

تخریب شبه عوامل شیمیایی در حضور نانوالیاف کامپوزیتی بر پایه پلی آکریلونیتریل و پلی اکسومولیبیدات

رضا حداد^{۱*}، علی روستایی^۱، محمد حداد^۲، مهدی مقربی منطری^۳

^۱عضو هیات علمی پژوهشگاه تجهیزات و فناوری‌های انتظامی، پژوهشگاه علوم انتظامی و مطالعات اجتماعی ناجا، دکتری تخصصی شیمی معدنی

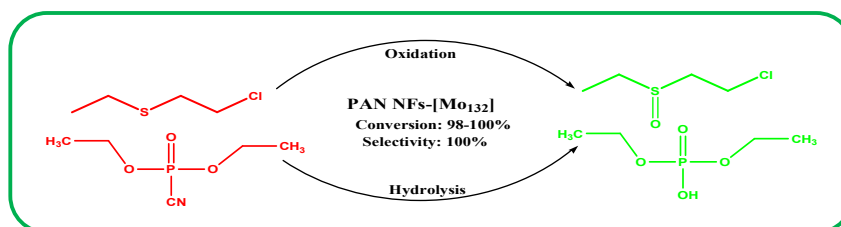
^۲دانشگاه آزاد اسلامی واحد خراسان جنوبی، واحد بیرجند

^۳مرکز تحقیقات علوم دارویی پژوهشگاه هموگلوبینوپاتی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران

تاریخ دریافت: ۲۷ آذر، ۱۴۰۰ تاریخ پذیرش: ۵ بهمن، ۱۴۰۰

چکیده: به دلیل تهدیدهای شیمیایی و زیستی ناشی از حمله‌های تروریستی نیاز به توسعه مواد خلاقانه و کاربردی جهت طراحی مواد جدید با قابلیت و کارایی بالا در جذب و تخریب عوامل شیمیایی فوسفردار و گوگردی در محل ضروری به نظر می‌رسد تا از تهدید سلامتی نیروهای نظامی و غیرنظامیان در برابر این عوامل پیشگیری شود. در این پژوهش، نانوالیاف کامپوزیتی PAN/[POMo] با استفاده از فرایند الکتروریسی در شرایط محیطی بعد از بهینه‌سازی سنج‌های مختلف و تأثیرگذار بر روی نانوالیاف با میانگین قطر حدود ۱۵۰ نانومتر تهیه شد. نانوالیاف گفته‌شده قابلیت تخریب ۲-کلرواتیل اتیل سولفید و دی‌اتیل‌سیانو فسفونات را در دمای اتاق دارا می‌باشد، به طوری که ۲-کلرواتیل اتیل سولفید در حضور این نانوالیاف و هیدروژن پراکساید بعد از حدود ۲ دقیقه با کارایی و گزینش پذیری ۱۰۰ درصد به ۲-کلرواتیل اتیل سولفوکسید اکسید شد. دی‌اتیل‌سیانو فسفونات نیز به عنوان یک شبه عامل اعصاب در حضور نانوالیاف گفته‌شده بعد از حدود ۷ دقیقه با کارایی حدود ۹۸ درصد به ترکیب‌های غیر سمی تجزیه شد. نانوالیاف PAN/[POMo] قابلیت استفاده مجدد در هشت مرحله واکنش پی‌درپی را در تخریب عوامل شیمیایی بدون هیچ گونه کاهش در بازده از خود نشان داد.

کلید واژه: پلی آکریلونیتریل، شبه عوامل فوسفردار و گوگردی، اکسایش، نانوالیاف، آبکافت، پلی اکسومولیبیدات



۱- مقدمه

تا قبل از توسعه سریع صنایع شیمیایی در اواخر قرن نوزدهم، که منجر به تولید مقادیر زیاد مواد شیمیایی سمی شد، استفاده از جنگ‌افزارهای شیمیایی به عنوان یک روش جنگی، پذیرفته شده نبود. در پی رشد و توسعه صنایع شیمیایی و نگرانی از به‌کارگیری جنگ‌افزارهای شیمیایی در جنگ‌ها، مذاکراتی جهت ممنوعیت استفاده از "سموم و جنگ‌افزارهای سمی" به عنوان یک روش جنگی، در معاهده‌های مختلف انجام شد. اما متأسفانه در سال‌های اخیر، در سراسر دنیا شاهد استفاده از عوامل شیمیایی در حملات تروریستی بوده‌ایم. با توجه به اهمیت تخریب و خنثی‌سازی عوامل شیمیایی استفاده‌شده در حملات تروریستی و شیمیایی

شامل عوامل اعصاب، تاول‌زا، خون، اشک‌آور و تهدیدهای شیمیایی جدید، نیاز به روش‌هایی با کارایی بالا جهت خنثی‌سازی و اکسایش این ترکیب‌ها در محل ضروری است. گاز خردل یکی از عوامل تاول‌زا است که بیشترین استفاده را در حمله‌های تروریستی و شیمیایی نسبت به بقیه عوامل شیمیایی دارد. عوامل تاول‌زا در تماس با پوست و یا هر قسمت دیگری از سطح بدن، آن را سوزانده و ایجاد تاول می‌کند. این عوامل بر چشم، غشای مخاطی، ریه، پوست و اندام‌های خون‌ساز (مغز استخوان و طحال) تأثیرگذار می‌باشند. همچنین، هنگام استنشاق، به دستگاه تنفسی آسیب زده و پس از ورود به سیستم گوارشی باعث استفراغ و اسهال می‌شوند. این عوامل ممکن است موجب سرکوب مغز و

