

# فصل اول

مقدمه و تئوری

## ۱-۱- زئولیت:

جامدهای متخلخل براساس نامگذاری IUPAC<sup>۱</sup> و با توجه به اندازه حفرات در سه گروه زیر طبقه بندی می شوند .

۱- ترکیبات میکروپور<sup>۲</sup> با قطر حفرات کمتر از ۲nm مانند زئولیت ها

۲- ترکیبات مزوپور<sup>۳</sup> با قطر حفرات ۲-۵۰nm مانند MCM-41

۳- ترکیبات ماکروپور<sup>۴</sup> با قطر حفرات بیش از ۵۰nm آلومینا

زئولیت ها با کانالهایی به قطر حفرات ۰/۵-۱/۲m در گروه ترکیبات میکروپور قرار می گیرند.

### ۱-۱-۱- تاریخچه زئولیت :

اولین بار در سال ۱۷۵۶ کرونستد<sup>۵</sup> ، معدن شناس سوئدی متوجه این نکته شد که چنانچه کانیهای سیلیکاتی را به اندازه کافی گرم کنیم همانند حالت جوشیدن حباب تولید می کنند، وی این مواد را زئولیت نامید. این واژه از دو جزء زئو<sup>۶</sup> به معنای جوشش و لیتوس<sup>۷</sup> به معنای سنگ تشکیل شده است [۱-۲].

<sup>۱</sup> -International Union of Pure and Applied chemistry

<sup>۲</sup> -Micro pore

<sup>۳</sup> -Meso pore

<sup>۴</sup> - Macro pore

<sup>۵</sup> - Baron- Axel F. cronstedt

<sup>۶</sup> -Zeo

<sup>۷</sup> -Lithos

سه کانی سیلیکاتی به نام‌های استایل‌بیت<sup>۱</sup>، آنالسیم<sup>۲</sup> و هارموتوم<sup>۳</sup> توسط Hauy در سال ۱۸۰۱ معرفی شد. ۴۶ ژئولیت توسط گاتاردی<sup>۴</sup> و گال<sup>۵</sup> در سال ۱۹۸۵ معرفی شدند. اولین ساختار بلوری شناخته شده مربوط به آنالسیم بود [۲].

از آن پس حدود چهل ژئولیت طبیعی و ۱۱۸ نوع ژئولیت مصنوعی در آزمایشگاه‌ها ساخته شده است [۱]. ژئولیت‌ها به وفور در سنگ‌های آتشفشانی یافت می‌شوند. به دلیل عدم دستیابی به روش‌های اقتصادی جهت استخراج آن‌ها، شیمی‌دان‌ها به سمت تولید نمونه‌های ترکیبی و مصنوعی روی آوردند [۳].

اولین ژئولیت سنتزی در سال ۱۸۲۶ توسط دوپیل<sup>۶</sup> تهیه شد. او محلول‌های پتاسیم سیلیکات و سدیم آلومینات را در دمای  $170^{\circ}\text{C}$  با یکدیگر حرارت داد و لوینیت<sup>۷</sup> را تهیه کرد. بارر<sup>۸</sup> در دهه ۱۹۴۰ از محلول‌های غلیظ نمک و دماهای نسبتاً بالا یعنی  $170^{\circ}\text{C}$  -  $270^{\circ}\text{C}$  برای سنتز ژئولیت استفاده می‌کرد [۴].

در اواخر دهه ۱۹۵۰ برک<sup>۹</sup> و بارر توانستند ژئولیت‌ها را در شرایط ساده‌تر یعنی در دماهای زیر  $100^{\circ}\text{C}$  تهیه کنند. [۵-۶].

در این شرایط تعداد زیادی از ژئولیت‌ها سنتزی مانند ژئولیت‌های X، Y و A سنتز شدند. در اواسط دهه ۱۹۶۰ ژئولیت‌های سنتزی دیگری به نام ZSM-5 در مقیاس تجاری تهیه شدند.

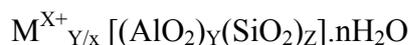
ژئولیت‌ها ترکیباتی سخت از سیلیسیم، آلومینیوم و اکسیژن‌اند و می‌توانند مجموعه‌ای از عناصر دیگر را در خود جای دهند، ژئولیت‌ها بلورهای بسیار متخلخل یا شبکه‌ای از مجاری ریز

---

<sup>1</sup> - Stilbite  
<sup>2</sup> - Analcime  
<sup>3</sup> - Harmotome  
<sup>4</sup> - Gattardi  
<sup>5</sup> - Gall  
<sup>6</sup> - Deville  
<sup>7</sup> - levynite  
<sup>8</sup> - R.M.Barrer  
<sup>9</sup> - W.D.Breek

میکروسکوپی هستند. این مجاری حاوی آب می باشند (که موجب بروز حباب در دماهای بالا می - گردد) اما بوسیله گرم کردن توام با عملیات دیگر می توان بدون بر هم زدن ساختار بلور آب آن را حذف کرد. زئولیت های بدون آب برای منظورهایی بسیار از جمله به عنوان غربال مولکولی، مورد استقبال قرار می گیرند.

