



Semnan University

Applied Chemistry Today

Journal homepage: <https://chemistry.semnan.ac.ir/>

ISSN: 2981-2437



Research Article

Synthesis and characterization of mono substituted polyoxometalate incorporation into amorph silica and catalytic activity of these compounds in selective oxidation of aromatic amines with hydrogen peroxide

Mostafa Riahi Farsani ^{a,*}, Bahram Yadollahi ^{b,}, Setareh Abolghasemi Dehnavi ^a

^aDepartement of Chemistry, Faculty of Science, Shahrekord University, Shahrekord, Iran

^bDepartment of Chemistry, University of Isfahan. Isfahan 81746-73441, Iran

PAPER INFO

Article history:

Received: 25/Feb/2025

Revised: 14/May/2025

Accepted: 19/May/2025

Keywords:

oxidation of amines,
polyoxometalates,
hydrogen peroxide,
amorph silica.

ABSTRACT

In this study, the selective oxidation of aromatic amines using hydrogen peroxide as an green oxidant and a polyoxometalate catalyst modified with first-row transition metals in a silica matrix was performed. Initially Mono substituted Keggin type Polyoxometalates with first row transition metals (TBA)_x[PW₁₁MO₃₉].nH₂O (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) were synthesised and then incorporated into a silica matrix by using sol-gel method. The synthesized compounds were characterized using techniques such as EDAX, CHNS, XRD, SEM, and TG-DTG. For selecting the best catalyst, oxidation of aniline was performed with all catalysts and polyoxometalate substituted with Fe showed best catalytic activity. After optimization reaction conditions, oxidation of different aromatic amine was performed and Fe substituted polyoxometalates showed excellent catalytic activity for selective oxidation of different amines to corresponded nitro in heterogeneous system. The studies indicated that the catalysts have good recovery capabilities and can be reused multiple times without significant loss in activity.

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.36836.2342>

© 2025 Semnan University.

This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license. (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

*.Corresponding author: Assistant Professor of Inorganic Chemistry. E-mail address: riahim91@gmail.com

How to cite this article: Riahi Farsani, M., Yadollahi, B., & Abolghasemi Dehnavi, S. (2025). Synthesis and characterization of mono substituted polyoxometalate incorporation into amorph silica and catalytic activity of these compounds in selective oxidation of aromatic amines with hydrogen peroxide. *Applied Chemistry Today*, 20(74), 195-216. (in Persian)

سنتز و شناسایی پلی اکسومتالات استخلاف شده با فلزات واسطه قرار گرفته در درون

بافت سیلیکای آمورف و بررسی رفتار کاتالیستی این ترکیبات در اکسایش انتخابی

آمین های مختلف با استفاده از پراکسید هیدروژن

مصطفی ریاحی فارسانی^{۱*}، بهرام یداللهی^۲، ستاره ابوالقاسمی دهنوی^۱^۱گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهرکرد، شهرکرد، ایران^۲دانشکده ی شیمی، دانشگاه اصفهان، اصفهان، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۱۲/۰۷	در این مطالعه اکسایش انتخابی آمین ها با استفاده از پروکسید هیدروژن به عنوان یک اکسیدان سبز با استفاده از کاتالیست پلی اکسومتالات کگین استخلاف شده با فلزات واسطه ی سری اول قرار گرفته در بافت سیلیکا انجام گرفته است. در ابتدا پلی اکسومتالات های نوع کگین استخلاف شده با برخی از فلزات واسطه ی سری اول واسطه (M= Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) $(TBA)_x[PW_{11}MO_{39}].nH_2O$ سنتز و با استفاده از روش سول-ژل در درون بافت سیلیکا قرار گرفت. ترکیبات سنتز شده با استفاده از تکنیک های CHNS, EDAX, XRD, SEM و TG-DTG شناسایی شد. به منظور انتخاب بهترین کاتالیست، اکسایش آنیلین با استفاده از تمامی کاتالیست ها مورد بررسی قرار گرفت که کاتالیست حاوی آهن بهترین عملکرد را از خود نشان داد. پس از تعیین شرایط بهینه برای این کاتالیست اکسایش آمین های گوناگون با استفاده از کاتالیست استخلاف شده با آهن انجام شد که نتایج حاصل عملکرد بسیار مطلوب این کاتالیست را در اکسایش انتخابی آمین های آروماتیک را به نیترو مربوطه در یک سیستم کاتالیستی ناهمگن را نشان داد. همچنین بررسی بازیابی کاتالیست نشان داد که این کاتالیست عملکرد بسیار مناسبی در بازیابی و تکرارپذیری بدون کاهش قدرت کاتالیستی از خود نشان می دهد.
بازنگری مقاله: ۱۴۰۴/۰۲/۲۴	
پذیرش مقاله: ۱۴۰۴/۰۲/۲۹	
کلمات کلیدی:	
اکسایش آمین ها،	
پلی اکسومتالات ها،	
پراکسید هیدروژن،	
سیلیکای آمورف.	

DOI: <https://doi.org/10.22075/chem.2025.36836.2342>This is an open access article under the CC-BY-SA 4.0 license.(<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>)

۱- مقدمه

به دلیل اهمیت محیط زیست در زندگی بشر، توجه به مشکلات آن یکی از زمینه های مورد بحث مجامع علمی در ۲۰ سال اخیر بوده است [۱]. در این راستا به منظور دستیابی به اهداف شیمی سبز، شیمیدانان به طراحی فرایندها و روش های جدید شیمیایی پرداخته اند که عاری از پساب های سمی و خطرناک بوده، در عین حال راندمانی مناسب داشته باشند و تا حد امکان از حلال ها و معرف های سازگار با محیط زیست استفاده شود. اکسایش انتخابی ترکیبات آلی به دلیل ارزش بالای محصولات مورد توجه فراوان است [۳ و ۲]. هدف اصلی در این زمینه جایگزینی فرایندهای استوکیومتری با واکنش های کاتالیستی می باشد. به علاوه در این سیستم های کاتالیزوری استفاده از اکسیدکننده های سازگار با محیط زیست زیست، مانند اکسیژن مولکولی و

هیدروژن پراکسید، به علت نداشتن محصولات جانبی سمی در ارجحیت می باشد. از جمله کاتالیست های مهم در این حوزه پلی اکسومتالات ها هستند که به دلیل خواص هندسی و الکترونی منحصربه فرد خود جایگاه ویژه ای در شیمی کاتالیست ها یافته اند. این ترکیبات معدنی به دلیل پایداری بالا در شرایط قوی اکسندگی و توانایی مبادله ی الکترون، در واکنش های اکسایشی کاربرد زیادی دارند [۴-۶]. از آنجایی که اکسایش ترکیبات آلی با انتخاب گری بالا از واکنش های مهم در سنتزهای آلی است، تلاش هایی برای جایگزینی روش های استوکیومتری و اکسیدکننده های سمی با فرایندهای کاتالیتیکی شامل اکسیدکننده های سازگار با محیط زیست زیست (مانند هیدروژن پراکسید و اکسیژن) صورت گرفته است. بنابراین با توجه به شرایط دشوار واکنش های اکسایشی دستیابی به کاتالیست هایی با فعالیت بالا، پایدار و قابل بازیافت از جمله زمینه های مورد توجه در شیمی کاتالیتیکی می باشد [۴]. از جمله کاتالیست های مهم در این حوزه پلی اکسومتالات ها هستند که به دلیل خواص هندسی و الکترونی منحصربه فرد خود جایگاه ویژه ای در شیمی کاتالیست ها یافته اند. این ترکیبات معدنی به دلیل پایداری بالا در قدرت اکسندگی و توانایی مبادله ی الکترون، در واکنش های اکسایشی کاربرد بسیار زیادی دارند [۷-۱۱].

همچنین این ترکیبات خوشه های فلز- اکسیژن که بر پایه مولیبدن یا تنگستن هستند خواص برونشتد اسیدی از خود نشان می دهند که دارای قابلیت پخش بار بسیار خوبی در سطح خود بوده و به راحتی احیا می شوند که این ویژگی های منحصر به فرد سبب کاربرد این کاتالیست ها در واکنش های مختلف آلی شده است که نمونه هایی از این کاربردها که در سالهای اخیر انجام شده است را می توان در مطالعات پروفیسور میرزایی و همکاران دید. در مطالعات این گروه تحقیقاتی ساختارهای متنوعی از این ترکیبات سنتز شده و با استفاده از این کاتالیست واکنش های متعددی مورد بررسی قرار گرفته است که نتایج بسیار جالبی در سنتز ترکیبات آلی گوناگون، جداسازی داروها و... گزارش شده است. که در تمامی آنها عملکرد بسیار خوب این نوع کاتالیست ها مورد تایید قرار گرفته است [۱۲-۲۰].