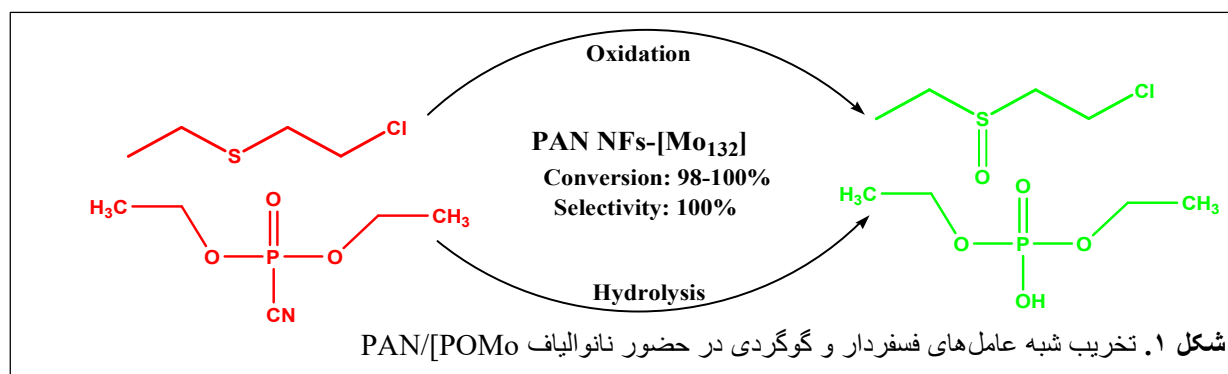
است و از اهمیت به‌سزایی برخوردار است. تعدادی از سنج‌ها مانند انتخاب اکسند، شرایط واکنش و تنظیم بهینه‌سازی سایر سنج‌ها تأثیر چشمگیری بر روی این نوع واکنش‌ها دارد. اکسایش ۲-کلرواتیل اتیل سولفید در حضور انواع مختلف اکسند‌ها مانند هیدروژن پراکساید [۲۰-۱۸]، اکسیژن [۲۳-۲۱] و ترشیو-بوتیل هیدروپرواکساید [۲۴ و ۲۵] بررسی و گزارش شده است. در میان انواع اکسند‌ها، استفاده از هیدروژن پراکساید در مقایسه با دیگر اکسند‌ها به دلیل در دسترس بودن، عدم سمیت و سازگاری با محیط زیست برتری دارد. یکی از ساختارهای جذاب پلی-اکسومتالات‌ها، کپرات‌ها هستند که اولین بار توسط آقای مولر معرفی شدند [۲۸-۲۶] این ساختارها با توجه به اندازه و ویژگی‌هایشان اهمیت دارند.

با توجه به تمرکز گروه پژوهشی ما در سال‌های اخیر بر روی ویژگی‌های کاتالیستی کپرات‌ها در واکنش‌های اکسایش [۲۹ و ۳۰]، در پژوهش حاضر نانوالیاف PAN/[POMo] با استفاده از ساختار کروی شکل [Mo₁₃₂] و پلی‌آکریلونیتریل تهیه شد. با توجه به حالیت بالا و خودتجمعی بیشتر پلی‌اکسومتالات‌ها [۳۱] که علاوه بر اشغال مکان‌های فعال در دسترس مولکول‌های هدف، مانع بازیابی این نانوکاتالیست‌ها از محلول واکنش نیز می‌شوند، پس گسترش سامانه‌های کاتالیستی ناهمگن ضروری به نظر می‌رسد. برای جلوگیری از خودتجمعی و امکان بازیابی آسان‌تر نانوکاتالیست [Mo₁₃₂]، پلیمرها گزینه‌های مناسبی برای پایدارسازی و افزایش مساحت سطح می‌باشند. بررسی‌ها نشان داد که حضور نانوذرات به ویژه اکسیدهای فلزی در نانوالیاف‌های پلیمری مانند پلی‌آکریلونیتریل منجر به افزایش فعالیت می‌شود [۳۲-۳۴]. با توجه به پراکندگی پلی‌اکسومتالات‌ها بر روی نانوالیاف و دسترسی آسان‌تر مولکول‌های هدف به مکان‌های فعال بر روی سطح نانوالیاف از نانوکامپوزیت PAN/[POMo] استفاده شد. در میان انواع مختلف پلیمرهای گزارش شده با ویژگی‌های متفاوت، پلی‌آکریلونیتریل یک پلیمر بی‌اثر است و در برابر تخریب با نور خورشید و بیشتر حلال‌های آلی و اسیدها مقاوم است. از سوی دیگر، الیاف آن در برابر شکستن مقاوم است و عایق حرارتی می‌باشند و در برابر گرما ذوب نشده و ریخت آن حفظ می‌شود، خاصیتی که برای تولید الیاف عایق، الیاف مقاوم در برابر شعله و پتو برای تصفیه گازهای گرم استفاده می‌شود [۳۵-۳۸]. در این پژوهش، به دلیل ویژگی‌های گفته‌شده در بالا و همچنین به دلیل هزینه پایین و آسانی در الکتروریسی، پلی‌آکریلونیتریل به عنوان پلیمر مورد نیاز انتخاب شد [۳۹]. نانوالیاف PAN/[POMo] بعد از تهیه توسط طیف‌سنجی‌های زیرقرمز، فرابنفش-مرئی و میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخصه‌یابی و سپس در تخریب ۲-کلرواتیل اتیل سولفید و دی‌اتیل‌سیانو فسفونات در شرایط ملایم به‌کار گرفته شد (شکل ۱).

استخوان شوند و سایر سلول‌ها را نیز تحت تأثیر قرار دهند [۱]. از لحاظ شیمیایی و سمی، عوامل اعصاب مشابه بسیاری از حشره‌کش‌های ارگانوفسفره تجاری هستند. ترکیب‌های ارگانوفسفره به عنوان آفت کش و حشره‌کش در کشاورزی و همچنین عوامل شیمیایی اعصاب مورد استفاده قرار می‌گیرند. آنها یک گروه هیدروکسیل سرین را در محل فعال آنزیم استیل کولین استراز، فسفره می‌کنند و موجب غیرفعال شدن آنزیم می‌شوند. نتیجه این عمل افزایش استیل کولین و در پایان، ایجاد مشکلاتی در سلول‌های عصبی است. تماس خفیف تا متوسط با بخار عوامل اعصاب، باعث ایجاد اثرهای موضعی مانند تنگی مردمک چشم، تاری دید و افزایش ترشحات می‌شود. قرار گرفتن در معرض مقدارهای بالا به سرعت باعث از دست دادن هوشیاری، تشنج، نارسایی دستگاه تنفسی و گردش خون می‌شود.

