



دانشکده شیمی  
گروه شیمی معدنی

## پایاننامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی معدنی

عنوان:

تهیه کاتالیست های کامپوزیتی با استفاده از غربال های مولکولی به عنوان اسید جامد و ارزیابی فعالیت کاتالیتیکی آنها در تهیه بیس (ایندولیل)متان ها

استاد راهنما

دکتر معصومه خاتمیان

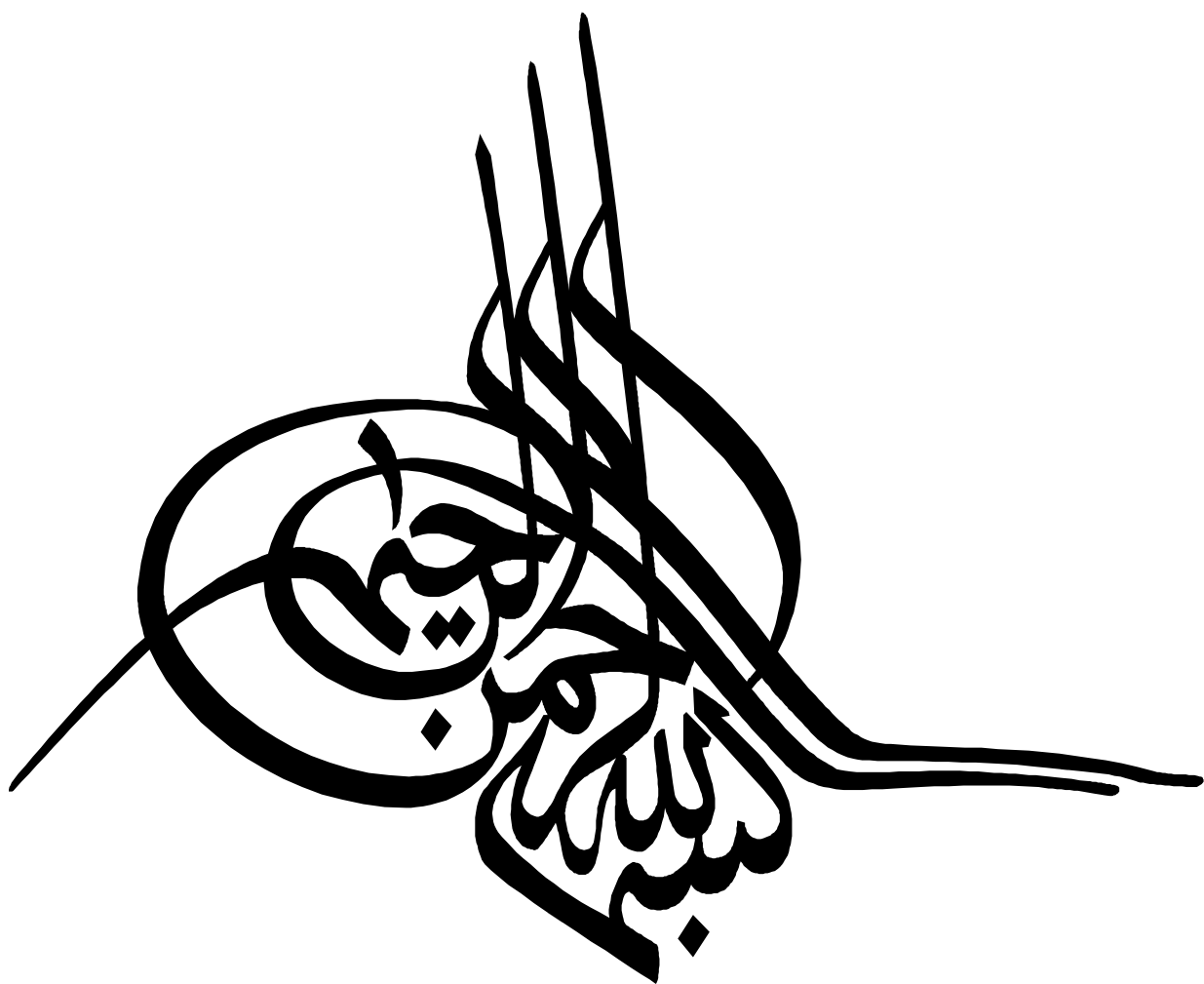
استاد مشاور

دکتر زرین قاسمی

پژوهشگر

مریم دروگر

شهریور ۹۰



نام خانوادگی دانشجو : دروگر	نام : مریم
عنوان پایان نامه : تهیه کاتالیست های کامپوزیتی با استفاده از غربال های مولکولی به عنوان اسید جامد و ارزیابی فعالیت کاتالیتیکی آنها در تهیه بیس (ایندولیل) متان ها	
استاد راهنما : دکتر معصومه خاتمیان	استاد مشاور : دکتر زرین قاسمی
مقطع تحصیلی : کارشناسی ارشد	رشته : شیمی
دانشگاه : تبریز	گرایش : شیمی معدنی
تعداد صفحه : ۱۵۲	تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ۱۳۹۰
کلید واژه ها : $H_3PW_{12}O_{40}/ZSM-5$ , $H_3PMo_{12}O_{40}/SAPO-34$ , $H_3PW_{12}O_{40}/SAPO-11$ , بیس (ایندولیل) متان	
چکیده:	
<p>در این پروژه پس از سنتز غربال های مولکولی SAPO-34,11,5 و FeAPSO-34,11,5، CoAPSO-34 و NiAPSO-34 به روش هیدروترمال، از آنها به عنوان کاتالیست در واکنش تهیه بیس (ایندولیل) فنیل متان استفاده کردیم. واکنش بنزالدید با ایندول در دمای آزمایشگاه در حضور کاتالیست SAPO-34، در کمترین زمان و بیشترین راندمان انجام شد.</p> <p>نتایج حاصل از FT-IR و HNMR سنتز محصول مورد نظر را تأیید کرد. تأثیر مقدار کاتالیست و هم چنین نوع حلال در راندمان واکنش در حضور کاتالیست SAPO-34 مورد ارزیابی قرار گرفت. بار دیگر واکنش در حضور زئولیت های Y، ZSM-5 و کلینوپتیلولیت انجام گرفت. هم چنین پس از تهیه زئولیت های VO-Y، VO-ZSM-5 و وانادیل- کلینوپتیلولیت به روش تبادل یون، فعالیت کاتالیتیکی این ها نیز مورد ارزیابی قرار گرفت. از میان کاتالیست های استفاده شده زئولیت های Y و VO-Y بهتر عمل کردند. به خاطر