





دانشکده: شیمی
گروه: شیمی معدنی

تهیه و شناسایی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت
عامل دار شده با کمپلکس های وانادیوم و بررسی ویژگی های
کاتالیزوری و بیولوژیکی آنها

دانشجو:

پریچهر غلامپور

اساتید راهنما:

دکتر مهدی میرزایی

دکتر بهرام بهرامیان

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۲

تقدیم به مهربان فرشتگانی که:

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه

های یکتا و زیبای زندگی، مدیون حضور سبز آنهاست:

"پدر و مادر من"

خدای من "بهشتی" دارد، نزدیک، زیبا، بزرگ و به گمانم "دوزخی" دارد، کوچک، بعید و در پی دلیلی ست که ببخشد ما را گاهی به بهانه‌ی يك دعا ...

تو را سپاس برای همه مهربانیت...

پدرم، تو که همواره کنارم بودی و تنها تکیه گاه محکم، هر بار که اردهام سست می شد توانم بخشیدی، سپاست می گویم.

مادرم، تو که صبورانه، عمری خستگی ها را به جان خریدی تا اکنون توانستی طعم خوش پیروزی را به من بچشانی، تو را سپاس...

خاله‌ی مهربانم، بی شك دعایت همیشه همراهم بوده، برای همراهی و همیشه بودنت مدیون و سپاسگزارت هستم و بوسه بر دستان پر مهت میزنم...

دردانه خواهرم بهناز و یگانه برادرم بهزاد برای حمایت‌های بی دریغتان، برای همیشه بودنتان سپاسگزارم...

نهاد را "باران" باید، تا سیرابش کند از آب حیات و "آفتاب" باید تا بتاباند نیرو را و محکم کند شاخه‌های تازه روئیده را؛ اساتید بزرگوارم "آقای دکتر مهدی میرزایی و آقای دکتر بهرام بهرامیان" برای تمام محبت‌ها و زحمات بی دریغتان و صبوریتان در همه حال، سپاسگزارم....

همکلاسی‌های نازنینم، هم اتاقی‌های مهربانم و دوستان خوبم...نبودن‌هایی هست که هیچ بودنی جبران‌شان نمیکند و آدم‌هایی هستند که هرگز تکرار نمیشوند و شما اینگونه‌اید...یادتان بماند شما یادگار روزهایی هستید که هیچگاه نه فراموش می‌شوند و نه تکرار....

تعهد نامه

اینجانب **پریچهر غلامپور** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت عامل دار شده با کمپلکس‌های وانادیوم و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری و بیولوژیکی آن‌ها تحت راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی و آقای دکتر بهرام بهرامیان متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.

چکیده

در سال‌های گذشته، نانو مواد مغناطیسی شامل هسته و پوسته به دلیل کاربردهای پزشکی و کاتالیزوری توجه زیادی را به خودشان جلب کرده‌اند. در میان آنها، نانو ذرات Fe_3O_4 به سبب ویژگی مغناطیسی، پایداری شیمیایی و سمیت کمتر، مناسب‌تر هستند. اما این ترکیبات به سبب نداشتن گروه سطحی مناسب، توانایی جذب ترکیبات فعال را ندارند. بنابراین در این پژوهش بوهمیت با مساحت سطح بالا، سازگار بودن با محیط زیست و پایداری شیمیایی مناسب به منظور پوشش دار کردن Fe_3O_4 ، به کار گرفته شد. به این منظور، نانو ذرات Fe_3O_4 تهیه شده بر پایه‌ی روش سولواترمال، با محلول آلومینیوم ۲- پروپوکسید در ۲- پروپانول پوشش داده شد. این فرایند به ترتیب به روش‌های هیدرولیز معمولی (Fe@B) و هیدرولیز هیدروترمال (Fe@B^*) انجام شد. پارامترهای دما و زمان برای فرایند تهیه‌ی نمونه‌ی هیدروترمال Fe@B^* بهینه شد و نمونه‌های حاصل بوسیله‌ی آنالیز TEM مورد بررسی قرار گرفتند. بسترهای کاتالیزوری تهیه شده Fe@B و Fe@B^* با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، آمین‌دار شدند (Fe@B-A و Fe@B^*-A) و با قرار دادن وانادیوم اکسو سولفات بر بسترهای تهیه شده کاتالیزگرهای ناهمگن Fe@B-A-V و Fe@B^*-A-V تهیه شدند. کاتالیزگرهای ناهمگن تهیه شده با بکارگیری تکنیک‌های FT-IR، ICP، CHN شناسایی شدند و در اپوکسایش آلکن‌ها بکار گرفته شدند. بازده واکنش‌های اپوکسایش نیز با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. کاتالیزگرهای سنتز شده بدون کاهش کارایی برای ۵ مرتبه بازیابی شدند.

کلمات کلیدی: نانو ذرات Fe_3O_4 ، بوهمیت، هیدرولیز، هیدروترمال، وانادیم اکسو سولفات، اپوکسایش.

Mirzaee M., Bahramian B., Gholampour P., Teymouri S., (1392), ***“Catalytic Epoxidation of Cycloocten with Vanadium Oxo Sulfate Supported on Amin Functionlaized Nano-Fe₃O₄@Boehmite”***, 15th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Hakim Sabzevari University.

Mirzaee M., Bahramian B., Gholampour P., Teymouri S., (1392), ***“Effect of Temperature and Time on the Preparation Of Nano- Fe₃O₄@Boehmite Core-Shell via Sol-Gel Processing”***, 15th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Hakim Sabzevari University.

Bahramian B., Mirzaee M., Teymouri S., Gholampour P., (1392), ***“Catalytic Epoxidation of Cycloocten with Molybdenum Hexa-Carbonyl Supported on Amin Functinalized Nano-Fe₃O₄@Boehmite”***, 16th Iranian Chemistry Conference, Yazd University.

Bahramian B., Mirzaee M., Teymouri S., Gholampour P., (1392), ***“Preparation of Nano-Fe₃O₄@Boehmite Core-Shell via Hydrothermal Assisted Sol-Gel Processing”***, 16th Iranian Chemistry Conference, Yazd University.

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۱ بخش اول	۱
۱-۱ نانو ذرات مغناطیسی	۲
۱-۱-۱ نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4	۲
۱-۱-۱-۱ ساختار هندسی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4	۲
۱-۱-۱-۱ روشهای سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4	۳
۱-۱-۱-۱ کاربرد نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4	۴
۱-۱-۱-۱ پوشش دادن نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4	۶
۱-۱-۱-۱ نانو کاتالیزگرهای مغناطیسی Fe_3O_4	۷
۲ بخش دوم	۲۱
۲-۱ بررسی اپوکسایش آلکنها با سیستمهای کاتالیزوری ناهمگن وانادیوم نشانده شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت	۲۲
۲-۱-۱ مواد و معرفهای به کار گرفته شده	۲۲
۲-۱-۲ دستگاههای به کار گرفته شده	۲۳
۲-۱-۲-۱ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)	۲۳
۲-۱-۲-۲ دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)	۲۴
۲-۱-۲-۳ دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)	۲۴
۲-۱-۲-۴ دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)	۲۴

۲۴	 ۵-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز عنصری
۲۴	 ۶-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز حرارتی (TG)
۲۴	 ۷-۲-۱-۲ همزن اولتراسونیک
۲۵	 ۳-۱-۲ تهیه واکنشگرها و کاتالیزگرهای ناهمگن وانادیوم نشانده شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت
۲۵	 ۱-۳-۱-۲ تهیه آلومینیوم ۲- پروکسید
۲۵	 ۲-۳-۱-۲ تهیه نانو ذرات مغناطیسی آهن
۲۶	 ۳-۳-۱-۲ پوشش دار کردن نانوذرات مغناطیسی آهن با بوهمیت به شیوهی هیدرولیز معمولی (Fe@B)
۲۷	 ۴-۳-۱-۲ پوشش دار کردن نانو ذرات مغناطیسی آهن با بوهمیت به شیوهی هیدرولیز هیدروترمال (Fe@B*)
۲۷	 ۵-۳-۱-۲ نشاندن لیگاند آمین دار بر روی بسترهای نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت (Fe@B-A) و (Fe@B*-A)
۲۷	 ۶-۳-۱-۲ تهیه کاتالیزگر وانادیوم بر روی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت عامل دار شده (Fe@ B-A-V) و (Fe@B*-A-V)
۲۸	 ۴-۱-۲ بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن (Fe@B-A-V) در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن
۲۸	 ۱-۴-۱-۲ بررسی اثر نوع حلال
۲۹	 ۲-۴-۱-۲ بررسی اثر نوع اکسنده
۲۹	 ۳-۴-۱-۲ بررسی اثر زمان
۳۰	 ۴-۴-۱-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۳۰	 ۵-۴-۱-۲ بررسی اثر مقدار اکسنده

۳۰	۶-۴-۱-۲ بررسی اثر دما
۳۱	۷-۴-۱-۲ بررسی اثر مقدار حلال
۳۱	۸-۴-۱-۲ بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر
۳۱	۹-۴-۱-۲ بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلو اکتن
۵-۱-۲	بررسی کارایی سیستم کالیزوری (Fe@B*-A-V) برای اپوکسایش سیکلو اکتن در
۳۲	زمان‌های متفاوت
۳۳	بخش سوم
۱-۳	پوشش‌دار کردن نانو ذرات مغناطیسی آهن با بوهمیت به شیوه‌ی هیدرولیز معمولی و هیدرولیز
۳۴	هیدروترمال
۲-۳	تهیه کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-A-V)
۴۱	۳-۳ بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر (Fe@B-A-V)
۴۱	۱-۳-۳ بررسی اثر نوع حلال
۴۲	۲-۳-۳ بررسی اثر نوع اکسنده
۴۴	۳-۳-۳ بررسی اثر زمان
۴۶	۴-۳-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۴۷	۵-۳-۳ بررسی اثر مقدار اکسنده
۴۸	۶-۳-۳ بررسی اثر دما
۵۰	۷-۳-۳ بررسی اثر مقدار حلال
۵۱	۸-۳-۳ بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها توسط کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-A-V
۵۳	۹-۳-۳ بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-A-V) در اپوکسایش سیکلو اکتن

۳-۳-۱۰ جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری (Fe@B-A-V)..... ۵۴

۳-۴ بررسی کارایی سیستم کالیزوری (Fe@B*-A-V) برای اپوکسایش سیکلو اکتن در زمان‌های

متفاوت ۵۴

۳-۵ مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری دارای وانادیوم (IV)..... ۵۶

۳-۶ نتیجه گیری..... ۵۷

۳-۷ آینده نگری..... ۵۸

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
۱-۱ ویژگی‌های دستگاه کروماتوگرافی گازی	۲۳
۱-۳ بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش	۴۲
۲-۳ بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش	۴۲
۳-۳ بررسی اثر زمان در اپوکسایش	۴۴
۴-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر (Fe@B-A-V) در اپوکسایش	۴۶
۵-۳ بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش	۴۸
۶-۳ بررسی اثر دما در اپوکسایش	۴۹
۷-۳ بررسی اثر مقدار حلال CCl ₄ در اپوکسایش	۴۹
۸-۳ بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها	۵۲
۹-۳ بررسی بازیابی کاتالیزگر	۵۳
۱۰-۳ شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن	۵۴
۱۱-۳ بررسی کارایی کاتالیزگر (Fe@B*-A-V)	۵۵
۱۲-۳ مقایسه کارایی کاتالیزگرهای (Fe@B-A-V) و (Fe@B*-A-V) با کاتالیزگرهای مشابه	۵۶

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
۱-۱ ساختار بلوری اسپینل معکوس Fe_3O_4	۲
۲-۱ تصاویر MRI از مغز موش، تصاویر ردیف A قبل و ردیف B بعد از تزریق نانو ذرات Fe_3O_4	۶
۳-۱ پایداری نانو ذرات مغناطیسی توسط پوشش سطح توسط مواد معدنی (a) یا آلی (b)	۷
۴-۱ پایداری نانو ذرات مغناطیسی، دفع الکترو استاتیکی (a)، دفع فضایی (b)	۷
۵-۱ سنتز کاتالیزگر هویدا-گرویز تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی	۹
۶-۱ نانو ذرات پالادیم تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی	۹
۷-۱ سنتز کاتالیزگر و واکنش هیدروژن دار شدن اپوکسید	۱۰
۸-۱ هیدروژن دار کردن گزینشی توسط نانو ذرات پلاتین تثبیت شده بر روی نانو ذرات Fe_3O_4	۱۱
۹-۱ سنتز کاتالیزگرهای $G0, G1, G2$	۱۱
۱۰-۱ هیدروفرمیلایسیون ۴- وینیل آنیسول	۱۲
۱۱-۱ تثبیت کاتالیزگرهای تثبیت شده ی $NHC-Pd$ برای واکنش جفت شدن تقاطعی سوزوکی-میرا	۱۳
۱۲-۱ $Pd(0)$ تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی به عنوان کاتالیزگر برای واکنش‌های جفت شدن	۱۳
۱۳-۱ کاتالیزگرهای گرویز (a,b) و هویدا (c,d)	۱۴
۱۴-۱ واکنش تعویض مضاعف متیل اولئات	۱۵
۱۵-۱ کمپلکس $[M(acac)_2]$ ($M = VO(IV)$) تثبیت شده بر روی بسترهای سیلیکای متخلخل	۱۶
عاملدار شده با APTES	۱۶
۱۶-۱ تثبیت $[VO(acac)_2]$ بر روی بستر HMS	۱۶
۱۷-۱ تشکیل V-MCM-41 درون شبکه‌های متخلخل MCM-41	۱۷

- ۱۸-۱ مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن‌ها توسط کمپلکس اکسووانادیوم VOL₂ ۱۸
- ۱۹-۱ ذرات وانادیم تثبیت شده بر روی بستر سیلیکا و اپوکسایش پروپیلن ۱۹
- ۲-۱ راکتور استیل جهت سنتز نانو ذرات مغناطیسی آهن ۲۴
- ۱-۳ تصویری از مکانیسم تشکیل لایه‌ی γ -AlOOH بر روی هسته‌ی Fe₃O₄ ۳۳
- ۲-۳ تصاویر TEM نانو ذرات پوشش‌دار شده مربوط به نمونه‌های هیدرولیز شده به روش هیدروترمال: تصویر (۱) ۵ ساعت در ۸۰°C، تصویر (۲) ۵ ساعت در ۱۰۰°C، تصویر (۳) ۲۰ ساعت در ۱۰۰°C ۳۵
- ۳-۳ پیوند لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به نانو ذرات Fe₃O₄ پوشش‌دار شده با بوهمیت ۳۶
- ۴-۳ تهیه‌ی کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-A-V) و (Fe@B*-A-V) ۳۶
- ۵-۳ طیف FT-IR: (۱) Fe₃O₄، (۲) Fe@B*، (۳) Fe@B*-A، (۴) Fe@B-A، (۵) Fe@B*-A-V ۳۶
- ۶-۳ الگوی پراش پرتو X: (الف) نمونه پودر کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-A-V)، (ب) Fe₃O₄، (c) Fe₃O₄ پوشش داده شده با یک لایه بوهمیت، (d) Fe₃O₄ پوشش داده شده با سه لایه بوهمیت ۳۹
- ۷-۳ نمودار آنالیز حرارتی کاتالیزگر ناهمگن (الف) (Fe@B-A-V)، (ب) (Fe@B*-A-V) ۳۹
- ۸-۳ واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر (Fe@B-A-V) ۴۱
- ۹-۳ بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱ میلی لیتر حلال، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) به مدت ۳ ساعت در دمای جوش حلال ۴۲

- ۳-۱۰ بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۵/۰ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر حلال،
 ۱۲/۱ میلی مول اکسنده و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) به مدت ۳ ساعت در دمای جوش
 حلال ۴۴
- ۳-۱۱ بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۵/۰ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر CCl₄، ۱۲/۱ میلی مول
 اکسنده TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) در دمای جوش حلال ۴۵
- ۳-۱۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر (Fe@B-A-V) در اپوکسایش ۵/۰ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی
 لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۱۲/۱ میلی مول اکسنده TBHP بمدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش
 حلال.. ۴۷
- ۳-۱۳ بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۵/۰ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر CCl₄، ۲۵
 میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) و اکسنده TBHP بمدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش حلال... ۴۷
- ۳-۱۴ بررسی اثر دما در اپوکسایش ۵/۰ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر CCl₄، ۲۵ میلی گرم
 کاتالیزگر (Fe@B-A-V) و ۱۲/۱ میلی مول اکسنده TBHP بمدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش
 حلال ۴۸
- ۳-۱۵ بررسی اثر مقدار حلال CCl₄ در اپوکسایش ۵/۰ میلی مول سیکلو اکتن، ۱۲/۱ میلی مول
 اکسنده TBHP و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) به مدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش حلال
 ۵۱
- ۳-۱۶ بررسی بازیابی کاتالیزگر ۵/۰ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر CCl₄، ۲۵ میلی گرم
 کاتالیزگر (Fe@B-A-V) و ۱۲/۱ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش
 حلال ۵۴
- ۳-۱۷ بررسی کارایی کاتالیزگر (Fe@B*-A-V) در اپوکسایش ۵/۰ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی
 لیتر حلال ، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر و ۱۲/۱ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال ۵۴
- ۳-۱۸ مکانیسم پیشنهادی در اپوکسایش سیکلو اکتن کاتالیز شده با اکسو و انادیوم ۵۵

۱ بخش اول

مقدمه

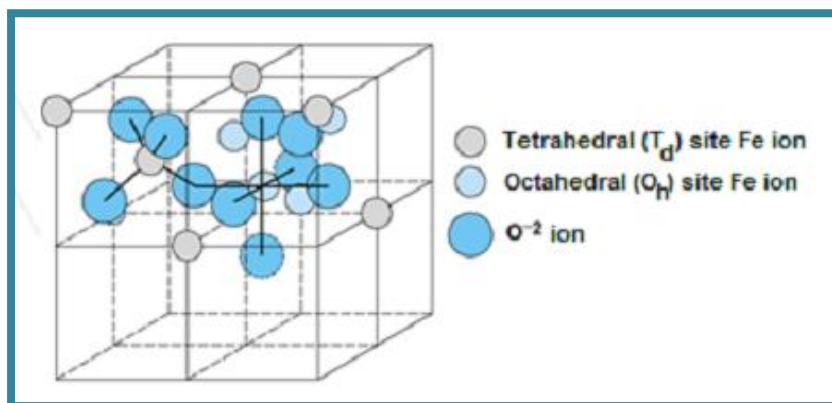
۱-۱ نانو ذرات مغناطیسی

در سال‌های اخیر، پیشنهادات قابل توجهی در زمینه‌ی توسعه و بهبود نانو ذرات مغناطیسی ارائه شده است [۱]. نانو مواد مغناطیسی با توانایی جداسازی بالا، کاربردهای بسیاری در زمینه‌های گوناگون دارند. در میان آن‌ها نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به سبب ویژگی مغناطیسی بهتر و سمیت کمتر، بیشتر به کار گرفته شده اند [۲].

۱-۱-۱ نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4

۱-۱-۱-۱ ساختار هندسی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

Fe_3O_4 شبکه‌ی FCC و ساختار اسپینل معکوس دارد و پارامتر شبکه آن $a=0.430\text{ nm}$ است. فچرمول کلی ترکیب‌های اسپینل، AB_2O_4 است که شامل ۸ مولکول در هر سلول واحد است. در Fe_3O_4 ، $1/3$ کاتیون‌های آهن، Fe^{2+} هستند که در مکان‌های B هشت وجهی قرار گرفته‌اند و $2/3$ دیگر Fe^{3+} می‌باشند که نیمی از آن‌ها در مکان‌های B هشت وجهی و نیمی دیگر در مکان‌های A چهار وجهی قرار گرفته‌اند (شکل ۱-۱) [۳]. این ترکیب خصوصیات الکتریکی و مغناطیسی ویژه‌ای دارد که به سبب جایگیری مشترک Fe^{3+} و Fe^{2+} در مکان‌های هشت وجهی به وجود می‌آید [۴].



شکل ۱-۱: ساختار بلوری اسپینل معکوس Fe_3O_4 [۳].

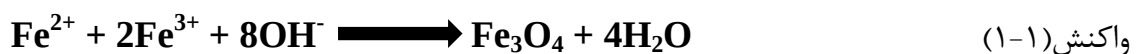
۱-۱-۲ روش‌های سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe₃O₄

به سبب وابستگی اندازه‌ی نانوذرات مغناطیسی به شیوه‌ی تهیه‌ی آن‌ها، کنترل دقیق شرایط سنتز بسیار اهمیت دارد. اکثر روش‌های سنتز، قابلیت کنترل اندازه‌ی ذرات را دارند. روش‌های اصلی سنتز پیشنهاد شده برای تهیه‌ی نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ عبارتند از:

۱- روش‌های فیزیکی، مانند: رسوب فاز گازی^۱ و لیتوگرافی پرتو الکترونی^۲

۲- روش‌های شیمی تر^۳، مانند: سل-ژل، اکسیداسیون، هم‌رسوبی شیمیایی^۴، هیدروترمال / سولواترمال روش‌هایی مانند روش‌های فیزیکی قابلیت کنترل اندازه‌ی ذرات در حد نانو را ندارند، در صورتی‌که روش‌هایی همچون سل-ژل، هم‌رسوبی شیمیایی و هیدروترمال / سولواترمال این قابلیت را دارند. روش سل-ژل به عنوان رسوب محلول شیمیایی نیز شناخته شده است که بر اساس هیدروکسیل‌دار شدن و تراکم^۵ مواد اولیه در یک فاز و سپس تشکیل سل از ذرات نانو می‌باشد. با تراکم و پلیمریزاسیون سل معدنی، ژلی با شبکه‌ی سه بعدی از یک اکسید فلزی تشکیل می‌شود که در نهایت با حرارت دادن ژل، حالت بلوری این ذرات بدست می‌آید.

