدنی آلومینا سیلیکاتی میکرو متخلخل هستند که از شبکه‌های سه‌بعدی دارای واحدهای^۴ $[\text{SiO}_4]$ با ساختار چهاروجهی تشکیل شده‌اند. اگر هر چهاروجهی موجود در شبکه دارای یک اتم سیلیسیم به عنوان اتم مرکزی باشد، ساختار از نظر الکتریکی خنثی خواهد بود. فرمول سلول واحد ژئولیت‌ها را می‌توان به صورت زیر بیان کرد:



در این فرمول M می‌تواند هر کاتیون قلیایی یا قلیایی خاکی با ظرفیت n باشد. هم‌چنین w تعداد مولکول آب را نشان می‌دهد. x و y اعداد کوچکی هستند که مجموع آن‌ها نمایانگر تعداد چهاروجهی‌ها در سلول واحد است.

ج) سیلیکا

ترکیب سیلیکون‌دی‌اکسید با فرمول شیمیایی SiO_2 به عنوان سیلیکا شناخته می‌شود. در اکثر سیلیکات‌ها، سیلیسیم دارای کوئوردیناسیون چهاروجهی است. بسترهای سیلیکا در مقایسه با پلیمرها از پایداری شیمیایی، حرارتی و مکانیکی بالایی برخوردار هستند. سطح سیلیکا دارای گروه‌های عاملی شامل سایلوکسان (Si-O-Si) و سیلانول (Si-OH) است. یک روش برای عامل‌دار کردن سطح، واکنش گروه‌های هیدروکسیل با واکنش‌گرهای اورگانوسیلان^۱ مانند تری‌آلوکسی‌سیلان‌ها^۲ است. به‌طور معمول اورگانوسیلان‌ها دارای سه گروه ترک‌کننده متصل به اتم سیلیسیم و یک زنجیره آلکیل خطی یا حلقه آروماتیک دارای یک گروه عاملی انتهایی هستند. در واقع سیلیکای سایلیل‌دار شده یک ماده هیبریدی است که در آن گروه عاملی به صورت کووالانسی به سطح جامد معدنی متصل شده است. از گروه‌های آلی برای پیوند زدن لیگاند یا فلز به سطح سیلیکا از طریق یک تراکم ساده استفاده می‌شود [۱۶]. دیاتومیتی که در این پژوهش استفاده شده است از دسته سیلیکاها می‌باشد.

۱-۴- دیاتومیت

دیاتومیت‌ها سنگ‌های رسوبی متشکل از ذرات ریز و آمورف سیلیسی هستند که در اثر مکانیسم تجمع پوسته یا اسکلت‌های فسیل‌شده جلبک‌ها، گیاهان، جانوران میکروسکوپی و تک‌سلولی به نام

^۱ Organosilane

^۲ Alkoxysilane

دیاتومه^۱ تشکیل شده‌اند. فرمول عمومی دیاتومیت به صورت $(\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$ است که افزون بر آن، مقادیر کمی ناخالصی مانند K_2O و MgO ، Al_2O_3 ، Fe_2O_3 نیز در ساختار آن وجود دارد [۳۵]. هم‌چنین، ممکن است افزون بر ناخالصی‌ها، ۱۵ تا ۶۵ درصد آب به صورت آزاد در ساختمان دیاتومیت وجود داشته باشد. این ماده از نظر ویژگی‌های ظاهری شبیه به گچ است و به‌طور معمول به رنگ سفید تا خاکستری دیده می‌شود. اندازه ذرات دیاتومیت از ۵ تا ۱۰۰۰ میکرومتر تغییر می‌کند، ولی اندازه بیشتر ذرات بین ۵۰ تا ۱۰۰ میکرومتر است. مرکز فعال دیاتومیت دارای گروه‌های هیدروکسیل فعال روی سطح است که فرآیند جذب را بر عهده دارند. گروه‌های SiOH فعال هستند و تمایل به واکنش با ترکیب‌های آلی قطبی و گروه‌های عاملی متنوعی دارند. دانسیته بار سطحی که همان اکسیدها و هیدروکسیدهای روی سطح هستند به pH وابسته است. با تغییر pH گروه‌های هیدروکسیل پروتون می‌گیرند و یا از دست می‌دهند. در pH های پایین، سطح پروتون می‌گیرد و دارای بار مثبت می‌شود. در حالی که در pH های بالا، سطح دیاتومیت پروتون از دست داده و دارای بار منفی می‌شود. دیاتومیت دارای ساختار متخلخل، وزن سبک، مساحت سطح ویژه بالا، مقاومت در برابر خوردگی، چگالی و هدایت حرارتی کم، پایداری شیمیایی و ظرفیت جذب بالا است، بنابراین کاربردهای گوناگونی مانند فرآیندهای فیلتراسیون^۲، پرکننده، جاذب، عایق و بستر کاتالیزوری از آن گزارش شده است [۱۷].

۱-۴-۱- برخی از کاربردهای دیاتومیت

۱-۴-۱-۱- کاربرد به عنوان بستر کاتالیزوری

با توجه به ساختار متخلخل، مساحت سطح ویژه خوب، پایداری گرمایی و مکانیکی بالای دیاتومیت از این ماده به عنوان بستر کاتالیزوری در واکنش‌ها مختلف استفاده می‌شود که در ادامه به برخی از آن‌ها اشاره شده است.

الف) واکنش کربونیل‌دار کردن

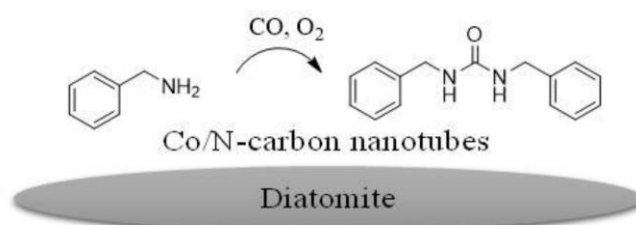
ترکیب‌های دارای گروه کربونیل در بسیاری از مواد کشاورزی، دارویی و پیش‌ماده‌های رزینی حضور دارند. روش قدیمی تهیه این مواد استفاده از فسژن^۳ (COCl_2) و مشتق‌های آن بوده است. با توجه به سمی بودن این مواد، امروزه از کربن‌دی‌اکسید و کربن مونواکسید برای تهیه ترکیب‌های دارای گروه کربونیل استفاده می‌شود. روش امروزی از نظر اقتصادی مقرون به صرفه بوده و تنها محصول جانبی آن

^۱Diatomaceous

^۲Filtration

^۳Phosgene

آب است. در این واکنش‌ها از کاتالیزورهای همگن زیادی استفاده شده است که فعالیت کاتالیزوری خوبی از خود نشان داده‌اند. همچنین تلاش برای تهیه کاتالیزورهای ناهمگن به‌منظور صرفه‌ی اقتصادی و امکان جداسازی کاتالیزور از محصول نیز افزایش یافته است. در بسیاری از این کاتالیزورها از فلزهای نجیب همانند طلا، پالادیوم، پلاتین و سایر فلزهای سمی به‌عنوان مراکز فلزی مختلف استفاده شده است. همچنین در سال‌های گذشته از فلزهایی هم‌چون کبالت نیز به‌منظور تهیه‌ی این کاتالیزورها استفاده شده است. در گذشته از کربن یا گرافن به‌عنوان بستر کاتالیزوری استفاده می‌شد که تهیه این بسترها نیاز به انرژی و هزینه زیادی داشت. درحالی‌که امروزه با استفاده از دیاتومیت به‌عنوان بستر کاتالیزوری می‌توان هزینه‌های اقتصادی را کاهش داد و همچنین دیاتومیت‌ها خطرات محیط زیستی قابل توجهی ندارند (شکل ۵-۱) [۱۸].



شکل ۵-۱: استفاده از دیاتومیت به‌عنوان بستر کاتالیزوری در واکنش کربونیل‌دار کردن آمین [۱۸]

ب) واکنش هیدروژناسیون استرها و اسیدهای چرب

الکل‌های آلیفاتیک بلند زنجیر حد واسطه‌های بسیار ارزشمندی برای تهیه پلاستیسایزرها^۱ و مواد فعال سطحی هستند که به‌وسیله‌ی هیدروژناسیون متیل‌استرها و اسیدهای چرب تهیه می‌شوند. این واکنش‌ها از نظر اقتصادی و محیط زیستی بسیار مورد توجه بوده‌اند. در این واکنش‌ها از مراکز فلزی تک‌هسته‌ای هم‌چون پالادیوم و پلاتین و دوهسته‌ای هم‌چون پالادیوم-مس، پالادیوم-کبالت و پالادیوم-نیکل به‌عنوان کاتالیزور استفاده شده است. همچنین از ترکیب فلزهای مس و کروم نیز به‌عنوان کاتالیزور استفاده شده که به‌دلیل سمیت و خطرات محیط زیستی کروم، این نوع کاتالیزورها توسعه نیافته‌اند. استفاده از بستر در این نوع کاتالیزورها به‌دلیل اثر هم‌افزایی^۲ میان کاتالیزور و بستر باعث بهبود عملکرد آن می‌شود. یکی از بسترهای مناسب برای این واکنش‌ها دیاتومیت است که باعث افزایش انتخاب‌پذیری و فعالیت کاتالیزور می‌شود [۱۹].

^۱Plasticizer
^۲Synergetic

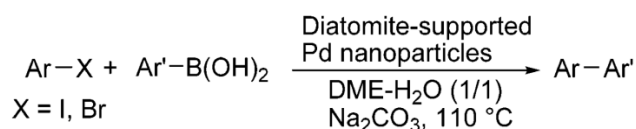
ج) واکنش‌های اکسایش

ترکیب‌های آلی فرار دسته‌ای از مواد هستند که به وسیله‌ی صنایع گوناگون و منابع طبیعی منتشر می‌شوند. این آلاینده‌ها می‌توانند باعث ایجاد خطرهای بسیاری برای محیط زیست و انسان شوند. این ترکیب‌ها به‌عنوان گازهای گلخانه‌ای بر روی آب و هوا تاثیر گذاشته و باعث تخریب لایه اوزون می‌شوند. یکی از روش‌های به‌کار گرفته شده به‌منظور کاهش غلظت این آلاینده‌ها فرآیند اکسایش است. به این روش می‌توان مواد مضر برای محیط زیست و انسان را به مواد کم‌خطر تبدیل کرد. به‌طور مثال برای کاهش غلظت بنزن می‌توان این ماده خطرناک را طی یک واکنش اکسایش در حضور کاتالیزور به کربن‌دی‌اکسید و آب تبدیل کرد. تاکنون از مراکز فلزی مختلف هم‌چون طلا، پالادیوم و پلاتین به دلیل فعالیت بالا و انتخاب‌پذیری مناسب در دمای پایین به‌عنوان کاتالیزور در واکنش اکسایش بنزن استفاده شده است. تولوئن یکی دیگر از مواد آسیب‌رسان به طبیعت و انسان است. به‌منظور حذف این آلاینده به‌وسیله‌ی واکنش اکسایش، از اکسیدهای منگنز به‌عنوان کاتالیزور استفاده شده است. هم‌چنین به‌منظور کنترل میزان مونواکسیدکربن در طبیعت نیز می‌توان از واکنش اکسایش در حضور اکسیدهای فلزی مختلف به‌عنوان کاتالیزور بهره برد. در بسیاری از این واکنش‌ها از دیاتومیت به‌عنوان بستر کاتالیزوری استفاده شده که نتایج خوبی به همراه داشته است [۲۰، ۲۱].

د) واکنش سوزوکی

واکنش سوزوکی^۱ گونه‌ای از واکنش جفت شدن است که در آن یک بورونیک اسید و یک آریل (یا وینیل) هالید با یکدیگر جفت می‌شوند. این واکنش نخستین‌بار به وسیله‌ی آکیرا سوزوکی شیمی‌دان مشهور ژاپنی در سال ۱۹۷۹ میلادی گزارش شد. واکنش سوزوکی یک روش مفید برای ایجاد پیوند کربن-کربن و تشکیل ترکیب‌های مختلف است. کاتالیزور رایج در این واکنش کمپلکس‌های مختلف پالادیوم (۰) با لیگاندهای دارای فسفر هستند. از آنجایی‌که این لیگاندها سمی بوده و حساس به رطوبت و هوا هستند، تلاش برای استفاده از کاتالیزورهای بدون لیگاند نیز افزایش یافته است. از جمله این موارد می‌توان به نمک‌های ساده پالادیوم و نانوذرات پالادیوم اشاره کرد. یکی از مهم‌ترین این کاتالیزورها، نانوذرات پالادیوم تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت هستند که فعالیت خوبی در واکنش سوزوکی از خود نشان داده‌اند (شکل ۱-۶) [۲۲].

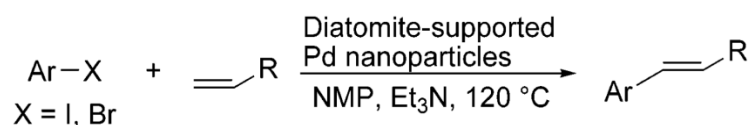
^۱Suzuki



شکل ۱-۶: استفاده از نانوذرات پالادیوم تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت به عنوان کاتالیزور در واکنش سوزوکی [۲۲]

د) واکنش هک

واکنش هک^۱ که با نام واکنش میزوروکی-هک نیز شناخته می‌شود، گونه‌ای از واکنش جفت شدن در شیمی آلی است که در آن یک هالید (یا تریفلات) غیراشباع با یک آلکن در محیط بازی و در حضور کاتالیزور پالادیوم واکنش داده و تشکیل یک استخلاف از آلکن را می‌دهد. این واکنش به افتخار شیمی‌دان آمریکایی ریچارد اف. هک نام‌گذاری شده است. در این واکنش‌ها از کاتالیزورهای مختلف پالادیوم استفاده شده که یکی از مهم‌ترین آن‌ها نانوذرات پالادیوم تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت به عنوان کاتالیزور ناهمگن است (شکل ۱-۷) [۲۳].

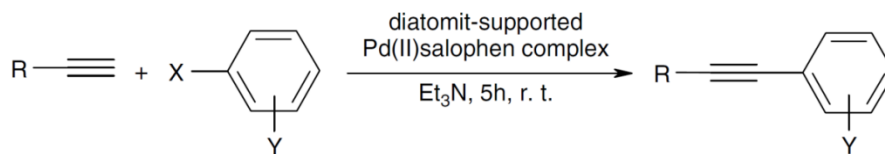


شکل ۱-۷: استفاده از نانوذرات پالادیوم تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت به عنوان کاتالیزور در واکنش هک [۲۳]

ه) واکنش سونوگاشیرا

واکنش سونوگاشیرا^۲ در سال ۱۹۷۵ توسط شیمی‌دان ژاپنی کنکیچی سونوگاشیرا کشف شد. این واکنش گونه‌ای از واکنش جفت شدن در شیمی آلی است که در آن یک آلکین و یک آریل یا وینیل هالید با یکدیگر واکنش داده و تشکیل یک آلکین استخلافی را می‌دهد. به‌طور معمول کاتالیزور این واکنش گونه‌های دارای پالادیوم هستند. در سال‌های گذشته در بسیاری از این واکنش‌ها از نانوذرات پالادیوم تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت طبیعی به عنوان کاتالیزور استفاده شده که فعالیت خوبی از خود نشان داده‌اند، و همچنین توانایی بازیابی و استفاده مجدد را نیز دارند (شکل ۱-۸) [۲۴].

^۱ Heck
^۲ Sonogashira



شکل ۸-۱: استفاده از نانوذرات پالادیوم تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت به عنوان کاتالیزور در واکنش سونوگاشیرا [۲۴]

و) واکنش اپوکسایش^۱ آلکن‌ها

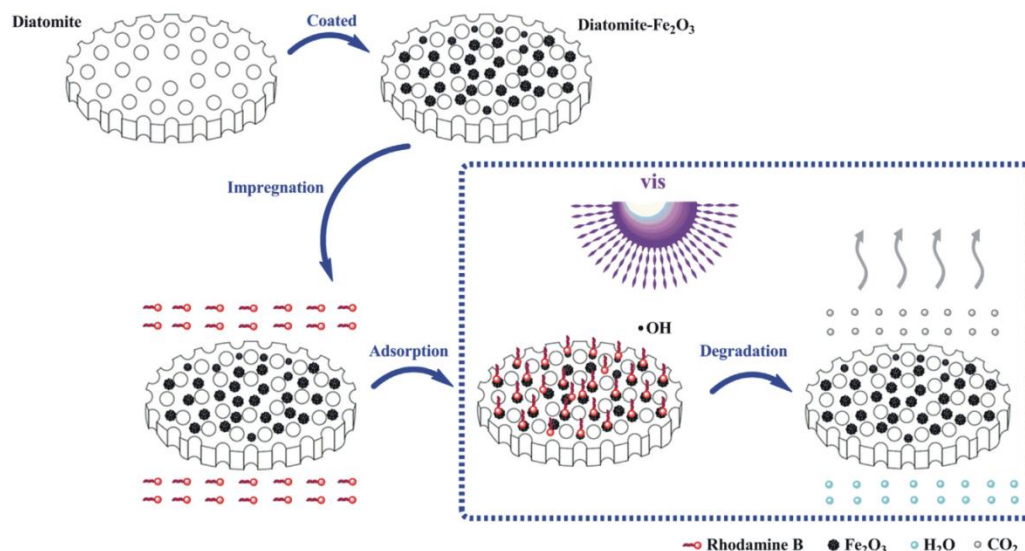
اپوکسیدها یکی از مهم‌ترین حدواسط‌های شناخته شده برای تهیه‌ی مواد شیمیایی مهم هم‌چون پلی-گلیکول‌ها، پلی‌آمیدها، پلی‌یوراتان‌ها، مواد دارویی، افزودنی‌های غذایی و بسیاری از مواد مهم صنعتی دیگر به‌شمار می‌روند. بنابراین اپوکسایش آلکن‌ها به‌منظور دستیابی به مشتق‌های مختلف اپوکسیدی بسیار حائز اهمیت است. به این منظور تاکنون کاتالیزورهای مختلفی برای واکنش‌های اپوکسایش آلکن‌ها توسعه یافته‌اند. یکی دیگر از کاربردهای دیاتومیت استفاده از آن به‌عنوان بستر کاتالیزوری در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها است. استفاده از دیاتومیت به‌جای بسترهای دیگر هم‌چون کربن‌فعال مقرون به‌صرفه بوده و فعالیت کاتالیزوری را افزایش می‌دهد [۲۵].

ز) واکنش‌های فوتوکاتالیزوری

امروزه استفاده از کاتالیزورهایی که با تابش نور فعال می‌شوند بسیار رایج شده است. آلودگی آب و هوا یکی از مشکل‌های اصلی محیط زیست در سراسر جهان است، از این‌رو در دهه گذشته احیاء محیط زیست و زدودن آلاینده از آن، یکی از اولویت‌های جهانی و ملی بوده است. یکی از روش‌های از بین بردن آلاینده‌ها استفاده از نانو فوتوکاتالیزورها است. برای مثال فرمالدهید یکی از مهم‌ترین این آلاینده‌ها به‌شمار می‌رود. فرمالدهید یک ماده آلی بی‌رنگ، سمی، بی‌بو و فرار بوده و رهاسازی آن می‌تواند مشکل‌های زیادی را برای انسان و محیط زیست به‌وجود آورد. اکسایش فوتوکاتالیزوری، فناوری پلاسما و جذب شیمیایی از جمله روش‌ها برای حذف و کاهش میزان این ماده مضر هستند. در روش اکسایش فوتوکاتالیزوری از نانوذرات اکسید فلزی مختلف به‌عنوان نیمه‌هادی استفاده شده است. از جمله این نانوذرات می‌توان به تیتانیوم‌دی‌اکسید و آهن(III) اکسید اشاره کرد. استفاده از بسترهای معدنی همراه با این نانوذرات می‌تواند باعث افزایش کارایی فوتوکاتالیزوری شده و مشکلاتی هم‌چون تجمع نانوذرات را برطرف کند. دیاتومیت یکی از بسترهای استفاده شده برای این منظور است. به‌طور مثال تاکنون کامپوزیت‌های مختلفی از نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید تثبیت شده بر روی

^۱Epoxidation

دیاتومیت تهیه شده است که می‌توان از آن‌ها برای حذف فرمالدهید گازی به روش فوتوکاتالیزوری استفاده کرد. بیشتر این کامپوزیت‌ها برای تخریب آلاینده‌های موجود در محیط آبی هم‌چون رنگ‌دانه‌ها، فنول و آنتی‌بیوتیک‌ها استفاده شده‌اند، درحالی‌که به مقدار کم برای تخریب آلاینده‌های گازی نیز کاربرد داشته‌اند [۲۶].