مساحت سطح کوچک هتروپلی اسید های خالص، فعالیت کاتالیزوری پایین تری را نشان می دهند از این رو برای بالا بردن فعالیت کاتالیتیکی هتروپلی اسیدهایی که مساحت سطحی پایینی دارند آن ها را معمولاً بر روی مواد متخلخل مختلفی می نشانند. ما نیز پس از سنتز هتروپلی اسید های <math>H_3PMo_{12}O_{40}</math> و <math>H_3PW_{12}O_{40}</math> و بررسی فعالیت کاتالیتیکی آن ها سعی کردیم تا این هتروپلی اسید ها را به روش تلقیح بر روی SAPO-34,11 و نیز زئولیت ZSM-5 بنشانیم. نتایج نشان داد که پس از ساپورت کردن <math>H_3PW_{12}O_{40}</math> با درصد وزنی ۲۰ بر روی زئولیت ZSM-5 راندمان واکنش و زمان انجام آن نسبت به زئولیت ZSM-5 خالص بهتر می شود. اما در مورد ساپورت های SAPO-34,11 نتایج XRD و SEM نشان می دهد که پس از</p>	

نشاندن هتروپلی اسید های  $H_3PW_{12}O_{40}$  و  $H_3PMo_{12}O_{40}$  بر روی SAPO-34,11 به علت وجود بر هم کنش شدید بین هتروپلی اسید و SAPO ساختار SAPO ها به هم می ریزد. در این پروژه تمامی کاتالیست های تهیه شده با روش های XRD، FT-IR، SEM و محصول بیس (ایندولیل) تهیه شده نیز با FT-IR، HNMR، UV-Vis و نقطه ذوب مورد شناسایی قرار گرفتند.

## فهرست مطالب

### فصل اول: بررسی منابع

۱- مقدمه.....	۱
۱-۱- اسیدهای جامد.....	۱
۱-۱-۱- ویژگی های اسید جامد.....	۲
۲-۱-۱- قدرت و مقدار اسید جامد.....	۴
۲-۱- پلی اکسو متالات ها.....	۵
۳-۱- هتروپلی اسیدها.....	۵
۱-۳-۱- ساختار اولیه و ثانویه.....	۸
۲-۳-۱- فاز شبه مایع.....	۱۰
۳-۳-۱- هتروپلی اسید به عنوان کاتالیست.....	۱۱
۴-۳-۱- روش های سنتز هتروپلی اسیدها.....	۱۲
۵-۳-۱- ساپورت کردن هتروپلی اسید ها.....	۱۳
۴-۱- زئولیت.....	۱۴
۱-۴-۱- کاربرد زئولیت.....	۱۵
۲-۴-۱- انواع زئولیت ها.....	۱۷
۱-۲-۴-۱- کلینوپتیلولیت.....	۱۸
۲-۲-۴-۱- زئولیت ZSM-5.....	۲۰
۳-۲-۴-۱- زئولیت Y.....	۲۰
۵-۱- AIPO-n.....	۲۱
۱-۵-۱- ساختار کریستالی AIPO-n.....	۲۱
۲-۵-۱- جانشینی ایزومورفی AIPO با کاتیون های فلزی.....	۲۲

