





دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

تهیه و شناسایی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشیده شده با بوهمیت عامل دار شده با

کمپلکس مولیبدن و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آن‌ها

دانشجو:

سمانه تیموری

اساتید راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

دکتر مهدی میرزایی

بهمن ۹۲

تشکر و قدردانی

حمد و سپاس خداوند مهربان را که مرا با لطف خود سیراب کرده و نعمت‌ها و رحمت‌هایش را بر من ارزانی داشته...

اکنون که این دوره از تحصیل را به پایان رسانده‌ام، بر خود لازم می‌دانم که از دو گوهر آسمانی خود، پدر و مادر عزیزم، که در تمام زندگیم مرا از لطف خود بهره‌مند ساخته و نگاه پر مهر بر من داشته‌اند، و نیز از خواهر و برادر خوبم، کمال تقدیر و تشکر را داشته باشم. از مادر بزرگ، پدر بزرگ و دایی عزیزم که در این دوره در کنارشان بودم و محبت فراوان بر من داشته‌اند، سپاسگزاری می‌نمایم. از زحمات فراوان اساتید توانمند، دکتر بهرام بهرامیان و دکتر مهدی میرزایی که هم استاد اخلاق بوده‌اند و هم استاد درس، صمیمانه تشکر و قدر دانی می‌نمایم.

و در پایان از دوست و همکار عزیزم، خانم پریچهر غلامپور و نیز از تمامی دوستانم مهربان خود که لحظات زیبایی را برایم رقم زدند، کمال تشکر را دارم و از خداوند، شادی روزافزون و موفقیت ایشان را خواهانم.

تعهد نامه

اینجانب **سمانه تیموری** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشیده شده با بوهمیت عامل دار شده با کمپلکس مولیبدن و بررسی ویژگی‌های کاتالیزوری آن‌ها تحت راهنمایی آقای دکتر بهرام بهرامیان و دکتر مهدی میرزایی 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 می باشد 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 می گردد.
- 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.

امضادانشجو

تاریخ

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 .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

* متن این صفحه نیز باید در ابتدای نسخه های تکثیر شده پایان نامه وجود داشته باشد .

چکیده

در این تحقیق، در مرحله‌ی اول ساختار پوسته- هسته از نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن پوشش داده با بوهمیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Boehmite}$ (Fe@B^* و Fe@B) از طریق فرایند هیدروترمال برای استفاده به عنوان بستر کاتالیزگر سنتز شد. Fe_3O_4 با روش سولوترمال سنتز و سپس پوشش بوهمیت با روش هیدروترمال بر روی آن قرار گرفت. مزیت استفاده از Fe_3O_4 به عنوان بستر کاتالیزگر نسبت به سایر بسترها، خاصیت مغناطیسی است که موجب جداسازی آسان کاتالیزگر از مخلوط واکنش می‌شود. بوهمیت که دارای مساحت سطح بالایی می‌باشد، برای کاهش کلوخه‌ای شدن و افزایش پایداری نانوذرات Fe_3O_4 ، بر روی سطح این ذرات پوشیده شد. Fe@B^* که به علت داشتن بوهمیت دارای تعداد زیادی گروه هیدروکسیل بر روی سطح خود می‌باشد، می‌تواند با لیگاندها و کمپلکس‌های مختلفی عامل‌دار شود. در مرحله‌ی دوم، این نانوذرات به وسیله‌ی رفلکس در حلال تولوئن، با لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، عامل‌دار شدند (Fe@B-A و Fe@B^*-A). آنالیز CHN نشان داد که میزان لیگاند نشانده شده بر بسترهای Fe@B-A و Fe@B^*-A به ترتیب برابر با ۰/۱۹ و ۰/۲۶ میلی مول آمین به ازای هر گرم از بستر آمین‌دار می‌باشد. کمپلکس مولیبدن هگزا کربونیل با فعال-سازی و رفلکس در THF، به وسیله‌ی لیگاند آمین‌دار به بسترهای Fe@B-A و Fe@B^*-A متصل گردید. آنالیز ICP نشان داد که مقدار فلز موجود در هر گرم از کاتالیزگرهای Fe@B-A-Mo و Fe@B^*-A-Mo ، ۰/۰۳۳ و ۰/۰۶۵ میلی مول می‌باشد. سپس، این کاتالیزگر برای شرکت در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن استفاده و مقادیر بهینه در این واکنش به وسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی مشخص شد. این واکنش برای پارامترهای مقدار کاتالیزگر، حلال، مقدار حلال، اکسید کننده، مقدار اکسنده، دما و زمان بهینه سازی شد. بر اساس این نتایج بازده بالای ۹۵٪ برای اپوکسایش ۰/۵ میلی-مول سیکلواکتن، در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo ، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن، ۰/۴ میلی لیتر اکسنده‌ی TBHP و در دمای ۷۶ درجه‌ی سانتیگراد بدست می‌آید. علاوه بر آن، کاتالیزگر Fe@B-A-Mo برای ۵ چرخه با بازده بالای ۸۵٪ درصد در اپوکسایش سیکلواکتن بازیابی شد.

کلید واژه: Fe_3O_4 ، بوهمیت، هیدرولیز، هیدروترمال، اپوکسایش، سیکلواکتن، مولیبدن هگزا کربونیل

مقالات برگرفته از پایان نامه

B. Bahramian, M. Mirzaee, S. Teymouri, P. Gholampour, (1392) "Preparation of Nano- Fe_3O_4 @Boehmite Core-Shell via Hydrothermal Assisted Sol-Gel Processing", 16th Iranian Chemistry Congress, Yazd University.

B. Bahramian, M. Mirzaee, S. Teymouri, P. Gholampour, (1392) "Catalytic Epoxidation of Cycloocten with Molybdenum Hexa-Carbonyl Supported on Amine Functionalized Nano- Fe_3O_4 @Boehmite", 16th Iranian Chemistry Congress, Yazd University.

M. Mirzaee, B. Bahramian, S. Teymouri, P. Gholampour, (1392) "Effect of Time and Temperature on the Preparation of Nano- Fe_3O_4 @Boehmite Core-Shell via Sol-Gel Processing", 15th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Hakim sabzevari University.

M. Mirzaee, B. Bahramian, S. Teymouri, P. Gholampour, (1392) "Catalytic Epoxidation of Cycloocten with Vanadium Oxo Sulfate Supported on Amine Functionalized Nano- Fe_3O_4 @Boehmite", 15th Iranian Inorganic Chemistry Conference, Hakim sabzevari University.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱.....	فصل اول: مقدمه و تئوری.....
۲.....	۱- نانوذرات مغناطیسی.....
۲.....	۲- ساختار هندسی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4
۳.....	۳- روش‌های سنتز نانوذرات مغناطیسی.....
۳.....	۳-۱- رسوب فاز گازی.....
۴.....	۳-۲- لیتوگرافی پرتوی الکترونی.....
۴.....	۳-۳- اکسیداسیون.....
۴.....	۳-۴- هم‌رسوبی شیمیایی.....
۵.....	۳-۵- هیدروترمال و سولوترمال.....
۵.....	۴- پوشش دادن نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن.....
۷.....	۵- کاربرد نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4
۷.....	۵-۱- هایپرترمیا.....
۹.....	۵-۲- استخراج فاز جامد.....
۹.....	۵-۳- کاربرد کاتالیزوری.....
۱۰.....	۵-۳-۱- هیدروژناسیون.....
۱۱.....	۵-۳-۲- هیدروفرمیل‌اسیون.....

۱۲.....	۳-۳-۵- اکسیداسیون.....
۱۴.....	۴-۳-۵- واکنش‌های کوپل شدن کربن- کربن.....
۱۴.....	۱-۴-۳-۵- Cross-couplings میاورا.....
۱۵.....	۲-۴-۳-۵- واکنش‌های سونوگاشیرا.....
۱۵.....	۵-۳-۵- سایر واکنش‌ها.....
۱۷.....	۶- اپوکسایش.....
۱۹.....	۷- هدف.....
۲۰.....	فصل دوم: بخش تجربی.....
	۲- بررسی اپوکسایش آلکن ها با سیستم کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن نشاندۀ شده بر روی نانوذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت.....
۲۱.....	۱-۲- مواد و معرف‌های به کار گرفته شده.....
۲۱.....	۲-۲- دستگاه‌های به کار گرفته شده.....
۲۱.....	۱-۲-۲- دستگاه میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM).....
۲۲.....	۲-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری (CHN).....
۲۲.....	۳-۲-۲- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD).....
۲۲.....	۴-۲-۲- دستگاه (TG).....
۲۲.....	۵-۲-۲- دستگاه (ICP).....
۲۲.....	۶-۲-۲- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC).....

- ۲۳..... ۲-۲-۷- دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)
- ۲۳..... ۲-۲-۸- لامپ فرابنفش (UV)
- ۲۳..... ۲-۲-۹- حمام اولتراسونیک
- ۲۴..... ۲-۳-۳- تهیه ی واکنش گر ها و کاتالیزگر های ناهمگن مولیبدن تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت
- ۲۴..... ۲-۳-۱- تهیه ی آلومینیوم ایزو پروپوکسید
- ۲۴..... ۲-۳-۲- تهیه ی نانو ذرات Fe_3O_4
- ۲۵..... ۲-۳-۳- تهیه ی Fe_3O_4 پوشیده شده با AlOOH به روش هیدرولیز معمولی ($Fe_3O_4@AlOOH$)
- ۲۶..... ۲-۳-۴- تهیه ی Fe_3O_4 پوشیده شده با AlOOH به شیوه ی هیدروترمال
- ۲۷..... ۲-۳-۵- تهیه ی $Fe_3O_4@AlOOH$ عامل دار شده با گروه آمین
- ۲۸..... ۲-۳-۶- تهیه ی کاتالیزگر مولیبدن هگزا کربونیل نشانده شده بر روی نانو $Fe_3O_4@AlOOH$ عامل دار شده با گروه آمین
- ۲۹..... ۲-۴-۴- بررسی فرایند اپوکسایش آلکن ها با کاتالیزگر نا همگن $Fe@B-A-Mo$
- ۲۹..... ۲-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال
- ۲۹..... ۲-۴-۲- بررسی نوع اکسنده
- ۳۰..... ۲-۴-۳- بررسی اثر زمان
- ۳۰..... ۲-۴-۴- بررسی مقدار کاتالیزگر
- ۳۰..... ۲-۴-۵- مقدار اکسنده
- ۳۱..... ۲-۴-۶- بررسی اثر دما

۳۱	۷-۴-۲- بررسی اثر مقدار حلال.....
۳۱	۸-۴-۲- بررسی اپوکسایش سایر آلکن ها.....
۳۲	۹-۴-۲- بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلو اکتن.....
۳۳	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری.....
۳۴	۳- تهیه ی Fe_3O_4 پوشیده شده با $AlOOH$ و کاربرد کاتالیزوی آن.....
۳۴	۱-۳- تهیه ی Fe_3O_4 پوشیده شده با $AlOOH$ به روش هیدرولیز و هیدروترمال.....
۳۶	۲-۳- تهیه ی کاتالیزگرهای ناهمگن $Fe@B-A-Mo$ و $Fe@B^*-A-Mo$
۴۱	۳-۳- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر $Fe@B-A-Mo$
۴۱	۱-۳-۳- بررسی اثر نوع حلال.....
۴۳	۲-۳-۳- بررسی نوع اکسنده.....
۴۴	۳-۳-۳- بررسی اثر زمان.....
۴۵	۴-۳-۳- بررسی مقدار کاتالیزگر.....
۴۷	۵-۳-۳- بررسی مقدار اکسنده.....
۴۸	۶-۳-۳- بررسی اثر دما.....
۴۹	۷-۳-۳- بررسی اثر مقدار حلال.....
۵۰	۸-۳-۳- بررسی اپوکسایش سایر آلکن ها.....
۵۱	۹-۳-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر.....
۵۲	۱۰-۳-۳- جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری $Fe@B-A-Mo$

۳-۴- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم های کاتالیزوری دارای مولیبدن..... ۵۳

۳-۵- نتیجه گیری..... ۵۴

۳-۶- آینده نگری..... ۵۶

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
فصل دوم	
۱-۲- ویژگی های دستگاه کروماتوگرافی گازی.....	۲۳
فصل سوم	
۱-۳- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۸۰ دقیقه.....	۴۲
۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن در حضور ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۸۰ دقیقه.....	۴۳
۳-۳- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo.....	۴۴
۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۱۵۰ دقیقه.....	۴۶
۵-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۵۰ دقیقه.....	۴۷
۶-۳- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۵۰ دقیقه.....	۴۸
۷-۳- بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۸۰ دقیقه.....	۴۹
۸-۳- بررسی اثر نوع آلکن در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo در زمان‌های مختلف.....	۵۱

۳-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر Fe@B-A-Mo در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید

کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی‌گرم از این کاتالیزگر به مدت ۱۵۰ دقیقه..... ۵۲

۳-۱۰- شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن..... ۵۳

۳-۱۱- مقایسه‌ی کارایی کاتالیزگر مولیبدن با کاتالیزگرهای مشابه..... ۵۵

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

فصل اول

- ۱-۱- ساختار بلوری اسپینل معکوس Fe_3O_4 ۲
- ۲-۱- اصلاح سطح نانو ذرات به روش الکترواستاتیکی (a) و فضایی (b) ۵
- ۳-۱- پلی اتیلن گلیکول (a)، پلی وینیل الکل (b)، دکستران (c) و کیتوسان (d) ۶
- ۴-۱- دافعه‌ی الکتروفضایی ۷
- ۵-۱- لیپوزوم کاتیونی مغناطیسی ۸
- ۶-۱- کمپلکس کایرال رودیم تثبیت شده بر روی نانوذره‌ی Fe_3O_4 پوشیده شده با اکسید سیلیسیم ۱۱
- ۷-۱- هیدروژناسیون کتون آروماتیک با استفاده از کاتالیزگر رودیم تثبیت شده بر نانوذره‌ی مغناطیسی ۱۱
- ۸-۱- کاتالیزگر رودیم تثبیت شده بر Fe_3O_4 پوشیده شده با SiO_2 (a) و هیدروفرمیلایون استایرن توسط این کاتالیزگر (b) ۱۲
- ۹-۱- کاتالیزگر Fe_3O_4 عامل‌دار شده با TEMPO (a) و کاربرد این کاتالیزگر در اکسیداسیون بنزیل الکل به بنزالدهید در حضور کاتالیزگرهای Mn^{2+} و Cu^{2+} (b) ۱۳
- ۱۰-۱- کاتالیزگر متالوپورفیرین تثبیت شده بر نانو ذرات Fe_3O_4 پوشیده شده با SiO_2 (a) و استفاده از این کاتالیزگر در اکسایش سیکلو هگزان به وسیله‌ی یدوسیل بنزن (b) ۱۳
- ۱۱-۱- کاتالیزگر پالادیم (β -اکسو ایمیناتو) (فسفانیل) تثبیت شده بر Fe_3O_4 پوشیده شده با SiO_2 (a) و کاربرد آن در واکنش کوپل شدن سوزوکی- میائورا مربوط به آریل کلرید و آریل برومید اسید که در آن (b) ۱۴
- ۱۲-۱- کاتالیزگر SiO_2 جفت شده با نانوذرات Fe_3O_4 و Pd (a) و استفاده از این کاتالیزگر برای شرکت کردن آریل یدید و برمید در واکنش سونوگاشیرا (b) ۱۵

۱-۱۳- نمایی از کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PANI}@\text{Au}$ (a)، تصویر TEM این کاتالیزگر (b) و بزرگ‌نمایی حاصل از تصویر (c)..... ۱۶

۱-۱۴- نمایی از کاتالیزگر Fe_3O_4 محصور شده در PPy که با نانوذرات Pd پوشیده شده است (a) و تصویر TEM این کاتالیزگر (b)..... ۱۷

۱-۱۵- نمایی از کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (a)، تصویر TEM این کاتالیزگر (b) و بزرگ‌نمایی حاصل از تصویر (c)..... ۱۷

فصل دوم

۲-۱- تصویر راکتور استیل..... ۲۶

فصل سوم

۳-۱- نمایی از جذب الکوکسید بر سطح اکسید آهن و ایجاد ساختار پوسته- هسته..... ۳۵

۳-۲- تصاویر TEM مربوط به ایجاد پوشش به روش هیدروترمال در شرایط مختلف : (a) ۲۰ ساعت در ۱۰۰ درجه‌ی سانتیگراد، (b) ۵ ساعت در ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و (c) ۵ ساعت در ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد..... ۳۵

۳-۳- طیف IR بستر $\text{Fe}@\text{B}^*$ ۳۶

۳-۴- اتصال لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به بستر $\text{Fe}@\text{B}$ و $\text{Fe}@\text{B}^*$ ۳۶

۳-۵- تهیه‌ی کاتالیزگرهای $\text{Fe}@\text{B}-\text{A}-\text{Mo}$ و $\text{Fe}@\text{B}^*-\text{A}-\text{Mo}$ ۳۷

۳-۶- طیف IR بسترهای آمین‌دار : (a) $\text{Fe}@\text{B}^*-\text{A}$ و (b) $\text{Fe}@\text{B}-\text{A}$ ۳۸

۳-۷- طیف IR مربوط به $\text{Fe}@\text{B}^*-\text{A}-\text{Mo}$ ۳۹

۳-۸- طیف IR مربوط به $\text{Fe}@\text{B}-\text{A}-\text{Mo}$ ۳۹

۳-۹- نمودار آنالیز حرارتی مربوط به $\text{Fe}@\text{B}^*-\text{A}-\text{Mo}$ ۴۰

۳-۱۰- نمایی از واکنش اپوکسایش سیکلوهگزن در حضور اکسنده‌ی TBHP، حلال تتراکلرید کربن و کاتالیزگر $\text{Fe}@\text{B}-\text{A}-\text{Mo}$ ۴۱

- ۱۱-۳- بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo ۱ میلی‌لیتر حلال به مدت ۱۸۰ دقیقه..... ۴۲
- ۱۲-۳- بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۸۰ دقیقه..... ۴۳
- ۱۳-۳- بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo..... ۴۵
- ۱۴-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP به مدت ۱۵۰ دقیقه..... ۴۶
- ۱۵-۳- بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۵۰ دقیقه..... ۴۸
- ۱۶-۳- بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۵۰ دقیقه..... ۴۹
- ۱۷-۳- بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۸۰ دقیقه..... ۵۰
- ۱۸-۳- بررسی بازیابی کاتالیزگر Fe@B-A-Mo در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی‌گرم از این کاتالیزگر به مدت ۱۵۰ دقیقه..... ۵۲
- ۱۹-۳- مکانیسم میمن در اپوکسایش پروپیلن کاتالیز شده با کمپلکس مولیبدن..... ۵۴

فصل اول

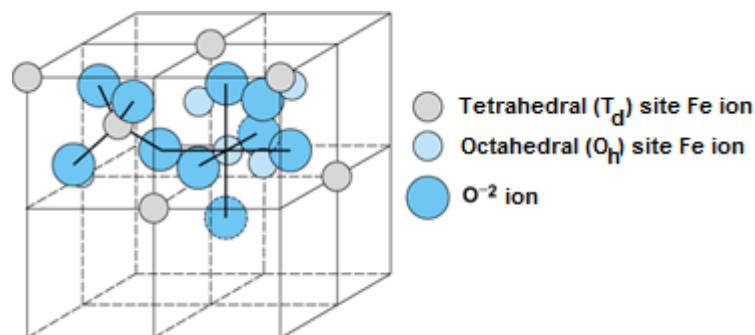
مقدمه

۱- نانوذرات مغناطیسی

مواد نانو در سال‌های اخیر به دلیل ویژگی‌های متفاوت مکانیکی، الکتریکی، الکترونیکی، نوری، سطحی و مغناطیسی توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌اند. نانو ذرات مغناطیسی یکی از مهم‌ترین مواد نانو در تحقیقات فیزیک و شیمی می‌باشند که در آینده دارای کاربردهای بسیار نویدبخشی خواهند بود [۱۳]. از این میان، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 دارای ویژگی‌هایی مانند سمیت کم [۱۸] و سنتر آسان می‌باشند که موجب استفاده گسترده آنها در علم شیمی و بیوشیمی شده است که در ادامه به بررسی ساختار، روش‌های سنتر و کاربردهای آنها پرداخته می‌شود.