زئولیتها آلومینو سیلیکاتهایی با فرمول کلی زیر می باشند:



(فلزات قلیایی و قلیایی خاکی  $M^{X+}$  =)

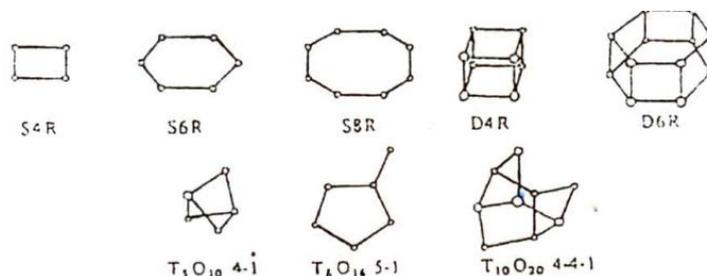
M نشان دهنده کاتیون موجود در شبکه با ظرفیت x ، n تعداد مولکولهای آب در سلول واحد، y و z تعداد کل چهار وجهیها در سلول واحد را نشان می دهند. نسبت z/y معمولا مقادیر ۱ تا ۵ را به خود اختصاص می دهد. ولی زئولیتهایی نیز قابل تهیه هستند که این نسبت در آنها به ۱۰۰ یا بیشتر هم می رسد [۸].

زئولیتها دارای ساختارهایی سه بعدی می باشند که از به هم پیوستن چهار وجهیهای  $[AlO_4]^{5-}$  و  $[SiO_4]^{4-}$  (واحد اولیه) که این چهار وجهیها بصورت  $TO_4$  نشان داده می شوند. T به غیر از Si و Al می تواند یک عنصر سه ظرفیتی نظیر B و Ga، عنصر چهار ظرفیتی نظیر Ge و یا پنج ظرفیتی مانند P باشد که به وسیله اتم اکسیژن به یکدیگر متصل شده اند .

کاتیونهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی  $M^{X+}$  به علت اختلاف بار بین آلومینیوم و سیلیسیم باید در خارج از شبکه قرار گیرند تا شبکه زئولیت از نظر بار الکتریکی خنثی باشد. این کاتیونها جز اسکلت نیستند و می توانند به راحتی تعویض می شوند. علاوه بر این ، آب نیز در ساختار زئولیتها یافت می شود که جز ساختار شبکه نمی باشد و به راحتی توسط حرارت خارج می گردد.

از اتصال واحدهای اولیه<sup>۱</sup> (چهار وجهی های  $SiO_4$  و  $AlO_4$ ) واحدهای ثانویه<sup>۲</sup> تشکیل

می شوند. شکل (۱-۱) واحدهای ثانویه ساختار زئولیت را نشان می دهد.



شکل (۱-۱) واحدهای ساختار ثانویه زئولیت

گاهی اوقات Si با اتم Al که تنها سه الکترون ظرفیت دارد جایگزین می شود. الکترون ظرفیت باقیمانده با اتم سدیم یا هیدروژن تأمین می شود. زیرا این یون ها معمولا در آب هیدراته یافت می شوند. با جایگزینی اتم های سدیم یا هیدروژن، ساختار چهار وجهی کج شکل شده و برای مبادله سایر یون ها سایت های اسیدی به وجود می آید. این امر هم چنین موجب ایجاد ساختار آب دوست می شود [۱]

تقسیم بندی زئولیت براساس واحدهای ساختار ثانویه زئولیت انجام شده است و در نتیجه نه گروه اصلی به نام های آنالیت<sup>۳</sup>، ناترولیت<sup>۴</sup>، چابازیت<sup>۵</sup>، فیلیپسیت<sup>۶</sup>، هیولاندیت<sup>۷</sup>، موردنیت<sup>۸</sup>، فاجاسیت<sup>۹</sup>، میلانوفوجیت<sup>۱۰</sup>، لوداریت<sup>۱۱</sup> را در بر می گیرد [۹،۳،۱].

زئولیت مورد استفاده در این پروژه زئولیت Y می باشد.

<sup>۱</sup> - Primary building until

<sup>۲</sup> - Secondary building until

<sup>۳</sup> - Analcite

<sup>۴</sup> - Natrolite

<sup>۵</sup> - Chabazite

<sup>۶</sup> - Philipsite

<sup>۷</sup> - Heulandite

<sup>۸</sup> - Mordnite

<sup>۹</sup> - faujasite

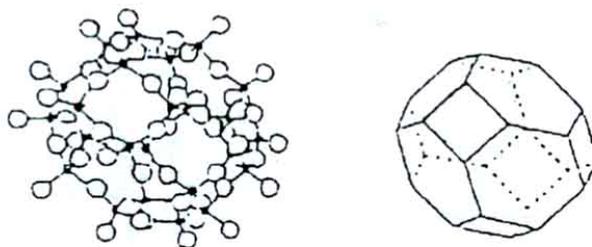
<sup>۱۰</sup> - Melanophogite

<sup>۱۱</sup> - Lovdarite

## ۲-۱-۱- زئولیت Y

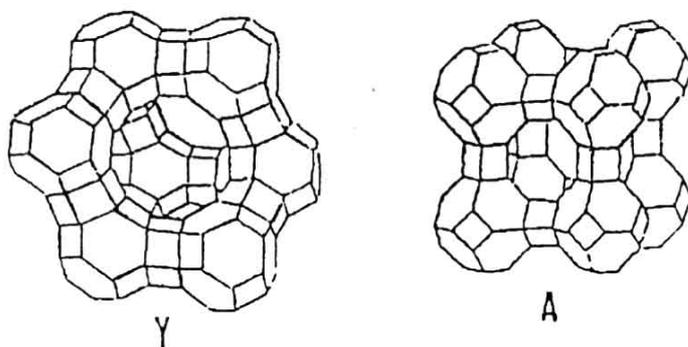
زئولیت Y از گروه فاجاسیت می باشد، این گروه شامل زئولیت های Y, X, A ، ZCM-2 ، ZCM-3، سودالیت<sup>۱</sup>، ZK-5, Rho و پائولینگیت می باشد [۱۰].

