

### مقدمه

هتروپلی اسیدها دارای مزایایی به عنوان کاتالیست هستند که آنها را از نظر اقتصادی و زیست محیطی جذاب می سازد. از یک طرف، هتروپلی اسیدها دارای نواحی سوپر اسید بسیار قوی، اسیدیته برونشده هستند و از طرف دیگر، اکسنده های قوی نیز می باشند و تحت شرایط نسبتاً ملایم انتقالات سریع اکسایش-کاهش چند الکترونی برگشت پذیر را انجام می دهند. خواص اسید-باز و اکسایش-کاهش هتروپلی اسیدها با تغییر در ترکیب شیمیایی آنها قابل تغییر می باشد. هتروپلی اسیدهای جامد دارای یک ساختار یونی هستند که شامل واحدهای ساختاری بازی متحرک هتروپلی آنیون و زوج یون ( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ ,...) می باشد. این ساختار منحصر به فرد باعث سهولت حرکت پروتون در این ترکیبها می شود [۱]. هتروپلی آنیون ها می توانند حدواسط های کاتیونی آبی را پایدار کنند. از طرف دیگر، هتروپلی اسیدها دارای حلالیت بالایی در حلال های قطبی هستند و پایداری گرمایی بالایی در فاز جامد دارند. این ویژگیها، هتروپلی اسیدها را کاتالیست های اسیدی، اکسایش-کاهش و یا چند عاملی در سیستم های همگن و ناهمگن می سازد [۱، ۲].

چندین فرآیند صنعتی بر پایه کاتالیست های هتروپلی اسید مانند، اکسایش متاکرولئین، آبدی اولفین ها (پروپن و بوتن ها)، پلیمر شدن تتراهیدروفوران و... نیز توسعه یافته است [۳].

در ادامه به ساختار، ویژگی اسیدی و اکسایش-کاهش هتروپلی اسیدها، و کاربرد هتروپلی اسیدها در سیستم های نا همگن و همگن اشاره می شود.

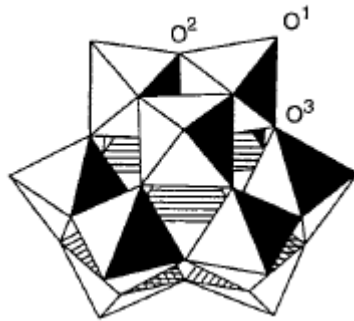
## ۱- ساختار

**ساختار مول کوبی.** هتروپلی اسیدها از پروتون های اسیدی و آنیون های پلی اکسومتال (هتروپلی آنیون ها) تشکیل شده اند که دارای کمپلکس اکسیژن-فلز اکتاهدرال به عنوان واحدهای ساختاری بازی هستند [۴، ۵].

اولین و مهمترین هتروپلی آنیون شناخته شده، هتروپلی آنیون کگین<sup>۱</sup> است که با فرمول کلی  $XM_{12}O_{40}^{x-8}$  نشان داده می شود که X اتم مرکزی ( $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ , ...) ، x حالت اکسایشی آن و M یون فلزی ( $Mo^{6+}$  یا  $W^{6+}$ ) است. یون های  $Mo^{6+}$  را می توان با یون های فلزی دیگر مثلاً  $V^{5+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  جانشین کرد. آنیون کگین از یک  $XO_4$  تتراهدرال مرکزی تشکیل شده است که از طریق ۱۲ گوشه و لبه با ساختار فلز-اکسیژن اکتاهدرال  $MO_6$  احاطه شده است (شکل ۱) [۴]. ساختار اکتاهدرال در ۴ گروه  $M_3O_{13}$  چیده شده است. هر گروه با سه اکتاهدرال، لبه ها را به اشتراک گذاشته و دارای یک اتم اکسیژن می باشد که با  $XO_4$  تتراهدرال مرکزی نیز مشترک است.

از میان هتروپلی اسیدهای گوناگون، کگین ها پایدارتر و قابل دسترس تر از همه هستند و از مهمترین کاتالیست ها بشمار می روند. اغلب فرمول آنها به صورت XM خلاصه می شود به عنوان مثال PW برای  $H_3PW_{12}O_{40}$  و SiW برای  $H_4SiW_{12}O_{40}$  بکار می رود.

Keggin



شکل ۱. ساختار آنیون کگین  $XM_{12}O_{40}^{x-8}$  اتم های اکسیژن ( $O^1$ )، لبه-سرپل ( $O^2$ )، گوشه-سرپل ( $O^3$ ) انتهایی

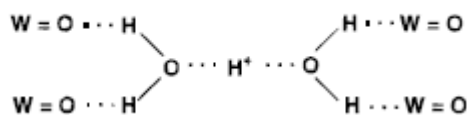
علاوه بر کگین، پلی اکسومتال های دیگر مانند ولداوسن و پریسلر نیز به عنوان کاتالیست کاربرد وسیعی دارند.