۲۵	۶-۱- سیلیکو آلومینو فسفات
۲۶	۱-۶-۱- سنتز SAPO
۲۸	۲-۶-۱- نقش تمپلت
۲۸	۳-۶-۱- نقش pH
۲۹	۴-۶-۱- اسیدیته SAPO-n و MeAPO-n
۳۲	۷-۱- اهمیت بیس ایندولیل فیل متان
۳۳	۸-۱- اهداف پروژه حاضر

## فصل دوم: مواد و روشها

۳۵	۲- بخش تجربی
۳۵	۱-۲- مواد مورد استفاده
۳۷	۲-۲- دستگاه ها و تجهیزات بکار رفته
۳۸	۲-۹- تهیه کاتالیست ها
۳۸	۲-۳-۱- آماده سازی زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت
۳۸	۲-۳-۲- تهیه وانادیل - کلینوپتیلولیت به روش تبادل یون
۳۸	۲-۳-۳- تهیه زئولیت VO-Y به روش تبادل یون
۳۹	۲-۳-۴- تهیه زئولیت VO-ZSM-5 به روش تبادل یون
۳۹	۲-۳-۵- سنتز غربال های مولکولی SAPO و MAPSO
۳۹	۲-۳-۵-۱- سنتز SAPO-34

.....	FeAPSO-34 سنتز ۱-۱-۵-۳-۲	۴۰
.....	NiAPSO-34 سنتز ۲-۱-۵-۳-۲	۴۰
.....	CoAPSO-34 سنتز ۳-۱-۵-۳-۲	۴۰
.....	SAPO-11 سنتز ۲-۵-۳-۲	۴۰
.....	Fe APSO-11 سنتز ۱-۲-۵-۳-۲	۴۰
.....	SAPO-5 سنتز ۳-۵-۳-۲	۴۱
.....	FeAPSO-5 سنتز ۱-۳-۵-۳-۲	۴۱
.....	سنتز هتروپلی اسیدها ۶-۳-۲	۴۱
.....	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> سنتز ۱-۶-۳-۲	۴۱
.....	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> سنتز ۲-۶-۳-۲	۴۱
.....	تهیه کامپوزیت های هتروپلی اسید بر روی ساپورت ۷-۳-۲	۴۲
.....	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / ZSM-5 تهیه ۱-۷-۳-۲	۴۲
.....	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / SAPO-34 تهیه کامپوزیت ۲-۷-۳-۲	۴۳
.....	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / SAPO-34 تهیه کامپوزیت ۳-۷-۳-۲	۴۳
.....	H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / SAPO-11 تهیه کامپوزیت ۴-۷-۳-۲	۴۳
.....	H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> / SAPO-11 تهیه کامپوزیت ۵-۷-۳-۲	۴۳
.....	۸-۳-۲ ارزیابی فعالیت کاتالیتیکی زئولیت های تهیه شده در واکنش تهیه بیس ایندولیل فنیل متان	
.....	۴۴	

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

.....	۱-۳- شناسایی و بررسی کاتالیستهای تهیه شده	۴۵
-------	---	----

- ۳-۱-۱-۱- شناسایی کاتالیستهای  $C_1$ ،  $C_2$ ،  $Y_1$ ،  $Y_2$ ،  $Z_1$  و  $Z_2$  ..... ۴۵
- الف) طیف FT-IR نمونه  $C_1$  و  $C_2$
- ب) طیف FT-IR نمونه  $Z_1$  و  $Z_2$
- ج) طیف FT-IR نمونه  $Y_1$  و  $Y_2$
- ۳-۱-۲- شناسایی غربال های SAPO-n و MAPSO ..... ۵۱
- ۳-۱-۲-۱- بررسی طیف FT-IR نمونه های  $S_1$ ،  $M_1$ ،  $M_2$  و  $M_3$  ..... ۵۲
- ۳-۲-۱-۲- بررسی طیف FT-IR نمونه های  $S_2$  و  $M_4$  ..... ۵۵
- ۳-۲-۱-۳- بررسی طیف FT-IR نمونه های  $S_3$  و  $M_5$  ..... ۵۷
- ۳-۲-۱-۴- شناسایی غربال های SAPO-n و MAPSO بوسیله پراش اشعه ایکس ..... ۵۹
- الف) الگوی XRD نمونه های  $S_1$ ،  $M_1$ ،  $M_2$  و  $M_3$
- ب) الگوی XRD نمونه های  $S_2$  و  $M_4$
- ج) الگوی XRD نمونه های  $S_3$  و  $M_5$
- ۳-۱-۲-۱- محاسبه میانگین اندازه ذرات توسط معادله ی دبای شرر ..... ۶۶
- ۳-۱-۳- شناسایی هتروپلی اسید های  $H_1$  و  $H_2$  ..... ۶۸
- ۳-۱-۳-۱- بررسی طیف FT-IR نمونه های  $H_1$  و  $H_2$  ..... ۶۹
- ۳-۱-۳-۲- شناسایی نمونه های  $H_1$  و  $H_2$  بوسیله پراش اشعه ایکس (XRD) ..... ۷۱
- ۳-۲-۱-۳- بررسی نمونه های  $H_1$  و  $H_2$  توسط تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی ..... ۷۳
- ۳-۱-۴- شناسایی  $Z-H_1$  ..... ۷۷
- ۳-۱-۴-۱- شناسایی نمونه  $Z-H_1$  توسط طیف سنجی مادون قرمز ..... ۷۷
- ۳-۱-۴-۲- شناسایی نمونه  $Z-H_1$  بوسیله پراش اشعه ایکس (XRD) ..... ۷۹
- ۳-۱-۴-۳- بررسی نمونه  $Z-H_1$  توسط تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM ..... ۸۰