واحد اصلی تشکیل دهنده زئولیت Y از ۲۴ اتم (Al+Si) و ۴۸ اتم اکسیژن تشکیل یافته است که به واحد سودالیت معروف است [۱۲، ۱۱] واحد اصلی تشکیل دهنده این زئولیت در شکل (۲-۱) نشان داده شده است.



شکل (۲-۱) واحد سودالیت

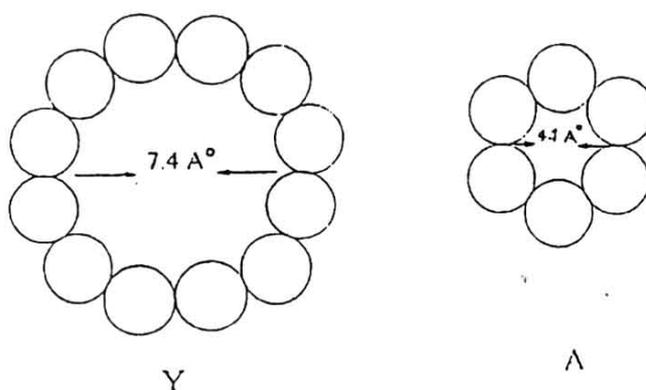
نحوه اتصال واحد سودالیت منجر به ایجاد زئولیت های مختلفی از جمله زئولیت Y، A می شود که در شکل (۳-۱) نشان داده شده است [۱۲].



شکل (۳-۱) ساختارهای زئولیت های A و Y

<sup>۱</sup>-Sodalite

زئولیت‌ها به طور طبیعی دارای یک سری از حفرات و فضاهای خالی در شبکه می باشند که اندازه این حفرات برای هر زئولیت مقداری مشخص است. انواع متفاوتی از زئولیت‌ها حفراتی به اندازه  $0.3$  تا  $3$  نانومتر دارند. نسبت  $Si/Al$  می‌تواند در اندازه حفرات موثر باشد. قابلیت تعویض یونی نیز روی اندازه حفرات اثر می‌گذارد. این حفرات از طریق منافذی به یکدیگر متصلند که قطر این منافذ هم برای هر زئولیت میزان مشخصی دارد. در شکل ۱-۴ قطر حفرات زئولیت‌های  $A$ ،  $Y$  با هم مقایسه شده اند.



شکل (۱-۴) قطر حفرات زئولیت های  $A$ ،  $Y$

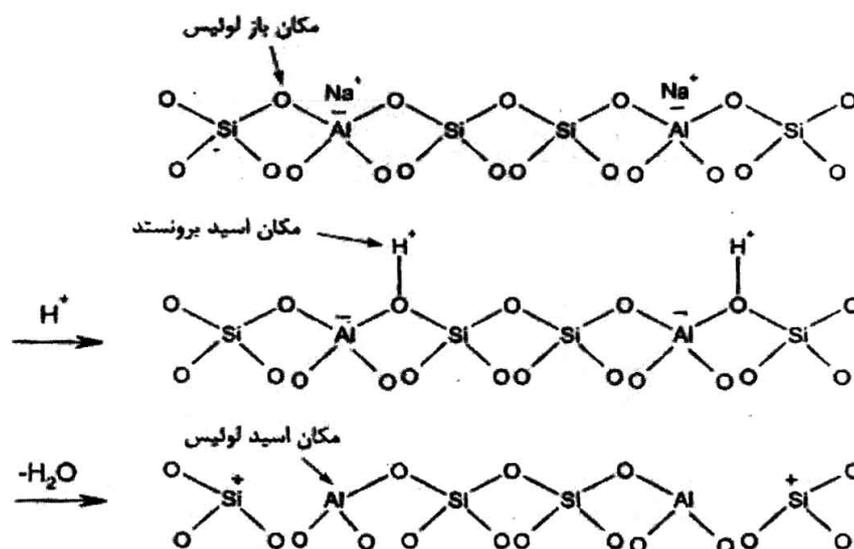
قطر حفرات زئولیت  $Y$   $7.4 \text{ \AA}$  می باشد و همین بزرگ بودن حفرات باعث شده است که این زئولیت به عنوان کاتالیزور در اکثر واکنش های شیمی آلی مورد استفاده قرار گیرد.

### ۱-۱-۳- خاصیت اسیدی:

زئولیت‌ها به دلیل داشتن خاصیت اسیدی به عنوان یک کاتالیزور ناهمگن اسیدی در صنعت و آزمایشگاه مورد استفاده قرار می گیرند. خاصیت اسیدی زئولیت‌ها از طریق نمک‌های برونستد(دهنده پروتون)، حاصل از یون‌های هیدروکسیل موجود در حفرات و مکان‌های لوئیس (پذیرنده پروتون)، مانند اتم‌های سه ظرفیتی آلومینیوم سطح زئولیت ناشی می شود.