یک دسته ی بسیار مهم از پلی اکسومتالات ها، پلی اکسومتالات های استخلاف شده با فلزات واسطه است. پلی اکسومتالات های استخلاف شده با فلزات واسطه به دلیل داشتن یک فلز واسطه به عنوان مرکز فعال و توانایی اکسایش_ کاهش، کاربردهای کاتالستی متعددی در شیمی پیدا کرده اند. در این نوع از پلی اکسومتالات ها، که به پورفیرین های معدنی معروفند، فلز واسطه از پنج طرف به اکسیژن اتصال دارد و از سمت ششم به مولکول آب یا حلال متصل شده است. این لیگاند آب بسته به شرایط و محیط واکنش می تواند با لیگاندهای دیگر تعویض شود. تنوع ساختاری این ترکیبات را می توان با جایگزینی اتم های ضمیمه با سایر عناصر فلزی، انتخاب کاتیون همراه مناسب و تنظیم اسیدیته ی محیط تغییر داد [۲۱ و ۲۲].

پلی اکسومتالات ها در بسیاری از فرایندهای اکسایشی کارایی خوبی به عنوان کاتالیست از خود نشان می دهند. اما همزمان با گسترش استفاده از پلی اکسومتالات ها، مسئله بازیابی و استفاده مجدد از آنها نیز مطرح شده است. یکی از روش های بازیافت کاتالیست ها استفاده از سیستم دو فاز حلال های فلوئوره و مایعات یونی می باشد. اما گران بودن و همچنین فرایند پیچیده ی

سنتز این مواد استفاده از آنها را محدود می‌کند [۴]. در این راستا سعی بر این است که کاتالیست‌ها را با یک عمل ساده صاف کردن از محیط واکنش خارج کنند و دوباره به راحتی مورد استفاده قرار دهند. در نتیجه، قراردهی پلی‌اکسومتالات‌ها در درون بافت مواد جامد پایداری مانند سیلیکا مورد توجه قرار گرفته اس [۲۳ و ۲۴].

این کاتالیست‌های غیرهمگن در مقایسه با موارد مشابه همگن خود دارای فعالیت و قابلیت بازیافت مناسبی می‌باشند. چون پلی‌اکسومتالات‌ها تمایل به تجمع در محلول دارند که تجمع آنها در محلول باعث غیرفعال شدن آنها می‌شود، قراردادن آنها در درون بافت سیلیکا باعث جلوگیری از تجمع آنها به دور یکدیگر می‌شود و کارایی کاتالیزوری آنها نیز به میزان قابل توجهی افزایش می‌یابد. با توجه به خواص منحصر به فرد پلی‌اکسومتالات‌های استخلاف شده با عناصر واسطه، پایداری اکسایشی و حرارتی آنها و توانایی برهمکنش آنها با اکسیدکننده‌هایی مانند هیدروژن‌پراکسید، تصمیم به استفاده از آنها در سیستم‌های اکسایشی آمین‌ها گرفتیم. همراه با بررسی فعالیت پلی‌اکسومتالات‌ها، تحقیق و بررسی بر روی بازیابی و استفاده مجدد از آنها نیز مورد توجه قرار گرفته است، در این شرایط هدف این است که کاتالیست به راحتی و با یک عمل صاف کردن ساده از مخلوط واکنش جدا شود و مجدداً در واکنش شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد. در ادامه‌ی تلاش‌هایی که برای تهیه‌ی کاتالیست‌های غیرهمگن در این گروه تحقیقاتی انجام گرفته است، تصمیم بر آن شد که با تهیه‌ی کامپوزیت‌هایی با بستر سیلیکا، کاتالیست‌های غیرهمگن تهیه و مورد بررسی قرار گیرند. یکی از روش‌های برجسته در تهیه‌ی کاتالیست‌های غیرهمگن استفاده از ماتریکس‌هایی است که با قراردهی کاتالیست در درون آن، بتوان کاتالیست‌های غیرهمگن را تهیه کرد. در این روش با استفاده از تکنیک سل-ژل کاتالیست به صورتی کارآمد در درون بافت سیلیکای آمورف قرار داده می‌شود. از جمله ساده‌ترین روش‌ها برای قراردهی کاتالیست‌ها در درون بافت‌های متفاوت استفاده از روش سل-ژل است [۲۵]. روش سل-ژل روشی ساده و ارزان قیمت است و به همین دلیل مورد توجه قرار گرفته است. بر این مبنا غیرهمگن کردن پلی‌اکسومتالات‌های نوع کگین استخلاف شده با فلزات واسطه سری اول در درون بافت سیلیکا مورد توجه قرار گرفت. برای شناسایی پلی‌اکسومتالات‌ها، بررسی قرارگیری آنها در درون بافت سیلیکا و بررسی ساختار این ترکیبات پس از انجام این فرایند، از تکنیک‌های FT-IR، EDAX، CHNS، XRD و TG-DTG استفاده شد. همچنین در ادامه رفتار کاتالیستی این ترکیبات به منظور بهینه‌سازی شرایط واکنش و سپس اکسایش آمین‌های مختلف در شرایط بهینه‌ی واکنش انجام شد. در ادامه بررسی پایداری و بازیابی این کاتالیست نیز در شرایط بهینه‌ی واکنش مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی (مواد و روشها)

۲-۱- مواد

تمامی مواد شیمیایی شامل آمین‌ها، حلال‌ها و نمک‌های مختلف استفاده شده در این پژوهش از شرکت‌های فلوکا، مرک و سیگماآلدردیج خریداری شده است. حلال‌ها و مواد خریداری شده بدون خالص‌سازی مجدد بکار گرفته شده‌اند.

۲-۲- دستگاه های مورد استفاده

دستگاه کروماتوگرافی گازی^۱ (GC): محصولات به وسیله مقایسه زمان بازداری آنها با نمونه های خالص، شناسایی و مقدار آنها تعیین شد. آزمایش های GC با دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل A-۱۶ ساخت شرکت شیمادزو^۲ با دتکتور FID^۳ و ستون SiliconDC-200 انجام گردیدند. نتایج حاصل با استفاده از یک کروماتوپک CR-4A ساخت شرکت شیمادزو ثبت و انترگرال گیری شدند.

دستگاه ترموگراویمتری (TG)^۴: برای تعیین آب تبلور، تعداد یون های همراه در کاتالیست و میزان پایداری حرارتی در کمپلکس های پلی اکسومتالات سنتز شده از دستگاه ترموگراویمتری مدل TG 50 استفاده گردید.

دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)^۵: برای تعیین فاز کریستالی ساختار پلی اکسومتالات قبل و بعد از قرارگیری در درون بافت سیلیکا از این تکنیک استفاده شد. از دستگاه XRD مدل D8-Advanced ساخت شرکت بروکر^۶ برای این منظور استفاده شد. دستگاه میکروسکوپ الکترونی پیمایشی (SEM)^۷: دستگاه SEM مورد استفاده ساخت شرکت فیلیپس مدل XL30 است. از این تکنیک برای تعیین حدود اندازه ذرات و بررسی سطح کاتالیزور تهیه شده، استفاده شد.

دستگاه آنالیز عنصری (CHNS): برای اندازه گیری درصد کربن، هیدروژن و نیتروژن در کاتالیست سنتز شده از دستگاه Leco-932-American استفاده شد.

جداسازی و شناسایی محصولات: جهت شناسایی محصولات و بررسی میزان پیشرفت واکنش ها از کروماتوگرافی لایه نازک^۸ حاوی شناساگر فلورسانس در طول موج ۲۵۴ نانومتر ساخت شرکت مرک و دستگاه کروماتوگرافی گازی استفاده گردید و برای جداسازی محصولات از کروماتوگرافی ستونی^۹ و صفحات کروماتوگرافی^{۱۰} استفاده شد.

دستگاه طیف سنج مادون قرمز^{۱۱} (FT-IR): طیف های FT-IR توسط دستگاه طیف سنج مادون قرمز از شرکت جاسکو^{۱۲} مدل ۶۳۰۰ با استفاده از قرص پتاسیم پرمید (KBr) خشک گزارش شده اند.

