

واکنش‌های اپوکسایش با استفاده از پلی اکسوفسفومولیدات جایگزین شده با Mn(II) متصل بر روی مزوپور SBA-15 به عنوان کاتالیست

مریم زارع*

گروه علوم پایه، دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، گلپایگان، ایران

زینب مرادی شوئیلی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

چکیده: کاتالیست نانومقیاس SBA-POM با اتصال کووالان پلی اکسومولیدات جایگزین شده با $[PMnMo_{11}O_{39}]^{5-}Mn(II)$ بر روی SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی سنتز شد. نانوماده مزوپور SBA-POM با استفاده از روش‌های طیف سنجی گوناگون مانند FT-IR، SEM، XRD، BET و EDX شناسایی شد. نانوکاتالیست ناهمگن سنتز شده برای واکنش اپوکسایش الفین‌ها به کار گرفته شد که واکنش‌پذیری مناسب با بازده و گزینش‌پذیری بالا را در بیش‌تر موارد نشان داد. همچنین، نانوکامپوزیت ناهمگن تهیه شده از نظر شیمیایی پایدار بوده و برای بیش از ۵ چرخه کاتالیستی بدون کاهش چشمگیر در فعالیت کاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت. همچنین غیرفعال بودن محلول زیر صافی در واکنش کاتالیستی و نبود هیچ گونه مولیدن در محلول واکنش نشان می‌دهد که فرایند کاتالیستی به طور کامل به صورت ناهمگن انجام شده است.

کلمات کلیدی: کاتالیست ناهمگن؛ SBA-15؛ پلی اکسومولیدات؛ واکنش‌های اپوکسایش.

KEYWORDS: Heterogeneous catalyst; SBA-15; Polyoxomolybdate; Epoxidation reactions.

مقدمه

یکی از واحدهای سازنده با ارزش در سنتز فرآورده‌های صنعتی مهم مانند عطرها، روان کننده‌ها، رزین‌های اپوکسی، داروها، شیرین کننده‌ها و غیره هستند [۳]. بنابراین طراحی یک فرایند کاتالیستی با بازده و گزینش‌پذیری بالا برای اپوکسایش الکن‌ها به فرآورده‌های پراکسید در این حوزه مورد توجه می‌باشد. در دهه‌های گذشته،

اپوکسایش کاتالیست شده الکن‌ها یک حوزه پژوهشی مهم در صنعت و آزمایشگاه می‌باشد و در سال‌های اخیر دسته گسترده‌ای از کاتالیست‌های همگن و ناهمگن به این منظور مورد استفاده و آزمایش قرار گرفته‌اند [۱، ۲]. اپوکسیدها گروهی از مواد خام بسیار مهم در صنایع شیمیایی به حساب می‌آیند. این دسته از مواد

*E-mail: m_zare@gut.ac.ir

*عهده دار مکاتبات

همچنین، عامل دار کردن سطح حفره‌های ساختارهای مزوپور سیلیکا به وسیله انواع گروه‌های شیمیایی منجر به کاربردهای بسیاری مانند کاتالیستی، جداسازی، شناسایی شیمیایی، الک‌های مولکولی، اتصال زیست مولکول‌ها و ... در این دسته از مواد می‌شود [۱۹، ۱۸].

در این مطالعه، روش ساده‌ای برای اتصال کمپلکس پلی اکسومولیدات، $[PMnMo_{11}O_{39}]^{5-}$ ، بر روی سطح عامل دار شده SBA-15 با گروه‌های آمینی در شرایط ملایم آزمایشی بررسی شد. نانو ماده سنتز شده، SBA-POM، با استفاده از برخی روش‌ها مانند FT-IR، SEM، XRD، BET و EDX مطالعه و شناسایی شد. ویژگی‌های کاتالیستی نانوکاتالیست تهیه شده در واکنش اپوکسایش اولفین‌ها با استفاده از TBHP به عنوان منبع اکسیژن بررسی شد که عملکرد کاتالیستی مناسب، با بازده و گزینش پذیری بالا را نشان داد. نتیجه‌های آزمایشگاهی تأیید می‌کند که نانوماده کاتالیستی تهیه شده برتری‌های کاتالیست‌های اکسایش ناهمگن و همگن را دارا می‌باشد. استفاده از SBA-15 منجر به سادگی جداسازی شده و در نتیجه، امکان بازیابی فرایند کاتالیستی برای چندین واکنش متوالی بدون کاهش چشمگیری در فعالیت کاتالیستی را فراهم می‌کند.