عموماً، هتروپلی اسیدهای جامد از هتروپلی آنیون ها، زوج یون ها ( $H^+$ ,  $H_3O^+$ ,  $H_5O_2^+$ , ...) و آب تشکیل شده اند. ساختار کریستال هتروپلی اسیدها به مقدار آب بستگی دارد [۴, ۵] این آب به راحتی با گرما دادن آزاد می شود. خروج آب یک فرآیند برگشت پذیر است و برخلاف ساختار شبکه ای سخت زئولیت ها، همراه با تغییر حجم سلول های کریستالی می باشد. در کریستال هتروپلی اسیدها، آنیون های کگین کاملاً متحرک هستند. نه تنها آب بلکه مولکول های آلی قطبی دیگر نیز می توانند به کریستال های هتروپلی اسیدها وارد و یا از آن خارج شوند [۱].

مکان های پروتون دار شدن. هتروپلی اسیدها، اسیدهای برونشده قوی هستند [۶, ۱]. آنیون کگین دارای سه نوع اتم اکسیژن خارجی (اکسیژن های M=O انتهایی و دو نوع اکسیژن سرپل M-O-M) به عنوان مراکز مستعد پروتونه شدن هستند (شکل ۱).

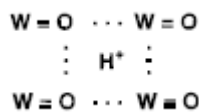
با استفاده از اطلاعات حاصل از طول پیوند، قدرت پیوند [۷] و رزونانس مغناطیس هسته  $^{17}\text{O}$  NMR، مشخص شده است که در پلی آنیون های آزاد در محلول، اتم های اکسیژن سرپل دانسیته الکترونی بالاتری از اتم های اکسیژن انتهایی دارند و پروتونه می شوند [۸]. به طور فرضی در آنیون های آزاد کگین در فاز گازی، اکسیژن های M-O-M لبه سرپل مکان های ارجح برای پروتونه شدن هستند. در هتروپلی اسیدهای جامد، پروتون ها در تشکیل ساختار کریستال هتروپلی اسیدها شرکت دارند و هتروپلی آنیون های مجاور را به هم متصل می کنند. در این مورد اکسیژن های انتهایی که قابل دسترس تر هستند پروتونه می شوند.

بر اساس اطلاعات پرتوی X و پراش نوترون، مشخص شد که ساختار کریستال PW آبدار از تجمع هتروپلی آنیون ها در یک ساختار مکعبی مرکزی تشکیل شده است [۹]. مکان های پروتون در PW آبدار به صورت یون های  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  نشان داده می شوند، که هر کدام با تشکیل پیوند هیدروژنی با اکسیژن های M=O انتهایی چهار هتروپلی آنیون مجاور، آنها را به هم متصل می کنند. (شکل ۲)



شکل ۲. ساختار مکان های پروتون در  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$  [۱۰]

ساختار نواحی پروتون دار در PW بدون آب در شکل ۳ نشان داده شده است. از نظر استیکیومتری هر پروتون به وسیله ۴ اکسیژن انتهایی معادل به اشتراک گذاشته شده است.



شکل ۳. ساختار مکانهای پروتون در PW بدون آب [۱۱]

## ۲- ویژگیهای اسیدی:

**هتروپلی اسیدها در محلول.** در محلول، ویژگیهای اسیدی هتروپلی اسیدها به وسیله ثابت تفکیک و تابع اسیدیته همت مشخص می شود [۶]. ثابت های تفکیک هتروپلی اسیدها در حلال های مانند  $H_2O$ ،  $Me_2CO$ ،  $EtOH$ ،  $AcOH$  و... اندازه گیری شده است [۱۲، ۱۳]. تابع اسیدیته همت نیز در آب و مخلوط  $H_2O-Me_2CO$  مشخص شده است [۱۴].

در محلول آبی، هتروپلی اسیدهای نظیر  $PW$ ،  $SiW$  و  $PMo$  اسیدهای کاملاً تفکیک شده هستند. هتروپلی اسیدها در محلول، از اسیدهای معدنی مانند  $H_2SO_4$ ،  $HCl$ ،  $HNO_3$  و... قویتر هستند (جدول ۱). قدرت هتروپلی اسیدهای کگین خیلی وابسته به ترکیب آنها نیست.

جدول ۱. ثابت های تفکیک هتروپلی اسیدها در

استون در ۲۵ درجه سانتی گراد

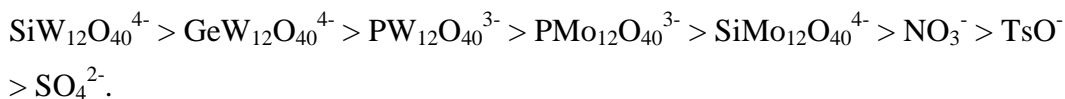
اسید	$pK_1$	$pK_2$	$pK_3$
$H_3PW_{12}O_{40}$	۱/۶	۳/۰	۴/۰
$H_4PW_{11}VO_{40}$	۱/۸	۳/۲	۴/۴