¹ Gas Chromatography² Shimadzu³ Flame Ionization Detector⁴ Thermo Gravimetry⁵ X Ray Diffraction⁶ Bruker⁷ Scanning Electron Microscopy⁸ Thin Layer Chromatography⁹ Colum Chromatography¹⁰ Preparative TLC¹¹ Fourier Transform Infra Red¹² Jasco

pH متر: در سنتز پلی اکسومتالات ها pH محلول باید به دقت کنترل گردد. به همین منظور از دستگاه pH متر Metrohm-620 استفاده شد.

۲-۳- سنتز ترکیب های $(TBA)_nPW_{11}MO_{39}$ و $(TBA)_5H_2[PW_{11}O_{39}].nH_2O$ [۲۶]

۱۰۰ میلی مول سدیم تنگستات (۳۳ گرم) و ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر به یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری منتقل شد، به محلول حاصل ۹/۱ میلی مول (۱/۳ گرم) سدیم هیدروژن فسفات و ۱۲ میلی مول از نمک های نیترات فلزی مورد نظر اضافه گردید و pH محلول با استفاده از نیتریک اسید در حدود ۴/۸ تنظیم شد (این نکته را باید مد نظر داشت که در حین هم خوردن pH محلول باید ثابت بماند). سپس در حین هم خوردن دمای محلول به ۸۵-۸۰ درجه سانتیگراد رسید و ۲۰ میلی لیتر از محلول حاوی ۴۵ میلی مول (۱۴/۵ گرم) تترابوتیل آمونیوم بر مایند، قطره قطره به محلول بالا اضافه گردید. رسوب حاصل از افزایش تترابوتیل آمونیوم بر مایند صاف شده و در طول شب خشک گردید. به منظور خالص سازی محصول حدود ۲۰ میلی لیتر استونیتریل به رسوب اضافه شد و پس از صاف کردن به محلول زیر صافی ۲۰ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد تا محصول مورد نظر رسوب کند. در ادامه رسوب در درون آون در دمای ۹۰ درجه به مدت ۶ ساعت خشک گردید. رسوب حاصل توسط تکنیک های IR، TG- DTG و XRD شناسایی شد. برای سنتز پلی اکسومتالات حفره دار مانند روش بالا عمل شد با این تفاوت که نمک نیترات فلزی به محلول اضافه نشد. توجه به این نکته ضروری است که در تهیه ی این کمپلکس اگر در حین صاف کردن، در مرحله ی خالص سازی، محلول سبز رنگ بود به محلول چند قطره نیتریک اسید اضافه می شود تا محلول زرد رنگ شود.

۲-۴- تهیه ی کامپوزیت $TBAPW_{11}M/SiO_2$ [۲۷]

۱ گرم از نمک $TBAPW_{11}M$ درون ۵ میلی لیتر حلال مناسب (آب و استونیتریل) حل شد و pH محلول با استفاده از پرکلریک اسید رقیق بر روی ۲/۲ تنظیم گردید. مقدار ۵ میلی لیتر تتراتوکسی اورتوسیلان به همراه ۴/۵ میلی لیتر ۱- بوتانول به محلول حاصل اضافه شد و توسط همزن مغناطیسی به مدت ۱ ساعت در دمای اتاق هم زده شد. سپس محلول در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲ ساعت و در انتها به مدت ۱ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد هم زده شد تا هیدروژل شکل بگیرد. هیدروژل ابتدا در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد خشک شد و سپس به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. رسوب حاصل سه مرتبه با آب داغ شستشو داده شد و مجدداً ۶ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد خشک گردید. در مرحله ی آخر رسوب در دمای ۱۳۵ درجه سانتیگراد تحت خلا به مدت ۲ ساعت کلسینه شد. رسوب حاصل توسط تکنیک های IR، TG-DTG، SEM، CHNS، EDAX و XRD شناسایی شد.

۲-۵- بررسی امکان اکسایش آنیلین به نیتروبنزن توسط هیدروژن پراکسید ۳۰٪ در حضور کاتالیزورهای

پلی اکسومتالات استخلاف شده با فلزات واسطه قرار گرفته در درون بافت سیلیکا

در یک بالن ۲۵ میلی لیتری، ۳ میلی لیتر حلال استونیتریل و ۱ میلی مول (۹۵ میلی گرم) آنیلین اضافه شد. به محلول بالا ۰/۰۱ میلی مول از کاتالیست های $TBAPW_{11}M/SiO_2$ اضافه شد. مخلوط واکنش با همزن مغناطیسی در شرایط رفلاکس هم زده شد. پس از برقراری شرایط رفلاکس، ۰/۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰٪ به محیط واکنش اضافه شد و میزان پیشرفت واکنش در زمان های مختلف با استفاده از کروماتوگرافی گازی (GC) دنبال گردید. (جدول ۳)

۲-۶- بررسی اکسایش آنیلین به نیتروبنزن توسط هیدروژن پراکسید ۳۰٪ در حضور کاتالیزور پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III) قرار گرفته در درون بافت سیلیکا به منظور بهینه سازی میزان کاتالیست

در یک بالن ۲۵ میلی لیتری، ۳ میلی لیتر حلال استونیتریل و ۱ میلی مول (۹۵ میلی گرم) آنیلین اضافه شد. به محلول بالا نسبت های مولی ۰/۱، ۰/۰۲، ۰/۰۵، ۰/۱ و ۰/۰۵ از کاتالیزور $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$ اضافه شد. مخلوط واکنش با همزن مغناطیسی در شرایط رفلاکس هم زده شد. پس از برقراری شرایط رفلاکس، ۰/۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰٪ به محیط واکنش اضافه شد و میزان پیشرفت واکنش در زمان های مختلف با استفاده از کروماتوگرافی گازی (GC) دنبال گردید (جدول ۴).

۲-۷- بررسی امکان اکسایش آنیلین به نیتروبنزن توسط هیدروژن پراکسید ۳۰٪ در حضور کاتالیزور پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III) قرار گرفته در درون بافت سیلیکا به منظور بهینه سازی مقدار هیدروژن پراکسید

در یک بالن ۲۵ میلی لیتری، ۳ میلی لیتر حلال استونیتریل و ۱ میلی مول (۹۵ میلی گرم) آنیلین اضافه شد. به محلول بالا ۰/۰۱ میلی مول (۸۱ میلی گرم) از اضافه شد. مخلوط واکنش با همزن مغناطیسی $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$ کاتالیست مخلوط واکنش با همزن مغناطیسی در شرایط رفلاکس هم زده شد. پس از برقراری شرایط رفلاکس، حجم های ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵ و ۰/۶ از هیدروژن پراکسید ۳۰٪ به محیط واکنش اضافه شد و میزان پیشرفت واکنش در زمان های مختلف با استفاده از کروماتوگرافی گازی (GC) دنبال گردید (جدول ۵).

۲-۸- بررسی اکسایش آنیلین به نیتروبنزن توسط هیدروژن پراکسید ۳۰٪ در حضور کاتالیزور پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III) قرار گرفته در درون بافت سیلیکا به منظور انتخاب حلال مناسب

در چند بالن ۲۵ میلی لیتری، ۳ میلی لیتر از حلال های استونیتریل، کلروفرم، اتانول، نرمال هگزان، اتیل استات و دی کلرومتان به همراه ۱ میلی مول (۹۵ میلی گرم) آنیلین اضافه شد. به محلول بالا ۰/۰۱ میلی مول (۸۱ میلی گرم) از کاتالیزور $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$ اضافه گردید. مخلوط واکنش با همزن مغناطیسی در شرایط رفلاکس هم زده شد. پس از برقراری شرایط رفلاکس، ۰/۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید ۳۰٪ به محیط واکنش اضافه شد و میزان پیشرفت واکنش در زمان های مختلف با استفاده از کروماتوگرافی گازی (GC) دنبال شد (جدول ۶).

۲-۹- دستور کار عمومی برای اکسایش آمین‌ها به ترکیبات نیترو مربوطه توسط هیدروژن پراکسید ۳۰٪ در حضور

کاتالیزور پلی‌اکسومتالات استخلاف شده با آهن(III) قرار گرفته در درون بافت سیلیکا

در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری ۳ میلی‌لیتر استونیتریل و ۱ میلی‌مول آمین با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۰۱ میلی‌مول (۸۱ میلی‌گرم) از کاتالیزور $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$ به محلول حاصل اضافه شد و مخلوط همراه با هم‌زدن در شرایط رفلکس قرار گرفت (جدول ۷). سپس ۰/۵ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید به آن اضافه شد و میزان پیشرفت واکنش در زمان‌های مختلف با استفاده از کروماتوگرافی گازی (GC) و صفحات کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) دنبال شد. حلال مورد استفاده مخلوط ۷ به ۱۵ اتیل استات و نرمال هگزان بود. جهت جداسازی محصولات بدست آمده، ابتدا کاتالیزور جامد با صاف کردن جدا شد و سپس با استفاده از صفحات کروماتوگرافی حاوی سیلیکاژل محصولات جداسازی گردید. برای تشخیص محصول تشکیل شده از آنها طیف IR گرفته شد.