بخش تجربی

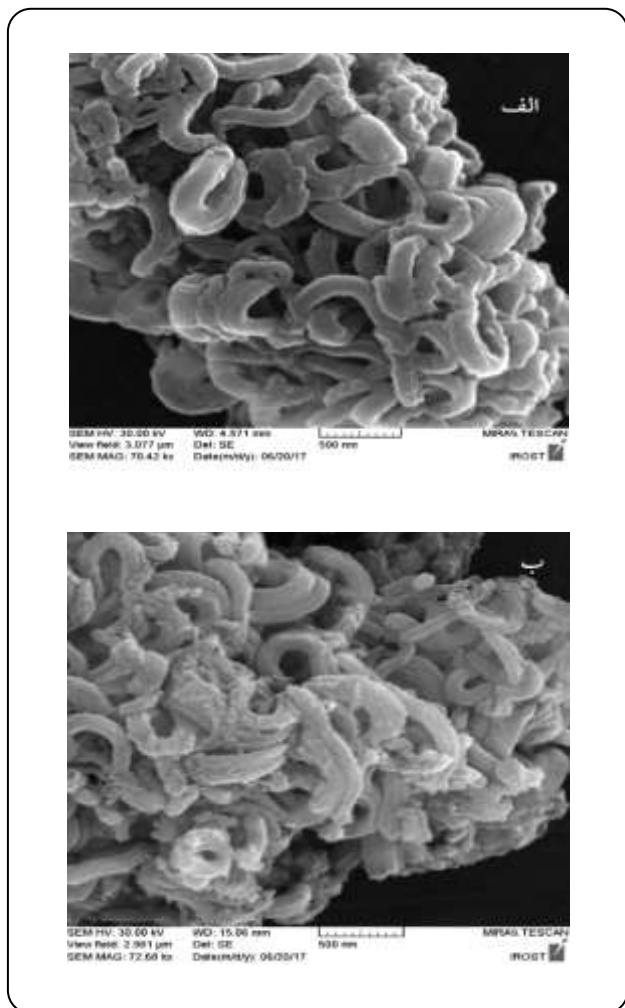
دستگاه‌ها و روش‌های آزمایشگاهی

همه واکنش‌های شیمیایی غیر از موردهایی که مشخص شده است، در جو بی اثر انجام شده اند. تمام واکنش‌های شیمیایی از منابع تجاری خریداری و بدون خالص سازی مصرف شدند. داده‌های پراکندگی پرتو X نمونه‌های پودری (PXRD) با استفاده از دستگاه Philips X'Pert MPD diffractometer ($Cu-K\alpha$ X-radiation, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) به دست آمد. اندازه گیری مقدار مولیدن نشسته بر سطح بستر و مقدار مولیدن شسته شده در محلول واکنش با استفاده از طیف سنجی نشر اتمی با پلاسمای جفت شده القایی (ICP-AES) و با استفاده از طیف سنج مدل Perkin-Elmer AA-300 انجام شد. طیف های FT-IR نمونه ها به صورت قرص های KBr با دستگاه طیف سنج Alpha-Bruker FT-IR به دست آمد. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه KYKY-EM3200 تهیه شد. تجزیه عنصری با دستگاه طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS یا EDX) از سری MIRA3 FEG-SEM انجام شد. آنالیزهای کروماتوگرافی گازی (GC) بر روی دستگاه Agilent Technologies 6890N با ستونی به اندازه‌های $1.00 \mu m \times 250 \mu m \times 60.0 m$ انجام شد.

سامانه‌های کاتالیستی متعددی برای اپوکسایش انتخابی الفین‌ها شناسایی شده است. در این میان کمپلکس‌های مولیدن به عنوان کاتالیست‌های مناسبی برای این واکنش‌ها شناخته شده اند.

پلی اکسومتالات‌ها (POMs) گروه گسترده‌ای از کلاسترهای آنیونی اکسید فلزی شامل عنصرها گروه V و VI بلوک d مانند V، Nb، Ta، Mo و W در بالاترین حالت اکسایش خود هستند [۴]. هتروپلی اکسومتالات‌ها با فرمول عمومی $[X_xM_mO_y]^{n-}$ ($x < m$) گروهی از POMs هستند که در آن X یک هترواتم، به طور معمول از گروه‌های اصلی شامل P، Si، Ge، As، Se و غیره می‌باشد [۵]. به علت ویژگی‌های یگانه مانند تنوع و قابلیت دسترسی، پلی اکسومتالات‌ها نقش‌های مهمی را در بسیاری از حوزه‌ها مانند شیمی ساختاری، فوتوشیمی، شیمی سطح و نیمه هادی‌ها بازی می‌کنند [۶، ۷]. ویژگی‌های کاتالیستی پلی اکسومتالات‌ها نیز توجه زیادی را به خود جلب کرده است زیرا ویژگی‌های اسیدی و ردوکس آن‌ها می‌تواند در سطح اتمی و مولکولی با تغییر ترکیب شیمیایی کنترل شود [۸، ۹].

کاتالیست‌های همگن به طور معمول فعالیت کاتالیستی و گزینش‌پذیری بالایی دارند اما ناپایداری کاتالیست در طی فرایند و نیز سختی بازیابی دوباره آن‌ها از مخلوط واکنش، کاربرد آن‌ها را در صنعت محدود می‌نماید [۱۰]. یکی از راه‌های غلبه بر این محدودیت تهیه کاتالیست‌های ناهمگن با اتصال گونه‌های فعال کاتالیستی در سطح بستر جامد مناسب می‌باشد [۱۱-۱۴]. از این نظر، مزوساختارها سیلیکا یتوجه زیادی را به خود جلب کرده است. زیرا این ترکیب‌ها برتری‌های زیادی مانند اندازه سطح بالا، حفره‌های کنترل شده و هم شکل و نیز تعداد زیاد گروه‌های سیلانول سطحی را دارا هستند. در بین این ترکیب‌ها، ساختارهای مزوپور SBA-15 برخی ویژگی‌های یگانه‌ای را نشان می‌دهند که به عنوان بستر برای اتصال انواع کاتالیست‌ها مناسب می‌باشد. ساختارهای SBA-15 دارای آرایش شش وجهی موازی از کانال‌ها با سطح ویژه زیاد ($600-1000 \text{ m}^2/\text{g}$)، قطر حفره‌های بین ۵ تا ۳۰ nm و دیواره‌های نازک می‌باشد [۱۵]. مساحت سطح بالای این ترکیب‌ها، منجر به افزایش مرکزهای فعال با پراکندگی بالا در سطح می‌شود و اندازه حفره‌های آن به اندازه‌ای است که باعث دسترسی آسان به مرکزهای کاتالیستی حتی برای سابستریت‌های حجیم می‌شود [۱۶]. دیواره‌های نازک منجر به پایداری گرمایی بالاتری برای SBA-15 نسبت به سایر ساختارهای نانوحفره سیلیکا می‌شود [۱۷]. این ویژگی‌ها منجر می‌شود تا SBA-15 بستر ایده آلی برای کمپلکس‌های کاتالیستی باشد.



