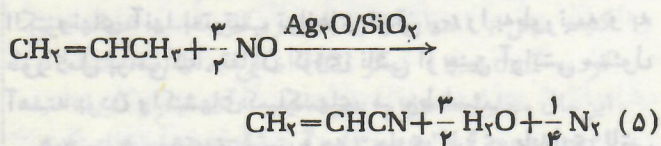


اکسایش و آموکسایش انتخابی اولفینها به وسیله کاتالیزور ناهمگن

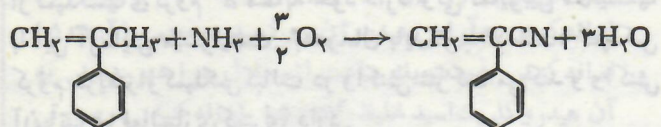
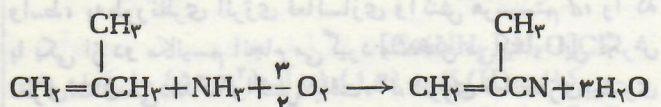
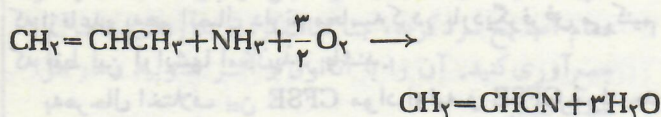
رابرت ك. گراسلی

واکسندهای گران (مثل NO) استفاده می‌شد، گردید

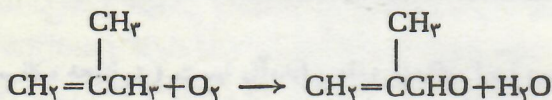
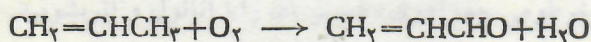


درحالی که تولید آکریلونیتریل (واکنش ۱) عمده‌ترین کاربرد تجارتی اکسایش آلیلی به‌شمار می‌آید، میدان عمل این نوع اکسایش شامل سایر واکنشهای آموکسایش و واکنشهای اکسایش واکسی-هیدروژن زدایی^۱ نیز می‌شود:

آموکسایش



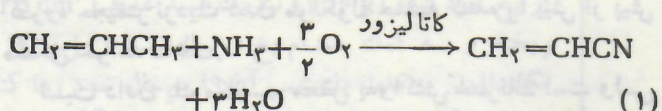
اکسایش



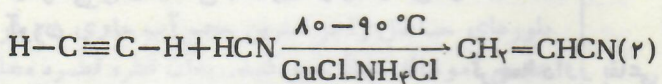
1. oxydehydrogenation

در حال حاضر ۸۵ درصد مواد آلی صنعتی به وسیله فرایندهای کاتالیزوری از منابع نفتی و گاز طبیعی تولید می‌شوند. در حدود یک چهارم این مواد به وسیله عمل اکسایش در مجاورت کاتالیزور ناهمگن به دست می‌آیند و به نامهای اکسایش و آموکسایش آلیلی، اپوکسایش، اکسایش آروماتیکی و اکسایش پارافینی معروف اند. (جدول ۱)

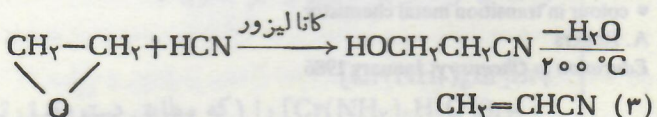
یک نمونه مهم از اکسایش آلیلی، آموکسایش پروپیلن، آمونیاک و هوا برای به دست آوردن آکریلونیتریل است:



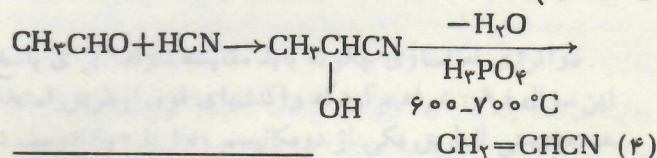
در حال حاضر قسمت عمده تولید آکریلونیتریل در دنیا (حدود ۳۶ میلیون تن در سال) به وسیله فرایند سوهیو^۱ انجام می‌گیرد (واکنش ۱). این فرایند در اوایل دهه ۱۹۶۰ جانشین روش زیر که گرانتر تمام می‌شد،



و همچنین فرایندهای مهجوری که در آنها از واکنشگرهای گران (مثل اتیلن اکسید)



واستالدهید)