در روش هم‌رسوبی شیمیایی (واکنش ۱-۱)، رسوب هیدروکسیدهای Fe(II) و Fe(III) با اضافه کردن یک باز (NaOH یا NH₄OH) به یک محلول از نمک‌های حاوی Fe(II) و Fe(III) ایجاد می‌شود و در نهایت تحت تاثیر حرارت، نانو ذرات Fe₃O₄ تشکیل می‌شوند [۱].



¹ Gas-phase deposition

² Electron beam lithography

³ Wet chemical

⁴ Coprecipitation

⁵ Condensation

سنتزهای هیدروترمال یا به طور کلی سولواترمال بخش‌های مهمی از سنتزهای معدنی هستند [۵]. این روش‌ها برای سنتز نانو ذرات مغناطیسی به ترتیب در حلال‌های آبی و غیرآبی، درون راکتور در دما و فشار بالا به کار گرفته می‌شوند [۱].

۱-۱-۳ کاربرد نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4

نانو ذرات مغناطیسی، یکی از مهم‌ترین و پرکاربردترین انواع نانو مواد می‌باشند که ویژگی‌های منحصر به فرد آن‌ها موجب ایجاد کارایی‌های ویژه نسبت به سایر نانو ساختارها می‌شود. نانو ذرات مغناطیسی به سبب ویژگی‌های شیمی فیزیکی مناسب و همچنین پایداری در سیستم‌های بیولوژیکی کاربردهای بسیاری در زمینه‌های گوناگون مانند جداسازی جذبی^۱، تحویل دارو، نانو کاتالیزگرهای بازیافتی مغناطیسی^۲، تثبیت مولکولی [۲]، درمان سرطان و کنتراست در تصویربرداری تشدید مغناطیسی^۳ (MRI) دارند [۶].

نانو ذرات مغناطیسی در جداسازی جذبی فلزات سنگین همچون سرب، جیوه و کادمیوم کاربرد دارند. این فلزات و ترکیبات آن‌ها به طور گسترده به عنوان مواد شیمیایی در جامعه‌ی پیشرفته مورد استفاده قرار می‌گیرند و در نتیجه به طور وسیع وارد محیط می‌شوند. چندین روش متفاوت برای جداسازی این فلزات پیشنهاد شده است که یکی از روش‌های معمول استخراج فاز جامد (SPE) است که نیاز به جاذب دارد. از میان جاذب‌های متفاوت، نانو ذرات مغناطیسی بیشتر از سایر جاذب‌ها کاربرد دارند چرا که نانو ذرات مغناطیسی علاوه بر ویژگی‌های معمول جاذب‌های نانو، دارای ویژگی مغناطیسی برای جداسازی بهتر هستند. در فرایند استخراج فاز جامد-مغناطیسی، نانو ذرات مغناطیسی وارد محلول نمونه شده و پس از جذب آنالیت‌ها با آهنربا از محلول جدا می‌شوند [۷].

همان‌طور که گفته شد نانو ذرات مغناطیسی کاربردهای بسیاری در زمینه‌ی پزشکی دارند. در بیشتر موارد، نانو ذراتی که در دمای اتاق خاصیت سوپر پارا مغناطیسی از خود نشان می‌دهند مانند

¹ Adsorption separation

² Magnetic recycling nanocatalysts

³ Magnetic resonance imaging

اکسیدهای آهن (مگنتیت Fe_3O_4 و ماگمیت $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) به کار گرفته شده‌اند. این مواد بهترین پایداری شیمیایی و مطابقت بیولوژیکی را در مقایسه با سایر مواد مغناطیسی دارند [۸]. البته برای هدف‌هایی مانند پروتئین‌ها اندازه‌ی نانو ذرات مغناطیسی باید ۵۰-۵ نانومتر و برای سلول‌ها باید ۱۰۰-۱۰ نانومتر باشند [۶].

تکنولوژی حامل مغناطیسی اولین بار توسط رابینسون^۱ و همکارانش در سال ۱۹۷۳ گزارش شد. سنتز حامل‌های مغناطیسی در حد میکرو و یا نانو به سبب کاربردهای وسیع آن‌ها در تثبیت آنزیم و پروتئین، جداسازی و خالص سازی DNA و RNA و تحویل دارو از اهمیت بسیاری برخوردار است [۹]. نانو ذرات مغناطیسی به فراوانی در تحویل هدفمند عوامل درمانی استفاده می‌شوند و بر اساس هدف‌یابی دارویی مغناطیسی که شامل تمایل قوی لیگاند و گیرنده می‌باشد، عمل می‌کنند [۱۰]. از طرفی آن‌ها قادر به کنترل از راه دور عوامل درمانی در انتقال ذرات به بافت مورد نظر می‌باشند [۱۱]. اتصال دارو از روش کووالانسی (با قابلیت شکافت و اتصال مجدد) و یا از طریق روش‌های فیزیکی صورت می‌گیرد [۱۲]. کمپلکس دارو-حامل ایجاد شده از طریق تزریق وریدی به بدن وارد می‌شود [۱۳] و با کمک میدان مغناطیسی خارجی (تولید شده از مگنت‌های دائمی) امکان هدایت دارو در محل بافت‌های هدف فراهم می‌شود [۱۰].

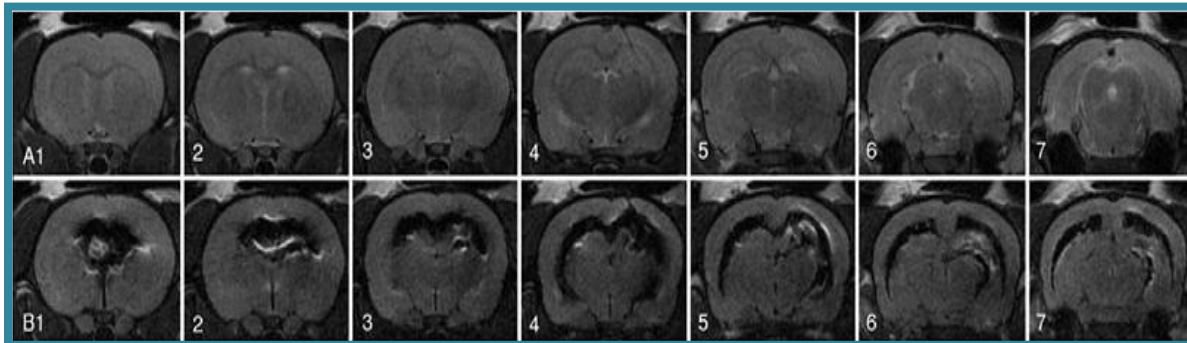
از میان مواد گوناگونی که به جهت افزایش کنتراست تصویر در MRI به کار گرفته می‌شوند، نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به علت زیست سازگاری بالا و سمیت کم دارای برتری می‌باشند [۱۴].

در سال ۲۰۰۱، کیم^۲ و همکارانش، برای بهره برداری از نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در تصویر برداری MRI، نانو ذرات Fe_3O_4 پوشش داده شده با سورفاکتانت را با روش هم‌رسوبی شیمیایی با اندازه‌ی ۶ نانومتر سنتز کردند. آن‌ها توانستند با آزمایش‌های مقدماتی بر روی مغز موش، کاربردی بودن نانو

¹ Robinson

² Kim

ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 سوپر پارا مغناطیس را به عنوان عوامل کنتراست در تصویر برداری MRI ثابت کنند (شکل ۲-۱) [۱۵].

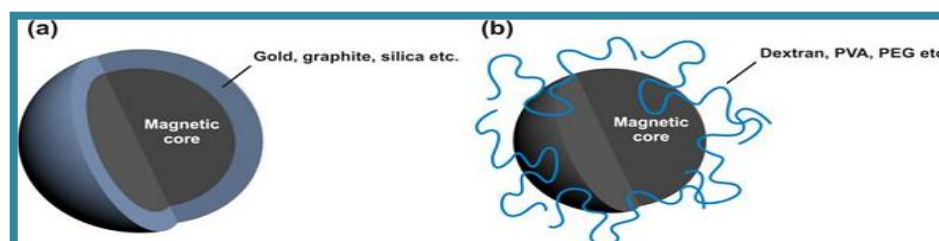


شکل ۲-۱ : تصاویر MRI از مغز موش، تصاویر ردیف A قبل و ردیف B بعد از تزریق نانو ذرات Fe_3O_4 [۱۵].

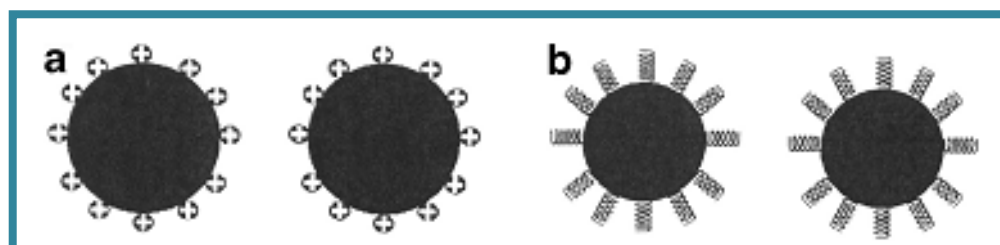
۴-۱-۱-۱ پوشش دادن نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4

در کنار مزایای نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ، هنوز هم یک سری نقص‌ها و ویژگی‌های منفی وجود دارد. این مواد تمایل بسیاری به تراکم و کلوخه‌ای شدن دارند که باعث ناپایداری و کاهش مساحت سطح نانو ذرات می‌شود که برای رفع این معایب، هسته‌های اکسید آهن توسط لیگاندهای عاملی پوشش داده می‌شوند (شکل ۳-۱). برای بسیاری از کاربردهای نانو ذرات مغناطیسی، حفظ پایداری نانو ذرات بسیار اهمیت دارد. پایداری این مواد می‌تواند توسط دفع الکترواستاتیکی آنیون‌های آلی و یا دفع فضایی سورفاکتانت‌ها ایجاد شود (شکل ۴-۱). سطح نانو ذرات مغناطیسی می‌تواند از طریق جذب سطحی غیرکووالانسی برگشت‌پذیر (گروه‌های کربوکسیلیک اسید و فسفریک اسید) و یا از طریق پیوند کووالانسی (گروه‌های سیلانول) عامل‌دار شود که این گروه‌های عاملی مانع تراکم نانو ذرات مغناطیسی و در نتیجه موجب پایداری آن‌ها می‌شوند. از طرفی اندازه‌ی نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده به روش هم‌رسوبی یکسان نیست، بنابراین عوامل کیلیت‌ساز آلی مانند یون‌های کربوکسیلات و هیدروکسی کربوکسیلات (سیتریک یا اولئیک اسید) و یا عوامل پلیمری مانند (پلی - وینیل الکل، دکستران یا نشاسته) در طی تشکیل نانو ذرات Fe_3O_4 اضافه می‌شوند [۱۶]. یکی دیگر از

نقص‌های نانو ذرات مغناطیسی به ویژه جهت تهیه‌ی کاتالیزگرهای بازیافتی مغناطیسی، نبود گروه‌های عاملی مناسب روی سطح آن‌ها است. برای اصلاح این عیب، نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 با کربن، سیلیکا، آلومینا، دی اکسید تیتانیوم، بوهمیت یا پلیمرهای متفاوت پوشش داده می‌شوند. یکی از بهترین موادی که می‌توان روی هسته‌ی نانو ذرات Fe_3O_4 قرار داد بوهمیت ($\gamma\text{-AlOOH}$) می‌باشد. بوهمیت به سبب ارزان بودن، سازگاری زیستی بالا، پایداری شیمیایی خوب، مساحت سطح بالا و شرایط سنتز قابل کنترل بیش از دیگر پوشش‌ها به کار گرفته شده است [۲].



شکل ۳-۱: پایداری نانو ذرات مغناطیسی بوسیله پوشش سطح با مواد معدنی (a) یا آلی (b) [۱].



شکل ۴-۱: پایداری نانو ذرات مغناطیسی بوسیله دفع الکترو استاتیکی (a) و دفع فضایی (b) [۱۷].

۵-۱-۱-۱ نانو کاتالیزگرهای مغناطیسی Fe_3O_4

در سال‌های اخیر، پیشنهادات قابل توجهی در زمینه‌ی سنتز و کاربرد نانو ذرات مغناطیسی به عنوان بستر کاتالیزگرها ارائه شده است [۱۶]، چرا که به آسانی با میدان مغناطیسی خارجی جدا می‌شوند [۱۸]. کاتالیزگرهای تهیه شده با نانو ذرات مغناطیسی در واکنش‌های مهم صنعتی مانند

هیدروژن‌دار کردن^۱، هیدروفرمیل‌اسیون^۲، جفت شدن تقاطعی سوزوکی^۳ و جفت شدن هک^۴ و تعویض مضاعف اولفین‌ها^۵ به کار گرفته شده‌اند. این مواد به عنوان بسترهای کاتالیزوری با مساحت سطح بالا، ظرفیت بارگیری کاتالیزگر بالا، پایداری مناسب و بازیابی آسان کاتالیزگر، بیشتر از سایر بسترهای کاتالیزوری کاربرد یافته‌اند. مطالعات مقایسه‌ای نشان داده است که فعالیت کاتالیزگرهای تثبیت شده وابسته به مساحت سطح بستر است و در نتیجه بسترهای در مقیاس نانو بازده بیشتری دارند [۱۶].

الف - روش‌های سنتز کاتالیزگرهای با بستر مغناطیسی

معمولاً کاتالیزگرها با اصلاح پوسته‌های قرار گرفته روی نانو ذرات مغناطیسی و یا به شیوه‌ی هم-رسوبی در هنگام سنتز نانو ذرات مغناطیسی که از گروه‌های عاملی به عنوان پایدار کننده استفاده می‌شود، می‌توانند بر روی نانو ذرات مغناطیسی تثبیت شوند [۱۶]. به‌طور مثال در سال ۲۰۰۹، یینووا^۶ و همکارانش، با استفاده از روش اصلاح سطح، یک کاتالیزگر ثانویه^۷ هویدا-گروبز^۸ را با موفقیت بر روی نانو ذرات مغناطیسی با ابعاد ۱۰۰ نانومتر تثبیت کردند (شکل ۱-۵). در این فرایند، آن‌ها نانو ذرات مغناطیسی تجاری را با لیگاندهای ارتو-ایزوپروپوکسی استایرن از طریق پیوند کووالانسی پوشش دادند. واکنش بین لیگاندهای تثبیت شده با کاتالیزگر ثانویه^۷ هویدا-گروبز^۸، کاتالیزگر تثبیت شده را تولید کرد که فعالیت بالایی برای جابجایی خودی و عرضی^۹ متیل اولئات نشان داد [۱۹].

¹ Hydrogenation

² Hydroformylation

³ Suzuki coupling

⁴ Heck coupling

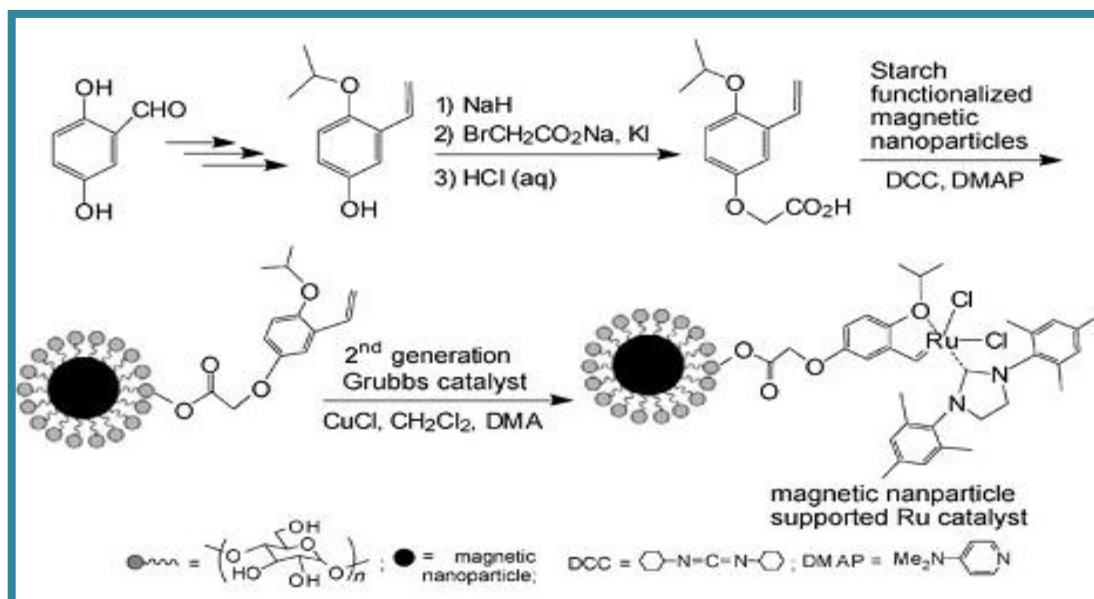
⁵ Olefin metathesis

⁶ Yinghuai

⁷ Second-generation

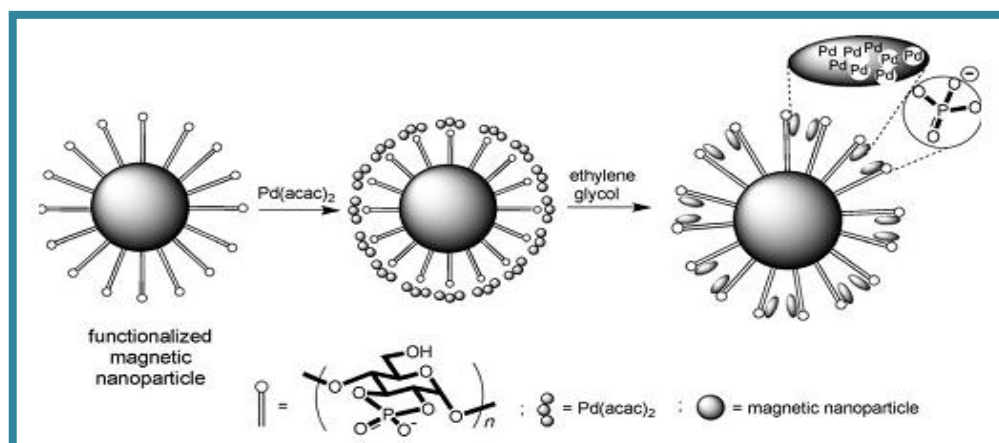
⁸ Hoveyda-Grubbs

⁹ self- and cross-metathesis



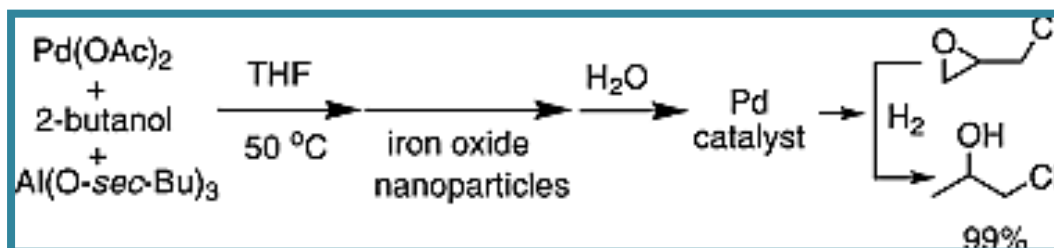
شکل ۱-۵: سنتز کاتالیزگر هویدا-گروپز تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی [۱۹].

علاوه بر این در سال ۲۰۱۰، کیم و همکارانش، اثبات کردند که نانو ذرات بسیار کوچک Pd(0) بر روی نانو ذرات مغناطیسی حاوی گروه‌های عاملی فسفات به راحتی تثبیت می‌شوند (شکل ۱-۶) و برای واکنش‌های جفت شدن تقاطعی سوزوکی و هک موثر هستند. در این تحقیق نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با نشاسته در معرض اکسی کلرید فسفر قرار گرفتند و با محلول آبی قلیایی خنثی شدند. سپس سطح نانو ذرات مغناطیسی با گروه‌های عاملی فسفات با تشکیل پیوند کربن-اکسیژن-فسفر اشباع شدند [۲۰].



شکل ۱-۶: نانو ذرات پالادیم تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی [۲۰].

در سال ۲۰۰۷ پارک^۱ و همکارانش، یک کاتالیزگر پالادیم با قابلیت جداسازی مغناطیسی سنتز کردند (شکل ۷-۱). نانو ذرات اکسید آهن قادر بودند با سوسپانسیون نانو ذرات پالادیم، قبل از ژله‌ای شدن مخلوط شوند. این کاتالیزگر برای هیدروژن‌دار کردن اپوکسید^۲ مورد استفاده قرار گرفت [۱۸].



شکل ۷-۱: سنتز کاتالیزگر و واکنش هیدروژن‌دار شدن اپوکسید [۱۸].