۲-۱۰- بررسی بازبایی کاتالیست $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$ در اکسیداسیون آنیلین به نیتروبنزن توسط هیدروژن

پراکسید ۳۰٪

در یک بالن ۲۵ میلی‌لیتری ۳ میلی‌لیتر استونیتریل و ۱ میلی‌مول آنیلین (۹۵ میلی‌گرم) با هم مخلوط شدند. سپس ۰/۰۱ میلی‌مول (۸۱ میلی‌گرم) از کاتالیست $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$ به محلول اضافه شد و مخلوط همراه با هم‌زدن در شرایط رفلکس قرار گرفت و ۰/۵ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید به آن اضافه شد و میزان پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی گازی دنبال شد. سپس مخلوط واکنش صاف شد و پس از جداسازی توسط استونیتریل ۳ بار شسته شد. در ادامه مجدداً طبق شرایط بهینه واکنش انجام شد و این روند تا ۵ مرحله تکرار شد که نتایج در جدول ۸ آمده است.

۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- تهیه و شناسایی ترکیبات $TBAPW_{11}M$

نمک‌های پلی‌اکسومتالات مورد نظر طبق دستور کار سنتز ترکیبات $TBAPW_{11}M$ تهیه و با توجه به یکسان بودن ساختار در تمامی این ترکیبات، با استفاده از تکنیک‌های FT-IR، TG-DTG و XRD پلی‌اکسومتالات حاوی آهن شناسایی شد. برای شناسایی پلی‌اکسومتالات‌ها، یک روش معمول استفاده از طیف‌سنجی مادون قرمز است. برای پلی‌اکسومتالات‌های دارای ساختار کگین در ناحیه 500 cm^{-1} تا 1500 cm^{-1} چند پیک مشخصه مشاهده می‌شود [۲۸]. در ساختار کگین حفره‌دار پیک مربوط به ناحیه 1085 cm^{-1} به دلیل اختلاف تقارن و وجود فضای خالی (حفره) که معمولاً با لیگاند آب جایگزین می‌شود، به دو پیک نزدیک به هم شکافته می‌شود. با اتصال پلی‌اکسومتالات‌های حفره‌دار به فلزاتی مانند عناصر سری اول واسطه ساختار کگین مجدداً کامل می‌شود و نوار موجود در 1085 cm^{-1} مجدداً به صورت یک نوار تکی مشاهده شده و شکافتگی آن از بین می‌رود [۲۹].

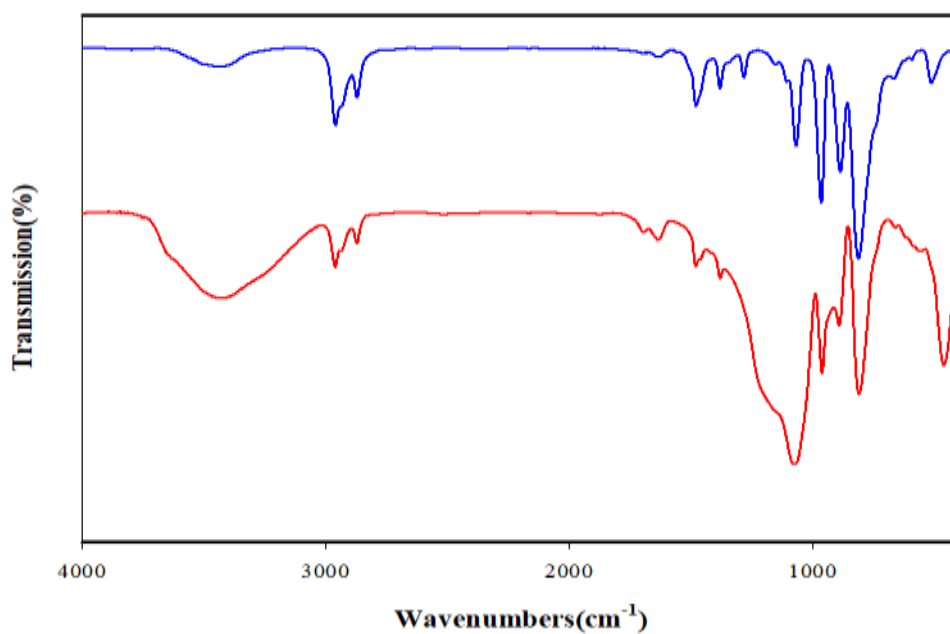
بررسی های طیف FT-IR در پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن پیک های مشخصه ی مربوط به ساختار پلی اکسومتالات نوع کگین را نشان می دهد (۱۰۶۰-۱۰۹۰, ۹۶۰-۹۷۰, ۸۷۰-۸۹۰, ۸۰۸-۸۲۰) که مربوط به فرکانس های ارتعاشی کششی پیوندهای W=O, P-O و W-O-W است (جدول ۱). همچنین در طیف FT-IR پلی اکسومتالات قرار گرفته در درون بافت سیلیکا پیک های مشخصه ی مربوط به ساختار کگین در ناحیه ۵۰۰ تا 1100 cm^{-1} تایید مجددی بر عدم تغییر ساختار پلی اکسومتالات بعد از قرارگیری در درون بافت سیلیکا می باشد. که مطالعات قبلی نشان می دهد که در پیک های مشخصه ی پلی اکسومتالات نوع کگین قرار گرفته در درون بافت سیلیکا بین 10 cm^{-1} - ۵ شیفیت مشاهده می شود که مربوط برهمکنش های شیمیای بسیار قوی بین پلی اکسومتالات و سیلیکا می باشد [۳۰].

همچنین به این نکته باید توجه کرد که تعدادی از پیک ها در این ناحیه به دلیل پهن بودن پیک سیلیکا در این ناحیه توسط پیک های سیلیکا پوشیده شده است (پیک مربوط به پیوند P-O در ساختار پلی اکسومتالات در ناحیه ی 1070 cm^{-1} توسط پیک پیوند Si-O مربوط به سیلیکا در ناحیه ی 1056 cm^{-1} - 1090 cm^{-1} پوشیده شده است). در مورد پیک ارتعاشی موجود در طول موج 1643 cm^{-1} ، که مربوط به مولکول های آب در ساختار است، افزایش شدت پیک برای پلی اکسومتالات قرار گرفته در درون بافت سیلیکا مشاهده می شود [۳۱ و ۳۲] که این شاهدی بر تعداد بیشتر مولکول های آب در این ساختار و تایید نتایج حاصل از آنالیز حرارتی می باشد (شکل ۱).

جدول ۱. فرکانس ارتعاشی- کششی ساختار پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن و پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن قرار گرفته درون بافت سیلیکا

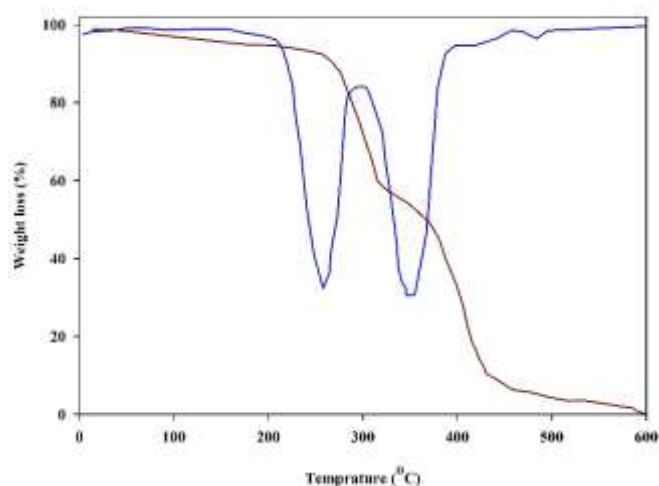
نوع پیوند	Si-O	P-Oa	W=Od	W-Ob-W	W-Oc-W
فرکانس ارتعاشی- کششی در ساختار پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن	-	۱۰۷۰	۹۶۸	۸۹۴	۸۱۶
فرکانس ارتعاشی- کششی در ساختار پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن قرار گرفته درون بافت سیلیکا	۱۰۵۶-۱۰۹۰	-	۹۶۳	۸۸۷	۸۱۲
سیلیکا	۱۰۶۰-۱۰۸۷	-	-	-	-

با توجه به میزان کاهش وزن در منحنی TG-DTG می توان تعداد مولکول های آب و تترابوتیل آمونیوم متصل به پلی اکسومتالات را تخمین زد و میزان پایداری حرارتی ترکیبات تهیه شده را هم در درون بافت سیلیکا و هم در خارج بافت سیلیکا مقایسه کرد. با توجه به نمودار TG-DTG دو کاهش وزن عمده در این ساختار مشاهده می شود. در دماهای زیر ۲۰۰ درجه سانتیگراد حذف حدود ۶ مولکول آب درون بافت سیلیکا و ساختار کریستالی پلی اکسومتالات روی می دهد.

