



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال پنجم، شماره‌ی ۱۹
تابستان ۱۳۹۳، صفحات ۴۸-۴۵

تثبیت افدرین در مزوحفرات SBA-16 و کمپلکس شدن با مولیبدن برای تهیه کاتالیزگر ناهمگن برای اپوکسایش سیکلوهگزن

پونه حیدری دیگه سرا

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردبیل، گروه شیمی، اردبیل، ایران

مجید ماستری فراهانی

دانشگاه خوارزمی، گروه شیمی، تهران، ایران

mfarahany@yahoo.com

چکیده

در سال‌های اخیر، ناهمگن‌سازی کاتالیزگرهای همگن توسط اتصال کووالانسی آن‌ها بر بسترهای معدنی توجه بسیاری از پژوهش‌گران را به خود جلب کرده است. کاتالیزگرهای ناهمگن مزایای متعددی مانند جداسازی آسان آن‌ها از مخلوط واکنش و قابلیت استفاده مجدد نسبت به انواع همگن خود دارند. با این حال، عموماً در واکنش‌ها، سیستم‌های کاتالیزی همگن فعالیت بیش‌تری از خود نشان می‌دهند. با توجه به این موضوع پژوهش‌گران در تلاشند تا مزایای انواع مختلف این کاتالیزگرها را با هم ادغام کنند. در این پژوهش سعی بر این بوده است که کاتالیزگر ناهمگن جدیدی از مولیبدن به همین روش تهیه شود و خواص کاتالیزی آن مورد بررسی قرار گیرد. شناسایی این کاتالیزگر توسط روش‌های طیف‌سنجی FT-IR، XRD، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی (TEM و SEM) و جذب اتمی صورت گرفت. تثبیت لیگاند افدرین در داخل نانوحفرات سیلیس مزوپور SBA-16 و کمپلکس نمودن ماده حاصل با ترکیب $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ منجر به تهیه کاتالیزگر ناهمگن SBA-16 / Si-acac-eph / MoO_2 می‌شود. بررسی خواص کاتالیزی این ترکیب در اپوکسایش سیکلوهگزن صورت گرفت. فعالیت نسبتاً خوب و گزینش‌پذیری ۱۰۰٪ در حضور این کاتالیزگر دیده می‌شود.

مقدمه

Re از کاتالیزگرهای مؤثر در اپوکسایش اولفین‌ها می‌باشند. کمپلکس‌های $\text{Mo}(\text{CO})_6$ و $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ از قدیمی‌ترین کاتالیزگرهای مولیبدن می‌باشند که واکنش‌پذیری آن‌ها در اپوکسایش به اثبات رسیده است [۴].

در این پژوهش، تلاش کردیم تا کاتالیزگر ناهمگن جدیدی از مولیبدن با مقاومت بالا و دارای قابلیت بازگردانی و استفاده مجدد را تهیه و شناسایی کنیم. به این منظور ابتدا سطح مزوپور کلروپروپیل‌دار شده را با اتصال کووالانسی به لیگاند افدرین متصل نمودیم و سپس با ترکیب $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ کمپلکس داده شد. شناسایی این کاتالیزگر توسط روش‌های طیف‌سنجی FT-IR، XRD، تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی (TEM) و SEM) و جذب اتمی صورت گرفت. فعالیت کاتالیستی در اپوکسایش سیکلوهاگزن بررسی شد.

مواد و روش

تهیه مزوپور SBA-16

پلورونیک و هگزادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم‌برومید در محلول هیدروکلریک اسید به طور کامل حل شد. سپس تترائیل‌اورتوسیلیکات به تدریج به محلول اضافه گردید و مخلوط در دمای 40°C به مدت ۶ ساعت و سپس در دمای 80°C نیز به همان مدت رفلاکس شد. سرانجام محصول جمع‌آوری و خشک شد. سورفاکتانت با حرارت دادن در دمای 550°C خارج گردید.