شکل ۹-۱: استفاده از نانوذرات آهن (III) اکسید تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت به‌عنوان فوتوکاتالیزور به‌منظور حذف رنگ‌دانه رودامین B [۲۷]

۱-۴-۲- کاربرد به‌عنوان جاذب برای حذف عناصر سمی

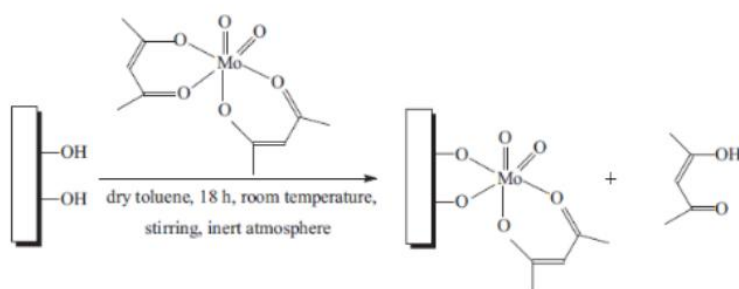
تاکنون مطالعات زیادی بر روی دیاتومیت به‌عنوان جاذب فلزهای سمی موجود در محیط‌های آبی گزارش شده است. از جمله این فلزهای می‌توان به کروم، سرب، جیوه، کادمیوم، مس و سایر فلزهای سمی اشاره کرد. دیاتومیت در طول دوره شکل‌گیری تمایل به ترکیب با مواد معدنی دیگر داشته که به‌صورت ناخالصی در اطراف پوسته آن ظاهر شده‌اند. این ناخالصی‌ها بر روی جذب مواد سمی به‌وسیله دیاتومیت تاثیر می‌گذارند. بنابراین، با اصلاح و خالص‌سازی دیاتومیت طبیعی می‌توان باعث افزایش فعالیت آن در جذب فلزهای سمی شد [۲۸].

۱-۵- اپوکسایش آلکن‌ها

سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن مختلفی برای اپوکسایش آلکن‌ها با استفاده از انواع کمپلکس‌های فلزهای واسطه استفاده شده است. اپوکسیدها از اکسایش آلکن‌ها به وسیله‌ی منبع اکسیژن در حضور کاتالیزورهای مختلف تولید می‌شود. اپوکسیدها با انجام واکنش‌های باز شدن حلقه، محصولات آلی تک عاملی و دو عاملی تولید می‌کنند و به عنوان محصولات و حدواسط کاربردهای زیادی در پزشکی، داروسازی، مکمل‌های غذایی و ساخت لوازم آرایشی و بهداشتی دارند. همچنین این مواد به عنوان افزودنی در تهیه چسب‌ها و روان کننده‌ها نیز استفاده می‌شوند. در واکنش اپوکسایش، فلز واسطه به عنوان اسید لوویس واکنش را کاتالیز می‌کند [۲۹،۳۰].

۱-۶- مروری بر پژوهش‌های انجام شده

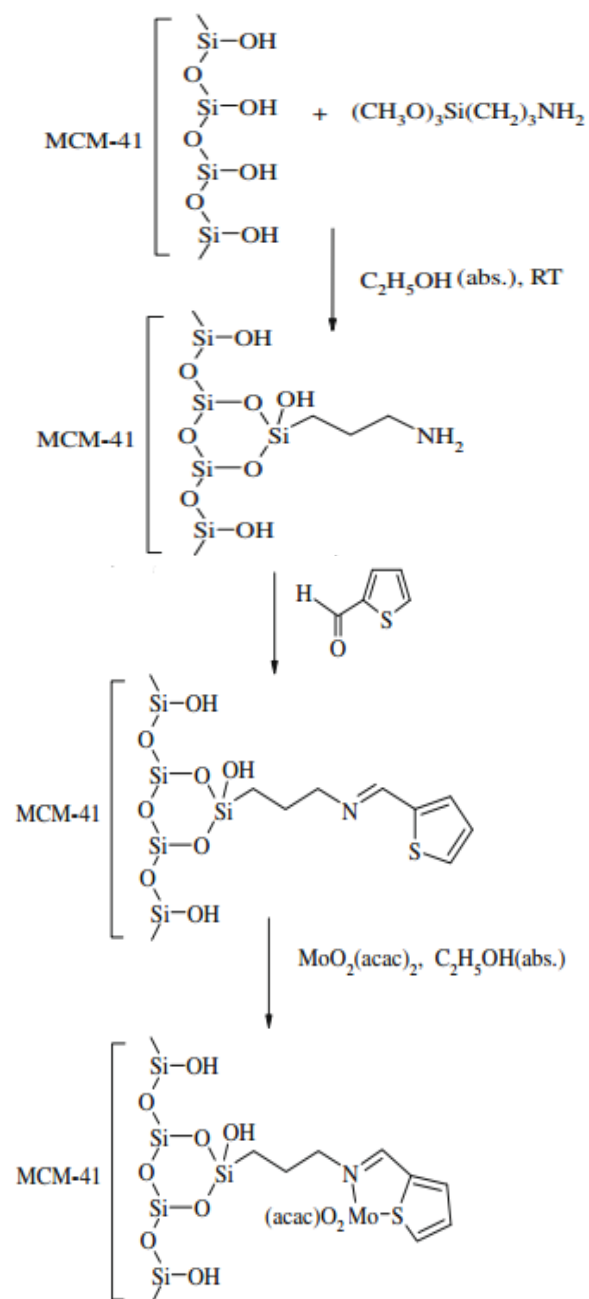
در سال ۲۰۱۱، ماریتانا فاریاس^۱ و همکاران توانستند کاتالیزور ناهمگن حاوی مولیبدن را با تثبیت بر روی بستر مونت موریلونیت تهیه کنند (شکل ۱-۱۰). این کاتالیزور برای اپوکسایش روغن سویا به کار رفته است. همچنین این کاتالیزور کارایی و پایداری خوبی در اپوکسایش آلکن‌ها از خود نشان داده است [۳۱].



شکل ۱-۱۰: تثبیت مولیبدن (VI) بر روی خاک مونت موریلونیت [۳۱]

در سال ۲۰۰۹، تنگستانی‌نژاد و همکاران توانستند کاتالیزور $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ تثبیت شده بر روی بستر MCM-14 را تهیه کنند که از آن در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله‌ی اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید استفاده شده است (شکل ۱-۱۱). این کاتالیزور دارای لیگاند باز شیف حاوی اتم‌های دهنده نیتروژن و سولفور بوده که کارایی بالایی در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها در حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان از خود نشان داده است [۳۲].

^۱Maritana Farias

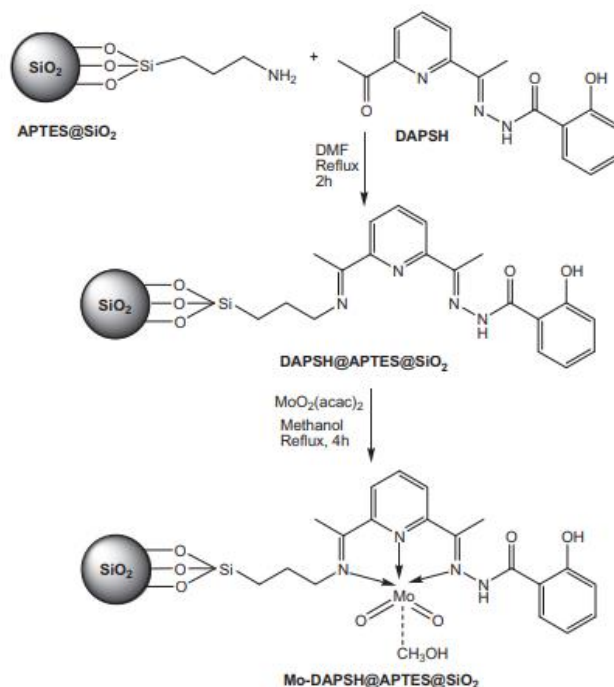


شکل ۱-۱۱: تثبیت مولیبدن بر روی بستر MCM-41 [۳۲]

در سال ۲۰۱۲، شرما^۱ و همکاران ویژگی کاتالیزوری ترکیب $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ تثبیت شده بر روی سیلیکای عامل‌دار را در حضور اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید مورد بررسی قرار دادند (شکل

^۱Sherma

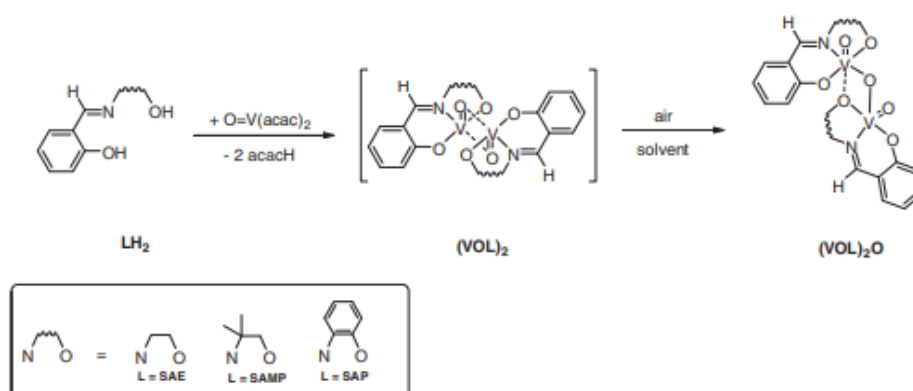
۱-۱۲). این سیستم کاتالیزوری انتخاب‌پذیری، کارایی و پایداری بالایی از خود نشان داد، و همچنین قابلیت استفاده مجدد را نیز دارا است [۳۳].



شکل ۱۲-۱: تثبیت مولیبدن (IV) بر روی سیلیکای عامل‌دار شده [۳۳]

در سال ۲۰۱۰، کردل^۱ و همکاران کمپلکس‌های جدیدی از اکسو و انادیوم دو هسته‌ای با لیگاند سه دندانه باز شیف سالیسیل‌دی‌آمینواتانول (SAEH_2)، سالیسیل‌دی‌آمینومتیل‌پروپانول (SAMPH_2) و سالیسیل‌دی‌آمینوفنول (SAEH_2) تهیه و شناسایی کردند. مطابق شکل ۱-۱۳ فعالیت کاتالیزوری کمپلکس $[\text{VO}(\text{SAP})]_2\text{O}$ در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن به وسیله‌ی اکسند ترشیوبوتیل هیدروژن-پراکسید بدون حضور حلال بررسی شد، که بازده ۹۵ درصد در مدت زمان ۵ ساعت به دست آمد [۳۴].

^۱Cordelle



شکل ۱-۱۳: واکنش کمپلکس وانادیوم اکسو با لیگاندهای باز شیف [۳۴]

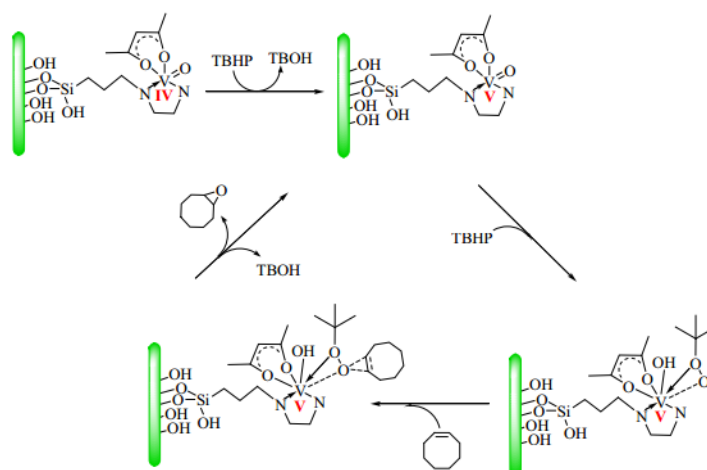
در سال ۲۰۱۸، ماندلی^۱ و همکاران توانستند روشی ساده و موثر برای سنتز نانوذرات بوهمیت با مساحت سطح بالا به روش سل ژل در محلول آبی آمونیاک و ۲-بوتانول بدون نیاز به هیچ گونه افزودنی و عوامل ساختاری طراحی کنند (شکل ۱-۱۴). بر اساس این روش، ترکیب‌های $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})\text{-NR}$ و $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NR}$ به عنوان کاتالیزور ناهمگن با کارایی و انتخاب پذیری مناسب به منظور اپوکسایش آلکن‌ها به وسیله اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید مورد استفاده قرار گرفتند [۳۵].



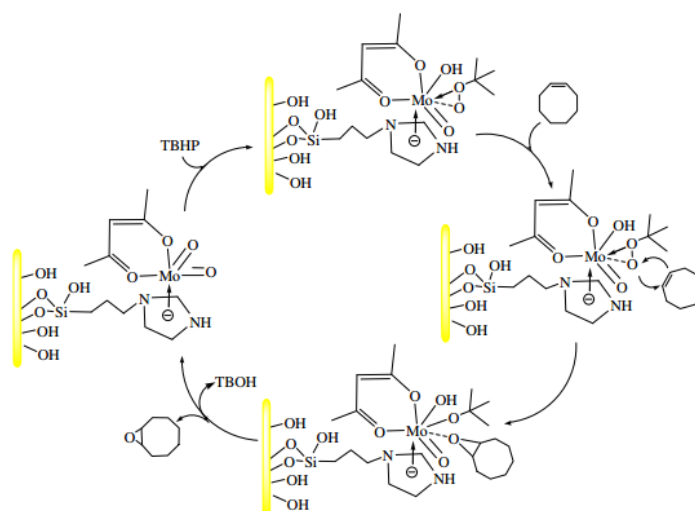
شکل ۱-۱۴: کاتالیزور ناهمگن $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-NR}$ [۳۵]

در سال ۲۰۱۷ دکتر میرزایی و همکاران کاتالیزورهای ناهمگن هیبریدی جدیدی را با تثبیت کمپلکس‌های وانادیوم اکسو-استیل استونات (شکل ۱-۱۵) و مولیبدن دی اکسو-استیل استونات (شکل ۱-۱۶) بر روی بستر نانو ذرات بوهمیت تهیه کردند، سپس این کمپلکس‌ها به کمک اتیلن دی آمین و ایمیدازول عامل دار شدند. این ترکیبات کاتالیزورهای فعالی برای اپوکسایش آلکن‌های مختلف در شرایط کاملاً ناهمگن می‌باشند. طبق شرایط بهینه، کربن تتراکلراید CCl_4 به عنوان حلال آپروتیک، غیر قطبی و هیدروفیل گزارش شد [۳۶].

^۱Mandelli



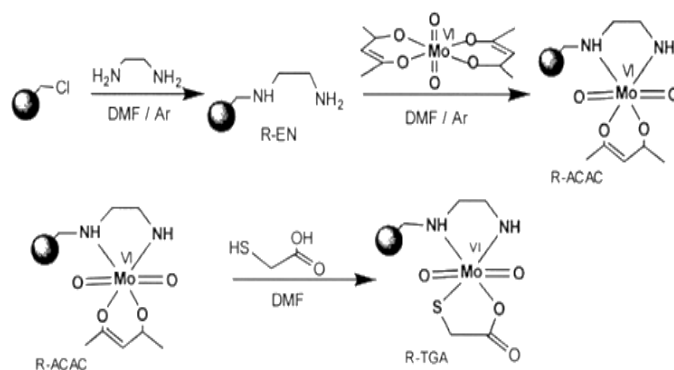
شکل ۱-۱۵: اپوکسایش آلکن‌ها با اکسنده TBHP به وسیله $V-en-BNPs$ [۳۶]



شکل ۱-۱۶: اپوکسایش آلکن‌ها با اکسنده TBHP به وسیله $Mo-Im-BNPs$ [۳۶]

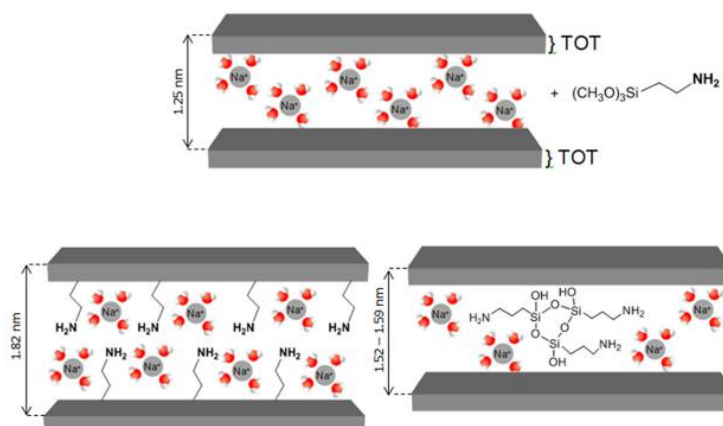
در سال ۱۹۹۹، گیل^۱ و همکاران با قرار دادن اتیلندی‌آمین بر روی پلی‌استایرن و واکنش آن با $MoO_2(acac)_2$ توانستند مولیبدن را بر روی پلی‌استایرن تثبیت کنند (شکل ۱-۱۷). در ادامه پس از جایگزینی لیگاند استیل‌استونات با لیگاند ۲-مرکاپتواستات، از این ترکیب به‌عنوان کاتالیزور برای واکنش اپوکسایش آلکن‌ها در حضور اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید استفاده شد که بازده مناسبی در تبدیل بعضی از آلکن‌ها به اپوکسیدها نشان داد [۳۷].

^۱ Gil



شکل ۱-۱۷: تثبیت کمپلکس مولیبدن (VI) روی پلی استایرن [۳۷]

در سال ۲۰۱۹، کوئیروگا^۱ و همکاران اثر حلال‌های قطبی و غیر قطبی هم‌چون تولوئن، اتانول، هگزان، ایزوپروپیل‌الکل و اتیلن را بر روی سایلیدار کردن بنتونیت با استفاده حرارت ماکروویو مورد بررسی قرار داده و ظرفیت جذب جامدات حاصل را نیز برای حذف رنگ‌دانه‌ها تعیین کردند. بر اساس شکل (۱۸-۱) مشخص شد که سایلیدار کردن این ترکیب با امواج ماکروویو یک روش بسیار امیدوارکننده در یک زمان کوتاه (۵ دقیقه) است و عملکرد بالاتری را با حلال غیر قطبی از خود نشان می‌دهد. [۳۸]

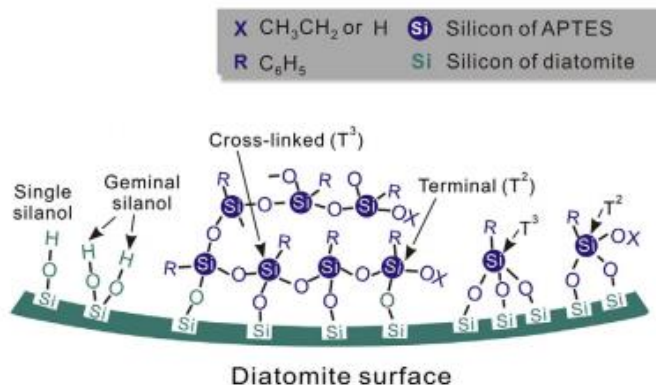


شکل ۱-۱۸: سایلیدار کردن بنتونیت با استفاده از حلال‌های قطبی و غیر قطبی [۳۸]

در سال ۲۰۱۵، دنگ^۲ و همکاران سایلیدار کردن سطح دیاتومیت به وسیله لیگاند فنیل‌تری-اتوکسی‌سیلان (PTES) و کاربرد آن به‌عنوان جاذب برای جذب بنزن را گزارش کردند (شکل ۱۹-۱). ظرفیت جذب بنزن از دیاتومیت سایلیدار چهار برابر بیشتر از دیاتومیت اصلی است. افزون بر این،

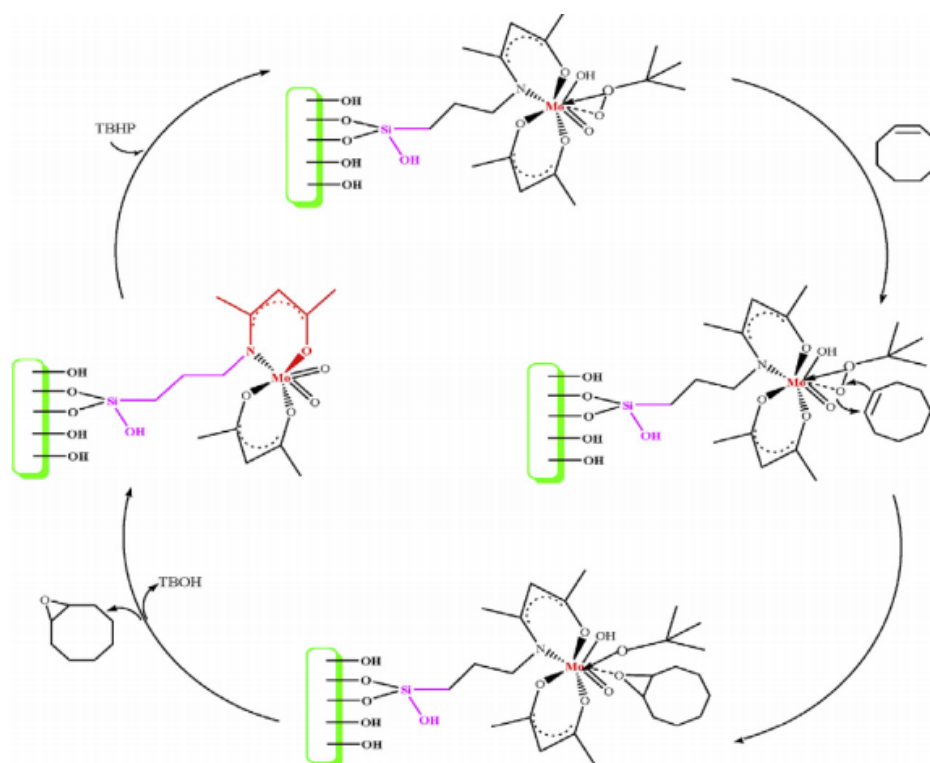
^۱Quieroga
^۲Deng

نتایج سینتیکی، جذب سریع برای PTES-Dt نسبت به Dt را نشان می‌دهد که به دلیل رابطه بین گروه‌های فنیل و مولکول‌های بنزن با توجه به برهم‌کنش سیستم‌های π است [۳۹].