- ۸۴..... $S_{11}-H_2$  و  $S_{11}-H_1$  ،  $S_{34}-H_2$  ،  $S_{34}-H_1$  شناسایی نمونه های ۳-۱-۵-۱-۳
- ۸۴..... $S_{34}-H_1$  کاتالیست ۳-۱-۵-۱-۳
- ۸۹..... $S_{34}-H_2$  کاتالیست ۳-۱-۵-۲-۳
- ۹۳..... $S_{11}-H_1$  کاتالیست ۳-۱-۵-۳-۳
- ۹۷..... $S_{11}-H_2$  کاتالیست ۳-۱-۵-۴-۳
- ۹۰..... $S_{11}-H_2$  کاتالیست های تهیه شده در واکنش تهیه بیس (ایندولیل) فنیل متان.....۲-۲-۳
- ۹۷..... $Z_2$  و  $Z_1$  ،  $Y_2$ ، $Y_1$ ،  $C_2$ ،  $C_1$  بررسی فعالیت کاتالیست های ۳-۲-۱-۳
- ۱۰۰..... $S_3$  و  $S_2$ ،  $S_1$  بررسی فعالیت کاتالیست های ۳-۲-۲-۳
- ۱۰۲..... $S_3$  و  $S_2$ ،  $S_1$  بررسی تاثیر مقدار کاتالیست بر محصول بیس ایندولیل فنیل متان.....۳-۲-۱-۲-۳
- ۱۰۴.....تاثیر استخلاف ۳-۲-۲-۲-۳
- ۱۰۵.....تاثیر حلال ۳-۲-۲-۳-۳
- ۱۰۶..... $M_3$  و  $M_2$  ،  $M_1$  مقایسه فعالیت کاتالیتیکی نمونه های ۳-۲-۳-۳
- ۱۰۷..... $H_2$  و  $H_1$  بررسی فعالیت کاتالیست های ۳-۲-۴-۳
- ۱۰۷..... $Z-H_1$  بررسی فعالیت کاتالیست ۳-۲-۵-۳
- ۱۰۸..... $S_{11}-H_2$  و  $S_{11}-H_1$  ،  $S_{34}-H_2$  ،  $S_{34}-H_1$  بررسی فعالیت کاتالیست های ۳-۲-۶-۳
- ۱۱۰.....شناسایی محصول واکنش ایندولیل با آلدهیدها.....۳-۳-۳
- ۱۱۰.....FT-IR طیف ۳-۳-۱-۳
- ۱۱۶.....UV-Vis طیف ۳-۳-۲-۳
- ۱۱۷.....HNMR بررسی ۳-۳-۳-۳
- ۱۱۸.....HNMR بیس ایندولیل - فنیل متان.....۳-۳-۱-۳-۳

۱۲۱.....۳-۳-۲- بررسی طیف HNMR بیس ایندولیل-۴-متوکسی فنیل متان

۱۲۴.....۳-۳-۳- طیف HNMR بیس ایندولیل-۴- متیل فنیل متان

۱۲۷ .....۳-۳-۴- طیف HNMR بیس ایندولیل-۴-نیترو فنیل متان

۱۳۰.....نتیجه گیری

۱۳۳.....پیشنهادات

۱۳۲.....منابع

۱۴۰.....ضمائم

## ۱- مقدمه

### ۱-۱- اسیدهای جامد

در حالت عمومی اسید جامد را می توان به صورت جامدی که بر روی آن، شناساگر بازی<sup>۱</sup> تغییر رنگ می یابد تعریف کرد و یا به بیان دقیق تر با توجه به تعاریف برونشتد و لوئیس، می توان گفت اسید جامد به دادن پروتون و یا پذیرفتن جفت الکترون تمایل نشان می دهد.