ب- کاربردهای کاتالیزوری کاتالیزگرهای تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4

واکنش هیدروژن‌دار کردن نقش مهمی در صنعت و تحقیقات علمی ایفا می‌کند، به خصوص در زمینه‌ی انرژی‌های پاک^۳ و تجدیدپذیر^۴. نانو ذرات پلاتین تثبیت شده بر روی نانو ذرات Fe_3O_4 اصلاح شده، توسط آلپر^۵ و همکارانش [۲۱]، سنتز شد و در هیدروژن‌دار کردن گزینشی آلکین‌ها و آلدهیدهای α, β - غیر اشباع مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۸-۱). تشکیل نانو ذرات پلاتین بر روی سطح نانو ذرات اکسید آهن پس از اصلاح نانو ذرات مغناطیسی با یک مایع یونی و کاهش نمک پلاتین توسط هیدرازین صورت گرفت. برای پیوند با Fe_3O_4 ، گروه ایمیدازولی مایع یونی هم با یک تری الکوکسی سیلان و هم یک اسید کربوکسیلیک عامل‌دار شد. آن‌ها از این کاتالیزگر در هیدروژن-دار کردن گزینشی دی فنیل استیلن استفاده کردند و محصول ۹۵ درصدی سیس- استیلین تولید شد.

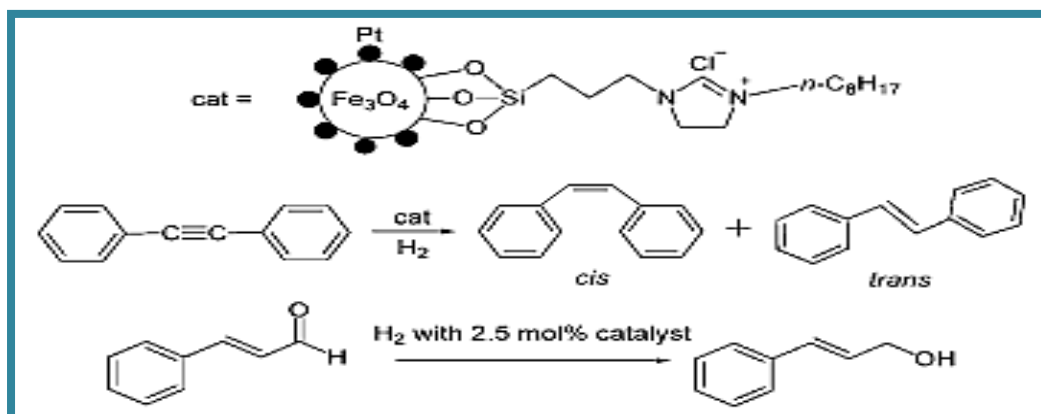
¹ Park

² Epoxide Hydrogenolysis

³ Clean

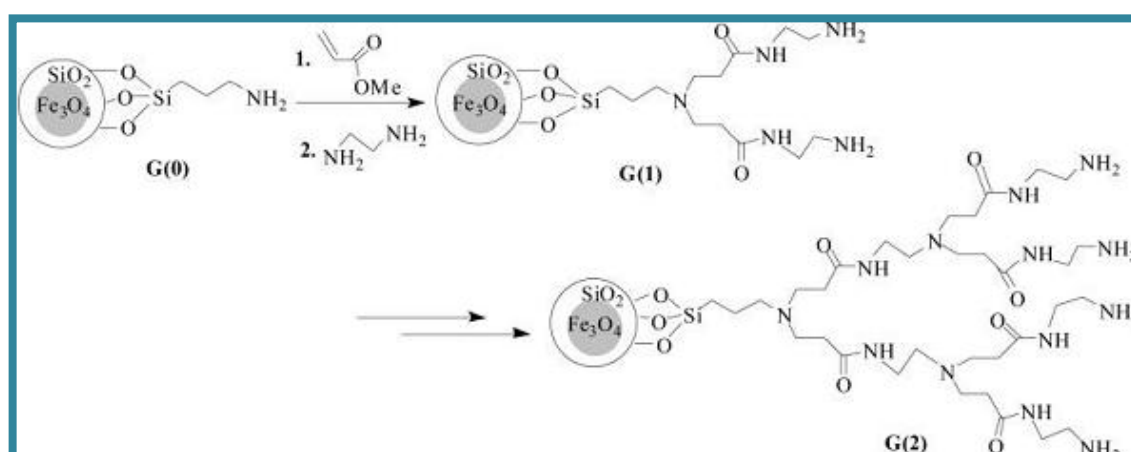
⁴ Renewable

⁵ Alper



شکل ۸-۱: هیدروژن‌دار کردن گزینشی با نانو ذرات پلاتین تثبیت شده بر روی نانو ذرات Fe_3O_4 [۲۱].

واکنش هیدروفرمیلاسیون نیز یکی از گسترده ترین واکنش‌های کاتالیزوری همگن مورد مطالعه است که در صنعت (مقیاس‌های زیاد) کاربرد دارد. در سال ۲۰۰۶، آلپر^۱ و همکارانش در جهت افزایش انحلال پذیری بستر در حلال‌های آلی، دندرون‌های^۲ پلی آمیدوآمین (PAMAM) را بر روی نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 پوشش داده شده با سیلیکا قرار دادند و تا سه نسل^۳ (G_0, G_1, G_2) گسترش دادند (شکل ۹-۱). در نهایت کمپلکس Rh را روی نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی G_0-2 تثبیت نمودند و در واکنش هیدروفرمیلاسیون ۴-وینیل آنیسول (شکل ۱۰-۱) به کار گرفتند [۲۲].

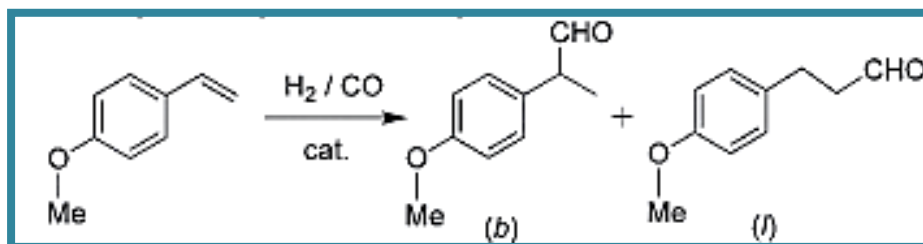


شکل ۹-۱: سنتز کاتالیزگرهای G_0, G_1, G_2 [۲۲].

¹ Alper

² dendrons

³ generation



شکل ۱-۱۰: هیدروفرمیلایسیون ۴-وینیل آنیسول [۲۲].

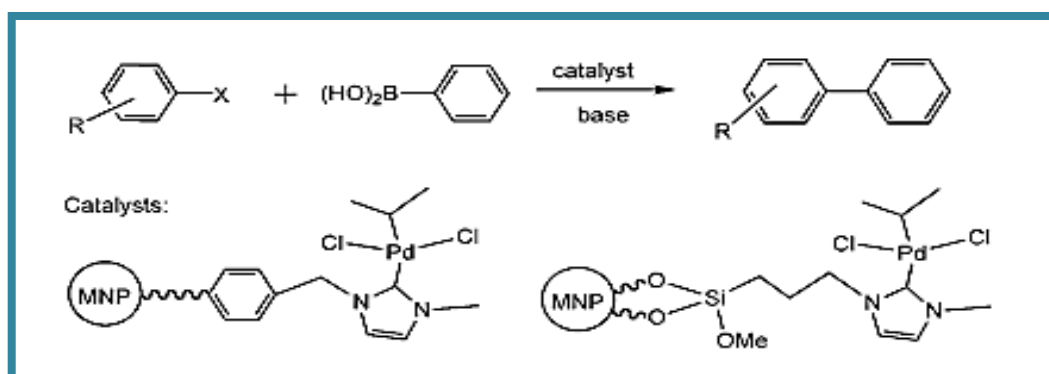
واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن^۱ تقاطعی سوزوکی-میرا^۲ و جفت شدن هک، از روش‌های رایج برای تشکیل پیوندهای کربن-کربن در شیمی آلی محسوب می‌شوند. نقطه ضعف اصلی و عمده‌ی این تکنولوژی مراحل اضافی است که باید برای حذف فلزات شسته شده و لیگاندهای آزاد شده از تجزیه‌ی کاتالیزگر انجام شود. برای غلبه بر این مشکل، نانو ذرات مغناطیسی بعلت تسهیل در فرایندهای بازیافتی بکار گرفته می‌شوند.

یک نمونه از جفت شدن تقاطعی سوزوکی-میرا، درگیر شدن یک کاتالیزگر با پایه‌ی پالادیم، یک ترکیب آلی بور و یک هالید آلی در حضور یک باز است. شرایط تجربی ملایم همراه با بازده عالی این روش را به یکی از مهم‌ترین واکنش‌ها در تشکیل پیوندهای کربن-کربن تبدیل کرده است. علاوه بر پلیمرهای عاملی، نانو ذرات مغناطیسی نیز در واکنش جفت شدن به عنوان بسترهای موثر برای کاتالیزگرهای حاوی پالادیم استفاده می‌شوند. N-هتروسیکل کاربن (NHC) متصل شده به کمپلکس-های پالادیم بر روی نانو ذرات مغناطیسی برای تشکیل نانو کاتالیزگرهای مغناطیسی فعال و پایدار تثبیت شدند (شکل ۱-۱۱). بازده ۶۰-۹۰ درصد برای واکنش‌های جفت شدن تقاطعی سوزوکی-میرا بین اسیدهای آریل بور و برومیدهای آریل یا یدیدهای آن در فرایندهای فاز جامد-مایع به دست آمدند. محققان توانستند ثابت کنند که نانو ذرات Pd(0) می‌توانند بر روی نانو ذرات مغناطیسی غنی شده با گروه‌های عاملی فسفات تثبیت شوند و دریافتند که این کاتالیزگرها هم برای واکنش جفت

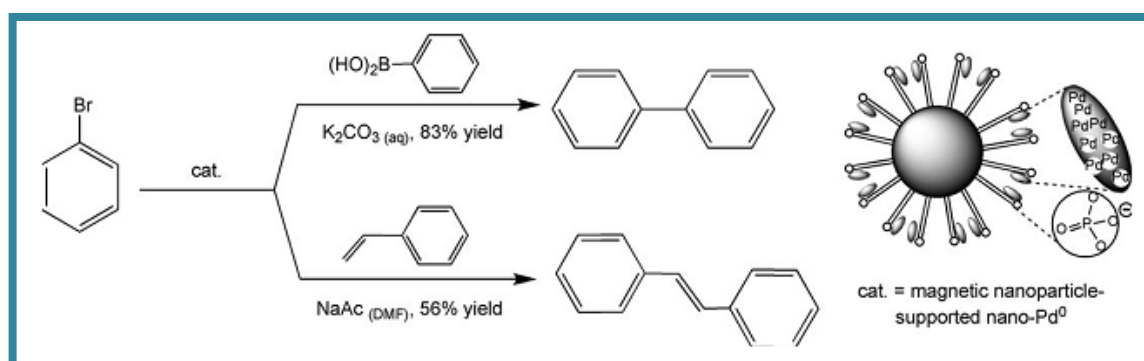
¹ C-C coupling

² Suzuki-Miyaura cross-coupling

شدن تقاطعی سوزوکی-میرا و هم برای واکنش جفت شدن هک موثر هستند (شکل ۱-۶ و شکل ۱-۱۲). این کاتالیزگرهای حاوی بستر مغناطیسی می‌توانند هم در فازهای آبی و هم آلی، برای تهیه کاتالیزگرهای شبه همگن به خوبی پخش و پراکنده شوند. همچون سایر کاتالیزگرهای با بستر نانو ذرات مغناطیسی این کاتالیزگرها نیز می‌توانند به آسانی با میدان مغناطیسی خارجی از واکنش جدا شوند.



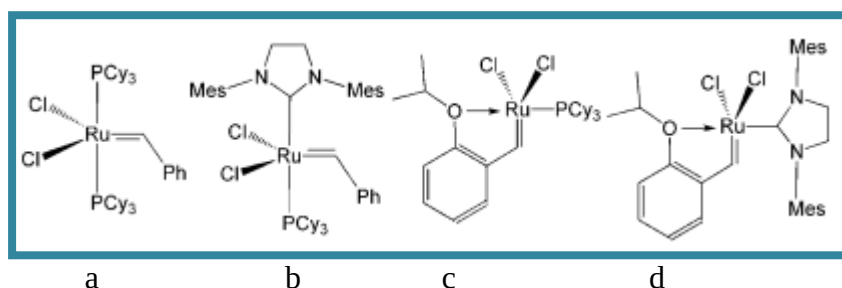
شکل ۱-۱۱: تثبیت کاتالیزگرهای NHC-Pd برای واکنش جفت شدن تقاطعی سوزوکی-میرا [۱۶].



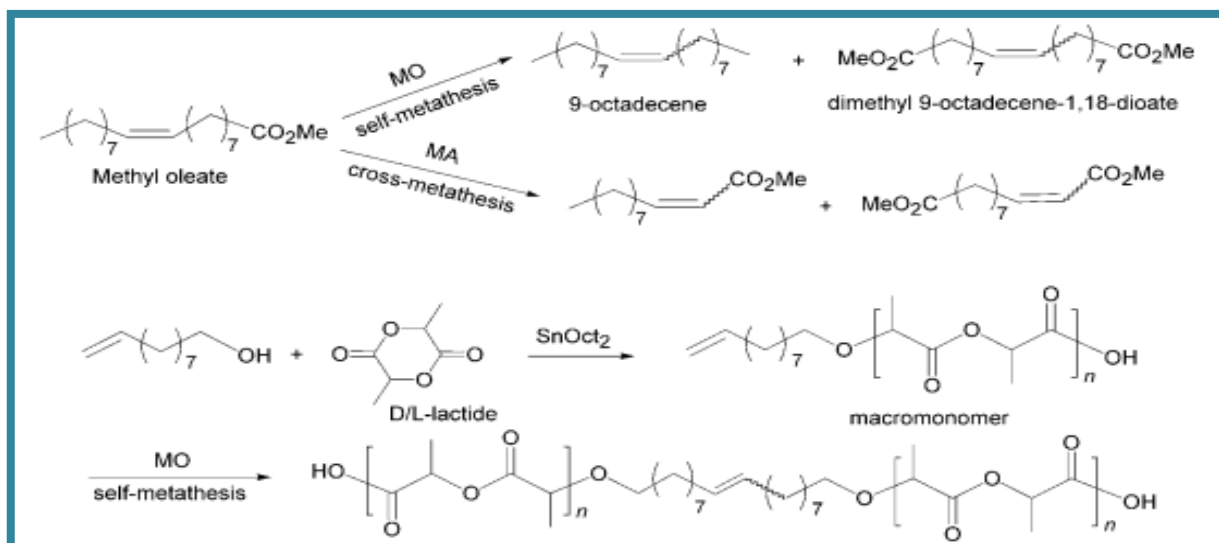
شکل ۱-۱۲: Pd(0) تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی به عنوان کاتالیزگر برای واکنش‌های جفت شدن سوزوکی-میرا (بالا) و هک (پایین) [۱۶].

جفت شدن‌های هک معمولاً در سنتزهای آلی برای تشکیل اولفین‌های ترانس توسط واکنش بین آریل یا وینیل هالیدها و آلکن‌های فعال تحت کاتالیزگر پالادیم بکار گرفته می‌شوند. جفت شدن هک نیز نقطه ضعف جفت شدن سوزوکی-میرا را دارد. محققان با کاتالیزگرهای پالادیم کوئوردینه شده به NHC قرار گرفته بر روی نانو ذرات مغناطیسی، جفت شدن هک بین آریل برومید تک استخلافی با

دید و n -بوتیل آکریلات را بررسی کردند. آن‌ها نانو تیوب‌های پلی پیرول کربوکسیلات مغناطیسی را سنتز و به عنوان بستر برای نانو ذرات $Pd(0)$ استفاده کردند و دریافتند که به علت مساحت سطح قابل دسترس زیاد بستر، این کاتالیزگر فعال‌تر از ترکیبات مشابه تثبیت شده بر روی کربن است. واکنش تعویض مضاعف اولفین نیز یک روش قدرتمند برای تولید پیوندهای $C=C$ در سنتزهای آلی است که شامل واکنش‌های بسته شدن حلقه، باز شدن حلقه و تعویض مضاعف تقاطعی است. کاتالیزگرهای گروبز (شکل ۱-۱۳a, b) و کاتالیزگرهای هویدا (شکل ۱-۱۳c, d) به طور گسترده برای واکنش تعویض مضاعف اولفین استفاده می‌شوند، اما جداسازی و بازیافت کاتالیزگرهای همگن حاوی روتنیوم فعال از مخلوط واکنش به سختی صورت می‌گیرد. در نتیجه کاتالیزگرهای بر پایه روتنیوم گروبز و هویدا بر روی بسترهای متنوع برای بازیابی آسان کاتالیزگر تثبیت می‌شوند. فعالیت این کاتالیزگرها به شدت وابسته به مساحت سطح و ماهیت بستر است. با این وجود محققان موفق شدند کاتالیزگر ثانویه هویدا-گروبز را بر روی بستر نانو ذرات مغناطیسی تثبیت کنند (شکل ۱-۵). این نانو ذرات برای جابجایی خودعرضی تعویض مضاعف متیل اولئات فعال بوده‌اند (شکل ۱-۱۴). در یک واکنش تقاطعی تعویض مضاعف بین متیل اولئات (MO) و متیل اکریلات (MA)، فعالیت کاتالیزگر روتنیوم بیش‌تر از کاتالیزگر ثانویه روتنیوم یا کاتالیزگر ثانویه هویدا-گروبز بوده است.



شکل ۱-۱۳: کاتالیزگرهای گروبز (a,b) و هویدا (c,d) [۱۶].

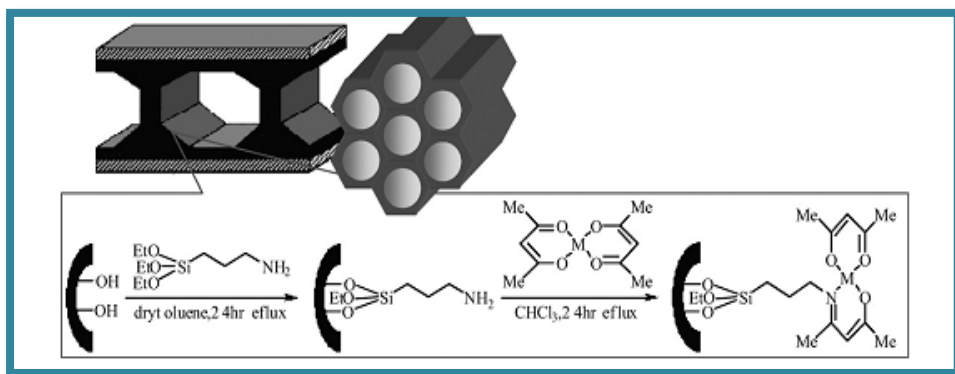


شکل ۱-۱۴: واکنش تعویض مضاعف متیل اولئات [۱۶].

۱-۱-۶ کاتالیزگرهای حاوی فلز وانادیم در اپوکسایش

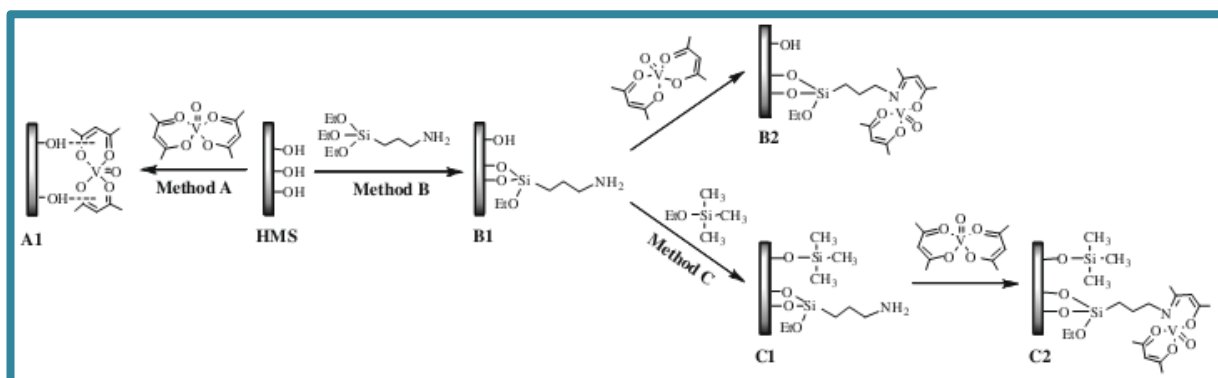
اکسیدهای فلزات واسطه در فرایندهای صنعتی، کاتالیستی و سیستم‌های بیولوژیکی کاربردهای گوناگونی دارند. اهمیت کمپلکس‌های اکسو وانادیم به کاربردهای کاتالیزوری وانادیم برای هالوژن‌دار کردن مواد آلی و همچنین در سولفوکسیددار کردن انتخابی مربوط می‌شود [۲۳]. در سال ۲۰۰۹، پیرا^۱ و همکارانش، کمپلکس اکسو وانادیم (IV) را بر روی خاک رس متخلخل (PCH) و SBA-15 عامل‌دار شده با ۳-آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان (APTES) تثبیت کردند (شکل ۱-۱۵). سپس از کاتالیزگر ناهمگن $\text{VO}(\text{acac})_2$ به عنوان کاتالیزگر فعال در اپوکسایش گرانیول با اکسندۀ ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که کاتالیزگرهای با بستر PCH اگرچه حاوی فلز کم‌تری هستند اما فعال‌تر و مقاوم‌تر هستند [۲۴].