1. Sohio

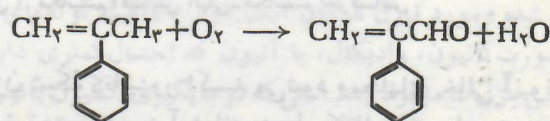
نوع اکسایش	ماده اولیه	محصول	کاربرد	تولید سالیانه برحسب میلیون تن (در دنیا)
آلیلی	پروپیلین C ₃ H ₆	آکریلونیتریل C ₃ H _{3.5} N	رزینهای الیاف آکریلی، لاستیکها، آدیپونیتریل	۴۳۳
اپوکسایش	اتیلن C ₂ H ₄	اتیلن اکسید C ₂ H ₄ O	اتیلن گلیکول، ضدیخ، پلی استرها، مواد فعال سطحی	۵۸۸
آروماتیکی	ارتوگسیلین C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	انیدرید فتالیک C ₆ H ₄ (C ₂ O ₃)	پلی استرها، مواد نرم کننده پلاستیکها، مواد شیمیایی ناب	۱۳۷
پارافینی	n-بوتان C ₄ H ₁₀	انیدرید مالئیک C ₄ H ₂ O ₃	رزینهای پلی استر نشده، فوماریک اسید، حشره کشها، قارچ کشها	۵۰۵

در هر يك از این واکنشهای اکسایش، کاتالیزور مورد استفاده باید مطلوبترین حالت را برای واکنش مورد نظر داشته باشد.

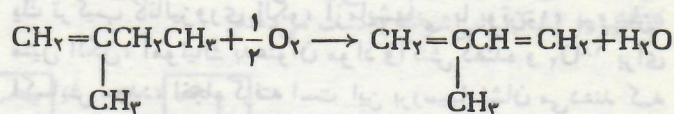
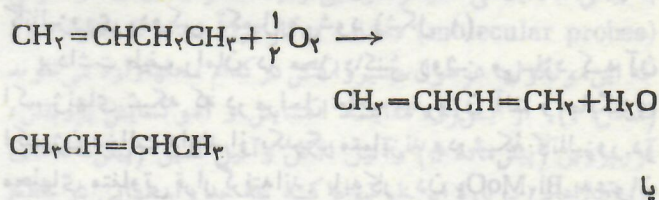
مؤثرترین کاتالیزورها برای آموکسایش اولفینها، مولیبداتها و آنتیموناتهای مختلط فلزی هستند. این قبیل کاتالیزورها دارای قدرت پیوند فلز-اکسیژن مناسب، محللهای فعال کاتالیزوری جدا از هم، و يك زوج اکسایشی-کاهشی (ردوکس) سهل الحصول در حالت جامد می باشند. در محللهای فعال کاتالیزوری مراحل مهمی که شامل جذب هیدروژن آلیلی، فعالسازی آمونیاك، و جایگیری O یا NH در جزء آلیلی است، انجام می گیرند. این کاتالیزورها همچنین باید يك زوج اکسایشی-کاهشی (ردوکس) شامل يك عنصر چند والانسی که نزدیک به محل فعال قرار گرفته، داشته باشند که بتواند اکسیژن گازی را جذب و تفکیک کند، انتقال یون اکسید را تسهیل نماید، ساختارهای دارای کمبود اکسیژن را پایدار کند و محللهای فعال را در حالت کاملاً اکسیده نگه دارد. مکانیسم اکسایش و آموکسایش انتخابی شامل جذب هیدروژن آلیلی به وسیله اکسیژن شبکه است که مرحله تعیین کننده سرعت واکنش به شمار می آید و این اکسیژن با یونهایی مثل Bi³⁺، Sb³⁺ و Se⁴⁺ در شبکه کاتالیزور مرتبط است، پس از آن يك حد واسط σ -آلیل در محل جایگیری O یا NH [Mo⁶⁺=O(NH)] یا [Te⁶⁺-O(NH)] تشکیل می شود و به دنبال آن بسته به وجود یا عدم آمونیاك در محیط واکنش، يك جزء σ -O یا σ -N آلیل به وجود می آید. محللهای فعال کاتالیزوری که کاهیده می شوند به وسیله اکسیژن در شبکه کاتالیزور بازسازی می گردند و جای این اکسیژن به نوبه خود به وسیله اکسیژنی که از راه جذب شیمیایی می آید پر می شود. محل جذب اکسیژن گازی معمولاً از محلی که واکنش اولفین در آنجا انجام می گیرد، متفاوت است.