۲- ساختار هندسی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

Fe_3O_4 دارای ساختار اسپینل معکوس از FCC با پارامتر شبکه $a=1.8397$ نانومتر در 300°C درجه‌ی کلون می‌باشد (شکل ۱-۱). ساختار AB_2O_4 آن شامل ۸ واحد Fe_3O_4 به ازای یک سلول واحد است. $\frac{1}{3}$ از کاتیون‌های آهن، Fe^{2+} و $\frac{2}{3}$ دیگر، Fe^{3+} هستند. کاتیون‌های Fe^{2+} تماماً در مکان‌های B اکتاهدرال قرار دارند. کاتیون‌های Fe^{3+} هم نیمی در مکان‌های B اکتاهدرال و نیمی در مکان‌های A تتراهدرال قرار گرفته‌اند (شکل ۱-۱) [۳].



(شکل ۱-۱): ساختار بلوری اسپینل معکوس Fe_3O_4 [۳۳]

۳- روش‌های سنتز نانوذرات مغناطیسی

نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در سیستم‌های تحویل دارو^۱ (DDS) تصویربرداری رزونانس مغناطیسی^۲ (MRI)، درمان سرطان و واکنش‌های کاتالیزوری کاربرد دارند. برای چنین کاربردهایی اندازه، خواص مغناطیسی و ویژگی سطح نانوذرات بسیار مهم هستند. این ویژگی‌ها، تحت تأثیر روش انتخاب شده برای سنتز ذرات می‌باشند [۴]. دو مورد از روش‌های اصلی پیشنهاد شده برای سنتز نانوذرات Fe_3O_4 عبارتند از:

۱- روش‌های فیزیکی: که شامل رسوب فاز گازی^۳ و لیتوگرافی پرتوی الکترونی^۴ می‌باشد.

۲- روش‌های شیمی تر: که عبارتند از اکسیداسیون، هم‌رسوبی شیمیایی^۵، هیدروترمال و سولوترمال^۶، سل-ژل، تزریق جریان^۷، الکتروشیمیایی و تخریب سونوشیمیایی^۸ [۵]، که در ادامه به ۳ مورد اول اشاره خواهد شد.

۳-۱- رسوب فاز گازی

این روش سنتزی، منجر به تولید نانوساختارهای یک بعدی اکسید آهن شده و بر اصل فرایند کاتالیزوری رسوب بخار شیمیایی پیش‌ماده مولکولی $[Fe(OBu^t)_3]_2$ بر روی سطح آلومینای نشانه-

¹ Drug Delivery Systems

² Magnetic Resonance Imaging

³ Gas Phase Deposition

⁴ Electron Beam Lithography

⁵ Chemical Coprecipitation

⁶ Hydrothermal and Solvothermal

⁷ Flow Injection

⁸ Sonochemical Deposition

گذاری شده با طلا استوار است. تخریب دمایی ذرات Fe^{3+} در فشار پایین، این یون را به طور جزئی به Fe^{2+} احیا کرده و منجر به شکل‌گیری Fe_3O_4 نانوذره در دماهای بالا می‌شود. وجود ذرات طلا بر روی سطح آلومینا، رشد یک بعدی نانوذرات اکسید آهن را کاتالیز می‌کند [۵].

۳-۲- لیتوگرافی پرتوی الکترونی

این روش فیزیکی به وسیله تبدیل پی‌درپی ذرات آهن به اکسید آهن (Fe_3O_4) با یک پرتو الکترونی انجام می‌شود. این پرتو الکترونی در یک الگوی مشخص به یک سطح پوشیده شده با لایه نازک ذرات آهن تابیده شده و منجر به تولید نانوذرات اکسید آهن می‌شود [۵].

۳-۳- اکسیداسیون

در این روش آماده‌سازی در شیمی تر، برای سنتز کلئیدهای کوچک فریت (Fe_3O_4) استفاده شده و به وسیله اکسیداسیون جزئی ژل فروس هیدروکسید با اکسیدکننده‌های مختلف، انجام می‌شود [۵].

۳-۴- هم‌رسوبی شیمیایی

رسوب هم‌زمان یون‌های Fe^{2+} , Fe^{3+} در نسبت ۱ به ۲ در محیط قلیایی یکی از راحت‌ترین و پرکاربردترین روش‌ها برای سنتز نانوذرات Fe_3O_4 می‌باشد.



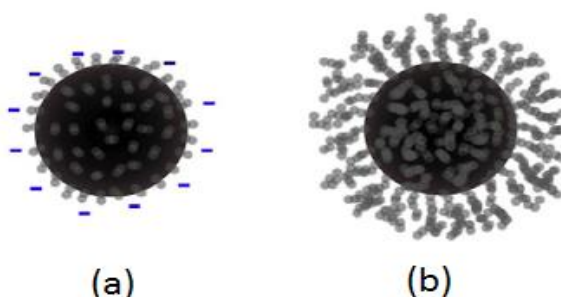
در این نوع سنتز، اندازه ذرات از طریق کنترل غلظت باز و دمای محلول، قابل تنظیم است [۴]. نوع خاصی از هم‌رسوبی به کمک تهیه امولسیون پایدار از آب در مایع غیرقطبی (روغن)، با سورفاکتانت مناسب، انجام می‌شود که ذرات آب پخش شده در روغن نقش میکرو و یا نانوراکتورهای را برای تولید و رشد هسته‌های Fe_3O_4 ایفا می‌کنند [۹].

۳-۵- هیدروترمال و سولوترمال

از این دو روش برای سنتز نانوذرات مغناطیسی در محیط‌های آلی و آبی و در دما و فشار بالا استفاده می‌شود. دمای بالا نقش هسته‌زایی و رشد سریع نانوذرات تازه تشکیل شده را دارد [۵] و موجب بهبود کیفیت نانوکریستال‌ها و در نتیجه خواص مغناطیسی آنها می‌شود [۹].

۴- پوشش دادن نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن

نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در کنار تمام مزیت‌های خود دارای معایبی نیز هستند. این ذرات به علت کمبود گروه‌های عاملی بر روی سطح خود، به سختی قادر به جذب ترکیبات فعال بوده [۲] و تمایل به کلوخه‌ای شدن دارند. در سیستم‌های بیولوژیکی در pH های حدود ۶/۸ برای مدت طولانی پایدار نبوده [۱۲] و یون‌های آهن ناشی از تجزیه آنها موجب ایجاد مسمویت آهن می‌شود که یکی از اثرات آن آسیب DNA است [۱۴]. بنابراین این ذرات برای افزایش کارایی و پایداری، نیازمند به اصلاح سطح می‌باشند. اصلاح سطح موجب افزایش پایداری فیزیکی ذرات شده، قابلیت پخش شدن آنها را در محیط‌های آبی افزایش داده و گروه‌های عاملی لازم را برای کاربرد در موارد مختلف به آنها می‌دهد [۵]. برای اصلاح سطح نانوذرات، دو راه وجود دارد (شکل ۲-۱) :



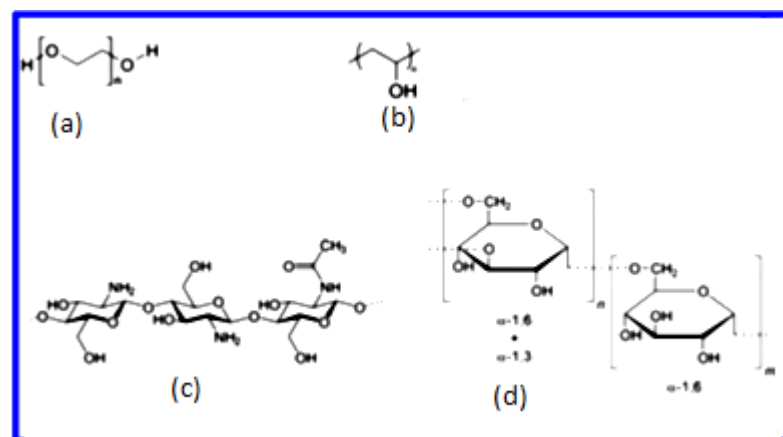
شکل (۲-۱) : اصلاح سطح نانو ذرات به روش الکترواستاتیکی (a) و فضایی (b) [۲۰]

۱- دافعه الکترواستاتیکی: در این روش از طریق ایجاد بار سطحی بر روی نانوذرات و تولید دافعه الکترواستاتیکی، به عنوان مثال از طریق افزودن نمک، اصلاح سطح صورت می‌گیرد.

۲- دافعه فضایی: این دافعه از طریق ایجاد ممانعت فضایی بر روی سطح نانوذرات، جهت جلوگیری از اتصال آنها به یکدیگر، انجام شده [۱۲] و به چند صورت قابل اجرا می‌باشد، مانند:

الف- اتصال پایدارکننده‌های مونومری دارای گروه‌های عاملی کربوکسیلات، فسفات و سولفات مانند آلکان سولفونیک و آلکان فسفونیک اسیدها.

ب- اتصال پایدارکننده‌های پلیمری مانند پلی‌اتیلن گلیکول^۹، پلی وینیل الکل^{۱۰}، دکستران^{۱۱}، کیتوسان^{۱۲} و ... (شکل ۳-۱) [۲].



شکل (۳-۱): پلی اتیلن گلیکول (a)، پلی وینیل الکل (b)، دکستران (c) و کیتوسان (d) [۵]

پلیمرهای نامبرده، در حین و یا بعد از سنتز نانوذرات بر روی سطح نانو آنها قرار گرفته [۹] که این

پلیمرها در صورت باردار بودن، علاوه بر دافعه فضایی، می‌توانند دافعه الکترواستاتیکی را نیز اعمال

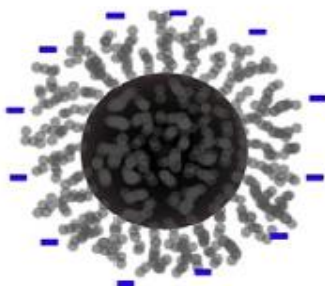
⁹ Poly(Ethylene Glycol)

¹⁰ Poly(Vinyl Alcohol)

¹¹ Dextran

¹² Chitosan

کنند (شکل ۴-۱) [۲].



شکل (۴-۱) : دافعه‌ی الکتروفضایی [۲۰]

ج - اتصال پایدارکننده‌های معدنی مانند طلا، گرافیت، بوهمیت و ... این پایدارکننده‌ها موجب افزایش پایداری و حلالیت ذرات در محیط آبی شده و اتصال مولکول‌ها را بر روی نانوذره، آسان می‌کند [۵]. مانند بوهمیت که موجب پایداری نانوذرات می‌شود، حاوی گروه‌های هیدروکسیل فراوان است و با محیط‌های زیستی نیز سازگاری دارد [۲].

۵- کاربرد نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4

نانوذرات Fe_3O_4 با توجه به کاربردشان اصلاح سطح شده و به علت داشتن ماهیت مغناطیسی، پتانسیل بالایی را برای کاربرد در زمینه‌های مختلف مانند درمان هایپرترمیا^{۱۳}، استخراج فاز جامد^{۱۴}، نانوکاتالیزگرهای قابل بازیافت مغناطیسی و ... دارند [۲] که در ادامه به بررسی این سه کاربرد می‌پردازیم.

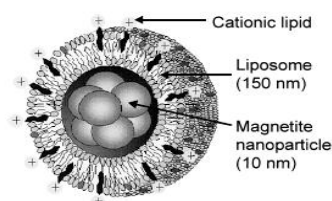
۵-۱- هایپرترمیا

نانوذرات مغناطیسی، اندازه ابعادی از چند تا ده‌ها نانومتر دارند. اندازه آنها برابر یا کوچک‌تر از

¹³ Hyperthermia treatment

¹⁴ Solid Phase Extraction (SPE)

پروتئین‌ها، سلول‌ها و ویروس‌ها می‌باشند و به همین علت می‌توانند با اجزاء بیولوژیکی، برهمکنش داشته باشند. این مزیت، در کنار داشتن قابلیت حرکت کردن و گرما دادن امکان استفاده آنها را در کاربردهای زیستی مثل هایپرترمیا، تحویل دارو و ... فراهم می‌سازد. هایپرترمیای مغناطیسی یک درمان گرمایی برای سلول‌های سرطانی است و بر مبنای حساس‌تر بودن سلول‌های سرطانی به گرما، نسبت به سلول‌های سالم، استوار است. در این میان، نانوذرات مغناطیسی به عنوان عامل گرم‌کننده استفاده می‌شوند [۱۵]. در این روش میدان مغناطیسی خارجی بر روی یک تومور تنظیم و نانوذرات مغناطیسی به سمت تومور هدایت شده و غلظت آنها در اطراف تومور به کمک همین میدان خارجی و یا به وسیله تزریق مستقیم به تومور، زیاد می‌شود. وقتی نانوذرات جذب تومور شدند، یک میدان مغناطیسی متناوب اعمال می‌شود [۱۸]. همه اجسام آهنی، وقتی در میدان مغناطیسی متناوبی قرار می‌گیرند، جریان القایی در آنها به وجود می‌آید. فلز نیز در برابر حرکت جریان القایی مقاومت کرده و گرما تولید می‌شود که به آن گرم کردن القایی گویند [۲۹]. با این عمل دما به بیش از ۴۱ درجه سانتیگراد افزایش می‌یابد. اگر این گرمادهی به مدت ۳۰ دقیقه ادامه یابد، احتمال از بین رفتن تومور به صورت مؤثر وجود خواهد داشت [۱۸]. به عنوان نمونه می‌توان به مگنتولیپوزوم‌ها^{۱۵} اشاره کرد که یک نوع وزیکول شامل نانوذرات مغناطیسی است. مگنتولیپوزوم شامل نانوذرات مغناطیسی است که در داخل یک فسفولیپید دو لایه (لیپوزوم) قرار گرفته‌اند و می‌توان با انجام اصلاح سطح بر روی آن، از این ذرات برای اتصال به بافتی خاص و درمان هایپرترمیا استفاده کرد (شکل ۱-۵) [۳۰].



شکل (۱-۵) : لیپوزوم کاتیونی مغناطیسی [۳۰]

¹⁵ Magneto Liposome

۵-۲- استخراج فاز جامد

برای حذف آلاینده‌های زیست محیطی مانند یون‌های فلزی و نیز برای افزایش غلظت گونه‌های با مقدار بسیار کم در ماتریس‌های پیچیده جهت انجام آنالیز، از روش استخراج فاز جامد (SPE) استفاده می‌شود. انتخاب جاذب در این روش نقش اصلی را ایفا می‌کند [۱۶]. استفاده از جاذب‌های مغناطیسی در تکنولوژی حامل‌های مغناطیسی^{۱۶} (MCT) مطرح می‌شود که اولین بار توسط رابینسون و همکارانش^{۱۷} در سال ۱۹۷۳ پیشنهاد و اکنون در تثبیت پروتئین و آنزیم، خالص سازی DNA، جداسازی سلول و حذف آلاینده‌های فلزی کاربرد دارد [۶]. برای مثال کربوکسی متیل-β-سیکلو دکسترن جفت شده با Fe₃O₄ و کره‌های Fe₃O₄ پوشیده شده با سیلیکا نمونه‌هایی از جاذب‌های مغناطیسی برای حذف یون‌های فلزی می‌باشند [۱۹]. مواد بر روی نانوذرات Fe₃O₄ هم به صورت فیزیکی و هم به صورت شیمیایی جذب می‌شوند. در جذب فیزیکی، نانوذرات Fe₃O₄ با توجه به pH محیط، بار مثبت یا منفی یافته که می‌توانند در این صورت یون‌های با بار مخالف را بر روی سطح خود جذب کنند. این نوع جذب به شدت تحت تاثیر عوامل محیطی از جمله pH می‌باشد [۲۰]. حامل‌های مغناطیسی Fe₃O₄ را می‌توان با لیگاندهای سازگار با مولکول هدف، عامل‌دار کرد و قدرت جذب را افزایش داد [6] مانند استفاده از لیگاندهای گوگردار برای جداسازی یون‌های Hg²⁺ [22] و یا تغلیظ فسفوپتیدها به کمک Fe₃O₄ پوشیده شده با Al₂O₃ [۷].