استفاده از خاصیت اسیدی ژئولیت‌ها در واکنش‌های شیمی آلی بسیار رایج است. در واکنش‌های تراکمی، پروتون زدایی، سنتز لاکتون‌ها، محافظت از گروه کربونیل، اکسایش فنول، حلقه‌ای شدن و سنتز پروتون زدایی ۱ و ۱-دی استات‌ها، استری شدن، آلکلاسیون فریدل کرافتس، اکسایش هیدروکربن‌ها، الیگومریزاسیون از ژئولیت‌ها استفاده می‌شود.

ترکیبات آلی بسته به اندازه‌هایشان به صورت انتخاب پذیر در داخل حفرات ژئولیت براساس نیروهای لاندن و دو قطبی آن‌ها جذب می‌شوند و در واقع ساختار ژئولیت به عنوان یک قفس عمل می‌کند. ژئولیت‌ها در مکان‌هایی که یون آلومینیوم قرار گرفته است با توجه به شرایط به عنوان اسید لوئیس یا اسید برونستد عمل می‌کنند به این معنی که جاذب پروتون می‌باشند. در بعضی از واکنش‌ها از خاصیت بازی ژئولیت استفاده می‌شود. در بعضی اوقات هر دو مکان اسیدی و بازی وارد واکنش می‌شوند و این در برخی واکنش‌ها بسیار اهمیت دارد شکل (۴-۱)



شکل (۵-۱)

چنانچه ژئولیت حرارت داده شود، آب از مکان‌های برونستد خارج می‌شود و اتم‌های آلومینیوم تنها با سه اتم اکسیژن در حالت کوردینه باقی می‌مانند، در این حالت به عنوان اسید لوئیس عمل می‌نمایند.

زئولیت ها به علت داشتن حفرات و کانال‌های هم شکل و هم اندازه می‌توانند به عنوان غربال مولکولی استفاده شوند.

#### ۱-۱-۴- کاربرد های زئولیت:

زئولیت به عنوان پر کننده در صنایع کاغذسازی، به عنوان حامل (carrier) در سموم دفع آفات، در شوینده‌ها، در صنعت نفت به عنوان جذب نفت و رفع آلودگی‌های نفتی، در اطفاء حریق و آتش نشانی، در صنعت نفت به عنوان کاتالیست در مصالح ساختمانی و صنایع هسته‌ای، جاذب رادیوایزوتوپ‌ها در متالورژی به کار برده می‌شوند.

امروزه بیشتر کاتالیست‌ها از زئولیت‌ها ساخته می‌شوند. با شناخت خواص کاتالیزوری زئولیت‌ها بسیاری از پژوهشگران علوم مختلف شیمی و پتروشیمی، واکنش‌های بسیاری را به کمک زئولیت‌ها انجام داده‌اند. با استفاده از خاصیت یونیزه‌کنندگی قوی زئولیت‌ها محققان توانسته‌اند تجزیه چرخه‌ای ترموشیمیایی دو مرحله‌ای آب را به خوبی انجام دهند. همچنین زئولیت‌ها می‌توانند واکنش انتقال الکترون میان مولکول‌ها را آسان کنند و کاتیون‌های چند ظرفیتی موجود در شبکه خود را به کمک مولکول‌های جذب شده احیاء کنند.

مولکول‌هایی که به قدر کافی برای نفوذ زئولیت‌ها کوچک باشند، می‌توانند به زئولیت‌ها متصل شوند. [۱۳-۱۴].

از دیگر کاربردهای زئولیت‌های طبیعی استفاده آن‌ها در جذب و جداسازی داروها است [۱۵]، استفاده آن‌ها به عنوان داروهای گوارشی [۱۶] و داروی ضد سرطان است [۱۷].

## ۱-۲- بستر مزوپور MCM-41:

مزوپورهای آرایش منظم شش گوشه‌ای دارند. قطر حفره آنها طبق تعریف آیوپاک بین ۵ تا ۵۰ نانومتر است. ترکیب مزوپور جزء ترکیب‌های نانو حفره (nanopore) بوده و الک مولکولی<sup>۱</sup> نیز نامیده می‌شوند.

اولین ترکیبات مزوپور توسط محققین شرکت نفت موبایل<sup>۲</sup> در سال ۱۹۹۲ برطرف شد. آنها خانواده جدید ترکیبات مزوپور را به نام M41S معرفی کردند که دارای حفرات یکنواخت با اندازه‌های دلخواه  $100-150 \text{ \AA}$  می‌باشند [۱۸].

سنتز MCM-41 سیلیسی خالص با استفاده از ذرات درشت سیلیکا با قطر  $15-5 \mu\text{m}$  اولین بار توسط مارتین<sup>۳</sup> و همکارانش در سال ۲۰۰۲ انجام شد [۱۹]. لنوا<sup>۴</sup> و همکارانش نشان دادند که جذب متان در سیلیس مزوپور MCM-41 در دمای بیش از  $25^\circ\text{C}$  و  $6/9 \text{ mpa}$  امکان پذیر می‌باشد، به علاوه جذب آرگون، نیتروژن و بخارهای هیدروکربن بر روی مزوپور MCM-41 نسبت به جاذب‌های میکروپوری بیشتر شده است [۲۰].