توسعه کاتالیزورهای اکسایش و آموکسایش انتخابی

توسعه فرایندهای اکسایش (تولید آکرولئین) و آموکسایش (آکریلونیتریل) براساس این فرضیه استوار است که اکسیژن شبکه

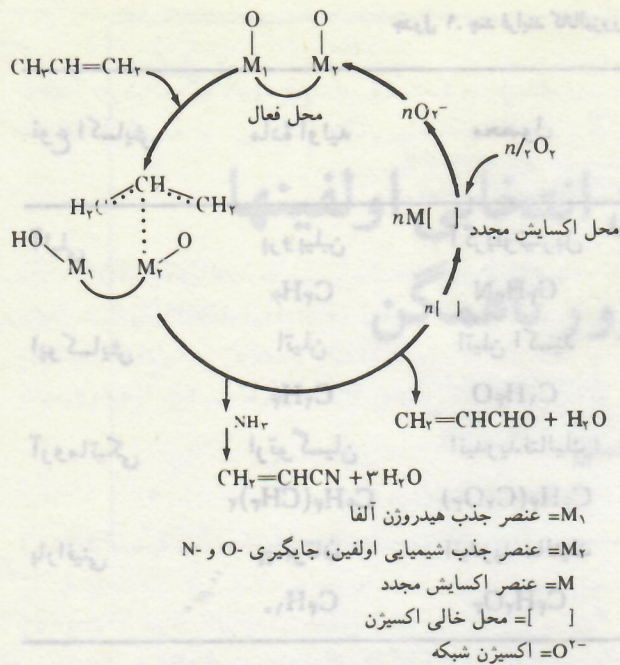


اکسی هیدروژن زدایی



در بین این واکنشها می توان از تولید متا آکریلونیتریل یا متاکرولئین از ایزوبوتن، آتروپونیتریل یا آتروپالدهید از α متیل استیرن، بوتادیان از نرمال بوتن و ایزوپرن از ایزوپنتن نام برد.

در مثالهای بالا آموکسایش يك واکنش شش الکترونی، اکسایش يك واکنش چهار الکترونی و اکسی هیدروژن زدایی يك واکنش دو الکترونی است چون دز انجام آنها به ترتیب سه دوم، و يك دوم مولکول اکسیژن دخالت دارند. از این رو، با توجه به اصول اولیه اکسایش انتظار می رود که این واکنشها به ترتیب از آموکسایش به سمت اکسی هیدروژن زدایی آسانتر انجام بگیرند. اگرچه ماهیت کاتالیزورهایی که برای کاتالیز کردن این سه واکنش به کار می روند مشابه یکدیگر است، ولی در بین آنها کاتالیزورهای آموکسایش پیچیده ترند. پس، کاتالیزوری که برای واکنش اکسی هیدروژن زدایی به کار می رود ضرورتاً واکنش آموکسایش را کاتالیز نمی کند، ولی برعکس، کاتالیزورهای آموکسایش عموماً دو واکنش دیگر را کاتالیز می کنند. علاوه بر این، برای به دست آوردن بالاترین بازده



شکل ۱. مکانیسم اکسایش آلیلی- مکانیسم آموکسایش

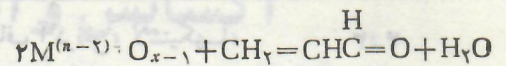
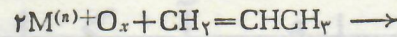
اکسیژن شبکه کاتالیزور اکسید می شود و محلهای خالی آنیونی که به این ترتیب به وجود آمده اند به سطح کاتالیزور مهاجرت می کنند و در آنجا در محل اکسایش مجدد که می تواند اکسیژن گازی را تفکیک کرده و به O^{2-} بکاهد، برمی شوند. و به این ترتیب چرخه کاتالیزوری ردوکس تکمیل می شود (شکل ۱).

برداشت طیف رامان در محل واکنش روشن می سازد که آن اکسیژنهای شبکه که در مراحل جذب هیدروژن آلفا و جایگیری اکسیژن دخالت دارند از یکدیگر متمایزند و در شبکه کاتالیزور در محلهای متفاوتی قرار گرفته اند. با به کار بردن Bi_2MoO_6 به عنوان یک ترکیب کاتالیزوری الگو، آزمایشهایی با بوتن-۱، پروپیلن، متیل الکل، آمونیاک به عنوان مواد واکنش دهنده و $^{18}O_2$ برای اکسایش مجدد، انجام گرفته است این بررسیها نشان می دهند که فرکانسهای کششی $Mo-O$ ($844, 803, 725$) وقتی پروپیلن، متانول یا NH_3 به عنوان واکنش دهنده به کار می روند و به دنبال آن اکسایش مجدد به وسیله $^{18}O_2$ انجام می گیرد، به طور وضوح به اندازه 14 تا 18 cm^{-1} به سمت فرکانسهای پایینتر جا به جا می شوند، در صورتی که در مورد انجام همین آزمایش با بوتن-۱، عملاً هیچگونه تغییری دیده نمی شود. این مشاهدات با دادههای قبلی که $Bi-O$ با جذب هیدروژن آلفا مربوط است در حالی که $Mo=O$ و $Mo=NH$ با جایگیری O- و N- مربوط اند، سازگاری دارد. نتیجه دیگر این بررسی این است که در Bi_2MoO_6 محل جذب O_2 گازی و تفکیک آن در نزدیکی $Bi-O-Bi$ است که دارای اوربیتالهای دو زوج الکترون تنها مربوط به دو اتم بیسموت است. یک محل واکنش کاتالیزوری که با این دادهها سازگار باشد در شکل ۲ نشان داده شده است.

