

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی
گرایش شیمی معدنی
پایان نامه کارشناسی ارشد

اصلاح سطح نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت
عامل دار شده با کمپلکس های وانادیم و بررسی ویژگی کاتالیزوری آن

دانشجو:
تکتم خورسند قایینی

استاد راهنما :
دکتر مهدی میرزایی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

آذر ۹۳

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده :

گروه :

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم به شماره دانشجویی:

تحت عنوان:

اصلاح سطح نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت عامل دار شده با کمپلکس های وانادیم
و بررسی ویژگی کاتالیزوری آن

در تاریخ توسط کمیته تخصصی زیر جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد
درجه مورد پذیرش قرار گرفت.
مورد ارزیابی و با

امضاء	اساتید مشاور	امضاء	اساتید راهنما
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :

امضاء	نماینده تحصیلات تکمیلی	امضاء	اساتید داور
	نام و نام خانوادگی :		نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :
			نام و نام خانوادگی :

ماصل آموخته هایم را تقدیم میکنم به:

همسرم

به پاس قدردانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش برای من فراهم آورده است.

هملی که با واژه های نجیب و مغرور تلاش؛ آشنایی دارد و تلاش راستین را می شناسد و عطر رویایی آن را استنمام می کند و مراد راه رسیدن به اهداف عالی یاری می رساند؛ همان که حس تعهد و مسئولیت را در زندگی مان تملاولی خدایی داده است.

پدر و مادرم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه اثار و از خود گذشتگان به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین

روزگار ان بهترین پشتیبان است. به پاس قلب های بزرگشان که فریاد رس است و سرکردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می

گراید. و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

شکر و قدردانی

شکر و سپاس خدای را که با الطاف ربانی اش توفیق داد تا این پایان نامه را به پایان رسانده و از خداوند منان توفیق و سعادت همه پویندگان

و رهروان علم و دانش را خواهم نمود.

اینک که حاصل همه تلاش بابت تحریر و رسیدن به خود واجب می دانم تا در کمال ادب و احترام مراتب سپاس و قدردانی خالصانه و صمیمانه را از همه

کسانی که من را در این پایان نامه یاری نموده اند ابراز داشته به ویژه از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر مهدی میرزایی که از مشاوره و

راهنمایی های بی شائبه ایشان بهره بردم.

تعهدنامه

اینجانب **تکتم خورسند قایینی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه اصلاح سطح نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت عامل دار شده با کمپلکس های وانادیم و بررسی ویژگی کاتالیزوری آن تحت راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی متعهد می-شوم.

- 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 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.

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

چکیده:

افزایش نگرانی های زیست محیطی و پیشرفت فرایندهای شیمی سبز، جایگزینی کاتالیزگرهای همگن را با انواع ناهمگن آن ضروری کرده است. در این پژوهش از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 پوشانده شده با بوهمیت استفاده شده است. این بستر به سبب مساحت سطح بالا و دارا بودن گروه های هیدروکسیل فراوان و همچنین به علت دارا بودن خاصیت مغناطیسی و جداسازی بسیار راحت آن از محیط واکنش از اهمیت ویژه ای برخوردار است. این بستر طی ۲ مرحله با لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید و ایمیدازول عامل دار شد. در ادامه کمپلکسی از وانادیوم به بستر عامل دار شده اضافه گردید و کاتالیزگر ناهمگن تهیه شد. به جهت تایید پیوند لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل کلرید، ایمیدازول و کمپلکس وانادیوم به بستر مغناطیسی، تکنیک های طیف بینی فروسرخ، آنالیز عنصری، ICP، TG، SEM و الگوی پراش پرتو X به کار گرفته شد. سپس این کاتالیزگر در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن به کار رفت و پارامترهای گوناگونی همچون مقدار کاتالیزگر، نوع حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، دما و زمان بهینه سازی شد. این کاتالیزگر ۴ بار بدون کاهش در بازده، بازیافت و دوباره به کار گرفته شد.

کلمات کلیدی: بوهمیت، کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم، اپوکسایش، سیکلواکتن

مقالات برگرفته از پایان نامه

Mirzaee M., Khorsand T., (1393), "Synthesis and characterization of magnetic nano-particles as catalyst for the epoxidation of olefins ", 16th Iranian Chemistry Conference, Bu Ali Sina University.

Mirzaee M., Khorsand T., (1393), "Vanadium oxo sulfate supported Fe₃O₄@boehmite functionalized with imidazole and investigation of its catalytic properties in epoxidation of olefins", 16th Iranian Chemistry Conference, Bu Ali Sina University.