اولین بار در سال ۱۹۷۰ موضوع اسیدها و بازهای جامد منتشر گردید. از آن زمان تا به امروز انواع مختلفی از اسیدهای جامد یافت و سنتز شده است. گروهی از اسیدهای جامد، کانی های سنگی هستند که به طور طبیعی ایجاد می شوند و اجزای اصلی آنها را سیلیکا و آلومینا تشکیل می دهند مانند بنتونیت<sup>۲</sup>، کائولینت<sup>۳</sup> و انواع زئولیت های HZSM-5، Y، A، X و... از انواع دیگر اسیدهای جامد می توان به سولفیدها و اکسید های فلزی (ZnS، TiO<sub>2</sub> و...)، نمک های فلزی (MgSO<sub>4</sub> و...)، اکسیدهای مخلوط (SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> و...)، هتروپلی اسیدها و... اشاره کرد.

امروزه با تکیه بر اطلاعات موجود درباره اسیدهای جامد می توان برای واکنش های خاص، کاتالیست های

اسیدی طراحی کرد که از انتخاب گری و فعالیت بالایی برخوردار می باشند [۱].

---

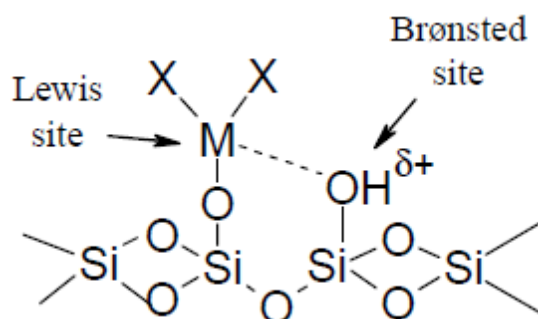
<sup>۱</sup> Basic indicator

<sup>۲</sup> Bentonite

<sup>۳</sup> Kaolinite

## ۱-۱-۱ ویژگی های اسید جامد

امروزه کاتالیست های اسیدی هم در صنعت و هم در مقیاس آزمایشگاهی از اهمیت بسزایی برخوردار می باشند. کاتالیست های اسید جامد توسط اسیدیته لوئیس یا برونشتد، قدرت و تعداد این سایت ها و مورفولوژی ساپورت (مانند مساحت سطح، سایز حفره) تقسیم بندی می شوند. سنتز کاتالیست های اسید لوئیس خالص و برونشتد خالص توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است گرچه به دلیل اینکه اسیدیته برونشتد اغلب از ترکیب باز-اسید لوئیس حاصل می شود از این رو سنتز کاتالیست های اسید لوئیس خالص مشکل تر می باشد (شکل ۱-۱).



شکل (۱-۱) اسیدیته برونشتد حاصل از اثر القایی مرکز اسید لوئیس کوئوردینه شده به ساپورت سیلیکا

برای بدست آوردن انتخاب گری بالا نسبت به محصول مورد نظر در یک واکنش سنتزی تمامی این ویژگی ها را بایستی در نظر گرفت. برای مثال در تشکیل استال و واکنش های هیدرولیز عموماً به سایت هایی با قدرت اسیدی متوسط نیاز می باشد، در حالی که در افزایش الکتروفیلی الکل ها یا آب به اولفین ها، استریفیکاسیون و واکنش های آلکیلایسیون به سایت های اسیدی قویتری نیاز می باشد [۲].

اسیدیته در کاتالیست های هتروژن<sup>۱</sup> دو نوع می باشد: اسیدیته ی برونشند و اسیدیته ی لوئیس. برای آلومینوسیلیکات ها، سایت های اسید برونشند هنگامی که بار منفی در شبکه توسط یک پروتون جبران می گردد، بوجود می آید. در حالت عمومی می توان گفت که سایت اسید برونشند طبق شمای زیر قادر به پروتونه کردن مولکول های واکنشگر X می باشد:



در آلومینو سیلیکات ها، گروهای OH به سه گروه تقسیم می شوند:

الف) گروهای پل یا ساختاری [SiO(H)Al]

ب) گروهای سیلانول انتهایی [SiOH]

ج) گروهای هیدروکسی آلومینیوم (AlOH).

گروه اول سایت های اسیدی برونشند قوی تری می باشند در صورتی که گروه دوم معمولاً بر روی سطح خارجی و یا با حضور نقص های ساختاری تولید می شوند و آخرین گروه عمدتاً با حضور فاز اضافی آلومینیوم تولید می گردد. عوامل اصلی مؤثر بر قدرت اسیدیته، یکی نسبت Si/Al بوده و دیگری ماهیت سایر گونه های  $M^{3+}$  می باشد که می توانند به جای  $Al^{3+}$  حضور داشته باشند.

تعداد کاتالیست های اسید جامد از کاتالیست های بازی بیشتر می باشد چون در طول ۴۰ سال گذشته اسیدهای جامد نقش بسیار مهمی را در فرایند نفت خام و صنایع پتروشیمی بر عهده داشته اند.

امروزه یکی از اهداف مهم در تهیه کاتالیست، یافتن کاتالیست هایی بر پایه ی زئولیت با سایت های اسیدی قوی می باشد طوری که این زئولیت ها بتوانند بعضی از فرایندها را در دمای واکنش پایین و با مقدار بسیار کم کاتالیست انجام دهند [۳].