۵-۳- کاربرد کاتالیزوری

کاتالیزگرهای همگن به علت حل شدن در محلول واکنش و در اختیار قرار دادن تمام سایت‌های خود برای انجام واکنش، فعالیت و گزینش‌پذیری بالایی را از خود نشان می‌دهند. اما جداسازی این

¹⁶ Magnetic Carrier Technology

¹⁷ Rabinson and co-workers

کاتالیزگرها از محیط واکنش، پیچیده و هزینه‌بر خواهد بود. از این‌رو توجه‌ها به سمت استفاده از کاتالیزگرهای ناهمگن جلب شده است. این کاتالیزگرها یا فلزاتی در ابعاد نانو یا نگهدارنده‌هایی برای فلزات هستند که وقتی اندازه نگهدارنده در حد نانو کاهش یابد، می‌توانند در محلول پخش شده و یک امولسیون همگن را به وجود آورند. با این حال در هنگام بازیافت این کاتالیزگرها مشکلات مشابهی اتفاق می‌افتد. از این‌رو توجه‌ها به سمت استفاده از نانو کاتالیزگرهای مغناطیسی که به راحتی با اعمال میدان مغناطیسی از محلول جدا می‌شوند، جلب شده است. در این کاربرد، نانوذرات مغناطیسی عامل-دار شده و اجزا فعال کاتالیزوری به آنها متصل می‌شوند.

به کمک نانو کاتالیزگرهای مغناطیسی، واکنش‌های مهمی مانند هیدروژناسیون^{۱۸}، هیدروفرسیلاسیون^{۱۹}، اکسیداسیون، واکنش‌های کوپل شدن C-C و ... انجام می‌شود که به بررسی آنها پرداخته می‌شود.

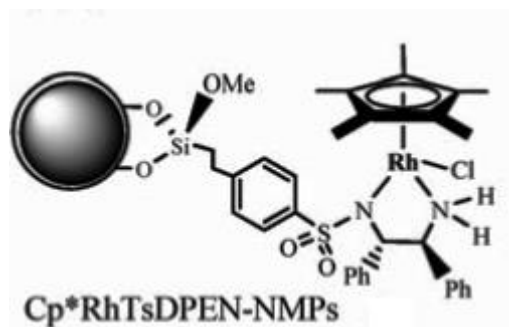
۵-۳-۱- هیدروژناسیون

واکنش هیدروژناسیون نقش مهمی را در تحقیقات صنعتی و علمی به ویژه در زمینه انرژی‌های تجدیدپذیر و پاک ایفا می‌کند [۱]. یکی از واکنش‌های که در این زمینه به وسیله کاتالیزگرهای دارای بستر مغناطیسی انجام شده است، هیدروژناسیون کتون‌های آروماتیک بوده که توسط سان و همکارانش^{۲۰} انجام شده است. آنها کاتالیزگر کایرال رودیم را بر روی نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده شده با SiO_2 تثبیت کرده و برای واکنش‌های گفته شده، بازده‌های بین ۸۰ تا ۹۹ درصد به دست آوردند (شکل‌های ۶-۱ و ۷-۱) [۲۴].

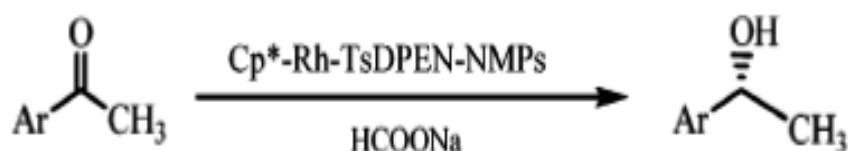
¹⁸ Hydrogenation

¹⁹ Hydroformylation

²⁰ Son and co-workers



شکل (۶-۱) : کمپلکس کایرال رودیم تثبیت شده بر روی نانوذره Fe_3O_4 پوشیده شده با اکسید سیلیسیم [۲۴]



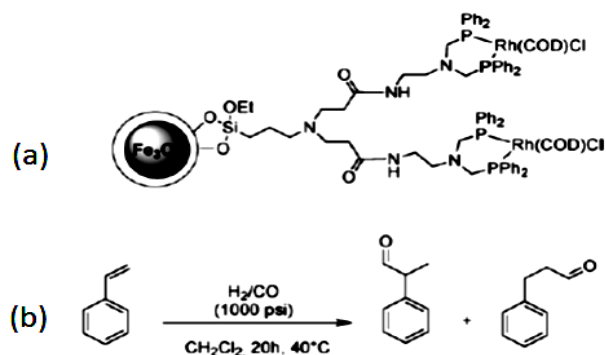
شکل (۷-۱) : هیدروژناسیون کتون آروماتیک با استفاده از کاتالیزگر رودیم تثبیت شده

بر نانوذره‌ی مغناطیسی [۲۴]

۵-۳-۲- هیدروفرمیلاسیون

هیدروفرمیلاسیون یکی از واکنش‌های کاتالیزروی است که به طور وسیعی مورد بررسی قرار گرفته و در صنعت، در مقادیر زیادی کاربرد دارد. گزارش‌های کمی در مورد کاربرد نانوذرات مغناطیسی در این مورد وجود دارد. یک نمونه از این گزارش‌ها، کاتالیزگر ساخته شده توسط پست و همکارانش^{۲۱} می‌باشد. آنها با استفاده از این اصل که ایجاد شاخه بر روی نانوذره موجب افزایش قدرت پخش‌شوندگی آن در محیط‌های آلی می‌شود، اقدام به رشد شاخه‌های پلی‌آمینو آمید بر روی نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده شده با SiO_2 کرده و در نهایت کمپلکسی از فلز رودیم را به آن متصل کردند. از این کاتالیزگر در هیدروفرمیلاسیون استایرن استفاده شده و بازده ۹۸-۹۹ درصد برای آن مشاهده و کاتالیزگر برای ۵ چرخه بدون کاهش در بازده، بازیابی شده است (شکل ۸-۱) [۸].

²¹ Post and co-workers



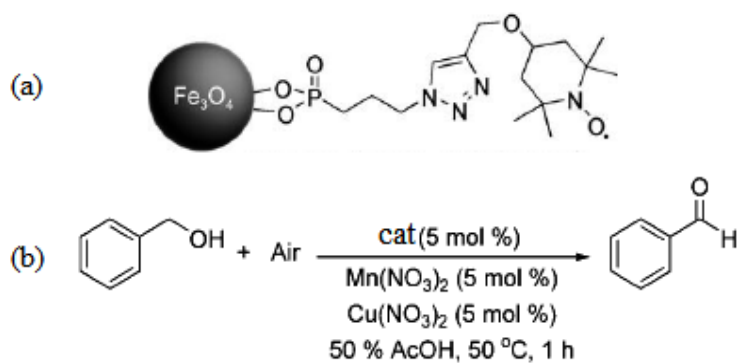
شکل (۸-۱) : کاتالیزگر رودیم تثبیت شده بر Fe_3O_4 پوشیده شده با SiO_2 (a)

و هیدروفرمیلاسیون استایرن توسط این کاتالیزگر (b) [۸]

۵-۳-۳- اکسیداسیون

اکسیداسیون انتخابی الکل‌ها و الفین‌ها، یکی از مهمترین واکنش‌ها و تبدیلات در سنتزهای آلی می‌باشد که معمولاً با استفاده از مقادیر استوکیومتری از اکسیدکننده‌های معدنی مثل اکسیدهای بر پایه کروم و منگنز انجام می‌شود. این کاتالیزگرها اکثراً گران‌قیمت بوده و دارای مقدار زیادی پسماند فلزات سنگین و سمی هستند [۲۷]. از این‌رو تلاش‌های زیادی برای تولید کاتالیزگرهای ناهمگن که از قواعد شیمی سبز پیروی کنند و به راحتی قابل بازیافت باشند، انجام گردیده است [۲۵]. بنابراین از نانوذرات مغناطیسی که فلزات و یا اکسیدکننده‌های دیگر بر روی آنها تثبیت شده بود، استفاده کردند. به عنوان نمونه، گرل و همکارانش^{۲۲} اکسیدکننده گران‌قیمت 2-tetramethyl piperdine-1-oxyl (TEMPO) را بر روی نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت کردند و در کنار کاتالیزگرهای Cu^{2+} , Mn^{2+} برای اکسیدکردن بنزیل الکل به بنزآلدهید استفاده کردند. بازده واکنش، ۹۹٪ گزارش شد و با اصلاح واکنش، کاتالیزگر برای ۲۰ چرخه، با بازده بالای ۸۰ درصدی بازیابی شده است (شکل ۹-۱) [۲۷].

²² Garrell and co-workers

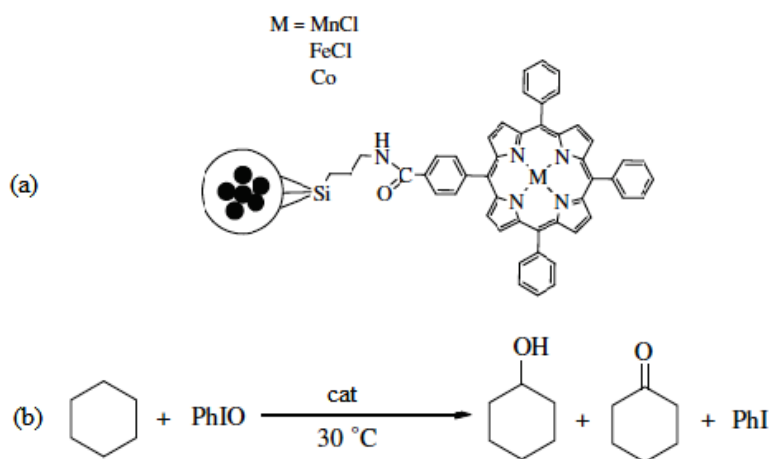


شکل (۹-۱): کاتالیزگر Fe_3O_4 عامل دار شده با TEMPO (a) و کاربرد این کاتالیزگر در اکسیداسیون بنزیل الکل به

بنزالدهید در حضور کاتالیزگرهای Mn^{2+} و Cu^{2+} (b) [۲۷]

نمونه دیگر تثبیت متالوپورفیرین آهن بر روی Fe_3O_4 پوشیده شده با SiO_2 و استفاده از آن برای اکسیداسیون سیکلو هگزان به سیکلو هگزانول و سیکلو هگزانون در حضور یدوسیل بنزن^{۲۳} (PHIO) است که توسط لیو و همکارانش انجام شد. بازده واکنش تولید الکل (C-ol/Total) $\frac{20/2}{32/25}$ به دست

آمد و کاتالیزگر برای ۵ چرخه، بازیابی شد (شکل ۱۰-۱) [۲۲].



شکل (۱۰-۱): کاتالیزگر متالوپورفیرین تثبیت شده بر نانو ذرات Fe_3O_4 پوشیده شده با SiO_2 (a) و استفاده از این

کاتالیزگر در اکسایش سیکلو هگزان به وسیله یدوسیل بنزن (b) [۲۲]

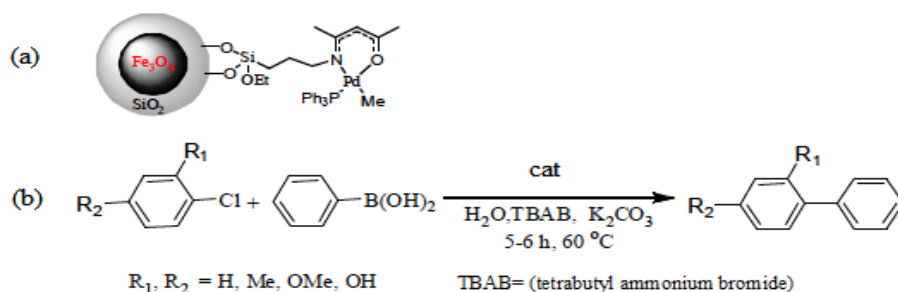
²³ Iodosyl benzen

۵-۳-۴- واکنش‌های کوپل شدن کربن- کربن

کوپل شدن C-C از جمله واکنش‌هایی است که با فلزات واسطه کاتالیز می‌شوند. نقص استفاده از این فلزات، نیاز به مراحل اضافی برای جداسازی فلزهای آلوده و لیگاندهای جدا شده از کاتالیزگر تجزیه شده، می‌باشند. از این رو توجه مراجع علمی به سمت استفاده از نانوذرات مغناطیسی جلب شده است [۱]. در ادامه به بررسی چندگونه از واکنش‌های کوپل شدن C-C پرداخته می‌شود.

۵-۳-۴-۱- سوزوکی- میاورا^{۲۴} Cross-couplings

این واکنش‌ها یکی از قدرتمندترین روش‌ها برای ساخت طیف وسیعی از ترکیبات بی‌آریل هستند که می‌توانند به عنوان واحدهای ساختاری و حدواسط برای سنتز مولکول‌های دارو و پلیمر استفاده شوند. از کاربرد نانوذرات مغناطیسی به عنوان پایه کاتالیزگر در این سنتزها می‌توان به کار جین و همکارانش^{۲۵} اشاره کرد. آنها کمپلکس پالادیم عامل‌دار شده با تری اتوکسی سیلیل را بر روی نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده با SiO_2 تثبیت و از آن برای کوپل کردن آریل کلرید با آریل برونیک اسید استفاده کردند. بازده این واکنش ۸۷-۹۴ درصد بود و کاتالیزگر برای ۱۰ چرخه بدون کاهش قابل توجه در بازده بازیابی شده است (شکل ۱-۱۱) [۲۵].



شکل (۱-۱۱): کاتالیزگر پالادیم (β -اکسو ایمیناتو) (فسفانیل) تثبیت شده بر Fe_3O_4 پوشیده شده با SiO_2 (a) و

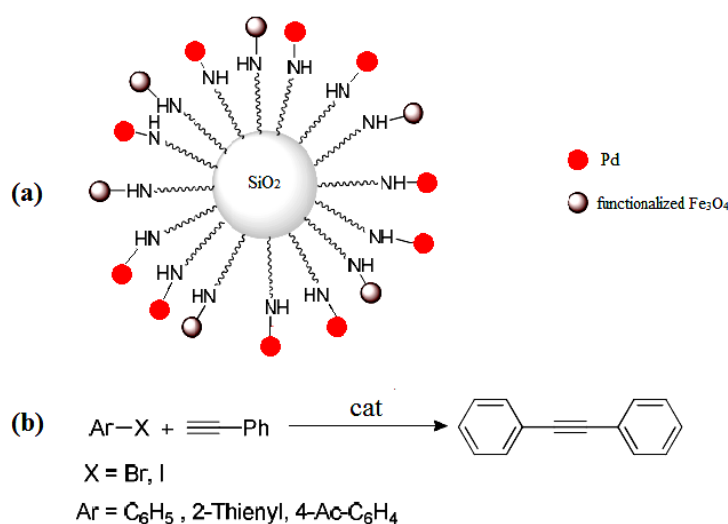
کاربرد آن در واکنش کوپل شدن سوزوکی- میاورا مربوط به آریل کلرید و آریل برونیک اسید (b) [۲۵]

²⁴ Suzuki-Miyaura Cross-couplings

²⁵ Jin and co-workers

۵-۳-۲- واکنش‌های سونوگاشیرا^{۲۶}

کوپل شدن آلکین‌های انتهایی آریل و وینیل هالیدها در حضور کاتالیزگر پالادیم به یکی از مؤثرترین روش‌ها برای ایجاد پیوند C-C است که به دلیل حضور گسترده در تولید محصولات فعال زیستی، بسیار مورد توجه هستند. در این واکنش‌ها برای بازیابی آسان کاتالیزگر، از نانوذرات مغناطیسی استفاده شده است. به عنوان نمونه یئون و همکارانش^{۲۷} نانوذرات SiO_2 را با گروه‌های آمینو، عامل‌دار و ابتدا نانوذرات Fe_3O_4 و سپس نانوذرات Pd را به آن متصل کردند. از این کاتالیزگر برای شرکت کردن آریل یدید و برمید در واکنش سونوگاشیرا استفاده و بازده ۶۵-۱۰۰ درصد را برای آن گزارش کردند (شکل ۱۲-۱) [۲۵].



شکل (۱۲-۱): کاتالیزگر SiO_2 جفت شده با نانوذرات Fe_3O_4 و Pd (a) و استفاده از این کاتالیزگر برای شرکت کردن

آریل یدید و برمید در واکنش سونوگاشیرا (b) [۲۵]

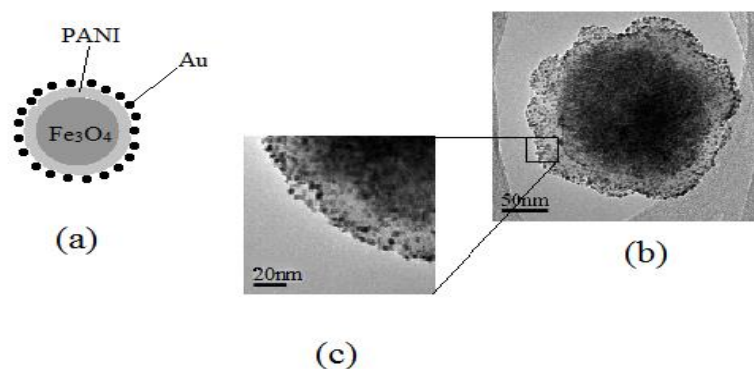
۵-۳-۵- سایر واکنش‌ها

علاوه بر واکنش‌های گفته شده نانوذرات مغناطیسی در طیف وسیعی از واکنش‌ها کاربرد دارند. مانند

²⁶ Sonogashira reactions

²⁷ Hyeon and co-workers

استفاده از آنها به عنوان پایه کاتالیزگر در واکنش‌های احیای رنگ مانند رنگ رودامین B^{۲۸} (Rh-B) که در حضور NaBH₄ با کاتالیزگر Fe₃O₄@PANI^{۲۹}@Au احیا شد. بازده واکنش ۱۰۰ درصد و کاتالیزگر برای ۵ چرخه با بازده بالای ۸۹ درصد بازیابی شد (شکل ۱-۱۳) [۲۳].