## فصل اول- معرفی کاتالیست

### هتروپلی اسیدها

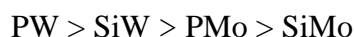
$H_4SiW_{12}O_{40}$	۲/۰	۳/۶	۵/۳
$H_3PMo_{12}O_{40}$	۲/۰	۳/۶	۵/۳
$H_4SiMo_{12}O_{40}$	۲/۱	۳/۹	۵/۹
$H_2SO_4$	۶/۶	-	-
HCl	۴/۳	-	-
$HNO_3$	۹/۴	-	-

اسیدهای تنگستن قویتر از انواع مولیبدن دار هستند. قویترین اسید در سری کگین ها، PW است [۶]. اسیدیته محلول های غلیظ هتروپلی اسیدها از نظر تابع اسیدیته همت نیز چندان به ترکیب آنها وابسته نمی باشد. هتروپلی اسیدها قویتر از محلول های هم مولار  $H_2SO_4$  هستند [۶]. سختی اسید یا نرمی باز مربوطه نیز برای نشان دادن اسیدیته بکار می رود [۱۵]. بر اساس یافته های ایزومی<sup>۱</sup> و همکارانش آنیون های کگین دارای بازیسیته بسیار ضعیفی هستند و بسیار نرمند. ترتیب نرمی هتروپلی آنیون ها در محلول آبی به صورت زیر ارزیابی شده است [۱۶]:



نرمی هتروپلی آنیون ها نقش مهمی را در پایداری حد واسط های آلی بازی می کند.

**هتروپلی اسیدهای جامد.** هتروپلی اسیدهای جامد دارای اسیدیته برونشده هستند و از اسیدهای جامد معمول نظیر  $H_3PO_4/SiO_2$ ،  $SiO_2-Al_2O_3$  و زئولیت های HY و HX قویتر هستند [۱۷، ۱۸]. قدرت اسیدی هتروپلی اسیدهای کریستالی به صورت زیر کاهش می یابد:



این روند همانند روند مشاهده شده در محلول ها است (جدول ۱). ترتیب فعالیت کاتالیستی هتروپلی اسیدها

اغلب در سیستم های نا همگن و همگن مطابق هم هستند [۱].

هتروپلی اسیدها دارای پایداری گرمایی بالایی هستند. هتروپلی اسیدهای نوع کگین PW، SiW، PMo و SiMo به ترتیب در ۴۶۵، ۴۴۵، ۳۷۵ و ۳۵۰ درجه سانتیگراد تخریب می شوند [۱۹]. تخریب ساختار باعث از بین رفتن اسیدیته هتروپلی اسیدها می شود.

#### Izumi

ساختار هتروپلی اسیدهای مولیبدن که با گرما تخریب شده اند، در معرض بخار آب قابل بازسازی است [۲۰]. بنابراین تحت شرایط مرطوب، هتروپلی اسیدهای مولیبدن می توانند به عنوان کاتالیست های اسیدی جامد در واکنش های فاز بخار و در دماهای نسبتاً بالا بکار روند. در مورد هتروپلی اسیدهای تنگستن تجدید ساختار ممکن نیست.

هتروپلی اسیدهای جامد دارای تحرک پروتون بالایی هستند [۲۱]. با توجه به خاصیت جذب آسان مولکول های قطبی، واکنش های کاتالیستی نه تنها بر روی سطح بلکه در حجم کریستالی هتروپلی اسید نیز انجام می شوند. بنابراین هتروپلی اسیدهای جامد شبیه محلول های بسیار غلیظ عمل می کنند، یعنی تقریباً تمام پروتون های هتروپلی اسید و نه فقط پروتون های سطح، در واکنش کاتالیستی شرکت می کنند. این پدیده غیر معمول برای کاتالیست های نا همگن جامد " شبه فاز مایع" نامیده می شود [۱]. برخلاف مولکول های قطبی، واکنش دهنده های غیرقطبی (به عنوان مثال هیدروکربنها) نمی توانند در حجم هتروپلی اسید جذب

## فصل اول- معرفی کاتالیست هتروپلی اسیدها

شوند و فقط با سطح کاتالیست برهمکنش دارند (جدول ۲). رفتار شبه فاز مایع باعث فعالیت کاتالیستی بالا برای مولکول های واکنش دهنده قطبی در دماهای پایین می شود. علاوه بر فعالیت، انتخاب پذیری بالا نیز برای این کاتالیست ها گزارش شده است [۱].