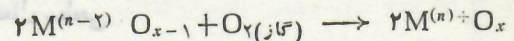
جنبه های مکانیسمی

مکانیسم اکسایش و آموکسایش انتخابی آلیلی به وسیله کاتالیزورهای

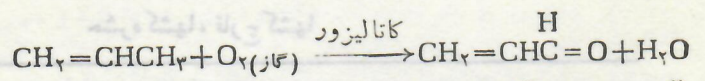
مربوط به اکسید یک فلز چند والانس نسبت به اکسیژن مولکولی، بهتر به صورت یک اکسنده انتخابی عمل می کند. از این رو، در اکسایش پروپیلن به آکرولئین، اکسیژن شبکه به کار می آید و در این مرحله اکسید فلز کاهیده می شود



در حالی که با اکسایش مجدد اکسید فلز کاهیده شده، به وسیله اکسیژن مولکولی، اکسنده فعال از نو به وجود می آید



اکسید فلز در صورتی نقش کاتالیزوری دارد که فرایند کاهش و اکسایش (یعنی فرایند ردوکس) به طور همزمان در مجاورت پروپیلن و اکسیژن مولکولی انجام بگیرد



آب + آکرولئین + اکسیژن + پروپیلن

دخالتهای اکسیژن شبکه به این صورت نشان داده شده که اگر پروپیلن را در غیاب اکسیژن گازی از روی کاتالیزور اکسنده ای مثل Bi_2MoO_6 مولیبدات عبور دهیم، آکرولئین به وسیله اکسیژن شبکه تشکیل می شود و مولیبدات کاهش می یابد و با عبور دادن هوا در غیاب پروپیلن، مولیبدات کاهیده شده مجدداً به حالت اکسایش اولیه خود برمی گردد. برای نشان دادن دخالت اکسیژن شبکه به هنگام اکسایش کاتالیزوری پروپیلن در حالی که پروپیلن و اکسیژن گازی به طور همزمان با کاتالیزور در تماس اند، با استفاده از $^{18}O_2$ معلوم شده که نخست محصول $CH_2=CHC(=O)^{18}O$ و به دنبال آن $CH_2=CHC(=O)^{18}O$ تشکیل می شود.

برای عملی شدن فرایند ردوکس، کاتالیزوری که به کار می رود باید به آسانی به وسیله هیدروکربنهایی که اکسایش آنها مورد نظر است، کاهش پذیر باشد و پس از کاهیده شدن، به سهولت به وسیله اکسیژن گازی به حالت اکسایش اولیه خود برگردد. لذا از این رو، کاتالیزورهای مؤثر برای انجام اکسایش و آموکسایش چند عاملی هستند و باید ترتیب پیچیده ای از فرایندهای گسستن و تشکیل پیوند را (برای مثال در آموکسایش مجموعاً ۳۲ پیوند) انجام دهند و در ضمن مسیر آسانی را برای رسیدن به ترکیبات مورد نظر (برای مثال، آکریلونیتریل یا آکرولئین) فراهم سازند زیرا تشکیل ترکیبات نامطلوبی مثل CO ، CO_2 و HCN از نظر ترمودینامیکی نسبت به محصولات مورد نظر مساعدتر است. مولیبداتها، آنتیموناتها و تلوراتهای مختلف و سیستمهای چند سازنده ای مربوط به آنها جزو کاتالیزورهای مؤثر به شمار می آیند.

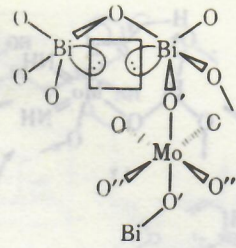
در این قبیل کاتالیزورها مثل بیسموت مولیبداتها، پروپیلن و آمونیاک در یک محل و اکسیژن گازی در محل دیگری فعال می شوند. محل واکنش پروپیلن و آمونیاک دو عاملی است و مرکب است از $Bi-O$ که محل جذب هیدروژن آلفا است و $Mo=O$ یا $Mo=NH$ که محل جذب شیمیایی پروپیلن، فعالسازی آمونیاک و جایگیری O- یا N- است. محل واکنش پس از کاهیده شدن، مجدداً به وسیله