شکل ۱-۱۹: صورت‌بندی PTES بر روی سطح دیاتومیت [۳۹]

در سال ۲۰۱۸، دکتر بهرامیان و همکاران توانستند خاک معدنی سپیولیت را با ترکیب ۳-تری-متوکسی سیلان پروپیل آمین عامل‌دار کرده و از آن به‌عنوان بستر برای تثبیت کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ استفاده کردند. هم‌چنین فعالیت کاتالیزور ناهمگن (sep-Am-MoO_2) را در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱-۲۰). نتایج این پژوهش نشان داد که کاتالیزور تهیه شده تا چندین مرتبه بدون کاهش قابل توجه بازده، قابل بازیابی است [۲۹].



شکل ۱-۲: اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور (Sep-Am-MoO₂) [۲۹]

۱-۷- هدف

طراحی و تهیه ترکیب‌های دارای فلزهای واسطه به‌منظور استفاده به‌عنوان کاتالیزور در واکنش‌های اپوکسایش با توجه به کاربردهای مهم اپوکسیدها در تحقیقات آزمایشگاهی و یا تولید ترکیب‌های شیمیایی صنعتی توجه بسیاری از پژوهش‌گران را به خود جلب کرده است. هم‌چنین، در سال‌های اخیر ناهمگن‌سازی کاتالیزورهای همگن و تهیه کاتالیزورهای ناهمگن که فعالیت و انتخاب‌پذیری بالایی دارند بسیار حائز اهمیت بوده است. کمپلکس‌های فلزی $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ و $\text{VO}(\text{acac})_2$ فعالیت بالایی را در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها از خود نشان می‌دهند؛ بنابراین تثبیت این کمپلکس‌ها بر روی بسترهای آلی و معدنی جهت تهیه کاتالیزورهای ناهمگن از اهمیت بالایی برخوردار است. از جمله ویژگی‌های سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن می‌توان به قابلیت بازیابی و استفاده مجدد، سهولت در روش کار و جداسازی آن‌ها اشاره کرد. بر این اساس، موضوع این پژوهش به اصلاح بستر معدنی دیاتومیت جهت تثبیت کمپلکس‌های $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ و $\text{VO}(\text{acac})_2$ و بررسی کاربرد کاتالیزوری آن‌ها در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها اختصاص یافته است.

فصل دوم

بخش تجربی

۲-۱- معرفی ها و مواد مورد استفاده

مواد و حلال های مورد استفاده در این پژوهش از شرکت های مرک و آلد ریچ تهیه شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته اند. مواد و حلال های مورد نیاز به ترتیب در جدول ۲-۱ و ۲-۲ فهرست شده است.

جدول ۲-۱: فهرست مواد مورد استفاده

نام شیمیایی	فرمول مولکولی	وزن مولکولی (g/mol)
۳-تری متوکسی سیلان پروپیل آمین	$C_8H_{22}N_2O_3Si$	۲۲۲/۳۶
سالیسیل آلدهید	$C_7H_6O_2$	۱۲۲/۱۲
وانادیل استیل استونات	$C_{10}H_{14}O_5V$	۲۶۵/۱۵۷
مولیدنیل استیل استونات	$C_{10}H_{14}O_6Mo$	۳۲۶/۱۵۵
هیدروکلریک اسید	HCl	۳۶/۴۶
سیکلواکتن	C_8H_{14}	۱۱۰/۲
آلفا-متیل استایرن	C_6H_{10}	۸۲/۱۴۳
۱-اکتن	C_8H_{16}	۱۱۲/۲۴
۱-هگزن	C_6H_{12}	۸۴/۱۶
استایرن	C_8H_8	۱۰۴/۱۵
آلفا-پینن	$C_{10}H_{16}$	۱۳۶/۲۳
هیدروژن پراکسید	H_2O_2	۳۴/۰۱۴۷
ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید	$C_4H_{10}O_2$	۹۰/۱۲۱

جدول ۲-۲: فهرست حلال های مورد استفاده

نام شیمیایی	فرمول مولکولی	وزن مولکولی (g/mol)
اتانول	C_2H_5OH	۴۶/۰۷
متانول	CH_3OH	۳۲/۰۴
۲،۱-دی کلرواتان	$C_2H_2Cl_2$	۹۶/۹۵
دی کلرومتان	CH_2Cl_2	۸۴/۹۳
تولون	$C_6H_5CH_3$	۹۲/۱۳۸۱
کلروفرم	$CHCl_3$	۱۱۹/۳۸
استونیتریل	C_2H_3N	۴۱/۰۵

۲-۲- دستگاه‌ها

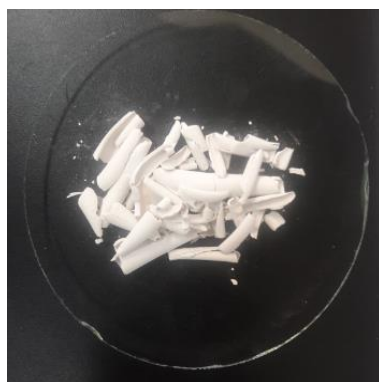
دستگاه‌های استفاده شده در این پژوهش در جدول ۲-۳ فهرست شده است.

جدول ۲-۳: فهرست دستگاه‌های مورد استفاده

مشخصات	دستگاه
Perkin Elmer spectrum one Made in America	دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه (FT-IR)
Brunker-D8Advance (Cu K α radiation, wavelength $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$, $2\theta=5^{\circ}-80^{\circ}$)	پراش پرتو ایکس (XRD)
SPECTRO-SPECTRO FHS12 Made in Germany	اسپکتروسکوپی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES)
ZEISS company-SIGMA-VP Made in Germany	میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
OXFORD company-X-MAX Made in England	طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)
Bel company-BELSORP MINI 2 Made in Japan	دستگاه BET
Teif Gostar Faraz company-Micro Pars, DC-200 Silicon Made in Iran	کروماتوگرافی گازی (GC)

۳-۲- خالص‌سازی بستر

به‌منظور خالص‌سازی بستر دیاتومیت، مقدار یک گرم دیاتومیت در یک بشر ۲۵ میلی‌لیتری به‌وسیله‌ی ۱۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید ۲ مولار به‌مدت دو ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد بر روی هم‌زن مغناطیسی هم زده شد. سپس محتویات بشر با آب آن‌قدر شست‌شو داده شد تا هیچ یون Cl^- در محلول باقی نماند. به‌منظور تشخیص این موضوع، از محلول نیترات نقره استفاده شد. در ادامه، رسوب حاصل، درون آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید (شکل ۲-۱) [۳۹].



شکل ۲-۱: دیاتومیت خالص

۲-۴- تهیه کاتالیزورهای ناهمگن

۲-۴-۱- تهیه دیاتومیت عامل دار شده با لیگاند ۳-تری متوکسی

سیلان پروپیل آمین (Am/Di)

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری، مقدار یک گرم دیاتومیت خالص با ۲ میلی لیتر تری متوکسی سیلان پروپیل آمین مخلوط گردید، سپس ۵۰ میلی لیتر تولوئن به محتویات بالن اضافه شد و به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی گراد تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. رسوب حاصل به وسیله سانتریفیوژ جداسازی و دو بار به وسیله تولوئن شستشو داده شد. در پایان رسوب حاصل در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد درون آون خشک گردید [۲۹].

۲-۴-۲- تثبیت وانادیل استیل استونات بر روی دیاتومیت عامل دار

شده با ۳-تری متوکسی سیلان پروپیل آمین (Di/Am/V)

مقدار ۰/۰۷ گرم از ترکیب وانادیل استیل استونات $VO(acac)_2$ به یک بشر ۲۵ میلی لیتری حاوی ۱۰ میلی لیتر حلال اتانول اضافه شد. مخلوط واکنش تا حل شدن کامل ذرات وانادیل استیل استونات، به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس به یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۵۰ میلی لیتر حلال اتانول و ۰/۳ گرم از لیگاند Am/Di اضافه و به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس محتویات بشر به بالن منتقل گردید. این مخلوط در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. در پایان، محتویات بالن به وسیله سانتریفیوژ جداسازی و رسوب حاصل چندین بار با اتانول شسته شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

۲-۴-۳- تهیه لیگاند باز شیف بر روی دیاتومیت با استفاده سالیسیل

آلدهید (Di/Am/Sal)

دیاتومیت عامل دار شده با آمین، بر اساس روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۱ تهیه شد، با این تفاوت که به جای تولوئن از حلال اتانول استفاده گردید. بنابراین، رفلاکس در دمای ۸۰ درجه سانتی-گراد به مدت ۲۰ ساعت انجام شد و محتویات بالن با سانتریفیوژ جداسازی و چندین بار با اتانول شسته شد. در پایان، رسوب حاصل در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد داخل آون خشک گردید.

به منظور تهیه این لیگاند، مقدار ۰/۳ میلی لیتر سالیسیل آلدهید به یک بالن ۵۰ میلی لیتری حاوی یک گرم Am/Di و ۲۰ میلی لیتر اتانول اضافه گردید. سپس مخلوط واکنش به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. رسوب زرد رنگ حاصل به وسیله سانتریفیوژ جداسازی و چندین بار با اتانول شستشو داده شد و در پایان در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد درون آون خشک گردید.

۴-۴-۲- تثبیت دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن (VI)

$\{\text{MoO}_2(\text{acac})_2\}$ بر روی دیاتومیت عامل دار شده با سالیسیل آلدهید
(Di/Am-Sal/Mo)

۰/۰۷ گرم از ترکیب $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ به یک بشر ۲۵ میلی لیتری حاوی ۱۰ میلی لیتر حلال متانول اضافه شد. مخلوط واکنش به وسیله همزن مغناطیسی تا حل شدن کامل رسوب $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ هم زده شد. سپس مقدار ۵۰ میلی لیتر حلال متانول و ۰/۳ گرم از Di/Am/Sal به یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری اضافه شد. در ادامه، مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس محتویات بشر به بالن منتقل گردید. این مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۵ درجه سانتی گراد تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. رسوب حاصل با سانتریفیوژ جداسازی و چندین بار با متانول شسته شد و در پایان درون آون با دمای ۶۰ درجه سانتی گراد قرار گرفت.

۵-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری

۵-۲-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری (Di/Am/V) در اپوکسایش

سیکلواکتن

۵-۲-۱-۱- بررسی اثر حلال

در ابتدا مقدار ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) و ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در یک بالن ۱۰ میلی لیتری مخلوط شدند. سپس ۲۵ میلی گرم کاتالیزور به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای جوش حلال و فشار اتمسفر، تحت شرایط رفلاکس به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. این واکنش برای سه حلال دیگر (دی کلرومتان، کلروفرم و تولوئن) نیز تکرار شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۲ و شکل ۳-۱۹ آورده شده است.

۲-۵-۱-۲- بررسی اثر نوع اکسنده

به منظور بهینه سازی نوع اکسنده، از دو اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و هیدروژن پراکسید و دو حلال استونیتریل و ۲،۱-دی کلرواتان استفاده شد. به این صورت که، مقادیر ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور و ۱ میلی مول از هر اکسنده (۰/۱ میلی لیتر ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۰۲۳ میلی لیتر هیدروژن پراکسید) به دو بالن ۱۰ میلی لیتری اضافه شد. در ادامه، مخلوط واکنش به مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و فشار اتمسفر، تحت شرایط رفلاکس به وسیله ی همزن مغناطیسی هم زده شد. همچنین این واکنش برای حلال استونیتریل نیز تکرار شد. در پایان، پیشرفت واکنش به وسیله ی دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۲۰ آورده شده است.

۲-۵-۱-۳- بررسی اثر زمان واکنش

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری حاوی ۰/۰۶۵ میلی لیتر سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان و ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، مقدار ۲۵ میلی گرم کاتالیزور اضافه شد. مخلوط واکنش به وسیله ی همزن مغناطیسی در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و فشار اتمسفر، تحت شرایط رفلاکس برای مدت زمان های متفاوت (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه) هم زده شد. سپس پیشرفت واکنش ها به وسیله ی دستگاه GC بررسی شد. این نتایج در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۲۱ آورده شده است.

۲-۵-۱-۴- بررسی اثر مقدار کاتالیزور

به صورت هم زمان، مقادیر ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان و ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به سه بالن ۱۰ میلی لیتری مجزا اضافه شد. در ادامه، به هر یک از بالن ها مقادیر متفاوت ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور اضافه شد و به مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش ها به وسیله ی دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۲۲ آورده شده است.

۲-۵-۱-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

در ابتدا، مقادیر ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در دو بالن ۱۰ میلی لیتری مخلوط شدند. سپس به هر یک از آن ها مقادیر

متفاوتی از اکسندۀ ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (۰/۰۵، ۰/۰۷ میلی لیتر) اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و فشار اتمسفر تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت و به وسیله همزن مغناطیسی هم زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله ی دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۲۳ آورده شده است.

۲-۵-۱-۶- بررسی اثر دما

به منظور بررسی اثر دما دو واکنش انجام شد. به دو بالن ۱۰ میلی لیتری مختلف حاوی ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان و ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی-مول) اکسندۀ ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزور اضافه گردید. سپس مخلوط واکنش به ترتیب در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد بدون رفلاکس و دمای ۴۵ درجه سانتی گراد تحت شرایط رفلاکس به مدت ۱۸۰ دقیقه به وسیله ی همزن مغناطیسی هم زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله ی دستگاه GC مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۲۴ آورده شده است.

۲-۵-۱-۷- بررسی اپوکسایش سایر آلکن ها با استفاده از کاتالیزور Di/Am/V

برای این منظور، مقادیر ۰/۵ میلی مول از آلکن های مختلف (۱-اکتن، ۱-هگزن، α -پینن، α -متیل استایرن، متیل استایرن و سیکلوهگزن) به همراه ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۲۰ میلی گرم کاتالیزور و ۰/۱ میلی لیتر (۱ میلی مول) اکسندۀ ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در شش بالن ۱۰ میلی لیتری مجزا مخلوط گردید. سپس مخلوط واکنش ها در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و فشار اتمسفر تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت و به وسیله ی همزن مغناطیسی در مدت زمان های متفاوت هم زده شد. پیشرفت واکنش ها به وسیله ی دستگاه GC مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۹ آورده شده است.

۲-۵-۱-۸- بررسی بازیابی کاتالیزور (Di/Am/V) در اپوکسایش سیکلواکتن ها

مقادیر ۲۰ میلی گرم کاتالیزور، ۰/۰۶۵ میلی لیتر سیکلواکتن، ۰/۱ میلی لیتر اکسندۀ ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان به یک بالن ۱۰ میلی لیتری اضافه شد. در ادامه، مخلوط واکنش به مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد در شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس رسوب حاصل دو بار با حلال آب و استون به خوبی شست شو داده شد و در دمای ۶۰

درجه سانتی‌گراد خشک گردید و دوباره برای اپوکسایش سیکلواکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بازیابی در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۲۵ آورده شده است.

۲-۵-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری (Di/Am-Sal/Mo) در اپوکسایش سیکلواکتن

۲-۵-۲-۱- بررسی اثر حلال

در ابتدا، مقدار ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان، ۰/۰۶۵ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن و ۰/۱ میلی‌لیتر (۱ میلی‌مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری مخلوط شدند. سپس ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزور به مخلوط واکنش اضافه شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای جوش حلال و فشار اتمسفر، تحت شرایط رفلاکس به‌وسیله‌ی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. این واکنش برای سه حلال دیگر (دی‌کلرومتان، کلروفرم و تولوئن) نیز تکرار شد. پیشرفت واکنش‌ها به‌وسیله‌ی دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۲۷ آورده شده است.

۲-۵-۲-۲- بررسی اثر نوع اکسنده

به‌منظور بهینه‌سازی نوع اکسنده، از دو اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و هیدروژن پراکسید و دو حلال استونیتریل و ۲،۱-دی‌کلرواتان استفاده شد. به این صورت که، مقادیر ۰/۰۶۵ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان، ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزور و ۱ میلی‌مول از هر اکسنده (۰/۱ میلی‌لیتر ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۰۲۳ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید) به دو بالن ۱۰ میلی‌لیتری اضافه شد. در ادامه، مخلوط واکنش به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر، تحت شرایط رفلاکس به‌وسیله‌ی همزن مغناطیسی هم‌زده شد همچنین این واکنش برای حلال استونیتریل نیز تکرار شد. در پایان، پیشرفت واکنش به‌وسیله‌ی دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۲۸ آورده شده است.

۲-۵-۲-۳- بررسی اثر زمان

در ابتدا، مقدار ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزور به یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری حاوی ۰/۰۶۵ میلی‌لیتر سیکلواکتن، ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان و ۰/۱ میلی‌لیتر (۱ میلی‌مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر، تحت شرایط رفلاکس برای مدت‌زمان‌های متفاوت (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه) به‌وسیله‌ی همزن مغناطیسی

هم‌زده شد. پیشرفت واکنش‌ها به‌وسیله‌ی دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۱۳ و شکل ۳-۲۹ آورده شده است.

۲-۵-۲-۴- بررسی اثر مقدار کاتالیزور

به‌صورت هم‌زمان، مقدار ۰/۰۶۵ میلی‌لیتر (۵/۰ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان و ۰/۱ میلی‌لیتر (۱ میلی‌مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به سه بالن ۱۰ میلی‌لیتری مجزا اضافه شد. در ادامه، به هر یک از بالن‌ها مقادیر متفاوت ۵، ۱۰ و ۲۰ میلی‌گرم از کاتالیزور اضافه شد و به‌مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش‌ها به‌وسیله‌ی دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۳۰ آورده شده است.

۲-۵-۲-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

در ابتدا، مقادیر ۰/۰۶۵ میلی‌لیتر (۵/۰ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان و ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور در دو بالن ۱۰ میلی‌لیتری مخلوط شدند. سپس به هر یک از آن‌ها مقادیر متفاوتی از اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (۵/۰، ۰/۰۷ میلی‌لیتر) اضافه گردید. مخلوط واکنش به‌مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت و به‌وسیله‌ی هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به‌وسیله‌ی دستگاه GC بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۱۵ و شکل ۳-۳۱ آورده شده است.

۲-۵-۲-۶- بررسی اثر دما

به‌منظور بررسی اثر دما دو واکنش انجام شد. به دو بالن ۱۰ میلی‌لیتری حاوی ۰/۰۶۵ میلی‌لیتر (۵/۰ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان و ۰/۱ میلی‌لیتر (۱ میلی‌مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، مقدار ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور اضافه گردید. سپس مخلوط واکنش به‌ترتیب در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بدون رفلاکس و دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط رفلاکس به‌مدت ۱۲۰ دقیقه به‌وسیله‌ی هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به‌وسیله‌ی دستگاه GC مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۱۶ و شکل ۳-۳۲ آورده شده است.

۲-۵-۲-۷- بررسی اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از کاتالیزور Di/Am-

Sal/Mo

برای این منظور، مقادیر ۰/۵ میلی‌مول از آلکن‌های مختلف (۱-اکتن، ۱-هگزن، α -پینن، α -متیل استایرن، متیل‌استایرن و سیکلو‌هگزن) به‌همراه ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان، ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور و ۰/۱ میلی‌لیتر (۱ میلی‌مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در شش بالن ۱۰ میلی‌لیتری مجزا مخلوط گردید. سپس مخلوط واکنش‌ها در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و فشار اتمسفر تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت و به‌وسیله‌ی هم‌زن مغناطیسی در مدت‌زمان‌های متفاوت هم‌زده شد. پیشرفت واکنش‌ها به‌وسیله‌ی دستگاه GC موردبررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۱۸ آورده شده است.