جدول ۲. جذب مواد گوناگون درون هتروپلی اسید PW در ۲۵ درجه سانتی گراد

مواد	جذب (مولکولها به ازای واحد کگین)
پیریدین	۹
آمونیاک	۴/۳
متانول	>۱۰
ایزوپروپیل الکل	>۱۰
اتیلن	۰/۰۴
۱-بوتن	۰/۲۵
بنزن	۰/۵

طبق تعریف، سوپر اسیدها، اسیدهای قویتر از اسید سولفوریک ۱۰۰٪ هستند و دارای تابع اسیدیته هممت  $H_0$  کمتر از ۱۲- می باشند. اکوها را<sup>۱</sup> و همکارانش نشان دادند که PW و  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW$  (نمک اسید PW) دارای مکان های اسیدی با  $H_0 < -۱۳/۱۶$  هستند. استفاده از شاخص هممت برای تعیین اسیدیته سطح اسیدهای جامد می تواند



گمراه کننده باشد زیرا شاخص اسیدیته سطح  $H_0$ ، برخلاف  $H_0$  محلول، یک معنی مشخص فیزیکوشیمیایی ندارد. معیار دیگر برای مشخص کردن سوپراسیدها، براساس فعالیت کاتالیستی آنها می باشد. سوپراسیدها قادر هستند ایزومری شدن اسکلتی نوری آلکان ها را در دمای پایین (زیر ۱۰۰ درجه سانتیگراد) کاتالیست کنند. بر اساس این معیار، نه PW و نه  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW$  نمی توانند سوپراسید باشند زیرا آنها ایزومری شدن نرمال بوتان را در دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد

---

<sup>۱</sup>Okuhara

(۳۰۰ درجه سانتیگراد) کاتالیست می کنند [۲۲]. هتروپلی اسیدهای جامد، اسیدهای برونشده بسیار قوی و نزدیک به سوپراسید هستند.

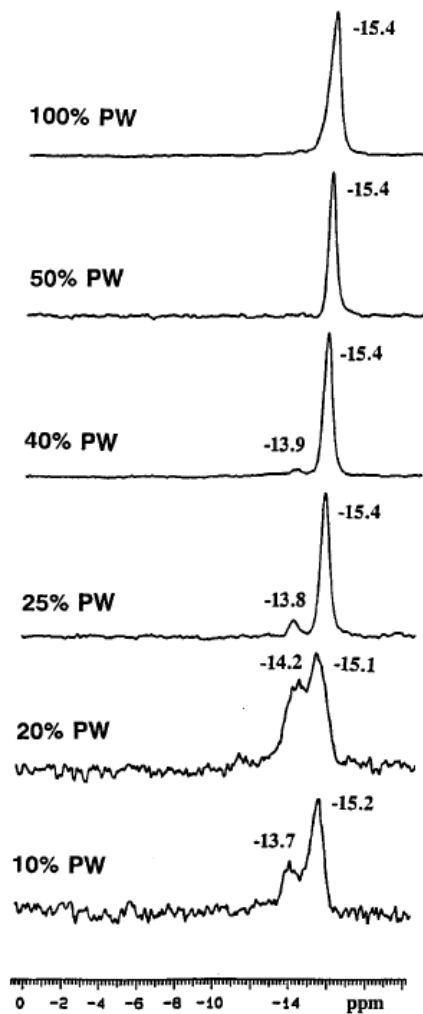
### ۳- هتروپلی اسیدهای نهش یافته بر روی بستر

هتروپلی اسیدها مساحت سطح کمی ( $1-5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) دارند، بنابراین در برخی از واکنش ها از هتروپلی اسیدهای نهش یافته بر روی بستر استفاده می شود [۱]. روش های متنوعی برای تعیین ویژگیهای این کاتالیست ها بکارگرفته شده است [۱، ۲۳]. اسیدیته و فعالیت کاتالیستی هتروپلی اسیدهای نهش یافته بر روی بستر وابسته به نوع حامل، شرایط بارگذاری هتروپلی اسید و... است. بسترهای اسیدی یا خنثی مانند  $SiO_2$  [۲۴]، کربن فعال [۲۵]، رزینهای اسیدی تبادل یون [۲۶] و... می توانند مناسب باشند. در بیشتر موارد از  $SiO_2$  استفاده می شود. جامدهای بازی مانند  $MgO$  تمایل به تخریب هتروپلی اسیدها دارند [۱، ۲۷].

هتروپلی اسیدهای نهش یافته بر روی سیلیکا. اگرچه بعضی برهمکنش های شیمیایی بین هتروپلی اسید و  $\text{SiO}_2$  رخ می دهد، اما  $\text{SiO}_2$  تقریباً نسبت به هتروپلی اسید بی اثر است، پایداری گرمایی هتروپلی اسیدهای نهش یافته بر روی بستر  $\text{SiO}_2$ ، مساوی و یا کمی کمتر از هتروپلی اسیدها است [۲۸، ۱].

مطالعات  $^1\text{H}$  و  $^{31}\text{P}$  MAS NMR نشان دهنده برهمکنش شیمیایی PW با  $\text{SiO}_2$  بود [۲۹-۳۱].