بر اساس نتیجه‌های به دست آمده از مطالعاتی که با به کار بردن ردیابهای مختلف مولکولی انجام گرفته است، مکانیسم عمومی تشریح شده در شکل ۴ نشان داده شده است. این مکانیسم شامل فعالسازی آغازی ترکیب آللیلی از طریق جذب شیمیایی آن بر روی مراکز Mo که از نظر کوئوردیناسیون سیر نشده‌اند، می‌باشد، به دنبال آن، با جذب هیدروژن آلفا به وسیله اتمهای اکسیژن مرتبط با بیسموت، کمپلکس ۷-آلیل مولیبدن تشکیل می‌شود و متعاقباً، به وسیله تشکیل پیوند C-O، سیگما-O-مولیبدات (که پیش ماده آکروئین است) به وجود می‌آید. آللیل مولیبدات Mo^{5+} شبیه به مولیبدات Mo^{6+} است که از واکنش آللیل الکل با $Bi_2Mo_2O_{12}$ به دست می‌آید، و با انجام یک جابه‌جایی ۱، ۴-هیدروژن (انجام دومین جذب هیدروژن) آکروئین و یک محل کاهیده شده تشکیل می‌شود و این فرایند در مجاورت Bi موجود در کاتالیزور تسریع می‌شود.

در مجاورت NH_3 ، گروههای $Mo=O$ در محلهای فعال، نخست به‌طور سریع به $Mo=NH$ تبدیل می‌شوند و به دنبال آن نخست گونه ۷-آلیل Mo و سپس یک گونه سیگما-N-آلیل Mo، درست شبیه گونه سیگما-O که در واکنش اکسایش در بالا ملاحظه شد، تشکیل می‌گردد. با انجام یک جا به جایی ۱، ۴-هیدروژن، کمپلکس ۳-ایمینوپروپن Mo تولید می‌شود که در سطح کاتالیزور باقی می‌ماند و یک جابه‌جایی دیگر ۱، ۴-هیدروژن پس از اکسایش مجدد Mo انجام می‌گیرد. در اینجا فرض بر این است که اکسایش مجدد، قبل از، یا همزمان با آخرین جابه‌جایی هیدروژن انجام می‌گیرد. پس از تشکیل شدن آکریلونیتریل، چرخه کاتالیزوری با تأمین شدن اکسیژن شبکه از طریق جذب شیمیایی و تفکیک اکسیژن گازی در محلهای اکسایش مجدد، تکمیل می‌شود.

شرایط لازم برای کاتالیزورهای انتخابی

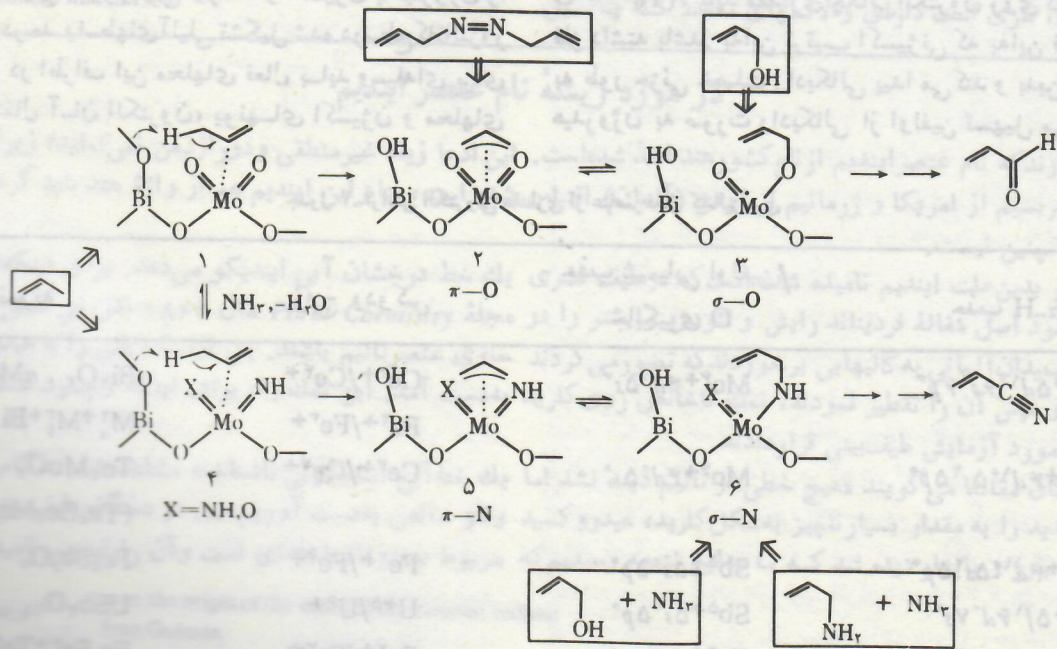
فعالترین و انتخابی‌ترین کاتالیزورهایی که برای اکسایش و