شکل ۱. تصاویر SEM SBA-15 (الف) عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی SBA-15/NH₂ (ب) عامل‌دار شده با پلی اکسومتالات SBA-POM.

به مدت ۶۰-۲۰ دقیقه در ۹۵ °C هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله GC بررسی شد. تمامی واکنش‌ها دست کم ۲ بار انجام شده و نتیجه‌ها با نمونه‌های استاندارد مقایسه شد.

نتیجه‌ها و بحث

روش‌های شناسایی نانوکامپوزیت SBA-POM

تصویرها SEM نانوکامپوزیت SBA-POM و SBA-15/NH₂ در شکل ۱ نشان داده شده است. مواد دارای ریخت شناسی به نسبت میله مانند می‌باشند که توافق خوبی با ساختار SBA-15 دارد [۲۲]. افزون بر این، نتیجه‌ها به روشنی نشان می‌دهد که ساختار مزوپور SBA-15 در طی فرایند اتصال مراکز POM بر روی بستر به خوبی حفظ شده است.

سنتز بستر مزوپور SBA-15 عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی (SBA-15/NH₂)

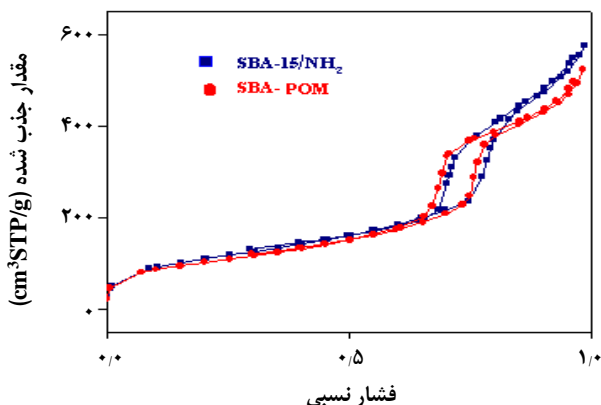
بستر مزوپور سیلیکا که به وسیله گروه‌های آمینی عامل‌دار شده، مطابق روشی که پیش از این در منبع‌ها گزارش شده است، با اندکی تغییرهای لازم سنتز شد [۲۰]. به طور خلاصه، کوپلیمر EO20PO70EO20 (پلی(اتیلن اکسید)پلی(پروپیلن اکسید)) به عنوان منبع پلی(اتیلن اکسید) به عنوان الگو، تترا اتیل اورتوسیلیکات به عنوان منبع Si و ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) به عنوان منبع گروه‌های آمینو پروپیل سطحی استفاده شد. ۴ گرم از محلول آبی ۱۰٪ از P123 به ۱۰ میلی لیتر آب مقطر افزوده شد و سپس ۸/۲۸ گرم تترا اتیل سیلیکات افزوده شده و مخلوط به مدت ۳ ساعت در دمای ۴۰ °C هم‌زده شد. سپس ۰/۲۴۴ گرم APTE افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ °C هم‌زده شد و سپس به مدت ۲۴ ساعت در اتوکلاو در دمای ۱۰۰ °C قرار داده شد. جامد به دست آمده صاف شده، با آب داغ شستشو داده شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۶۰ °C خشک شد. برای حذف کوپلیمر P123 از روش استخراج سوکسله به وسیله اتانول و به مدت ۳ روز استفاده شد. مواد به دست آمده در دمای ۶۰ °C به مدت ۲۴ ساعت خشک شد تا فراورده SBA-15/NH₂ به دست آید.

سنتز نانوکامپوزیت SBA-POM

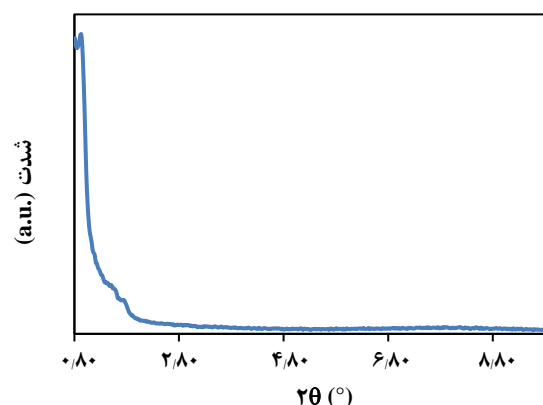
پلی اکسومتالات جایگزین شده با [PMnMo₁₁O₃₉]⁵⁻ Mn(II) با استفاده از روشی که پیش از این به وسیله پاتل و همکاران گزارش شده است، سنتز شد [۲۱]. به طور خلاصه، ۱/۴۴ گرم از H₃PMo₁₂O₄₀.nH₂O در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و pH محلول به وسیله NaOH به ۴/۸ رسانده شد. محلول تا ۹۰ °C گرم شده، سپس ۱۰۰ میلی گرم MnCl₂.4H₂O به محلول افزوده شد. محلول به مدت یک ساعت در ۹۰ °C هم‌زده شد و سپس صاف شد. به محلول به دست آمده، ۴۰۰ میلی گرم از SBA-15/NH₂ افزوده شده و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. جامد به دست آمده سپس جداسازی و چندین بار با آب و سپس اتانول شستشو داده شد. فراورده به مدت ۸ ساعت در دمای ۷۰ °C خشک شد و جامد SBA-POM به دست آمد.