فهرست:

عنوان

فصل اول: مقدمه

- ۱-نانوذرات مغناطیسی:چشم اندازی جدید در کاتالیزورها.....۲
- ۱-۱-تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن۳
- ۱-۲-روش سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ۴
- ۱-۳-عوامل موثر بر اندازه نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ۵
- ۱-۴-اپوکسایش۷
- ۱-۵- اپوکسایش آلکن ها بوسیله ی کاتالیزورهای حاوی وانادیوم۹
- ۱-۶- مروری بر پژوهش های انجام شده با کاتالیزگرهای حاوی Fe_3O_4 ۱۵
- ۱-۷-هدف۱۹

فصل دوم : تجربی

- ۲-بررسی اپوکسایش آلکن ها بوسیله ی سیستم کاتالیزوری ناهمگن وانادیوم نشانده شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت۲۱
- ۲-۱- مواد و معرف های به کارگرفته شده۲۱
- ۲-۲-دستگاه های به کار گرفته شده۲۲
- ۲-۱-۱- دستگاه کروماتوگرافی گازی۲۲
- ۲-۲-۲- دستگاه آنالیز عنصری۲۲

- ۳-۲-۲- دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)..... ۲۲
- ۴-۲-۲- دستگاه های طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه ۲۲
- ۵-۲-۲- ICP ۲۲
- ۶-۲-۲- دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۲۳
- ۷-۲-۲- همزن اولتراسونیک ۲۳
- ۸-۲-۲- دستگاه آنالیز حرارتی (TG) ۲۳
- ۳-۲- تهیه کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم نشانداده شده بر روی نانوذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت ۲۳
- ۱-۳-۲- تهیه آلومینیوم ۲- پروپوکسید ۲۳
- ۲-۳-۲- تهیه نانو ذرات مغناطیسی آهن ۲۴
- ۳-۲-۲- پوشش دار کردن نانو ذرات مغناطیسی با بوهمیت به روش هیدرولیز - هیدروترمال (Fe@B)..... ۲۴
- ۴-۳-۲- نشاندن لیگاند کلردار بر روی بسترهای نانوذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت..... ۲۵
- ۵-۳-۲- نشاندن لیگاند آمین دار بر روی بسترهای نانوذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت..... ۲۵
- ۶-۳-۲- تهیه کاتالیزگر وانادیوم بر روی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت عامل دار شده (Fe@B-A-V)..... ۲۵
- ۴-۲- بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن وانادیوم در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن ۲۶
- ۱-۴-۲- بررسی اثر نوع حلال ۲۶
- ۲-۴-۲- بررسی اثر نوع اکسنده ۲۶
- ۳-۴-۲- بررسی اثر زمان ۲۷

۲۷.....	۲-۴-۴- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۲۸.....	۲-۴-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده
۲۸.....	۲-۴-۶- بررسی اثر دما
۲۸.....	۲-۴-۷- بررسی اثر مقدار حلال
۲۹.....	۲-۴-۸- بررسی اپوکسایش آلکن های دیگر
۲۹.....	۲-۴-۹- بررسی بازیابی کاتالیزگر وانادیوم در واکنش اپوکسایش

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳۱.....	۳- بررسی نتایج
۳۱.....	۳-۱- تهیه کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم (Fe@B-I-V)
۳۸.....	۳-۲- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر (Fe@B-I-V)
۳۹.....	۳-۲-۱- بررسی اثر نوع حلال
۴۰.....	۳-۲-۲- بررسی اثر نوع اکسنده
۴۴.....	۳-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزگر
۴۵.....	۳-۲-۴- بررسی اثر مقدار اکسنده
۴۷.....	۳-۲-۵- بررسی اثر دما
۴۸.....	۳-۲-۶- بررسی اثر مقدار حلال
۴۹.....	۳-۲-۷- بررسی اپوکسایش دیگر آلکن ها با کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V)
۵۱.....	۳-۲-۸- بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V) در اپوکسایش سیکلواکتن
۵۳.....	۳-۲-۹- جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری (Fe@B-I-V)
۵۴.....	۳-۳- مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم های دارای وانادیوم (IV)

۴-۳- نتیجه گیری ۵۵

۵-۳- آینده نگری ۵۶

فهرست جدول ها

- جدول ۱-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۵۵ دقیقه و با به کارگیری ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V) ۴۰
- جدول ۲-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۴۲
- جدول ۳-۳: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۴۴
- جدول ۴-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر (Fe@B-I-V) در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه در دمای جوش حلال ۴۵
- جدول ۵-۳: بررسی اثر مقدار اکسنده ۴۷
- جدول ۶-۳: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۴۸
- جدول ۷-۳: بررسی اثر مقدار حلال CCl_4 در اپوکسایش ۵۰
- جدول ۸-۳: بررسی اپوکسایش دیگر آلکن ها ۵۲
- جدول ۹-۳: بررسی بازیابی کاتالیزگر ۵۳
- جدول ۱۰-۳: شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن ۵۴
- جدول ۱۱-۳: مقایسه کارایی کاتالیزگر Fe@B-I-V با کاتالیزگرهای مشابه ۵۶