سایت‌های اسیدی لوئیس و برونستد در H-Al-MCM-41 نقش موثری در افزایش فعالیت کاتالیتیکی و ظرفیت جذب ایجاد می‌کند [۲۱].

در سال‌های اخیر به کاتالیست‌های هتروژن توجه زیادی شده است. کندیاری<sup>۵</sup> و همکارانش گزارش دادند که اتیلن دی‌آمین قرار گرفته روی MCM-41 یک کاتالیست موثر برای واکنش آلدول است [۲۲].

<sup>1</sup> -Molecular sieve

<sup>2</sup> - Mobil

<sup>3</sup> - Martin

<sup>4</sup> - Lenova

<sup>5</sup> - kendary

فنگ<sup>۱</sup> و همکارانش یک جاذب مزوپور به کمک گروه های عاملی برای حذف فلزات سنگین از فاضلاب را گزارش دادند آن ها سطح سیلیس مزوپور را با مولکول های تریس (متوکسی) سولفانیل پروپیل سیلان که دارای گروه های تیول انتهایی است، برای جذب یون های سرب، نقره و جیوه موجود در آب های آلوده به کاربردند [۲۳-۲۴].

زائو<sup>۲</sup> در یک تحقیق آزمایشگاهی برای اصلاح سطح MCM-41 و ایجاد گروه های عاملی به منظور توسعه کاتالیست های جاذب جدید برای حذف مواد آلی فرار (VOCS)<sup>۳</sup>، از تری متیل کلروسیلان (TMCS) استفاده نمود [۲۴].

اصلاح سطح می تواند به روش های مختلف مانند سیلیسی شدن، استری شدن و نشاندن گروه های شیمیایی انجام شود. شرکت موبایل اویل<sup>۴</sup> یک پروسه جداسازی جذبی با استفاده از MCM-41 اصلاح شده برای خالص سازی آب به ثبت رسانده است [۲۴].

چون تغییر ترکیبات MCM-41 به سهولت انجام می یابد پس به وسیله وارد نمودن هترواتم در ساختار سیلیسی آن ها می توان سایت های فعال کاتالیزوری ایجاد نمود مثلاً با جانشینی ایزومورفی<sup>۵</sup> کاتیون های سه ظرفیتی B، Al، Ga، Fe سیلیسیم چهار ظرفیتی واقع در ماتریس مزوپور، سایت های اسیدی برونسند ایجاد می شود [۲۵-۲۶]. سایت های اسیدی تولید شده می تواند نقش کاتالیزورهای اسیدی تک عاملی را ایفا نمایند و یا می توان به وسیله تبادل آن با یون های فلزات قلیایی خاکی، خاصیت بازی مورد نیاز در واکنش های باز- کاتالیز را در آن ها ایجاد کرد [۲۷-۲۸]. هم چنین قرار گرفتن عناصری مثل تیتانیم، وانادیم، زیرکونیم و قلع در ماتریس سیلیسیم مزوپور، موجب تولید کاتالیزورهای اکسایش کاهش مورد استفاده در اکسایش گزینشی و رفع آلودگی هوا می شود [۲۹-۳۰].

<sup>1</sup> - Feng

<sup>2</sup> - Zhao

<sup>3</sup> - Volatile organic compounds

<sup>4</sup> - Mobil Oil

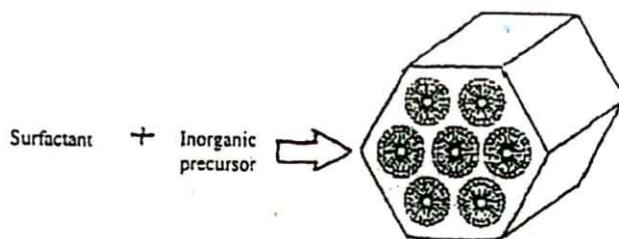
<sup>5</sup> - Isomorphous

اثرات ناحیه سطحی مزیت مهم دیگر MCM-41 می باشد سطح ویژه بالای بیش از  $m^2.g^{-1}$

<sup>1</sup> ۱۰۰۰ هستند [۳۱].

### ۱-۲-۱ مکانیسم کلی تهیه MCM-41:

روش‌های مختلفی برای تهیه ترکیبات مزوپور ارائه شده است. به طور کلی این ترکیبات بر پایه برهم کنش بین محلول سورفکتانت و یک ماده معدنی تهیه می شوند شکل ۱-۶ نشان می دهد که ماده معدنی در قسمت بیرونی مسیل های حاصل از مولکول های سورفکتانت قرار می گیرد و با متراکم شدن ماده معدنی و خروج ماده آلی ترکیب مزوپور تشکیل می شود.



شکل (۶-۱) تشکیل MCM-41 از سورفکتانت های آلی و ماده معدنی

در واقع سورفکتانت شامل سرآب دوست<sup>۱</sup> و دنباله دراز آب گریز<sup>۲</sup> است. این مولکول ها به طور خود بخودی به صورت همگرا قرار می گیرند تا این که برخورد بین قسمت های انتهایی آن به حداقل برسد و از برهم کنش سر سورفکتانت با گونه های معدنی، مزوپور بوجود آید.