شکل (۱-۱۳): نمایی از کاتالیزگر Fe₃O₄@PANI@Au (a)، تصویر TEM این کاتالیزگر (b) و بزرگ‌نمایی حاصل از تصویر b (c) [۲۳]

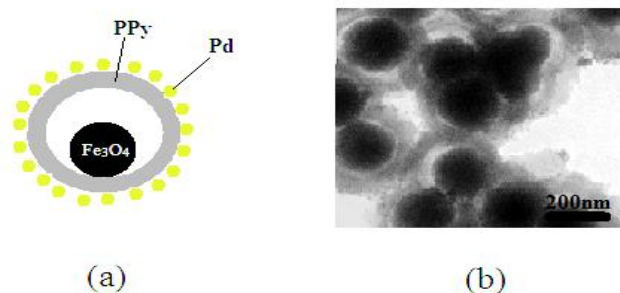
نمونه دیگر، احیای رنگ آبی متیلن^{۳۰} در حضور NaBH₄ با کاتالیزگر Fe₃O₄@PPy^{۳۱}@Pd است. بازده واکنش ۱۰۰ درصد و کاتالیزگر برای ۲۰ چرخه با بازده ۱۰۰ درصد بازیابی شد (شکل ۱-۱۴) [۲۶].

²⁸ Rhodamine B

²⁹ Polyanilin

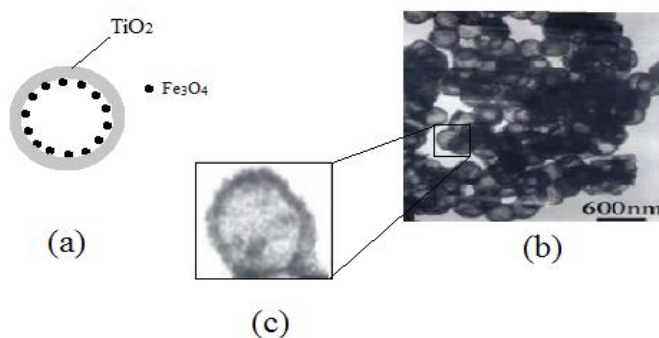
³⁰ Methylene blue

³¹ Polypyrrole



شکل (۱-۱۴): نمایی از کاتالیزگر Fe_3O_4 محصور شده در PPy که با نانوذرات Pd پوشیده شده است (a) و تصویر TEM این کاتالیزگر (b) [۲۶]

نمونه دیگر تخریب رنگ RhB در حضور فوتوکاتالیزگر کروی توخالی $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ است که تخریب کامل رنگ، طی فرایند فوتوکاتالیزوری و بعد از ۸۰ دقیقه صورت پذیرفت. در این کاتالیزگر، نانوذرات Fe_3O_4 بر روی سطح داخلی کره توخالی TiO_2 قرار گرفته‌اند (شکل ۱-۱۵) [۲۸].



شکل (۱-۱۵): نمایی از کاتالیزگر $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (a)، تصویر TEM این کاتالیزگر (b) و بزرگ نمایی حاصل از تصویر b (c) [۲۸]

۶- اپوکسایش

اپوکسایش الفین‌ها نقش مهمی را در تولید محصولات صنعتی داشته و به عنوان حدواسط‌های مواد شیمیایی و دارویی کاربرد دارند. اپوکسید الفین‌های میانی و انتهایی به عنوان پایدار کننده برای هیدروکربن‌های هالوژن، اصلاح کننده‌های رزین و یا به عنوان مواد پوشاننده کاربرد دارند. اپوکسیدهای

انتهایی علاوه بر آن برای تبدیل به هیدروکسی اترها نیز مناسب هستند. که هیدروکسی اترها از مواد مهم در کرم‌ها، لوسیون‌ها و پمادها برای استفاده در مواد آرایشی و دارویی می‌باشند. اکسیدکننده‌های مورد استفاده در این واکنش‌ها هیدروژن پراکسید، آلکیل هیدرو پراکسیدها و ... می‌باشند. ^{۳۲} TBHP از جمله آلکیل هیدروپراکسیدها می‌باشد. این اکسندوها به اندازه‌ی کافی فعال نبوده و از این رو نیازمند کاتالیزگرهایی مانند فلزات واسطه می‌باشند. عناصر واسطه در بالاترین درجه‌ی اکسایش خود، مانند Mo(VI)، V(V) و Ti(IV)، در واکنش با هیدروژن پراکسید و آلکیل هیدرو پراکسید گونه‌های M-OOR و M-OOH را تشکیل می‌دهند که فلز به عنوان اسید لوئیس عمل نموده و بار را از روی پیوند O-O جابه‌جا می‌کند. این کار موجب تفکیک آسان پیوند و فعال شدن اتم اکسیژن برای افزوده شدن به الفین می‌شود. در میان فلزات نام‌برده در درجه‌ی اکسایش بالا، Mo پایدارترین و بهترین کاتالیزگر است و به خوبی حل می‌شود. از این رو کمپلکس‌های گوناگون آن مانند MoO₂(acac) و Mo(CO)₆ در واکنش‌های اپوکسایش استفاده شده‌اند [۱۰]. به عنوان نمونه ونگ و همکارانش^{۳۳} اپوکسایش سیکلواکتن رادر حضور TBHP و کاتالیزگر [MoO₂Cl₂(OPMeph₂)₂] انجام داده و بازده واکنش ۸۳ درصد را برای آن گزارش کرده‌اند. نمونه دیگر اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس MoL₂ (L= Me₂NCH₂CH₂N(CH₂-O-3,5-C₆H₂^tBu₂)) در حضور TBHP است که توسط مارتینز و همکارانش^{۳۴} انجام و بازده ۹۳ درصد برای آن گزارش گردیده است [۱۱]. در مرحله‌ی بعد برای جداسازی آسان‌تر کاتالیزگر، کمپلکس‌های کاتالیزگر را بر روی پایه‌های جامد مانند رزین‌ها، پلی‌مرها، ذرات مغناطیسی و ... تثبیت کردند. مانند کمپلکس دی تیو کاربامات مولیبدن که بر روی رزین تثبیت و بازده ۷۰ درصدی برای این تبدیل گزارش شد [۲۱].

³² t-butylhydroperoxide

³³ Wang and co-workers

³⁴ Martins and co-workers

۷- هدف

همانطور که گفته شد نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 در زمینه‌های مختلفی کاربرد دارند. یکی از این کاربردها استفاده از آنها به عنوان بستر کاتالیزگر است. اما همانطور که اشاره شد این ذرات، تمایل به کلوخه‌ای شدن دارند، مساحت سطح آنها کم بوده و به علت کمبود گروه‌های عاملی بر روی سطح خود، به سختی قادر به جذب ترکیبات فعال مانند کاتالیزگرها می‌باشند. از این رو سطح این نانوذرات به وسیله‌ی مواد آلی یا معدنی مانند بوهمیت، پوشش داده می‌شود. بوهمیت علاوه بر اینکه باعث پایداری نانوذرات Fe_3O_4 می‌شود به سبب داشتن مساحت سطح بالا و گروه‌های هیدروکسیل سطحی فراوان، به راحتی می‌تواند ترکیبات فعال را بر روی سطح خود جذب کند. بنابراین در این پژوهش نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 تهیه و با بوهمیت پوشش داده شد. سپس با تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین عامل‌دار گردید و جهت بررسی واکنش اپوکسایش آلکن‌ها، کمپلکسی از مولیبدن بر روی آن تثبیت شد.

فصل دوم

بخش تجربی

۲- بررسی اپوکسایش آلکن ها با سیستم کاتالیزوری ناهمگن

مولیبدن نشانده شده بر روی نانوذرات مغناطیسی آهن پوشش

داده شده با بوهمیت

کاتالیزگر مورد نظر، با تهیه‌ی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) و پوشاندن آن با بوهمیت (AlOOH) و عامل دار و سپس فلزدار کردن آن، تهیه شد. این کاتالیزگر در اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد و تاثیر پارامترهای حلال و اکسنده و مقدار آنها بر واکنش اپوکسایش، بررسی و بهینه شد.

۲-۱- مواد و معرف های به کار گرفته شده

مواد به کار رفته عبارتند از: ورقه‌ی آلومینیوم (Al)، جیوه کلرید (HgCl_2)، کلرید آهن شش‌آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP)، استات سدیم ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$)، سیکلواکتن (C_8H_{14})، ۱-اکتن (C_8H_{16})، استایرن (C_8H_7)، α -متیل‌استایرن (C_9H_{10})، سیکلوهگزن (C_6H_{10})، ۱-هگزن (C_6H_{12})، ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکساید (TBHP) و هیدروژن‌پراکسید (H_2O_2).

حلال های به کار رفته نیز عبارتند از: تولوئن (C_7H_8)، اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)، ایزوپروپانول ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$)، تتراهیدروفوران ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$)، استونیتریل (CH_3CN)، کلروفرم (CHCl_3)، دی‌کلرومتان (CH_2Cl_2) و تتراکلریدکربن (CCl_4).

۲-۲- دستگاه های به کار گرفته شده

۲-۲-۱- دستگاه میکروسکپ الکترونی عبوری (TEM)

تصویربرداری با پرتو الکترونی با دستگاه CM30 با قدرت ۲۵۰ KV از شرکت فیلیپس آمریکا انجام شد.

۲-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری (CHN)

آنالیزهای عنصری به وسیله ی دستگاه Truspec CHNS از شرکت Leco آمریکا انجام شد.

۲-۲-۳- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه به وسیله ی دستگاه Stoe با لامپ مس ثبت شد.

۲-۲-۴- دستگاه آنالیز حرارتی (TG)

برای بررسی رفتار حرارتی ماده از دستگاه آنالیز حرارتی Takin elmer, pyris diamond استفاده شد.

۲-۲-۵- دستگاه ICP

مقدار فلز در نمونه به وسیله ی دستگاه ICP ساخت شرکت Integralxl بررسی شد.

۲-۲-۶- دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

فرایند اپوکسایش آلکن ها به وسیله ی مقایسه ی زمان بازداری آنها با نمونه های خالص، بررسی شد و به این وسیله میزان بازده واکنش ها بدست آمد. برای این کار دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله ای و ستون Silicon DC-200، به کار گرفته شد. مشخصات این دستگاه در جدول (۱-۲) آورده شده است.

جدول ۱-۲- ویژگی های دستگاه کروماتوگرافی گازی

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

۷-۲-۲- دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوری (FTIR)

طیف‌های IR به وسیله‌ی دستگاه RayleighWQF-500 FT-IR و با استفاده از قرص پتاسیم برمید خشک (KBr) گرفته شد.

۸-۲-۲- لامپ فرابنفش (UV)

لامپ فرابنفش (UV) جهت فعال‌سازی کمپلکس Mo(CO)_6 به کار رفت که لامپ جیوه با توان ۴۰۰ وات بود.

۹-۲-۲- حمام اولتراسونیک

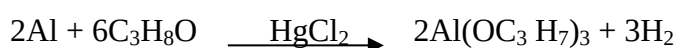
جهت استفاده از امواج اولتراسونیک، نمونه‌ها در حمام اولتراسونیک Bandelin از شرکت Sonorex آلمان قرار گرفتند.

۲-۳- تهیه‌ی واکنش‌گرها و کاتالیزگرهای ناهمگن مولیبدن تثبیت شده

بر روی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت

۲-۳-۱- تهیه‌ی آلومینیوم ایزوپروپوکسید

آلومینیوم ایزوپروپوکسید بر پایه‌ی واکنش زیر، از پیش‌ماده‌های آلومینیوم و ایزوپروپانول، تهیه شد [۳۱]:



سپس با حلال ایزوپروپانول و ۲۳/۶ میلی‌لیتر تولوئن، به غلظت ۰/۳ مولار رسید. این فراورده پیش ماده‌ی تهیه‌ی بوهمیت خواهد بود.

۲-۳-۲- تهیه‌ی نانو ذرات Fe_3O_4

برای تهیه‌ی ۰/۱ گرم نانو ذره، مقادیر ۰/۳۵ گرم کلرید آهن، ۰/۹۷۲ گرم سدیم استات (NaAc)، ۰/۵۹۲ گرم پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) و ۱۳ میلی‌لیتر اتیلن گلیکول (EG) در بشر ۲۵ سی‌سی ریخته شد و به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی با سرعت ۳۷۵ دور در دقیقه هم زده شد تا محلول خردلی رنگی بدست آید. سپس بشر درون راکتور استیل در دمای ۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و دور مگنت ۱۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. نانو ذرات بدست آمده ابتدا با آب و اندکی حرارت و بعد از آن با ایزوپروپانول شسته و سپس در فشار کاهش یافته و دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک و به وسیله‌ی هاون عقیق پودر شد [۲].

۲-۳-۳- تهیه ی Fe_3O_4 پوشیده شده با AlOOH به روش هیدرولیز معمولی



۰/۱ گرم Fe_3O_4 در بالن یک دهانه ی ۵۰۰ میلی لیتری ریخته شد و در اتمسفر نیتروژن ۷۱/۲۵ میلی - لیتر ایزوپروپانول خشک و ۳/۷۵ میلی لیتر آلومینیوم ایزوپروپوکسید ۰/۳ مولار به آن افزوده شد. مخلوط بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه، در اتمسفر نیتروژن و دمای محیط، در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. سپس به مدت ۱۲ ساعت نیز در دمای ۴۵ درجه ی سانتی گراد و در اتمسفر نیتروژن، هم زده شد. بعد از آن، به نمونه ۵۰ میلی لیتر مخلوط آب و ایزوپروپانول (۵:۱) به صورت قطره قطره افزوده و به مدت ۱ ساعت هم زده شد. سپس مخلوط بدست آمده به بشر ۲۵۰ میلی لیتر منتقل و در راکتور استیل (شکل ۱-۲) قرار داده شد. راکتور به مدت ۲۰ ساعت در آون و در دمای ۸۰ درجه ی سانتی گراد قرار گرفت. فراورده ی بدست آمده، دو بار با ایزوپروپانول شسته و در فشار کاهش یافته به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد، خشک شد. مراحل بالا جهت افزایش ضخامت لایه ی بوهمیت، دو مرتبه ی دیگر بر روی نمونه ی بدست آمده اجرا شد [۲]. این نمونه Fe@B نام گذاری شد.



شکل (۲-۱) : تصویر راکتور استیل

۲-۳-۴- تهیهی Fe_3O_4 پوشیده شده با $AlOOH$ به شیوهی هیدروترمال

در ۳ بالن ۵۰۰ میلی‌لیتری، ۰/۱ گرم پودر Fe_3O_4 ریخته شد و در اتمسفر نیتروژن ۷۱/۲۵ میلی‌لیتر ایزو پروپانول خشک و ۳/۷۵ میلی‌لیتر محلول آلومینیوم ایزو پروپوکسید ۰/۳ مولار $(Al(IP)_3)$ به آن افزوده شد. مخلوط‌های بدست آمده به مدت ۳۰ دقیقه در اتمسفر نیتروژن، برای یکنواخت شدن در حمام اولتراسونیک قرار گرفتند. بعد از آن محتویات بالن‌ها در اتمسفر نیتروژن، در دمای ۴۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت با سرعت ۳۷۵ دور در دقیقه هم زده شدند. سپس محتویات هر بالن به بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل گردید و بشر در راکتور حاوی ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار گرفت. هر محلول برای انجام فرایند هیدروترمال در یکی از شرایط زیر، در آون قرار گرفت: ۱- به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، ۲- به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و

۳- به مدت ۵ ساعت در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد. فراورده‌های بدست آمده، چند بار با آب مقطر شستشو داده و به مدت ۶ ساعت در دمای ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد در فشار کاهش یافته خشک شدند. فرایند فوق جهت افزایش ضخامت لایه‌ی بوهمیت، دو مرتبه‌ی دیگر تکرار شدند. نمونه‌های بدست آمده به ترتیب شرایط تشکیل، ۱، ۲ و ۳ نام گرفتند. با توجه به تصاویر TEM، نمونه‌ی ۲ به علت پوشش بهتر بوهمیت در اطراف نانوذرات Fe_3O_4 برای ادامه‌ی کار انتخاب و به صورت $Fe@B^*$ نام گذاری شد. طیف IR این ترکیب در شکل (۳-۳) ارائه شده است.

IR (KBr, cm^{-1}) ; $Fe@B^*$: ۴۸۵ (خمشی Al-OH), ۶۱۰ (Fe-O), ۷۵۰ (کششی Al-OH), ۱۰۷۵, ۱۱۴۵ (کششی AlO-H), ۱۶۶۱ (C=O), ۳۰۸۵, ۳۴۵۰ (کششی AlO-H).

۲-۳-۵- تهیه‌ی $Fe_3O_4@AlOOH$ عامل دار شده با گروه آمین

در دو بالن ۵۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۵ گرم از $Fe@B^*$ و $Fe@B$ ریخته شد و به هر بالن ۶۲ میکرولیتر ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین اضافه گردید. به مخلوط‌های واکنش ۲۵ میلی‌لیتر تولوئن خشک اضافه شد و در دمای ۱۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد برای مدت ۲۴ ساعت در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. فراورده‌های این واکنش، $Fe@B-A$ و $Fe@B^*-A$ ، در دمای محیط و فشار کاهش یافته به مدت ۶ ساعت خشک گردیدند. بر اساس آنالیز عنصری ارائه شده در بخش (۳-۲)، میزان لیگاند نشانده شده بر روی بسترهای $Fe@B-A$ و $Fe@B^*-A$ به ترتیب، برابر با ۰/۱۹ و ۰/۲۶ میلی مول آمین به ازای ۱ گرم از بستر می باشد. طیف IR این نمونه‌ها، در شکل (۳-۶) ارائه شده است.