روش کلی برای بررسی واکنش‌های کاتالیستی اپوکسایش

به محلولی از الکن (۱ mmol) SBA-POM (۰/۰۰۵ mmol) نسبت به Mo) ، کلروبنزین (۱ mmol) به عنوان استاندارد درونی و TBHP ۱ mmol به عنوان اکسیدکننده افزوده شد. مخلوط به دست آمده



شکل ۳ - ایزوترم جذب و واجذب نیتروژن SBA-15 عامل دار شده با گروه‌های آمینی SBA-15/NH₂ و SBA-15 عامل دار شده با پلی اکسومتالات SBA-POM.



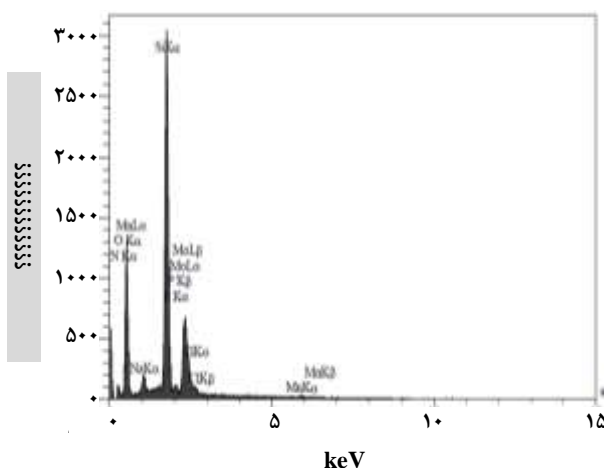
شکل ۲- الف) طیف XRD نانوکامپوزیت SBA-15 عامل دار شده با پلی اکسومتالات SBA-POM.

جدول ۱- پارامترهای بافتی SBA-15/NH₂ و SBA-POM.

مواد	$a_{s,BET}$ (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	$r_{p,peak}$ (BJH)(nm)
SBA - 15/NH ₂	۳۸۱/۱۵	۰/۸۷۱۹	۴/۶۱
SBA- POM	۳۱۵/۹۸	۰/۷۱۱۵	۴/۶۱

شکل ۲ طیف XRD نانوکامپوزیت تهیه شده SBA-POM را نشان می‌دهد. سه پیک دیده شده در زاویه‌های پایین مربوط به انعکاس صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۲۰۰) در تقارن شش وجهی p6mm می‌باشد که در تطابق خوبی با گزارشاتی است که پیش از این برای SBA-15 ارائه شده است [۲۳]. این مشاهده‌ها نشان داد که ساختار SBA-15 پس از عامل دار کردن سطح و نشان دادن گونه پلی اکسومولیبدات به خوبی حفظ شده است.

همدمای جذب و واجذب N₂ سیلیکا عامل دار SBA-15/NH₂ و ماده مزوپور پیوند شده با پلی اکسومتالات در شکل ۳ نمایش داده شده است. چگونگی تغییرهای جذب نیتروژن بر حسب فشار نسبی P/P₀ یک همدمای نوع چهارم با پسماند نوع اول را نشان می‌دهد. با توجه به طبقه بندی همدمها در پنج گروه توسط آیوپاک می‌توان چنین استنباط نمود که رفتار مواد یاد شده در حوزه مواد مزوپور می‌باشند [۲۴، ۲۵]. ویژگی‌های بافتی هر دو ماده مانند مساحت سطح BET، حجم کلی روزنه‌ها و اندازه روزنه‌ها در جدول ۱ به‌طور خلاصه مورد مقایسه قرار گرفته است. مقایسه نتیجه‌ها برای SBA-15/NH₂ و SBA-POM به‌طور روشن نشان می‌دهد که ماده مزوپور اولیه مساحت سطح و حجم روزنه‌های بزرگتری نسبت به ماده مزوپور اصلاح شده دارد.



شکل ۴ - الف) طیف EDX نانوکامپوزیت SBA-15 عامل دار شده با پلی اکسومتالات SBA-POM.

این اختلاف به دلیل حضور واحد های پلی اکسومتالات پیوند شده به سطح درونی ماده میزبان است [۲۶]. طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) برای نانوکامپوزیت SBA-POM در شکل ۴ نشان داده شده است. از این طیف وجود عنصرهای Fe، Si، O، N، C، Mo، P و Mn در نمونه به خوبی روشن می‌شود. همچنین، نتیجه‌های آنالیز EDX مقدار مولیبدن تثبیت شده بر روی سطح را ۰/۱۵۵ mol% (۱۴/۹۰ wt%) نشان داد که در تطابق خوبی با نتیجه‌های آنالیز عنصری ICP است. نتیجه‌های به دست آمده از EDX و ICP به خوبی نشان می‌دهد که گونه فعال پلی اکسومتالات با موفقیت بر روی سطح SBA-15 متصل شده است.