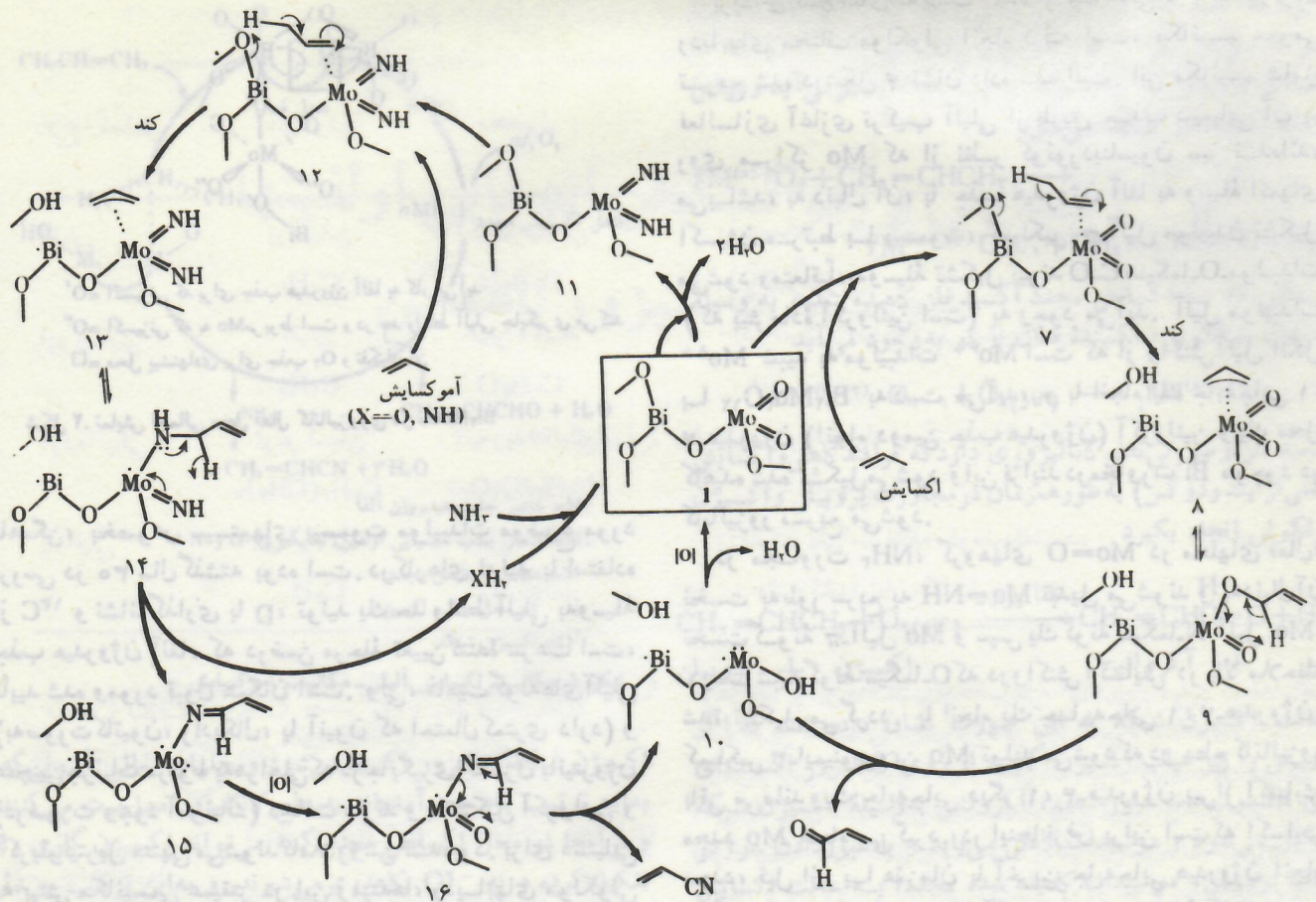
$O'=O$ اکسیژنی که برای جذب هیدروژن آلفا به کار می‌آید
 $O''=O$ اکسیژنی که به Mo مربوط است و در حد واسط آللیلی جایگیری می‌کند
 \square محل پیشنهادی برای جذب O_2 و تفکیک آن