فهرست شکل ها

- شکل ۱-۱: انواع شیوه های ناهمگن کردن کاتالیزگرها..... ۳۰
- شکل ۲-۱: نانوذرات Fe_3O_4 پوشیده شده با سدیم اولئات ۵
- شکل ۳-۱: واکنش اپوکسایش ۸
- شکل ۴-۱: مکانیسم انتقال اکسیژن با کمپلس های حاوی وانادیوم..... ۱۰
- شکل ۵-۱: ساختار عمومی کمپلکس های اکسووانادیوم (IV) ۱۱
- شکل ۶-۱: توزیع محصولات بدست آمده از اکسیداسیون سیکلو اکتن بوسیله ی کاتالیزور $(VOL^X; X=1-6)$ ۱۲
- شکل ۷-۱: مراحل تهیه کاتالیزور VOsalpr/SCMNPS ۱۳
- شکل ۸-۱: (a: عامل دار کردن خاک رس با لیگاند (ATPES) (b) تثبیت کمپلکس $VO(acac)_2$ روی خاک رس عامل دار شده با (ATPES) ۱۴
- شکل ۹-۱: مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن ها توسط کمپلکس اکسو وانادیوم VOL_2 ۱۵
- شکل ۱۰-۱: واکنش انواع آریل برومید با انواع اولفین ها توسط کاتالیزگر Pd ۱۶
- شکل ۱۱-۱: مکانیزم تشکیل کاتالیزگر $Cp^*-Rh-TsDPEN-MNPs$ ۱۷
- شکل ۱۲-۱: انتقال نامتقارن هیدروژن به کتون های آروماتیک ۱۷
- شکل ۱۳-۱: تهیه ی کاتالیزور $(Fe@SiO_2@ \gamma-AlOOH@Au)$ ۱۸
- شکل ۱-۳: پیوند لیگاند ۳-تری متوکسی سایللیل پروپیل کلراید به نانو ذرات Fe_3O_4 پوشش دار شده با بوهمیت ۳۳
- شکل ۲-۳: آمین دار کردن نانو ذرات مغناطیسی عامل دار شده $(Fe@B-I)$ ۳۳
- شکل ۳-۳: تهیه کاتالیزگر ناهمگن $(Fe@B-I-V)$ ۳۳
- شکل ۴-۳: طیف FT-IR مربوط به بستر کاتالیزگر $(Fe@B)$ ۳۴

- شکل ۳-۵: طیف FT-IR مربوط به نمونه کلردار شده ۳۵
- شکل ۳-۶: طیف FT-IR مربوط به نمونه آمین دار شده (Fe@B-I) ۳۶
- شکل ۳-۷: طیف FT-IR مربوط به کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V) ۳۷
- شکل ۳-۸: الگوی XRD کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-V ۳۷
- شکل ۳-۹: نمودار آنالیز حرارتی کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-V ۳۸
- شکل ۳-۱۰: تصویر SEM از کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-V ۳۹
- شکل ۳-۱۱: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر (Fe@B-I-V) ۳۹
- شکل ۳-۱۲: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۵۵ دقیقه و با به کارگیری ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V) ۴۱
- شکل ۳-۱۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۵۵ دقیقه و با به کارگیری ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V) ۴۳
- شکل ۳-۱۴: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) ۴۴
- شکل ۳-۱۵: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر (Fe@B-I-V) در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه در دمای جوش حلال ۴۶
- شکل ۳-۱۶: بررسی اثر مقدار اکسنده ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) و اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه در دمای جوش حلال ۴۷
- شکل ۳-۱۷: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) و اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه ۴۹

شکل ۳-۱۸: بررسی اثر مقدار حلال CCl_4 در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه در دمای جوش حلال..... ۵۰

شکل ۳-۱۹: بررسی بازیابی کاتالیزگر ۰/۵ میلی مول الکن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) در دمای جوش حلال به مدت ۴۵ دقیقه ۵۴

شکل ۳-۲۰: مکانیسم پیشنهادی در اپوکسایش سیکلواکتن کاتالیز شده با اکسو و نادیوم ۵۵

فصل اول

مقدمه

۱- نانو ذرات مغناطیسی: چشم اندازی جدید در کاتالیزورها

اخیرا کاربردهای نانو ذرات مغناطیسی به طور وسیعی در حال توسعه است. این نانو ذرات به علت مساحت سطح بالا و در نتیجه بارگذاری کاتالیستی بالا، پراکندگی و ثبات فوق العاده و بازیافت کاتالیزوری مناسب به عنوان بسترهای کاتالیزوری به کار گرفته شده اند [۱].

سنتز و کاربردهای این نانو ذرات افزایش علاقه به تحقیقات کاتالیستی را سبب شده است و نانو ذرات مشتق شده از آن ها در بعضی واکنش های مهم صنعتی مثل هیدروژن دار کردن، هیدروفرمیل دار کردن، هک کوپلینگ و اولفین دار کردن به کار گرفته شده است. همچنین جداسازی مغناطیسی، بازیابی کاتالیزور از واکنش های فاز مایع را بسیار راحت تر از جداسازی با فیلتراسیون جریان متقابل و سانتریفوژ انجام می دهد. علاوه خواص مغناطیسی، این نانو ذرات به اندازه کافی برای تحمل کردن اکثر محیط های شیمیایی پایدار هستند به استثناء آن هایی که به شدت اسیدی یا خورنده هستند. به علت اینکه کاتالیزورها معمولاً در سطح نانو ذرات مغناطیسی بی حرکت هستند واکنشگرها دسترسی آسان به جایگاه های فعال را می توانند بدست آورند [۲].