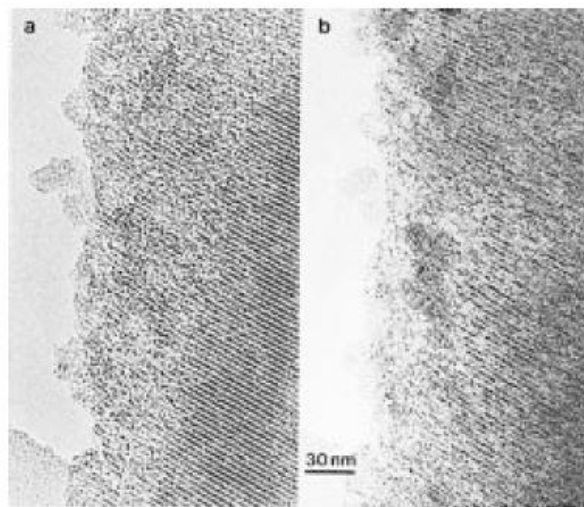
$\text{SiO}_2$  آغشته به محلول آبی PW، کاتالیستی را با دوگونه هتروپلی اسید بدست می دهد که در طیف  $^{31}\text{P}$  MAS NMR دو علامت جذبی دارد، یک علامت جذبی در  $-۱۵ \text{ ppm}$ ، که مربوط به ساختار کگین (A) است و علامت جذبی دیگر در ناحیه  $-۱۴ \text{ ppm}$ ، که مربوط به ساختار دیگر (B) است (شکل ۴) [۳۱، ۳۰]. مقدار نسبی دو گونه A و B به میزان بارگذاری هتروپلی اسید بستگی دارد. در بارگذاری های بالاتر از ۵۰-۳۰٪ تنها گونه A در سطح  $\text{SiO}_2$  وجود دارد و در بارگذاری های کمتر دوگونه وجود دارند. میزان B با کاهش بارگذاری هتروپلی اسید افزایش می یابد [۳۱]. دو گونه هتروپلی اسید A و B احتمالاً،  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (PW) و  $(\text{SiOH}_2^+)(\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^-)$  هستند [۳۰].



شکل ۴. طیف  $^{31}\text{P}$  MAS NMR برای PW و  $\text{PW}/\text{SiO}_2$  در بارگذاری های متفاوت PW [۳۱]  
**هتروپلی اسیدها نهش یافته بر روی غربالهای مولکولی مزوحفره.** هتروپلی اسید های نهش یافته بر روی غربال های مولکولی مزوحفره، از مدت ها قبل مورد توجه بوده اند زیرا، این ترکیبها می توانند انتخاب پذیری خاصی داشته باشند. ژئولیت ها برای این منظور مناسب نیستند، زیرا منافذ آنها بسیار کوچکتر از آن است که بتوانند مولکول های بزرگ هتروپلی اسید ( $12\text{\AA}^0$ ) را جذب کنند. اخیرا PW نهش یافته بر روی یک غربال مولکولی مزوحفره سیلیکا MCM-41 گزارش شده است [۳۲, ۳۳]. هتروپلی اسید PW نهش یافته

## فصل اول- معرفی کاتالیست هتروپلی اسیدها

بر روی MCM-41 در بارگذاری بالاتر از ۲۰ wt%، ساختار کگین را حفظ کرده و در بارگذاری های کمتر، تخریب جزئی PW مشاهده شد [۳۱]. همانطور که از تصویر TEM در شکل ۵ مشخص است، گونه های PW بیشتر در داخل منافذ MCM-41 جاگرفتند [۳۱]. PW/MCM-41 فعالیت کاتالیستی بیشتری را در آلکيه کردن فنل نسبت به PW یا  $H_2SO_4$  نشان داد [۳۲].



شکل ۵. تصویر TEM از سطح یکسانی از PW/MCM-41 ۴۰٪ (a) قبل از بی شکل شدن و (b) بعد از بی شکل شدن

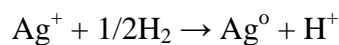
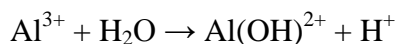
ساختار یکسانی قبل و بعد از بی شکل شدن مشخص می سازد که هتروپلی اسید بیشتر در داخل منافذ MCM-41 قرار گرفته است

**هتروپلی اسیدهای نهش یافته بر روی کربن.** قدرت اسیدی PW هنگامی که بر روی کربن فعال شده نهش یافته باشد، بشدت کاهش می یابد. PW و SiW نهش یافته بر روی کربن فعال شده با  $H_3PO_4$ ، ساختار کگین را در بارگذاری  $< 5\text{wt}\%$  حفظ می کند اما در بارگذاریهای کمتر تخریب می شوند.

### ۴- نمک هتروپلی اسیدها

## فصل اول- معرفی کاتالیست هتروپلی اسیدها

ماهیت زوج یون ها در نمک های هتروپلی اسید بر روی قدرت اسیدی، حلالیت و پایداری گرمایی آنها موثر است [۳۴]. بر طبق یافته های میسونو<sup>۱</sup> و اکا هارا، نمک اسیدی Cs،  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW$ ، دارای مکانهای اسیدی قوی و مساحت سطح بالا ( $200-1000\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) است و برای واکنش های آلی، به ویژه برای واکنش های فاز مایع کاتالیستهای اسیدی جامد موثری هستند. دو مکانیسم تولید پروتون در نمک های هتروپلی وجود دارد: تفکیک آب کئوردینه شده (برای نمک هایی با کاتیون هایی شبیه  $Al^{3+}$  و  $Zn^{2+}$  و...) و کاهش کاتیون فلز (برای مثال  $Cu^{+2}$ ،  $Ag^+$  و  $Pd^{+2}$ ) (شماي ۱) [۱].