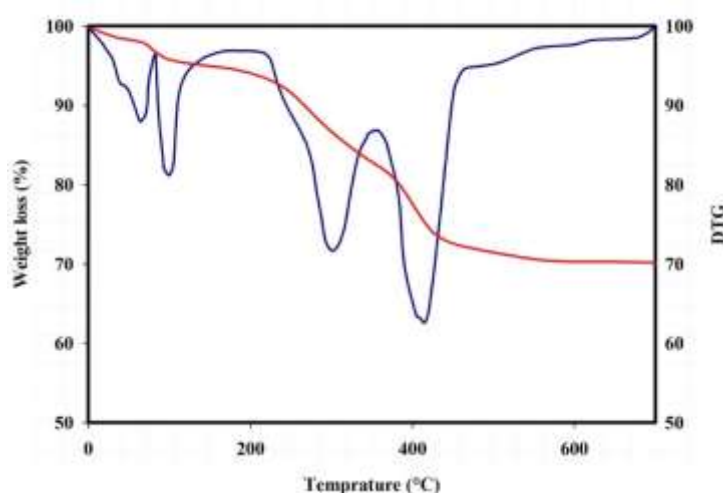


شکل ۱- طیف FT-IR پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III) (آبی) و پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III) قرار گرفته در درون بافت سیلیکا (قرمز)

در گستره‌ی دمایی ۳۵۰ تا ۵۵۰ درجه سانتیگراد نیز حذف شدن حدود ۴ یون تترا بوتیل آمونیوم از ساختار نشان داده می‌شود. این نتایج نشان دهنده‌ی افزایش پایداری حرارتی ساختار پلی اکسومتالات در اثر قرار گیری در درون بافت سیلیکا می‌باشند (شکل ۲ و ۳).

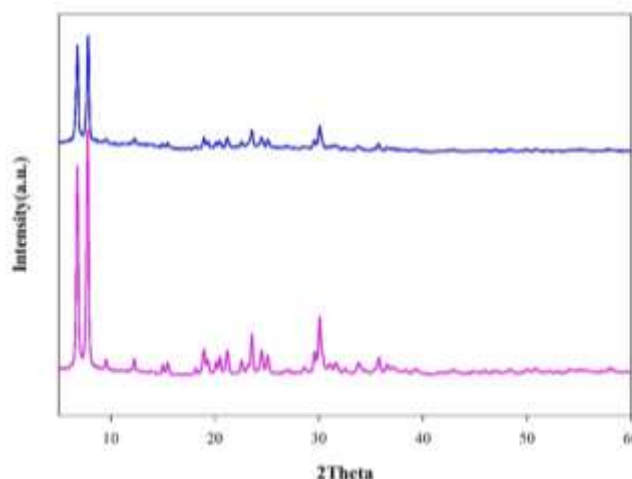


شکل ۲- نمودار TG-DTG پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III)



شکل ۳- نمودار TG-DTG پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن(III) قرار گرفته در درون بافت سیلیکا

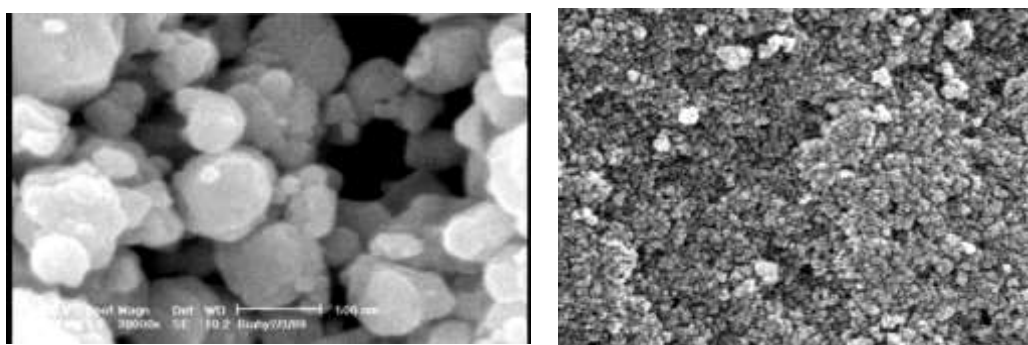
با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس و پیک‌های مشخصه موجود در هر دو ساختار پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن و پلی اکسومتالات قرار گرفته در درون بافت سیلیکا، با توجه به موقعیت پیک‌های مشخصه نمک تترا بوتیل آمونیوم پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن(III)، در محدوده 2θ بین ۵ تا ۴۰، این پیک ها کماکان در الگوی پراش پرتو ایکس پلی اکسومتالات قرار گرفته در درون بافت سیلیکا نیز مشاهده می شوند که بر این اساس می توان گفت که ساختار پلی اکسومتالات پس از قرار گیری در درون بافت سیلیکا پایدار بوده و تغییری نکرده است (شکل ۴).



شکل ۴- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن(III) قرار گرفته در درون بافت سیلیکا (صورتی) و پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن(III) (آبی)

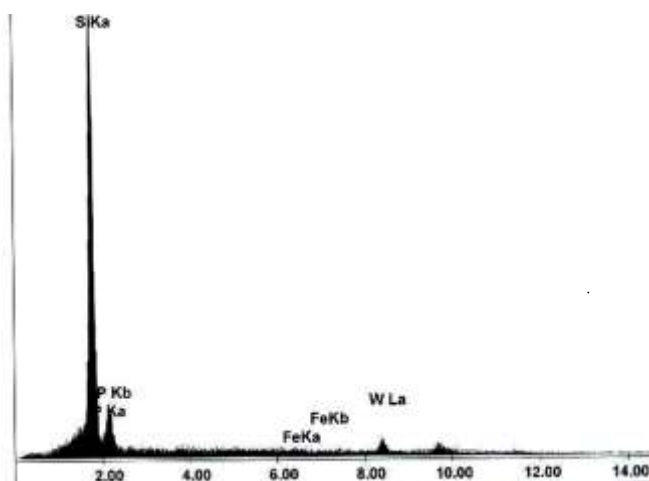
تصاویر تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به کاتالیست تهیه شده نشان دهنده ی وجود ساختار هایی با اندازه ذرات متفاوت با پراکندگی منظم است که ذرات دارای شکل مشخص و ثابتی ندارند که این تصاویر می تواند بدلیل تشکیل ساختار سیلیکای آمورف حاوی ذرات پلی اکسومتالات باشد. در ضمن اینکه در برخی از نقاط تصویر تجمع ذرات نیز در این تصاویر قابل مشاهده است. همچنین اندازه ذرات به دست آمده بین ۲۰ تا ۵۰۰ نانومتر به نظر می رسد (شکل ۵). همچنین با توجه به تصویر

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شده از سیلیکا می توان گفت که تغییر محسوسی در ساختار سیلیکا بعد از قرار گیری پلی اکسومتالات در بافت آن قابل مشاهده است.



شکل ۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پلی اکسومتالات قرارگرفته در درون بافت سیلیکا (سمت راست) و سیلیکای آمورف (سمت چپ)

درصد هر یک از عناصر H و N, C, W, Fe, P با استفاده از تکنیک های EDAX و CHNS مشخص شد. با توجه به طیف EDAX حضور عناصر آهن، تنگستن، سیلیسیم و فسفر در ساختار به خوبی نمایان است. (شکل ۶). همچنین میزان تنگستن و آهن موجود در نمونه با نسبت های این عناصر در پلی اکسومتالات قرار گرفته در درون بافت سیلیکا مطابقت دارد. آنالیز عنصری CHNS نیز درصد عناصر کربن را ۹، درصد هیدروژن را ۱/۸ و درصد نیتروژن را ۰/۴۴ نشان می دهد که با مقادیر تئوری تطابق قابل قبولی دارند (جدول ۲).