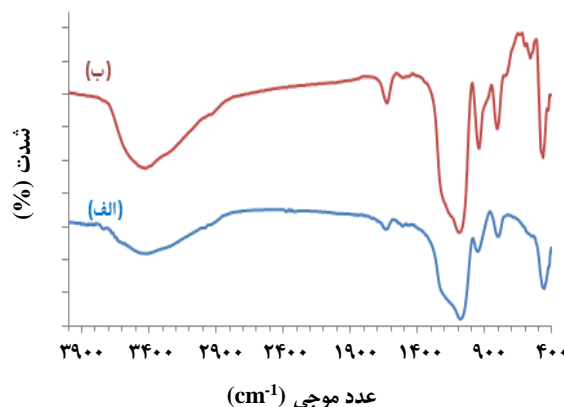
جدول ۲- تعیین نوع حلال در اکسیداسیون سیکلواکتن با استفاده از نانوکامپوزیت SBA-POM*

درصد تبدیل (%)	حلال	مقدار کاتالیست (mg)	ردیف
۹۸	دی کلرواتان	۵	۱
۴۴	دی کلرومتان	۵	۲
۸۹	کلروفرم	۵	۳
۱۰	آب	۵	۴
۱۷	استونیتریل	۵	۵
۱۱	متانول	۵	۶

* شرایط واکنش: ۰/۲ mmol سیکلواکتن؛ ۰/۴ mmol اکسنده TBHP محلول در آب. واکنش‌ها تحت بازروانی به مدت ۲ ساعت انجام شد.

دی کلرواتان و استونیتریل) پس از گذشت ۲ ساعت از زمان آغاز واکنش بررسی و دی کلرواتان به عنوان بهترین حلال برای این سامانه شناخته شد (جدول ۲). حلال‌های کوئوردینه شونده مانند متانول همانند ترشیوبوتیل الکل که فرآورده جانبی واکنش اکسایش در حضور TBHP است، به دلیل رقابت با اکسنده در کوئوردینه شدن به مرکز فلزی، حلال‌های نامناسبی برای این سامانه به حساب می‌آیند [۲۸]. همچنین، فعالیت کاتالیستی با چهار مقدار متفاوت از کاتالیست برابر با ۱، ۳، ۵، ۱۰ میلی گرم درحالی که مقدار سوپسترا (۰/۲ mmol) و مقدار اکسنده (۰/۴ mmol) ثابت است، امتحان شد. نتیجه‌ها نشان داد که درصد تبدیل با افزایش مقدار کاتالیست از ۵ تا ۱۰ و همچنین کاهش کاتالیست از ۵ به ۱ میلی گرم، کاهش چشمگیری دارد (جدول ۳، ردیف ۹-۱۲). آزمایش‌های شاهد در نبود کاتالیست و در حضور SBA-15 درصد تبدیل جزئی را بعد از ۲ ساعت می‌دهند. همچنین، اثر دمای واکنش در اکسایش سیکلواکتن بررسی شد (جدول ۳، ردیف ۴-۸). به طوری که انتظار می‌رفت درصد تبدیل سیکلواکتن با افزایش دما تا ۸۰ °C افزایش یابد. ولی افزایش دما از ۸۰ تا ۹۰ °C باعث کاهش درصد تبدیل سیکلواکتن شده است.

نانو کامپوزیت SBA-POM به عنوان کاتالیست برای اکسایش الفین‌های گوناگون به کار برده شد که نتیجه‌های آن در جدول ۴ دیده می‌شود. با استفاده از سامانه کاتالیستی که شامل کاتالیست SBA-POM و اکسنده TBHP است، الفین‌های گوناگونی با بازده و گزینش پذیری مطلوب اکسایش دار شدند. فرآورده‌های اکسایش استابرن با ترشیوبوتیل هیدروپراکسید، استابرن اپوکسید و بنزالدهید است که از تجزیه اپوکسید به دست می‌آید. همچنین بازده و گزینش پذیری درخشان



شکل ۵. طیف های SBA-15 FT-IR (الف) عامل دار شده با گروه های آمینی SBA-POM و (ب) عامل دار شده با پلی اکسومتالات SBA-POM.

طیف‌های FT-IR نمونه‌های سنتز شده در بازه‌ی ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ برای مقایسه در شکل ۵ نشان داده شده است. شیوه‌های ارتعاشی مربوط به ساختارهای شناخته شده SBA-15 مربوط به گروه‌های OH در ۳۳۲۸ cm⁻¹، Si-O-Si در ۱۰۷۰ و ۸۰۳ cm⁻¹ دیده شدند. شیوه ارتعاشی گروه‌های Si-OH و Si-O به ترتیب در ۹۵۶ cm⁻¹ و ۴۶۲ cm⁻¹ ظاهر شد که مطابق با مقادیری است که پیش از این گزارش شده است [۲۷]. نوارهای جذبی دیده شده در ۱۰۴۰، ۹۴۲، ۸۸۵ و ۷۹۹ cm⁻¹ طیف مربوط به نانو کامپوزیت SBA-POM به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Mo-O-Mo و Mo-O، P-O، Mo-O-Mo و Mo-O، P-O در مقایسه با H₃PMo₁₂O₄₀ دلالت می‌باشد که به طور معمول برای ارتعاش متقارن پلی اکسومولیبدات‌ها شناخته شده است [۴]. جابه‌جایی فرکانس‌های مربوط به پیوندهای Mo-O، P-O، Mo-O-Mo و Mo-O، P-O در مقایسه با H₃PMo₁₂O₄₀ دلالت بر حضور Mn(II) در ساختار پلی اکسومولیبدات دارد. نوار دیده شده در ۴۶۱ و ۴۲۶ cm⁻¹ مربوط به ارتعاش پیوند Mn-O می‌باشد [۲۱]. پیک‌های دیده شده در طیف‌های FT-IR به روشنی اتصال گونه پلی اکسومتالات MnPOM را بر سطح SBA-15/NH₂ و تشکیل نانو کامپوزیت SBA-POM را نشان می‌دهد.