¹ Pereira



شکل ۱-۱۵: کمپلکس $[M(acac)_2]$ ($M = VO(IV)$) تثبیت شده بر روی بسترهای سیلیکای متخلخل عامل دار شده با APTES [۲۴].

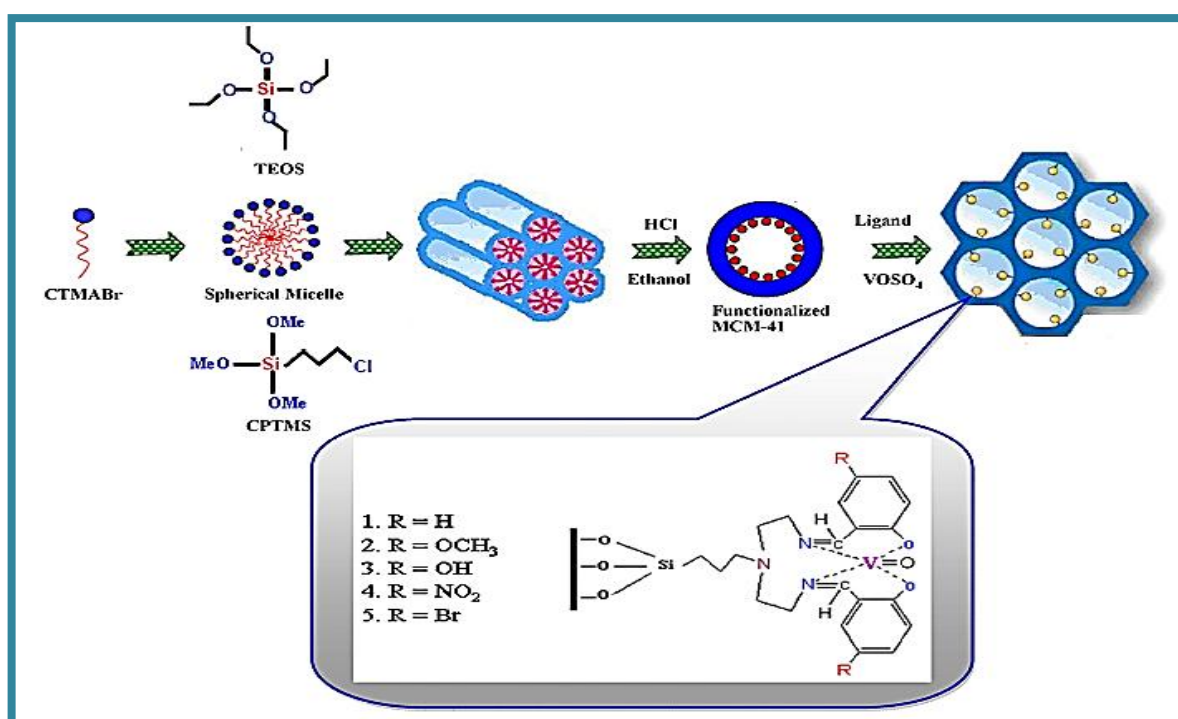
در سال ۲۰۰۹، جارایس^۱ و همکارانش، کمپلکس وانادیل استیل استونات $[VO(acac)_2]$ (IV) را به سه شیوه‌ی متفاوت به یک سیلیکای متخلخل هگزآگرنال (HMS) پیوند دادند. آن‌ها با روش‌های تثبیت مستقیم کمپلکس (A)، عامل دار کردن HMS با ۳-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) به همراه تثبیت کمپلکس (B) و اصلاح بستر عامل دار روش B با تری متیل اتوکسی سیلان (TMS) (برای غیر فعال کردن گروه‌های سیلانول واکنش نداده) همراه با اتصال کمپلکس (C)، توانستند کمپلکس وانادیوم را بر روی بستر سیلیکا تثبیت کنند (شکل ۱-۱۶). سپس فعالیت کاتالیزوری این کاتالیزورها را در اپوکسایش گرانپول با اکسنده (TBHP) بررسی کردند و دریافتند که کاتالیزگر C کارآمدتر از دو کاتالیزگر دیگر می‌باشد [۲۵].



شکل ۱-۱۶: تثبیت $[VO(acac)_2]$ بر روی بستر HMS [۲۵].

¹ Jarrais

در سال ۲۰۱۰، پاریدا^۱ و همکارانش، یک کاتالیزگر ناهمگن هیبرید آلی- معدنی (V-MCM-41) از طریق اتصال کمپلکس شیف-باز و انادیوم بر روی کلروپروپیل سیلیکای مزوپور اصلاح شده (CP-MCM-41) سنتز کردند (شکل ۱۷-۱). سپس از این کاتالیزگر برای اپوکسایش اولفین‌های متفاوت با سدیم بیکربنات به عنوان همراه کاتالیزگر و هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده در حلال استونیتریل استفاده کردند [۲۶].



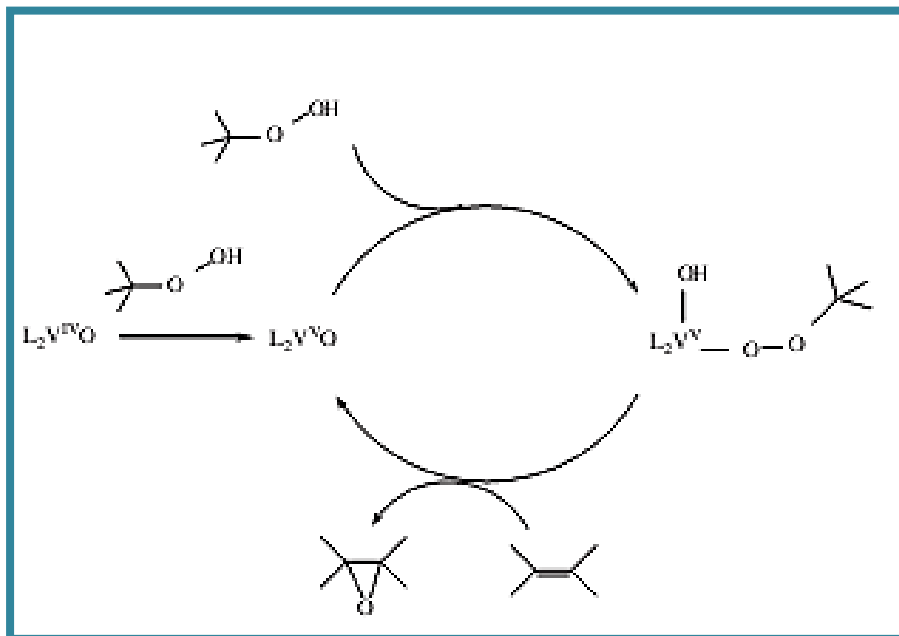
شکل ۱۷-۱: تشکیل V-MCM-41 درون شبکه‌های متخلخل MCM-41 [۲۶].

در سال ۲۰۱۲، دکتر گریوانی^۲ و همکارانش، لیگاند شیف باز N-سالیسیلیدین-۲-برومو اتیل ایمین (L) و کمپلکس وانادیم [V^{IV}OL₂] آن را سنتز کردند. آنان با آنالیز X-ray توانستند ثابت کنند که لیگاند شیف باز به عنوان یک لیگاند کی لیت دهنده دو دندانه عمل کرده است (اتصال از اتم نیتروژن ایمین و اکسیژن فنولات به مرکز وانادیم (IV) و ساختار هرم با قاعده‌ی مربع دارد. سپس فعالیت کاتالیزوری این کمپلکس را در اپوکسایش سیکلو اکتن در شرایط گوناگون و شرایط بهینه بررسی

^۱ Parida

^۲ Grivani

کردند. بیشترین بازده را در حلال تترا کلرید کربن نسبت ۱:۳ (آلکن/ اکسنده) بدست آوردند و مکانیسمی برای اپوکسایش آلکن‌ها در این شرایط ارائه دادند (شکل ۱-۱۸) [۲۷].



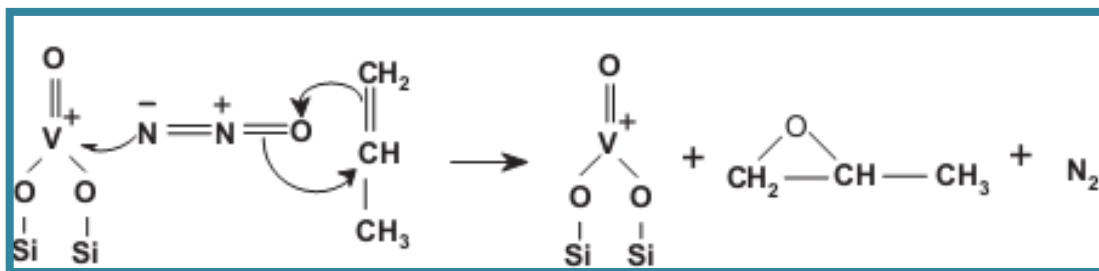
شکل ۱-۱۸: مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن‌ها توسط کمپلکس اکسو وانادیوم VOL_2

در حضور TBHP [۲۷].

در سال ۲۰۱۳، هلد^۱ و همکارانش، ذرات^۲ وانادیوم را بر روی بسترهای SiO_2 ، Al_2O_3 ، TiO_2 و MgO تثبیت کردند و تاثیر این بسترها را بر روی فعالیت کاتالیزوری وانادیم برای تبدیل پروپیلن به پروپیلن اکسید بوسیله‌ی اکسنده‌ی N_2O بررسی کردند و با توجه به آنالیزها به این نتیجه رسیدند که بار مثبت یون‌های V^{5+} تثبیت شده بر روی سیلیکا باعث جذب N_2O از طریق نیتروژن می‌شوند و به دنبال آن اکسیژن قادر به برهمکنش با $\text{C}=\text{C}$ برای ایجاد اپوکسید می‌باشد (شکل ۱-۱۹) و از طرفی با توجه به درصدهای متفاوت پیوند وانادیوم بر روی بسترهای اکسید معدنی، دریافتند که بیش‌تر گروه-های $\text{V}-\text{O}-\text{Si}$ برای اپوکسایش پروپیلن مناسب هستند [۲۸].

^۱ Held

^۲ species



شکل ۱-۱۹: ذرات وانادیم تثبیت شده بر روی بستر سیلیکا و اپوکسایش پروپیلن [۲۸].

از آنجا که کاتالیزورها نقش بسیار مهم و پرکاربردی در واکنش‌های صنعتی دارند. بنابراین تلاش در جهت بهبود ویژگی‌های آن‌ها از اهمیت بسیاری برخوردار است. از جمله ویژگی‌هایی که به یک کاتالیزگر برتری می‌بخشد، مساحت سطح بالا و جداسازی آسان کاتالیزگر از مخلوط واکنش می‌باشد که هدف از این پروژه، سنتز کاتالیزگرهایی با این ویژگی‌ها می‌باشد. در این پژوهش نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 پوشش داده شده با بوهمیت به سبب مساحت سطح بالا و قابلیت جداسازی مغناطیسی به عنوان بستری برای کاتالیزورها به کار گرفته شده است. از طرفی واکنش‌های اپوکسایش به سبب تولید محصولات صنعتی مهم، از جمله واکنش‌های پرکاربرد محسوب می‌شوند بنابراین این کاتالیزورها در واکنش اپوکسایش آلکن مورد استفاده قرار گرفته اند.

تجربی

۱-۲ بررسی اپوکسایش آلکن‌ها با سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن

وانادیوم نشانده شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش

داده شده با بوهمیت

کاتالیزگرهای ناهمگن جدید با عامل‌دار کردن بستر نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت (سنتز شده به دو روش هیدرولیز معمولی و هیدروترمال) و سپس نشان دادن وانادیوم بر روی آن‌ها تهیه شدند و بررسی‌های لازم برای شناسایی ساختار این دو کاتالیزگر انجام شد. سپس کاتالیزگر تهیه شده به شیوه‌ی هیدرولیز معمولی در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد و پارامترهای گوناگون همچون اثر حلال، مقدار حلال، مقدار کاتالیزگر، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، دما و زمان بررسی و بهینه شد. در پایان هم کارکرد کاتالیزگر تهیه شده به شیوه‌ی هیدرولیز هیدروترمال در شرایط بهینه بدست آمده در زمان‌های گوناگون بررسی و بهینه شد.

۱-۱-۲ مواد و معرف‌های به کار گرفته شده

آلکن‌ها، حلال‌ها و سایر مواد از شرکت مرک تهیه شدند. مواد به کار رفته در سنتز بستر کاتالیزوری عبارتند از: آهن کلرید ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، سدیم استات (NaOAc)، پلی وینیل پیرولیدون (PVP)، اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)، ورقه‌های آلومینیوم (Al)، ۲- پروپانول ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) و جیوه کلرید (HgCl_2). دیگر ترکیب‌های بکار گرفته شده برای سنتز کاتالیزگرها و آزمایش‌های بهینه‌سازی کارکرد آن‌ها عبارتند از: وانادیوم اکسو سولفات مونو هیدرات ($\text{VO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (70% TBHP)، آب اکسیژنه (35% H_2O_2)، اوره هیدروژن پراکسید، منیزیم سولفات (MgSO_4)، استایرن (C_8H_7)، α - متیل استایرن (C_9H_{10})، ۱- اکتن (C_8H_{16})، سیکلواکتن (C_8H_{14})، استونیتریل (CH_3CN)، تترا کلرید کربن (CCl_4)، کلروفرم (CHCl_3)، دی‌کلرو متان

(CH₂Cl₂)، استون (C₂H₆O)، اتانول (C₂H₆O)، متانول (CH₄O)، تولوئن (C₇H₈) و تترا هیدروفوران (THF).

۲-۱-۲ دستگاه‌های به کار گرفته شده

۱-۲-۱-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

میزان بازده واکنش‌های اپوکسایش بوسیله‌ی مقایسه‌ی زمان بازداری فراورده‌ها با نمونه‌های خالص به دست آمد. به این منظور دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون Silicon DC-200 در شرایط گفته شده در جدول ۱-۲ به کار گرفته شد.

جدول ۱-۲: ویژگی‌های دستگاه کروماتوگرافی گازی

گاز حامل	N ₂
فشار N ₂	2 bar
سرعت O ₂	150 mol/min
سرعت H ₂	30 ml/min
نوع آشکارساز	FID
نوع ستون	SE-30
دما بر حسب نوع آلکن	60-180 °C
گاز حامل	N ₂
فشار N ₂	2 bar
سرعت O ₂	150 mol/min

۲-۲-۱-۲ دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)

تمامی طیف‌های IR به وسیله دستگاه Rayleigh WQF-500 FT-IR و با استفاده از قرص پتاسیم برمید خشک (KBr) گرفته شد.

۳-۲-۱-۲ دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

جهت پی بردن به پوشش‌دار شدن نانو ذرات مغناطیسی آهن با بوهمیت و تعیین اندازه آن‌ها دستگاه TEM مدل CM30 از شرکت فیلیپس آمریکا بکار گرفته شد.

۴-۲-۱-۲ دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری به وسیله دستگاه STOE با لامپ مس ثبت شد.

۵-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز عنصری

آنالیز عنصری به وسیله دستگاه TruSpec CHNS ساخت شرکت leco انجام گرفت.

۶-۲-۱-۲ دستگاه آنالیز حرارتی (TG)

برای بررسی رفتار حرارتی ماده از دستگاه آنالیز حرارتی مدل Takin Elmer,Pyris diamond استفاده شد.

۷-۲-۱-۲ همزن اولتراسونیک

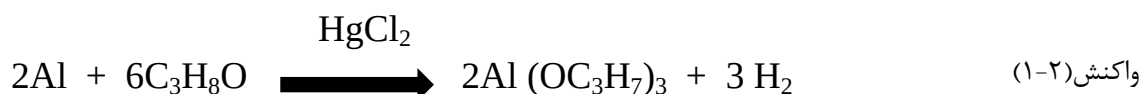
به منظور یکنواخت کردن نانوذرات مغناطیسی آهن در واکنش و جلوگیری از کلوخه‌ای شدن آن‌ها از دستگاه اولتراسونیک Bandelin آلمان، شرکت فراز طب تجهیز استفاده شد.

۳-۱-۲ تهیه واکنشگرها و کاتالیزگرهای ناهمگن وانادیوم نشانده شده بر

روی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت

۱-۳-۱-۲ تهیه آلومینیوم ۲- پروپوکسید

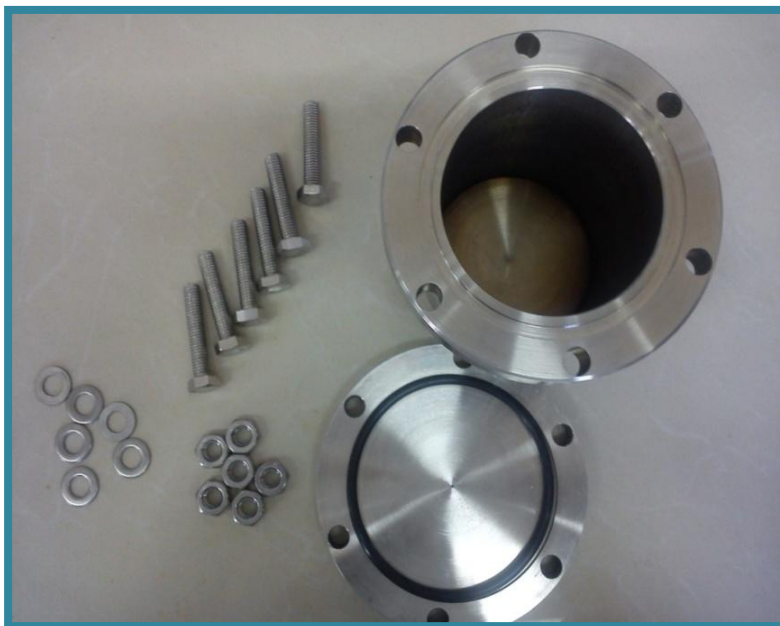
آلومینیوم ۲- پروپوکسید بر اساس واکنش ۱-۲ و به روش‌های گزارش شده تهیه شد [۲۹]:



آلومینیوم ۲- پروپوکسید بدست آمده تقطیر و خالص‌سازی شد. سپس با حلال ۲- پروپانول تا ۰/۳ مولار رقیق شد و در ظرف در بسته به دور از رطوبت نگهداری شد. این ترکیب به عنوان پیش‌ماده در تهیه بوهمیت برای پوشش دادن نانوذرات مغناطیسی آهن بکار گرفته شد.

۲-۳-۱-۲ تهیه نانو ذرات مغناطیسی آهن

۰/۳۵ گرم آهن کلرید، ۰/۹۷۲ گرم پلی وینیل پیرولیدون، ۰/۹۷۲ گرم استات سدیم و ۱۳ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول درون بشر ۲۵ میلی‌لیتری مخلوط شدند و به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۳۷۵ دور در دقیقه هم‌زده شدند. پس از این مدت بشر درون راکتور استیل (شکل ۱-۲) در دمای 200°C و به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. سپس رسوب حاصل چندین بار با ایزوپروپانول و آب شستشو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در خلا خشک گردید [۲].



شکل ۱-۲: راکتور استیل جهت سنتز نانو ذرات مغناطیسی آهن.

۳-۳-۱-۲ پوشش دار کردن نانو ذرات مغناطیسی آهن با بوهمیت به شیوه‌ی هیدرولیز

معمولی (Fe@B)

در یک بالن ۵۰۰ میلی لیتری، ۰/۱ گرم نانو ذرات مغناطیسی آهن سنتز شده (که بوسیله‌ی هاون عقیق کاملاً پودر شدند) و تحت اتمسفر نیتروژن، ۳/۷۵ میلی لیتر آلومینیوم ۲- پروپوکسید (۰/۳ M) و ۷۱/۲۵ میلی لیتر ایزوپروپانول ریخته شد. سپس برای ۳۰ دقیقه با دستگاه اولتراسونیک یکنواخت شد. پس از این زمان برای ۱۲ ساعت در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد با سرعت ۳۷۵ دور در دقیقه هم‌زده شد. بالن در تمام این مدت در اتمسفر نیتروژن بود. پس از ۱۲ ساعت هم خوردن، مقدار ۸/۳۳ میلی لیتر آب و ۴۱/۶۷ میلی لیتر ایزوپروپانول برای هیدرولیز درون یک ارلن مخلوط شده و قطره قطره در مدت یک ساعت به نمونه اضافه گردید. سپس مخلوط به درون بشر ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد و بشر درون راکتور قرار داده شد و برای ۲۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد در آون الکتریکی قرار گرفت. پس از این زمان رسوب بدست آمده چندین بار با ایزوپروپانول و آب شسته و برای ۱۲

ساعت در خلا خشک گردید. مراحل گفته شده روی پودر بدست آمده جهت افزایش ضخامت لایه بوهمیت دوبار دیگر نیز انجام شد [۲].