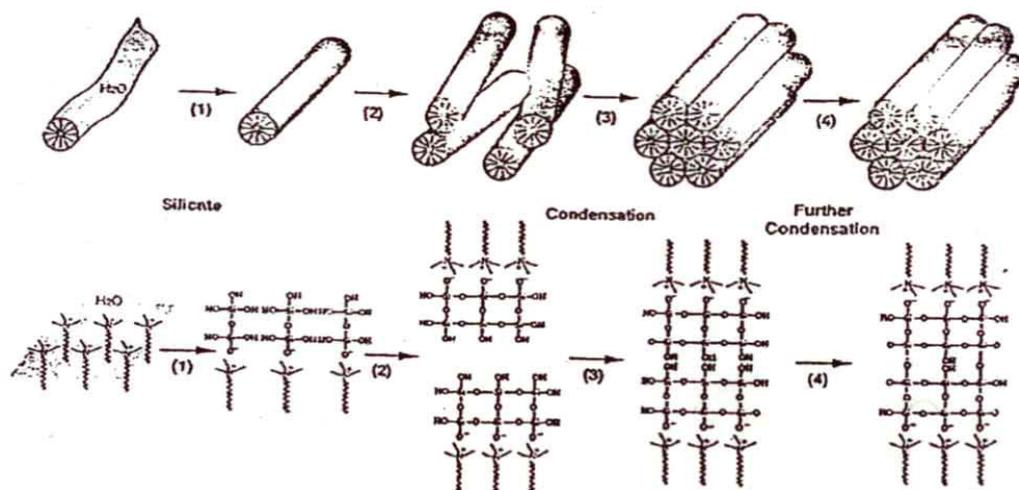
فاز کریستال های مایع هگزاگونالی از مسیل های سورفکتانت پوشیده از سیلیس ایجاد می شود. در هر روش جزء معدنی با بار منفی با سر مثبت سورفکتانت برهم کنش داده و در نتیجه

<sup>1</sup> -Hydrophilic head group

<sup>2</sup> -Hydrophobic tail group

ساختار پیوسته و متراکم هیبرید آلی- معدنی پدیدار می شود و با خروج سورفکتانتها فضاهاى خالی ایجاد شده و به این صورت ساختمان MCM-41 هگزاگونالی ایجاد می شود.

مکانیسم تشکیل MCM-41 در شکل (۷-۱) نشان داده شده است.



شکل (۷-۱) مکانیسم تشکیل MCM-41

خواص منحصر به فرد غربال‌های مولکولی مزوپور MCM-41 از جمله آرایش یکنواخت، پایداری حرکتی، نظم زیاد حفرات، شکل منظم و یکنواخت حفرات، بزرگی اندازه حفره نسبت به ژئولیت‌های میکروپوری، پایداری نرمال و هیدروترمال و پایداری شیمیایی و مکانیکی باعث قابلیت استفاده آنها به عنوان بستر کاتالیزور، جاذب و غربال مولکولی از اهمیت بیشتری برخوردار است.

### ۱-۲-۲- کاربردهای مزوپور MCM-41:

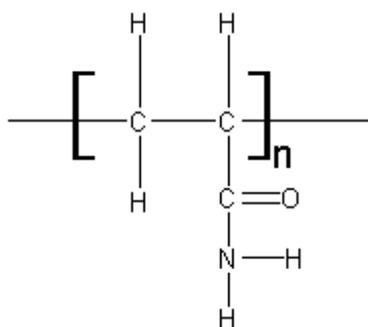
استفاده از آلومینوسیلیکات مزوپور MCM-41 در تولید استال‌ها حائز اهمیت است چون ترکیبات استال برای استفاده در داروسازی به عنوان خوش بو کننده در عطرها و پاک کننده ها

مفید می‌باشند. مشخص شده است که مزوپور فوق کاتالیزور فعال و گزینش پذیر در استالیزاسیون آلدئیدها می‌باشد [۳۲].

MCM-41 کاربردهای متعدد دیگری نیز دارند که بخشی از آنها عبارتند از: حس گرها، جاذب ها، سیستم های حامل برای رهاسازی کنترل شده ترکیبات گوناگون و... [۳۳-۳۴].

### ۳-۱- آکریل آمید (AAM):

این ترکیب دارای فرمول شیمیایی  $C_3H_5NO$  می‌باشد. نام آیوپاک آن ۲-پروپن آمیداست. یک جامد بلوری سفید رنگ و بدون بو می‌باشد. محلول در آب، اتانول، اتروکلروفرم است. در اثر تجزیه حرارتی به کربن منوکسید، کربن دی اکسید و اکسیدهای نیتروژن تجزیه می‌شود. بیشترین مقدار آکریل آمید برای سنتز پلی آکریل آمید کاربرد دارد شکل (۸-۱).



شکل (۸-۱) ساختار پلی آکریل آمید

در میان پلیمر های حساس هوشمند ، پلی N-ایزوپروپیل آکریل آمید به خاطر دمای حلالیت پایین در محلول های آبی ( $32^{\circ}C$ ) مورد توجه قرار گرفته است. کوپلیمریزاسیون N-ایزوپروپیل آکریل آمید، با منومرهای آکرلیک اسید انجام می‌شود. این کوپلیمرها در محیط زیست تخریب پذیر نیستند، به همین دلیل کاربرد آنها محدود می‌شود. برای بدست آوردن

هیدروژل های زیست تخریب پذیر حساس به دما و pH، پلی ایزوپروپیل آکریل آمید به پلیمر های طبیعی پیوند زده می شود.