IR (KBr, cm^{-1}) ; $Fe@B-A$: ۴۸۴ (خمشی Al-OH), ۷۵۶ (کششی Al-OH), ۱۰۸۲, ۱۱۴۴ (کششی AlO-H), ۱۵۶۰ (خمشی N-H), ۲۹۲۹ (C-H آلیفاتیک), ۳۰۹۰, ۳۴۵۴ (کششی H).

Fe@B*-A : ۴۸۲ (Al-OH خمشی), ۷۵۳ (Al-OH کششی), ۱۰۷۰, ۱۱۳۵ (AlO-H خمشی),
۱۵۵۶ (N-H خمشی), ۲۹۲۸ (C-H آلیفاتیک), ۳۰۸۰, ۳۴۵۰ (AlO-H کششی).

۲-۳-۶- تهیه کاتالیزگر مولیبدن هگزا کربونیل نشانده شده بر روی نانو

Fe₃O₄@AlOOH عامل دار شده با گروه آمین

در دو بشر ۵۰ میلی لیتری، هر کدام ۰/۱۳۸ گرم Mo(CO)₆ ریخته شد و ۱۰ میلی لیتر تتراهایدروفران (THF) به هر کدام افزوده شد. سپس بشرها زیر نور UV (لامپ جیوه) و در فاصله‌ی ۲۰ سانتی متری از لامپ، برای مدت ۳۰ دقیقه هم زده شدند. بعد از آن، محتویات هر بشر به بالن ۵۰ میلی لیتری حاوی ۰/۵ گرم بستر آمین دار منتقل شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۷ درجه سانتی گراد، در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. محصول واکنش، چند بار با THF شسته [۳۱] و در دمای محیط خشک شد. این کاتالیزگرها به ترتیب Fe@B-A-Mo و Fe@B*-A-Mo نام گرفتند. مقدار مولیبدن قرار گرفته بر روی هر کاتالیزگر بر اساس روش ICP به ترتیب برابر ۰/۰۳۳ و ۰/۰۶۵ تعیین شد. طیف IR مربوط به این دو کاتالیزگر در شکل‌های (۷-۳) و (۸-۳) و نمودار تجزیه‌ی حرارتی کاتالیزگر Fe@B*-A-Mo در شکل (۹-۳) آورده شده است.

IR (KBr, cm⁻¹) ; Fe@B-A-Mo : ۴۸۶ (Al-OH خمشی), ۷۷۰ (Al-OH کششی), ۱۰۹۲,
۱۱۶۰ (AlO-H خمشی), ۱۴۶۸ (N-H خمشی), ۲۹۲۵ (C-H آلیفاتیک), ۳۴۵۰ (AlO-H کششی).

Fe@B*-A-Mo : ۴۸۴ (Al-OH خمشی), ۷۲۶ (Al-OH کششی), ۱۰۷۰, ۱۱۵۵ (AlO-H خمشی),
۱۳۹۸ (N-H خمشی), ۱۹۸۵-۲۱۲۰ (C=O کششی), ۲۹۲۹ (C-H آلیفاتیک), ۳۰۸۰,
۳۴۱۰ (AlO-H کششی).

۴-۲- بررسی فرایند اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر ناهمگن

Fe@B-A-Mo

۴-۲-۱- بررسی اثر نوع حلال

برای بررسی نوع حلال، هفت واکنش همسان در اپوکسایش سیکلو اکتن انجام شد. در هفت بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۵۵/۱۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر، ۱ میلی لیتر حلال (کلروفرم، دی کلرومتان، تترا کلرید کربن، متانول، استون یا استونیتریل) و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکساید (TBHP) با هم مخلوط شدند. این مخلوط ها در نقطه‌ی جوش حلال مورد نظر (به ترتیب ۶۱، ۴۰، ۷۶، ۶۵، ۵۷ و ۸۲ درجه‌ی سانتی گراد) به مدت سه ساعت رفلکس شدند. پیشرفت واکنش به وسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۱۱) آورده شده است. بر پایه‌ی این نتایج، حلال تترا کلرید کربن جهت ادامه ی بررسی ها انتخاب گردید.

۴-۲-۲- بررسی نوع اکسنده

در دو بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۵۵/۱۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo با هم مخلوط شدند و به هر دو بالن، یکی از این دو اکسنده اضافه شد: ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) TBHP در ۱ سی سی حلال تترا کلرید کربن یا ۰/۲ میلی لیتر (۱/۴ میلی -مول) H_2O_2 در ۱ میلی لیتر حلال استونیتریل. این مخلوط ها به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۷ درجه‌ی سانتی گراد در شرایط رفلکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش ها به وسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد که نتایج در جدول (۳-۲) و شکل (۳-۱۲) آورده شده است. بر پایه‌ی این نتایج اکسنده ی ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن جهت ادامه ی بررسی ها انتخاب گردید.

۲-۴-۳- بررسی اثر زمان

در ۶ بالن ته گرد، مقادیر ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo، ۵۵/۱۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) TBHP با هم مخلوط شدند. مخلوط واکنش برای زمان های مختلف (۱۵-۱۸۰ دقیقه) رفلکس شدند. پیشرفت واکنش به وسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است. بر پایه ی این بررسی ها، زمان ۱۵۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب شد.

۲-۴-۴- بررسی مقدار کاتالیزگر

برای بررسی اثر مقدار کاتالیزگر، در ۵ بالن ته گرد، مقادیر ۵۵/۱۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) TBHP و مقادیر مختلفی از کاتالیزگر (۳۰-۱۰ میلی گرم) با هم مخلوط شدند و به مدت ۱۵۰ دقیقه رفلکس شدند. پیشرفت واکنش به وسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۴) ارائه شده است. بر پایه ی این بررسی ها، مقدار ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

۲-۴-۵- مقدار اکسنده

در ۴ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری، مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن، ۱۱/۵۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن با هم مخلوط شدند. سپس مقادیر مختلفی از اکسنده ی TBHP (۰/۴-۰/۱ میلی لیتر) به هر بالن اضافه شد. مخلوط به وسیله ی همزن مغناطیسی در دمای ۷۷ درجه ی سانتی گراد و در شرایط رفلکس به مدت ۱۵۰ دقیقه، همزده شد. پیشرفت واکنش به وسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۵) ارائه شده است. بر پایه ی این بررسی ها، مقدار ۰/۴ میلی لیتر اکسنده جهت ادامه ی بررسی ها انتخاب شد.

۲-۴-۶- بررسی اثر دما

به ۲ بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، مقادیر ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۱ میلی لیتر تتراکلریدکربن، ۵۵/۱۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) TBHP اضافه شد و مخلوطها به وسیلهی همزن مغناطیسی در دمای ۴۰ درجهی سانتی گراد و دمای رفلکس (۷۶ درجهی سانتی-گراد) به مدت ۱۵۰ دقیقه همزده شد. پیشرفت واکنشها به وسیلهی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۶-۳) و شکل (۱۶-۳) آورده شده است. بر پایهی این نتایج دمای ۷۶ درجهی سانتی گراد به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

۲-۴-۷- بررسی اثر مقدار حلال

در ۳ بالن ۱۰ میلی لیتر، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۵۵/۱۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) TBHP با هم مخلوط شدند. سپس مقادارهای گوناگونی از حلال تتراکلرید کربن (۱-۳ میلی لیتر) به هر کدام اضافه شد. مخلوطها به وسیلهی همزن مغناطیسی در دمای ۷۶ درجهی سانتی گراد و در شرایط رفلکس به مدت ۱۵۰ دقیقه همزده شدند. پیشرفت واکنشها به وسیلهی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۷-۳) و شکل (۱۷-۳) آورده شده است. بر پایهی این نتایج مقدار حلال مناسب ۱ میلی لیتر تعیین شد.

۲-۴-۸- بررسی اپوکسایش سایر آلکنها

در ۶ بالن ته گرد ۱۵ میلی لیتری، ۰/۵ میلی مول از آلکنهای استایرن، سیکلواکتن، سیکلوهگزن، α -متیل استایرن، ۱-اکتن یا ۱-هگزن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۱ میلی لیتر تتراکلرید کربن و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسندهی TBHP اضافه گردید. مخلوط واکنش به وسیلهی همزن مغناطیسی در ۷۶ درجهی سانتیگراد در زمانهای گوناگون همزده شد. پیشرفت واکنش به وسیلهی دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. نتایج در جدول (۸-۳) آورده شده است.

۲-۴-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلواکتن

برای بررسی این اثر واکنش در شرایط بهینه انجام شد. بر این اساس در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۵۵/۱۱ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) TBHP و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط و در دمای ۷۶ درجه‌ی سانتی‌گراد رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش صاف و چندین بار شستشو داده شد و پس از خشک شدن، دوباره در واکنش همسان به کار گرفته شد. این کاتالیزگر ۴ بار در واکنش اپوکسایش به کار رفت و پیشرفت هر واکنش به وسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۸) گزارش شده است.

فصل سوم

بحث و نتیجه‌گیری

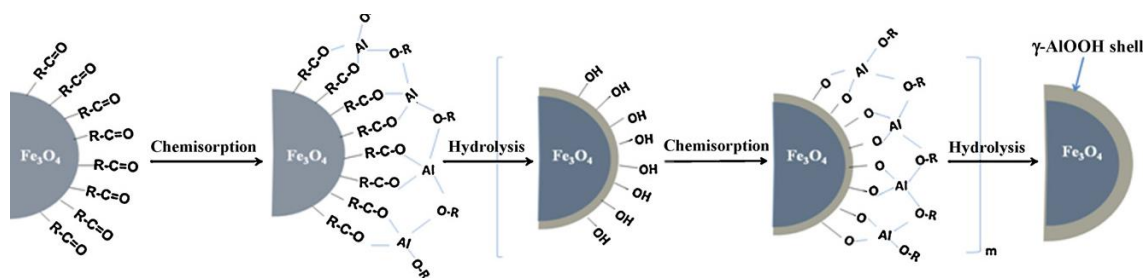
۳- تهیهی Fe_3O_4 پوشیده شده با AlOOH و کاربرد کاتالیزوی

آن

۳-۱- تهیهی Fe_3O_4 پوشیده شده با AlOOH به روش هیدرولیز و

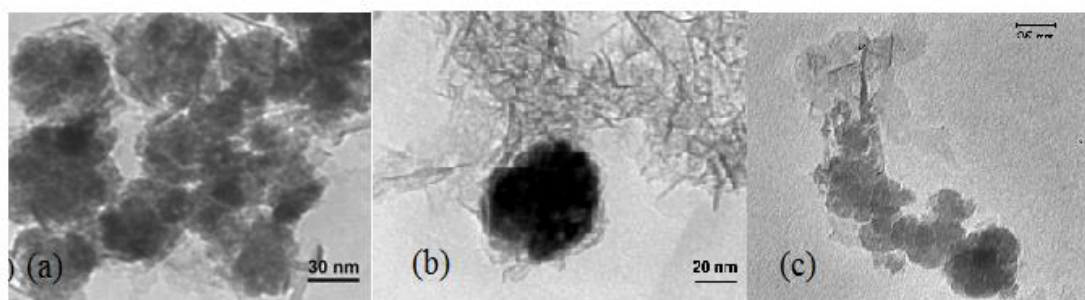
هیدروترمال

در سال‌های اخیر استفاده از نانوذرات مغناطیس از جمله Fe_3O_4 بسیار گسترش پیدا کرده است. این اکسید فلزی با محیط زیست سازگار بوده و دارای خاصیت مغناطیسی بی‌نظیر می‌باشد. با این حال، نانو ذرات Fe_3O_4 به سبب کمبود گروه‌های عاملی بر روی سطح خود به سختی قادر به جذب ترکیبات فعال بوده و در محیط‌های مختلف پایداری کمی از خود نشان می‌دهند. علاوه بر آن، Fe_3O_4 دارای مساحت سطح بسیار کم می‌باشد. از این رو جهت غلبه بر معایب گفته شده، اقدام به ایجاد پوشش بر روی سطح این نانوذرات شده است. در این تحقیق پوششی از بوهمیت بر روی این نانوذره ایجاد شده است. بوهمیت دارای مساحت سطح بالا، گروه‌های عاملی فراوان، پایداری شیمیایی، سنتز به نسبت ساده و قیمت ارزان می‌باشد. ابتدا نانو ذرات اکسید آهن به روش سولوترمال و به کمک PVP سنتز شد (بخش ۲-۳-۲). PVP موجب ایجاد گروه‌های عاملی C=O بر روی نانو ذره شده و قدرت جذب ترکیبات فعال را بر روی Fe_3O_4 افزایش می‌دهد. سنتز Fe_3O_4 پوشیده شده با بوهمیت در بخش‌های (۳-۳-۲) و (۴-۳-۲) توضیح داده شده است. فرایند سنتز طی چند مرحله صورت می‌پذیرد (شکل ۳-۱). مرحله‌ی نخست، جذب شیمیایی می‌باشد. در این مرحله آلومینیوم ایزو پروپوکسید (AIP) بعد از ۱۲ ساعت هم خوردن به وسیله‌ی گروه‌های کربونیل موجود بر روی نانوذره، جذب می‌شوند. مرحله‌ی بعد، تبدیل AIP به بوهمیت طی فرایند هیدرولیز و یا هیدروترمال می‌باشد. مرحله‌ی آخر، خشک کردن نمونه است [۲].



شکل (۳-۱): نمایی از جذب الکوکسید بر سطح اکسید آهن و ایجاد ساختار پوسته- هسته

همان‌طور که در بخش (۲-۳-۴) گفته شد، شرایط هیدروترمال به ۳ روش اعمال گردیده است. در این ۳ روش، نمونه‌های موجود در راکتور برای دما و زمان‌های مختلفی در آن قرار گرفتند که عبارتند از: ۱- به مدت ۲۰ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، ۲- به مدت ۵ ساعت در دمای ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و ۳- به مدت ۵ ساعت در دمای ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد. جهت مقایسه‌ی ذرات حاصل از روش‌های گفته شده، تصاویر TEM آنها در شکل (۳-۲) ارائه شده است.

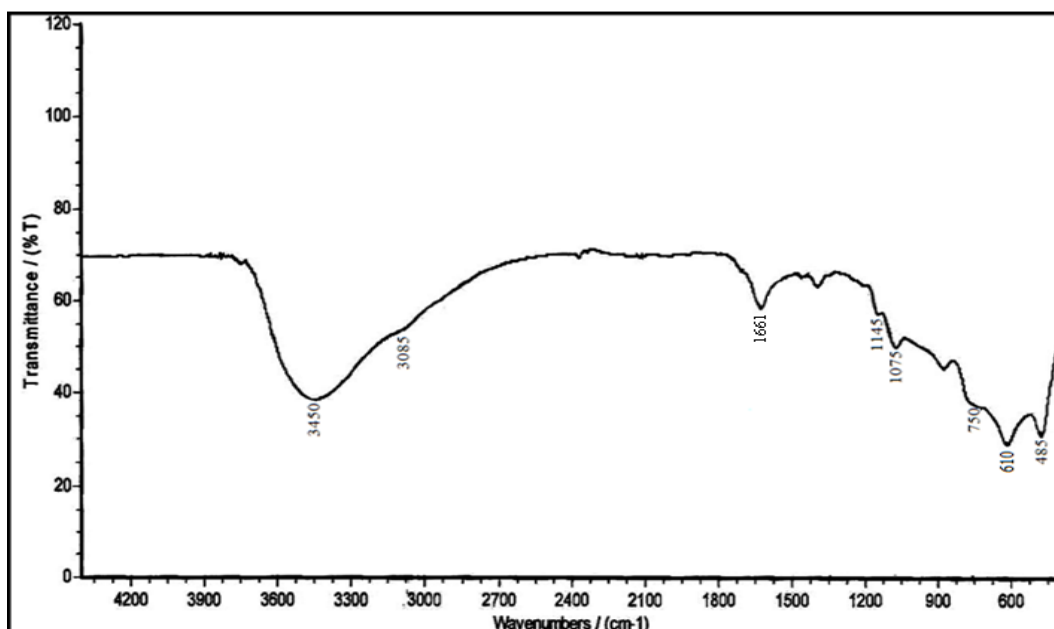


شکل (۳-۲): تصاویر TEM مربوط به ایجاد پوشش به روش هیدروترمال در شرایط مختلف: (a) ۲۰ ساعت در ۱۰۰

درجه‌ی سانتی‌گراد، (b) ۵ ساعت در ۱۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و (c) ۵ ساعت در ۸۰ درجه‌ی سانتی‌گراد

تصاویر نشان می‌دهند که در روش اول، بوهمیت به علت قرار گرفتن در معرض گرمای طولانی به صورت میله‌ای در آمده است. در روش دوم پوششی با قطر مناسب از بوهمیت در اطراف نانوذرات به وجود آمده است. در روش سوم به علت کم بودن دما، بوهمیت به خوبی تشکیل نشده و پوششی غیر یکنواخت از آن در اطراف نانوذرات دیده می‌شود. از این رو برای صرفه‌جویی در زمان و ایجاد پوشش مناسب، نمونه‌ی حاصل از روش دوم با نام $Fe@B^*$ برای ادامه‌ی بررسی‌ها انتخاب شد. طیف IR

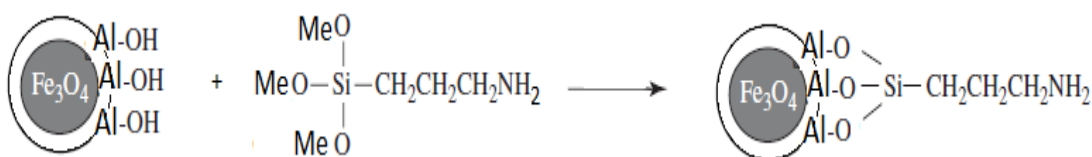
مربوط به Fe@B^* در شکل (۳-۳) ارائه شده است. ۲ نوار در نواحی 3085 و 3450 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی AlO-H و نوارهای 1075 و 1145 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی AlO-H می‌باشند. نوار 485 cm^{-1} ارتعاش خمشی و نوار 750 cm^{-1} ارتعاش کششی Al-OH را نشان می‌دهند. نوارهای مشاهده شده در 610 و 1661 cm^{-1} نیز به ترتیب مربوط به ارتعاش Fe-O و C=O می‌باشد.