بررسی واکنش‌های اپوکسایش اولفین‌ها با استفاده از نانو کاتالیست SBA-POM

به منظور ارزیابی فعالیت کاتالیستی جامد SBA-POM در واکنش‌های اپوکسایش، اکسایش سیکلواکتن با TBHP به عنوان اکسنده در حضور کاتالیست، در شرایط و حلال‌های متفاوت بررسی شد. برای مقایسه، میزان بازده اکسایش سیکلواکتن در حلال‌های متفاوت (متانول، دی کلرومتان، کلر فرم، آب،

جدول ۳ - پیدا کردن مقادیر بهینه کاتالیست، سابستریت و اکسنده برای اکسیداسیون سیکلواکتین با استفاده از اکسنده TBHP محلول در آب و نانوکامپوزیت SBA-POM.

ردیف	تبدیل (%)**	زمان (h)	گزینه پذیری نسبت به اپوکسید	مقدار کاتالیست (mg)	مقدار سابستریت (mmol)	مقدار اکسنده (mmol)	دما
۱	۹	۲	۹۵	۵	۰/۲	۰/۴	RT
۲	۲۱	۲	۱۰۰	---	۰/۲	۰/۴	۸۰
۳**	۱۹	۲	۱۰۰	۵	۰/۲	۰/۴	۸۰
۴	۳۱	۲	۱۰۰	۵	۰/۵	۱	۴۵
۵	۴۷	۲	۱۰۰	۵	۰/۵	۱	۶۵
۶	۶۵	۲	۹۵	۵	۰/۵	۱	۸۰
۷	۶۱	۲	۱۰۰	۵	۰/۵	۱	۸۵
۸	۶۲	۲	۱۰۰	۵	۰/۵	۱	۹۰
۹	۶۲	۲	۱۰۰	۱	۰/۲	۰/۴	۸۰
۱۰	۷۳	۲	۱۰۰	۳	۰/۲	۰/۴	۸۰
۱۱	۹۸	۲	۹۵	۵	۰/۲	۰/۴	۸۰
۱۲	۶۳	۲	۱۰۰	۱۰	۰/۲	۰/۴	۸۰

* واکنش ها تحت بازروانی در ۱ mL حلال دی کلرواتان انجام شد. ** تبدیل های GC بر اساس الکنهای اولیه محاسبه شده است. *** واکنش در حضور SBA-15 انجام شده است.

جدول ۴ - اکسیداسیون کاتالیستی الکن های گوناگون با استفاده از اکسنده TBHP و نانوکامپوزیت SBA-POM.*

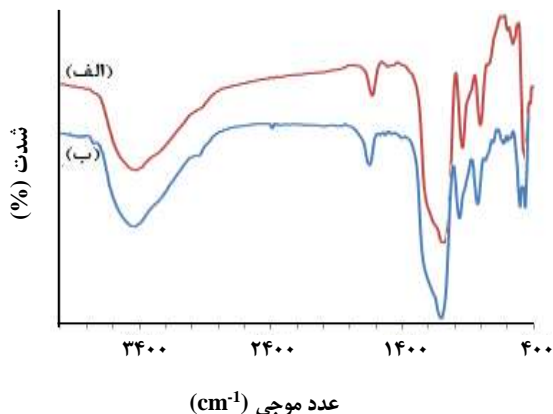
ردیف	سابستریت	تبدیل (%)	زمان (h)	گزینه پذیری نسبت به اپوکسید
۱	سیکلواکتین	۹۸	۲	۹۵
۲	سیکلوهگزن	۹۳	۲	۹۶
۳	۴-متیل استایرن	۶۶	۴	۷۵
۴	استایرن	۷۰	۴	۵۰
۴	۱-اکتن	۹۷	۳	۹۳

* واکنش ها تحت بازروانی در ۱ mL حلال دی کلرواتان انجام شد. شرایط واکنش: ۵ mg کاتالیست: ۰/۲ mmol الکن: ۰/۴ mmol اکسنده TBHP.

متوالی استفاده شد. همان گونه که در جدول ۵ دیده می شود، سرعت واکنش به طور تدریجی در چرخه های متوالی از ۹۸٪ به ۸۷٪ کاهش یافته است. برای اطمینان از ماهیت ناهمگن بودن فرایند کاتالیستی و این که کاتالیست واجذب شده در طول واکنش مسؤول واکنش اکسایش نبوده است، کاتالیست را پس از ۱ ساعت پیش از کامل شدن واکنش از محلول واکنش جدا کرده و اجازه داده شد تا واکنش ادامه پیدا کند. نتیجه ها نشان داد که بازده واکنش از ۴۴٪ به ۵۰٪ افزایش یافته است. بنابراین مقدار بسیار ناچیزی از گونه پیش از کاتالیست درون محلول شسته شده است. همچنین بررسی طیف FT-IR جامد باز یافت شده (شکل ۶) نشان داد، ساختار نانوکامپوزیت SBA-POM تغییر محسوسی نداشته است.