۴-۳-۱-۲ پوشش دار کردن نانو ذرات مغناطیسی آهن با بوهمیت به شیوه هیدرولیز

هیدروترمال (Fe@B*)

در ۳ بالن ۵۰۰ میلی لیتری، ۰/۱ گرم نانوذرات مغناطیسی سنتز شده و ۳/۷۵ میلی لیتر آلومینیوم ۲- پروپوکسید (۰/۳ M) و ۷۱/۲۵ میلی لیتر ایزوپروپانول در اتمسفر نیتروژن ریخته شد. سپس برای ۳۰ دقیقه با اولتراسونیک یکنواخت شد. پس از این زمان برای ۱۲ ساعت در دمای ۴۵°C با دور ۳۷۵ همزده شدند. در تمام این مدت نمونه‌ها تحت ازت بودند. سپس هر کدام از نمونه‌ها درون راکتور حاوی ۵۰ میلی لیتر آب قرار داده شدند. نمونه ۱، ۲ و ۳ به ترتیب به مدت ۵ ساعت در دمای ۸۰°C، ۵ ساعت در دمای ۱۰۰°C و ۲۰ ساعت در دمای ۱۰۰°C در آون الکتریکی گذاشته شدند. پس از این زمان‌ها هر سه نمونه بوسیله‌ی ایزوپروپانول و آب شستشو داده شدند و به مدت ۱۲ ساعت در خلا خشک گردیدند. تمامی مراحل بالا سه بار انجام شد. تصاویر TEM هر سه نمونه در شکل ۲-۳ نشان داده شده است. با توجه به تصاویر TEM، نمونه‌ی ۲ به علت پوشش بهتر بوهمیت اطراف نانو ذرات مغناطیسی آهن جهت ادامه کار انتخاب شد.

۵-۳-۱-۲ نشاندن لیگاند آمین دار بر روی بسترهای نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش

داده شده با بوهمیت (Fe@B-A) و (Fe@B*-A)

در دو بالن ۵۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۵ گرم (Fe@B) در یک بالن و مقدار ۰/۵ گرم از (Fe@B*) در بالنی دیگر به همراه ۲۵ میلی لیتر تولوئن خشک مخلوط گردیدند. سپس ۳۱ میکرولیتر (۰/۱۷۵ میلی مول) ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۵°C رفلاکس گردید. سپس مخلوط واکنش‌ها با آهنربای مغناطیسی صاف گردیدند و چندین بار با تولوئن شستشو داده شدند و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۵°C در خلا خشک گردیدند. بر اساس

آنالیز عنصری، نیتروژن قرار گرفته بر بسترهای (Fe@B) و (Fe@B*) به ترتیب برابر ۰/۱۹ میلی مول و ۰/۲۶ میلی مول بر هر گرم بستر تعیین شد. طیف FT-IR نمونه‌ی عامل‌دار شده در شکل ۵-۳ نشان داده شده است.

۶-۳-۱-۲ تهیه کاتالیزگر وانادیوم بر روی ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده

شده با بوهمیت عامل‌دار شده (Fe@B-A-V) و (Fe@B*-A-V)

مقدار ۰/۰۴ گرم (۰/۲۱ میلی‌مول) وانادیوم اکسو سولفات مونو هیدرات در دو بالن ۲۵ میلی-لیتری ریخته شد و مقدار ۰/۲ گرم (Fe@B-A) و (Fe@B*-A) (تهیه شده در بخش ۲-۳-۵) به همراه ۱۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه گردید. این مخلوط‌ها به مدت ۷ ساعت در دمای ۹۰°C رفلکس شدند. سپس مخلوط هر یک از واکنش‌ها صاف و با اتانول داغ شستشو داده شد و در خلا در دمای ۴۵°C به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید. کاتالیزگرهای حاصل (Fe@B-A-V) و (Fe@B*-A-V) نامیده شدند. مقدار وانادیوم قرار گرفته بر روی دو کاتالیزگر حاصل بر اساس روش ICP برای نمونه‌ی (Fe@B-A-V) برابر ۰/۰۹۸ و برای نمونه-ی (Fe@B*-A-V) برابر ۰/۱۰۱ میلی مول بر گرم تعیین شد. طیف FT-IR، الگوی پراش پرتو X و نمودار تجزیه حرارتی نمونه‌های به دست آمده به ترتیب در شکل‌های ۵-۳، ۶-۳ و ۷-۳ نشان داده شده است.

۴-۱-۲ بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن (Fe@B-A-V) در واکنش

اپوکسایش سیکلو اکتن

۱-۴-۱-۲ بررسی اثر نوع حلال

برای بررسی اثر نوع حلال، ۷ واکنش همسان برای سیکلو اکتن انجام شد. بدین ترتیب که در هر بالن ۱۰ میلی‌لیتری ۰/۰۶۷ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلو اکتن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۰/۴

میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال (استونیتریل، تتراکلریدکربن، کلروفرم، دی کلرومتان، استون، متانول یا تولوئن) ریخته شدند و به مدت ۱۸۰ دقیقه در نقطه جوش حلال مورد نظر (82°C ، ۷۷، ۴۰، ۶۱، ۵۶، ۶۵ یا ۱۱۰) رفلکس شد. به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی پیشرفت واکنش‌ها تعیین شد. نتایج در جدول ۱-۳ و شکل ۹-۳ گزارش شده است. بر اساس نتایج به دست آمده حلال تتراکلریدکربن به عنوان حلال بهینه انتخاب شد.

۲-۴-۱-۲ بررسی اثر نوع اکسنده

در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۰۶۷ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-A-V) و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با هم مخلوط شدند. سپس به هر بالن یک اکسنده: ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پر اکسید (۰/۷۰٪)، ۰/۲۵ گرم (۱/۱۲ میلی مول) سدیم پریدات، ۰/۱۶ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) هیدروژن پراکسید (۰/۳۵٪) و یا ۰/۱ گرم (۱/۱۲ میلی مول) اوره هیدروژن پراکسید اضافه شد و در دمای 85°C به مدت ۱۸۰ دقیقه رفلکس شد. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگرافی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در جدول ۲-۳ و شکل ۱۰-۳ آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده، اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده بهینه انتخاب شد.

۳-۴-۱-۲ بررسی اثر زمان

در ۹ بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۰۶۷ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط و در دمای 85°C و فشار اتمسفر رفلکس شد. در مدت زمان‌های متفاوت (۲۷۰-۱۵ دقیقه) رفلکس شدند و پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی اندازه گیری شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۱۱-۳ آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده بالاترین بازده اپوکسید پس از ۲۷۰ دقیقه بدست آمد.

۴-۴-۱-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی این اثر، ۷ سیستم همسان طراحی شد. به این صورت که در ۷ بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۰۶۷ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلو اکتن، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط شدند. سپس مقادیر متفاوتی از کاتالیزگر (۳۰-۰ میلی‌گرم) به هر بالن اضافه شد. مخلوط‌ها به مدت ۲۷۰ دقیقه و در دمای ۸۵°C رفلکس شدند. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۲ آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده مقدار ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر به عنوان مقدار بهینه کاتالیزگر تعیین شد.

۵-۴-۱-۲ بررسی اثر مقدار اکسنده

در ۳ بالن ۱۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۰۶۷ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن با مقدارهای متفاوت از ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (۰/۳-۰/۱ میلی‌لیتر) مخلوط شدند. سپس مخلوط هر یک از واکنش‌ها به مدت ۲۷۰ دقیقه و در دمای ۸۵°C رفلکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۵ و شکل ۳-۱۳ آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول TBHP به-عنوان مقدار بهینه اکسنده تعیین شد.

۶-۴-۱-۲ بررسی اثر دما

در ۳ بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۰۶۷ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلو اکتن، ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط شد. سپس به مدت ۲۷۰ دقیقه در دمای محیط، ۴۰ °C و دمای جوش تتراکلریدکربن (۸۵°C) در فشار اتمسفر رفلکس شد. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی

بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۴ آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده دمای مناسب 85°C تعیین شد.

۷-۴-۱-۲ بررسی اثر مقدار حلال

برای بررسی این اثر در ۴ بالن ۱۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۰۶۷ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلو اکتن، ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با مقادیر مختلف از حلال تتراکلریدکربن (۱، ۲ و ۳ میلی‌لیتر) مخلوط شدند. سپس هر یک از مخلوط‌ها به مدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش تتراکلرید کربن (85°C) رفلاکس شدند. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۵ آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده میزان بهینه حلال ۱ میلی‌لیتر تعیین شد.

۸-۴-۱-۲ بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر

در ۳ بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۵ میلی‌مول از آلکن‌های مختلف (۱۰۸/۷۸ میکرولیتر ۱-اکتن، ۹۱/۷ میکرولیتر α -متیل استایرن، ۸۰ میکرولیتر استایرن، ۷۰ میکرولیتر سیکلو هگزن، ۸۴ میکرولیتر ۱-هگزن، ۱۱۲ میکرولیتر α -پینن) با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط شد. مخلوط واکنش‌ها در دمای 85°C و در زمان‌های متفاوت رفلاکس شد. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۸ آمده است.

۹-۴-۱-۲ بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلو اکتن

برای بررسی این اثر واکنش در شرایط بهینه انجام شد. بر این اساس در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۰۶۷ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلو اکتن، ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط و در دمای 85°C رفلاکس شد. سپس مخلوط واکنش صاف و چندین بار با حلال تتراکلریدکربن شستشو

داده شد و پس از خشک شدن دوباره در واکنش مشابه استفاده شد. این کاتالیزگر ۵ بار در واکنش اپوکسایش به کار رفت و پیشرفت هر واکنش بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۹-۳ و شکل ۱۶-۳ گزارش شده است.

۵-۱-۲ بررسی کارایی سیستم کاتالیزوری (Fe@B*-A-V) برای

اپوکسایش سیکلو اکتن در زمان‌های متفاوت

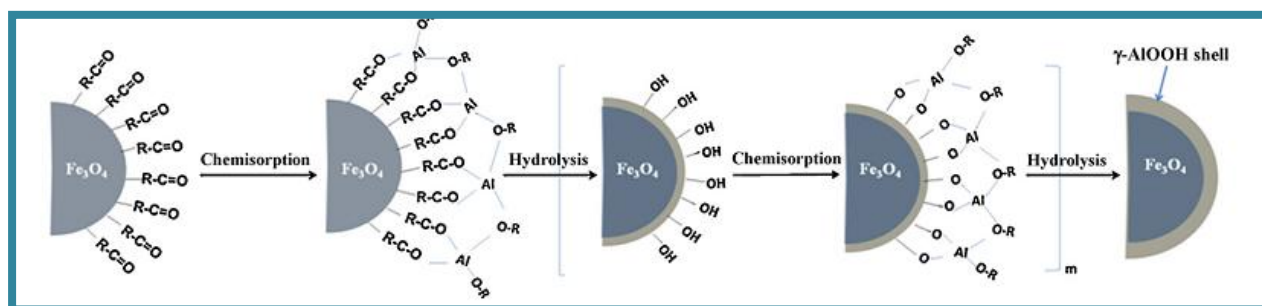
در سه بالن ۱۰ میلی‌لیتری، مقدار ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۰/۰۶۷ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلو اکتن، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط و در دمای ۸۵°C و در زمان‌های ۱۵۰، ۲۱۰ و ۲۷۰ دقیقه رفلکس شدند. سپس مخلوط واکنش‌ها صاف و چندین بار شستشو داده شدند. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۱۱-۳ و شکل ۱۷-۳ آمده است.

بحث و نتیجه گیری

۳-۱ پوشش دار کردن نانو ذرات مغناطیسی آهن با بوهمیت به شیوهی

هیدرولیز معمولی و هیدرولیز هیدروترمال

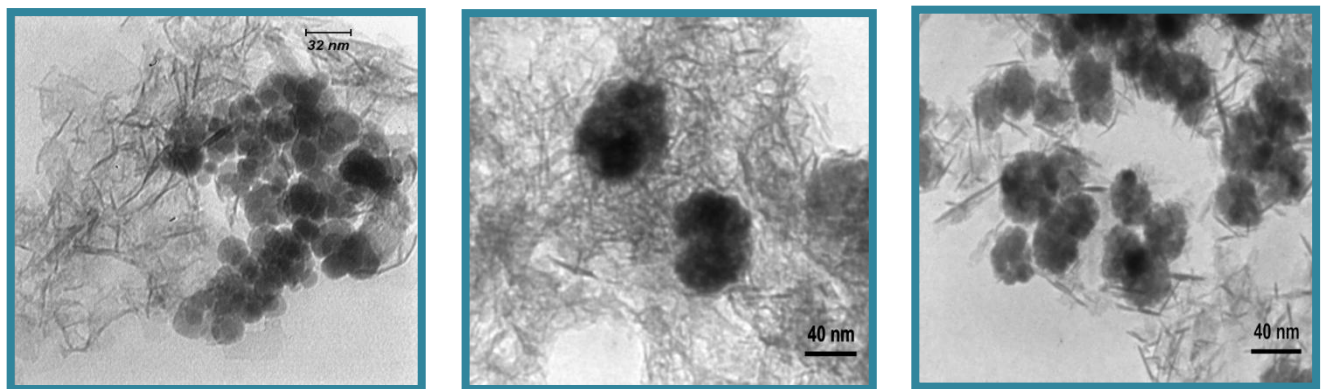
سنتز نانو ذرات مغناطیسی آهن و پوشش دار کردن آن با بوهمیت در بخش های (۲-۳-۲)، (۲-۳-۳) و (۲-۳-۴) آورده شده است. پس از تهیه نانو ذرات مغناطیسی آهن به روش سولواترمال، لایه ای از بوهمیت در چند مرحله به روی آنها نشانده شد. همانطور که اشاره شد سطح نانو ذرات آهن خیلی فعال نیست و این از ضعف های آن است. بنابراین جهت پوشش دهی کامل می بایست ابتدا سطح آنها اصلاح گردد. به این منظور ابتدا نانو ذرات با محلول PVP در تماس قرار گرفتند تا لایه ای از PVP روی سطح نانو ذرات قرار گیرد. PVP پس از جذب بر روی سطح، گروه های کاربونیل آزادی را در اطراف نانو ذرات بدست می دهد که آماده جذب آلکوکسیدهای آلومینیوم است. پس از ۱۲ ساعت هم-زدن، آلکوکسیدهای جذب شده هیدرولیز شده و لایه ای از بوهمیت در اطراف نانو ذرات شکل می گیرد. به جهت افزایش ضخامت لایه بوهمیت جذب شیمیایی و هیدرولیز بوهمیت سه مرتبه تکرار شد [۲] که به صورت شماتیک در شکل ۳-۱ نمایش داده شده است.



شکل ۳-۱: تصویری از مکانیسم تشکیل لایه γ -AlOOH بر روی هسته Fe_3O_4 [۲].

پوشش دار کردن به شیوهی هیدرولیز هیدروترمال نیز با استراتژی مشابهی، همان طور که در بخش (۲-۳-۴) گفته شده است در زمان ها (۵ و ۲۰ ساعت) و دماهای متفاوت (۸۰ و 100°C) بررسی شد. برای پی بردن به تاثیر این پارامترها بر کیفیت پوشش دار شدن نانو ذرات، نمونه ها با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بررسی شدند که این تصاویر در شکل ۳-۲ آورده شده است. تصویر (۱)

مربوط به نمونه هیدرولیز شده به مدت ۵ ساعت در 80°C در شرایط هیدروترمال است. همانطور که مشاهده می‌شود در این حالت نانو ذرات آهن به صورت جزئی پوشش داده شده است و لایه‌ی پیوسته‌ای از بوهمیت در اطراف آن تشکیل نشده است. اما در تصویر (۲) که مربوط به نمونه هیدرولیز شده به مدت ۵ ساعت در 100°C در شرایط هیدروترمال است لایه‌ی پیوسته و متراکمی از بوهمیت در اطراف نانو ذرات مغناطیسی آهن شکل گرفته است. افزایش زمان هیدرولیز هیدروترمال در 100°C به ۲۰ ساعت در تصویر (۳)، سبب تشکیل بلورهای میله‌ای شکل بوهمیت شده است که پوشش یکنواختی اطراف نانو ذرات آهن ایجاد نکرده‌اند. از این رو در ادامه این پژوهش، نمونه هیدرولیز شده به مدت ۵ ساعت در شرایط هیدروترمال در 100°C به کارگرفته شده است.



(۱)

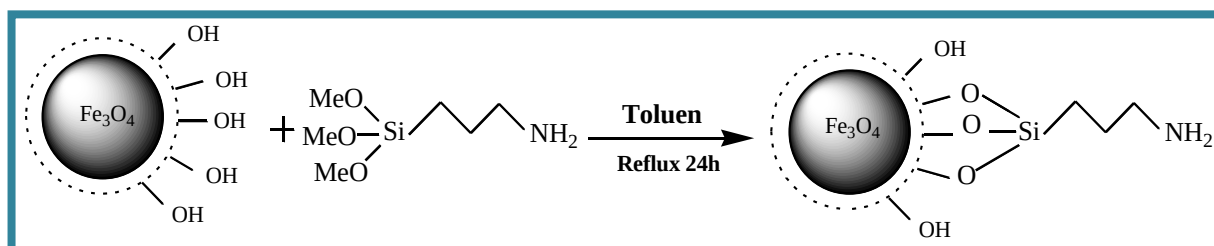
(۲)

(۳)

شکل ۲-۳: تصاویر TEM نانو ذرات پوشش‌دار شده مربوط به نمونه‌های هیدرولیز شده به روش هیدروترمال: تصویر (۱) ۵ ساعت در 80°C ، تصویر (۲) ۵ ساعت در 100°C ، تصویر (۳) ۲۰ ساعت در 100°C .

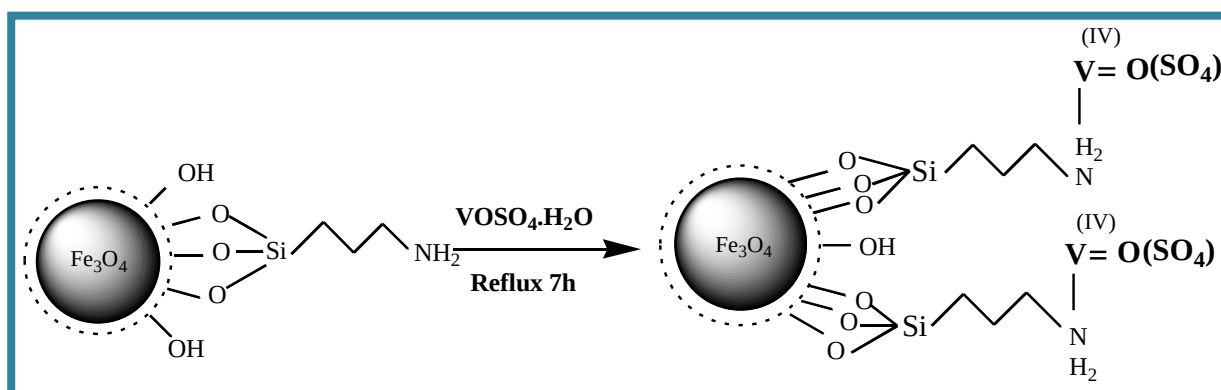
۳-۲ تهیه کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-A-V)

پیوند لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 پوشش‌دار شده با بوهمیت به شیوه هیدرولیز معمولی و هیدروترمال و تهیه کاتالیزگرهای حاوی وانادیم (Fe@B-A-V) و (Fe@B*-A-V) در بخش‌های (۲-۳-۵) و (۲-۳-۶) آورده شده است. فرایند تشکیل کاتالیزگرهای ناهمگن در شکل ۳-۳ و شکل ۴-۳ نشان داده شده است.



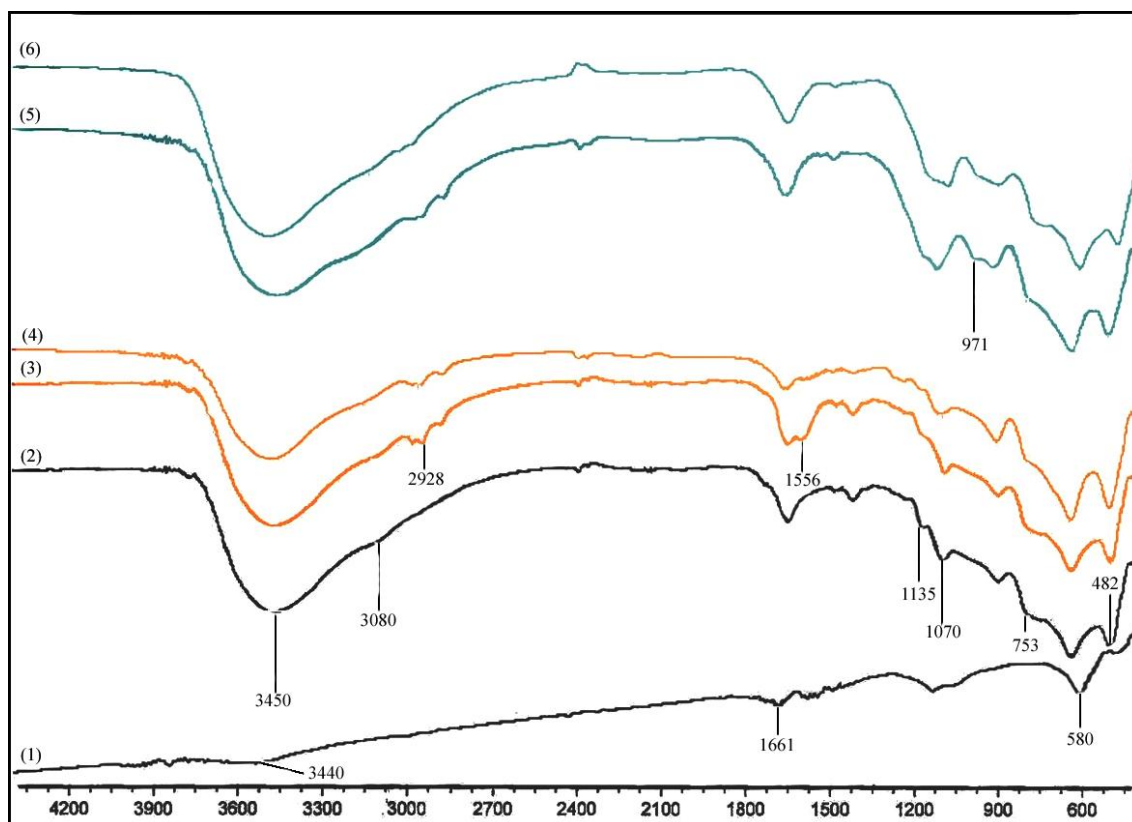
شکل ۳-۳: پیوند لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به نانو ذرات Fe_3O_4 پوشش‌دار شده با بوهمیت.