حفاظت کامل در برابر این عوامل فقط با استفاده از یک مجموعه تجهیزات حفاظتی کامل امکان پذیر می‌باشد. ماسک‌های تنفسی به تنهایی از آسیب چشم و ریه جلوگیری می‌کنند، اما حفاظت کافی در مقابل اثرهای سیستمیک ندارند. به علاوه درمان تدریجی و بلند مدت ضایعات پوستی وسیع و سایر عوارض ناشی از آن، بار سنگینی بر سامانه خدمات پزشکی تحمیل می‌کند.

با توجه به اینکه عوامل شیمیایی آسیب‌های جبران‌ناپذیری را به سلامت نیروهای درگیر در میدان نبرد و حتی مردم عادی وارد می‌کنند، پس خنثی‌سازی این ترکیب‌ها باید با استفاده از روش‌های جدید که قابلیت استفاده در تجهیزات دفاع شخصی را داشته باشد به نحوی مطلوب انجام گیرد. روش‌های مختلفی برای خنثی‌سازی و تخریب عوامل شیمیایی شامل آبکافت [۲ و ۳]، اکسایش [۴-۸] و هالوژنه‌شدن کاهشی [۹ و ۱۰] گزارش شده است. در سال‌های اخیر به استفاده از انواع مختلف پلی‌اکسومتالات‌ها در اکسایش عوامل شیمیایی توجه ویژه‌ای شده است. از ویژگی‌های پلی‌اکسومتالات‌ها در این نوع واکنش‌ها شرایط واکنش ملایم، غیرسمی بودن و یا سمیت خیلی کم می‌باشد [۱۱]. پلی‌اکسومتالات‌ها کلاسترهای چند هسته‌ای فلز-اکسیژن هستند و بیشتر از فلزات واسطه Ta, Nb, Mo, W و بالاترین حالت اکسایش تشکیل می‌شوند. این فلزات به علت ویژگی‌های خاص مانند دارا بودن اوربیتال *d* خالی، شعاع یونی و بار مناسب، توانایی همپوشانی با اوربیتال‌های اکسیژن و تشکیل پیوند π را دارند. ساختار این ترکیب‌ها از تجمع چند وجهی‌های MO_n شکل می‌گیرد که از طریق گوشه‌ها، لبه‌ها و یا به ندرت وجوه به یکدیگر متصل می‌شوند. با توجه به ویژگی‌های ساختاری و کاتالیستی پلی-اکسومتالات‌ها، استفاده از این ترکیب‌ها در اکسایش گاز خردل و شبه عامل‌های آن گزارش شده است [۱۲-۱۷]. گزینش‌پذیری و درصد تبدیل بالا در واکنش اکسایش شبه عامل‌های گاز خردل یکی از چالش برانگیزترین بحث‌ها



۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد نیاز

پلیمر پلی‌اکریلونیتریل ($M_w = 80,000 \text{ g mol}^{-1}$) و حلال N,N -دی‌متیل‌فرماید با خلوص ۹۹ درصد از شرکت مرک تهیه شدند. هیدرازین سولفات، آمونیوم هیتامولیدات و آمونیوم استات از شرکت سیگما خریداری شدند. ۲-کلرواتیل اتیل سولفید و دی‌اتیل‌سیانو فسفونات از شرکت مرک تهیه شدند. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی شیمادزو مدل 16A دنبال شد. شناسایی محصول واکنش با استفاده از GC-MS انجام شد. ریخت نانوالیاف با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی بررسی شد. جهت الکتروریسی نانوالیاف از دستگاه دو نازل ساخت شرکت فناوران نانومقیاس استفاده شد.

۲-۲- سنتز پلی‌اکسومولیدات کروی شکل $[Mo_{132}]$

درشت مولکول $[Mo_{132}]$ به راحتی از طریق سنتز مولر ساخته شد [۴۰]. برای ساخت این پلی‌اکسومتالات، هیدرازین سولفات (۶/۱ میلی‌مول) و آمونیوم هیتامولیدات (۴/۵ میلی‌مول) و آمونیوم استات (۱۶۲/۲ میلی‌مول) به ۲۵۰ میلی‌لیتر آب افزوده و مخلوط به مدت ۱۰ دقیقه در دمای محیط هم‌زده شد (تغییر رنگ از آبی به سبز). سپس ۸۳ میلی‌لیتر استیک اسید ۸۳ درصد به محلول اضافه و محلول در دمای اتاق بدون هم‌زدن به مدت چهار روز نگهداری و سپس با کاغذ صافی صاف شد. رسوب قهوه‌ای حاصل پس از شستشو با اتانول و دی‌اتیل اتر در هوا خشک شد تا ترکیب $(NH_4)_{42}[Mo^{VI}_{72}Mo^{V}_{60}O_{372}(CH_3COO)_{30}(H_2O)]_{72}$ (با جرم مولکولی ۲۸۶۱۶ گرم‌برمول و بازده ۵۲ درصد به‌دست آید).

۲-۳- تهیه محلول $PAN/[Mo_{132}]$

برای تهیه محلول پلیمری، پلی‌اکریلونیتریل (۱۰ wt%) به همراه حلال دی‌متیل‌فرماید به وسیله همزن مغناطیسی در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد حل و سپس نانوکلاستر

$[Mo_{132}]$ با درصدهای وزنی مختلف به آن افزوده شد و ترکیب حاصل به مدت ۵۰ دقیقه تحت تابش امواج فراصوت با توان ۵۴ وات قرار گرفت تا سوسپانسیون یکنواختی از پلی‌اکریلونیتریل در دی‌متیل‌فرماید حاوی نانوکلاستر $[Mo_{132}]$ حاصل گردد.