### ۱-۱-۲- قدرت و مقدار اسید جامد

قدرت اسید جامد به این صورت تعریف می شود: توانایی سطح برای تبدیل باز خنثی جذب سطحی شده به اسید مزدوج<sup>۱</sup> آن، اگر واکنش به منظور انتقال پروتون از سطح به ماده جذب شده انجام گیرد در این صورت قدرت اسید با تابع اسیدیته هامت<sup>۲</sup>  $H_0$  بیان میشود:

$$H_0 = pK_a + \text{Log} [B] / [BH^+] \quad (2-1)$$

که  $[B]$  و  $[BH^+]$  به ترتیب غلظت باز خنثی (شناساگر بازی<sup>۳</sup>) و اسید مزدوج آن بوده و  $pK_a$  هم  $pK_{BH^+}$  میباشد. اگر واکنش به منظور انتقال جفت الکترون از ماده جذب شده به سطح انجام گیرد  $H_0$  به اینصورت بیان میشود:

$$H_0 = pK_a + \text{log} [B] / [AB] \quad (3-1)$$

که در آن  $[AB]$  غلظت باز خنثی میباشد که با اسید لوئیس یا پذیرنده جفت الکترون  $A$  واکنش داده است. مقدار اسید بر روی جامد معمولاً بصورت تعداد یا میلی مول سایت های اسید به ازای هر واحد وزن یا هر واحد ناحیه سطحی جامد بیان می شود و با اندازه گیری مقدار بازی که با اسید جامد واکنش می دهد بدست می آید [۴].

---

<sup>۱</sup>Conjugate Acid

<sup>۲</sup>Hammett Acidity

<sup>۳</sup>Basic Indicator

## ۲-۱- پلی اکسو متالات ها

پلی اکسو متالات ها آنیون های خوشه ای اکسیژن- فلز در مقیاس نانو می باشند که طی یک فرایند خود تجمعی در محلول آبی اسیدی شکل می گیرند. این آنیون ها با یک کاتیون مناسب مثل  $H^+$  یا  $NH_4^+$  می توانند موازنه شده و ترکیبات هتروپلی جامد را بوجود آورند. در حالت عمومی دو نوع پلی اکسو متالات وجود دارد:

(۱) ایزوپلی آنیون ها و (۲) هتروپلی آنیون ها



M اتم همراه<sup>۱</sup> می باشد، از متداول ترین اتم های همراه می توان به تنگستن و مولیبدن اشاره کرد. X نیز نشان دهنده ی هترواتم بوده و چون در مرکز هتروپلی آنیون قرار می گیرد به عنوان اتم مرکزی مشهور می باشد [۵].

## ۳-۱- هتروپلی اسیدها

مطالعه شیمی پلی اکسو متالات (هتروپلی اسیدها و نمک های هتروپلی) در سال ۱۸۲۶ توسط Berzelius آغاز گردید. در میان کاربردهای فراوان پلی اکسو متالات ها، نقش آنها به عنوان کاتالیست پراهمیت تر می باشد. اولین تلاش برای به کارگیری پلی اکسو متالات ها به عنوان کاتالیست به اوایل قرن بیستم برمی گردد [۶، ۷].

---

<sup>۱</sup>addenda atom

هتروپلی اسیدها معمولاً به صورت جامد می‌باشند که در حلال‌های غیر قطبی نامحلول بوده، اما در حلال‌های قطبی شدیداً انحلال پذیرند. استفاده از آن‌ها در حلال‌های غیر قطبی انتخاب‌گری محصول را بهبود می‌بخشد و همچنین منجر به جداسازی آسان هتروپلی اسیدها از مخلوط واکنش می‌گردد. آنها مقاوم به آب بوده و هم به صورت کاتالیست هموزن و هم هتروژن می‌توانند عمل کنند [۸].

هتروپلی اسیدها دارای اسیدیته برو نشتند بوده این اسیدیته در این ترکیبات نسبت به اسیدهای معدنی بیشتر می‌باشد. به عنوان مثال فعالیت هتروپلی اسیدها در واکنش دهیدراسیون ۱۰۰ برابر اسید سولفوریک گزارش شده است [۹، ۱۰].

امروزه بیش از ۱۰۰ هتروپلی اسید با ساختار و ترکیب متفاوت شناسایی شده است. اطلاعات زیادی راجع به ساختار و روش‌های سنتز آن‌ها بدست آمده، گرچه از میان آن‌ها تنها ساختار کگین به خاطر ویژگی‌های کاتالیتیکی و فیزیکی شیمیایی اش به خوبی توصیف شده است زیرا روش سنتز ساختار کگین در مقایسه با ساختار سایر هتروپلی اسیدها، به نسبت ساده تر بوده هم چنین اسیدیته ی ساختار کگین نسبت به سایر ساختارها بالاتر بوده و نیز پایداری حرارتی این ساختار بهتر می‌باشد طوری که برای واکنش‌هایی که در بالاتر از ۱۵۰ درجه ی سانتی گراد انجام می‌شوند از سایر هتروپلی اسیدها نمی‌توان استفاده کرد.