فواندو<sup>۱</sup> و همکارانش برای تهیه پلیمر زیست تخریب پذیر و حساس به دما و pH، کوپلیمر پلی N-ایزوپروپیل آکریل آمید و آکریل آمید را تهیه کرده و پلیمر پالولان<sup>۲</sup> طبیعی را روی آن پیوند زدند. پالولان پیوند زده شده با رسوب دادن محلول آبی در استون بازیابی شد. این کار برای تهیه پالولان حساس به دما و pH انجام شد [۳۵].

غشاء پلیمری به وسیله جذب آب هدایت گری پروتون را انجام می دهد و دارای خصوصیتی هم چون قابلیت تحرک و انعطاف پذیری است، از میان غشاهای پلیمری ژل پلی آکریل آمید دارای چنین خصوصیتی است سدیم بی سولفیت به عنوان آغازگر به منوموآکریل آمید حمله کرده و آن را فعال می کند، منومر فعال شده با منومر دیگر واکنش داده و زنجیرهای طولی را در اثر اتصال منومرها ایجاد می شود که این مرحله انتشار زنجیر است. این زنجیرهای پلیمری با وجود آنکه چگال هستند، اما تشکیل ژل را نمی دهند. جهت تشکیل ژل احتیاج به زنجیرهایی است که سبب اتصالات عرضی بین زنجیرهای پلیمری خطی می شوند.

بیس آکریل آمید باعث اتصالات عرضی بین زنجیرها می شود و در نهایت ماکرومولکولی با رادیکال ماکرو مولکول دیگر واکنش داده و بسپارش متوقف می شود [۳۶].

از مزایای ژل پلی آکریل آمید این است که با تغییر غلظت آکریل آمید و بیس آکریل آمید می توان اندازه منافذ ژل را تغییر داد. یعنی اگر غلظت آکریل آمید بیشتر شود قطر منافذ ژل کوچکتر می شود و اگر غلظت آن کم باشد، اندازه منافذ بزرگتر می شود. ژل در برابر مولکولها مانند غربال عمل می کند.

<sup>1</sup> -Gheorghe Fundueanu

<sup>2</sup> -Pullulan

### ۴-۱- هتروپلی اسید :

برزیلوس در سال ۱۸۲۶ رسوب زردی به دست آورد که از افزایش آمونیوم مولیبدات به فسفریک اسید به دست می آید و امروزه به مولیبد و فسفات  $(\text{NH}_4)_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  معروف است. با پیشرفت روشهای تجزیه‌ای در شناسایی این ترکیبات، سنتز گونه‌های جدید شتاب گرفت در دهه اول حدود ۶۰ نوع از این ترکیبات شناسایی شدند. اولین تلاش‌ها برای شناسایی ساختار این ترکیبات با استفاده از نظریه کوئوردیناسیون ورنر صورت گرفت. پس از آن طی ۳۰ سال، رزنه‌ایم<sup>۱</sup> بیشترین تحقیق را روی این ترکیبات انجام داد با استفاده از نظریه پائولینگ مشخص شد  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  و  $\text{W}^{\text{VI}}$  شعاع‌های بلوری مناسب برای کوئوردیناسیون هشت وجهی با اتمهای اکسیژن دارند و ساختار ۱:۱۲ برای این کمپلکس‌ها فرض شد اما پائولینگ تنها اشتراک از طریق گوشه را پیش بینی کرده بود.

کگین<sup>۲</sup> ساختار  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  را با الگوی پراش پرتوی ایکس حل کرد و تائید کرد که ساختار بر اساس واحد های  $\text{WO}_6$  است و اشتراک از طریق لبه نیز وجود دارد. به وسیله الگوی پراش پرتوی ایکس، تعداد زیادی از ساختارهای هتروپلی شناخته شد اما شناسایی ساختار هتروپلی در محلول بسیار مشکل است زیرا در محلول، ساختارها از خود انعطاف پذیری نشان می‌دهند [۳۷].

### ۴-۱-۱- ترکیبات هتروپلی آنیون :

بسیاری از گونه های آنیونی از قبیل سیلیکات، ژرمنات، آرسنات، بورات و به خصوص آنیون فسفات می توانند هسته مرکزی ترکیبات هتروپلی آنیون را به وجود آورند آنیون فسفات

<sup>۱</sup> -Rosenheim

<sup>۲</sup> -keggin

با  $W(VI)$  و  $Mo(VI)$  و  $V(V)$  ترکیبات گوناگونی می دهد. واحد های هشت وجهی از طریق لبه ، گوشه و وجه با هم اشتراک دارند. برای اکسیژن سه مکان در ساختار هتروپلی در نظر گرفته شده است [۳۸].

الف) اکسیژن انتهایی ( $O^1$ )

ب) اکسیژن پل شده

اکسیژن پل شده از طریق اشتراک واحدهای هشت وجهی به دو صورت وجود دارند.