۲-۴- الکتروریسی محلول $PAN/[Mo_{132}]$

محلول پلیمری با غلظت ۱۰ wt% پس از حل شدن و پایداری کامل، در یک سرنگ پلاستیکی ۱ میلی‌لیتری مخصوص دستگاه با سرسوزنی از جنس فولاد زنگ نزن با قطر خارجی ۱۸ گیج (معادل ۰/۵۶۵۲ میلی‌متر) که به یک منبع ولتاژ بالا نصب است، انتقال داده شد. تنظیمات بهینه دستگاه که با روش‌های گفته‌شده در بالا انجام شد شامل: ولتاژ ۱۶ کیلوولت، نرخ تغذیه محلول ریسندگی ۰/۰۹ میلی‌لیتر بر ساعت، فاصله نازل تا جمع‌کننده (جمع‌کننده متحرک) ۱۰ سانتی‌متر و سرعت حرکت جمع‌کننده ۴۰۰ دور بر دقیقه می‌باشد. گفتنی است که روی جمع‌کننده با یک ورقه آلومینیومی جهت تمیز بودن فرآیند و جمع کردن نانوالیاف تولید شده، پوشانده شد. فرآیند گفته‌شده در شرایط محیطی انجام شد.

۲-۵- بررسی ویژگی‌ها و مشخصه‌یابی نانوغشاء $PAN/[Mo_{132}]$

در این مطالعه ساختار نانوالیاف کامپوزیتی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل هیتاچی S-4160، ساخت کشور کره بررسی شد. قطر الیاف تولیدی توسط نرم افزار Image J اندازه‌گیری و سپس میانگین قطری نانوالیاف به کمک نرم افزار اکسل تعیین شد. همچنین از طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه مدل JASCO و طیف‌سنج الکترونی ساخت کشور ژاپن برای بررسی ویژگی‌های نانوالیاف تهیه‌شده استفاده شد.

۲-۶- روش عمومی برای تخریب کاتالیستی ۲-کلرواتیل

اتیل سولفید و دی‌اتیل‌سیانو فسفونات برای اکسایش ۲-کلرواتیل اتیل سولفید، مقدار ۳۰ میلی‌گرم از نانوالیاف $PAN/[Mo_{132}]$ به محلولی شامل

جدول ۱. تاثیر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش ۲-کلرواتیل اتیل سولفید با H_2O_2 در حضور نانوالیاف $PAN/[Mo_{132}]$ الف

ردیف	حلال	بازده (%)
۱	EtOH	۱۰۰
۲	Ethyl acetate	۸۲
۳	$CHCl_3$	۵۸
۴	CH_2Cl_2	۵۲
۵	$(CH_3)_2CO$	۱۵
۶	MeOH	۷۹

الف) شرایط واکنش: ۳۰ میلی‌گرم از نانوالیاف، ۱/۲۵ میلی‌مول ۲-کلرواتیل اتیل سولفید، ۱/۲۵ میلی‌مول هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد.

ب) نتایج با استفاده از دستگاه GC بعد از ۲ دقیقه به‌دست آمده است.

اگر چه جایگاه و اهمیت اتانول به عنوان یک حلال زیست محیطی شناخته شده است، اما برای بررسی اثر محیط بر عملکرد این واکنش اکسایشی، تاثیر انواع حلال ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که اتانول بهترین حلال می‌باشد (جدول ۱).

بعد از بهینه‌سازی شرایط واکنش، کارایی نانوالیاف $PAN/[Mo_{132}]$ در اکسایش ۲-کلرواتیل اتیل سولفید بررسی شد. نتایج نشان داد که اکسایش این ترکیب بازده و گزینش‌پذیری ۱۰۰ درصد بعد از مدت زمان حدود ۲ دقیقه از خود نشان می‌دهد.

۲-۸- بهینه‌سازی سنج‌ها در آبکافت دی‌اتیل‌سیانو فسفونات

آبکافت دی‌اتیل‌سیانو فسفونات در حضور آب و حلال دی‌متیل فرم آمید، در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد پس از مدت زمان ۲۴ ساعت هیچ محصولی مشاهده نشد، پس نیاز به استفاده از یک کاتالیز جهت انجام فرایند ضروری به نظر می‌رسد. واکنش آبکافت دی‌اتیل‌سیانو فسفونات در حضور ۱۰ میلی‌گرم از نانوالیاف $PAN/[Mo_{132}]$ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بعد از مدت زمان ۷ دقیقه بازده حدود ۹۸ درصد را نشان داد (شکل ۳).

تاثیر دما بر آبکافت دی‌اتیل‌سیانو فسفونات در حلال دی‌متیل فرم آمید بررسی شد. نتایج شکل ۴ به خوبی نشان می‌دهد که دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بهترین گزینه برای آبکافت کامل دی‌اتیل‌سیانو فسفونات در حضور نانو کاتالیز $PAN/[Mo_{132}]$ بعد از مدت زمان ۷ دقیقه می‌باشد. گفتنی است که در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد و بدون حضور کاتالیز، در واکنش آبکافت

۲/۵ میلی‌لیتر اتانول و ۱/۲۵ میلی‌مول از ۲-کلرواتیل اتیل سولفید افزوده و سپس ۱/۲۵ میلی‌مول هیدروژن پراکسید به مخلوط واکنش اضافه و مخلوط واکنش به مدت ۲ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی به هم زده شد.