شکل ۶- طیف EDAX کاتالیزور تهیه شده از پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III) قرار گرفته در درون بافت سیلیکا

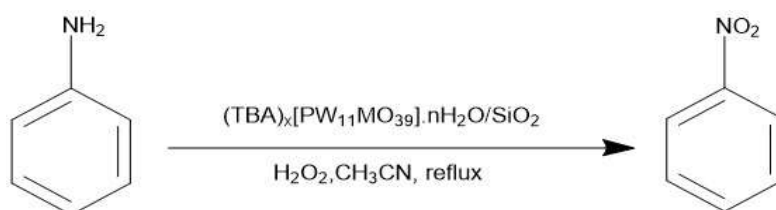
جدول ۲: درصد هر عنصر در کاتالیست پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III) با استفاده از داده های EDAX

نوع عنصر	نیتروژن	هیدروژن	کربن
درصد هر عنصر	۴۴	۱/۸	۹

۳-۲- بررسی اثر کاتالیستی $\text{TBAPW}_{11}\text{M/SiO}_2$ در واکنش اکسایش آنیلین به نیتروبنزن توسط

هیدروژن پراکسید ۳۰٪

در این بررسی اکسایش آنیلین به نیتروبنزن در حضور کاتالیست $\text{TBAPW}_{11}\text{M}$ قرار گرفته در پلی اکسومتالات استخلاف شده با فلزات واسطه و پلی اکسومتالات فاقد فلز واسطه و نمک های ساده قرار گرفته در درون بافت سیلیکا در شرایط بهینه ی واکنش مورد ارزیابی قرار گرفت (۰/۰۱ میلی مول کاتالیست و ۰/۵ میلی لیتر آب اکسیژنه و در شرایط رفلاکس). پس از برقراری شرایط واکنش، میزان پیشرفت واکنش با استفاده از کروماتوگرافی گازی (GC) دنبال گردید که نتایج این بررسی در جدول ۳ آورده شده است.



جدول ۳- بررسی واکنش اکسایش آنیلین به نیتروبنزن توسط هیدروژن پراکسید ۳۰٪ در حضور کاتالیست های پلی اکسومتالات استخلاف شده با عناصر سری اول واسطه قرار گرفته در درون بافت سیلیکا پس از ۱۱ دقیقه رفلاکس

ردیف	کاتالیست های پلی اکسومتالات	بازده (%)
۱	$(\text{TBA})_5\text{H}_2[\text{PW}_{11}\text{O}_{39}].\text{nH}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	۴۰
۲	$(\text{TBA})_4[\text{PW}_{11}\text{CrO}_{39}].\text{nH}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	۷۵
۳	$(\text{TBA})_5[\text{PW}_{11}\text{MnO}_{39}].\text{nH}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	۴۵
۴	$(\text{TBA})_4[\text{PW}_{11}\text{FeO}_{39}].\text{nH}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	۹۸
۵	$(\text{TBA})_5[\text{PW}_{11}\text{CoO}_{39}].\text{nH}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	۸۰
۶	$(\text{TBA})_5[\text{PW}_{11}\text{NiO}_{39}].\text{nH}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	۶۲
۷	$(\text{TBA})_5[\text{PW}_{11}\text{CuO}_{39}].\text{nH}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	۴۵
۸	$(\text{TBA})_5[\text{PW}_{11}\text{ZnO}_{39}].\text{nH}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	۷۵
۹	$\text{WO}_4^{2-}/\text{SiO}_2$	۳۰
۱۰	$\text{Fe}(\text{NO}_3)/\text{SiO}_2$	۱۶
۱۱	SiO_2	۱۵
۱۲	No catalysts	۲۰

داده ها براساس کروماتوگرافی گازی گزارش شده است.

نتایج بررسی ها نشان داد واکنش در حضور پلی اکسومتالات استخلاف نشده با فلز واسطه، نمک WO_4^{2-} و $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ قرار گرفته در درون بافت سیلیکا و همچنین در حضور سیلیکا راندمان چندانی را از خود نشان نمی دهد (ردیف ۱، ۹، ۱۰ و ۱۱ از جدول ۳). این داده ها نشان داد که پلی اکسومتالات استخلاف شده با فلزات کروم، منگنز، آهن، کبالت، نیکل، مس و روی نیز راندمان های متفاوتی از خود نشان می دهند که در بین آنها، لزانته مس و منگنز کمترین راندمان و آهن و کبالت بیشترین

راندمان واکنشی را از خود نشان می دهند. بنابراین با استفاده از این داده ها می توان نقش فلز در رفتار کاتالیستی پلی اکسومتالات استخلاف شده با فلز واسطه قرار گرفته در درون بافت سیلیکا را به خوبی مشاهده کرد. در این واکنش بررسی ها نشان داد که پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III) در میان تمامی فلزات واسطه ی مورد استفاده بهترین بازده را در بین پلی اکسومتالات های استخلاف شده با فلزات واسطه داراست (ردیف ۴ از جدول ۳) و محصول نیتروبنزن با بازده عالی با استفاده از این کاتالیست به دست می آید.

۳-۳- بررسی اکسایش آنیلین به نیتروبنزن در حضور پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III) قرار گرفته در درون بافت سیلیکا

برای بهینه سازی شرایط واکنش اکسایش آنیلین به نیتروبنزن در حضور پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III) قرار گرفته در درون بافت سیلیکا، شامل مقدار کاتالیست، میزان آب اکسیژنه و نوع حلال طبق دستور کارمورد بررسی قرارگرفت نتایج مربوطه به ترتیب در جداول ۴، ۵ و ۶ آورده شده است.

جدول ۴- بررسی میزان کاتالیست $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$ در اکسایش آنیلین به نیتروبنزن با استفاده از هیدروژن پراکسید ۳۰٪

بازده (%)	مقدار کاتالیست (درصد مولی)	ردیف
۵۰	۰/۱	۱
۶۳	۰/۰۵	۲
۷۲	۰/۰۲	۳
۹۸	۰/۰۱	۴
۶۰	۰/۰۰۵	۵

داده ها براساس کروماتوگرافی گازی گزارش شده است.

جدول ۵- بررسی میزان اکسیدان هیدروژن پراکسید ۳۰٪ در اکسایش آنیلین به نیتروبنزن در حضور کاتالیست $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$ در مدت ۱۱ دقیقه رفلاکس

بازده (%)	میلی لیتر پراکسید هیدروژن	ردیف
۳۷	۰/۱	۱
۵۳	۰/۲	۲
۷۰	۰/۳	۳
۸۵	۰/۴	۴
۹۸	۰/۵	۵
۹۸	۰/۶	۶

داده ها براساس کروماتوگرافی گازی گزارش شده است.

با توجه به نتایج بدست آمده هر چه میزان هیدروژن پراکسید از ۰/۵ میلی لیتر کمتر می شود بازده تولید نیتروبنزن کاهش می یابد و هر چه مقدار کاتالیزور پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III) قرار گرفته درون بافت سیلیکا از ۰/۰۱ میلی مول به سمت مقادیر کمتر یا بیشتر می رود بازده محصول نیتروبنزن کاهش پیدا می کند.

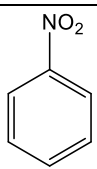
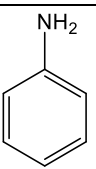
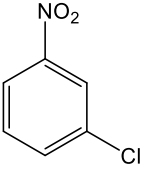
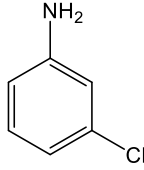
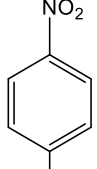
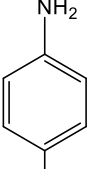
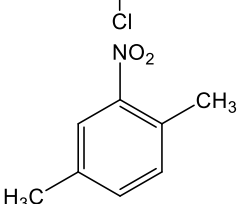
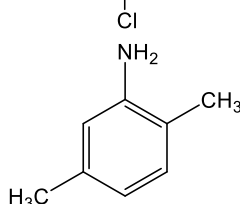
جدول ۶- بررسی نوع حلال در واکنش اکسایش آنیلین به نیتروبنزن در مدت زمان ۱۱ دقیقه در حضور $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$

بازده (%)	نوع حلال	ردیف
۸۰	اتانول	۱
۹۸	استونیتریل	۲
۲۵	کلروفرم	۳
۱۸	نرمال هگزان	۴
۴۰	اتیل استات	۵
۳۵	دی کلرو متان	۶

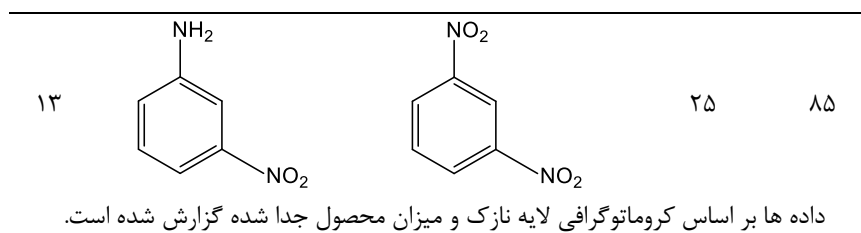
داده ها براساس کروماتوگرافی گازی گزارش شده است.