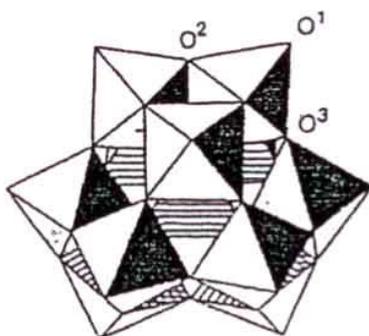
۱) از طریق لبه ها ( $O^2$ )

۲) از طریق گوشه ها ( $O^3$ )

ج) اکسیژن های درونی

اکسیژن های درونی فضای چهار وجهی را به وجود می آورند و اتم ناچور<sup>۴</sup> درون این فضا

قرار دارد. شکل (۸-۱) موقعیت اکسیژن ها را در ساختار پلی آنیونی نشان می دهد [۳۹].



شکل (۸-۱) انواع اکسیژن در ساختار هتروپلی

<sup>1</sup>-external

<sup>2</sup>-edge

<sup>3</sup>-corner

<sup>4</sup>-Hetero atom

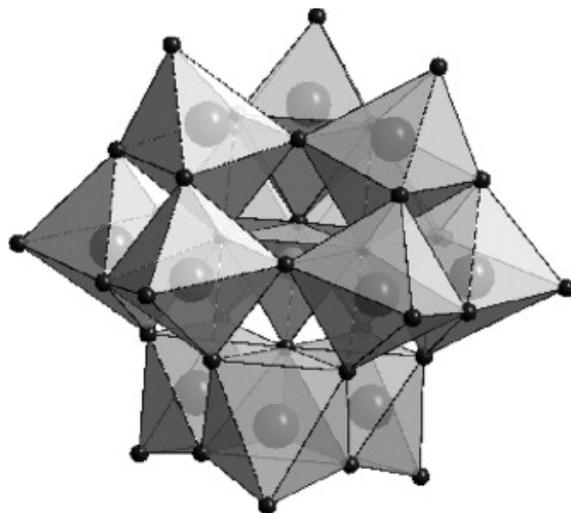
## ۱-۴-۲-انواع ساختار ترکیبات هتروپلی در حالت جامد

### ۱-۴-۲-۱-ساختار نوع اول:

ترکیبات هتروپلی در حالت جامد شامل پلی آنیون، کاتیون و آب تبلور می باشد. هر یک از این واحدهای ساختاری، ساختار نوع اول را تشکیل می دهند. با توجه به تعداد هشت وجهی تشکیل دهنده، سه نوع ساختار کگین، داوسن و پرایسلر شناخته شده است. در مرکز هر یک از واحدهای هشت وجهی اتم فلز واسطه تنگستن قرار می گیرد. اتم های اکسیژن در راس ها قرار دارند. واحدهای هشت وجهی از طریق لبه، گوشه و وجه با هم اشتراک دارند. نحوه آرایش این واحدهای هشت وجهی، حفرات چهار وجهی را درون پلی آنیون به وجود می آورد که محلی برای اتم ناچور است.

### ساختار کگین :

فرمول آن به صورت  $[X^{+n} M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$  است. M اتم مرکزی است که درون هر یک از واحدهای هشت وجهی قرار دارد و اغلب شامل تنگستن و مولیبدن می باشد. X اتم ناچور است و درون یک حفره چهار وجهی پلی آنیون جای دارد. پنج ایزومر  $(\epsilon, \delta, \gamma, \beta, \alpha)$  برای ساختار کگین وجود دارد که از چرخش  $\pi/3$  یک، دو، سه یا چهار گروه هشت وجهی حاصل می شوند [۴۰].



شکل ۱-۱-۱۰- ساختار کگین

در جدول (۱-۱) اتم‌های ناجوری که می‌توانند درون پلی‌انیون‌های کگین قرار گیرند

نشان داده شده است.

جدول (۱-۱) اتم‌های ناجور قرار گیرنده درون هتروپلی‌های کگین.

فرمول	M=Mo	M=W
$[X^{+n} M_{12}O_{40}]^{(8-n)-}$	$Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V$ $Zr^{IV}, S^{IV}, Ti^{IV}$	$B^{III}, Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V$ $As^V, Al^{III}, Fe^{III}, Co^{II}$ $Co^{III}, Cu^I, Cu^{II}, Zn^{II}$ $Cr^{III}, Mn^{IV}, Te^{IV}, Ga^{III}$

#### ۱-۴-۲-۲- ساختار نوع دوم:

ساختار سه بعدی حاصل از کنار هم قرار گرفتن کاتیون، آنیون و آب تبلور ساختار نوع دوم را تشکیل می دهد.

#### ۱-۴-۲-۳- ساختار نوع سوم:

اندازه ذرات بلور پلی آنیون، شکل حفره ها، توزیع پروتون ها در سطح ذره و مساحت سطح، تشکیل دهنده ساختار نوع سوم هستند. خاصیت کاتالیزی هتروپلی اسیدها در حالت جامد تحت تاثیر این ساختار است. نوع کاتیون به شدت روی این ساختار موثر است.

در شکل (۱-۹) ساختار نوع اول آنیون کگین و ساختار نوع دوم و سوم نمک سزیم آن مشاهده می شود. ذرات بلوری که قطری حدود ۱۰۰ آنگستروم داشته ، ساختار نوع سوم را تشکیل می دهد. سلول واحد تشکیل دهند این ذرات بلوری که نشانگر نحوه آرایش آنیون ها و کاتیون ها است، ساختار نوع دوم می باشد. ساختار نوع اول موقعیت اتم های موجود در یک آنیون هتروپلی را نشان می دهد [۴۱].