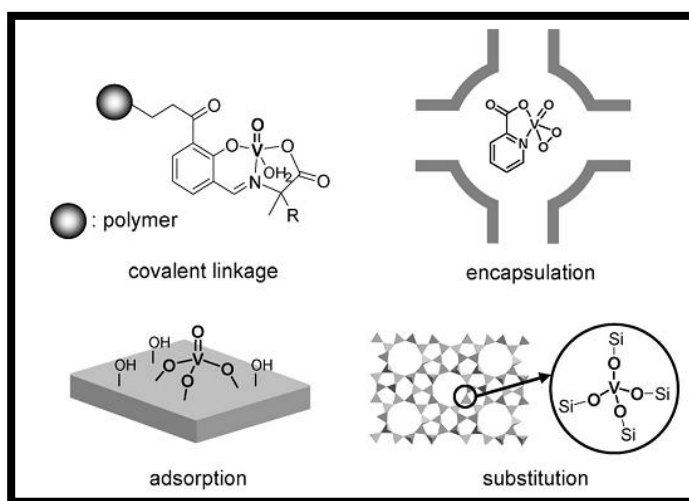
در میان نانو ذرات با ساختارهای متفاوت، حوزه های توخالی مغناطیسی توجه بسیار زیادی را به خواص خود و کاربردهای بالقوه اش در ذخیره سازی، فروسیالات، چرخش دستگاه های الکترونیکی، تصویربرداری با رزونانس مغناطیسی و تشخیص مواد زیستی جذب کرده است.

Fe_3O_4 یکی از مهم ترین مواد مغناطیسی است. یک ماده ایده آل برای کاربردهای بیولوژیکی مغناطیسی مانند دارورسانی هدفمند برای درمان های ضد توموری، درمان هیپرترمی سرطان، سنجش های آنزیمی و... می باشد و این مطالب به علت تهیه شدن در آب، زیست سازگاری بالا، خواص غیر سمی و ثبات شیمیایی بالای آن است [۳].

۱-۱ تهیه کاتالیزگرهای ناهمگن^۱

کاتالیزگرهای همگن^۲ مزایای حل شدن در محیط واکنش را دارند بنابراین همه جایگاه های کاتالیستی برای واکنشگرها در محلول قابل دسترسی خواهند بود. اگرچه یکی از معایب کاتالیزگرهای همگن مشکل بودن جداسازی کاتالیزگرها از مخلوط واکنش در پایان فرایند است. برای تسهیل کردن جداسازی و بازگرداندن کاتالیزگرهای همگن، استراتژی هایی مثل گرما یا بازیابی شیمیایی، فرآیندهای غشایی یا انتقال فاز چندگانه به کار گرفته می شود [۴،۵].

انواع شیوه های گوناگون برای ناهمگن کردن کاتالیزگرها که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است عبارت است از اتصال کووالانسی، کپسول کردن، جذب سطحی و جانشینی یا تبادل یونی که در ادامه مورد بررسی قرار می گیرند [۴،۵].



شکل ۱-۱: انواع شیوه های ناهمگن کردن کاتالیزگرها [۴].

^۱ Heterogeneous

^۲ Homogeneous

در روش جذب سطحی کاتالیزگر و بستر با برهمکنش‌های ضعیف و اندروالس به بستر متصل می‌شود که برای تقویت این برهمکنش‌ها می‌توان بستر و کاتالیزگر را جهت ایجاد پیوند هیدروژنی اصلاح نمود. اما در روش کپسول کردن نیازی به برهم‌کنش کاتالیزگر و بستر نیست. اتصال با پیوندهای کووالانسی نیز خود به دو صورت می‌تواند انجام شود:

الف) کوپلیمریزاسیون یک مونومر عامل‌دار شده با یک پلیمر آلی

ب) اتصال یک گروه عامل‌دار به یک پلیمر

برتری کوپلیمریزاسیون مونومرهای عامل‌دار شده این است که بیشترین مراکز فعال را دارا می‌باشد. درحالی‌که اتصال به یک پلیمر ساخته شده این برتری را دارد که کمپلکس نهایی به آسانی طراحی شده و از اتلاف کاتالیزگر در فعل و انفعال بین یون‌های فلزی و پلیمر پشتیبان اجتناب می‌شود.

افزون بر آن بسیاری از جامدات متخلخل، مانند زئولیت‌ها و سیلیکاهای مزوپور می‌توانند تبادل یونی داشته باشند. این پدیده می‌تواند برای تثبیت کاتیون فلزی و کمپلکس، از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی به کار گرفته شود.

از میان این ۴ شیوه، تثبیت با اتصال کووالانسی و برهم‌کنش الکترواستاتیک، کاتالیزگرهای پایدار و دارای توانایی به کارگیری دوباره را بوجود می‌آورند [۶].

۲-۱ روش‌های سنتز نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4

به سبب وابستگی اندازه نانو ذرات مغناطیسی به شیوه تهیه آن‌ها، کنترل دقیق شرایط سنتز بسیار اهمیت دارد. روش‌های اصلی سنتز برای تهیه نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عبارتند از :

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

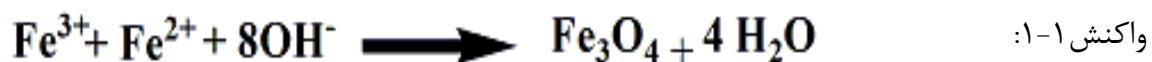
^۱ Gas-Phase deposition

^۲ Electron beam lithography

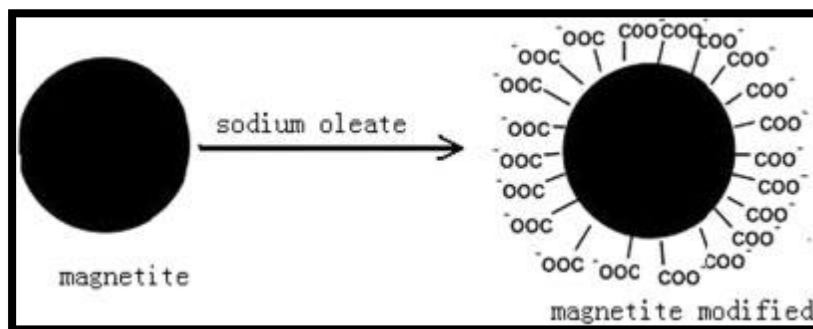
۲-روش های شیمی تر^۱ مانند: سل-ژل، اکسیداسیون، هم رسوبی شیمیایی^۲، هیدروترمال/سولواترمال