از این رو با توجه به پایدار بودن ساختار کگین، در فرایندهای انحلال، دهیدراسیون-هیدراسیون<sup>۱</sup> و هم چنین در جانشین کردن فلز در هتروپلی آنیون‌ها و نیز در واکنش‌هایی که اکسیداسیون، احیا شدید نمی‌باشد، این ساختار حفظ می‌شود [۱۱، ۱۲].



مثال هایی از کاربرد ترکیبات هتروپلی اسیدها عبارتند از: دهیدراسیون متانول، اتانول، پروپانول و بوتانول، تبدیل متانول یا دی متیل اتر به هیدروکربن ها، استری کردن استیک اسید توسط اتانول و پروپانول، آلکیلاسیون بنزن توسط اتیلن و ایزومریزاسیون بوتن.

تست های کاتالیتیکی که تا به امروز گزارش شده نشان می دهد که ترکیبات هتروپلی اسید برای واکنش هایی که در دماهای نسبتا پایین در حضور مولکول های حاوی اکسیژن (آب، اتروالکل) انجام می گیرد نظیر دهیدراسیون، اتری کردن، استری کردن و واکنش های مربوطه، کاتالیست های مناسبی می باشند.

انواع ساختار هتروپلی اسیدها در جدول (۱-۱) آورده شده است [۱۳].

جدول (۱-۱) انواع ساختار هتروپلی اسیدها

انواع	فرمول مولکولی	واحدهای ساختاری	نوع مشارکت	گروه های مرکزی
Keggin	$X^{n+}M_{12}O_{40}^{(8-n)-}$	$M_3O_{13}$	Edge	$XO_4$
Dawson	$X_2^{n+}M_{18}O_{62}^{(16-2n)-}$	$M_3O_{13}$	Edge	$XO_4$
Anderson	$X^{n+}M_6O_{24}^{(12-n)-}$	$M_2O_{10}$	Edge	$XO_6$
Waugh	$X^{n+}M_9O_{32}^{(10-n)-}$	$M_3O_{13}$	Edge	$XO_6$
Silverton	$X^{n+}M_{12}O_{42}^{(12-n)-}$	$M_2O_9$	Face	$XO_{12}$

### ۱-۳-۱- ساختار اولیه و ثانویه<sup>۱</sup>

ترکیبات هتروپلی اسید در حالت جامد حاوی هتروپلی آنیون ها، کاتیون ها، (پروتون ها و یون های فلزی) و آب تبلور و یا مولکول های دیگر می باشند. این نواری سه بعدی پلی آنیون ها و... ساختار ثانویه نام داشته و هتروپلی آنیونها هم ساختار اولیه را تشکیل می دهند. ساختار اولیه ای که ساختار کگین را دارد در شکل (۲-۱) قسمت a برای  $PW_{12}O_{40}^{3-}$  نشان داده شده است. دوازده تا  $WO_6$  اکتاهدرال  $PO_4$  چهاروجهی مرکزی را احاطه کرده اند. اتم مرکزی یا هترواتم می تواند  $P, As, Si, Ge, B$  و... باشد.

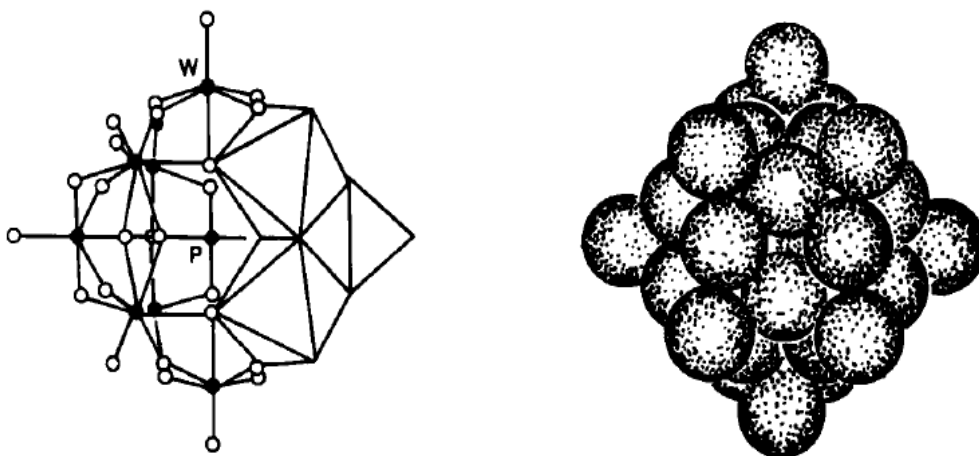
ساختار ثانویه  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O = [H_5O_2]_3PW_{12}O_{40}$  در شکل (۲-۱) قسمت b، محلی که پلی آنیون ها توسط پل های  $H^+(H_2O)_2$  وصل شده اند، نشان داده شده است.