در نتیجه بر اساس بررسی های انجام شده برای بدست آوردن شرایط بهینه در تهیهی محصول نیتروبنزن، ۰/۵ میلی لیتر از اکسیدان هیدروژن پراکسید، ۰/۱ میلی مول از کاتالیست پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III) قرار گرفته درون بافت سیلیکا و حلال استونیتریل به عنوان شرایط بهینه انتخاب شده اند. بر اساس این شرایط و به منظور بررسی توانایی این سیستم کاتالیزوری در اکسایش سایر آمین ها اکسایش آمین ها مختلف انجام شد (جدول ۷). گروه های الکترون دهنده در موقعیت پارا اثر مثبت بر سرعت واکنش اکسایش دارند. در مورد آمین هایی مانند ۴-ترشیوبوتیل آمین به دلیل ممانعت فضایی سرعت واکنش کاهش پیدا می کند. این سیستم کاتالیستی آمین های آروماتیک را به خوبی اکسید می کند.

جدول ۷- اکسایش آمین های گوناگون در شرایط رفلکس به منظور تهیهی محصول نیترو مربوطه توسط هیدروژن پراکسید ۳۰٪ در حضور کاتالیست $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$

بازده (%)	زمان (دقیقه)	محصول	آمین	ردیف
۹۸	۱۱			۱
۹۸	۲۰			۲
۹۸	۲۰			۳
۹۸	۱۱			۴

۵			۱۱	۹۸
۶			۱۱	۹۸
۷			۱۵	۹۸
۸			۱۴	۹۸
۹			۱۱	۹۸
۱۰			۴۰	۹۸
۱۱			۱۱	۹۸
۱۲			۲۵	۸۵



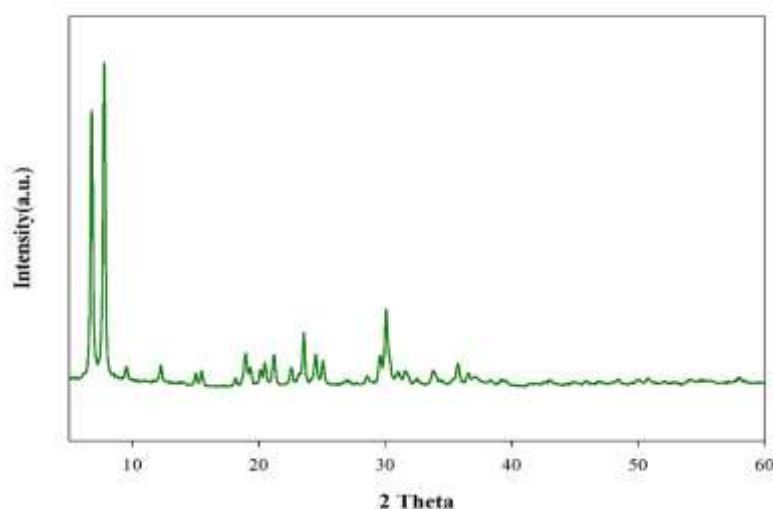
۳-۴- بررسی بازیابی کاتالیست $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$ در اکسایش آنیلین به نیتروبنزن توسط هیدروژن پراکسید ۳۰٪

برای بررسی میزان تکرارپذیری کاتالیست $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$ در اکسایش آنیلین به نیتروبنزن در حضور یک میلی مول آنیلین، ۰/۰۱ میلی مول از پلی اکسومتالات استخلاف شده با آهن (III) قرار گرفته در درون بافت سیلیکا و ۰/۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید انجام شد (جدول ۸). سپس مخلوط واکنش صاف شد و پس از جداسازی کاتالیزور توسط استونیتریل ۳ بار شسته شد. در ادامه مجدداً طبق شرایط بهینه واکنش انجام شد و این روند تا ۶ مرحله تکرار شد. کاهش بازده بعد از مرحله اول احتمالاً به دلیل شستشوی پلی اکسومتالات های قرار گرفته بر روی سطح می باشد. در دفعات بعد این مشکل تا اندازه ی زیادی کاهش پیدا می کند و بعد از چندبار تکرار، تغییری در بازده واکنش ها مشاهده نشد. این مشاهده نشان دهنده ی این است که سیستم کاتالیستی به ثبات رسیده است و دیگر کاتالیستی از درون بافت شسته نمی شود. بنابراین کاتالیست $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$ قابلیت بازیابی و استفاده مجدد بسیار عالی در واکنش اکسایش آنیلین را از خود نشان می دهد. همچنین بعد از شش مرحله بازیابی کاتالیست در اکسایش آنیلین به منظور اطمینان از پایداری کاتالیست از این ترکیب طیف XRD تهیه شد که نتایج نشان داد که الگوی XRD کاتالیست بازیابی شده با کاتالیست تازه تفاوتی ندارد (شکل ۸).

جدول ۸- میزان بازیابی کاتالیست $TBAPW_{11}Fe/SiO_2$ در اکسایش آنیلین به نیترو بنزن

بازده (%)	ردیف
۹۸	۱
۹۲	۲
۸۹	۳
۸۵	۴
۸۵	۵
۸۵	۶

داده ها بر اساس کروماتوگرافی گازی گزارش شده اند. شرایط واکنش: یک میلی مول آنیلین، ۰/۵ میلی لیتر هیدروژن پراکسید و ۰/۰۱ میلی مول کاتالیست در شرایط رفلاکس.



شکل ۸. الگوی XRD مربوط به کاتالیست $\text{TBAPW}_{11}\text{Fe/SiO}_2$ بازیابی شده پس از ۶ مرحله

۴- نتیجه گیری

بر اساس نتایج به دست آمده در واکنش‌هایی که مورد بررسی قرار گرفت، می‌توان گفت که پلی‌اکسومتالات‌های استخلاف شده با فلزات واسطه قرارگرفته در درون بافت سیلیکا، به دلیل دارا بودن ویژگی‌های منحصر به فردی مانند وزن مولکولی بالا، خاصیت لوئیس اسیدی، توانایی اکسایش-کاهش، پایداری حرارتی و بخصوص ارزان قیمت بودن، از نقطه نظر کاتالیستی توانایی بسیاری را دارا می‌باشند. این کاتالیست‌ها رفتار بسیار مناسبی را در اکسایش آمین‌ها به ترکیبات نیترو مربوطه از خود نشان می‌دهند. همچنین با قراردادن پلی‌اکسومتالات‌های استخلاف شده با فلزات سری اول واسطه در درون ماتریکس سیلیکا با تکنیک سل-ژل و طراحی یک سیستم غیرهمگن نتایج مطلوبی از نظر پایداری و بازیابی کاتالیست و استفاده مجدد از آنها حاصل شد. به طوری که در این سیستم بعد از شش بار انجام واکنش دیگر فروشویی کاتالیست از درون بافت سیلیکا مشاهده نشد.

۵- تقدیر و تشکر

این پژوهش توسط دانشگاه شهرکرد پشتیبانی شده است مؤلفان هیچ وابستگی یا مشارکت مالی دیگری با هر سازمان یا نهاد با منافع مالی یا درگیری مالی با موضوع یا مطالب مورد بحث در دست‌نوشته جدا از موارد فاش شده، ندارند.

۶- منابع و مراجع

- [1] Chng, J. Y., & Sholl, D. S. (2025). Kinetic separation of siloxanes in metal-organic frameworks. *The Journal of Physical Chemistry C*, 129(1), 910–917.
- [2] Vinayagam, V., Palani, K. N., Ganesh, S., Rajesh, S., Akula, V. V., Avoodaiappan, R., Kushwaha, O. S., & Pugazhendhi, A. (2024). Recent developments on advanced oxidation processes for degradation of pollutants from wastewater with focus on antibiotics and organic dyes. *Environmental Research*, 240(Part 2), 117500.