۳-۱ عوامل موثر بر اندازه ذرات مغناطیسی Fe₃O₄

در روش هم رسوبی شیمیایی (واکنش ۱-۱)، رسوب هیدروکسیدهای Fe(II) و Fe(III)، با اضافه کردن یک باز (NaOH یا NH₄OH) به یک محلول از نمک های Fe(II) و Fe(III) ایجاد می شود و در نهایت تحت تاثیر حرارت، نانو ذرات Fe₃O₄ تشکیل می شوند [۱].



در سال ۲۰۰۶ ژینگ سان^۳ و شابینگ ژو^۴ نانو ذرات Fe₃O₄ با سایز حدود ۸-۲۰ nm را بوسیله ی روش هم رسوبی از محلول فروس _ فریک مخلوط شده در نمک الکالین تهیه کردند. در این فرآیند دو نوع سورفاکتانت (سدیم اولئات و پلی اتیلن گلیکول) مطالعه و بررسی شد. پس از آزمایشات سدیم اولئات به عنوان سورفاکتانت بهینه انتخاب شد. همچنین اثرات پارامترهای مختلفی مانند دمای محیط، PH، محلول، سرعت چرخش استیرر، و غلظت سدیم اولئات بررسی شد.



شکل ۱-۲: نانو ذرات Fe₃O₄ پوشیده شده با سدیم اولئات

^۱Wet chemical

^۲ Coprecipitation

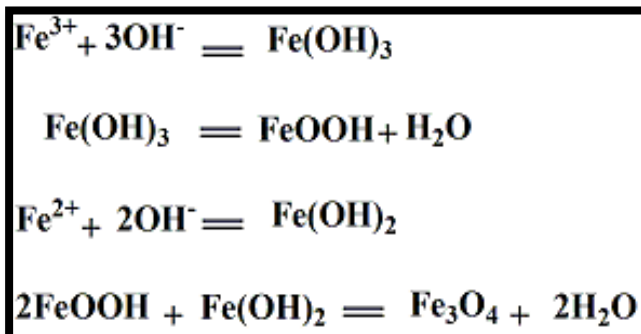
^۳ Jing Sun

^۴ Shaobing Zhou

نتایج نشان داد که نانو ذرات پوشیده شده با سدیم اولئات زیست سازگاری بهتر، خاصیت مغناطیسی بهتر، شستشوی راحت تر و هزینه کمتری نسبت به نانوذرات پوشیده شده با PEG دارند. همچنین نتایج نشان می دهد که سایز نانوذرات با افزایش غلظت سدیم اولئات کاهش می یابد. البته اگر غلظت سدیم اولئات از ۰/۳ بیشتر شود سایز نانوذرات دیگر تغییر نخواهد کرد [۷].

همچنین سایز نانوذرات با افزایش دمای واکنش، زمانی که دمای واکنش کمتر از ۵۰ باشد کاهش می یابد، در حالیکه سایز نانوذرات با افزایش دمای واکنش بیشتر می شود زمانی که دما بیشتر از ۵۰ باشد. بعلاوه افزایش دما میزان جذب سدیم اولئات و ویسکوزیته فاز پوشش را افزایش می دهد. با افزایش PH محلول زمانی که PH کمتر از ۱۱ باشد سایز نانوذرات کاهش می یابد و زمانی که PH بالاتر از ۱۱ باشد اندازه ذرات با افزایش PH محلول افزایش خواهد یافت و این اندازه به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد وقتی که PH محلول از ۱۲ به ۱۳ تغییر پیدا کند. علت این مطلب می تواند بوسیله ی مکانیسم تشکیل Fe_3O_4 بیان شود:

مکانیسم ۱-۱:



وقتی PH محلول افزایش پیدا می کند $Fe(OH)_3$ در مرحله اول تولید می شود که این مطلب به علت هیدرولیز Fe^{3+} است سپس با افزایش PH ، $Fe(OH)_2$ تولید می شود و نهایتاً Fe_3O_4 بدست خواهد

آمد. این نشان می دهد که وقتی PH کمتر از ۱۱ باشد هسته زایی راحت تر اتفاق می افتد و زمانیکه PH محلول بالاتر از ۱۱ باشد رشد هسته آسانتر اتفاق می افتد.

در نهایت هم تغییرات اندازه نانوذرات با تغییر در سرعت چرخش استیرر بررسی شد بدین صورت که با افزایش سرعت چرخش استیرر اندازه ذرات کاهش خواهد یافت. این روند می تواند این گونه توجیه شود که با افزایش سرعت چرخش انرژی انتقال به سوسپانسیون افزایش می یابد و محلول واکنش می تواند به قطرات کوچکتر پراکنده شود و اندازه ذرات کاهش پیدا می کند، هرچند زمانی که سرعت چرخش به بالاتر از ۹۰۰ rpm برسد اندازه ذرات ثابت می شود [۷].