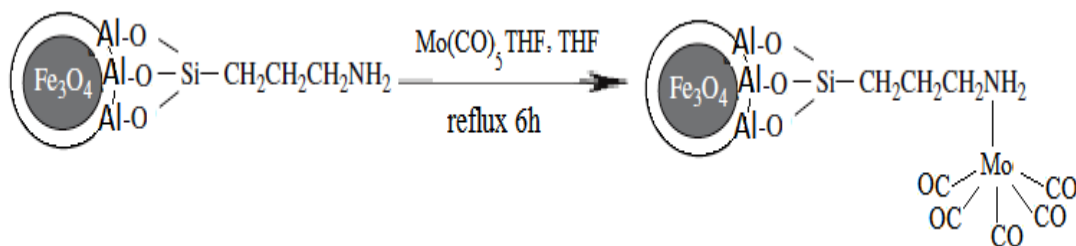
شکل (۳-۳): طیف IR بستر Fe@B^*

۲-۳- تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن Fe@B-A-Mo و $\text{Fe@B}^*\text{-A-Mo}$

متصل کردن لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به بسترهای Fe@B و Fe@B^* که در بخش (۲-۳-۵) توضیح داده شده است و نیز اتصال کمپلکس مولیبدن به آن که در بخش (۲-۳-۶) ارائه شده است، در شکل‌های (۳-۴) و (۳-۵) نشان داده شده است.



شکل (۳-۴): اتصال لیگاند ۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به بستر Fe@B و Fe@B^*



شکل (۵-۳): تهیه‌ی کاتالیزگرهای Fe@B*-A-Mo و Fe@B-A-Mo

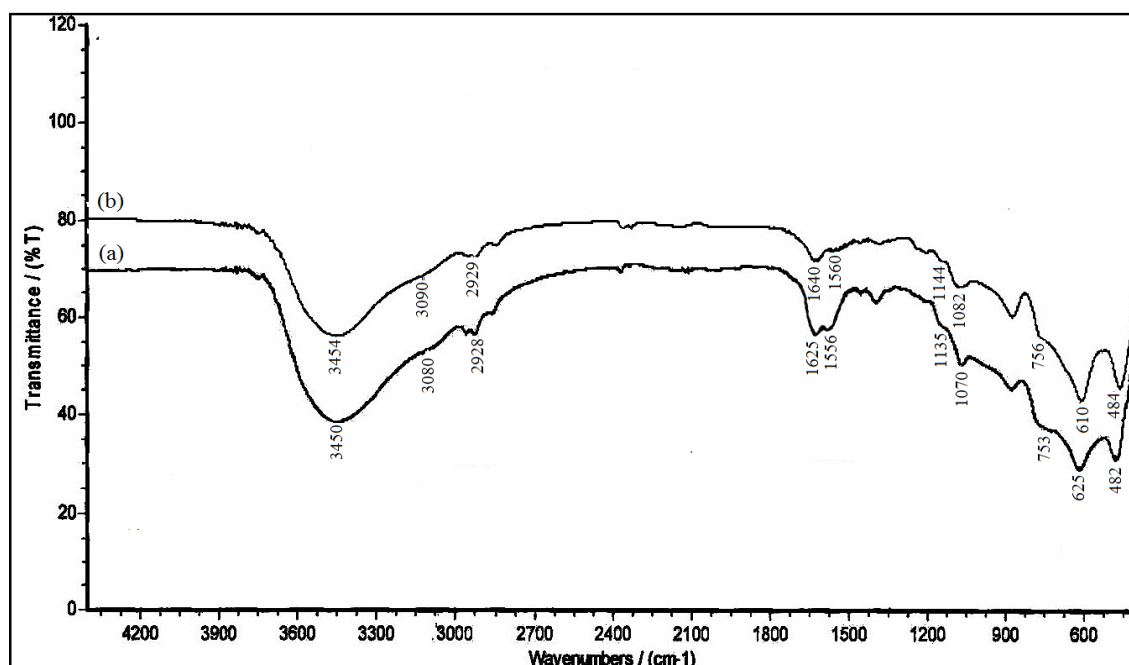
همان‌طور که دیده می‌شود، در مرحله‌ی اول، بسترهای Fe@B و Fe@B* با لیگاند مورد نظر رفلکس شده و بین بستر و لیگاند، پیوند کوالانسی برقرار شده و فراورده‌های Fe@B-A و Fe@B*-A بدست می‌آیند (شکل ۴-۳). در مرحله‌ی بعد، کمپلکس مورد نظر که بسیار پایدار می‌باشد، در برخورد با تابش UV، یکی از لیگاندهای کربونیل آن جدا شده و مولکول حلال THF به عنوان لیگاند جدید که نسبت به کربونیل فعال‌تر است، به فلز متصل می‌شود. سپس این کمپلکس در طی رفلکس با بستر آمین‌دار، لیگاند THF خود را از دست داده و به گروه آمین موجود بر روی بستر متصل می‌شود (شکل ۵-۳) [۳۱].

در ادامه جهت گواهی ایجاد پیوند بین لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین و بسترهای Fe@B و Fe@B* و نیز اتصال کمپلکس مولیبدن به بسترهای عامل‌دار شده، تکنیک‌های طیف سنجی IR، آنالیز عنصری، ICP، آنالیز حرارتی و الگوی پراش XRD به کار گرفته شده است.

طیف‌های IR مربوط به Fe@B-A و Fe@B*-A در شکل (۶-۳) ارائه شده است. علاوه بر نوارهای مشاهده شده در طیف Fe@B*، در طیف IR مربوط به Fe@B*-A، نوارهایی در 2928 cm^{-1} و cm^{-1} ۱۵۵۶ نیز مشاهده می‌شوند که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک و ارتعاش خمشی N-H از لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین هستند که نشان دهنده‌ی اتصال این لیگاند به بستر می‌باشد. نوار مربوط به ارتعاش کششی N-H می‌بایست در ناحیه‌ی $3300\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ دیده

شود که به سبب کم بودن میزان لیگاند با نوارهای گروه‌های هیدروکسیل بوهمیت همپوشانی نموده و قابل مشاهده نمی‌باشد.

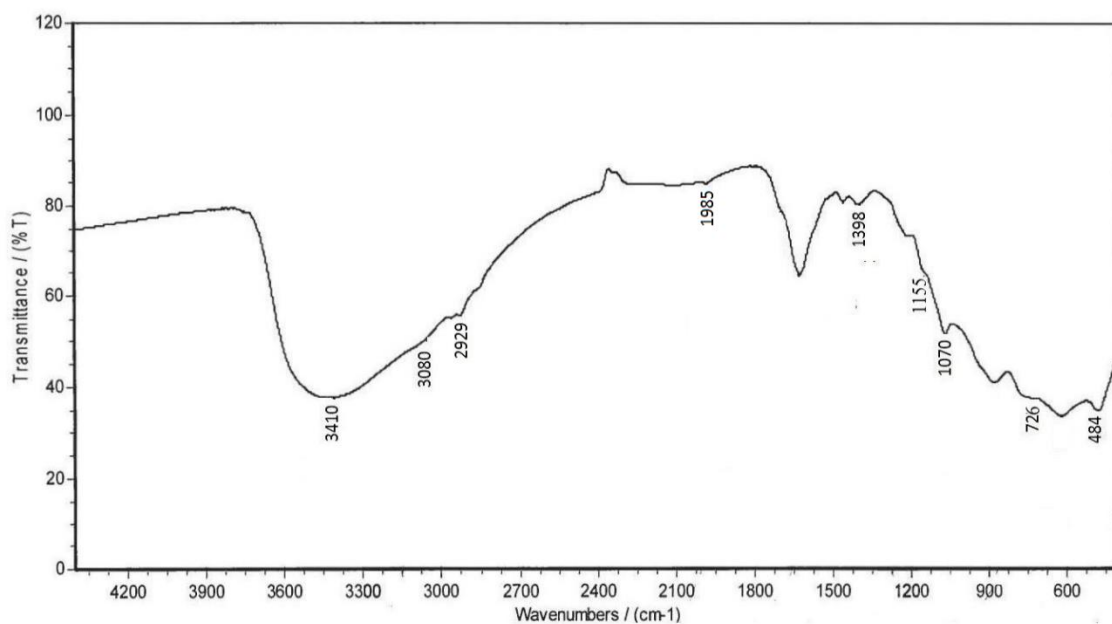
در طیف IR مربوط به Fe@B-A نیز نوارهایی مشابه با Fe@B*-A دیده شده‌اند.



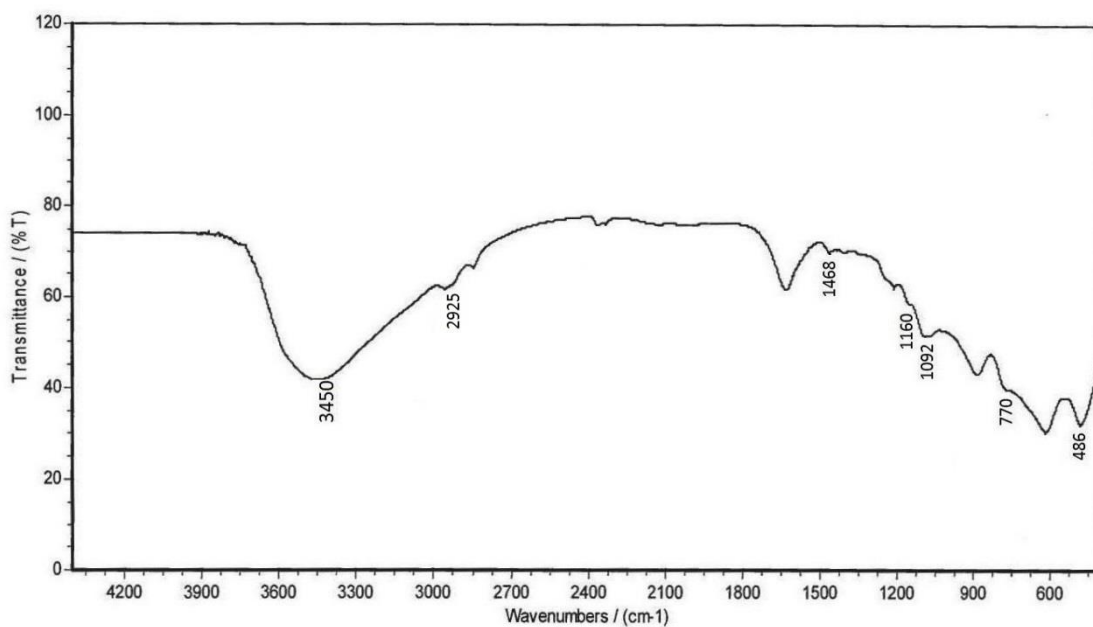
شکل (۳-۶) : طیف IR بسترهای آمین‌دار : Fe@B*-A (a) و Fe@B-A (b)

جهت تعیین میزان لیگاند نشانده شده بر روی بستر، از تکنیک آنالیز عنصری استفاده شده است. بر اساس این تکنیک، درصد نیتروژن موجود در نمونه‌ی Fe@B*-A برابر با ۰/۳۶ درصد گزارش شد که معادل با ۰/۲۶ میلی مول آمین در یک گرم از بستر می‌باشد. برای آنالیز عنصری نمونه‌ی Fe@B-A، درصد نیتروژن معادل با ۰/۲۷ گزارش شد که برابر با ۰/۱۹ میلی مول آمین به ازای هر گرم از بستر می‌باشد.

طیف IR نمونه‌های Fe@B*-A-Mo و Fe@B-A-Mo در شکل‌های (۳-۷) و (۳-۸) ارائه شده است. نوارهای مربوط به ارتعاش کششی $C\equiv O$ در ناحیه‌ی ۲۱۲۰-۱۸۵۰ قرار دارد که در شکل (۳-۷) دیده شده است اما در شکل (۳-۸) به سبب کم بودن میزان کمپلکس نشانده شده، قابل مشاهده نمی‌باشد.



شکل (۷-۳) : طیف IR مربوط به Fe@B*-A-Mo



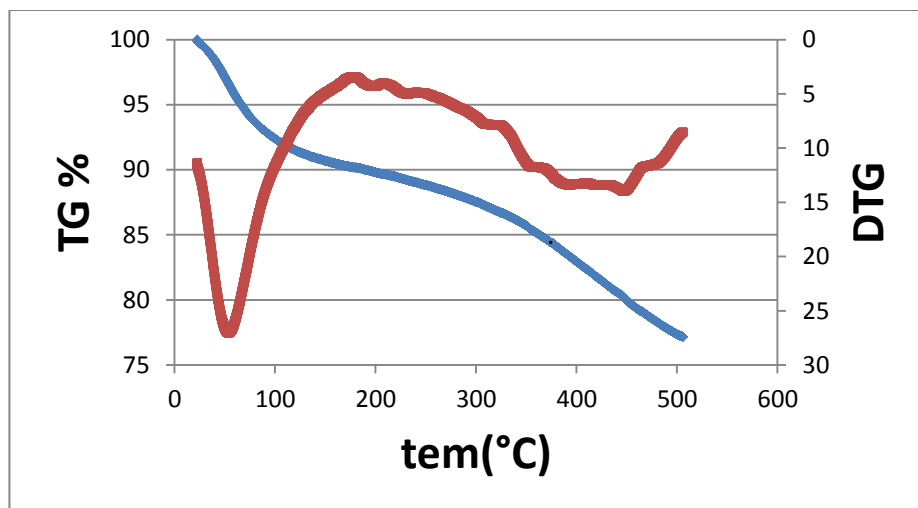
شکل (۸-۳) : طیف IR مربوط به Fe@B-A-Mo

میزان فلز نشانده شده بر روی بستر نیز با تکنیک ICP مشخص شد. طبق داده‌های بدست آمده، میزان

فلز برای نمونه‌های Fe@B*-A-Mo و Fe@B-A-Mo به ترتیب ۰/۰۶۵ و ۰/۰۳۳ میلی مول به ازای ۱

گرم از بستر می‌باشد. از مقایسه‌ی مول فلز نشانده شده با تعداد مول آمین متصل شده به بستر، می‌توان گفت که به ترتیب ۲۵ و ۱۷ درصد از آمین‌های موجود بر روی بستر به فلز متصل شده‌اند. نمودار آنالیز حرارتی نمونه‌ی Fe@B*-A-Mo جهت بررسی پایداری حرارتی، در شکل (۳-۹) ارائه شده است.

شکل (۳-۹)، نمودار TG/DSC مربوط به نمونه‌ی Fe@B*-A-Mo می‌باشد. در این شکل، یک نوار گرماگیر در حدود ۵۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که مربوط به خارج شدن آب جذب شده به صورت فیزیکی از این نمونه می‌باشد. طبق نمودار TG، میزان کاهش جرم برای این نوار، حدود ۱۰ درصد می‌باشد. نوار گرماگیر بعدی در حدود ۴۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد مشاهده می‌شود که در این مرحله، میزان کاهش جرم محاسبه شده از روی نمودار TG، حدود ۱۵ درصد می‌باشد. این نوار مربوط به هیدروکسیل‌زدایی بوهمیت و تبدیل آن به γ -آلومینا می‌باشد [۳۱].

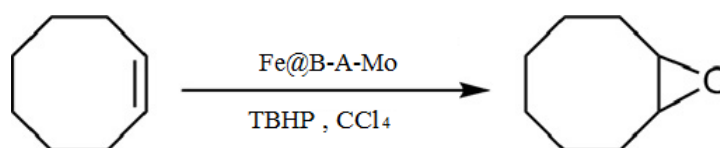


شکل (۳-۹): نمودار آنالیز حرارتی مربوط به Fe@B*-A-Mo

در ادامه، کاتالیزگر Fe@B-A-Mo جهت انجام واکنش اپوکسایش و بررسی شرایط بهینه در انجام این واکنش به کار گرفته شد.

۳-۳- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر Fe@B-A-Mo

همانطور که در بخش (۴-۲) توضیح داده شد، کارایی کاتالیزگر Fe@B-A-Mo در واکنش اپوکسایش مورد بررسی قرار گرفته است. این واکنش در شکل (۱۰-۳) نشان داده شده است. در این قسمت پارامترهای مختلفی مانند حلال، اکسنده، دما و زمان مورد بررسی قرار گرفته‌اند و مقادیر آنها بهینه شد که در ادامه به بررسی آنها می‌پردازیم.



شکل (۱۰-۳): نمایی از واکنش اپوکسایش سیکلوهگزن در حضور اکسنده‌ی TBHP، حلال تتراکلرید کربن و کاتالیزگر Fe@B-A-Mo

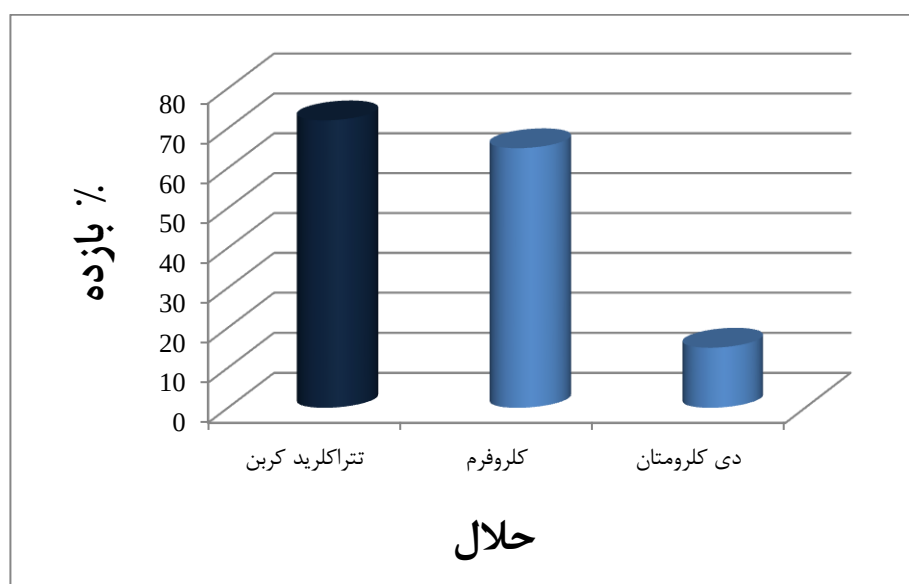
۳-۳-۱- بررسی اثر نوع حلال

جهت بررسی این پارامتر، همان‌گونه که در بخش (۱-۴-۲) توضیح داده شد، واکنش اپوکسایش در حضور حلال‌های مختلف انجام شد. نتایج بدست آمده در جدول (۱-۳) و شکل (۱۱-۳) ارائه شده‌اند. این حلال‌ها، کلردار بوده و بیشترین بازده در حلال کلردار غیر قطبی یعنی تتراکلرید کربن و کلروفرم بدست آمده است. هر اندازه که قدرت کوئوردیناسیون حلال بیشتر باشد پیوند قوی‌تری را با فلز تشکیل داده و مانع از انجام واکنش خواهد شد [۳۱]. از این رو حلال‌های هیدروکربنی کلردار که قدرت کوئوردیناسیون پایین دارند، به واکنش اجازه‌ی پیشرفت خواهند داد. از این رو حلال تترا کلرید کربن جهت ادامه‌ی بررسی‌ها انتخاب شد.