۲-۵-۲-۸- بررسی بازیابی کاتالیزور (Di/Am-Sal/Mo) در اپوکسایش سیکلواکتن

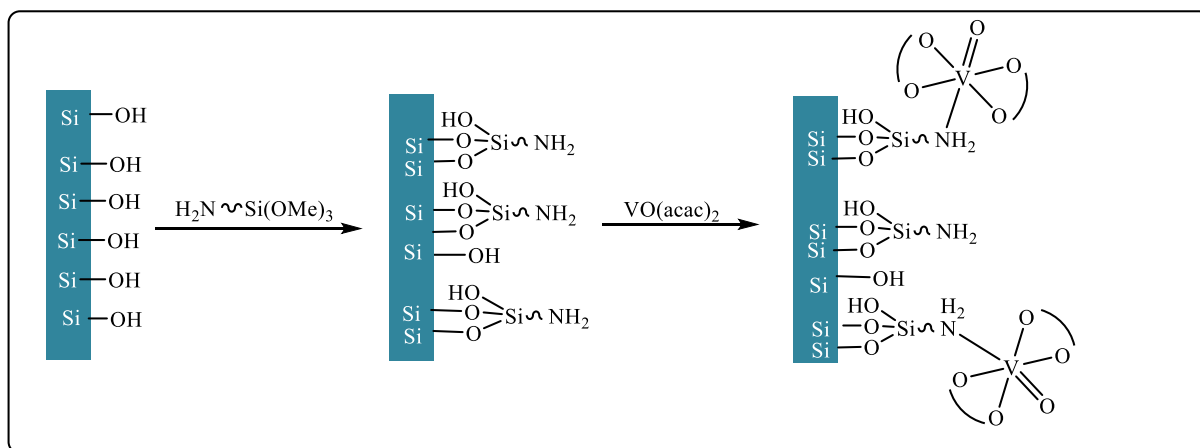
مقادیر ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور، ۰/۰۶۵ میلی‌لیتر سیکلواکتن، ۰/۱ میلی‌لیتر اکسنده ترشیوبوتیل-هیدروژن پراکسید و ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان به یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری اضافه شد. در ادامه، مخلوط واکنش به‌مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد در شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس رسوب حاصل دو بار با حلال آب و استون به‌خوبی شست‌شو داده شد و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد خشک گردید و دوباره برای اپوکسایش سیکلواکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۱۹ و شکل ۳-۳۳ آورده شده است.

فصل سوم

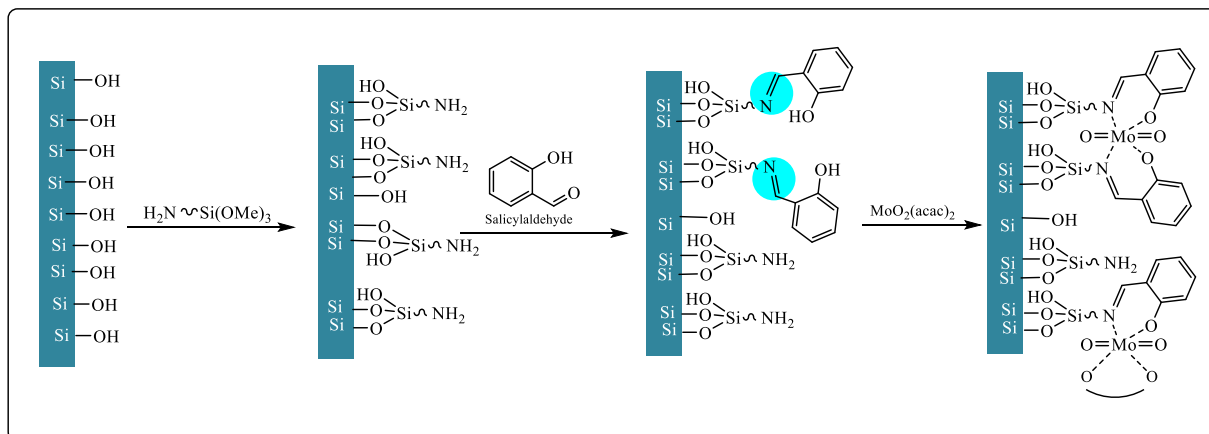
بحث و نتیجه گیری

۳-۱- تهیه کاتالیزورهای (Di/Am/V) و (Di/Am-Sal/Mo)

در این پژوهش، دیاتومیت به دلیل دسترسی آسان، ارزان بودن، مساحت سطح ویژه بالا، پایداری شیمیایی و ساختار متخلخل، به عنوان بستر کاتالیزوری استفاده شده است. دیاتومیت دارای گروه‌های هیدروکسیل فعال بر روی سطح است که تمایل به واکنش با ترکیب‌های آلی قطبی و گروه‌های عاملی متنوعی دارد. با توجه به اهمیت تهیه اپوکسیدها به وسیله‌ی فرآیند اپوکسایش آلکن‌ها، می‌توان از کمپلکس‌های فلزهای واسطه مانند مولیبدن و وانادیوم که نقش به‌سزایی در کاتالیز واکنش‌های اپوکسایش دارند، استفاده کرد. مراحل تهیه کاتالیزورهای (Di/Am/V) و (Di/Am-Sal/Mo) به-ترتیب در شکل ۳-۱ و ۳-۲ نشان داده شده است. روش تهیه این دو کاتالیزور در بخش ۲-۴ تا ۲-۴-۴ آورده شده است. در مرحله اول، گروه عاملی ۳-تری‌متوکسی‌سیلان‌پروپیل‌آمین بر روی بستر دیاتومیت قرار گرفته و دیاتومیت عامل‌دار شده با آمین تهیه می‌شود. سپس، دیاتومیت عامل‌دار شده با سالیسیل‌آلدهید واکنش می‌دهد و لیگاند بر روی بستر تشکیل می‌شود. در مرحله آخر دیاتومیت عامل‌دار شده با کمپلکس وانادیوم و مولیبدن واکنش داده و در نهایت کاتالیزورهای ناهمگن حاوی مولیبدن و وانادیوم تشکیل می‌شود.



شکل ۳-۱: مراحل تهیه کاتالیزور ناهمگن Di/Am/V



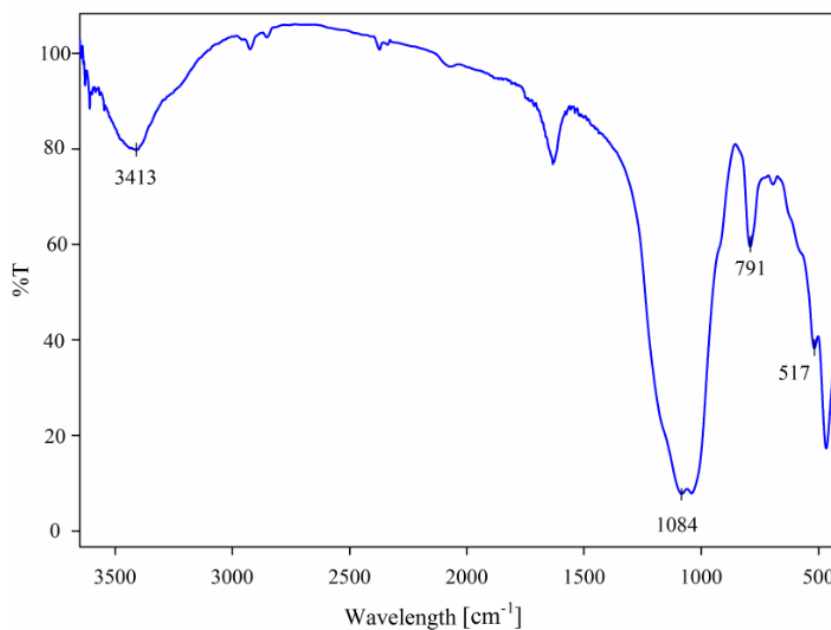
شکل ۳-۲: مراحل تهیه کاتالیزور ناهمگن DiAm-Sal/Mo

۳-۲- بررسی مراحل تهیه کاتالیزورهای ناهمگن و شناسایی آنها

نمونه‌های تهیه شده، با استفاده از تکنیک‌های دستگاهی FT-IR، EDX، FE-SEM، XRD، BET و ICP شناسایی و مورد بررسی قرار گرفتند.

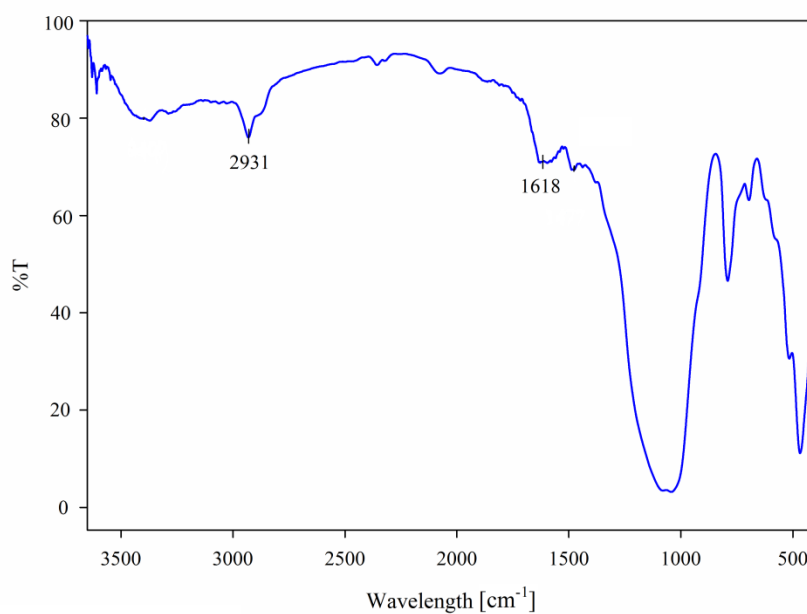
۳-۲-۱- طیف‌سنجی تبدیل فوریه (FT-IR)

طیف‌سنجی FT-IR جهت تایید تشکیل پیوندها و تثبیت کمپلکس مولیبدن و وانادیوم بر روی بستر دیاتومیت استفاده شده است. در شکل ۳-۳ طیف FT-IR بستر دیاتومیت نشان داده شده است. این ترکیب دارای نوارهای شاخصی در 3413 cm^{-1} ، 1084 cm^{-1} ، 791 cm^{-1} و 517 cm^{-1} است. نوار ظاهر شده در ناحیه 3413 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه OH، نوار ظاهر شده در ناحیه 1084 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si، نوار ظاهر شده در ناحیه 791 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن Si-O-Si و نوار ظاهر شده در ناحیه 517 cm^{-1} مربوط به Si-OH است [۴۰، ۴۱].



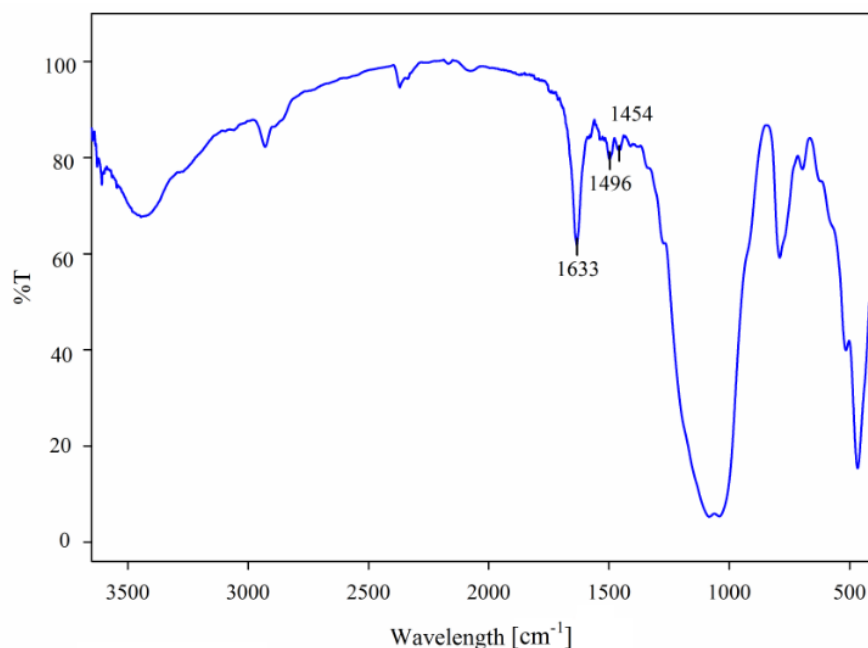
شکل ۳-۳: طیف FT-IR دیاتومیت

شکل ۳-۴: طیف FT-IR ترکیب Di/Am را نشان می‌دهد. نوار ظاهر شده در 2931 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی CH_2 آلیفاتیک از زنجیره پروپیل و نوار ظاهر شده در ناحیه 1618 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی N-H (گروه NH_2) است [۳۶].



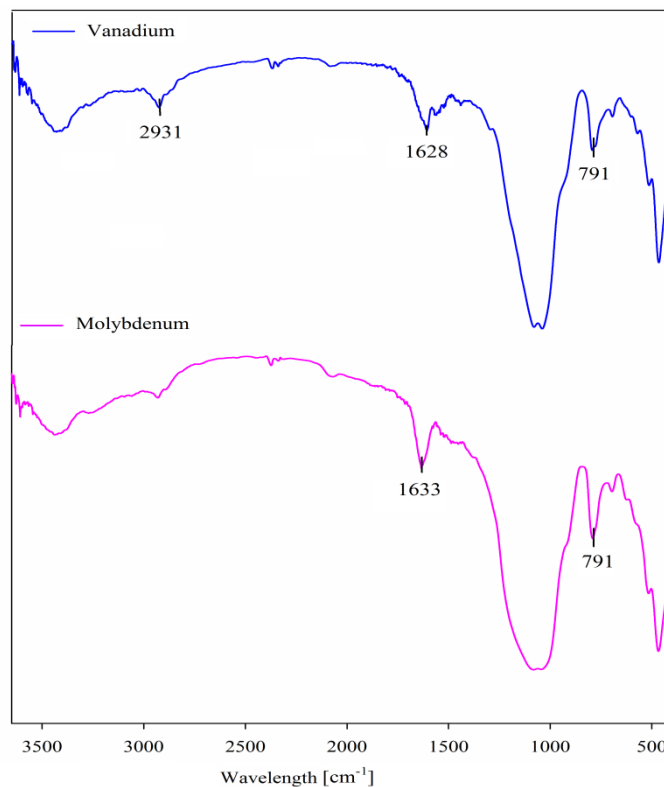
شکل ۳-۴: طیف FT-IR ترکیب Di/Am

شکل ۵-۳ طیف FT-IR ترکیب Di/Am//Sal را نشان می‌دهد. ظهور نوار مربوط به گروه ایمین (C=N) در ناحیه 1633 cm^{-1} نشان دهنده واکنش آمین با گروه عاملی کربونیل آلدهید است. هم-چنین نوارهای ظاهر شده در نواحی 1496 cm^{-1} و 1454 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی پیوند C=C حلقه نسبت داد. به‌طور کلی، ظاهر شدن این نوارها تاییدی بر تثبیت باز شیف است.



شکل ۵-۳: طیف FT-IR ترکیب Di/Am//Sal

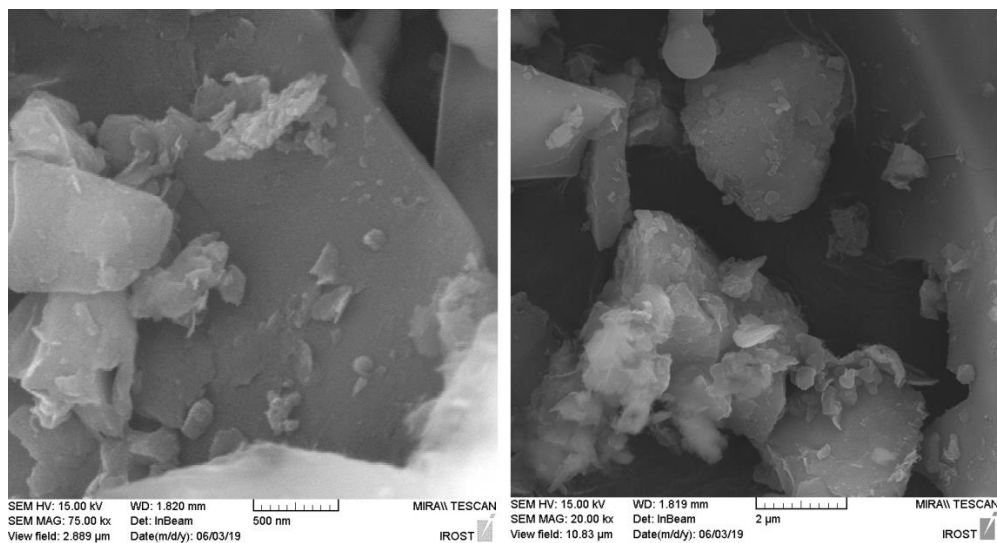
شکل ۶-۳ طیف FT-IR کاتالیزورهای Di/Am/V و Di/Am-Sal/Mo را نشان می‌دهد. کمپلکس‌های مولیبدن (Mo=O) و وانادیم (V=O) دارای نوارهای شاخصی در ناحیه ۹۰۰-۱۰۰۰ هستند که در این طیف به‌دلیل هم‌پوشانی با گروه‌های Si-O ظاهر نشده‌اند. بنابراین تثبیت فلزهای وانادیم و مولیبدن با آنالیز EDX و ICP بررسی خواهد شد.



شکل ۳-۶: طیف FT-IR ترکیب‌های Di/Am/V و Di/Am-Sal/Mo

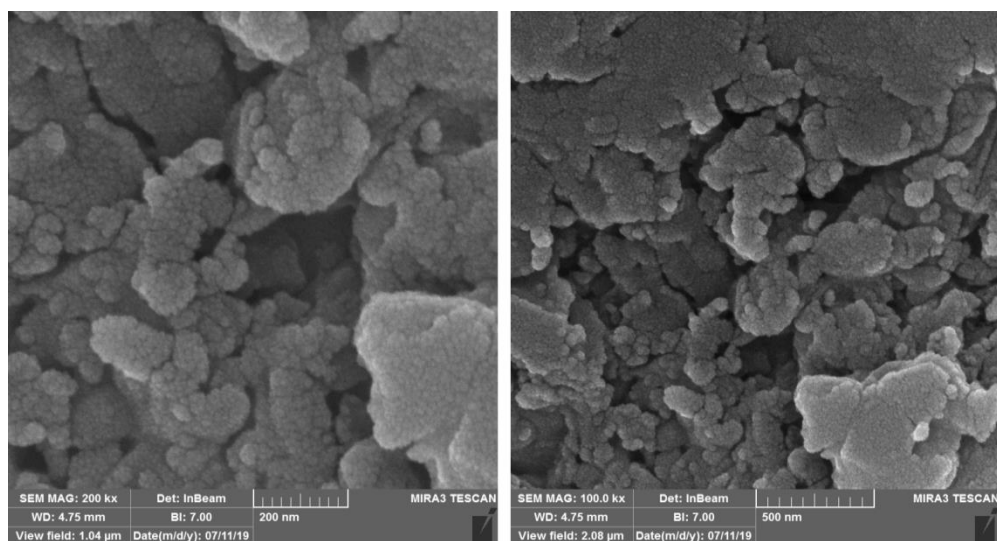
۳-۲-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

برای اطلاع از نحوه پراکندگی ذرات بر روی سطح بستر، هم‌چنین آگاهی از مورفولوژی سطح و تعیین اندازه ذرات از آنالیز FE-SEM استفاده شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM) بستر دیاتومیت، در شکل ۳-۷ نشان داده شده است.

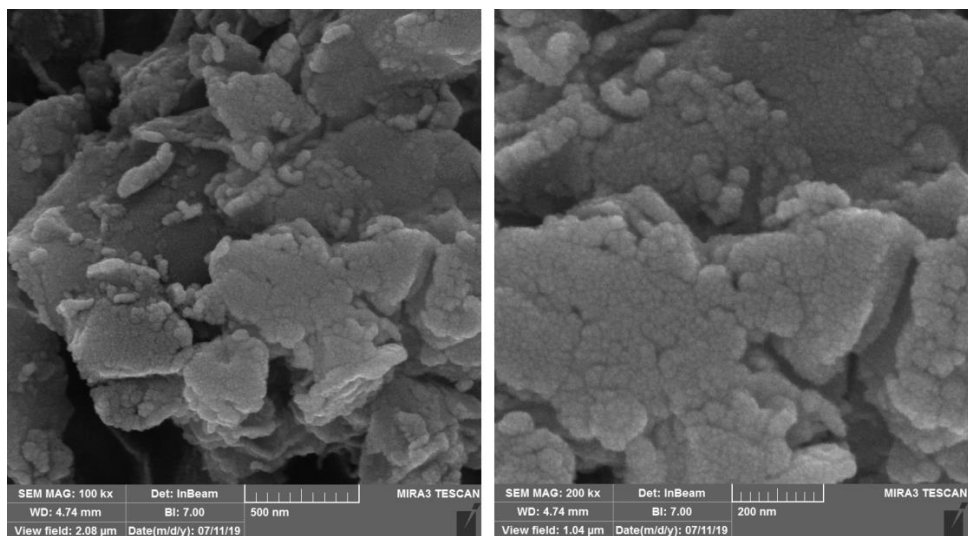


شکل ۳-۷: تصویر FE-SEM دیاتومیت

شکل ۳-۸ و ۳-۹ تصاویر FE-SEM کاتالیزورهای Di/Am/V و Di/Am-Sal/Mo را نشان می‌دهد. با توجه به این آنالیز، ذرات به صورت کلوخه‌ای هستند و اندازه ذرات حدود ۷۰ نانومتر تخمین زده شده است. همچنین، میزان تجمع ذرات نسبت به بستر دیاتومیت نیز بیشتر شده است.