ابتدا نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 پوشش‌دار شده با بوهمیت، با لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین عامل‌دار شده و سپس با ۷ ساعت رفلاکس، گروه آمین قرار گرفته بر روی سطح نانو ذرات به فلز کوئوردینه شد تا کاتالیزگرهای ناهمگن Fe@B-A-V و $\text{Fe@B}^*\text{-A-V}$ تشکیل شوند.



شکل ۳-۴: تهیه‌ی کاتالیزگرهای ناهمگن (Fe@B-A-V) و $(\text{Fe@B}^*\text{-A-V})$.

ترکیبات تهیه شده با طیف سنجی ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفتند (شکل ۵-۳). طیف FT-IR نانو ذرات Fe_3O_4 تهیه شده (شکل ۵-۳ (۱))، دارای نواری در 3440 cm^{-1} است که مربوط به ارتعاش کششی O-H می باشد. نوارهای ظاهر شده در 1661 cm^{-1} و 580 به ترتیب مربوط به ارتعاش پیوند C=O پلی وینیل پیرولیدون و ارتعاش پیوند Fe-O می باشند.



شکل ۳-۵: طیف FT-IR : (۱) Fe_3O_4 (۲) $Fe@B^*$ (۳) $Fe@B^*-A$ (۴) $Fe@B-A$ (۵) $Fe@B^*-A-V$ (۶) $Fe@B-A-V$

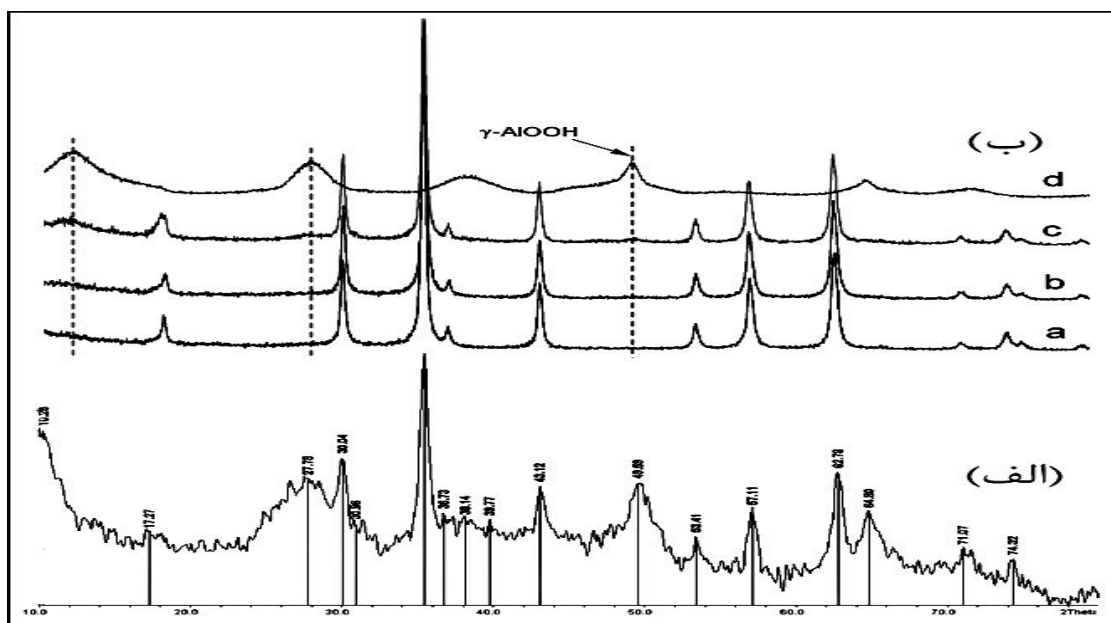
طیف مربوط به نانو ذرات $Fe@B^*$ (شکل ۳-۵)، دارای دو نوار در 3080 و 3450 cm^{-1} است که مربوط به ارتعاش‌های کششی $AlO-H$ بوهمیت می‌باشند. نوارهایی که در 1070 و 1135 cm^{-1} مشاهده می‌شوند نیز مربوط به ارتعاش خمشی $AlO-H$ می‌باشند. همچنین نوارهای 482 و 753 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی و کششی $Al-OH$ می‌باشند.

در طیف $Fe@B^*-A$ و $Fe@B-A$ (شکل ۳-۵)، علاوه بر نوارهای مشاهده شده در طیف $Fe@B^*$ ، نوار ضعیفی نیز در 2928 cm^{-1} مربوط به $C-H$ آلیفاتیک ظاهر می‌شود. این نوار به همراه نوار ضعیفی که در 1556 cm^{-1} دیده می‌شود و مربوط به ارتعاش خمشی گروه $N-H$ است، نشان‌دهنده پیوند لیگاند به بستر $Fe@B^*$ است. البته نوار مربوط به ارتعاش کششی گروه $N-H$ نیز می‌بایست در ناحیه $3300-3400$ cm^{-1} دیده شود که به علت مقدار کم و همپوشانی با گروه هیدروکسیل بوهمیت قابل مشاهده نیست. پس از اثبات پیوند لیگاند بر روی بستر، جهت تعیین مقدار

آن، تکنیک آنالیز عنصری مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس آنالیز عنصری، درصد نیتروژن موجود در نمونه Fe@B*-A برابر ۰/۳۶٪ بدست آمد که معادل قرار گرفتن ۰/۲۶ میلی مول ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین بر روی هر گرم بستر است. به صورت مشابه مقدار نیتروژن برای نمونه Fe@B-A برابر ۰/۲۷٪ است که معادل قرار گرفتن ۰/۱۹ میلی مول از این لیگاند بر روی هر گرم بستر می-باشد.

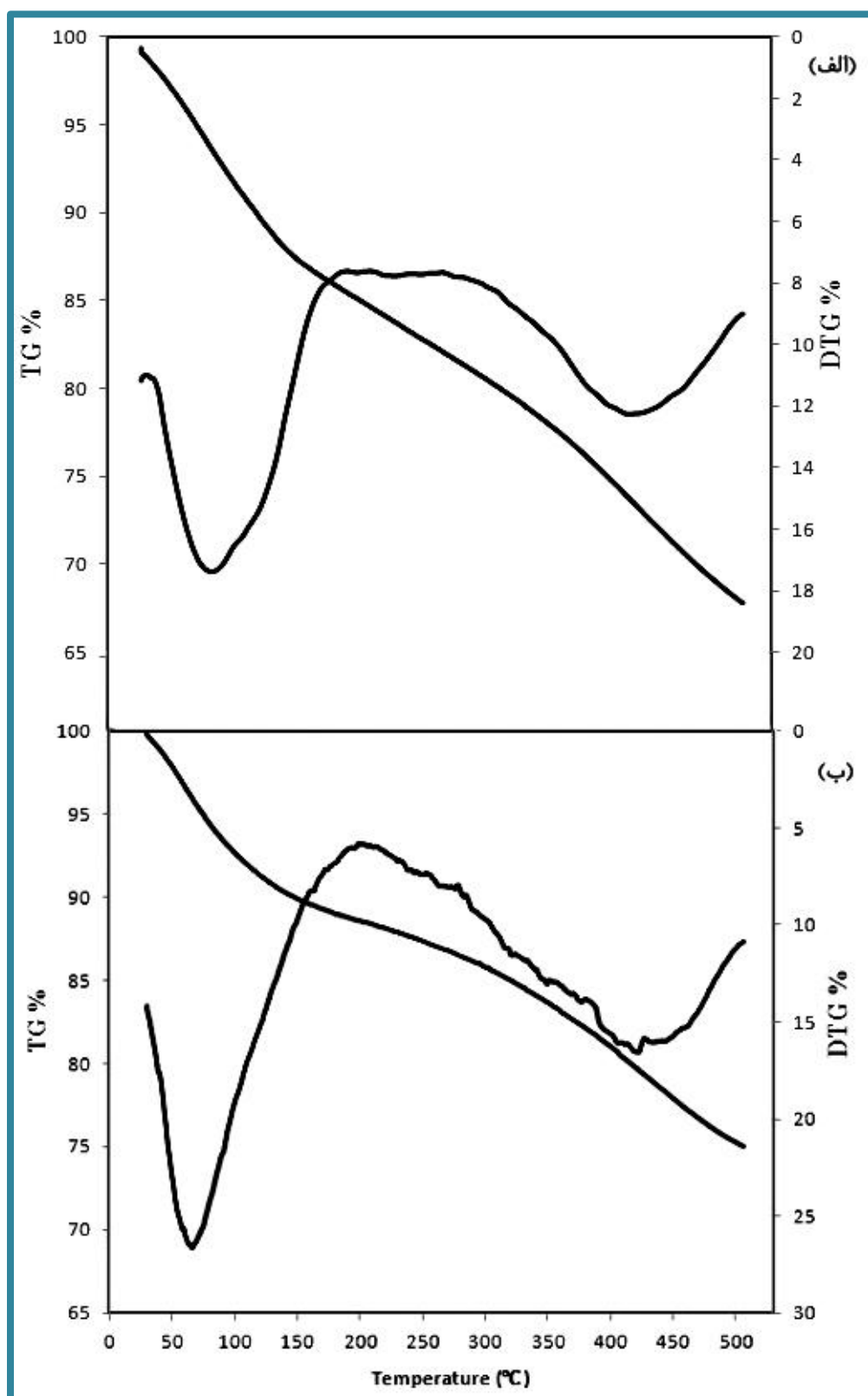
در طیف کاتالیزگر Fe@B*-A-V و Fe@B*-A-V علاوه بر نوارهای گفته شده برای نمونه Fe@B*-A، نواری در ناحیه 971 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی $\text{V}=\text{O}$ می-باشد. میزان وانادیوم اکسو قرار گرفته بر روی Fe@B-A و Fe@B*-A با تکنیک ICP، برای کاتالیزگر Fe@B*-A-V برابر ۰/۱۰۱ میلی مول بر گرم و برای کاتالیزگر Fe@B-A-V برابر ۰/۰۹۸ میلی مول بر گرم تعیین شد. این مقادیر نشان دهنده فلزدار شدن حدود ۵۰٪ و ۴۰٪ از موقعیت‌های آمینی به ترتیب در کاتالیزگرهای Fe@B*-A-V و Fe@B-A-V می باشد.

همچنین الگوی پراش پرتو X برای کاتالیزگر Fe@B-A-V در (شکل ۳-۶ (الف)) آورده شده است که با الگوی مشاهده شده برای نمونه Fe@B [۲] (شکل ۳-۶ (ب)) تطبیق کامل دارد و به علت ناچیز بودن مقدار کمپلکس نشانده شده بر روی نانو ذرات پوشش‌دار شده، تغییری در الگوی XRD این نمونه به وجود نیامده است.



شکل ۳-۶: الگوی پراش پرتو X: (الف) نمونه پودر کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-A-V). (ب): (a) Fe₃O₄ (b) Fe₃O₄ پوشش داده شده با یک لایه بوهمیت. (c) Fe₃O₄ پوشش داده شده با سه لایه بوهمیت. (d) بوهمیت

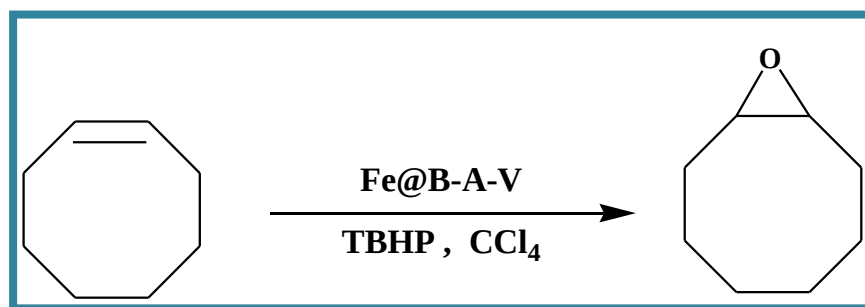
به جهت بررسی ویژگی‌های گرمایی کاتالیزگرهای Fe@B-A-V و Fe@B*-A-V آنالیز حرارتی TG/DTG بکار گرفته شد که در شکل ۳-۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود هر دو نمونه دارای ترموگرام مشابه هستند. یک نوار گرماگیر در حدود دمای ۷۰-۱۵۰°C دیده می‌شود که مربوط به خارج شدن آب جذب شده به صورت فیزیکی می‌باشد و کاهش جرم آن بر اساس TG حدود ۱۵ درصد است. نوار گرماگیر دیگری نیز در حدود ۴۳۰°C وجود دارد با کاهش ۸ درصدی بر اساس TG که مربوط به هیدروکسیل زدایی بوهمیت و تبدیل آن به γ-آلومینا است [۳۰]. در این ترموگرام‌ها، نوار مربوط به سوختن اجزای آلی لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین در محدوده ۳۰۰-۲۰۰ به جهت مقدار ناچیز لیگاند نشانده شده بر روی بستر قابل مشاهده نبوده است.



شکل ۳-۷: نمودار آنالیز حرارتی : (الف) کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-A-V (ب) Fe@B*-A-V.

۳-۳ بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر (Fe@B-A-V)

بدین منظور کاتالیزگر Fe@B-A-V در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن (شکل ۸-۳) بکار گرفته شد و پارامترهای گوناگون از جمله اکسنده، حلال، دما و زمان در این واکنش بررسی گردید و مقادیر بهینه این پارامترها بدست آمد.



شکل ۸-۳: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر (Fe@B-A-V).

۱-۳-۳ بررسی اثر نوع حلال

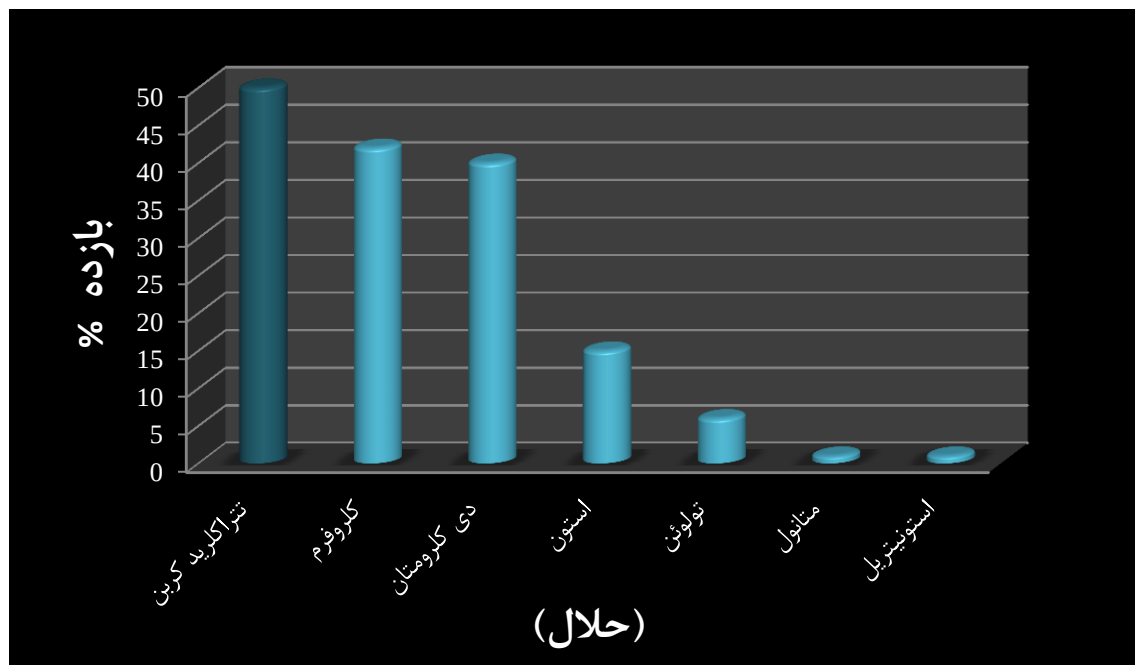
برای بررسی این اثر، واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در حلال‌های متفاوت بر اساس روش گفته شده در قسمت (۱-۴-۲) انجام شد. داده‌های بدست آمده از دستگاه کروماتوگرافی گازی در جدول ۱-۳ و شکل ۹-۳ آورده شده است. حلال‌های با قدرت کوئوردیناسیونی بالا همچون آب و متانول، به علت پیوند قوی با فلز مرکزی از پیوند واکنشگرها به فلز مرکزی جلوگیری و مانع پیشرفت واکنش می‌شوند [۳۱]. از میان حلال‌های به کار گرفته شده، حلال‌های کلردار همچون تتراکلرید کربن، کلروفرم و دی کلرومتان به علت قدرت کوئوردیناسیونی ضعیف بازده بیشتری داشتند که حلال تتراکلرید کربن بعنوان حلال بهینه انتخاب شد. این نتایج تایید کننده‌ی مشاهداتی است که در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه گزارش شده است [۳۲ و ۳۳].

جدول ۳-۱: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش

۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر حلال، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر

(Fe@B-A-V) به مدت ۳ ساعت در شرایط رفلاکس در دمای جوش حلال.

حلال (دمای جوش °C)	بازده فراورده‌ی اپوکسید (درصد)
تتراکلرید کربن (۷۷)	۵۹
کلروفرم (۴۰)	۴۲
دی کلرو متان (۶۱)	۴۰
استون (۵۶)	۱۵
تولوئن (۱۱۰)	۶
متانول (۶۵)	ناچیز
استونیتریل (۸۲)	ناچیز



شکل ۳-۹: بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر حلال، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) به مدت ۳ ساعت در دمای جوش حلال.

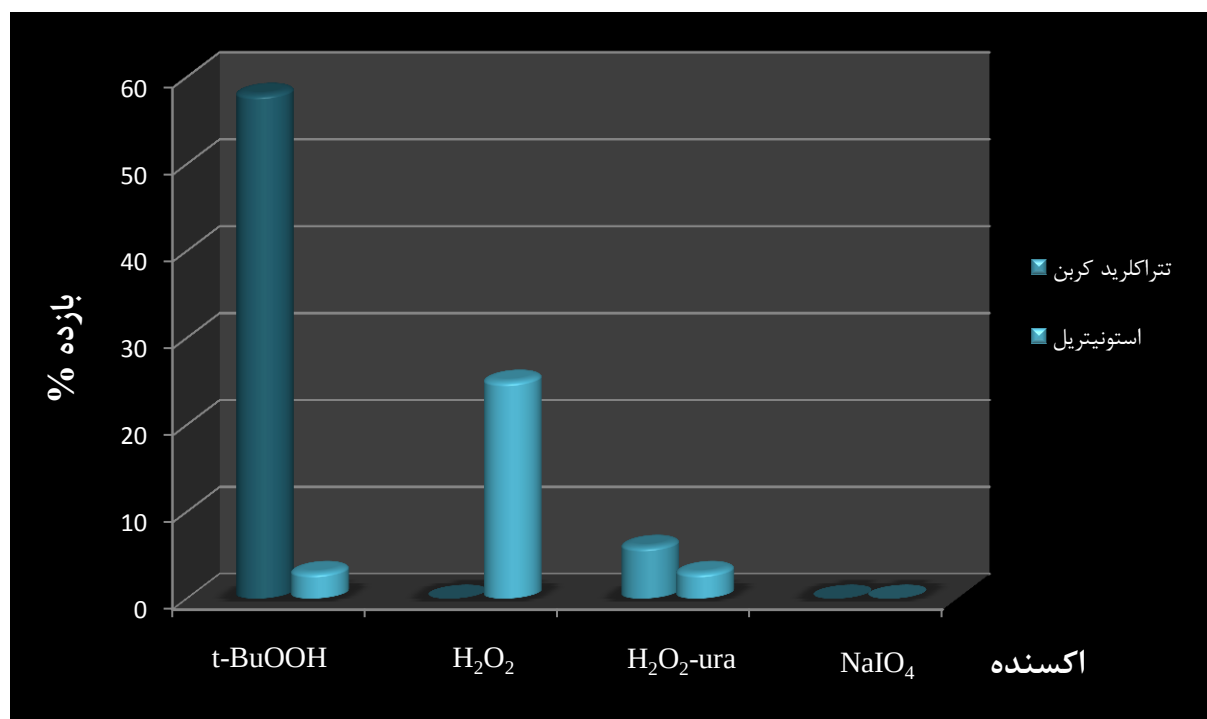
۲-۳-۳ بررسی اثر نوع اکسنده

در راستای بررسی این اثر، بر اساس روش گفته شده در بخش (۲-۴-۲) از اکسنده‌های گوناگون برای واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن استفاده شد. بر اساس نتایج بدست آمده در جدول ۲-۳ و شکل ۳-۱۰، واکنش با اکسنده‌هایی همچون اوره هیدروژن پراکسید، آب اکسیژنه و سدیم پیریدات پیشرفت خوبی ندارد. در حالیکه اکسنده‌ی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید بازده بسیار بالایی دارد، که می‌تواند مربوط به توانایی ترکیب شدن TBHP با فاز ماده اولیه باشد [۲۷] و در نتیجه به عنوان اکسنده بهینه انتخاب شد.