جدول (۱-۳): بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در

حضور ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo با ۱ میلی لیتر حلال به مدت ۱۸۰ دقیقه

بازدهی فراورده‌ی اپوکسید %	حلال
۹۵	تتراکلرید کربن
۶۵	کلروفرم
۱۵	دی کلرومتان
ناچیز	متانول
ناچیز	استون
ناچیز	استونیتریل



شکل (۱۱-۳): بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در

حضور ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo با ۱ میلی لیتر حلال به مدت ۱۸۰ دقیقه

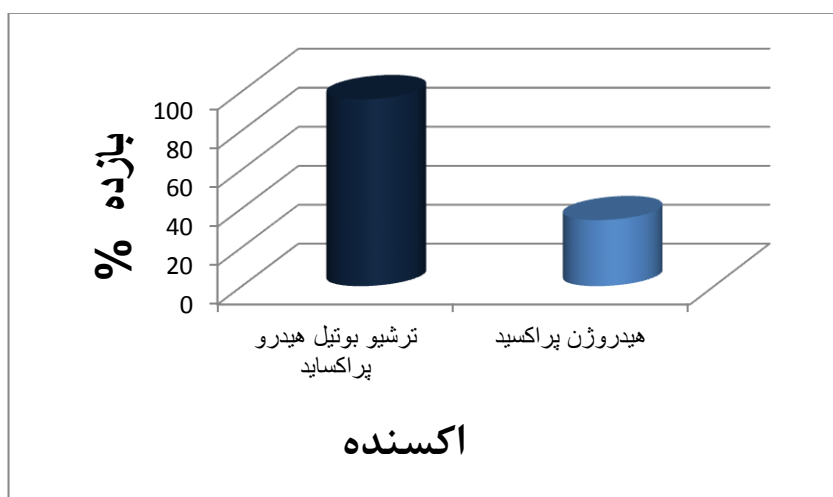
۲-۳-۲- بررسی نوع اکسنده

جهت بررسی این پارامتر، همان گونه که در بخش (۲-۴-۲) گفته شد واکنش اپوکسایش در حضور دو اکسنده انجام شد. نتایج حاصل از این بررسی در جدول (۲-۳) و شکل (۱۲-۳) ارائه شده است. طبق این نتایج واکنش در حضور هیدروژن پراکسید بازده پائینی را نشان می دهد. از این رو اکسندهی دیگر به عنوان اکسندهی برتر شناخته شد.

جدول (۲-۳) : بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن

در حضور ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۸۰ دقیقه

اکسنده	بازدهی فراوردهی اپوکسید %
هیدروژن پراکسید	۳۴
ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید	۹۶



شکل (۱۲-۳) : بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن

در حضور ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۸۰ دقیقه

۳-۳-۳- بررسی اثر زمان

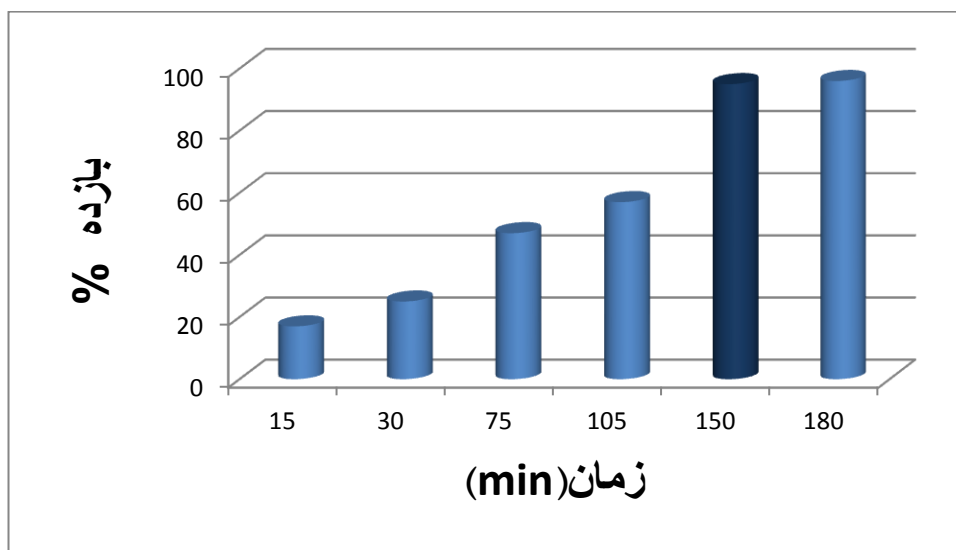
این پارامتر همان گونه که در بخش (۳-۴-۲) توضیح داده شد، در زمان های گوناگون بررسی گردید.

نتایج بدست آمده در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۳) ارائه گردیده است. بر اساس این داده ها با افزایش زمان واکنش، بازده بیشتر می شود. بیشترین بازده در زمان ۱۵۰ دقیقه مشاهده می شود. بنابراین زمان ۱۵۰ دقیقه جهت ادامه ی بررسی ها انتخاب شد.

جدول (۳-۳): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲

میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo

زمان (min)	بازدهی فراورده ی اپوکسید %
۱۵	۱۷
۳۰	۲۵
۷۵	۴۷
۱۰۵	۵۷
۱۵۰	۹۵
۱۸۰	۹۶



شکل (۳-۱۳): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo

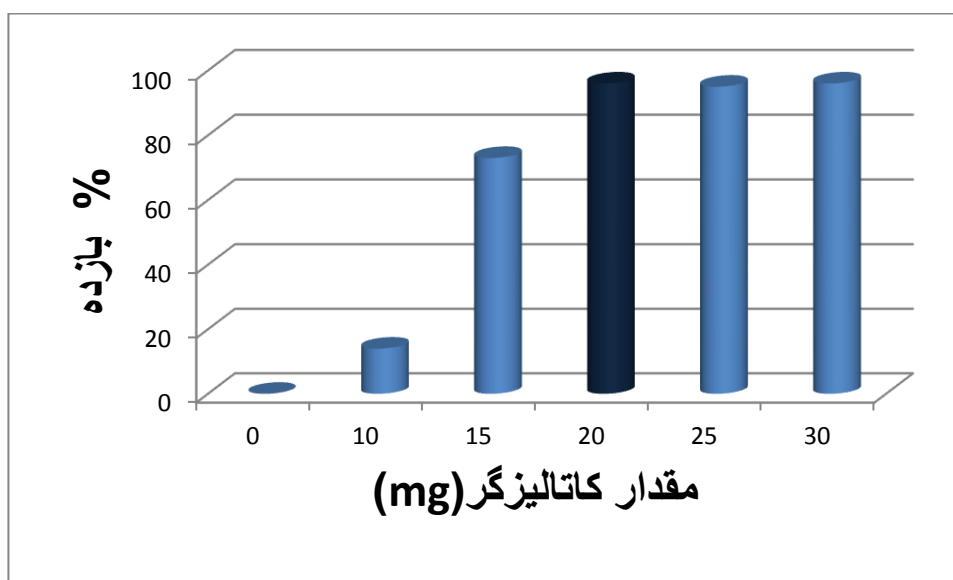
۳-۴-۳- بررسی مقدار کاتالیزگر

بررسی این پارامتر بر پایه‌ی روش توضیح داده شده در بخش (۲-۴-۴) انجام شده است. داده‌های بدست آمده در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۴) ارائه شده‌اند. بر طبق این نتایج، با افزایش مقدار کاتالیزگر، بازده واکنش بیشتر شده تا در ۲۰ میلی گرم از کاتالیزگر به مقدار ثابت ۹۶ درصد رسیده است. از این رو، مقدار ۲۰ میلی گرم به عنوان مقدار بهینه انتخاب شده است. اکسنده‌ی استفاده شده به اندازه‌ی کافی جهت حمله به پیوند الفین، الکتروفیل نمی‌باشد. از این رو، کاتالیزگر فلزی به کار گرفته می‌شود تا اکسید کننده را برای انتقال اکسیژن به آلکن فعال کند.

جدول (۳-۴) : بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید

کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۱۵۰ دقیقه

بازدهی فراورده‌ی اپوکسید %	مقدار کاتالیزگر (mg)
۰	۰
۱۴	۱۰
۷۳	۱۵
۹۶	۲۰
۹۵	۲۵
۹۶	۳۰



شکل (۳-۱۴) : بررسی اثر مقدار کاتالیزگر در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید

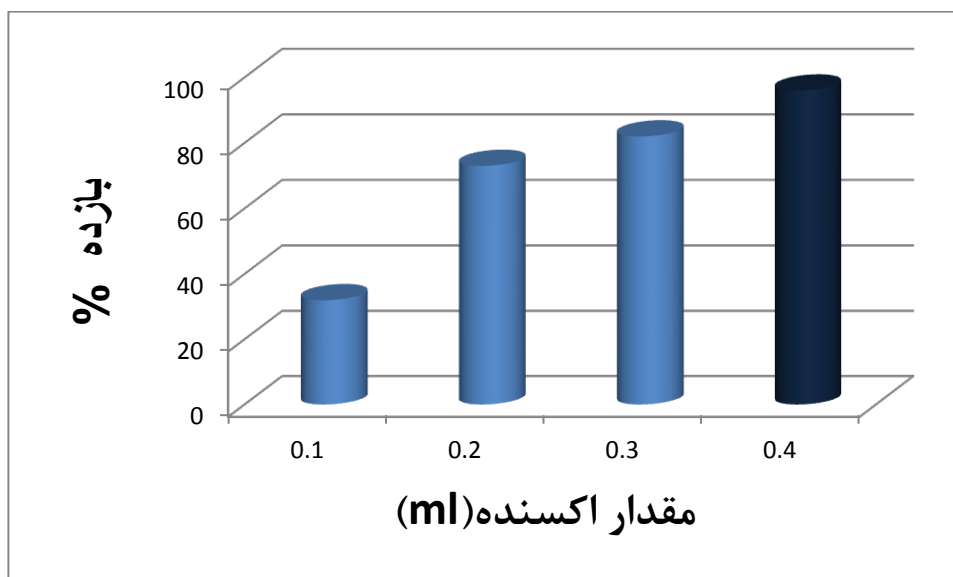
کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۱۵۰ دقیقه

۳-۳-۵- بررسی مقدار اکسنده

جهت بررسی این پارامتر، واکنش‌هایی بر اساس توضیحات بخش (۲-۴-۵) انجام شد و داده‌های بدست آمده در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۵) ارائه شدند. بررسی‌ها نشان می‌دهد که با افزایش مقدار اکسنده، بازده واکنش بیشتر شده تا با استفاده از ۰/۴ میلی‌لیتر از اکسنده، بازده واکنش به بیشترین مقدار خود می‌رسد. از این رو، مقدار ۰/۴ میلی‌لیتر از اکسنده به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۵): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۵۰ دقیقه

مقدار اکسنده		بازدهی فراورده‌ی اپوکسید
Mmol	ml	%
۰/۲۸	۰/۱	۳۲
۰/۵۶	۰/۲	۷۳
۰/۸۴	۰/۳	۸۲
۱/۱۲	۰/۴	۹۶



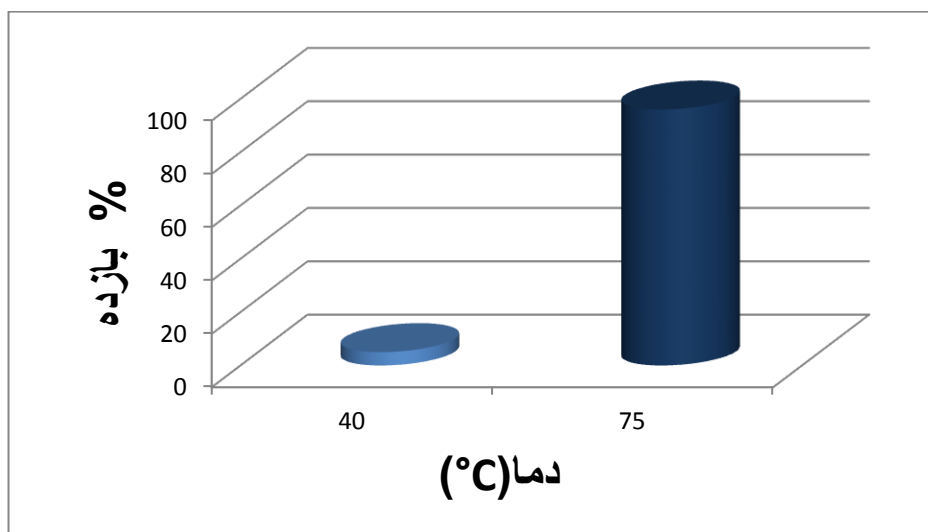
شکل (۳-۱۵): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۵۰ دقیقه

۳-۳-۶- بررسی اثر دما

بررسی این پارامتر بر اساس توضیحات گفته شده در بخش (۲-۴-۶) انجام شد و نتایج آن در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۶) ارائه شده است. بر اساس این نتایج، واکنش اپوکسایش در دمای بالاتر بازده بیشتری داشته است. از این رو دمای ۷۶ درجه‌ی سانتی‌گراد به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.

جدول (۳-۶): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۵۰ دقیقه

بازدهی فراورده‌ی اپوکسید %	دما (°C)
۵	۴۰
۹۶	۷۵



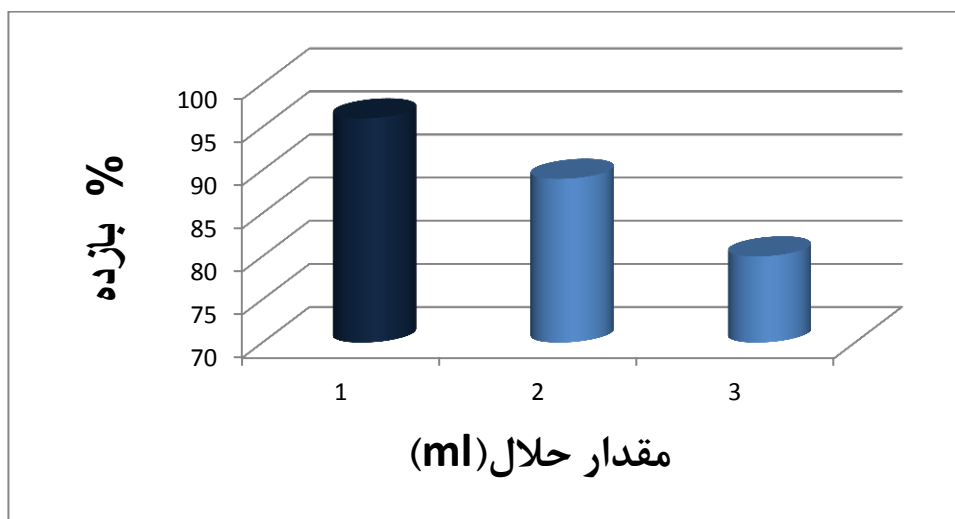
شکل (۳-۱۶): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۵۰ دقیقه

۷-۳-۳- بررسی اثر مقدار حلال

در این مرحله که بر اساس توضیحات بخش (۲-۴-۷) انجام شده است، به بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن بر واکنش اپوکسایش پرداخته شده است. بر اساس نتایج بدست آمده در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۷)، هر چه حجم حلال کمتر باشد، پیشرفت واکنش بیشتر خواهد. از این رو مقدار ۱ میلی لیتر از حلال به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.

جدول (۳-۷): بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۸۰ دقیقه

مقدار حلال (ml)	بازدهی فراوردهی اپوکسید %
۱	۹۶
۲	۸۹
۳	۸۰



شکل (۳-۱۷): بررسی اثر مقدار حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲

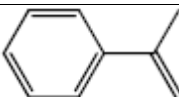
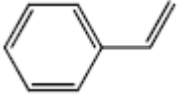
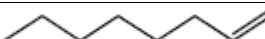
میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo به مدت ۱۸۰ دقیقه

۳-۳-۸- بررسی اپوکسایش سایر آلکن‌ها

آلکن‌های گوناگون بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش (۲-۴-۸) مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج در جدول (۳-۸) ارائه شده است. افزایش زمان انجام واکنش را می‌توان به ویژگی الکترون دوستی آلکن نسبت داد. هر چه آلکن الکترون دهنده تر باشد، راحت تر در واکنش اپوکسایش شرکت می‌کند. از این رو آلکن‌های خطی با ویژگی الکترون دهنده‌گی کمتر، در مدت زمان طولانی‌تری این واکنش‌ها را انجام می‌دهند و آلکن‌های غیر خطی و حلقوی کارایی بهتری از خود نشان می‌دهند.