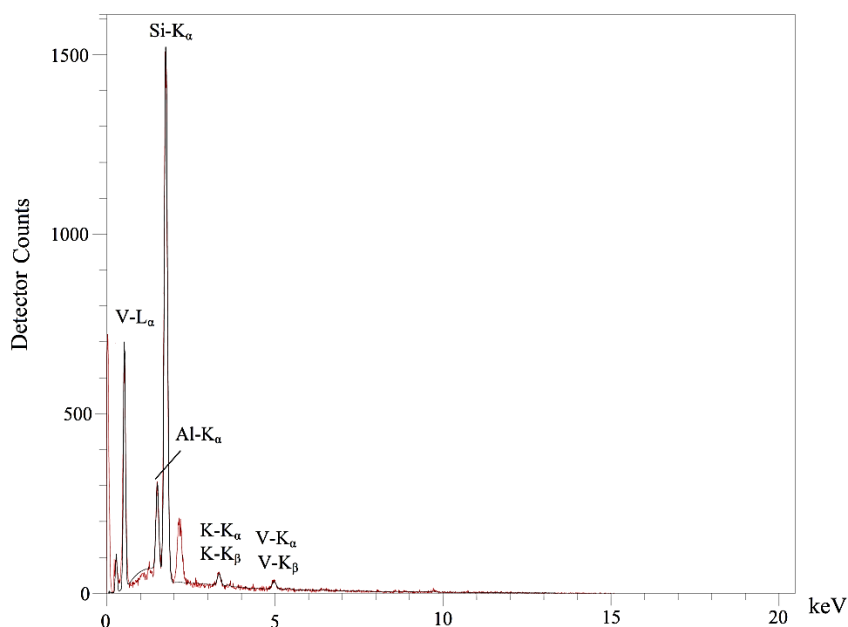


شکل ۳-۸: تصویر FE-SEM کاتالیزور Di/Am/V

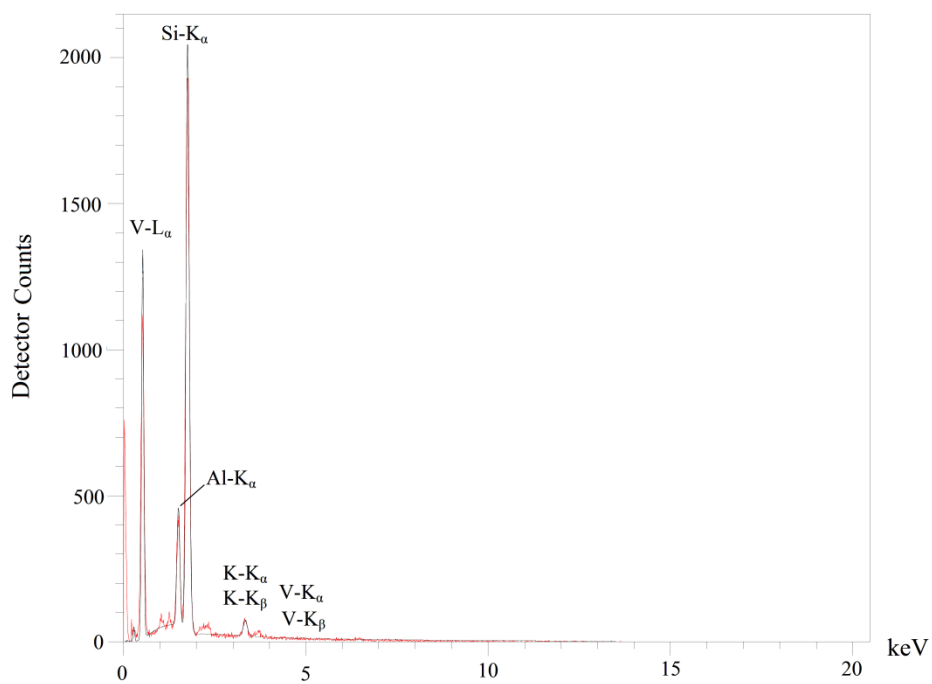


شکل ۳-۹: تصویر FE-SEM کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo

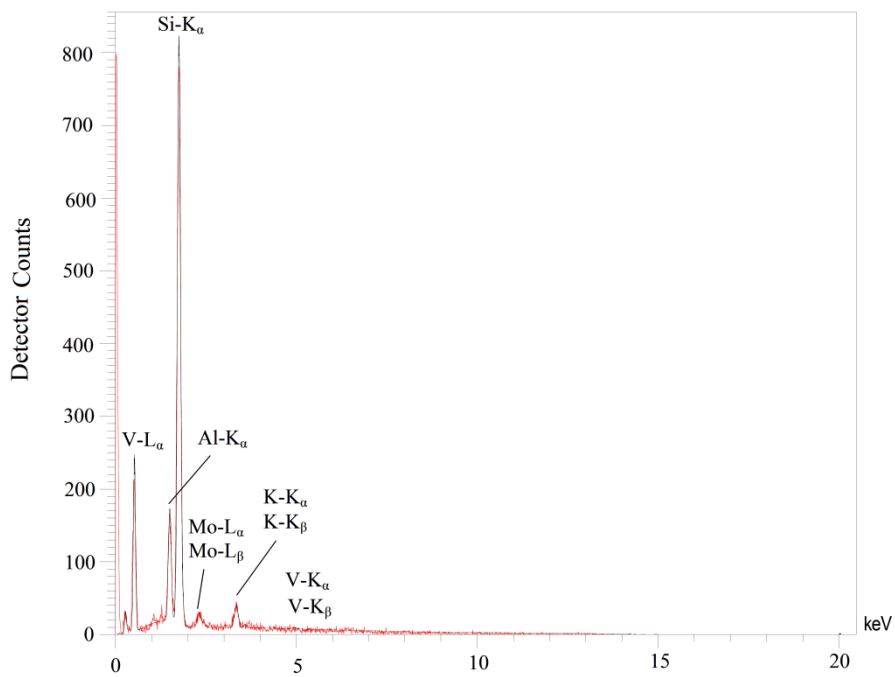
نتایج آنالیز EDX در شکل‌های ۳-۱۰، ۳-۱۱ و ۳-۱۲ آورده شده است. شکل ۳-۱۰ تایید کننده وجود عناصر سلیسیم، آلومینیوم، پتاسیم و وانادیم در بستر دیاتومیت است. در شکل ۳-۱۱ افزایش ارتفاع پیک وانادیم ($V-L_{\alpha}$) و در شکل ۳-۱۲ ظاهر شدن پیک‌های مربوط به فلز مولیبدن، نشان‌دهنده تثبیت این فلزات بر روی بستر دیاتومیت است. این اطلاعات در ادامه با آنالیز ICP در بخش ۳-۴ مورد بررسی بیشتر قرار خواهد گرفت.



شکل ۳-۱۰: آنالیز EDX نمونه دیاتومیت



شکل ۳-۱۱: آنالیز EDX کاتالیزور Di/Am/V



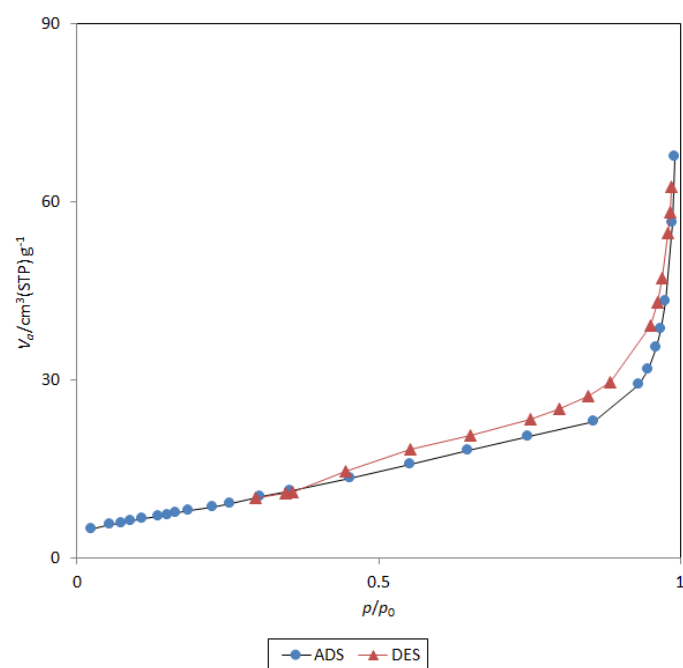
شکل ۳-۱۲: آنالیز EDX کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo

۳-۲-۳- آنالیز ایزوترم‌های جذب-واجذب نیتروژن (BET)

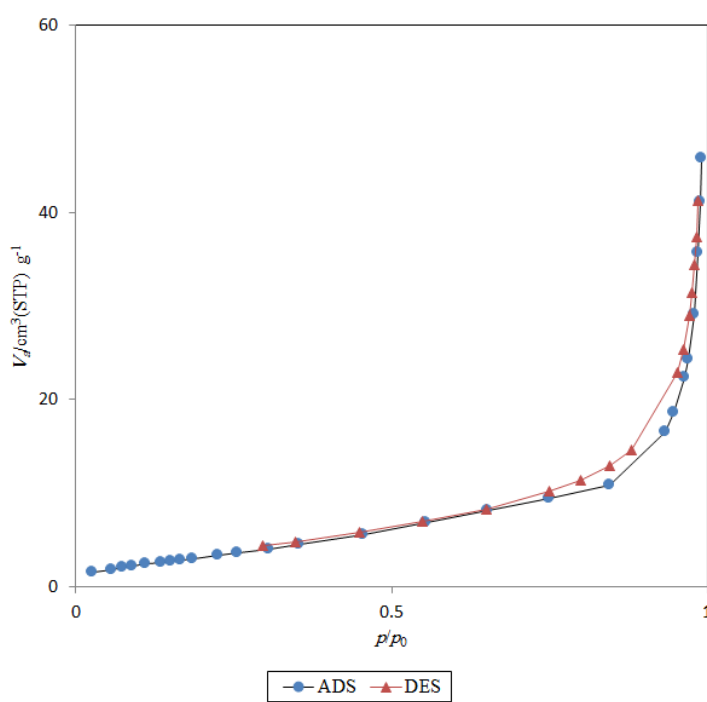
بررسی جذب و واجذب نیتروژن یک روش مناسب جهت تشخیص نوع حفره‌های موجود در سطح، اندازه آن‌ها و همچنین برای اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه کاتالیزور است. با توجه به نتایج حاصل از این آنالیز مشخص شد که دیاتومیت دارای ساختار متخلخل از نوع مزوپروس است. این روش مساحت سطح ویژه‌ی ترکیب را حدود $29 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ نشان می‌دهد. ایزوترم جذب-واجذب (شکل ۳-۱۳) دیاتومیت با ایزوترم نوع پنج از انواع ایزوترم‌های آیوپاک مطابقت دارد که نشان دهنده مزوپور بودن این ترکیب است. نمودار جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزورهای مولیبدن و وانادیوم به ترتیب در شکل ۳-۱۴ و ۳-۱۵ آورده شده است. با توجه به این نمودارها، این کاتالیزورها نیز مانند بستر دیاتومیت مزوپور هستند. خلاصه‌ای از اطلاعات نیز در جدول (۳-۱) آورده شده است. با توجه به نتایج موجود در جدول، کاهش سطح کاتالیزورها نسبت به بستر دیاتومیت را می‌توان مشاهده نمود. پس از افزودن کمپلکس‌های مولیبدن و وانادیوم به بستر دیاتومیت، حجم کل حفرات نیز کاهش یافته است که نشان دهنده تثبیت این فلزات بر روی بستر دیاتومیت است.

جدول ۳-۱: اطلاعات مربوط به اندازه‌گیری‌های BET

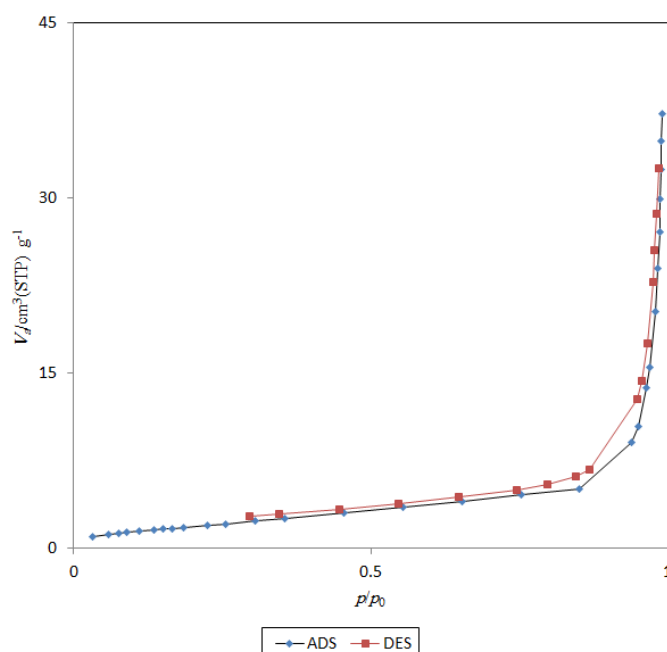
نام ترکیب	مساحت سطح (m^2/g)	حجم کل حفرات (cm^3/g)	میانگین قطر حفرات (nm)
Di	۲۹/۸۳۲	۰/۰۹۷	۱۳/۱۳۲
Di/Am-Sal/Mo	۱۲/۱۴۱	۰/۰۶۷	۲۲/۱۲۱
Di/Am/V	۷/۱۲۷	۰/۰۵۷	۳۲/۱۵۱



شکل ۳-۱۳: ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن دیاتومیت



شکل ۳-۱۴: ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo



شکل ۳-۱۵: ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزور Di/Am/V

۳-۲-۴- آنالیز پلاسمای جفت شده القایی (ICP)

آنالیز ICP جهت تایید و بررسی میزان فلز تثبیت شده بر روی بستر دیاتومیت استفاده شده است. با توجه به این آنالیز، مقدار فلز وانادیوم در بستر دیاتومیت ۰/۰۰۰۱۷ میلی مول بر گرم، در کاتالیزور Di/Am/V، ۰/۳۲ میلی مول بر گرم و مقدار مولیبدن در کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo، ۰/۲۶ میلی مول بر گرم تعیین شده است. این نتایج تاییدی بر قرار گرفتن کمپلکس‌های وانادیوم و مولیبدن بر روی بستر دیاتومیت است.

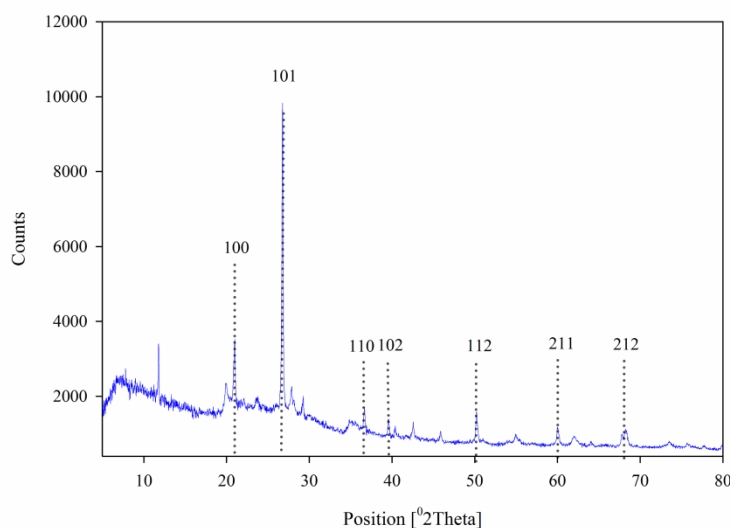
۳-۲-۵- آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس دیاتومیت، Di/Am/V و Di/Am-Sal/Mo در شکل‌های ۳-۱۶ و ۳-۱۷ آورده شده است. این الگوها، هم‌خوانی ۷۵ درصدی با استاندارد JCPDS شماره ۰۰-۰۴۶-۱۰۴۵ مربوط به کانی کوارتز دارای سیستم بلوری هگزاگونال را نشان می‌دهند [۴۲، ۴۳]. پیک‌های موجود در نواحی ۲۶°، ۳۶°، ۳۹°، ۵۰°، ۵۹° و ۶۰° از ۲θ به ترتیب نشان دهنده صفحات کریستالی (۱۰۰)، (۱۰۱)، (۱۱۰)، (۱۰۲)، (۱۱۲)، (۲۱۱) و (۲۱۲) است که در کوارتز طبیعی یافت می‌شود. با مقایسه الگوی پراش پرتو ایکس دیاتومیت (شکل ۳-۱۶) و Di/Am/V و Di/Am-Sal/Mo (شکل ۳-۱۷) می‌توان دریافت که نوارهای موجود در بستر جابه‌جایی نشان نمی‌دهند و تنها تغییراتی در شدت

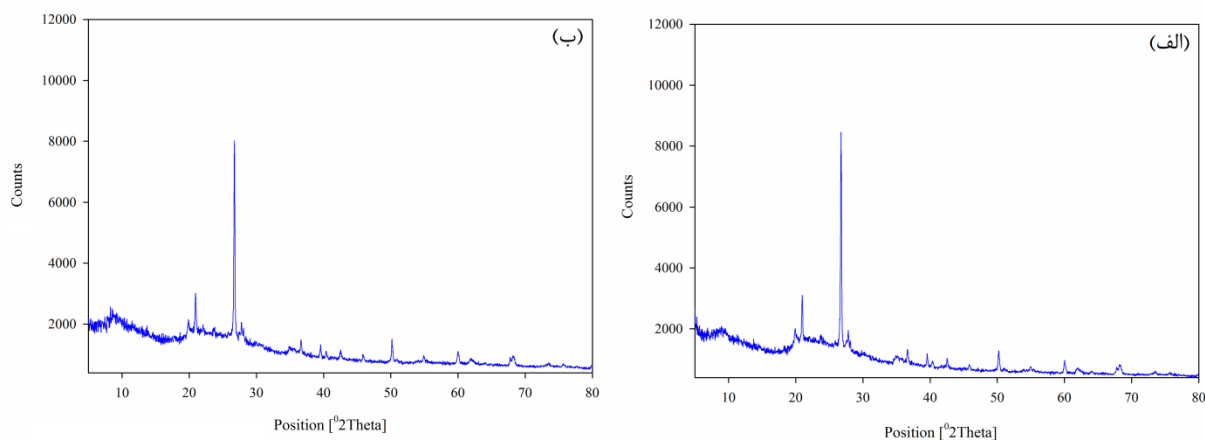
نوارها مشاهده می‌شود، بنابراین تغییری در ساختار بستر اتفاق نمی‌افتد. علاوه بر این، اندازه ذرات برای هر سه ترکیب بر اساس رابطه‌ی دبی-شرر (معادله ۳-۱) حدود ۶۶ نانومتر تخمین زده شده است.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{رابطه ۳-۱}$$

در این رابطه D اندازه ذرات برحسب نانومتر، λ طول موج تابش پرتو X برحسب نانومتر (طول موج لامپ به کار گرفته شده در دستگاه)، β پهنای پیک بیشینه در نیمه ارتفاع (FWHM) برحسب رادیان، θ زاویه پراش پیک بیشینه (زاویه براگ) برحسب رادیان و K ثابت شرر که مقدار آن به‌طور معمول برای ذرات غیر کرووی ۰/۹ و برای ذره‌های کرووی واحد در نظر گرفته می‌شود.



شکل ۳-۱۶: آنالیز XRD نمونه دیاتومیت

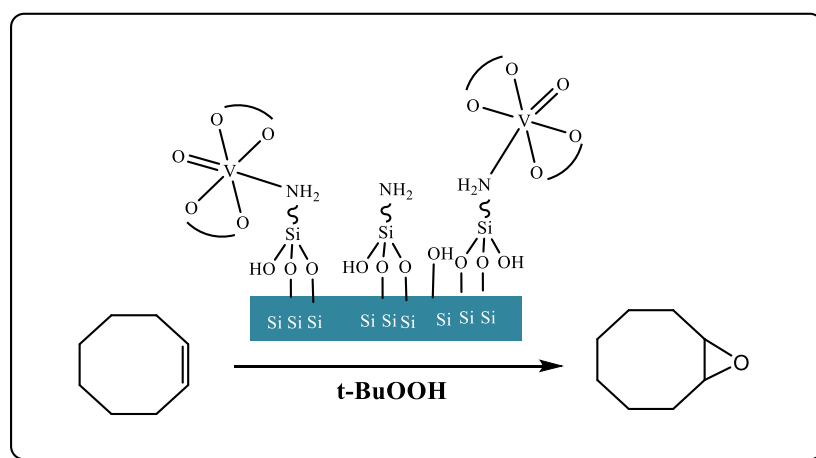


شکل ۳-۱۷: آنالیز XRD (الف) Di/Am/V و (ب) Di/Am-Sal/Mo

۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری Di/Am/V در اپوکسایش

سیکلواکتن

جهت بررسی فعالیت کاتالیزوری این ترکیب، سیکلواکتن به عنوان آلکن مبنا انتخاب شد و پارامترهای موثر در فرآیند اپوکسایش مانند نوع حلال، نوع اکسنده، مقدار کاتالیزور و زمان واکنش نیز بهینه گردید. همچنین، شرایط بهینه این ترکیب برای اپوکسایش سایر آلکن‌ها در حضور کاتالیزور وانادیوم استفاده شد.