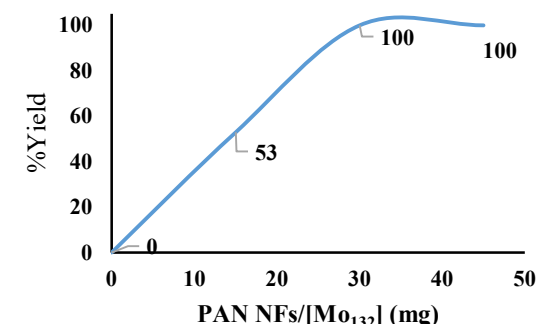
برای آبکافت دی‌اتیل‌سیانو فسفونات، ۱۰ میلی‌گرم از نانوالیاف $PAN/[Mo_{132}]$ به محلولی شامل ۱ میلی‌لیتر دی‌متیل فرماید، ۷۰ میکرولیتر آب مقطر و ۱ میلی‌مول از دی‌اتیل‌سیانو فسفونات افزوده و مخلوط واکنش به مدت ۷ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی به هم زده شد.

در زمان های مختلف از ظرف واکنش نمونه‌گیری و با استفاده از دستگاه کروماتوگراف گازی پیشرفت واکنش دنبال شد. در پایان، نمونه نانوالیاف از محلول خارج و با اتیل استات جهت چرخه بعدی شستشو شد.

۲-۷- بهینه‌سازی سنج‌ها در اکسایش کاتالیزتی ۲-کلرواتیل اتیل سولفید

برای اطمینان از عدم انجام واکنش در غیاب نانوالیاف $PAN/[Mo_{132}]$ ، اکسایش ۲-کلرواتیل اتیل سولفید در اتانول و در حضور هیدروژن پراکسید مورد ارزیابی قرار گرفت. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگراف گازی در زمان‌های مختلف بررسی شد. واکنش بعد از ۲۴ ساعت هیچ گونه پیشرفتی نداشت. سپس واکنش دیگری در شرایط مشابه در حضور ۳۰ میلی‌گرم از نانوالیاف $PAN/[Mo_{132}]$ در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد انجام شد. ارزیابی واکنش بعد از ۲ دقیقه نشان‌گر مصرف کامل ۲-کلرواتیل اتیل سولفید و تشکیل محصول ۲-کلرواتیل اتیل سولفوکسید را با بازده ۱۰۰٪ نشان داد، که بیانگر نقش نانوالیاف در فعال‌سازی اکسنده H_2O_2 در این واکنش می‌باشد.

برای تعدیل زمان واکنش، تاثیر افزایش دما در این سامانه کاتالیزتی بر اکسایش ۲-کلرواتیل اتیل سولفید در حلال اتانول بررسی شد. نتایج نشان داد که افزایش دما تاثیری بر سرعت واکنش ندارد.

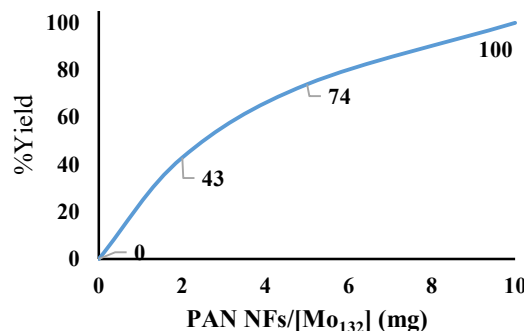


شکل ۲. تاثیر مقدارهای مختلف $PAN/[Mo_{132}]$ بر روی اکسایش ۲-کلرواتیل اتیل سولفید.

ظاهر شده در نواحی cm^{-1} ۷۹۲، ۸۵۴، ۹۳۶، ۹۶۹، ۷۲۳، ۵۶۷ مربوط به ساختار نانوکلاستر $[Mo_{132}]$ می-باشد. نوار مشاهده شده در ناحیه cm^{-1} ۱۵۴۶ مربوط به ارتعاش های گروه کربونیل می باشد. طیف زیرقرمز پلی-آکریلونیتریل خالص، نوار های جذبی قوی در cm^{-1} ۲۲۴۲ مربوط به ارتعاش پیوند C-N را نشان می دهد. نوار های ارتعاشی در ناحیه های ۲۹۴۴-۲۸۸۰، ۱۴۶۰-۱۴۵۰، ۱۳۵۰-۱۳۸۰ و cm^{-1} ۱۲۲۰-۱۲۷۰ مربوط به C-H های آلیفاتیک موجود در CH₃، CH₂ و CH می باشند. شکل ۶ طیف زیرقرمز نانوالیاف PAN- $[Mo_{132}]$ را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، از مقایسه طیف PAN- $[Mo_{132}]$ (شکل ۶) و طیف نانوکلاستر $[Mo_{132}]$ (شکل ۵) حضور این نانوکلاستر در نانوالیاف تهیه شده کاملاً تأیید می گردد.

با استفاده از طیف الکترونی حالت جامد حضور یا عدم حضور $[Mo_{132}]$ در نانوالیاف PAN- $[Mo_{132}]$ مورد بررسی قرار گرفت. طیف الکترونی مربوط به $[Mo_{132}]$ تثبیت شده بر روی بستر پلی آکریلونیتریل تایید کننده حضور $[Mo_{132}]$ بر روی بستر نانوالیاف می باشد. در طیف الکترونی کاتالیست، پیک شاخص (در حالت محلول در nm ۴۵۶) در نانوالیاف کامپوزیتی در حدود ۴۳۲ نانومتر ظاهر می شود (شکل ۷).

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوالیاف تولیدی در شکل ۸ نشان داده شده است. این نانوالیاف دارای میانگین قطری حدود ۱۵۰ نانومتر می باشد. همچنین یکنواخت بودن نانوالیاف تهیه شده نیز در تصویر قابل مشاهده است. صاف و بدون گره بودن ساختار نانوالیاف تهی شده نشان دهنده بهینه بودن شرایط تهیه و کیفیت بالای نانوالیاف است.