شکل ۲. نمایش اجمالی محل فعال کاتالیزوری در $Bi_2Mo_2O_{12}$

ناهمگن، بخصوص سیستمهای بیسموت مولیبدات موضوع مورد بررسی در ۳۰ سال گذشته بوده است. در کارهای اولیه با استفاده از ^{13}C و نشانه گذاری با D، تولید یک حد واسط آللیلی به وسیله جذب هیدروژن آلفا، که در ضمن مرحله تعیین کننده سرعت است، تأیید شده و مورد قبول همگان است. ولی، ماهیت گونه‌های آللیلی (به صورت کاتیون، رادیکال، یا آنیون که احتمال کمتری دارد) و همچنین جزئیات مربوط به مرحله‌ای که در جایگیری اکسیژن یا نیتروژن (در صورت وجود آمونیاک) دخالت دارند و به تشکیل آکروئین و آکریلونیتریل منتهی می‌شوند کاملاً روشن نشده بود. برای دستیابی به بینش مکانیسمی عمیقتر در این زمینه‌ها، ردیابهای مولکولی (molecular probes) مختلف به کار برده شدند تا معلوم شود که این مولکولها در طول مسیر واکنش در کدام محله‌ها وارد می‌شوند (شکل ۳). از این‌رو، مقایسه اکسایش و آموکسایش پروپیلن، آروپروپن (پیش ماده ۷) و آللیل الکل و آللیل آمین (پیش ماده‌های σ) اطلاعاتی درباره این موضوع که چه حد واسطهایی در سطح کاتالیزور تشکیل می‌شوند به دست می‌دهند.



شکل ۳. ردیابهای مولکولی برای جایگیری O- و N-



شکل ۴. مکانیسم آموکسایش و اکسایش انتخابی پروپیلن به وسیله بیسموت مولیبداتها

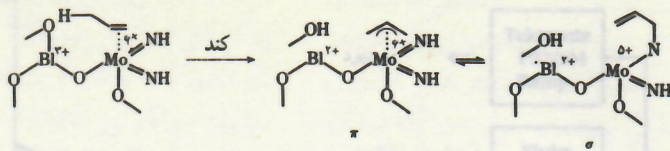
خالی، فراهم گردد. مؤثرترین عناصر برای انجام این اعمال کاتالیزوری در جدول (۲) ذکر شده‌اند. جزئی که در محل فعال، جنب هیدروژن آلفا را انجام می‌دهد ($Sb^{3+}-O$ ، $Bi^{3+}-O$)، باید مقداری چگالی الکترون روی کاتیون در اکسید فلز داشته باشد. به این ترتیب اکسیژنی که به این فلز متصل است به طور جزئی خصیلت رادیکالی پیدا می‌کند و بدین وسیله جنب هیدروژن به صورت رادیکالی از اولفین تسهیل می‌شود. برای

آموکسایش اولفینها به کار می‌روند حداقل سه سازنده اصلی دارند. محلهای فعال کاتالیزوری از عناصری تشکیل شده‌اند که اولفینها را به طور شیمیایی جذب می‌کنند، هیدروژن آلفا را از اولفین جذب کرده یک گونه آلیلی به وجود می‌آورند، و اکسیژن یا نیتروژن را به طور انتخابی در حد واسطهای آلیلی تشکیل شده در سطح کاتالیزور جای می‌دهند. در اطراف این محلهای فعال باید وسیله‌ای برای تأمین نقل وانتقال آسان الکترون، یونهای اکسیژن و محلهای

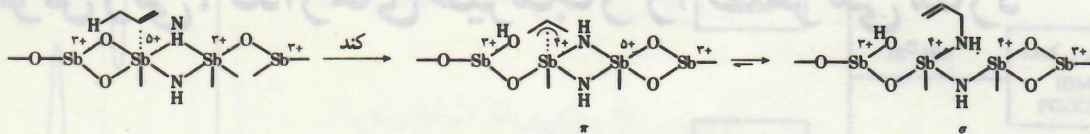
جدول ۲. آرایش الکترونی مقداری از عناصر فعال کاتالیزوری

جذب $\alpha-H$	جذب شیمیایی اولفین / جایگیری O	زوج ردوکس	نمونه
$Bi^{3+} + 5d^10 6s^2 6p^0$	$Mo^{6+} + 4d^0 5s^0$	Ce^{3+}/Ce^{4+} Fe^{2+}/Fe^{3+}	$Bi_2O_3 \cdot nMoO_3$ $M_1^x + M_2^y + Bi_x Mo_y O_z$
$Te^{4+} + 4d^10 5s^2 5p^0$	$Mo^{6+} + 4d^0 5s^0$	Ce^{3+}/Ce^{4+}	$Te_7 Mo O_7$ $(Te_x Ce_y Mo_z) O_2$
$Sb^{3+} + 4d^10 5s^2 5p^0$	$Sb^{5+} + 5s^0 5p^0$	Fe^{2+}/Fe^{3+}	$Fe_x Sb_y O_z$
$U^{5+} + 5f^1 6d^1 7s^0$	$Sb^{5+} + 5s^0 5p^0$	U^{4+}/U^{6+}	$USb_2 O_8$
$Se^{4+} + 3d^10 4s^2 4p^0$	$Te^{6+} + 5s^0 5p^0$	Fe^{2+}/Fe^{3+}	$Fe_x Se_y^{4+} Te_z^{6+} O_x$