شکل ۳-۱۸: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور Di/Am/V

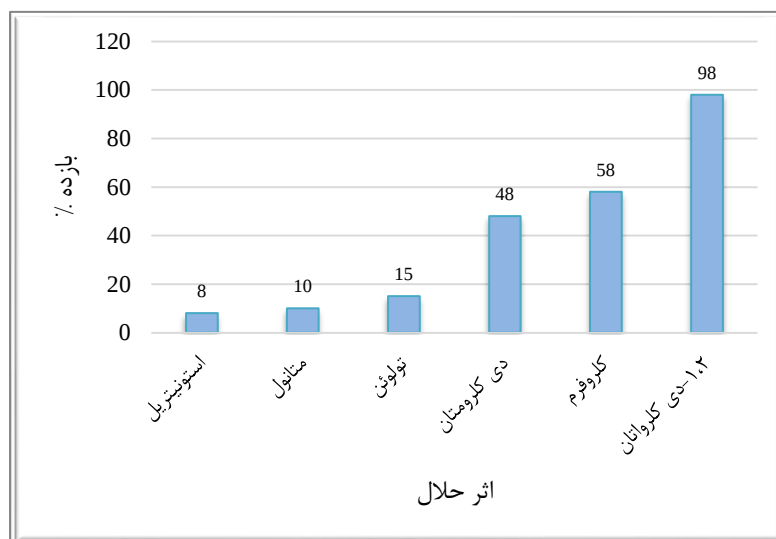
۳-۳-۱- اثر حلال

نوع حلال یکی از عوامل موثر در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن است. بنابراین، به منظور بهینه‌سازی از حلال‌هایی با قطبیت و قدرت کوئوردیناسیون متفاوت استفاده شده است. واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور Di/Am/V در حضور حلال‌های ۲،۱-دی‌کلرواتان، دی‌کلرومتان، کلروفرم و تولوئن طبق روش ذکر شده در بخش ۲-۵-۱-۱ انجام شده است. با توجه به نتایج به دست آمده به وسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی که در جدول ۳-۲ و شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است، حلال‌های هیدروکربنی نتایج مطلوب‌تری نسبت به سایر حلال‌ها از خود نشان داده‌اند. این تفاوت را می‌توان به کئوردینه شدن به فلز مرکزی نسبت داد. حلال‌هایی که قدرت کئوردیناسیون بالایی دارند به دلیل رقابت برای کئوردینه شدن به فلز مرکزی کاتالیزور، از پیشرفت واکنش جلوگیری کرده و سبب کاهش بازده واکنش می‌شوند. درحالی‌که در حلال‌های هیدروکربنی به‌ویژه حلال‌های کلردار به دلیل نداشتن

قدرت کافی در کثوردینه شدن با فلز مرکزی، سرعت واکنش افزایش می‌یابد. حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان علاوه بر دلایل ذکر شده دارای نقطه جوش بالا بوده بنابراین به‌عنوان حلال برتر انتخاب شده است.

جدول ۳-۲: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Di/Am/V

ردیف	حلال	% بازده واکنش
۱	استونیتریل	۸
۲	متانول	۱۰
۳	تولون	۱۵
۴	دی‌کلرومتان	۴۸
۵	کلروفرم	۵۸
۶	۲،۱-دی‌کلرواتان	۹۸



شکل ۳-۱۹: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۵/۰ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال، ۱ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور Di/Am/V در دمای جوش حلال به مدت ۱۸۰ دقیقه

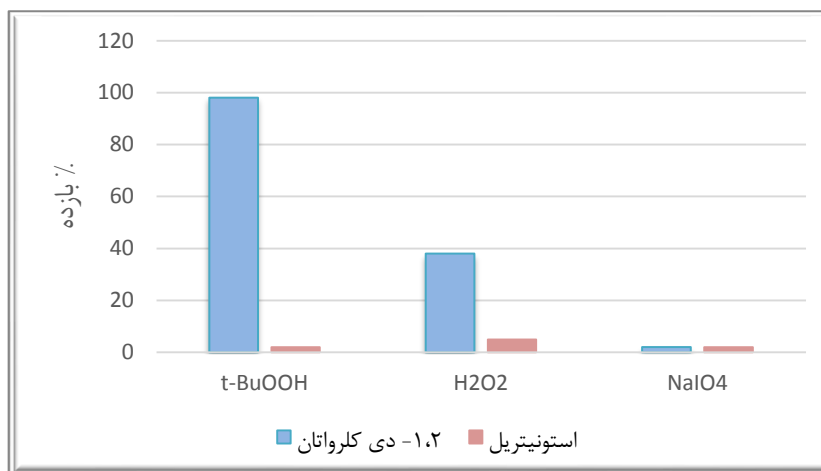
۳-۳-۲- اثر نوع اکسنده

جهت بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور وانادیوم، طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۱، واکنش با اکسنده‌های متفاوت در دو حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان و استونیتریل انجام شد. با توجه به نتایج موجود در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۲۰، این کاتالیزور در حضور

اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و حلال ۲،۱-دی کلرواتان بالاترین بازده را در واکنش اپوکسایش از خود نشان می‌دهد. اکسنده هیدروژن پراکسید در حضور هیچ‌یک از دو حلال بازدهی قابل توجهی نشان نمی‌دهد، به این دلیل که نحوه انتقال اکسیژن در این اکسنده‌ها متفاوت است.

جدول ۳-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	حلال	اکسنده	% بازده واکنش
۱	استونیتریل	t-BuOOH	ناچیز
۲	۲،۱-دی کلرواتان		۹۸
۳	استونیتریل	H ₂ O ₂	۳۱
۴	۲،۱-دی کلرواتان		۶
۵	استونیتریل	NaIO ₄	ناچیز
۶	۲،۱-دی کلرواتان		ناچیز



شکل ۳-۲۰: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۵/۰ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور ۲،۱-Di/Am/V، ۲ میلی‌لیتر حلال و ۱ میلی‌مول اکسنده به مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای جوش حلال

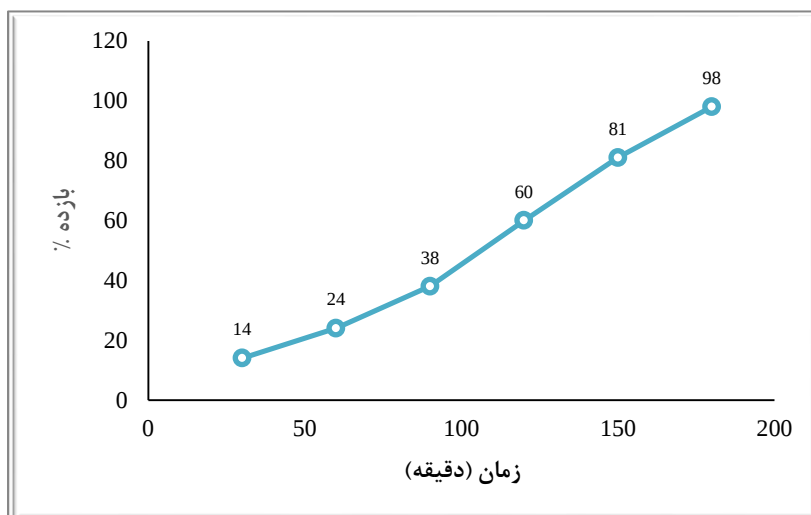
۳-۳-۳- اثر زمان واکنش

واکنش اپوکسایش در حضور کاتالیزور وانادیوم در مدت زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۱-۳ انجام شد. با افزایش مدت زمان واکنش، بازده

واکنش سیر صعودی داشته است تا این که در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه واکنش به بازده بیشتری رسیده و ثابت می ماند.

جدول ۳-۴: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Di/Am/V

ردیف	مدت زمان (دقیقه)	بازده واکنش (%)
۱	۳۰	۱۴
۲	۶۰	۲۴
۳	۹۰	۳۸
۴	۱۲۰	۶۰
۵	۱۵۰	۸۱
۶	۱۸۰	۹۸



شکل ۳-۴: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۵/۰ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱ میلی مول TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور Di/Am/V در دمای جوش حلال

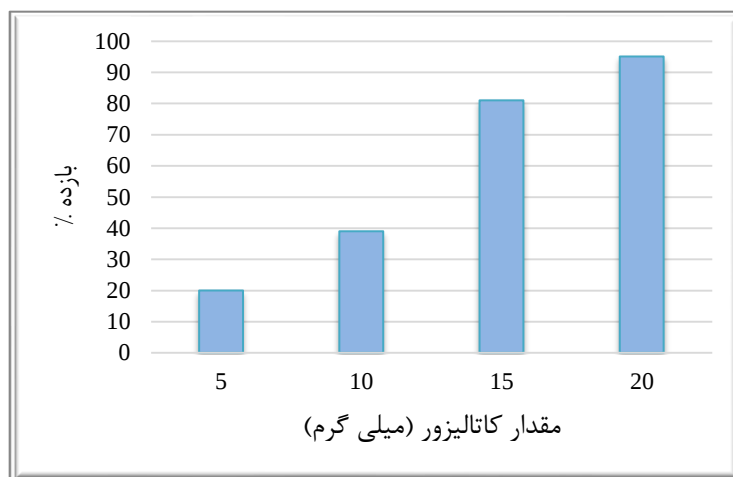
۳-۳-۴- اثر مقدار کاتالیزور

جهت بررسی اثر مقدار کاتالیزور، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن مطابق روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۱-۴ با مقادیر مختلفی از کاتالیزور وانادیوم انجام شد. با افزایش مقدار کاتالیزور، بازده واکنش نیز افزایش پیدا کرده است. در واقع یون فلزی کاتالیزور، اکسنده را به منظور انتقال اتم اکسیژن به سیکلواکتن فعال می کند و از این طریق اکسنده قدرت الکتروفیلی لازم برای حمله به پیوند دوگانه کربن سیکلواکتن پیدا می کند. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور وانادیوم

به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. همچنین اثر بستر دیاتومیت تنها در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از ۲۰ میلی گرم دیاتومیت، بازده واکنش به مقدار ناچیزی حاصل شد.

جدول ۳-۵: بررسی اثر مقدار کاتالیزور Di/Am/V در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	% بازده واکنش
۱	۰	۰
۲	۵	۲۰
۳	۱۰	۳۹
۴	۱۵	۸۱
۵	۲۰	۹۵



شکل ۳-۲۲: بررسی اثر مقدار کاتالیزور Di/Am/V در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۲:۱ دی کلرواتان، ۱ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد

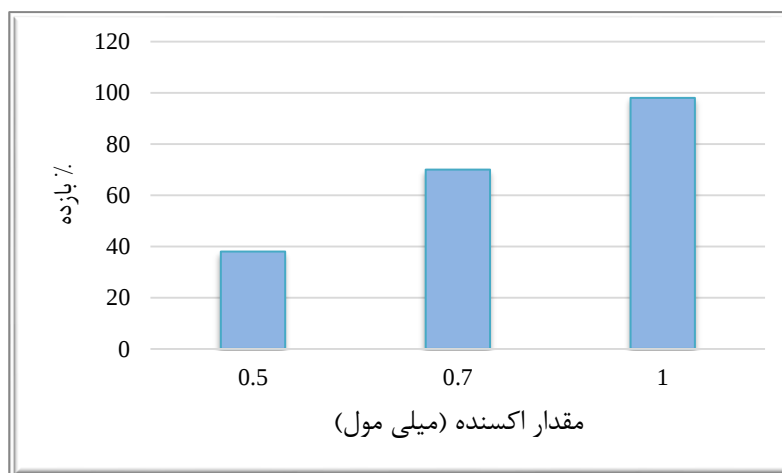
۳-۵-۳- اثر مقدار اکسنده

اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور وانادیوم طبق روش شرح داده شده در بخش ۵-۱-۵-۲ بررسی شد و نتایج آن در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۲۳ آورده شده است. با افزایش مقدار اکسنده، بازده واکنش نیز سیر صعودی داشته است تا این که در مقدار ۱ میلی مول (۰/۱)

میلی لیتر) به بیشینه خود رسیده و ثابت می ماند. بنابراین مقدار ۱ میلی مول از اکسنده ترشیوبوتیل-هیدروژن پراکسید به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۶: بررسی اثر مقدار اکسنده TBHP در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Di/Am/V

ردیف	مقدار اکسنده (میلی مول)	بازده واکنش (%)
۱	۰/۵	۳۸
۲	۰/۷	۷۰
۳	۱	۹۸



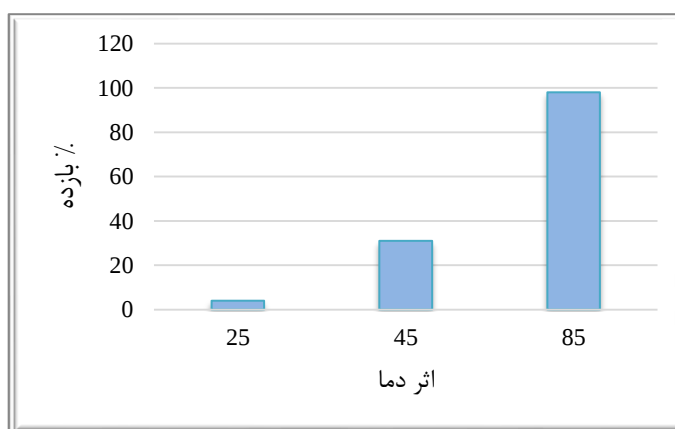
شکل ۳-۲۳: بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور Di/Am/V در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه

۳-۳-۶- اثر دما

به منظور بررسی اثر دما در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور وانادیوم، طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۱-۶، واکنش در دماهای ۲۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد انجام شد. با توجه به نتایج موجود در جدول، واکنش در نقطه جوش حلال دارای بیشینه بازدهی است.

جدول ۳-۷: بررسی اثر دما در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Di/Am/V

ردیف	دما (°C)	% بازده واکنش
۱	۲۵	۴
۲	۴۵	۳۱
۳	۸۵	۹۸



شکل ۳-۲۴: بررسی اثر دما در واکنش اپوکسایش ۵/۰ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۱،۲-دی کلرواتان، ۱ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزور Di/Am/V به مدت ۱۸۰ دقیقه در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد

۳-۳-۷- شرایط بهینه در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از

کاتالیزور ناهمگن Di/Am/V

با توجه به جدول ۳-۸، واکنش اپوکسایش ۵/۰ میلی مول سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور Di/Am/V در حضور ۱ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۲ میلی لیتر حلال ۱،۲-دی کلرواتان و مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزور در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه در دمای جوش حلال انجام می گیرد.

جدول ۳-۸: شرایط بهینه اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Di/Am/V

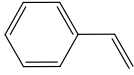
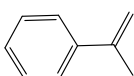
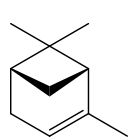
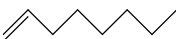
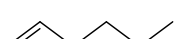
ردیف	پارامتر	حالت بهینه
۱	حلال	۲،۱-دی کلرواتان
۲	زمان	۱۸۰ دقیقه
۳	مقدار کاتالیزور	۲۰ میلی گرم
۴	مقدار اکسنده	۱ میلی مول
۵	دما	۸۴ درجه سانتی گراد

۳-۳-۸- اپوکسایش سایر آلکن ها با استفاده از کاتالیزور ناهمگن

Di/Am/V

طبق داده های موجود در جدول ۳-۹ و روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۱-۷، واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول از شش آلکن دیگر با استفاده از ۱ میلی مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان و ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور Di/Am/V، در مدت زمان های مختلف در دمای جوش حلال انجام شد. آلکن های انتهایی در مدت زمان طولانی تر واکنش اپوکسایش را انجام می دهند که به دلیل کم بودن خصلت الکترون دهنده گی در آن ها است. هرچه آلکن الکترون دهنده تر باشد واکنش در مدت زمان کمتری انجام می شود.

جدول ۳-۹: اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزور Di/Am/V، ۱ میلی مول اکسندۀ ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال ۲۰-دی کلرواتان در دمای نقطه جوش حلال

ردیف	آلکن		زمان (دقیقه)	% بازده واکنش
	نام	ساختار		
۱	سیکلواکتن		۱۸۰	۹۸
۲	سیکلو هگزن		۱۸۰	۹۵
۳	استایرن		۳۶۰	۷۵
۴	α-متیل استایرن		۱۸۰	۸۲
۵	α-پینن		۱۸۰	۸۱
۶	۱-هگزن		۳۶۰	۵۲
۷	۱-اکتن		۳۶۰	۴۸

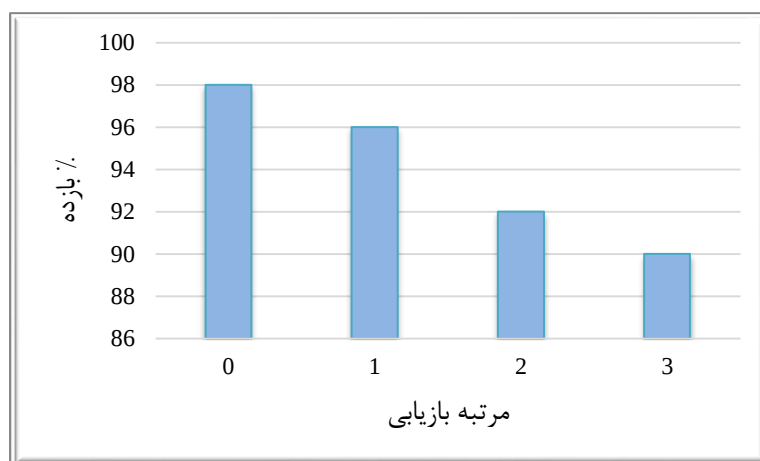
۳-۳-۹- بررسی بازیابی کاتالیزور Di/Am/V در واکنش اپوکسایش

سیکلواکتن

قابلیت بازیابی کاتالیزور Di/Am/V طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۱-۸ انجام شد. نتایج این بررسی در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۲۵ آورده شده است. با توجه به نتایج، فعالیت کاتالیزوری این کاتالیزور بعد از بازیابی دوم کاهش می یابد. علت کاهش در فعالیت کاتالیزوری احتمالا می تواند مربوط به جدا شدن فلز از بستر دیاتومیت باشد.

جدول ۳-۱۰: بررسی بازیابی کاتالیزور Di/Am/V در اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	مرتبه بازیابی	بازده واکنش (%)
۱	صفر	۹۸
۲	اول	۹۶
۳	دوم	۹۲
۴	سوم	۹۰

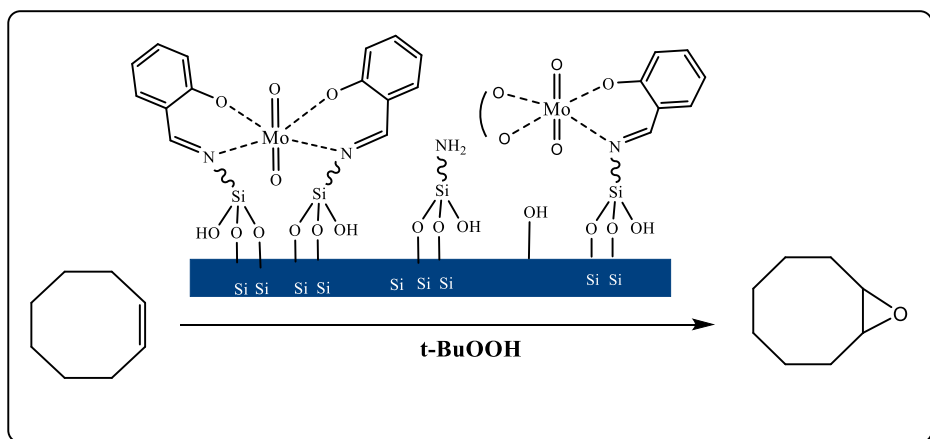


شکل ۳-۲۵: بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور Di/Am/V در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان و ۱ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه

۳-۴- بررسی فعالیت کاتالیزوری Di/Am-Sal/Mo در

اپوکسایش سیکلواکتن

جهت بررسی فعالیت کاتالیزوری این ترکیب، سیکلواکتن به عنوان آلکن مبنا انتخاب شد و پارامترهای موثر در فرآیند اپوکسایش مانند نوع حلال، نوع اکسنده، مقدار کاتالیزور و زمان واکنش نیز بهینه گردید. همچنین، شرایط بهینه این ترکیب برای اپوکسایش سایر آلکن ها در حضور کاتالیزور مولیبدن استفاده شد.