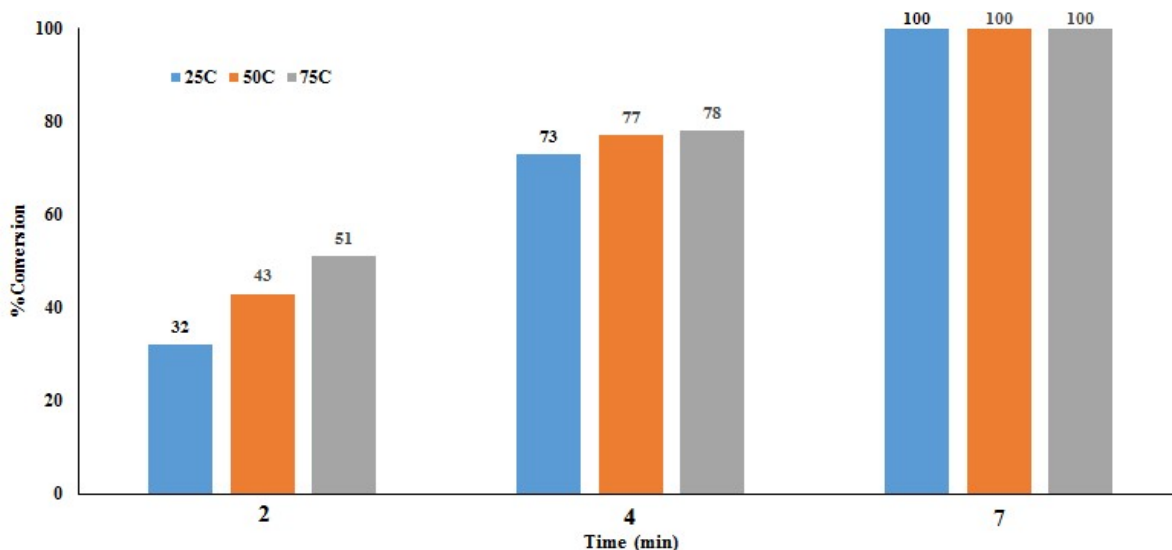
شکل ۳. تأثیر مقدار های مختلف PAN/[Mo₁₃₂] بر روی آبکافت دی اتیل سیانو فسفونات.

دی اتیل سیانو فسفونات هیچ محصولی مشاهده نشد.

۳- نتایج و بحث

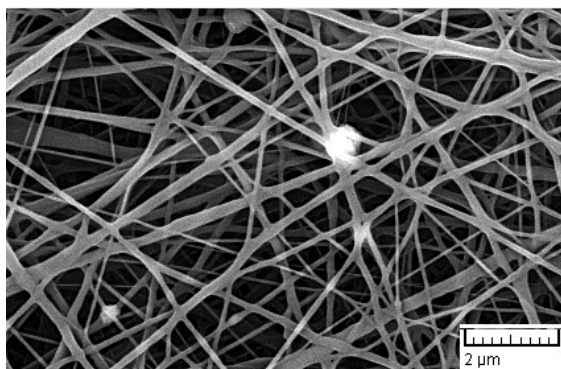
۳-۱- بررسی ویژگی ها و مشخصه یابی نانوکامپوزیت PAN/[Mo₁₃₂]

برای اطمینان از تهیه نانوالیاف PAN/[Mo₁₃₂], از طیف سنجی زیرقرمز استفاده شد. این طیف سنجی روشی با کارایی بالا برای تجزیه و شناسایی پلیمرها و برخی مواد افزودنی به آنها است که به صورت مستمر مورد استفاده قرار می گیرد. بدین منظور طیف زیرقرمز نمونه ها در محدوده ی ۴۰۰ تا cm^{-1} ۴۰۰۰ ثبت شد. نتایج حاصل در شکل های ۵ و ۶ نشان داده شده است. شکل ۵ طیف زیرقرمز مربوط به $[Mo_{132}]$ را نشان می دهد. نوار های

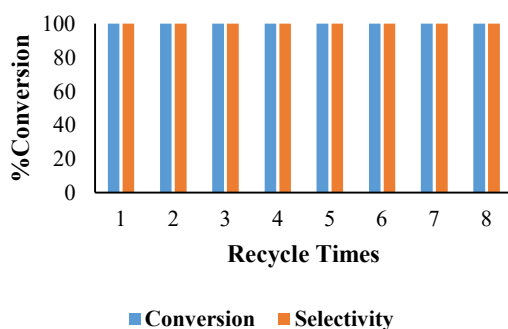


شکل ۴. تأثیر زمان در واکنش آبکافت دی اتیل سیانو فسفونات در حضور PAN/[Mo₁₃₂] در دماهای مختلف.

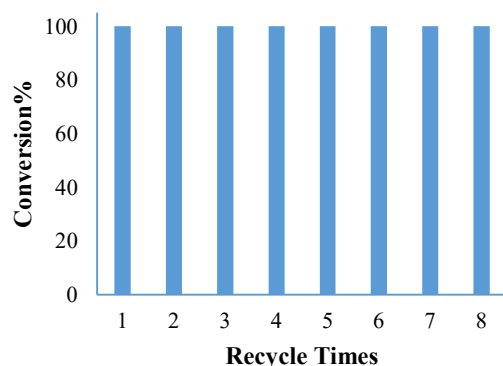
و اتیل استات، مجددا جهت انجام واکنش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج استفاده مجدد از کاتالیست تا هشت مرحله در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان می‌دهد که هیچ‌گونه کاهشی در بازده و گزینش‌پذیری مشاهده نشد.



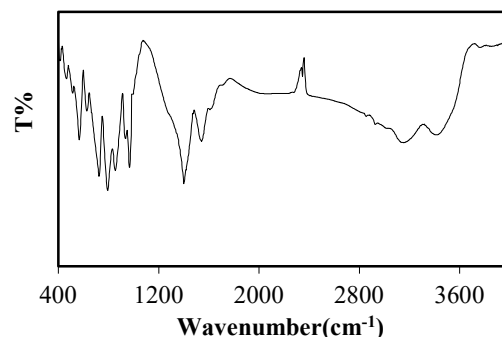
شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانوالیاف PAN/[Mo₁₃₂].