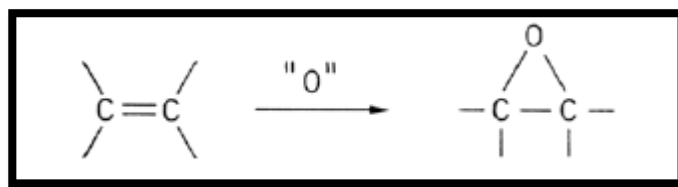
۴-۱ اپوکسایش

اکسیداسیون مستقیم هیدروکربن ها یک زمینه از زمینه های علمی و صنعتی است. تجزیه بوسیله ی کمپلکس های فلزی نقشی اساسی در گزینش پذیری، اکسیداسیون جزئی هیدروکربن های اشباع و غیر اشباع برای تولید محصولات مفید دارد. [۸].

اپوکسیدها حد واسطه های آلی مهمی هستند. در دهه گذشته پیشرفت های زیادی در زمینه اپوکسایش کاتالیزوری بدست آمده است. اپوکسیدها از واکنش آلکن ها با واکنشگرهای دارای پراکسید بدست می آیند. اپوکسیدها نقش مهمی در بافت های فعال بیولوژیکی دارند و پیش ماده های با ارزشی برای توسعه داروها و افزودنی ها هستند. اهمیت اپوکسیدها به سبب واکنش پذیری بالای آن ها است. قطبیت ذاتی، فشار حلقه سه عضوی و الکترون دوستی سبب می شود که اپوکسیدها به سهولت با نوکلئوفیل ها در واکنش های باز شدن حلقه ی فضا ویژه، شرکت نموده و ترکیبات ۲و۱- عاملی تشکیل دهند [۹].

اپوکسیدها در صنایع نساجی و آرایشی و همچنین در تولید فرآورده‌های صنعتی همچون سورفکتانت‌ها، شوینده‌ها، عوامل آنتی استاتیک و عوامل محافظت در برابر خوردگی کاربردهای فراوانی دارند. از طرفی اپوکسایش مرحله مهمی در سنتز ترکیبات فعال بیولوژیکی گوناگون به حساب می‌آید [۱۰].

واکنش اپوکسایش (شکل ۳-۱) یکی از مهم‌ترین واکنش‌های هادرسنتزهای آلی به شمار می‌رود.



شکل ۳-۱: واکنش اپوکسایش [۸].

این واکنش همچنین در سنتزهای نامتقارن جذاب است چرا که می‌تواند منجر به ایجاد دو کربن کایرال در یک مرحله شود. سرعت واکنش بوسیله ی پروکسیدها خیلی به موانع فضایی حساس نیست بلکه به تغییرات الکترونی مانند افزایش یا کاهش چگالی الکترونی آلکن‌ها حساس است.

استفاده از کمپلکس‌های فلزات حدواسط به عنوان کاتالیزور در واکنش اپوکسایش (شکل ۳-۱) در دوده‌های گذشته مورد توجه بسیار زیادی قرار گرفته است. دلایل بسیاری برای این افزایش توجه وجود دارد از جمله:

۱- نیاز به عامل دار کردن آلکن‌های کوتاه زنجیر که به عنوان محصولات جانبی در ساخت بنزین بوسیله کرکینگ^۱ نفت و گاز تشکیل شده‌اند.

۲- علاقه به درک واکنش‌های مهم بیولوژیکی

۳- نیاز به اکسیداسیون انتخابی و جزئی و تهیه ترکیبات با ساختار فضایی خاص

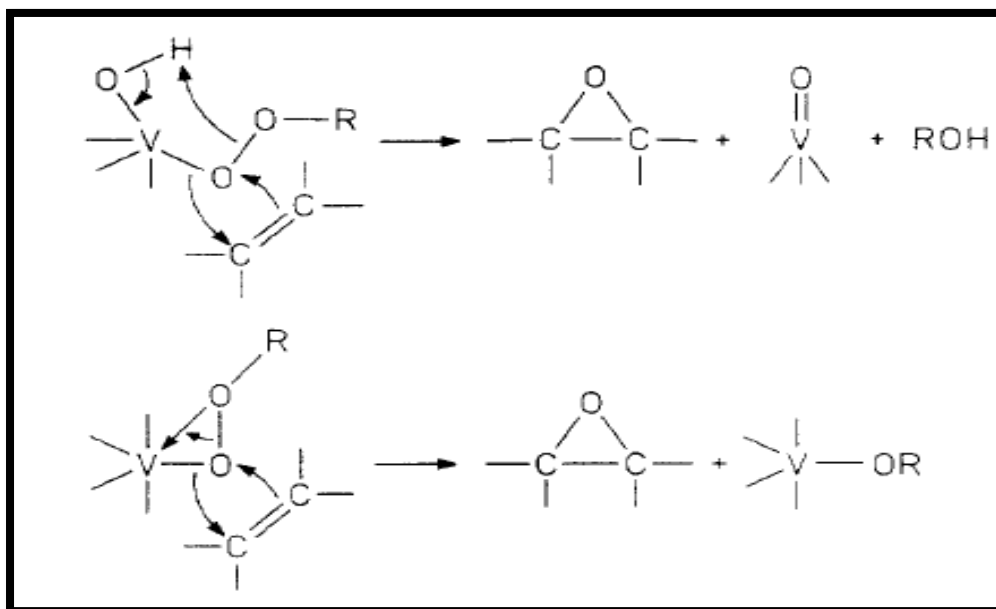
^۱ Cracking

کمپلکس های انتقال فلز به نظری رسد بسیاری از این نیازها را انجام دهد و امروزه بسیاری از سیستم های مختلف در دسترس است که می تواند از منابع مختلفی از اکسیژن برای واکنش اپوکسایش استفاده کند [۸].