برای سیکلوهگزن و سیکلواکتین در این سامانه دیده می شود. گزینه پذیری اکسایش سیکلوهگزن نسبت به فرآورده اپوکسید و تشکیل نشدن سیکلوهگزن ۱-ال در این فرایند تأیید می کند که واکنش از مسیر رادیکالی پیش نرفته است [۲۹]. همچنین الفین های خطی که واکنش پذیری کمی دارند در این سامانه بازده بالا و گزینه پذیری بسیار خوبی نسبت به فرآورده اپوکسید دارند.

باز یافت و پایداری کاتالیست با استفاده دوباره جامد در چرخه های پی در پی در اپوکسایش سیکلواکتین در شرایط یکسان امتحان شد. بدین منظور، پس از کامل شدن اپوکسایش سیکلواکتین در دمای واکنش، کاتالیست از محلول واکنش جدا شده و با حلال دی کلرواتان شسته و در دمای ۶۰°C خشک شد. سپس کاتالیست باز یافت شده در چرخه های



شکل ۶- طیف FT_IR نانوکاتالیست SBA-POM قبل (الف) و پس از ۵ چرخه کاتالیستی (ب).

جدول ۵ - بررسی قابلیت استفاده دوباره از کاتالیزور SBA-POM در اپوکسایش گزینش پذیر سیکلواکتن.

چرخه	درصد تبدیل	گزینش پذیری
۱	۹۸	۹۵
۲	۹۵	۹۷
۳	۹۰	۹۷
۴	۸۹	۹۵
۵	۸۷	۹۵

شرایط واکنش: ۵ mg کاتالیزور، ۰/۲ mmol سیکلواکتن، ۰/۴ mmol TBHP، ۱ mL دی کلرواتان، ۸۰ °C، ۲h

قدردانی

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان و دانشگاه گیلان برای حمایت از این پروژه پژوهشی، ابراز می‌دارند. نویسندگان اعلام می‌دارند که هیچ گونه تضاد منافی ندارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۰/۱۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۲/۳

نتیجه گیری

در این مطالعه، نانوکامپوزیت SBA-POM با موفقیت از طریق اتصال پلی اکسومتالات MnPOM بر روی سطح SBA-15 عامل دار شده با گروه‌های NH_2 سنتز و شناسایی شد. افزون بر این، واکنش اپوکسایش الکن‌های گوناگون با استفاده از اکسنده TBHP محلول در آب و در حضور نانوکامپوزیت سنتز شده SBA-POM با بازده درخشانی و گزینش پذیری بالا نسبت به فراورده اپوکسید انجام شد.

مراجع

- [1] Zhu Y., Wang Q., Cornwall R.G., Shi Y., *Organocatalytic Asymmetric Epoxidation and Aziridination of Olefins and Their Synthetic Applications*, *Chem. Rev.*, **114**: 8199-8256 (2014).
- [۲] نعلبندی، احمد؛ خلیلی، علی، اصغر، اپوکسیداسیون روغن سویا توسط کاتالیست ناهمگن سیلیکا سولفوریک اسید، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۴) ۳۳: ۱۹ تا ۲۹ (۱۳۹۳).
- [3] Mallat T., Baiker A., *Oxidation of Alcohols with Molecular Oxygen on Solid Catalysts*, *Chem. Rev.*, **104**: 3037-3058 (2004).
- [4] Narkhede N., Singh S., Patel A., *Recent Progress on Supported Polyoxometalates for Biodiesel Synthesis Via Esterification and Transesterification*, *Green Chem.*, **17**: 89-107 (2015).
- [5] Patel K., Patel A., *Functionalization of Keggin Type Manganese Substituted Phosphotungstate by R(-)-1-Cyclohexylethylamine: Synthesis and Characterization*, *Inorg. Chim. Acta.*, **382**: 79-83 (2012).
- [6] Wang S., Yang G., *Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions*, *Chem. Rev.*, **115**: 4893-4962 (2015).