شماي ۱. دو مکانیسم تولید پروتون در نمک های هتروپلی اسید

### **واکنش های هتروپلی اسیدها**

#### **واکنش های همگن**

هتروپلی اسیدها انواع واکنش ها را در فاز همگن مایع کاتالیست می کنند [۳۵، ۳۶]. هتروپلی اسیدها نسبت به اسیدهای معدنی فعالیت کاتالیستی بیشتری دارند. به ویژه در محیط های آلی، فعالیت کاتالیستی هتروپلی اسیدها اغلب ۱۰۰-۱۰۰۰ برابر بیشتر از  $H_2SO_4$  است (جدول ۳) [۳۶، ۳۷]. این ویژگیها، انجام فرآیندهای

## فصل اول- معرفی کاتالیست هتروپلی اسیدها

کاتالیستی را در دماهای کمتر و با غلظت کمتر از کاتالیست ممکن می سازد. بعلاوه فرآیندهای کاتالیست شده با هتروپلی اسیدها فاقد واکنش های جانبی مانند سولفون دار شدن، کلر دار شدن و یا نیترو شدن و . . . . است که با اسیدهای معدنی رخ می دهند [۳۷]. از آنجا که این ترکیبها پایدار می باشند و مواد کریستالی به نسبت غیرسمی هستند، از نظر ایمنی و کاربرد نیز نسبت به اسیدهای معدنی ارجح می باشند. فعالیت کاتالیستی هتروپلی اسیدهای کگین به قدرت اسیدی آنها بستگی دارد. خواص دیگر آنها نظیر قابلیت اکسیدکردن و پایداری گرمایی این ترکیبها نیز مهم است. این خواص برای هتروپلی اسیدهای معمول به صورت زیر خلاصه می شود [۳۷]:

قدرت اسیدی

$PW > SiW > PMo > SiMo$  پتانسیل

اکسیدکردن

$PMo > SiMo \gg PW > SiW$

پایداری گرمایی

$PW > SiW > PMo > SiMo$

---

### <sup>1</sup>Misono

اغلب هتروپلی اسیدهای تنگستن به علت قدرت اسیدی بیشتر، پایداری گرمایی بیشتر و پتانسیل اکسایش کمتر نسبت به هتروپلی اسیدهای مولیبدن دار کاتالیستهای مطلوبتری هستند [۳۷]. در بیشتر موارد، اگر سرعت واکنش با قدرت اسیدی کاتالیست کنترل شود،  $PW$

## فصل اول- معرفی کاتالیست

### هتروپلی اسیدها

بیشترین فعالیت کاتالیستی را در سری کگین نشان می دهد.

جدول ۰۳. واکنش های همگن کاتالیست شده با هتروپلی

#### اسیدها

واکنش	نسبت سرعت HPA/H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	دما (°C)	مرجع
آبدهی ایزوبوتن	۲-۴	۴۰	[۳۸]
آبدهی فنیل استیلن	۱۰۰	۶۰	[۳۸]
$\text{PhC}(\text{CH}_3)_2\text{OOH} \rightarrow \text{PhOH} + \text{CH}_3\text{COCH}_3$	۱۰۰۰	۲۵	[۲]
استر → اولفین + استیک اسید	۹۰	۱۱۰	[۲]
کربوکسیلیک اسید + اولفین → استر	۱۰۰	۱۲۸	[۳۹]
$\text{THF} + \text{Ac}_2\text{O} \rightarrow \text{AcO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{Ac}$	>۱۰۰۰	۵۰	[۳۸]
استایرن + فرم آلدهید	۵۰	۵۰	[۳۸]

مهمترین مشکلی که بکارگیری فرآیندهای همگن کاتالیستی را محدود می کند، مشکل بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست است. از آنجا که هتروپلی اسیدها از اسیدهای معدنی گرانتر هستند، بازیافت هتروپلی اسیدها نکته کلیدی در کاربرد آنها است. بعضی از واکنشهای همگن، با بازیافت آسان هتروپلی اسیدها همراه بوده اند که از آن جمله می توان به آبدارکردن اولفین ها اشاره کرد. در بعضی موارد هتروپلی اسیدها می توانند از محلول آبی قطبی بدون خنثی سازی، با استفاده از یک حلال هیدروکربنی بازیافت شوند. حتی اگر بازیافت هتروپلی اسیدها نیازمند خنثی سازی

## فصل اول- معرفی کاتالیست

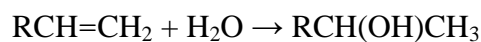
### هتروپلی اسیدها

باشد، میزان باز مورد نیاز و در نتیجه ضایعات بدست آمده، بازهم کمتر از ضایعات استفاده از اسیدهای معدنی است.