۱-۵ اپوکسایش آلکن ها بوسیله ی کاتالیزورهای حاوی وانادیوم

تلاش های قابل توجهی نسبت به توسعه کاتالیزورهای جدید برای سنتز اپوکسیدهایی که بیشتر با محیط زیست سازگار هستند، انجام شده است. توسعه در این زمینه بر اساس استراتژی های مختلف با هدف تهیه سیستم های کاتالیزوری کارآمد و مقرون به صرفه بنا شده است [۱۱].

وانادیوم پنتا اکسید احتمالاً یکی از اولین کمپلکس های فلزات حد واسط مورد استفاده برای کاتالیز کردن واکنش اپوکسایش با ترشیوبوتیل هیدروپراکسید (TBHP) به عنوان یک اکسیدانت بوده است. اما هم اکنون وانادیوم پنتا اکسید و هم چنین کمپلکس های اکسو وانادیوم به عنوان کاتالیست برای واکنش اپوکسایش مورد مطالعه قرار گرفته اند. وانادیوم (V) به عنوان یک کاتالیزور نسبتاً ضعیف در مقایسه با کاتالیزورهای مولیبدن برای اپوکسایش آلکن ها قرار گرفته است. کاتالیزورهای مولیبدن (VI) در واکنش اپوکسایش صدمرتبه سریعتر از کاتالیزورهای وانادیوم (V) هستند درحالیکه در واکنش با آلکیل الکل ها وانادیوم (V) سرعت بالاتر و محصولات بهتری از مولیبدن (VI) می دهد. واکنش پذیری وانادیوم (V) بسیار شبیه به تیتانیوم (IV) است. شیمی فضایی واکنش های کاتالیست شده بوسیله ی کمپلکس های لیگاند اکسو وانادیوم بستگی به حضور لیگاند در این کمپلکس ها دارد. در میان کمپلکس های مطالعه شده ، پلیمرهای پلی استایرنی غیر قابل حل شامل اکسووانادیوم متصل به استیل استونات ، اتیلن دی آمین، پیریدین، دی تیو کربنات، فسفونومیتیل و ولیگاندهای هیدروکسی فنیل می باشند. دو نمونه از انتقال اکسیژن توسط وانادیوم آلکیل پراکسیدها در شکل ۱-۴ نشان داده شده است [۸].



شکل ۱-۴: مکانیسم انتقال اکسیژن با کمپلکس های حاوی وانادیوم [۸].

فعالیت کاتالیستی کاتالیزورهای اکسووانادیوم هتروژن برای اپوکسایش آلکن ها از TBHP به عنوان دهنده اکسیژن استفاده می شود که این بهتر از کمپلکس های اکسو وانادیوم هموزن است. یکی از مزیت های اصلی استفاده از کاتالیزورهای هتروژن در مقایسه با کاتالیزورهای هموزن ، سهولت در بازیابی و استفاده مجدد از آن هاست.

به طور خاص تبدیل آلکن ها به ترکیبات حاوی اکسیژن مانند الکل ها، کتون ها و اسیدهای کربوکسیلیک با مولکول های اکسیژن ، واکنش های بسیار مهمی در صنعت شیمیایی سراسر جهان می باشند. استفاده از اکسیژن مولکولی به عنوان یک اکسیدانت به دلیل فراوانی و پتانسیل ویژه ی آن و اینکه یک اکسیدانت سازگار با محیط زیست است ، از اهمیت ویژه ای برخوردار است.

در سال ۲۰۰۵ دکتر سجاد محبی^۱ سیستم های کاتالیزوری از کمپلکس های شیف باز اکسووانادیوم مانند شیف بازهای مشتق شده از سالیسیل آلدهیدها و دی آمینوآلکان ها یا مخلوطی از وانادیل استیل استونات ها و شیف باز های حاوی آمین را به کار گرفت. کمپلکس های اکسو وانادیوم با لیگاندهای چهاردندانه که در این پژوهش استفاده شده اند در شکل ۱-۵ آورده شده است. این کمپلکس ها در مقابل هوا ، حرارت و آب به طور قابل توجهی پایدار هستند و از آن ها برای واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن استفاده شده است [۱۱].