- [7] Fielden J., Quasdorf K., Croninc L., Kögerler P., **A Fluorophosphate-Based Inverse Keggin Structure**, *Dalton Trans.*, **41**: 9876-9878 (2012).
- [8] Zhou Y., Guo Z., Hou W., Wang Q., Wang J., **Polyoxometalate-Based Phase Transfer Catalysis for Liquid-Solid Organic Reactions: A Review.**, *Catal. Sci. Technol.* **5**: 4324-4335 (2015).
- [9] Moradi-Shoeili Z., Zare M., Bagherzadeh M., **Synthesis and Characterization of Magnetic Silica-Supported Mn(II)-Substituted Polyoxophosphotungstate as Catalyst in Sulfoxidation Reaction**, *J Nanopart Res.*, **18**: 298-306 (2016).
- [10] Polshettiwar V., Luque R., Fihri A., Zhu H., Bouhrara M., Basset J.M., **Magnetically Recoverable Nanocatalysts.**, *Chem. Rev.*, **111**: 3036-3075 (2011).
- [11] Zare M., Moradi-Shoeili Z., Ashouri F., Bagherzadeh M., **Heterogeneous SBA-15-Supported Oxoperoxomolybdenum(VI) Complex for Enhanced Olefin Epoxidation.**, *Catal. Commun.*, **88**: 9-12 (2017).
- [12] Yang W., Liu H., Li Y., He D., **Interaction Mechanism of Ni(NO₃)₂·6H₂O and P123 in Preparing Highly-Dispersed Ni/SBA-15 Catalytic Materials.**, *Microporous Mesoporous Mat.*, **228**:174-181 (2016).
- [۱۳] جورشعبانی میلاد؛ بدیعی علیرضا؛ لشگری نگار؛ محمدی زیارانی قدسی، تهیه و شناسایی نانومتخلخل V-SBA-16 و کاربرد آن به عنوان کاتالیست در فرایند اکسایش مستقیم بنزن به فنل، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۳)۳۴: ۱۳ تا ۲۰ (۱۳۹۴).
- [۱۴] ممیز فروغ؛ توفیقی داریان جعفر؛ علیزاده علی محمد، اثر بارگذاری فلزهای سرییم و زیرکونیم بر پایه HZSM-5 برای تولید الفین های سبک از نفتا، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱)۳۳: ۳۷ تا ۴۷ (۱۳۹۳).
- [15] Gawande M.B., Monga Y., Zboril R., Sharma R.K., **Silica-Decorated Magnetic Nanocomposites for Catalytic Applications.**, *Coord. Chem. Rev.*, **288**: 118-143 (2015).
- [16] Ariga K., Vinu A., Hill J.P., Mori T., **Coordination Chemistry and Supramolecular Chemistry in Mesoporous Nanospace.**, *Coord. Chem. Rev.*, **251**: 2562-2591 (2007).
- [17] Dragoi A. U, B., Chirieac A., Ciotonea, C., Royer S., Duprez D., Mamede A.S., Dumitriu E., **Composition-Dependent Morphostructural Properties of Ni-Cu Oxide Nanoparticles Confined Within the Channels of Ordered Mesoporous SBA-15 Silica.**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**: 3010 (2013).
- [18] Bagherzadeh M., Zare M., Amini M., Salemnoush T., Akbayrak S., Özkaz S., **Epoxidation of Olefins Catalyzed by A Molybdenum-Schiff Base Complex Anchored in the Pores of SBA-15.**, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **395**: 470-480 (2014).
- [19] Duan L., Fu R., Zhang B., Shi W., Chen Sh., Wan Y., **An Efficient Reusable Mesoporous Solid-Based Pd Catalyst for Selective C₂ Arylation of Indoles in Water**, *ACS Catal.*, **6**: 1062-1074 (2016).
- [20] Park S.E., Han D.S., Han S.C., Jin M.J., Ohsuna T., **Amino-Functionalized SBA-15 Type Mesoporous Silica Having Nanostructured Hexagonal Platelet Morphology.**, *Chem. Commun.*, **39**: 4131-4133 (2006).

- [21] Patel A., Pathan S., Keggin-Type Cesium Salt of First Series Transition Metal-Substituted Phosphomolybdates: One-Pot Easy Synthesis, Structural, and Spectral Analysis, *J. Coord. Chem.*, **65**: 3122-3132 (2012).
- [22] Yan B., Li Y., Luminescent Ternary Inorganic-Organic Mesoporous Hybrids Eu(TTASi-SBA-15)phen: Covalent Linkage in TTA Directly Functionalized SBA-15, *Dalton Trans.*, **39**: 1480-1487 (2010).
- [23] Li Y., Yan B., Liu J.L., Luminescent Organic-Inorganic Hybrids of Functionalized Mesoporous Silica SBA-15 by Thio-Salicylidene Schiff Base., *Nanoscale Res. Lett.*, **5**: 797-804 (2010).
- [24] Zhang L., Yu C., Zhao W., Hua Z., Chen H., Li L., Shi J., Preparation of Multi-Amine-Grafted Mesoporous Silicas and their Application to Heavy Metal Ions Adsorption, *J. Non-Cryst. Solids*, **353**: 4055-4061(2007).
- [25] Quintanilla D.P., Hierro I., Fajardo M., Sierra I., Preparation of 2-Mercaptobenzothiazole-Derivatized Mesoporous Silica and Removal of Hg(II) from Aqueous Solution, *J. Environ. Monit.* **8**: 214-222 (2006).
- [26] Nunes C.D., Pillinger M., Valente A.A., Rocha J., Lopes A.D. Goncalves I.S., Dioxomolybdenum(VI)-Modified Mesoporous MCM-41 and MCM-48 Materials for the Catalytic Epoxidation of Olefins, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3870-3877 (2003).
- [27] Bagherzadeh M., Zare M., Salemnoush T., Özkar S., Akbayrak S., Immobilization of Dioxomolybdenum(VI) Complex Bearing Salicylidene 2-Picoloyl Hydrazone On Chloropropyl Functionalized SBA-15: A Highly Active, Selective and Reusable Catalyst in Olefin Epoxidation, *Appl. Catal. A: Gen.*, **475**: 55-62 (2014).
- [28] Ferreira P., Goncalves I.S., Kuhn F.E., Lopes A.D., Martins M.A., Pillinger M., Pina A., Rocha J., Romao C.C., Santos A.M., Santos T.M., Valente A.A., Mesoporous Silicas Modified with Dioxomolybdenum(VI) Complexes: Synthesis and Catalysis., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**: 2263–2270 (2000).
- [29] Thiel W.R., Priermeier T., The First Olefin-Substituted Peroxomolybdenum Complex: Insight into a New Mechanism for the Molybdenum-Catalyzed Epoxidation of Olefins., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**: 1737–1738 (1995).