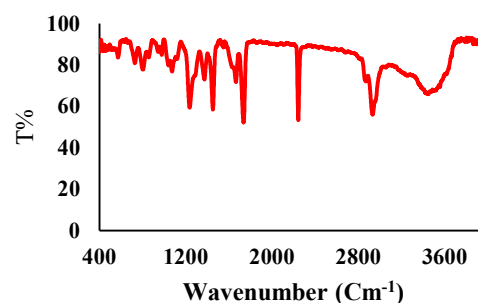
شکل ۹. قابلیت استفاده مجدد از نانوالیاف PAN/[Mo₁₃₂] در اکسایش ۲-کلرواتیل اتیل سولفید.



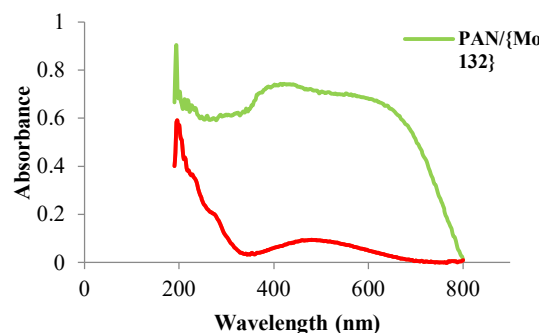
شکل ۱۰. قابلیت استفاده مجدد از نانوالیاف PAN/[Mo₁₃₂] در آبکافت دی‌اتیل‌سیانو فسفونات.



شکل ۵. طیف زیرقرمز نانوکلاستر [Mo₁₃₂].



شکل ۶. طیف زیرقرمز نانوالیاف PAN/[Mo₁₃₂].



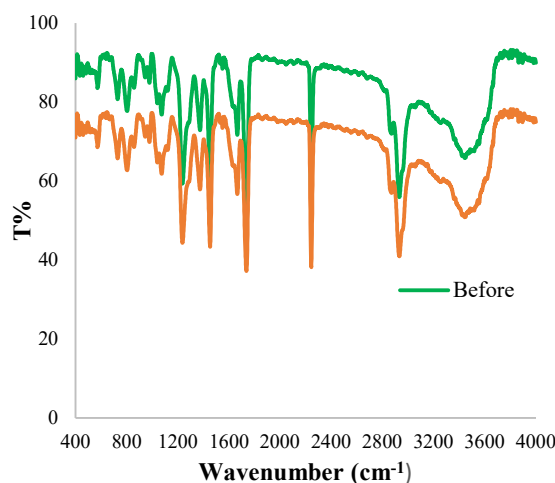
شکل ۷. مقایسه طیف الکترونی حالت جامد نمونه {Mo₁₃₂} و نانوالیاف کامپوزیتی PAN/[Mo₁₃₂].

۳-۲. بررسی قابلیت بازیابی و پایداری نانوالیاف PAN/[Mo₁₃₂]

برای بررسی قابلیت بازیابی و استفاده مجدد نانو الیاف PAN/[Mo₁₃₂] در اکسایش ۲-کلرواتیل اتیل سولفید و آبکافت دی‌اتیل‌سیانو فسفونات، بعد از کامل شدن واکنش، نانوالیاف از مخلوط واکنش جدا و بعد از شستشو با اتانول

مراجع

- [1] N. S. Bobbitt, M. L. Mendonca, A. J. Howarth, T. Islamoglu, J. T. Hupp, O. K. Farha, R. Q. Snurr, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3357-3385.
- [2] O. Kirlikovali, Z. Chen, T. Islamoglu, J. T. Hupp, O. K. Farha, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 12 (2020) 14702-14720.
- [3] T. L. Myers, D. L. Saunders, J. E. Szecsody, R. G. Tonkyn, K-F. Mo, B. F. Cappello, C. A. Banach, C. G. Fraga, T. J. Johnson, *Anal. Methods* 13 (2021) 3863-3873.
- [4] D. T. Lee, J. D. Jamir, G. W. Peterson, G. N. Parsons, *Matter* 2 (2020) 404-415.
- [5] J. Liu, A. Guðmundsson, J-E. Bäckvall, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 15686-15704.
- [6] Y. Li, S. Han, Z. Li, Z. Liu, L. Liang, K. Yan, A. Zhu, *Journal of Hazardous Materials* 424 (2022) 127536.
- [7] S. L. Giles, A. Sousa-Castillo, E. Y. Santiago, A. P. Purdy, M. A. Correa-Duarte, A. O. Govorov, O. A. Baturina, *Colloid and Interface Science Communications* 41 (2021) 100362.
- [8] N. H. Le, Y.-han Han, H. Jung, J. Cho, *Journal of Hazardous Materials* 379 (2019) 120830.
- [9] S. Popiel, J. Nawala, *Enzyme Microb. Technol.* 53 (2013) 295-301.
- [10] G. W. Wagner, O. B. Koper, E. Lucas, S. Decker, K. J. Klabunde, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 5118-5123.
- [11] K. H. Wu, P. Y. Yu, C. C. Yang, G. P. Wang, C. M. Chao, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1411-1418.
- [12] C. Buru, J. Lyu, J. Liu, O. Farha, *Frontiers in Materials* 6 (2019).
- [13] F. Carniato, C. Bisio, R. Psaro, L. Marchese, M. Guidotti, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 10095-10098.
- [14] J. Dong, J. Hu, Y. Chi, Z. Lin, B. Zou, S. Yang, C. L. Hill, C. A. Hu, *Angew. Chem. Int. Ed.* 129 (2017) 4544-4548.
- [15] X. Li, J. Dong, H. Liu, X. Sun, Y. Chi, C. Hu, *J. Hazard. Mater.* 344 (2018) 994-999.
- [16] A. D. Giannakoudakisa, J. Colón-Ortizb, J. Landersb, S. Muralib, M. Florenta, A. V. Neimark, T. J. Bandosz, *Applied Surface Science* 467-468 (2019) 428-438.
- [17] X. Zhang, Y. Li, Y. Li, S. Wang, X. Wang, *ACS Applied Nano Materials* 11 (2019) 6971-6981.
- [18] J. Dong, J. F. Hu, Y. N. Chi, Z. G. Lin, B. Zou, S. Yang, C. L. Hill, C. W. Hu, *Angew. Chem., Int. Ed.* 56 (2017) 4473-4477.
- [19] A. Marques, M. Marin, M. -F. Ruasse, *J. Org. Chem.* 66 (2001) 7588-7595.
- [20] F. Carniato, C. Bisio, R. Psaro, L. Marchese, M. Guidotti, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (2014) 10095-10098.