یک روش موثر برای غلبه بر مشکل جداسازی کاتالیست ها، استفاده از سیستمهای دوفازی یا کاتالیست های جامد هتروپلی اسید است. در ادامه به مثال هایی از واکنش های همگن کاتالیست شده با هتروپلی اسیدها اشاره می شود.

### ۱-آبدهی اولفین

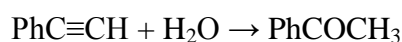
آبدهی اولفین ها با سه تا چهار کربن در حضور کاتالیست هتروپلی اسید یک واکنش صنعتی مهم است. آبدهی پروپن اولین فرآیند صنعتی در حضور این کاتالیست بوده است (شماي ۲) [۳].



شماي ۲. آبدهی اولفین ها در حضور کاتالیست هتروپلی اسید

آبدهی ایزوبوتن برای جداسازی ایزوبوتن از بخارات هیدروکربن چهار کربنی بدست آمده از فرآیند کراکینگ بکار می رود. در مقایسه با اسیدهای معدنی نظیر  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ،  $\text{HNO}_3$  و  $\text{HClO}_4$ ، هتروپلی اسیدها ۲-۴ برابر فعالتر هستند و با انتخاب پذیری بالاتری عمل می کنند. بعلاوه واکنش های جانبی نظیر اولیگومر شدن ایزوبوتن نیز به حداقل می رسد [۴۰].

همچنین هتروپلی اسیدها در آبدهی فنیل استیلن نیز بسیار موثرتر از  $\text{H}_2\text{SO}_4$  و  $\text{HClO}_4$  عمل می کنند (شماي ۳).



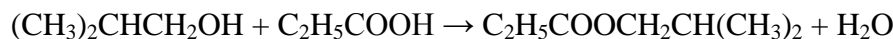
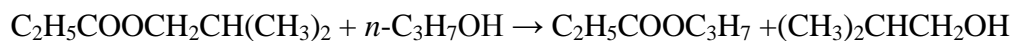
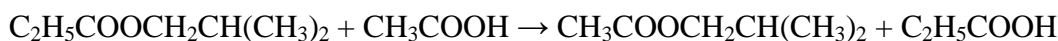


شمای ۳. آبدهی فنیل استیلن در حضور کاتالیست

هتروپلی اسید

## ۲- استری شدن و واکنش های مربوطه

این واکنش ها در حضور هتروپلی اسیدهای کگین و ولدوسن به عنوان کاتالیست های همگن به طور گسترده ای مطالعه شده اند [۴۱]. فعالیت کاتالیستی هتروپلی اسیدها اغلب مطابق ترتیب قدرت اسیدی آنها است. میسونو و همکارانش یکسری از واکنش ها، نظیر تبادل استری ایزوبوتیل پروپیونات با استیک اسید و پروپیل الکل و استری شدن پروپیونیک اسید با ایزوبوتیل الکل را مطالعه کرده اند (شمای ۴) [۴۲].

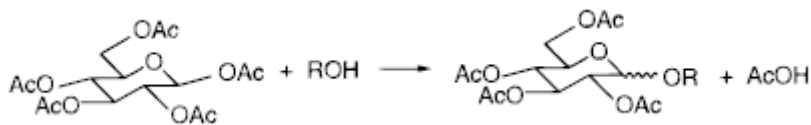


شمای ۴. واکنش های استری شدن و تبادل استری در حضور

کاتالیست هتروپلی اسید

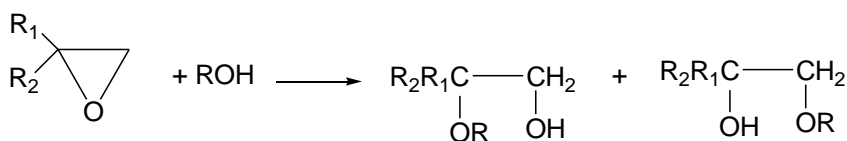
دی آلکیل فتالات ها، که به عنوان انعطاف دهنده ها بکار می روند با استری شدن فتالئیک انیدرید با الکل های ۸ تا ۱۰ کربنی در حضور کاتالیست PW تهیه می شوند [۴۳].

تهیه گلیکوزیدها در حضور کاتالیست هتروپلی اسید یک فرآیند مهم صنعتی است [۳]. گلیکوزیدها به عنوان یک سورفکتانت زیست تخریب پذیر و موثر بکار می روند. هتروپلی اسیدها چندین برابر فعالتر از کاتالیست های معمول نظیر  $\text{ZnCl}_2$  و  $\text{TsOH}$  هستند، بنابراین مونوساکاریدهای آسیله شده به راحتی با الکل ها در فاز همگن در حضور هتروپلی اسید واکنش داده و گلیکوزیدها را بدست می دهند (شمای ۵) [۳۸].