جدول (۳-۸) : بررسی اثر نوع آلکن در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲

میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-A-Mo در زمان های مختلف

نام آلکن	ساختار آلکن	زمان (min)	بازدهی فراورده ی اپوکسید %
سیکلواکتن		۱۵۰	۹۶
سیکلو هگزن		۱۵۰	۹۳
α -متیل استایرن		۱۵۰	۸۸
استایرن		۳۰۰	۸۰
۱-هگزن		۳۰۰	۴۸
۱-اکتن		۳۰۰	۳۷

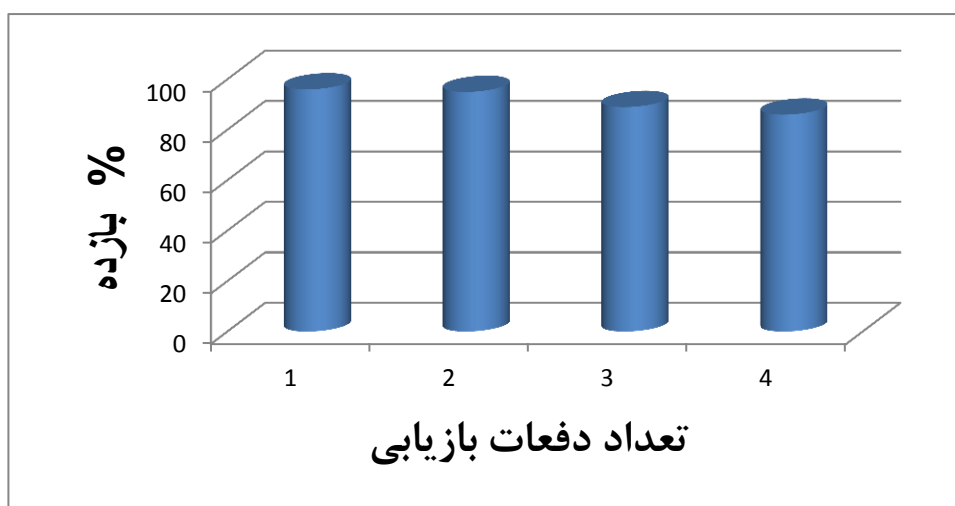
۳-۳-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر

روش بررسی بازیابی کاتالیزگر در بخش (۲-۴-۹) توضیح داده شده و نتایج آن در جدول (۳-۹) و شکل (۳-۱۸) ارائه گردیده است. این کاتالیزگر برای ۴ مرتبه با بازده بالای ۸۶ درصد بازیابی شد که نشان دهنده ی فعالیت و پایداری بالای این کاتالیزگر می باشد. مزیت این کاتالیزگر نسبت به کاتالیزگر-های مشابه، جداسازی و بازیابی آسان می باشد.

جدول (۹-۳): بررسی بازیابی کاتالیزگر Fe@B-A-Mo در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال

تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی گرم از این کاتالیزگر به مدت ۱۵۰ دقیقه

بازدهی فراورده‌ی اپوکسید %	تعداد دفعات بازیابی
۹۶	۱
۹۵	۲
۸۹	۳
۸۶	۴



شکل (۱۸-۳): بررسی بازیابی کاتالیزگر Fe@B-A-Mo در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال

تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در حضور ۲۰ میلی گرم از این کاتالیزگر به مدت ۱۵۰ دقیقه

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

همان گونه که در جدول (۱۰-۳) دیده می شود، در شرایط بهینه، ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن برای

اپوکسید شدن نیازمند ۱/۱۲ میلی مول اکسنده‌ی ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید در حضور ۲۰ میلی گرم

کاتالیزگر Fe@B-A-Mo در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه و دمای ۷۵ درجه‌ی سانتیگراد می‌باشد.

جدول (۳-۱۰) : شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن

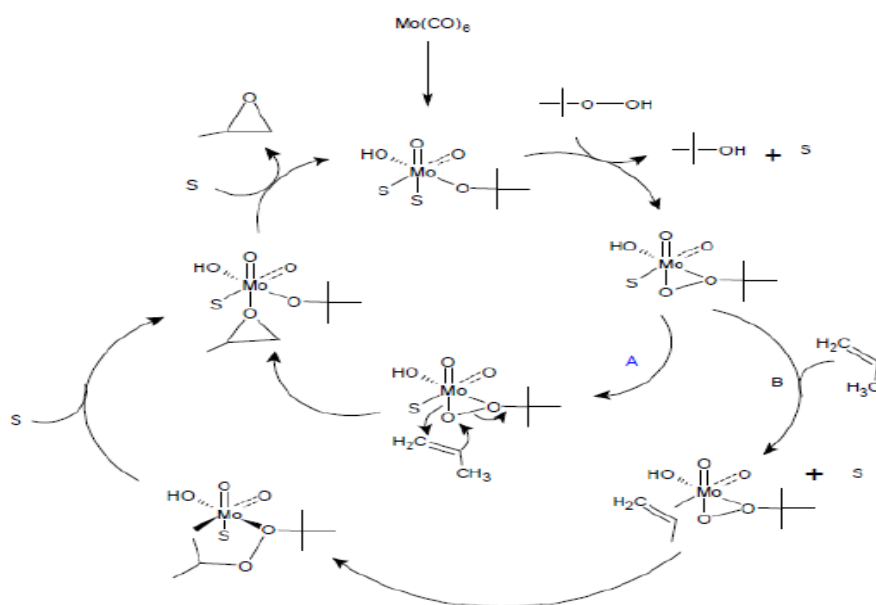
تتراکلرید کربن	حلال
ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید	اکسنده
۲۰ میلی گرم	مقدار کاتالیزگر
۱/۱۲ میلی مول	مقدار اکسنده
۱۵۰ دقیقه	زمان
۷۵ درجه‌ی سانتیگراد	دما

۳-۴- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم های کاتالیزوری

دارای مولیبدن

در این سیستم به علت کمبود امکانات لازم، مکانیسم انتقال اکسیژن بررسی نشده است. اما در سیستم کاتالیزوری مشابهی، میمن و همکارانش اقدام به بررسی مکانیسم انتقال اکسیژن نموده‌اند. در این سیستم، پروپیلن در حضور TBHP و مولیبدن هگزا کربونیل اکسید شده است. مکانیسم انتقال اکسیژن در این واکنش در شکل (۳-۱۹) ارائه شده است. ابتدا اکسنده، جهت افزایش فعالیت خود، به فلز کوئوردینه شده و از این طریق آماده‌ی انتقال اکسیژن در دو مسیر می‌شود. در مرحله‌ی بعدی در مسیر A، پروپیلن بدون کوئوردینه شدن به فلز و در طی یک واکنش افزایشی به پراکسید، محصول اپوکسید را تولید می‌کند. اما در مسیر B، بعد از کوئوردینه شدن پراکسید، کوئوردینه شدن پروپیلن به فلز اتفاق می‌افتد. سپس در این مسیر، حلقه‌ی پنج تایی فلز، دو کربن مربوط به پروپیلن و دو اکسیژن

مربوط به پراکسید تشکیل می‌شود. این مرحله، مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت می‌باشد. مرحله‌ی پایانی، شکسته شدن حلقه و تشکیل شدن پروپیلن اپوکسید و مولیبدن ترشیو بوتوکسید می‌باشد. در این واکنش اگر حلالی با قدرت کوئوردینه شونده‌ی بالا انتخاب شود، مانع از اتصال اکسند به فلز شده و واکنش را متوقف می‌کند. استفاده از حلال‌های با قدرت کوئوردینه شونده‌ی بالا در واکنش کاتالیزوری مشابه با این پژوهش، بازدهی کمی را برای این واکنش‌ها بدست داده است. از این نکته به نظر می‌رسد که مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در این پژوهش، مشابه با مکانیسم پیشنهادی توسط میمن و همکارانش می‌باشد [۳۱].



شکل (۳-۱۹): مکانیسم میمن در اپوکسایش پروپیلن کاتالیز شده با کمپلکس مولیبدن [۳۲]

۳-۵- نتیجه گیری

در جدول زیر، مزیت کاتالیزگر مغناطیسی سنتز شده در این تحقیق نسبت به چند کاتالیزگر مشابه دیگر که در اپوکسایش و در حضور کاتالیزگر Mo به کار رفته‌اند، بیان شده است. گروه‌های عاملی فراوان و مساحت سطح زیاد بوهمیت، موجب توانایی بالای این بستر برای جذب کاتالیزگر شده و در کنار آن، جداسازی آسان مغناطیسی، باعث برتری این کاتالیزگر بر سایر کاتالیزگرهای نامبرده می‌شود.

جدول (۳-۱۱) : مقایسه‌ی کارایی کاتالیزگر مولیبدن با کاتالیزگرهای مشابه

ردیف	بستر	لیگاند	کمپلکس فلزی	جداسازی کاتالیزگر	مقدار کاتالیزگر (mmol)	نسبت مولی اکسنده به واکنشگر	حلال	زمان	بازده (%)
۱	بوهمیت	۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین	Mo(CO) ₆	جداسازی با استفاده از سانتریفیوژ	۰/۰۰۶	۲:۱	۱ml CCl ₄	۹۰ دقیقه	٪۹۶
۲	نانو لوله‌های کربنی	۴- آمینو پیریدین	Mo(CO) ₆		۰/۰۱۷		۴ml CCl ₄		٪۵۶
۳	خاک مونت موریلونیت کلرید	---	MoO ₂ (acac)			۴:۱		۲۴ ساعت	٪۷۷
۴	Fe ₃ O ₄ @ Boehmite	۳- تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین	Mo(CO) ₆	جداسازی مغناطیسی	۰/۰۰۰۶۶	۲:۱	۱ml CCl ₄	۱۵۰ دقیقه	٪۹۶

۳-۶- آینده نگری

نظر به اینکه بستر سنتز شده (Fe@B^*) دارای خاصیت مغناطیسی عالی، گروه‌های عاملی هیدروکسیل فراوان و مساحت سطح بالا بوده و سازگاری خوبی با محیط‌های بیولوژیکی و محیط زیست دارد، و نیز کاتالیزگر قرار گرفته بر روی Fe@B بستر، کارایی بالایی را از خود نشان داده است، در آینده می‌توان در موارد زیر از آن بهره جست:

(۱) استفاده در موارد پزشکی مانند درمان سرطان و تحویل دارو

(۲) کاربرد در موارد بیولوژیکی مانند تثبیت آنزیم و ...

(۳) اتصال لیگاندهای مختلف مانند لیگاندهای حاوی گوگرد بر روی بستر و استفاده از آن در سیستم-های استخراج فاز جامد

(۴) تولید سایر اپوکسیدها مانند محصولات اپوکسی رزین‌ها به وسیله‌ی کاتالیزگر تهیه شده

(۵) اتصال انواع کاتالیزگرها مانند کاتالیزگرهای بر پایه‌ی رودیم بر روی بستر و استفاده از آنها در واکنش‌های هیدروژناسیون و واکنش‌های کاتالیزوری مختلف

مراجع:

- [1] Y. Zhu, L. P. Stubbs, F. Ho, R. Liu, C. P. Ship, J. A. Maguire, N. S. Hosmane, **Chem.Cat.Chem**, 2, (2010), 365.
- [2] Y. Zheng, Sh. Ji, H. Liu, M. Li, H. Yang, **J. Particuology**, 10, (2012), 751.
- [3] C. Gatel, E. Snoeck, **J. Surf. Sci.**, 601, (2007), 1031.
- [4] H. Iida, K. Takayanagi, T. Nakanishi, T. Osaka, **J. Coll. and Interf. Sci.**, 314, (2007), 274.
- [5] L. H. Reddy, J. L. Arias, J. Nicolas, P. Couvreur, **Chem. Rev.**, 112(11), (2012), 5818.
- [6] L. Sun, Ch. Zhang, L. Chen, J. Liu, H. Jin, H. Xu, L. Ding, **Anal. Chim. Acta**, 638, (2009), 162.
- [7] Y. Li, Y. Liu, J. Tang, H. Lin, N. Yao, X. Shen, C. Deng, P. Yang, X. zhang, **J. Chromatogr. A**, 1172, (2007), 57.
- [8] A. Schatz, O. Reiser, W. J. Stark, **Chem. Eur. J.**, 16, (2010), 8950.
- [9] A. Figuerola, R. D. Corato, L. Manna, T. Pellegrino, **Pharm. Res.**, 62, (2010), 126.
- [10] S. Ted Oyama, "Mechanism in Homogeneous and Heterogeneous Epoxidation Catalyst", **Elsevier**, 2008.
- [11] F. Madeira, S. Barroso, S. Namorado, P. M. Reis, B. Royo, A. M. Martins, **Inorg. Chim. Acta**, 383, (2012), 152.
- [12] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, R. N. Muller, **Chem. Rev.**, 108, (2008), 2064.
- [13] E. Tahmasebi, Y. Yamini, M. Moradi, A. Esrafil, **Anal. Chim. Acta**, 770, (2013), 68.

- [14] J. E. Kim, J. Y. Shin, M. H. Cho, , **Arch Toxicol**, 86, (2012), 685.
- [15] E. Umut, “Modern Surface Engineering Treatment”, chapter 8, **Intech**, 2013.
- [16] H. M. Jianga, Z. P. Yan, Y. Zhaoa, X. Hua, H. Z. Liana, **Talanta**, 94, (2012), 251.
- [17] Sh. Pan, H. Shen, Q. Xu, J. Luo, M. Hu, **J. Coll. and Interf. Sci.** , 365, (2012), 204.
- [18] J. Dobson, **Drug Devel. Res.** , 67, (2006), 55.
- [19] F. Zhang, J. Lan, Z. Zhao, Y. Yang, R. Tan, W. Song, **J. Coll. and Interf. Sci.** , 387, (2012), 205.
- [20] S. C. N. Tang, I. M. C. Lo, **Water Res.** , 47, (2013), 2613.
- [21] H. Vrubel, K. J. Ciuffi, G. P. Ricci, F. B. S. Nunes, Sh. Nakagaki, **Appl. Catal. A: Gen.** , 368, (2009), 139.
- [22] Ch. X. Liu, Q. Liu, C. Ch. Guo, **Catal. Lett.** , 138, (2010), 96.
- [23] Sh. Xuan, Y. X. J. Wang, J. C. Yu, K. Ch. F. Leung, **Langmuir**, 25(19), (2009), 11835.
- [24] Y. Sun, G. Liu, H. Gu, T. Huang, Y. Zhang, H. Li, **Chem. Commun.**, 47, (2011), 2583.
- [25] R. B. N. Baig, R. S. Varma, **Chem. Commun.**, 46, (2010), 5813.
- [26] T. Yao, T. Cui, X. Fang, J. Yu, F. Cui, J. Wu, **J. Chem. Eng.** , 225, (2013), 230.
- [27] A. K. T. Schwartz, R. L. Garrell, **Chem. Eur. J.**, 16, (2010), 12718.
- [28] Sh. Xuan, W. Jiang, X. Gong, Y. Hu, Z. Chen, **J. Phys.Chem. C**, 113, (2009), 553.
- [29] C. C. Berry, A. S. G. Curtis, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 36, (2003), R198.
- [30] A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, T. Kobayashi, **J. Biosci. and Bioeng.** , 100, (2005), 1.

[31] پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد سیده ماریه میر ابراهیمی به راهنمایی دکتر مهدی میرزایی و

دکتر بهرام بهرامیان، دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۱)

[32] پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد آدنیس آملی به راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان و دکتر مهدی

میرزایی، دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۱)

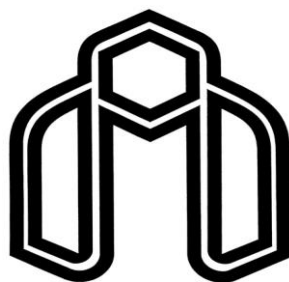
[33] پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد پریچهر غلامپور به راهنمایی دکتر مهدی میرزایی و دکتر بهرام

بهرامیان، دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۲)

Abstract

In this research at the first step, nano Fe_3O_4 @Boehmite, core-shell Fe@B and Fe@B^* was prepared via hydrothermal process for use as catalytic bed. Fe_3O_4 nano-particles have been prepared by solvothermal method. Then it was grafted by aluminum 2-propoxide to form boehmite shell via hydrothermal assisted sol-gel processing and then characterized by TEM. The advantages of Fe_3O_4 as catalytic bed in comparison with conventional heterogeneous catalytic beds, is the magnetic properties that cause the easy separation from the reaction mixture. Boehmite with high degree of surface hydroxyl groups have been coated on the surface of Fe_3O_4 and the stability of the catalytic bed was increased by decreasing the agglomeration of the magnetic Fe_3O_4 nano-particles. Fe@B^* has high surface area and can be easily functionalized by different linkers and metal complexes. In the second step, nano- Fe@B and nano- Fe@B^* was covalently functionalized with 3-(tri-methoxy silyl) propyl amine by refluxing in dry toluene. CHN analysis showed that the amount of pending amine group supported on Fe@B-A and $\text{Fe@B}^*\text{-A}$ was 0.19 and 0.26 mmol/g, respectively. Molybdenum hexa-carbonyl then supported on Fe@B-A and $\text{Fe@B}^*\text{-A}$ by refluxing in THF. ICP analysis showed that metal loadings on Fe@B-A and $\text{Fe@B}^*\text{-A}$ were 0.033 and 0.065 mmol/g. Then Fe@B-A-Mo was used in epoxidation of cis-cyclooctene and the yields of reactions were investigated by GC. The catalytic procedure was optimized for different parameters such as amount of catalyst, type and amount of solvent, type and amount of oxidant, temperature and time. It was found that the optimized condition, with over 90% yield, for epoxidation of 0.5 mmol cis-cyclooctene with Fe@B-A-Mo catalyst was: 20 mg of catalyst, 1 ml CCl_4 as solvent and 0.4 ml TBHP as oxidant at 76 °C after 150 min. In addition recycling experiments revealed that this catalyst could be repeatedly applied for over 85% yield in epoxidation of cyclooctene for at least five cycles.

Keywords: Fe_3O_4 , Boehmite, hydrothermal, epoxidation, Cyclooctene, Molybdenum hexa-carbonyl.



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

M. Sc. Thesis in Inorganic Chemistry

**Preparation and Characterization of Fe_3O_4 magnetic Nano-
particles@Boehmite Functionalized with Molybdenum complex and
Investigation of their Catalytic Application**

S. Teymouri

Supervisor:

Dr. B. Bahramian

Dr. M. Mirzaee

February 2013