شکل ۱۰. طیف زیرقرمز نانوالیاف PAN/[Mo₁₃₂] قبل و بعد از انجام واکنش اکسایش ۲-کلرواتیل اتیل سولفید.

پس از جداسازی نانوالیاف و شستشوی آن با اتانول و اتیل استات و خشک کردن در خلأ، برای بررسی پایداری کاتالیز، طیف زیرقرمز کاتالیز بازپایه شده ثبت شد (شکل ۱۱). نتایج نشانگر یکسانی طیف حاصل با طیف های زیرقرمز کاتالیز تازه مشاهده شد، که بیانگر پایداری بالای نانوالیاف پس از انجام واکنش می باشد.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، نانوالیاف PAN/[Mo₁₃₂] با روش الکتروریسی تهیه شد. بررسی ویژگی های فیزیکی، شیمیایی و ساختاری نانوالیاف کامپوزیتی نشان داد که [Mo₁₃₂] به خوبی بر روی سطح نانوالیاف پلی آکریلونیتریل توزیع شده است. نانوالیاف PAN/[Mo₁₃₂] یک مسیر سبز جدید در اکسایش ۲-کلرواتیل اتیل سولفید و آبکافت دی اتیل سیانو فسفونات به دلیل حضور نانو کلاستر [Mo₁₃₂] فراهم می کند. به طوری که در اکسایش ۲-کلرواتیل اتیل سولفید کارایی و گزینش پذیری ۱۰۰ درصد بعد از مدت زمان ۲ دقیقه و کارایی در حدود ۹۸ درصد در آبکافت دی اتیل-سیانو فسفونات بعد از حدود ۷ دقیقه از خود نشان داد. نانوالیاف PAN/[Mo₁₃₂] قابلیت استفاده در هشت مرحله واکنش پی در پی را بدون هیچ گونه کاهشی در بازده از خود نشان داد. علاوه بر این، پایداری و ریخت نانوالیاف بعد از هشت مرحله مورد بررسی قرار گرفت که نتایج تأییدکننده حفظ ریخت و پایداری بالای نانوالیاف بعد از واکنش می باشد.

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، استان خراسان جنوبی، شهر بیرجند، دانشگاه ازاد اسلامی واحد خراسان جنوبی

- 942-950.
- [31] A. Enferadi-Kerenkan, T. O. Do, S. Kaliaguine, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 2257-2284.
- [32] J. S. Im, S. J. Park, T. Kim, Y. S. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy*. 34 (2009) 3382-3388.
- [33] G. Y. Oh, Y. W. Ju, H. R. Jung, W. J. Lee, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 81 (2008) 211-217.
- [34] C. Tekmen, Y. Tsunekawa, H. Nakanishi, *J. Mater. Process. Technol.* 210 (2010) 451-455.
- [35] N. Janthana, P. Winita, W. Patnarin, *Chemical Engineering Science*. 193 (2019) 230-242.
- [36] G. Zhai, Q. Fan, Y. Tang, Y. Zhang, D. Pan, Z. Qin, *Thin Solid Films*. 519 (2010) 169-173.
- [37] W. Pan, S. L. Yang, G. Li, J. M. Jiang, *European Polymer Journal*. 41 (2005) 2127-2133.
- [38] F. Raeesi, M. Nouri, A. K. Haghi, *e-Polymers*. 114 (2009) 1-13.
- [39] D. Zhang, A. B. Karki, D. Rutman, D. P. Young, A. Wang, D. Cocke, T. H. Ho, Z. Guo, *Polymer*. 50 (2009) 4189-4198.
- [40] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 3359-3363.
- [21] C. T. Buru, M. C. Wasson, O. K. Farha, *ACS Applied Nano Mater.* 3 (2020) 658-664.
- [22] S. R. Livingston, C. C. Landry, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 13214-13215.
- [23] E. Boring, Y. V. Geletii, C. L. Hill, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 176 (2001) 49-63.
- [24] R. D. Gall, M. Faraj, C. L. Hill, *Inorg. Chem.* 33 (1994) 5015-5021.
- [25] R. D. Gall, C. L. Hill, J. E. Walker, *J. Catal.* 159 (1996) 473-478.
- [26] A. Muller, E. Krickemeyer, H. Bogge, M. Schmidtman, F. Peters, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 3359-3363.
- [27] A. Muller, P. Kogerler, A. W. M. Dress, *Coord. Chem. Rev.* 222 (2001) 193-218.
- [28] A. Muller, S. K. Das, V. P. Fedin, E. Krickemeyer, C. Beugholt, H. Bogge, M. Schmidtman, B. Hauptfleisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 625 (1999) 1187-1192.
- [29] A. Rezaeifard, R. Haddad, M. Jafarpour, M. Hakimi, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 10036-10039.
- [30] A. Rezaeifard, R. Haddad, M. Jafarpour, M. Hakimi, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2 (2014)