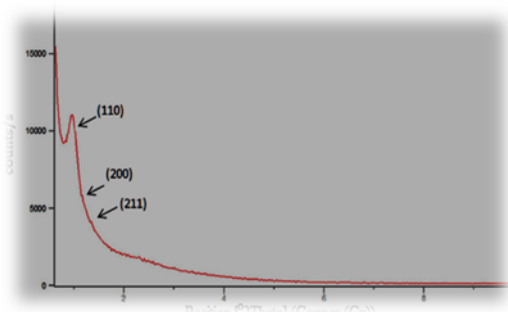
طبق قرارداد آیوپاک مواد متخلخل بر اساس اندازه حفره سه دسته‌اند [۱]؛ میکروپور (با اندازه حفره کوچکتر از ۲ نانومتر)، مزوپور (با اندازه حفره بین ۲-۵۰ نانومتر) و ماکروپور (با اندازه حفره بزرگتر از ۵۰ نانومتر). مواد مزوپور منسوب به مقاومت بالا، ناحیه سطحی و حجم حفره بزرگ هستند و مطابق اصول فنی به‌عنوان جاذب، تبادلگر یون، کاتالیزگر، بسترهای کاتالیزی و چندین کاربرد مرتبط دیگر مورد استفاده قرار می‌گیرند. یکی از ویژگی‌های مهم جامدات مزوپور قابلیت تغییرپذیری و اصلاح به شیوه‌های متعدد است. اصلاحات برای تنظیم عوامل سطحی به‌منظور تغییر خواص بافتی یا وارد نمودن عامل کاتالیزی جدید و نیز پایداری مزوپور صورت می‌گیرد. کشف مواد مزوپور خانواده M41S در سال‌های اخیر که یکی از اکتشافات جالب توجه در زمینه شیمی مواد است کاربرد غربال‌های مولکولی را به دامنه ترکیبات مزوپور نیز گسترش داد.

SBA-16 یک سیلیس متخلخل با مزوپورهای بزرگ جعبه‌مانند با اندازه بین ۱۵-۵ نانومتر است که در یک تقارن مکعبی سه بعدی آرایش یافته‌اند [۲]. اپوکسایش اولفین‌ها یکی از واکنش‌های اکسایشی بسیار اساسی در صنعت شیمیایی است که منجر به تولید مجموعه محصولات بسیار مهم می‌شود. تولید سالیانه یازده میلیون تن ایتیلن اکسید و پروپیلن اکسید توسط اپوکسایش ایتیلن و پروپیلن اهمیت این نوع واکنش را تا حدودی روشن می‌سازد. اپوکسیدها حدواسط‌های ارزشمندی در سنتز ترکیبات آلی و صنایع شیمیایی می‌باشند [۳]. کمپلکس‌های اکسو W، V، Mo و

یافته ها و بحث

در شکل ۱ که طیف FT-IR ترکیب 16-SBA-eph/Si-
MoO₂(acac) را نشان می‌دهد، پیک بلند و پهن در ناحیه
۱۳۵۰-۱۰۰۰ ناشی از ارتعاشات کششی C-O و C-N در
لیگاند افدرین و نیز ارتعاشات کششی پل سیلوکسان Si-O-
Si است. پیک‌های ریز در ناحیه حدود ۹۵۰ بیانگر حضور
گروه‌های سیس‌دی‌اکسومولیبدن در ترکیب است.
ارتعاشات کششی گروه‌های C=O و C=C در لیگاند
استیل استونات پیکی در ناحیه ۱۶۴۳ ظاهر کرده است.

شکل ۲ الگوی پراش اشعه ایکس نانوکاتالیزگر را نشان
می‌دهد. طبق این الگو یک پیک شدید که مربوط به صفحه
(۱۱۰) و دو پیک خفیف ناشی از صفحات (۲۰۰) و (۲۱۱)
در محدوده $2\theta = 0.8 - 1.8$ ظاهر گردیده‌اند که بر مزوپور
بودن بستر، بلورینگی، نظم و تقارن مکعبی Im3m آن
دلالت می‌کند. البته ضعیف‌تر شدن شدت پیک‌ها در
مزوپور ناهمگن شده در مقایسه با مزوپور همگن گواهی بر
اشغال شدن حفرات آن توسط کمپلکس مولیبدن و درواقع
تشکیل کاتالیزگر ناهمگن می‌باشد.



شکل ۱: طیف FT-IR ترکیب MoO₂-eph/Si-SBA-16
(acac)

اصلاح مزوپور SBA-16 توسط کلروپروپیل‌تری‌متوکسی
سیلان برای اصلاح بستر مزوپور، SBA-16 فعال شده و
تولون به بالن منتقل شد. در ادامه کلروپروپیل‌تری‌متوکسی
سیلان اضافه شد و مخلوط رفلاکس شد. سپس مخلوط
حاصل را صاف نموده و خشک شد.