با نگاه کردن به طیف IR که ساختار اولیه را نشان می دهد و همچنین الگوی XRD که بسته به ساختار ثانویه ۱۲-مولیبیدو فسفریک اسید ( $PMo_{12}$ ) تعداد متفاوتی آب دارد می توان به این نتیجه رسید که در حالت جامد ترکیب هتروپلی اسید، ساختار اولیه نسبتاً پایدار بوده اما ساختار ثانویه بسیار متغیر می باشد.

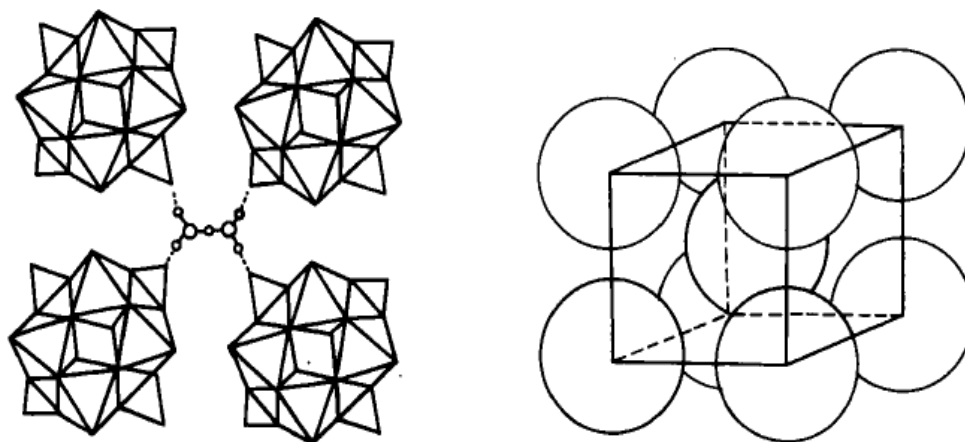
---

<sup>۱</sup>Primary and secondary structure

(a) ساختار اولیه (ساختار کگین،  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ )



(b) ساختار ثانویه ( $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O$ )



شکل (۲-۱) a. هتروپلی انیون با ساختار کگین،  $PW_{12}O_{40}^{3-}$ ، ساختار اولیه

b. مثالی از ساختار ثانویه :  $H_3PW_{12}O_{40}.6H_2O (= [H_5O_2]_3PW_{12}O_{40})$

در هتروپلی اسید های جامد دو نوع پروتون شناسایی شده است، پروتون های هیدراته  $[H(H_2O)_n]^+$  و پروتون های غیر هیدراته. پروتون های هیدراته سیالیت بالایی داشته و مسئول هدایت بسیار بالای پروتون هتروپلی

اسید می باشند. پروتون های غیر هیدراته سیالیت کمتری داشته و محل این ها در اکسیژن های واقع در قسمت بیرونی پلی آنیون، در یکی از این سه موقعیت زیر پیشنهاد شده است:

M-O و اکسیژن های پل M-O-M (از طریق گوشه<sup>۱</sup> و یا لبه<sup>۲</sup> مشارکت می کنند) اما این احتمال هم وجود دارد که به صورت پروتون های آزاد، بدون هیچ گونه مکان تعریف شده ای وجود داشته باشند. در کریستال هتروپلی اسید جامد، پروتون ها، هیدراته یا غیر هیدراته، در تشکیل ساختار کریستالی از طریق اتصال به هتروپلی آنیون های مجاور مشارکت می کنند [۱۴، ۱۵].

### ۱-۳-۲- فاز شبه مایع<sup>۳</sup>

به خاطر ماهیت انعطاف پذیر ساختار ثانویه فرم های اسیدی و نمک های گروه A (گروه A = نمک های کاتیون های کوچک نظیر  $\text{Na}^+$  و  $\text{Cu}^{2+}$ )، مولکول های قطبی مانند الکل ها و آمین ها با جانشین کردن مولکول های آب و یا با افزایش دادن فاصله داخلی مابین پلی آنیون ها، به آسانی داخل توده جامد جذب می شوند. هتروپلی اسید های که مقدار کافی از مولکول های قطبی را جذب کرده اند مانند یک محلول غلیظ می باشند که حالتی مابین جامد و محلول را دارند. از این رو به این حالت فاز شبه مایع می گویند. بعضی از واکنش ها داخل این فاز توده ای<sup>۴</sup> انجام می گیرند. تمایل برای تشکیل فاز شبه مایع به نوع ترکیب هتروپلی اسید، مولکول های جذب شده و هم چنین به شرایط واکنش وابسته می باشد [۱۶، ۱].

---

<sup>۱</sup>Corner Sharing  
<sup>۲</sup>Edge Sharing  
<sup>۳</sup>Pseudo-liquid phase  
<sup>۴</sup>Bulk phase