جدول ۲-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش

۵/۰ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر حلال، ۱۲/۱ میلی مول اکسنده + ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-V به مدت ۳ ساعت در دمای جوش حلال.

اکسنده	بازده فراورده‌ی	
	اپوکسید (درصد)	حلال
t-BuOOH	۵۸	تتراکلریدکربن
	ناچیز	استونیتریل
H ₂ O ₂	۰	تتراکلریدکربن
	۲۵	استونیتریل
اوره-H ₂ O ₂	۶	تتراکلریدکربن
	ناچیز	استونیتریل
NaIO ₄	۰	تتراکلریدکربن
	۰	استونیتریل



شکل ۳-۱۰: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر حلال، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) به مدت ۳ ساعت در دمای جوش حلال.

۳-۳-۳ بررسی اثر زمان

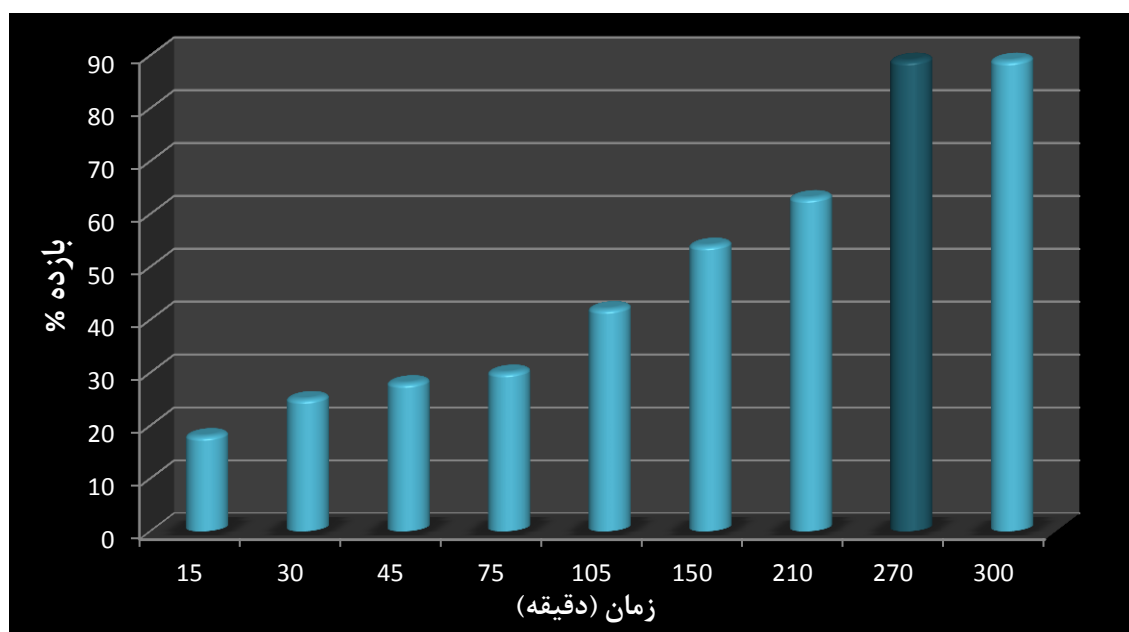
واکنش اپوکسایش در زمان‌های گوناگون بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۳-۴-۲) انجام شد. داده‌های موجود در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۱ نشان می‌دهند که با افزایش زمان، بازده واکنش افزایش می‌یابد تا زمان ۲۷۰ دقیقه که بازده واکنش پس از این زمان ثابت می‌ماند. بنابراین زمان ۲۷۰ دقیقه مناسب‌ترین زمان برای انجام واکنش اپوکسایش است.

جدول ۳-۳: بررسی اثر زمان در اپوکسایش

۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و

۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) در دمای جوش حلال.

زمان (دقیقه)	بازده فراورده‌ی اپوکسید (درصد)
۱۵	۱۸
۳۰	۲۵
۴۵	۲۸
۷۵	۳۰
۱۰۵	۴۲
۱۵۰	۵۴
۲۱۰	۶۳
۲۷۰	۸۹
۳۰۰	۹۰



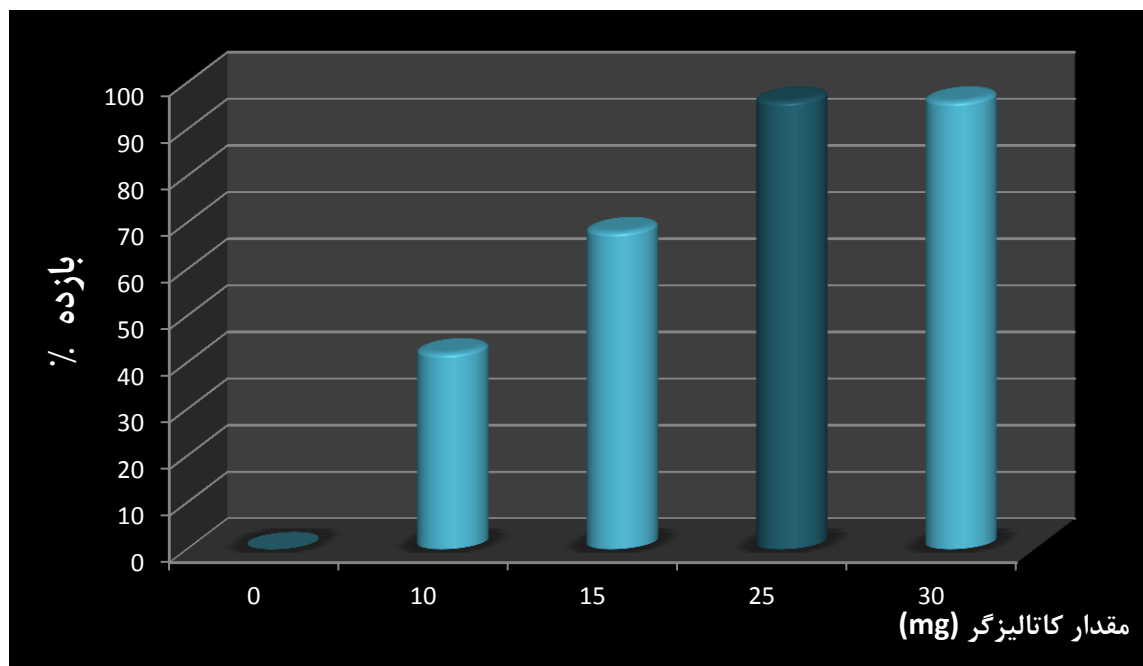
شکل ۳-۱۱: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) در دمای جوش حلال.

۴-۳-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

به منظور بررسی این اثر، ابتدا واکنش اپوکسایش در حضور ترکیبات تهیه شده در مراحل مختلف تهیه بستر (Fe_3O_4 ، Fe@B و Fe@B-A) مورد بررسی قرار گرفت. با بررسی نتایج بدست آمده مشخص شد که این ترکیبات نقش کاتالیزوری در واکنش اپوکسایش ندارند. از طرفی واکنش اپوکسایش سیکلو اکتان در مقادیر متفاوت کاتالیزگر Fe@B-A-V بر اساس روش گفته شده در بخش (۴-۴-۲) انجام شد. داده‌های جدول ۴-۳ و شکل ۳-۱۲ نشان می‌دهند که کارایی کاتالیزوری در این واکنش با افزایش مقدار کاتالیزگر افزایش می‌یابد. وجود کاتالیزگر در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتان برای فعال کردن اکسنده (با ایجاد پیوند اکسنده به یون فلزی) جهت انتقال اکسیژن به آلکن الزامی است. در صورت عدم وجود کاتالیزگر واکنش پیش نمی‌رود [۳۴]. بر اساس نتایج به‌دست آمده، مقدار بهینه‌ی کاتالیزگر (Fe@B-A-V) ۲۵ میلی گرم بود.

جدول ۴-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Fe@B-A-V در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتان با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP بمدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

نوع کاتالیزگر	مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده فراورده‌ی اپوکسید (درصد)
Fe_3O_4	۲۵	۰
Fe@B	۲۵	۰
Fe@B-A	۲۵	۰
Fe@B-A-V	۰	۰
	۱۰	۴۲
	۱۵	۶۸
	۲۵	۹۶
	۳۰	۹۶



شکل ۳-۱۲: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر Fe@B-A-V در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP بمدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

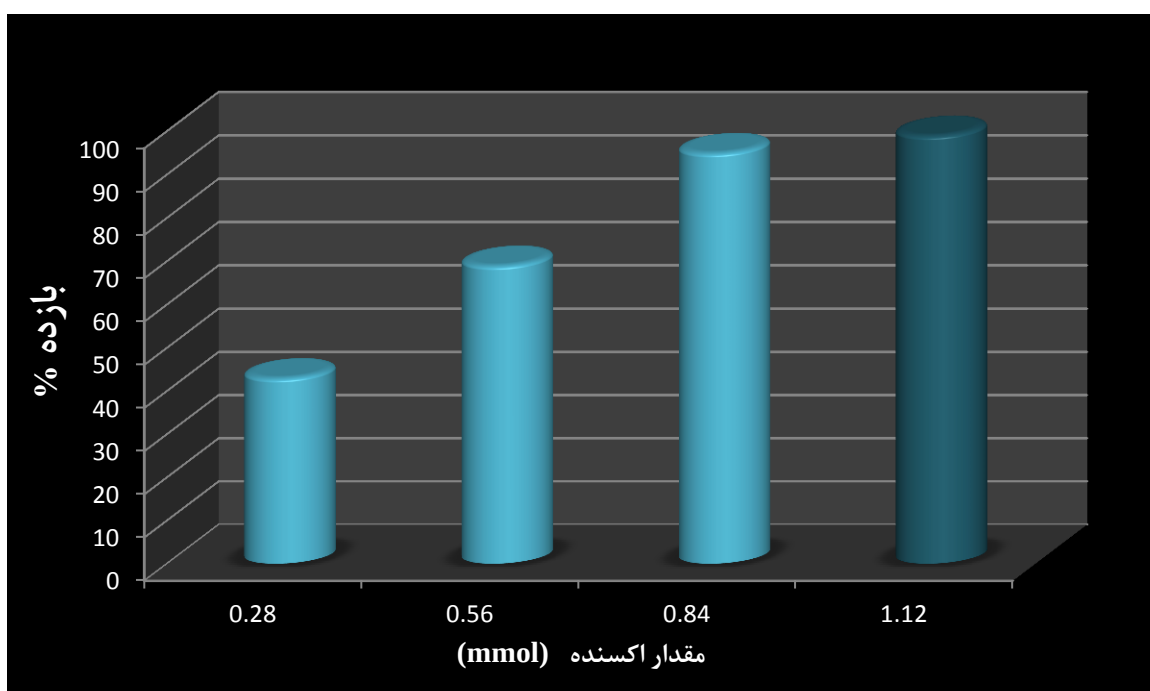
۵-۳-۳ بررسی اثر مقدار اکسنده

به این منظور، واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در مقادیر گوناگون اکسنده‌ی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید براساس روش گفته شده در بخش (۵-۴-۲) انجام شد. نتایج به دست آمده در جدول ۵-۳ و شکل ۳-۱۳ آورده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده، مقدار بهینه‌ی اکسنده‌ی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۱/۱۲ میلی مول انتخاب شد که نسبت به مقدار ۳:۱ (آلکن/ اکسنده) گزارش شده در مراجع کمتر می‌باشد [۳۵].

جدول ۳-۵: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش

۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) و اکسنده TBHP بمدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

بازده فراورده‌ی اپوکسید (درصد)	مقدار اکسنده	
	mmol	ml
۴۳	۰/۲۸	۰/۱
۶۹	۰/۵۶	۰/۲
۹۵	۰/۸۴	۰/۳
۹۶	۱/۱۲	۰/۴



شکل ۳-۱۳: بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) و اکسنده TBHP بمدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

۶-۳-۳ بررسی اثر دما

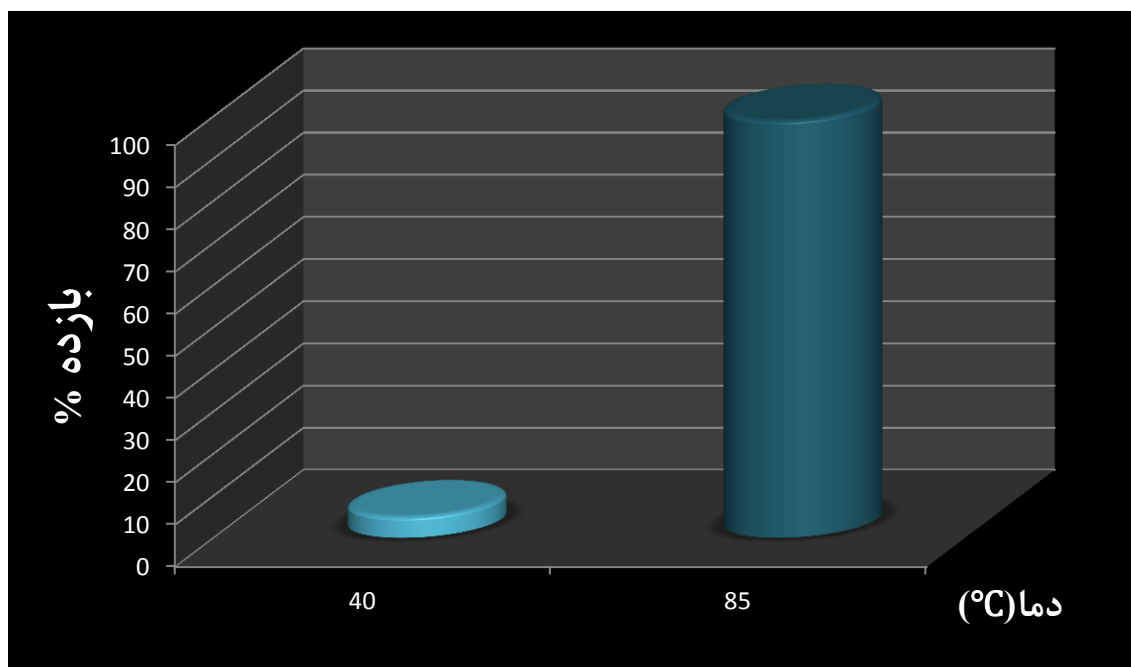
برای بررسی این اثر، واکنش اپوکسایش در دماهای گوناگون بر اساس روش گفته شده در بخش (۶-۴-۲) انجام شد. نتایج به دست آمده در جدول ۶-۳ و شکل ۱۴-۳ آورده شده است. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که هر چه دمای واکنش افزایش یابد، پیشرفت واکنش نیز افزایش می‌یابد. بنابراین دمای 85°C (نقطه جوش تتراکلرید کربن) به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

جدول ۶-۳: بررسی اثر دما در اپوکسایش

۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V)

و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP بمدت ۲۷۰ دقیقه.

بازده فراوده اپوکسید (درصد)	دما ($^{\circ}\text{C}$)
۵	۴۰
۹۸	۸۵



شکل ۱۴-۳: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP بمدت ۲۷۰ دقیقه.

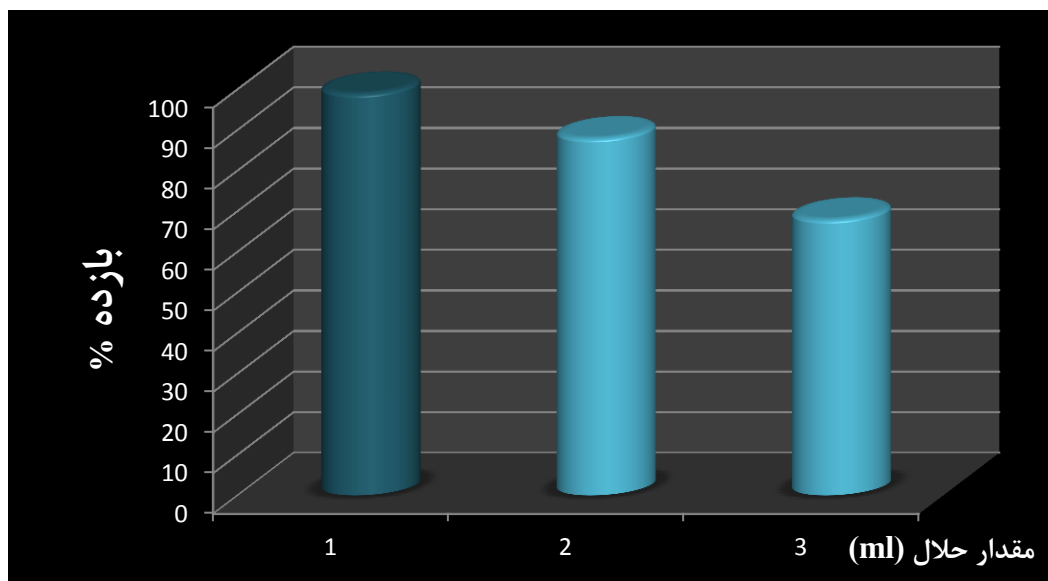
۷-۳-۳ بررسی اثر مقدار حلال

برای بررسی این اثر، واکنش اپوکسایش با مقادیر گوناگون حلال تتراکلرید کربن بر اساس روش گفته شده در بخش (۸-۴-۲) انجام شد. نتایج در جدول ۷-۳ و شکل ۱۵-۳ نشان داده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده هرچه میزان حلال کم تر باشد واکنش پیشرفت بهتری خواهد داشت. بنابراین میزان حلال بهینه، ۱ میلی لیتر انتخاب شد.

جدول ۷-۳: بررسی اثر مقدار حلال CCl_4 در اپوکسایش

۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) به مدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

مقدار حلال (ml)	بازده فراورده‌ی اپوکسید (درصد)
۱	۹۸
۲	۸۸
۳	۶۸



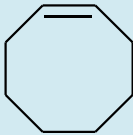
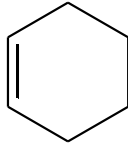
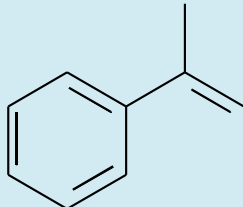
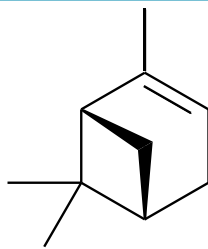
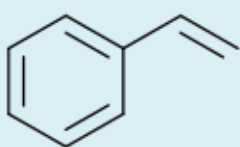
شکل ۳-۱۵: بررسی اثر مقدار حلال CCl_4 در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱/۱۲ میلی مول اکسند TBHP و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) به مدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

۸-۳-۳ بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-A-V

کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-A-V در واکنش اپوکسایش آلکن‌های گوناگون بر اساس روش گفته شده در بخش (۲-۴-۸) مورد استفاده قرار گرفت. داده‌های به دست آمده در جدول ۳-۸ آورده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده از کروماتوگرافی گازی، آلکن‌های غیر خطی و میانی به علت خاصیت الکترون دهنده‌گی بیشتر، بازده بالاتری نسبت به آلکن‌های خطی از خود نشان می‌دهند و از طرفی بر اساس داده‌های به دست آمده سیکلواکتن بازده بیشتری نسبت به سایر آلکن‌ها داشته است.

جدول ۳-۸: بررسی اپوکسایش دیگر آلکن‌ها

۰/۵ میلی مول آلکن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) در دمای جوش حلال.

آلکن	ساختار	زمان (ساعت)	بازده فراوده اپوکسید (درصد)
سیکلواکتن		۴/۵	۹۸
سیکلوهگزن		۴/۵	۹۲
α -متیل استایرن		۵	۸۹
α -پینن		۵	۸۴
استایرن		۹	۸۲
۱-هگزن		۹	۴۷
۱-اکتن		۹	۳۵

۹-۳-۳ بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-A-V در اپوکسایش

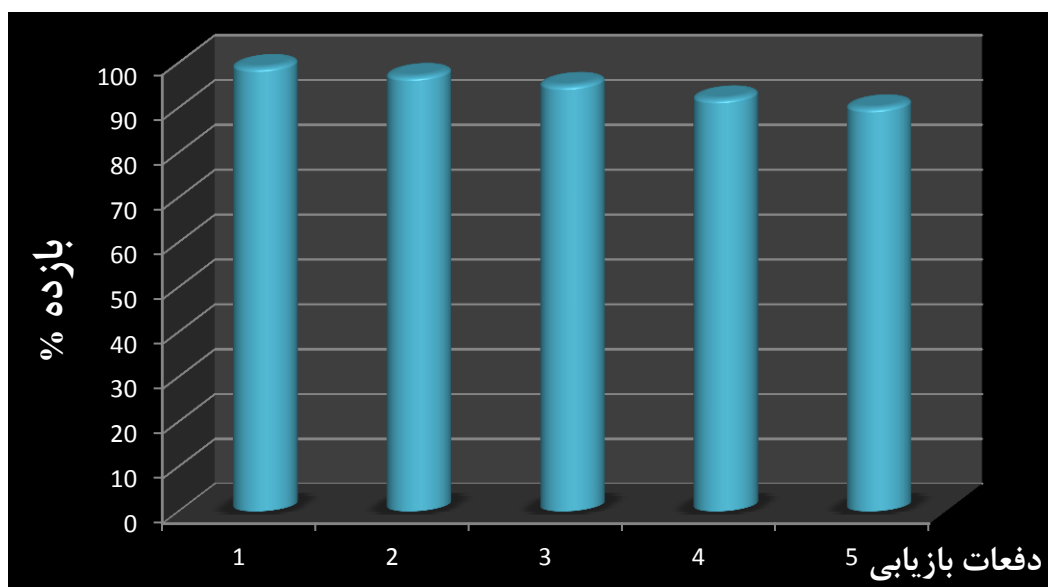
سیکلو اکتن

برای بررسی بازیابی کاتالیزگر، براساس روش گفته شده در بخش (۹-۴-۲) واکنش اپوکسایش انجام شد. داده‌ها در جدول ۹-۳ و شکل ۱۶-۳ آورده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده این کاتالیزگر تا ۵ بار بکارگیری دوباره، ویژگی کاتالیزوری خود را به خوبی حفظ می کند که نشان دهنده پایداری بسیار بالای کاتالیزگر می باشد. مزیت دیگر آن در مقایسه با سایر کاتالیزگرهای ناهمگن، بازیابی ساده-تر کاتالیزگر به سبب خاصیت مغناطیسی آن می باشد.