شماي ۵. تهیه گلیکوزیدها در حضور کاتالیست هتروپولی اسید

هتروپولی اسیدها کاتالیست های موثر و انتخاب پذیری در الکلیز همگن اپوکسیدها هستند (شماي ۶) [۳۸].

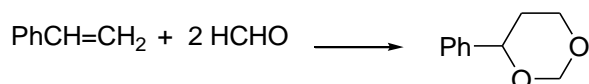


شماي ۶. الکلیز اپوکسیدها در حضور کاتالیست هتروپولی اسید

### ۳- تراکم

هتروپولی اسیدها کاتالیست های شناخته شده ای برای واکنش های تراکمی هستند، به عنوان مثال، تراکم استون با آلکیل بنزن ها [۳۷]. کوزونیکوف<sup>۱</sup> و همکارانش نشان دادند که هتروپولی اسیدها کاتالیست های موثری برای واکنش تراکم در تهیه ویتامین E، K1 و C هستند [۴۴].

هتروپولی اسیدها واکنش پیرینز<sup>۲</sup>، آلکن را با فرم آلدهیدها برای تشکیل ۱،۳-دی اکسانها کاتالیست می کنند (شماي ۷) [۳۸].



شماي ۷. تشکیل ۱،۳-دی اکسانها در حضور کاتالیست هتروپولی اسید

<sup>۱</sup>Kozhevnikov

<sup>۲</sup>Prins

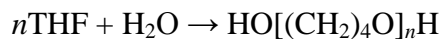
### واکنش های دوفازی

اگر بتوان یک واکنش کاتالیستی همگن را در یک سیستم دوفازی انجام داد، جداسازی محصولها، بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیست، بسیار راحت تر می شود. هتروپلی اسیدها به علت ویژگی حلالیتشان، کاتالیست های مناسبی برای انجام واکنش تحت شرایط انتقال فاز هستند. دو نوع سیستم دوفازی وجود دارد: (۱) سیستم واکنش از ابتدا همگن است و در طول واکنش دوفاز تشکیل شود. (۲) سیستم واکنش از ابتدا دوفازی باشد. فاز کاتالیست اغلب یک محلول هتروپلی اسید در یک واکنش دهنده قطبی است. واکنش اغلب در فاز کاتالیست پیش می رود و محصول تشکیل شده به فاز دارای قطبیت کمتر منتقل می شود.

### ۱- پلیمریزه شدن تتراهیدروفوران

پلیمریزه شدن تتراهیدروفوران برای تهیه پلی اکسی تترامتیلن گلیکول (PTMG) استفاده می شود. پلی اکسی تترامتیلن گلیکول برای ساخت پلی اورتان بکار می رود. تهیه PTMG به صورت تجاری با یک فرآیند دو مرحله ای انجام می شود. این مراحل شامل باز شدن و پلیمری شدن تتراهیدروفوران با استیک انیدرید در حضور  $\text{HClO}_4$ ، و هیدرولیز گروه های استات انتهایی در پلیمر است. ایزومی و هم کارانش متوجه شدند که هتروپلی اسیدها بسیار فعالتر از  $\text{HClO}_4$  در این واکنش عمل می کنند [۴۵].

آوشیما<sup>۱</sup> و همکارانش یک فرآیند تک مرحله ای را برای پلیمر شدن THF و تولید مستقیم PTMG معرفی نمودند (شماي ۸) [۴۶].



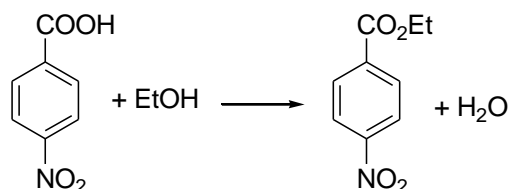
شماي ۸. پلیمر شدن THF در حضور کاتالیست هتروپلی

اسید

پلیمر در فاز هتروپلی اسید تشکیل می شود و سپس به فاز THF منتقل می شود. به طور مشابه PW و PMo پلیمر شدن استال فرم آلدهید و تریمر ۱،۳،۵-تری اکسان را کاتالیست می کنند.

## ۲- استری شدن

استری شدن پارانیتروبنزوئیک اسید در تهیه داروی بیهوشی کاربرد دارد. اتیل پارانیتروبنزوات با بازده ۹۹٪ از استری شدن پارانیتروبنزوئیک اسید با اتانول در حضور PW بدست آمد (شماي ۹) [۴۷].



شماي ۹. استری شدن پارانیتروبنزوئیک اسید در حضور

کاتالیست هتروپلی اسید

مخلوط واکنش ابتدا همگن است و در انتها یک سیستم دو فازی بدست می آید.

استیل دار کردن و آب دهی دی هیدرومیرسن (DHM)، به ترتیب دی هیدرومیرسنل (DHM-OH) و دی هیدرومیرسنیل استات (DHM-OAc) را تشکیل می دهد که مواد تشکیل دهنده عطر هستند (شماي ۱۰).