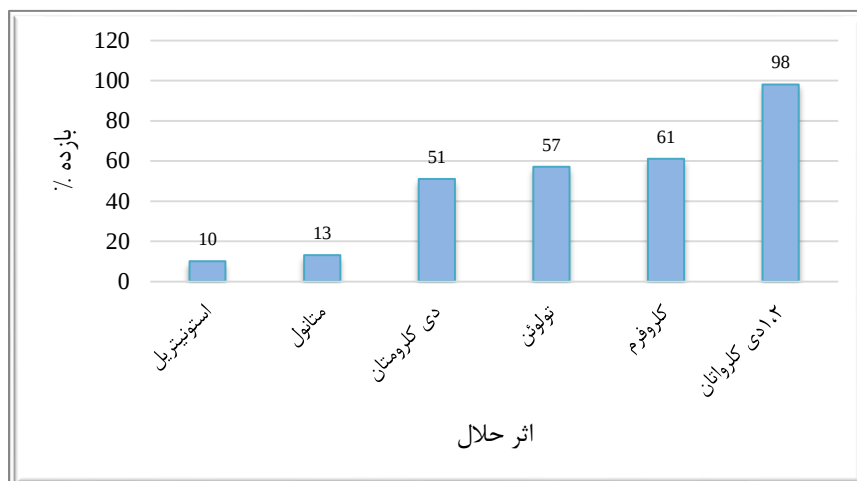
شکل ۳-۲۶: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo

۳-۴-۱- اثر حلال

یکی از عوامل مؤثر در فرآیند اپوکسایش سیکلواکتن انتخاب حلال مناسب است. بنابراین، به منظور بهینه‌سازی از حلال‌هایی با قطبیت و قدرت کوئوردیناسیون متفاوت استفاده شده است. واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo در حضور حلال‌های ۲،۱-دی‌کلرواتان، دی‌کلرومتان، کلروفرم، متانول، استونیتریل و تولوئن طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۱-۲ انجام شد. با توجه به نتایج جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۲۷ واکنش در حضور حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان بیشترین بازده را داشته است.

جدول ۳-۱۱: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo

ردیف	حلال	% بازده واکنش
۱	استونیتریل	۱۰
۲	متانول	۱۳
۳	دی‌کلرومتان	۵۱
۴	تولوئن	۵۷
۵	کلروفرم	۶۱
۶	۲،۱-دی‌کلرواتان	۹۸



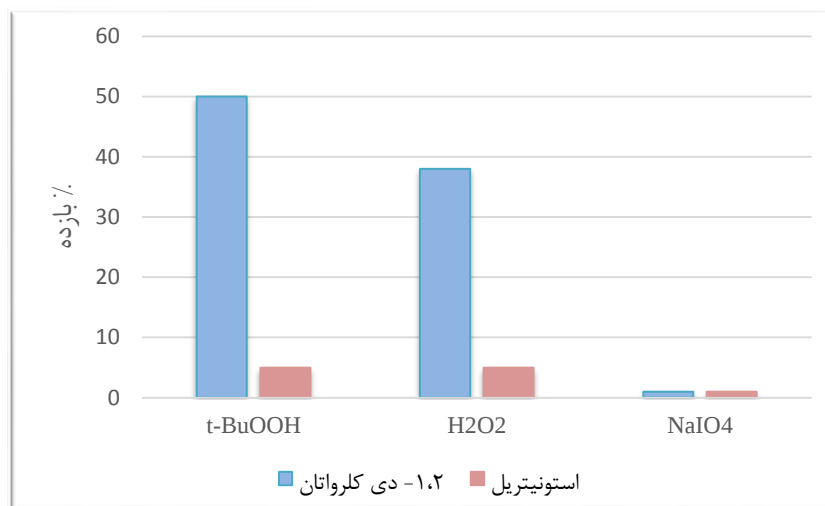
شکل ۳-۲۷: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۵/۰ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱ دی کلرواتان، ۱ میلی مول TBHP و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo در دمای جوش حلال به مدت ۱۲۰ دقیقه

۳-۴-۲- اثر نوع اکسنده

جهت بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور مولیبدن، طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۲، واکنش با اکسنده‌های متفاوت در دو حلال ۲،۱ دی کلرواتان و استونیتریل انجام شد. با توجه به نتایج موجود در جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۲۸، این کاتالیزور در حضور اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و حلال ۲،۱ دی کلرواتان بالاترین بازده را در واکنش اپوکسایش از خود نشان می‌دهد. اکسنده هیدروژن پراکسید در حضور هیچ یک از دو حلال بازدهی قابل توجهی نشان نمی‌دهد، به این دلیل که نحوه انتقال اکسیژن در این اکسنده‌ها متفاوت است.

جدول ۳-۱۲: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	حلال	اکسنده	% بازده واکنش
۱	استونیتریل	t-BuOOH	ناچیز
۲	۲،۱ دی کلرواتان		۹۸
۳	استونیتریل	H ₂ O ₂	۳۸
۴	۲،۱ دی کلرواتان		۵
۵	استونیتریل	NaIO ₄	ناچیز
۶	۲،۱ دی کلرواتان		ناچیز



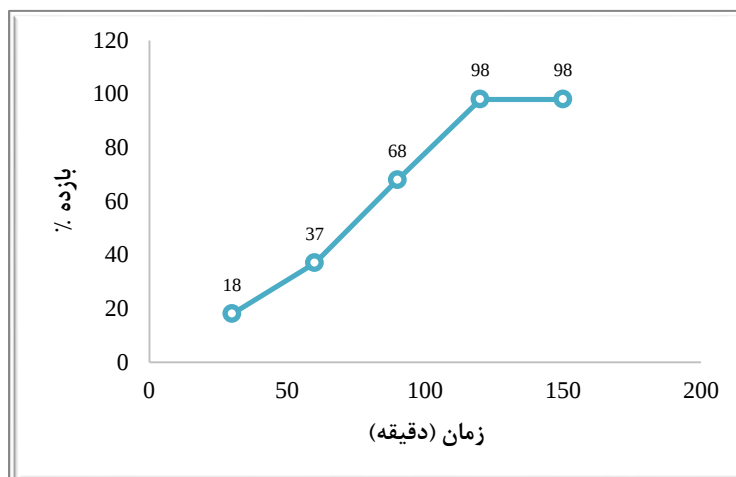
شکل ۳-۲۸: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور ۱۰ میلی گرم کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo، ۲ میلی لیتر حلال و ۱ میلی مول اکسنده به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای جوش حلال

۳-۴-۳- اثر زمان واکنش

واکنش اپوکسایش در حضور کاتالیزور مولیبدن در مدت زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۳ انجام شد. با افزایش مدت زمان واکنش، بازده واکنش سیر صعودی داشته است تا این که در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه واکنش به بازده بیشتری رسیده و ثابت می ماند.

جدول ۳-۱۳: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo

ردیف	مدت زمان (دقیقه)	% بازده واکنش
۱	۳۰	۱۸
۲	۶۰	۳۷
۳	۹۰	۶۸
۴	۱۲۰	۹۸
۵	۱۵۰	۹۸



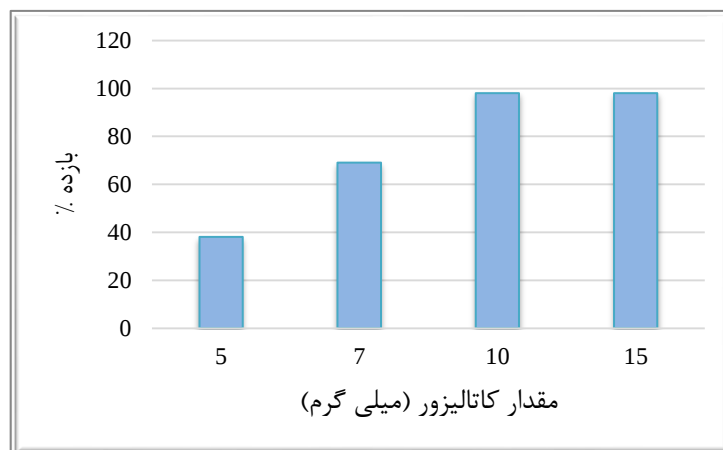
شکل ۳-۲۹: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی-کلرواتان، ۱ میلی مول TBHP و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo در دمای جوش حلال

۳-۴-۴- اثر مقدار کاتالیزور

جهت بررسی اثر مقدار کاتالیزور، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن مطابق روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۴ با مقادیر مختلفی از کاتالیزور مولیبدن انجام شد. با افزایش مقدار کاتالیزور، بازده واکنش نیز افزایش پیدا کرده است. در واقع یون فلزی کاتالیزور، اکسنده را به منظور انتقال اتم اکسیژن به سیکلواکتن فعال می کند و از این طریق اکسنده قدرت الکتروفیلی لازم را برای حمله به پیوند دوگانه کربن سیکلواکتن پیدا می کند. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار ۱۰ میلی گرم از کاتالیزور مولیبدن به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. هم چنین اثر بستر دیاتومیت تنها در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن مورد بررسی قرار گرفت و با استفاده از ۲۰ میلی گرم دیاتومیت، بازده واکنش به مقدار ناچیزی حاصل شد.

جدول ۳-۱۴: بررسی اثر مقدار کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	بازده واکنش %
۱	۰	۰
۲	۵	۳۸
۳	۷	۶۹
۴	۱۰	۹۸
۵	۱۵	۹۸



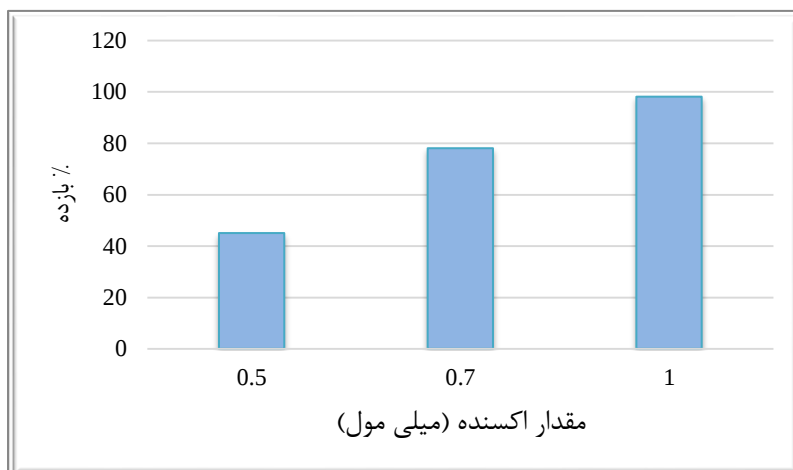
شکل ۳-۴: بررسی اثر مقدار کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۱ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای جوش حلال

۳-۴-۵- اثر مقدار اکسنده

اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور مولیبدن طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۲-۵ بررسی شد و نتایج آن در جدول ۳-۱۵ و شکل ۳-۳۱ آورده شده است. با افزایش مقدار اکسنده، بازده واکنش نیز سیر صعودی داشته است تا این که در مقدار ۱ میلی مول (۰/۱ میلی لیتر) به بیشینه خود رسیده و ثابت می ماند. بنابراین، مقدار ۱ میلی مول از اکسنده ترشیوبوتیل-هیدروژن پراکسید به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۱۵: بررسی اثر مقدار اکسنده TBHP در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo

ردیف	مقدار اکسنده (میلی مول)	بازده واکنش (%)
۱	۰/۵	۴۵
۲	۰/۷	۷۸
۳	۱	۹۸



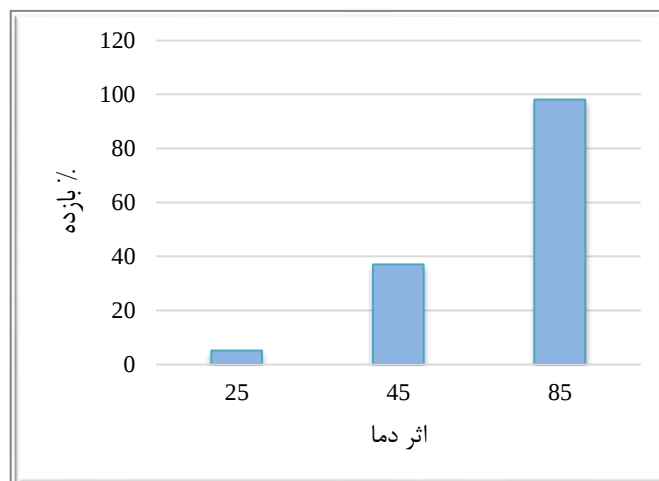
شکل ۳-۳۱: بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۵/۰ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان و ۱۰ میلی گرم کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo در دمای ۸۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲۰ دقیقه

۳-۴-۶- اثر دما

به منظور بررسی اثر دما در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور مولیبدن، طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۲-۶، واکنش در دماهای ۲۵ و ۴۵ درجه سانتی گراد انجام شد. با توجه به نتایج موجود در جدول، واکنش در نقطه جوش حلال دارای بیشینه بازدهی است.

جدول ۳-۱۶: بررسی اثر دما در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Di/Sal/Mo

ردیف	دما (°C)	% بازده واکنش
۱	۲۵	۵
۲	۴۵	۳۷
۳	۸۵	۹۸



شکل ۳-۳۲: بررسی اثر دما در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان، ۱ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و مقدار ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور Di/Am- Sal/Mo به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد

۳-۴-۷- شرایط بهینه در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن Di/Am-Sal/Mo

با توجه به جدول ۳-۱۷، واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo در حضور ۱ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان و مقدار ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه در دمای جوش حلال انجام می‌گیرد.

جدول ۳-۱۷: شرایط بهینه اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo

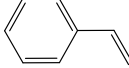
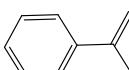
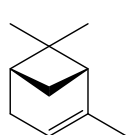
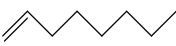
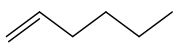
ردیف	پارامتر	حالت بهینه
۱	حلال	۲،۱-دی‌کلرواتان
۲	زمان	۱۲۰ دقیقه
۳	مقدار کاتالیزور	۱۰ میلی‌گرم
۴	مقدار اکسنده	۱ میلی‌مول
۵	دما	۸۴ درجه سانتی‌گراد

۳-۴-۸- اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از کاتالیزور ناهمگن

Di/Am-Sal/Mo

طبق داده‌های موجود در جدول ۳-۱۸ و روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۲-۷، واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول از شش آلکن دیگر با استفاده از ۱ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان و ۱۰ میلی‌گرم از کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo، در مدت‌زمان‌های مختلف در دمای جوش حلال انجام شد. آلکن‌های انتهایی در مدت زمان طولانی‌تر واکنش اپوکسایش را انجام می‌دهند که به دلیل کم بودن خصلت الکترون‌دهندگی در آن‌ها است. هرچه آلکن الکترون-دهنده‌تر باشد واکنش در مدت زمان کمتری انجام می‌شود.

جدول ۳-۱۸: اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حضور ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo، ۱ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان در دمای نقطه جوش حلال

ردیف	آلکن		زمان (دقیقه)	٪ بازده واکنش
	نام	ساختار		
۱	سیکلواکتن		۱۸۰	۹۸
۲	سیکلو هگزن		۱۲۰	۹۶
۳	استایرن		۲۴۰	۸۱
۴	α-متیل استایرن		۱۲۰	۸۸
۵	α-پینن		۱۸۰	۸۷
۶	۱-هگزن		۲۴۰	۶۱
۷	۱-اکتن		۲۴۰	۵۶

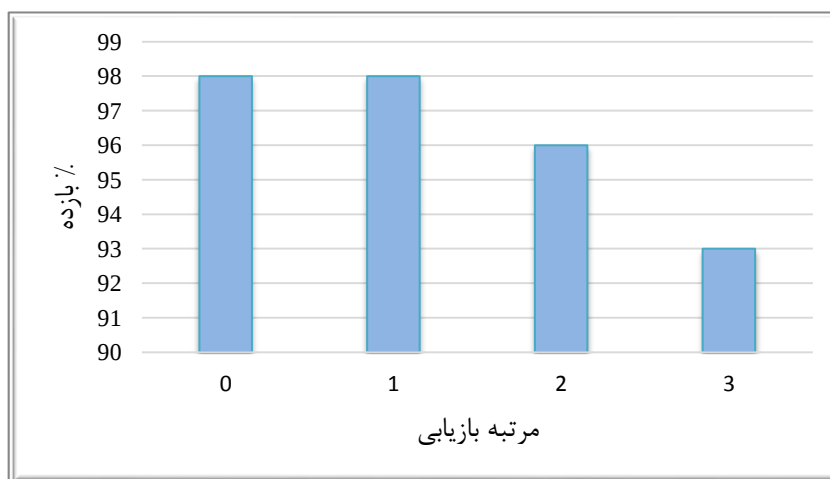
۳-۴-۹- بررسی بازیابی کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo در واکنش

اپوکسایش سیکلواکتن

قابلیت بازیابی کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۵-۸ انجام شد. نتایج این بررسی در جدول ۳-۱۹ و شکل ۳-۳۳ آورده شده است. با توجه به نتایج، فعالیت کاتالیزوری این کاتالیزور مناسب می‌باشد و علت کاهش در بازیابی‌های آخر احتمالا می‌تواند مربوط به جدا شدن فلز از بستر دیاتومیت باشد.

جدول ۳-۱۹: بررسی بازیابی کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo در اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	مرتبۀ بازیابی	بازده واکنش (%)
۱	صفر	۹۸
۲	اول	۹۸
۳	دوم	۹۶
۴	سوم	۹۳

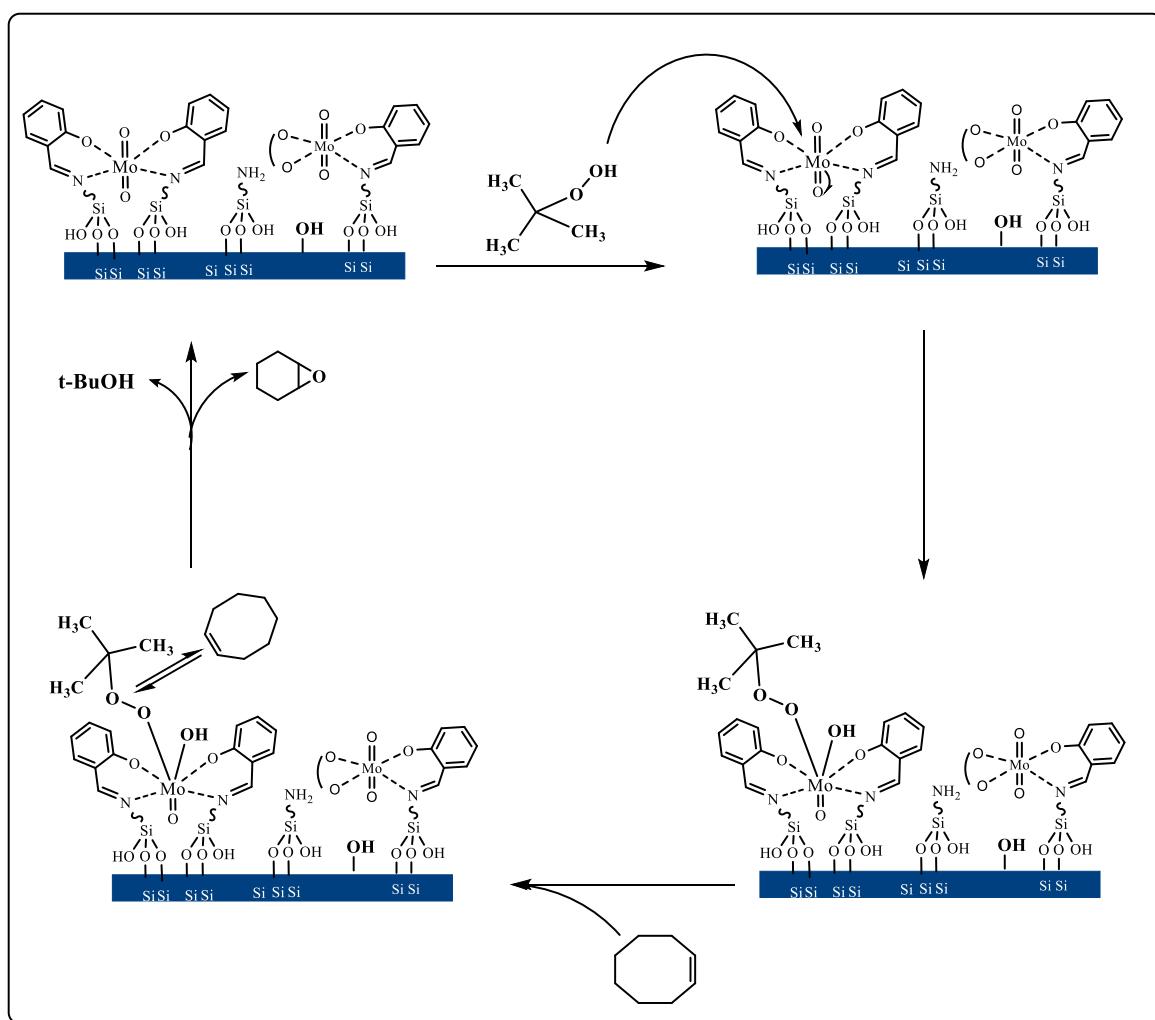


شکل ۳-۳۳: بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo در واکنش اپوکسایش ۵/۰ میلی‌مول سیکلواکتن در ۲ میلی‌لیتر ۲۰-دی‌کلرواتان و ۱ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در دمای جوش حلال به مدت ۱۲۰ دقیقه