جدول ۹-۳: بررسی بازیابی کاتالیزگر

۵/۰ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-A-V) و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

مرتبه بازیابی	بازده فراورده‌ی اپوکسید (درصد)
بازیابی اول	۹۹
بازیابی دوم	۹۷
بازیابی سوم	۹۵
بازیابی چهارم	۹۲
بازیابی پنجم	۹۰



شکل ۳-۱۶: بررسی بازیابی کاتالیزگر ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-V و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۲۷۰ دقیقه در دمای جوش حلال.

۱۰-۳-۳ جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری Fe@B-A-V

شرایط بهینه برای کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-A-V بر اساس نتایج به دست آمده از کروماتوگرافی گازی در جدول ۳-۱۰ آورده شده است.

جدول ۳-۱۰: شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن.

مقدار آلکن	۰/۵ میلی مول
حلال	تتراکلرید کربن
اکسنده	t-BuOOH
مقدار کاتالیزگر	۲۵ میلی گرم
مقدار اکسنده	۱/۱۲ میلی مول
زمان	۲۷۰ دقیقه

۳-۴ بررسی کارایی سیستم کاتالیزوری (Fe@B*-A-V) برای اپوکسایش

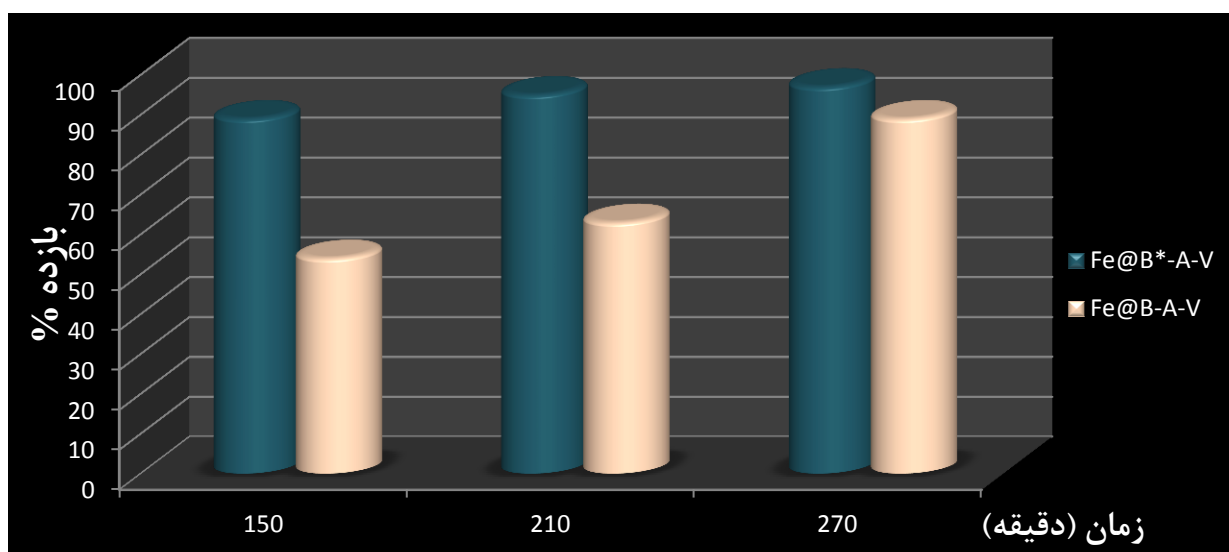
سیکلو اکتن در زمان‌های متفاوت

برای بررسی کارایی کاتالیزگر Fe@B*-A-V، براساس روش گفته شده در بخش (۲-۱-۵) واکنش اپوکسایش انجام شد. داده‌ها در جدول ۳-۱۱ و شکل ۳-۱۷ آورده شده است. بر اساس نتایج به دست آمده واکنش اپوکسایش این کاتالیزگر، در مدت زمان کمتر با بازده بالاتری نسبت به کاتالیزگر Fe@B-A-V انجام شده است.

جدول ۳-۱۱: بررسی کارایی کاتالیزگر (Fe@B*-A-V) در اپوکسایش

۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر CCl₄، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B*-A-V و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال.

بازده فراورده‌ی اپوکسید (درصد)		زمان (دقیقه)
Fe@B-A-V	Fe@B*-A-V	
۵۴	۸۹	۱۵۰
۶۳	۹۵	۲۱۰
۸۹	۹۷	۲۷۰

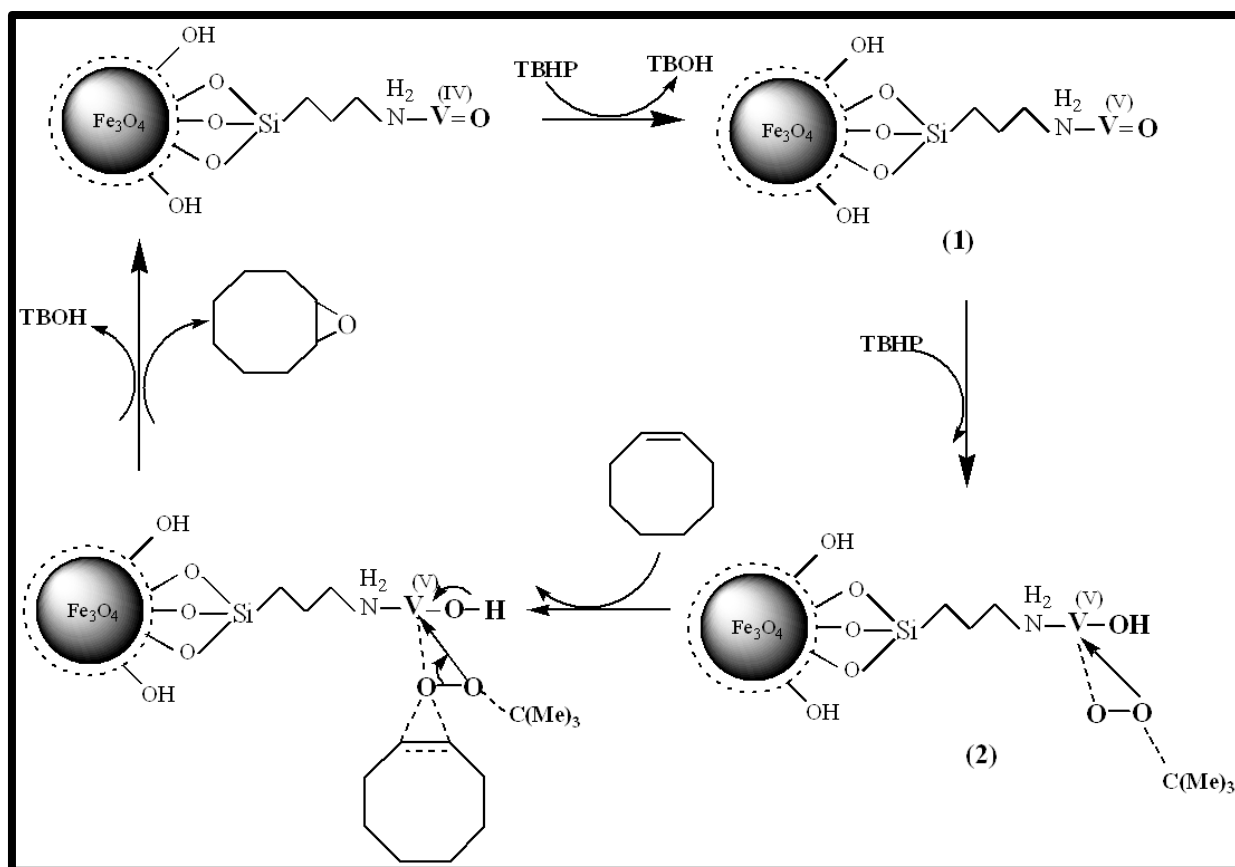


شکل ۳-۱۷: بررسی کارایی کاتالیزگر (Fe@B*-A-V) و (Fe@B-A-V) در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن با ۱ میلی لیتر حلال، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال.

۵-۳ مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم‌های کاتالیزوری

دارای وانادیوم (IV)

بر اساس مکانیسم احتمالی پیشنهاد شده برای کاتالیزگر همگن [۳۶] مشابه با این کاتالیزگر، می‌توان گفت مکانیسم انتقال اکسیژن به این صورت است که ابتدا اکسو وانادیوم (IV) در حضور اکسندهی TBHP به اکسو وانادیوم (V) اکسید می‌شود (۱) و سپس این اکسنده به فلز کوئوردینه می‌شود (۲). در مرحله‌ی بعد، آلکن به اکسنده کوئوردینه می‌شود و با شکسته شدن پیوند دوگانه‌ی آلکن و جدا شدن ترشیو بوتانول، فرآورده‌ی اپوکسید تولید و کاتالیزگر به همان حالت اولیه‌ی خود بازیابی می‌شود (شکل ۱۸-۳).



شکل ۱۸-۳: مکانیسم پیشنهادی در اپوکسایش سیکلو اکتن کاتالیز شده با اکسو وانادیوم.

۳-۶ نتیجه گیری

بارزترین مزیت کاتالیزگرهای سنتز شده در این پژوهش نسبت به سایر کاتالیزگرهای مشابه گزارش شده، جداسازی آسان این کاتالیزگرها از واکنش بوسیلهی آهنربا و در نتیجه استفادهی راحت و مجدد از این کاتالیزگرها می باشد. کارایی این کاتالیزگرها در جدول ۳-۱۲ با کاتالیزگرهای مشابه مقایسه شده است.

جدول ۳-۱۲: مقایسه کارایی کاتالیزگرهای Fe@B-A-V و Fe@B*-A-V با کاتالیزگرهای مشابه.

کاتالیزگر	مقدار کاتالیزگر (میلی مول)	مقدار حلال (میلی لیتر)	نسبت مولی واکنشگر به اکسنده	زمان (دقیقه)	بازده	TOF
V-MCM-41 [۲۶]	۰/۰۰۳	۱۰	۱:۳	۴۸۰	۸۲	۳۴۱/۶۷
کاتالیزگر همگن وانادیوم [۲۷]	۰/۰۰۶	۵	۱:۳	۱۱۴	۸۶	۳۷/۷۲
کاتالیزگر وانادیوم با بستر نانو بوهمیت [۳۷]	۰/۰۰۶	۱	۱:۲	۹۰	۹۳	۷۲/۳۳
Fe@B-A-V	۰/۰۰۲۵	۱	۱:۲	۲۷۰	۹۸	۶۲/۳۶
Fe@B*-A-V	۰/۰۰۲۵	۱	۱:۲	۲۱۰	۹۵	۷۶

۷-۳ آینده نگری

همانطور که گفته شد ترکیبات با بستر مغناطیسی Fe_3O_4 به سبب جداسازی راحت از اهمیت بسیاری برخوردارند. بنابراین یکی از پیشنهاداتی که می‌توان برای ادامه‌ی این پژوهش ارائه داد، عامل‌دار کردن بستر تهیه شده با گروه‌های مرکاپتو به منظور جداسازی جذبی فلزات سنگین همچون جیوه، سرب و ... می‌باشد. از طرفی این ترکیبات به سبب سمیت کم و زیست سازگاری بالا می‌توانند در سیستم تحویل دارو با اتصال دارو بر روی بستر تهیه شده بکار گرفته شوند. همچنین می‌توان فلزاتی همچون پالادیم و پلاتین را بر روی بستر عامل دار شده تثبیت کرد و در واکنش‌های آلی مانند هیدروژن دار کردن، جفت شدن کربن-کربن و ... بکار برد.

پیوست:

محاسبات:

CHN

$$\left\{ \begin{array}{l} 0.2674 = \%N \text{ هیدرولیز معمولی} \quad \frac{\text{mmol N}}{1g \text{ Fe@B}} = \frac{0.2674 g N}{100 g \text{ Fe@B}} \times \frac{1 \text{ mol N}}{14 g N} = 0.19 \text{ mmol N/1g Fe@B} \\ 0.3599 = \%N \text{ هیدرولیز هیدروترمال} \quad \frac{\text{mmol N}}{1g \text{ Fe@B}^*} = \frac{0.3599 g N}{100 g \text{ Fe@B}^*} \times \frac{1 \text{ mol N}}{14 g N} = 0.26 \text{ mmol N/1g Fe@B}^* \end{array} \right.$$

ICP

$$\left\{ \begin{array}{l} 10.02 \text{ ppm} = \text{هیدرولیز معمولی} \\ \frac{\text{mmol V}}{1g \text{ Fe@B} - A} = \frac{10.02 \frac{mg}{lit} V \times 0.05 lit \times \frac{1 \text{ mol}}{50.942 g} V}{0.1 g \text{ Fe@B} - A - V} = \frac{0.098 \text{ mmol V}}{1g \text{ Fe@B} - A - V} \\ 10.38 \text{ ppm} = \text{هیدرولیز هیدروترمال} \\ \frac{\text{mmol V}}{1g \text{ Fe@B}^* - A} = \frac{10.38 \frac{mg}{lit} V \times 0.05 lit \times \frac{1 \text{ mol}}{50.942 g} V}{0.1 g \text{ Fe@B}^* - A - V} = \frac{0.101 \text{ mmol V}}{1g \text{ Fe@B}^* - A - V} \end{array} \right.$$

- [1] L. H. Reddy, J. L. Arias, J. Nicolas, P. Couvreur, **Chem. Rev.**, 112, (2012), 5818.
- [2] Y. Zheng, Sh. Ji, H. Liu, M. Li, H. Yang, **Particuology**, 10, (2012), 751.
- [3] C. Gatel, E. Snoeck, **Surf. Sci.**, 601, (2007), 1031.
- [4] Sh. Si, Ch. Li, X. Wang, D. Yu, Q. Peng, Y. Li, **Cryst. Growth. Design**, 5, (2005), 391.
- [5] J. Lu, X. Jiao, D. Chen, W. Li, **J. Phys. Chem. C**, 10, (2009) , 4012.
- [6] H. Iida , K. Takayanagi , T. Nakanishi, T. Osaka, **J. Colloid. Interf. Sci.**, 314, (2007), 274.
- [7] H. Jiang, Z. Yan, Y. Zhao, X. Hu, H. Lian, **Talanta**, 94, (2012), 251.
- [8] Sh. Yu, G. M. Chow, **J. Mater. Chem.**, 14, (2004), 2781.
- [9] L. Sun, Ch. Zhang, L. Chen, J. Liu, H. Jin, H. Xu, L. Ding, **Anal. Chim. Acta**, 638, (2009), 162.
- [10] C. Sun, J. S. H. Lee, M. Zhang, **Adv. Drug. Deliv. Rev.**, 60, (2008), 1252.
- [11] V. P. Torchlin, **“Nanoparticulates as Drug Carriers”**, Imperial College Press, (2006).
- [12] Veisheh O, Gunn JW, Zhang M. **Adv. Drug.Deliv. Rev.**, 62, (2010), 284.
- [13] V. K. Varadan, L. Chen, J. Xie, **“Nanomedicine: Design and Applications of Magnetic Nanomaterials, Nanosensors and Nanosystems”**, Wiley, (2008).
- [14] Y. Tian, B. Yu, X. Li, K. Li, **J. Mater. Chem.**, 21, (2011), 2476.
- [15] D. K. Kim, Y. Zhang, J. Kehr, T. Klason, B. Bjelke, M. Muhammed, **J. Magn. Magn. Mater.**, 225, (2001), 256.
- [16] Y. Zhu, L. P. Stubbs, F. Ho, R. Liu, Ch. P. Ship, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, **Chem. Cat. Chem.**, 2, (2010), 365.

- [17] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, **Chem. Rev.**, 108, (2008), 2064.
- [18] M. S. Kwon, I. S. Park, J. S. Jang, J. S. Lee, J. Park, **Org. Lett.**, 9, (2007), 3417.
- [19] Z. Yinghuai, L. Kuijin, N. Huimin, L. Chuanzhao, L. P. Stubbs, Ch. F. Siong, T. Muihua, Sh. Ch. Peng, **Adv. Synth. Catal.**, 351, (2009), 2650.
- [20] Y. Kim, M. J. Kim, **Bull. Korean Chem. Soc.**, 31, (2010).
- [21] R. Abu-Reziq, D. Wang, M. Post, H. Alper, **Adv. Synth. Catal.**, 349, (2007), 2145.
- [22] R. Abu-Reziq, H. Alper, D. Wang, M. L. Post, **J. Am. Chem. Soc.**, 128, (2006), 5279.
- [23] F. Madeira , S. Barroso , S. Namorado , P. M. Reis, B. Royo , A. M. Martins, **Inorg. Chim. Acta**, 383, (2012), 152.
- [24] C. Pereira, K. Biernacki, S. L. H. Rebelo, A. L. Magalhães, A. P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, **J. Mol. Catal. A:Chem.**, 312, (2009), 53.
- [25] B. Jarrais, C. Pereira, A. R. Silva, A. P. Carvalho, J. Pires, C. Freire, **Polyhedron**, 28, (2009), 994.
- [26] K. M. Parida, S. Singha, P.C. Sahoo, **J. Mol. Catal. A:Chem.**, 325, (2010), 40.
- [27] Gh. Grivani , A. Dehno Khalaji , V. Tahmasebi , K. Gotoh , H. Ishida, **Polyhedron**, 31, (2012), 265.
- [28] A. Held, J. Kowalska-Kus, A. Łapin' ski, K. Nowin' ska, **J. Catal.**, 306, (2013), 1.
- [29] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, D. P. Gauer: **"Metal Alkoxides"**, Academic Press, New York 2002.
- [30] M. M. Amini, M. Mirzaee, **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, 36,(2005), 19.
- [31] S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Moghadam, Gh. Girvani, **Catal. Commun.**, (2007), 839.
- [32] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, **Catal. Commun.**, 7, (2009), 853.

[33] پایان نامه کارشناسی ارشد آزاده گل محمدپور به راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان، دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۰).

[34] B. Cornils, W.A. Herrman, "*Applied Homogeneous Catalysis With Organometallic Compounds*", 1.2nd.Ed. Wiley-VCH. Weinheim. (2002), 413.

[35] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, "*Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds*", Academic press, New York, (1981).

[36] S. Rayati, F. Ashouri, C. R. Chimie, 15, (2012), 679.

[37] پایان نامه کارشناسی ارشد ماریه میرابراهیمی به راهنمایی دکتر مهدی میرزایی و دکتر بهرام بهرامیان، دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۱).

Abstract

In recent years, nanocomposite materials consisting of core and shell have been attracting great interest and attention of researchers because of their potential in catalysis, environmental protection and biomedical use. Among them, Fe_3O_4 nanoparticles are a kind of promising candidate due to their magnetic properties, chemical stability and low toxicity. However, they can hardly adsorb active components due to lack of functional groups on their surfaces, so in this research, we have been coated boehmite on Fe_3O_4 because boehmite has high surface area, excellent biocompatibility and good chemical stability. Fe_3O_4 NPs were prepared by solvothermal method, and then it was coated with boehmite via conventional and hydrothermal hydrolysis $\{(\text{Fe}@\text{B}), (\text{Fe}@\text{B}^*)\}$. The sol-gel assisted hydrothermal process was optimized for temperature and time and the nano- Fe_3O_4 @boehmite core-shell products were analyzed by TEM. Then $\text{Fe}@\text{B}$ and $\text{Fe}@\text{B}^*$ beds were covalently functionalized with 3-(tri-methoxysilyl)propyl amine $\{(\text{Fe}@\text{B}-\text{A}), (\text{Fe}@\text{B}^*-\text{A})\}$. Then Vanadium oxo sulfate supported on $\text{Fe}@\text{B}-\text{A}$ and $\text{Fe}@\text{B}^*-\text{A}$ beds, $\{(\text{Fe}@\text{B}-\text{A}-\text{V}), (\text{Fe}@\text{B}^*-\text{A}-\text{V})\}$. These catalysts were characterized by FT-IR, ICP, CHN, TG analysis. Then they were used in epoxidation of alkene and yields of products were investigated by GC. The catalytic procedure for $\text{Fe}@\text{B}-\text{A}-\text{V}$ catalyst was optimized for different parameters such as amount of catalyst, solvent, oxidant, temperature and time. Also, our investigation showed that they are completely recoverable and the efficiency of them remains unaltered even after five cycles.

Keywords: Fe_3O_4 nanoparticles, boehmite, hydrothermal, Vanadium oxo sulfate, epoxidation.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

**Preparation and Characterization of Fe_3O_4 Magnetic
Nano-particles@Boehmite Functionalized with Vanadium
Complexes and Investigation of Their Catalytic and
Biologic Application**

By:

P. Gholampour

Supervisors:

Dr. M. Mirzaee

Dr. B. Bahramian

February 2014