- [3] Liu, Y., Zhang, B., Yan, D., & Xiang, X. (2024). Recent advances in the selective oxidation of glycerol to value-added chemicals via photocatalysis/photoelectrocatalysis. *Green Chemistry*, 26, 2505–2524.
- [4] Blackball, J. (2004). Modern oxidation method. *Wiley-VCH*.
- [5] Akhavan, P. F. (2005). (Master's thesis). Institute for Advanced Studies in Basic Sciences.
- [6] Mizuno, N. (2009). Modern heterogeneous oxidation catalysis. *Wiley-VCH*.
- [7] R. Farsani, M., Yadollahi, B., Taghiyar, H., Moghadam, A.J, Mo₁₃₂-Ionic Liquid As An Effective Hybrid Catalyst For Selective Epoxidation of Different Alkenes with H₂O₂, *Catalysis Letters* 155 (2), 70.
- [8] Aghayi, M., Yadollahi, B., & Farsani, M. R. (2020). Zinc substituted Keggin-type polyoxometalate on Dowex: a green heterogeneous catalyst for oxidation of alcohols in water. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 17, 2895–2900.
- [9] Wang, Y., Xu, N., Zhang, Y., Zhang, T., Zhang, Z., Li, X.-H., & Wang, X.-L. (2022). A Keggin-type polyoxometalate-based metal–organic complex as a highly efficient heterogeneous catalyst for the selective oxidation of alkylbenzenes. *Dalton Transactions*, 51, 2331–2337.
- [10] Alizadeh, M., & Yadollahi, B. (2023). Synthesis of nanoscale surfactant-encapsulated silica-supported polyoxometalate [Si/AlO₂]@[PWZn]@CTAB and its catalytic application in the oxidation of alcohols. *RSC Advances*, 15(11), 8777–8783.
- [11] Yekke-Ghasemi, Z., Heravi, M. M., Malmir, M., et al. (2023). Efficient oxidation of sulfides to sulfoxides catalyzed by heterogeneous Zr-containing polyoxometalate grafted on graphene oxide. *Scientific Reports*, 13, 16752.
- [12] Malmir, M., Heravi, M. M., Yekke-Ghasemi, Z., et al. (2022). Incorporating heterogeneous lacunary Keggin anions as efficient catalysts for solvent-free cyanosilylation of aldehydes and ketones. *Scientific Reports*, 12, 11573.
- [13] Yekke-Ghasemi, Z., Heravi, M. M., Malmir, M., Jahani, G., Bagheri Bisafar, M., & Mirzaei, M. (2022). Fabrication of heterogeneous-based lacunary polyoxometalates as efficient catalysts for the multicomponent and clean synthesis of pyrazolopyranopyrimidines. *Inorganic Chemistry Communications*, 140, 109456.
- [14] Daraie, M., Mirzaei, M., Bazargan, M., Amiri, V. S., Abdolahi Sanati, B., & Heravi, M. M. (2022). Lanthanoid-containing polyoxometalate nanocatalysts in the synthesis of bioactive isatin-based compounds. *Scientific Reports*, 12, 12004.
- [15] Heravi, M. M., Hosseinnajad, T., Tamimi, M., Zadsirjan, V., & Mirzaei, M. (2020). Tungstoboric acid (H₅BW₁₂O₄₀) as an efficient Lewis acid catalyst for the synthesis of chromenopyrimidine-2,5-diones and thioxochromenopyrimidin-5-ones: Joint experimental and computational study. *Journal of Molecular Structure*, 1205, 127598.

- [16] Hosseinzadeh-Baghan, S., Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Zadsirjan, V., Heravi, M. M., & Mague, J. T. (2020). An inorganic–organic hybrid material based on a Keggin-type polyoxometalate@Dysprosium as an effective and green catalyst in the synthesis of 2-amino-4H-chromenes via multicomponent reactions. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(9).
- [17] Samaniyan, M., Mirzaei, M., Khajavian, R., Eshtiagh-Hosseini, H., & Streb, C. (2019). Heterogeneous catalysis by polyoxometalates in metal–organic frameworks. *ACS Catalysis*, 9(11), 10174–10191.
- [18] Derakhshanrad, S., Mirzaei, M., Streb, C., Amiri, A., & Ritchie, C. (2021). Polyoxometalate-based frameworks as adsorbents for drug of abuse extraction from hair samples. *Inorganic Chemistry*, 60(3), 1472–1479.
- [19] Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., Alipour, M., Bauzá, A., Mague, J. T., Korabik, M., & Frontera, A. (2015). Hydrothermal synthesis, X-ray structure and DFT and magnetic studies of a $(\text{H}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{2-}$ based one-dimensional linear coordination polymer. *Dalton Transactions*, 44, 8824–8832.
- [20] Taleghani, S., Mirzaei, M., Eshtiagh-Hosseini, H., & Frontera, A. (2016). Tuning the topology of hybrid inorganic–organic materials based on the study of flexible ligands and negative charge of polyoxometalates: A crystal engineering perspective. *Coordination Chemistry Reviews*, 309, 84–106.
- [21] Glass, E. N., Fielden, J., Huang, Z., Xiang, X., Musaev, D. G., Lian, T., and Hill, C. L., (2016). Transition Metal Substitution Effects on Metal-to-Polyoxometalate Charge Transfer, *Inorganic Chemistry*, 55(9), 4308–4319
- [22] Patel, A., Narkhede, N., Singh, S., and Pathan, S., (2016) Keggin-type lacunary and transition metal substituted polyoxometalates as heterogeneous catalysts: A recent progress, *Catalysis Reviews*, 58(3), 337–370.
- [23] Guo, Y., Hu, C., Jiang, C., Yang, Y., Jiang, S., Li, X., and Wang, E., (2003). Preparation and heterogeneous photocatalytic behaviors of the surface-modified porous silica materials impregnated with monosubstituted keggins units, *Journal of Catalysis*, 217, 141–151 (2003).
- [24] Peng, G., Wang, Y., Hu, C., Wang, E., Feng, S., Zhou, Y., Ding, H., and Liu, Y., (2001). Heteropolyoxometalates which are included in microporous silica, $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$ and $\text{Cs}_y\text{H}_{5-y}\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$, as insoluble solid bifunctional catalysts: synthesis and selective oxidation of benzyl alcohol in liquid–solid systems, *Applied Catalysis A: General*, 218, 91–99.
- [25] Kozhevnikov, I. V. (1998). Catalysis by polyoxometalates. *Chemical Reviews*, 98, 171–198.
- [26] Ward, D. A., & Ko, E. I. (1995). Preparing catalytic materials by the sol-gel method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34(2), 421–433.
- [27] Elali, B., Brtgeault, J. M., Mercier, J., Martin, J., Martin, C., & Convert, O. (1989). The oxidation of ketones with a heteropolyacid, $\text{H}_5[\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}]$ and dioxygen. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 825.

- [28] Panchenko, V. N., Borbth, L., Timofeeva, M. N., & Gobël, S. (2010). Amine-modified silica $\text{NH}_2\text{--}(\text{CH}_2)_x\text{--SiO}_2$ ($x = 0, 2, 3$) as support for cobalt-substituted polyoxometalate $\text{TBA}_4\text{HPW}_{11}\text{CoO}_{39}$: Effect of the nature of the support on the oxidation activity. *Molecular Catalysis A*, 319, 119.
- [29] Danafar, H., Yadollahi, B. (2009). $(\text{TBA})_4\text{PFeW}_{11}\text{O}_{39} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ catalyzed efficient and facile ring opening reaction of epoxides with aromatic amines. *Catalysis Communications*, 10, 842–847.
- [30] Guo, Y., Wang, Y., Hu, C., Wang, Y., & Wang, E. (2000). Microporous polyoxometalates POMs/ SiO_2 : Synthesis and photocatalytic degradation of aqueous organochlorine pesticides. *Chemistry of Materials*, 12, 3501–3508.
- [31] Assady, E., Yadollahi, B., Farsani, M. R., & Moghadam, M. (2015). Zinc polyoxometalate on activated carbon: an efficient catalyst for selective oxidation of alcohols with hydrogen peroxide. *Applied Organometallic Chemistry*, 29, 561.
- [32] Farsani, M. R., Yadollahi, B. (2014). Synthesis, characterization and catalytic performance of a Fe polyoxometalate/silica composite in the oxidation of alcohols with hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392, 8–15.