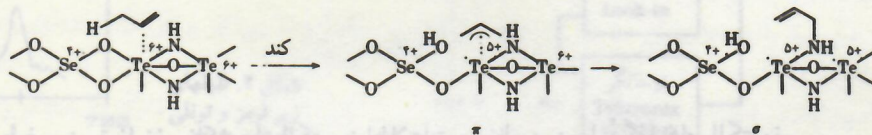
مولیداتها



آنتیموناتها



تلوراتها



شکل ۵. مقایسه مکانیسمی مولیداتها، آنتیموناتها و تلوراتها

کاهش آن بیشتر از پتانسیل کاهش عنصری است که جایگیری اکسیژن یا نیتروژن را انجام می‌دهد. به این ترتیب، جزء ردوکس، فعالیت کاتالیزور را به وسیله تسهیل اکسایش مجدد و بازسازی سریع محل‌های فعال در سطح کاتالیزور حفظ می‌کند. جزء ردوکس همچنین ممکن است به صورت محلی برای اکسایش مجدد کاتالیزور به وسیله اکسیژن مولکولی عمل می‌کند. مقایسه مکانیسمی مولیداتها، آنتیموناتها و تلوراتها در شکل ۵ آمده است.

ترجمه و تلخیص منصور عابدینی

- selective oxidation and ammoxidation of olefins by heterogeneous catalysis
Robert K. Grasselli
Chemical Education, March 1986

کاتیونهای ذکرشده، جز در مورد اورانیم، آرایش الکترونی آنها طوری است که بین اوربیتال پر s فلز و حالت‌های الکترونی ۲p اکسیژن در حالت جامد همپوشانی وسیعی صورت می‌گیرد. ترازهای خالی p فلز بالاتر از ترازهای ۲p اکسیژن قرار دارند و نوار رسانایی را برای کاتالیزور جامد تشکیل می‌دهند. جزئی که جذب شیمیایی اولفین بر روی آن انجام می‌گیرد و عمل جایگیری O یا N در آنجا به وقوع می‌پیوندد [Mo⁶⁺=NH(O), Sb⁵⁺=NH(O), Te⁶⁺-NH(O)] کاتیونی است که ماکسیمم حالت اکسایش را دارد، کوئوردیناسیون آن سیر نشده است و قدرت پیوند آن با اکسیژن برای اکسایش جزئی حد واسط آلیلی مناسب است. مشخصه دیگر برای جزئی که جایگیری اکسیژن یا نیتروژن را انجام می‌دهد داشتن والانسهای متعدد و حداقل دو حالت اکسایش پایدار در حالت جامد است. جزء ردوکس [Ce³⁺/Ce⁴⁺, U⁺⁵/U⁺⁶], فلزی است دارای والانسهای متعدد که پتانسیل [Fe²⁺/Fe³⁺]

در مورد ریشه نام عنصر ایندیم

برخی ادعا دارند که نام عنصر ایندیم از نام کشور هند اخذ شده است. این ادعا زیاد غیر منطقی و دور از ذهن نمی‌نماید؛ زیرا عنصر اوربیم از اروپا و امریسیم از امریکا و ژرمانیم از ژرمن (آلمان) اقتباس شده است، بنابراین ایندیم هم از واژه هند باید گرفته شده باشد. اما متأسفانه چنین نیست.

این عنصر بدین علت ایندیم نامیده شده است که در طیف نشری يك خط درخشان آبی ایندیگو می‌دهد. برای اینکه از ادامه بحث جلوگیری شود اصل مقاله فردیناند رایش و تئودور رایشتر را در مجله *Prakt Chemistry* سال ۱۸۶۳ نقل می‌کنیم: این دو شیمیدان آلمانی به کانیهای برخوردند که تصور می‌کردند حاوی عنصر تالیم باشند. پس از اینکه کانی را با هیدروکلریک اسید عمل کردند و سپس آن را تقطیر نمودند، نمک ناخالص روی کلرید به دست آمد. این نمک را، برای اینکه وجود عنصر تالیم در آن اثبات شود مورد آزمایش طیف‌بینی قرار دادند.

نویسندگان مقاله می‌گویند «هیچ خطی از تالیم دیده نشد اما يك خط آبی ایندیگویی ناشناخته مشاهده شد. هنگامی که توانستیم آن عنصر جدید را به مقدار بسیار ناچیز به شکل کلرید، هیدروکسید و فلز خالص به دست آوریم،... در دستگاه طیف سنج، خطی آبی، درخشان و بارز و پایدار دیده شد که ما به این نتیجه رسیدیم که مربوط به فلز ناشناخته‌ای است و آن را ایندیم نامیدیم.»

ترجمه عبدالله ارگانی

- on the origin of the name of the element Indium
Ivan Gulman
Chemical Education, August 1985