تهیه 16-SBA-eph/Si

به‌منظور اتصال افدرین بر مزوپور SBA-16
کلروپروپیل‌دار شده ابتدا Clp-SBA-16 فعال شده به بالن
منتقل شد. سپس افدرین، تری‌اتیل‌آمین و استونیتریل به آن
اضافه گردید و مخلوط رفلاکس شد. سپس محصول
جداسازی و خشک شد.

تهیه 16-SBA-eph/Si-MoO₂(acac)

به‌منظور کمپلکس نمودن بستر اصلاح شده با
بیس‌استیل استوناتودی‌اکسو-مولیبدن (+6)، SBA-16-
eph/Si فعال شده و کمپلکس مولیبدن به بالن منتقل شد.
سپس متانول به مخلوط اضافه شده و رفلاکس گردید.
محصول نهایی جداسازی شد.

اپوکسایش سیکلوهگزن در حضور کاتالیزگر SBA-16-

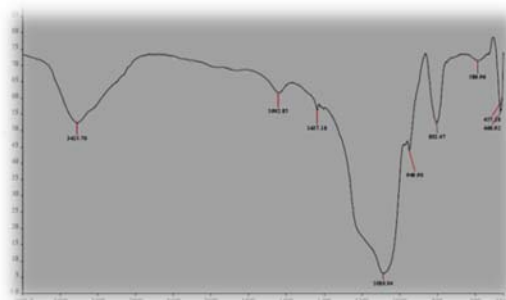
MoO₂(acac)-eph/Si

اپوکسایش سیکلوهگزن توسط کیومن‌هیدروپراکسید
در حضور کاتالیزگر SBA-16-eph/Si-MoO₂(acac)
صورت گرفت و بازده تشکیل اپوکسید و میزان
گزینش‌پذیری کاتالیزگر تعیین گردید.

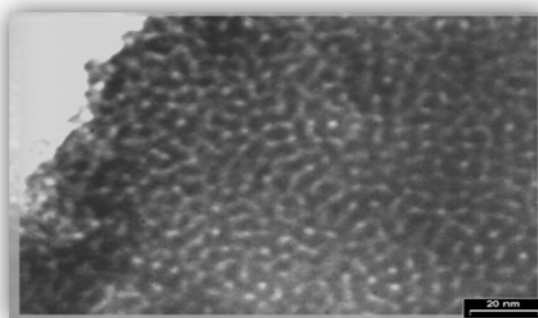
اکسنده مورد بررسی قرار گرفت که درصد تبدیل نسبتاً خوب و گزینش پذیری ۱۰۰٪ به دست آمد

جدول ۱- نتایج آزمون کاتالیزی ترکیب MoO₂-eph/Si-SBA-16 (acac)

اولفین	زمان (ساعت)	درصد تبدیل (%)	گزینش پذیری نسبت به اپوکسید (%)
سیکلو هگزن	۲۴	۴۷	۱۰۰
سیکلو هگزن	۸	۱۰	۱۰۰
اولفین	زمان (ساعت)	درصد تبدیل (%)	گزینش پذیری نسبت به اپوکسید (%)
سیکلو هگزن	۲۴	۴۷	۱۰۰
سیکلو هگزن	۸	۱۰	۱۰۰



شکل ۲: الگوی پراش اشعه ایکس MoO₂(acac)-eph/Si-SBA-16



شکل ۳- تصویر TEM کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن

منابع

- [1]- K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, J. Rouquerol, Pure. Appl. Chem. 57 (1985) 603.
 [2]- A. Corma, Chem. Rev. 97 (1997) 2373.
 [3]- R. Landau, G. A. Sullivan, D. Brown, Chemtech 9 (1979) 602.
 [4]- R.A. Shedon, J.A. Van Doorn, J. Catal. 31(1973) 427.

بحث و نتیجه گیری

کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن از طریق نامتحرک نمودن کاتالیزگر همگن مربوطه تهیه شد. پس از شناسایی این کاتالیزگر، فعالیت کاتالیزی آن در واکنش اپوکسایش سیکلو هگزن در حضور کیومن هیدرو پراکسید به عنوان