۳-۵- مکانیسم پیشنهاد شده در اپوکسایش سیکلواکتن با

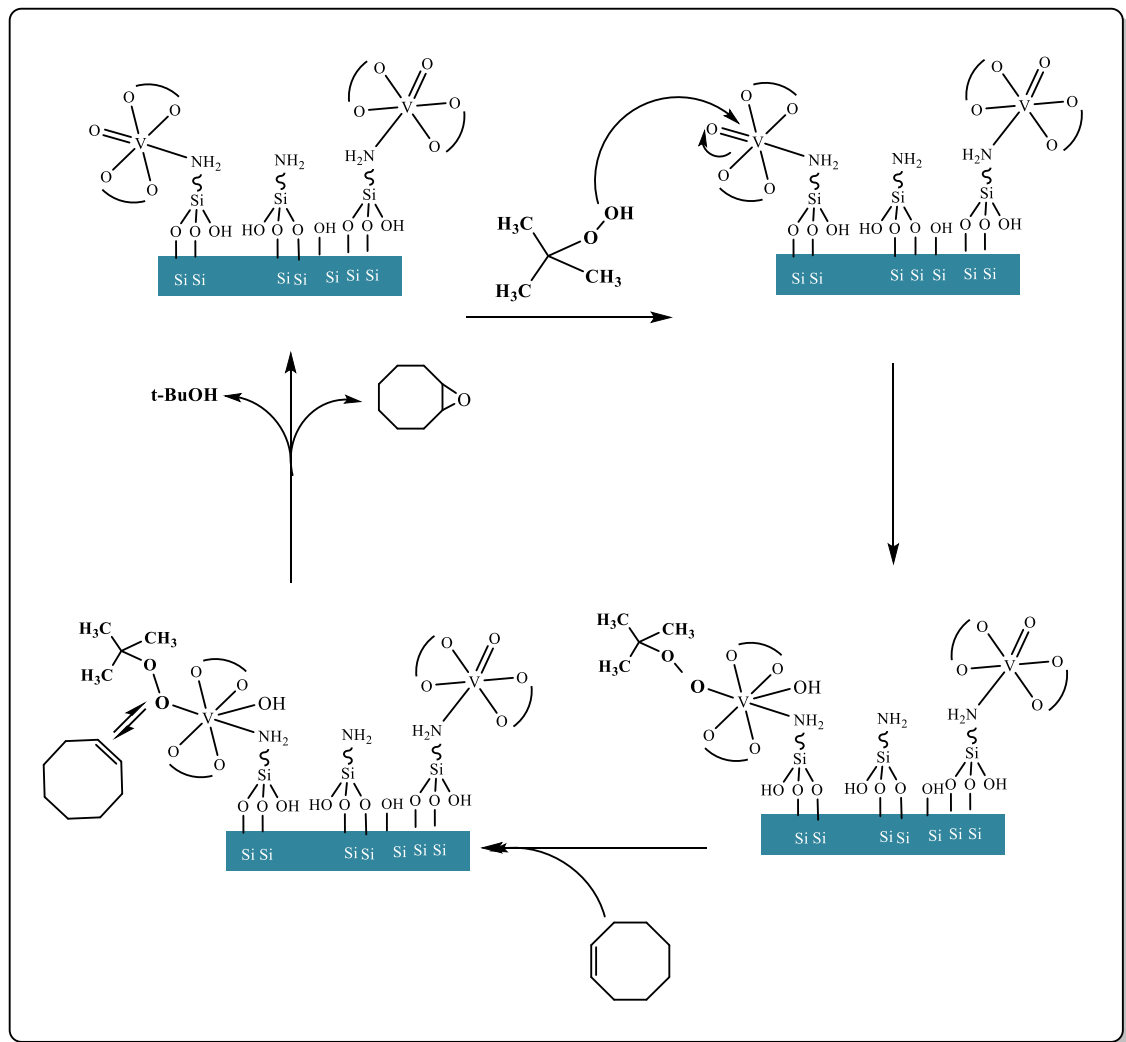
استفاده از کاتالیزور ناهمگن Di/Am-V و Di/Am-Sal/Mo

در شکل ۳-۳۴ مکانیسم پیشنهاد شده برای اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo آورده شده است. در مرحله اول، اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به فلز مولیبدن کوئوردینه شده و در مرحله بعد، سیکلواکتن به ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید کوئوردینه می‌شود. طی یک واکنش افزایشی، اپوکسید تولید شده و ترشیوبوتانول جدا می‌شود. در نهایت، کاتالیزور بازیابی شده و در چرخه بعدی به‌طور مجدد مورد استفاده قرار می‌گیرد.



شکل ۳-۳۴: مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo

در شکل ۳-۳۵ نیز مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Di/Am/V آورده شده است. در مرحله نخست، اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به فلز وانادیوم کوئوردینه شده و سپس سیکلواکتن به ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید کوئوردینه می‌شود. پس از انجام یک واکنش افزایشی، فرآورده اپوکسید تولید شده و ترشیوبوتانول از چرخه خارج می‌شود. در نهایت، کاتالیزور بازیابی شده و در چرخه بعدی به‌طور مجدد استفاده می‌شود.



شکل ۳-۳۵: مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور Di/Am/V

۳-۶- مقایسه کارایی کاتالیزورهای ناهمگن Di/Am/V و

Di/Am-Sal/Mo با کاتالیزورهای مشابه

مقایسه نتایج سیستم‌های کاتالیزوری تهیه شده در این پژوهش با سیستم‌های کاتالیزوری در سال‌های گذشته در جدول ۳-۲۰ آورده شده است. با مقایسه پارامترهایی از جمله زمان، مقدار کاتالیزور، مقدار آلکن و میزان بازده (که مستقیماً در TOF مؤثر می‌باشند)، کاتالیزورهای تهیه شده نتایج مطلوب‌تری از خود نشان می‌دهند. همچنین کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo نسبت به کاتالیزور Di/Am/V بازده بهتری در اپوکسایش سیکلواکتن از خود نشان داده است.

جدول ۳-۲۰: مقایسه کارایی کاتالیزورهای Di/Am/V و Di/Am-Sal/Mo با کاتالیزورهای مشابه

منبع	TOF (h ⁻¹)	دما (°C)	اکسنده	حلال	بازده (%)	زمان (h)	مقدار آلکن (mmol)	مقدار کاتالیزور (mmol)	کاتالیزور
۴۴	۲۴/۴۷	۶۰	H ₂ O ₂	اتانول	۹۹	۲۴	۳/۵	۰/۰۰۵۹	Mo- Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ /P4VP
۴۵	۴۶	۸۴	TBHP	۲،۱-دی کلرواتان	۹۸	۱	۰/۵	۰/۰۱۰۶۲	PANI/AHS/Mo
۴۵	۳۷/۷۲	۲۵	H ₂ O ₂	استونیتریل	۸۲	۸	۰/۳۷	۰/۰۰۳	V-MCM-41
پژوهش حاضر	۲۵/۵۲	۸۴	TBHP	۲،۱-دی کلرواتان	۹۸	۳	۰/۵	۰/۰۰۶۴	Di/Am/V
پژوهش حاضر	۹۴/۲۳	۸۴	TBHP	۲،۱-دی کلرواتان	۹۸	۲	۰/۵	۰/۰۰۲۶	Di/Am-Sal/Mo

۳-۶- نتیجه گیری

هدف از این پژوهش، دستیابی به کاتالیزورهای ناهمگن در واکنش‌های مختلف شیمیایی بوده است. به همین دلیل، کمپلکس‌های مولیبدن و وانادیوم بر روی بستر دیاتومیت عامل‌دار شده با لیگاندهای سالیسیل‌آلدهید و ۳-تری‌متوکسی‌سیلان‌پروپیل‌آمین تثبیت شدند. این ترکیب‌ها برای انجام واکنش‌های کاتالیزوری در اپوکسایش آلکن‌ها استفاده شدند. عوامل موثر در اپوکسایش آلکن‌ها مانند نوع حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مدت زمان واکنش و غیره برای کاتالیزورهای Di/Am/V و Di/Am-Sal/Mo بهینه‌سازی شد. در حضور ۱۰ میلی‌گرم کاتالیزور Di/Am-Sal/Mo در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه در ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان، ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن و ۱ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، اپوکسایش سیکلواکتن انجام شد. شرایط بهینه برای واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور Di/Am/V به مدت ۱۸۰ دقیقه در ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور با همین شرایط انجام گردید.

۳-۷- آینده‌نگری

تثبیت سایر لیگاندهای باز شیف تهیه شده از ۳-تری‌متوکسی‌سیلان‌پروپیل‌آمین و مشتق‌های مختلف سالیسیل‌آلدهید مانند ۵-متوکسی‌سالیسیل‌آلدهید، ۵-برومو-۳-متوکسی‌سالیسیل‌آلدهید، ۳-اتوکسی‌سالیسیل‌آلدهید بر روی بستر دیاتومیت و بارگذاری فلزهای وانادیوم و مولیبدن و بررسی خواص کاتالیزوری آن‌ها

بررسی فعالیت کاتالیزوری ترکیب‌های Di/Am/V و Di/Am-Sal/Mo در سایر واکنش‌های آلی مانند واکنش کاهش NO_2 به NH_2 ، اکسایش سولفیدها و هیدروکسیل‌دار کردن بنزن

بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیب‌های Di/Am/V و Di/Am-Sal/Mo در برابر میکروارگانیسم‌هایی مانند قارچ‌ها و باکتری‌ها

تثبیت کمپلکس‌های فلزی دیگر حاوی عناصر مختلف مانند کبالت، مس، پالادیوم و تنگستن بر روی بستر دیاتومیت و بررسی خواص کاتالیزوری آن‌ها

مراجع

- [1] Raghavan, K. V., & Reddy, B. M. (Eds.), (2014), Industrial catalysis and separations: Innovations for Process Intensification. *CRC press*.
- [2] Le Page, A. J. F. (1988), Applied heterogeneous catalysis, Editions Technip, Paris, 1-15.
- [3] Gates, B.C. (1992), Catalytic Chemistry, *Chemical Publishing Co*.
- [4] van Leeuwen, P. W. N. M. (2016), Homogeneous Metal Catalysis: An Undergraduate Introduction.
- [5] Cole-Hamilton, D. J., (2003), Homogeneous catalysis--new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. *Science*, 299(5613), 1702-1706.
- [6] McNamara, C. A., Dixon, M. J., & Bradley, M. (2002). Recoverable catalysts and reagents using recyclable polystyrene-based supports. *Chemical reviews*, 102(10), 3275-3300.
- [7] C.Masters, (1981), Homogeneous Transition Metal Catalysis-A Gentle Art, Chapman and Hall, London, 2-5.
- [8] Mehrabadi, B. A., Eskandari, S., Khan, U., White, R. D., & Regalbuto, J. R. (2017). A review of preparation methods for supported metal catalysts. In *Advances in Catalysis* (Vol. 61, pp. 1-35). Academic Press.
- [9] Ley, S. V., Baxendale, I. R., Bream, R. N., Jackson, P. S., Leach, A. G., Longbottom, D. A., & Taylor, S. J. (2000). Multi-step organic synthesis using solid-supported reagents and scavengers: a new paradigm in chemical library generation. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, (23), 3815-4195.
- [10] Mirzaee, M., Bahramian, B., Gholizadeh, J., Feizi, A., & Gholami, R. (2017). Acetylacetonate complexes of vanadium and molybdenum supported on functionalized boehmite nano-particles for the catalytic epoxidation of alkenes. *Chemical Engineering Journal*, 308, 160-168.
- [11] Cole-Hamilton, D. J. (2003). Homogeneous catalysis--new approaches to catalyst separation, recovery, and recycling. *Science*, 299(5613), 1702-1706.
- [12] Bailey, D. C., & Langer, S. H. (1981). Immobilized transition-metal carbonyls and related catalysts. *Chemical Reviews*, 81(2), 109-148.
- [13] Cheristelle. F, Wolfgang. Fritz.E.K. (2007). *Organometallic Chemistry*, 22. 39-77.
- [14] Xia. Q.H, Ge.H.Q, Ye.C.P, Liu. Z.M and Su.K.X. (2004). *Chemical.Review.*, 105, 1603-1662.
- [15] Naik, S. D., & Doraiswamy, L. K. (1998). Phase transfer catalysis: chemistry and engineering. *AIChE Journal*, 44(3), 612-646.
- [16] Aivalioti, M., Vamvasakis, I., & Gidarakos, E. (2010). BTEX and MTBE adsorption onto raw and thermally modified diatomite. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1-3), 136-143.

- [17] Caliskan, N., Kul, A. R., Alkan, S., Sogut, E. G., & Alacabey, I. (2011). Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *Journal of hazardous materials*, 193, 27-36.
- [18] Li, J., Tu, D. H., Li, Y., Wang, W., Yu, Q., Yang, J., & Lu, J. (2018). Co-N-doped carbon nanotubes supported on diatomite for highly efficient catalysis oxidative carbonylation of amines with CO and air. *Applied Catalysis A: General*, 549, 112-116.
- [19] Huang, C., Zhang, H., Zhao, Y., Chen, S., & Liu, Z. (2012). Diatomite-supported Pd-M (M= Cu, Co, Ni) bimetal nanocatalysts for selective hydrogenation of long-chain aliphatic esters. *Journal of colloid and interface science*, 386(1), 60-65.
- [20] Tomatis, M., Xu, H., Wei, C., Bishop, M., He, J., Wang, C., ... & Tang, B. (2018). A comparative study of Mn/Co binary metal catalysts supported on two commercial diatomaceous earths for oxidation of benzene. *Catalysts*, 8(3), 111.
- [21] Dehestaniathar, S., Khajelakzay, M., Ramezani-Farani, M., & Ijadpanah-Saravi, H. (2016). Modified diatomite-supported CuO-TiO₂ composite: Preparation, characterization and catalytic CO oxidation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 252-258.
- [22] Hao, C. J., & Zhao, X. J. (2010). Highly Efficient and Recyclable Diatomite-Supported Pd Nanoparticles for the Suzuki-Miyaura Coupling Reaction. In *Advanced Materials Research* (Vol. 113, pp. 1824-1827). Trans Tech Publications.
- [23] Zhang, Z., & Wang, Z. (2006). Diatomite-supported Pd nanoparticles: an efficient catalyst for Heck and Suzuki reactions. *The Journal of organic chemistry*, 71(19), 7485-7487.
- [24] Bahramian, B., Bakherad, M., Keivanloo, A., Bakherad, Z., & Karrabi, B. (2011). The first heterogeneous Sonogashira coupling reaction of aryl halides with terminal alkynes catalyzed by diatomite-supported palladium (II) salophen complex. *Applied Organometallic Chemistry*, 25(6), 420-423.
- [25] Bahramian, B., Ardejani, F. D., Mirkhani, V., & Badii, K. (2008). Diatomite-supported manganese Schiff base: An efficient catalyst for oxidation of hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 345(1), 97-103.
- [26] Zhang, G., Sun, Z., Duan, Y., Ma, R., & Zheng, S. (2017). Synthesis of nano-TiO₂/diatomite composite and its photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde. *Applied Surface Science*, 412, 105-112.
- [27] Liang, H., Zhou, S., Chen, Y., Zhou, F., & Yan, C. (2015). Diatomite coated with Fe₂O₃ as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 105-112.
- [28] Zhang, G., Wang, B., Sun, Z., Zheng, S., & Liu, S. (2016). A comparative study of different diatomite-supported TiO₂ composites and their photocatalytic performance for dye degradation. *Desalination and Water Treatment*, 57(37), 17512-17522.
- [29] Golmohamadpour, A., Bahramian, B., Shafiee, A., & Ma'mani, L. (2018). Molybdenum complex supported on amine-functionalized natural sepiolite-type clay mineral as a recyclable

inorganic-organic hybrid catalyst for epoxidation of alkenes. *Materials Chemistry and Physics*, 218, 326-335.

[30] Conte, V., Coletti, A., Floris, B., Licini, G., & Zonta, C. (2011). Mechanistic aspects of vanadium catalysed oxidations with peroxides. *Coordination Chemistry Reviews*, 255(19-20), 2165-2177.

[31] Farias, M., Martinelli, M., & Rolim, G. K. (2011). Immobilized molybdenum acetylacetonate complex on montmorillonite K-10 as catalyst for epoxidation of vegetable oils. *Applied Catalysis A: General*, 403(1-2), 119-127.

[32] Moghadam, M., Tangestaninejad, S., Mirkhani, V., Mohammadpoor-Baltork, I., & Mirbagheri, N. S. (2010). Molybdenum hexacarbonyl supported on functionalized multi-wall carbon nanotubes: Efficient and highly reusable catalysts for epoxidation of alkenes with tert-butyl hydroperoxide. *Journal of Organometallic Chemistry*, 695(17), 2014-2021.

[33] Pandey, A. (2012). Synthesis, characterization and applications of silica based organic inorganic hybrid materials as chelating resins for metal ion extraction and catalysts for various organic transformations.

[34] Cordelle, C., Agustin, D., Daran, J. C., & Poli, R. (2010). Oxo-bridged bis oxo-vanadium (V) complexes with tridentate Schiff base ligands (VOL)₂O (L= SAE, SAMP, SAP): Synthesis, structure and epoxidation catalysis under solvent-free conditions. *Inorganica Chimica Acta*, 364(1), 144-149.

[35] Lueangchaichaweng, W., Singh, B., Mandelli, D., Carvalho, W. A., Fiorilli, S., & Pescarmona, P. P. (2019). High surface area, nanostructured boehmite and alumina catalysts: Synthesis and application in the sustainable epoxidation of alkenes. *Applied Catalysis A: General*, 571, 180-187.

[36] Mirzaee, M., Bahramian, B., Gholizadeh, J., Feizi, A., & Gholami, R. (2017). Acetylacetonate complexes of vanadium and molybdenum supported on functionalized boehmite nano-particles for the catalytic epoxidation of alkenes. *Chemical Engineering Journal*, 308, 160-168.

[37] Gil, S., Gonzalez, R., Mestres, R., Sanz, V., & Zapater, A. (1999). Alkene epoxidations catalysed by Mo (VI) supported on Merrifield's polymer. *Reactive and Functional Polymers*, 42(1), 65-72.

[38] Queiroga, L. N., Pereira, M. B., Silva, L. S., Silva Filho, E. C., Santos, I. M., Fonseca, M. G., ... & Jaber, M. (2019). Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. *Applied Clay Science*, 168, 478-487.

[39] Yu, W., Deng, L., Yuan, P., Liu, D., Yuan, W., Liu, P. & Chen, F. (2015). Surface silylation of natural mesoporous/macroporous diatomite for adsorption of benzene. *Journal of colloid and interface science*, 448, 545-552.

[40] Yuan, P., Yang, D., Lin, Z., He, H., Wen, X., Wang, L., & Deng, F. (2006). Influences of pretreatment temperature on the surface silylation of diatomaceous amorphous silica with trimethylchlorosilane. *Journal of non-crystalline solids*, 352(36-37), 3762-3771.

[41] Yuan, P., Liu, D., Tan, D. Y., Liu, K. K., Yu, H. G., Zhong, Y. H., ... & He, H. P. (2013). Surface silylation of mesoporous/macroporous diatomite (diatomaceous earth) and its function in Cu (II) adsorption: The effects of heating pretreatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 170, 9-19.

[42] Kern, A., & Eysel, W. (1993), Mineralogisch-Petrograph. *Inst., Univ. Heidelberg, Germany, ICDD Grant-in-Aid*.

[43] Glöckner, J., King Jr, H. E., Schulz, H., Hahn, T., La Placa, S. J., & Dacol, F. (1992). Crystal structures of the low-temperature quartz-type phases of SiO₂ and GeO₂ at elevated pressure. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 198(1-4), 177-212.

[44] Huang, X., Guo, W., Wang, G., Yang, M., Wang, Q., Zhang, X., Feng, Y., Shi, Z. and Li, C., (2012). Synthesis of Mo-Fe₃O₄@ SiO₂@ P4VP core-shell-shell structured magnetic microspheres for alkene epoxidation reactions. *Materials Chemistry and Physics*, 135(2-3), 985-990.

[45] یگانه سلمان ا، (۱۳۹۵)، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[46] Parida, K.M., Sudarshan Singha, and P. C .Sahoo. (2010). A facile method for promoting activities of vanadium- schiffbase complex anchored on organically modified MCM-41 in epoxidation reaction. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 325(1-2), 40-47

Abstract

In this project, the natural diatomite was used as catalyst support due to its low cost, high abundance, porous structure, low density, and high surface area. The diatomite was functionalized with (3-Aminopropyl)trimethoxysilane (MSPA) and Salicylaldehyde. Then, the compounds were used to support the VO(acac)₂ and MoO₂(acac)₂ complexes. The prepared compounds were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) analysis, scanning electron microscopy (FE-SEM), inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and surface area (BET) techniques. Furthermore, the prepared compounds were used as heterogeneous catalysts for the epoxidation of alkenes and the effects of various parameters such as the solvent, catalyst and oxidant, temperature, and time on this reaction were studied. The results show that the compounds have high catalytic activity for the epoxidation alkenes in 1,2-dichloroethane in the presence of tert-butylhydroperoxide (TBHP).

Keywords: diatomite, heterogeneous catalyst, molybdenum, vanadium, alkene epoxidation.



Shahrood University of
Technology

Faculty of chemistry

M.Sc. Thesis in Inorganic chemistry

**Vanadium complex supported on functionalized diatomite and
investigation of its catalytic
properties**

By: Sahar Asadi

Supervisor:

Dr. Bahram Bahramian

August 2019