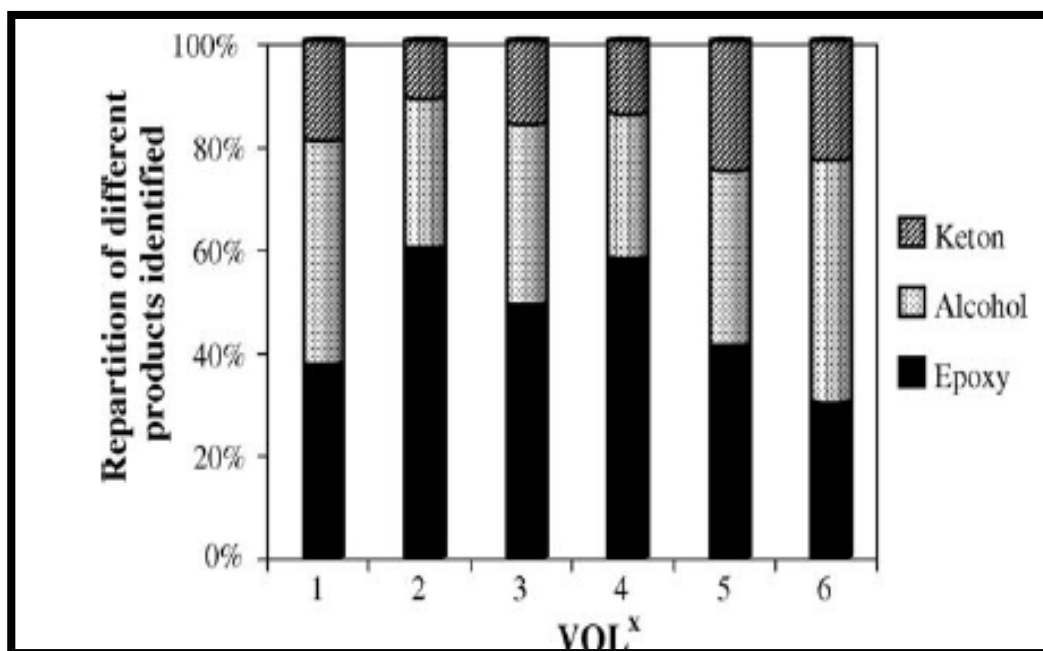
Complex	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄
VOL ¹	H	H	H	H
VOL ²	H	H	CH ₃	H
VOL ³	H	H	CH ₃	OH
VOL ⁴	H	CH ₃	CH ₃	OH
VOL ⁵	H	CH ₃	CH ₃	H
VOL ⁶	OH	CH ₃	CH ₃	OH

شکل ۱-۵: ساختار عمومی کمپلکس های اکسو وانادیوم (IV) [۱۱].

دکتر محبی هم چنین از کمپلکس وانادیل سالن^۲ (VOL^x: x=1-6) به عنوان کاتالیست جهت اکسیداسیون هوازی سیکلو اکتن استفاده کرد. توزیع محصولات مختلف شناسایی شده در این اکسیداسیون در شکل ۱-۶ آورده شده است [۱۱].

^۱ Sajjad Mohebbi

^۲ Salen

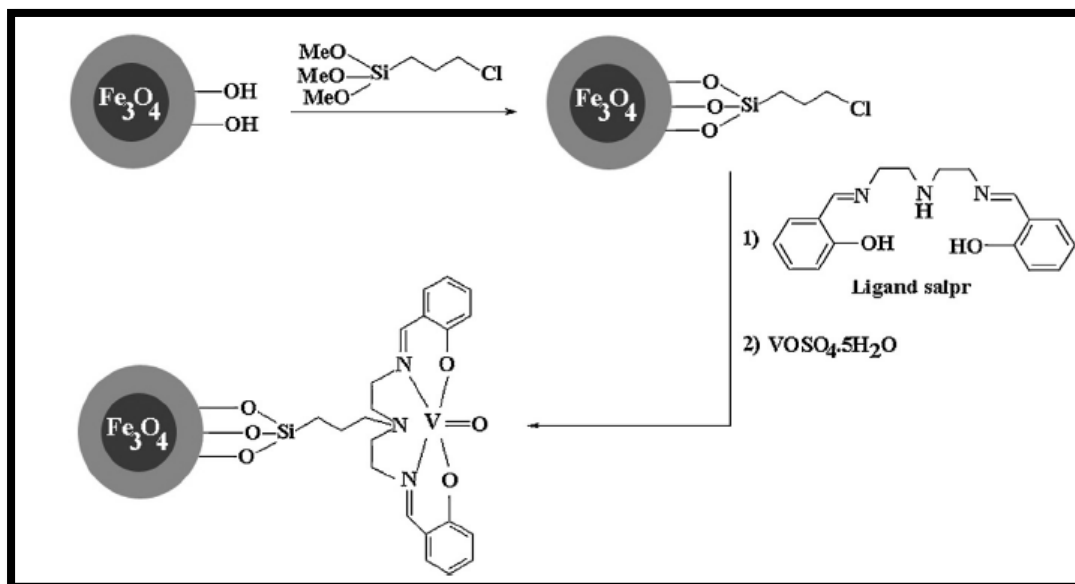


شکل ۱-۶: توزیع محصولات بدست آمده از اکسیداسیون سیکلو اکتن بوسیله ی کاتالیزور (VOL^X; X=1-6) [۱۱].

در سال ۲۰۱۳ دکتر حمیدی پور^۱ و همکارانش ، نانوذرات Fe₃O₄ را با سیلیکا پوشش دادند . سپس این نانو ذرات را با لیگاند کلروپروپیل تری متوکسی سیلان و پس از آن با لیگاند شیف باز "NوN- بیس(تری -سالیلیدین آمینوپروپیل) آمین که به نام لیگاند سالپر^۲ شناخته می شود، عامل دار کردند. سپس نمک وانادیوم (VOSO₄) را روی آن تثبیت کردند که در شکل ۱-۷ نشان داده شده است [۱۲].

^۱ Hamidipour

^۲ Salpr

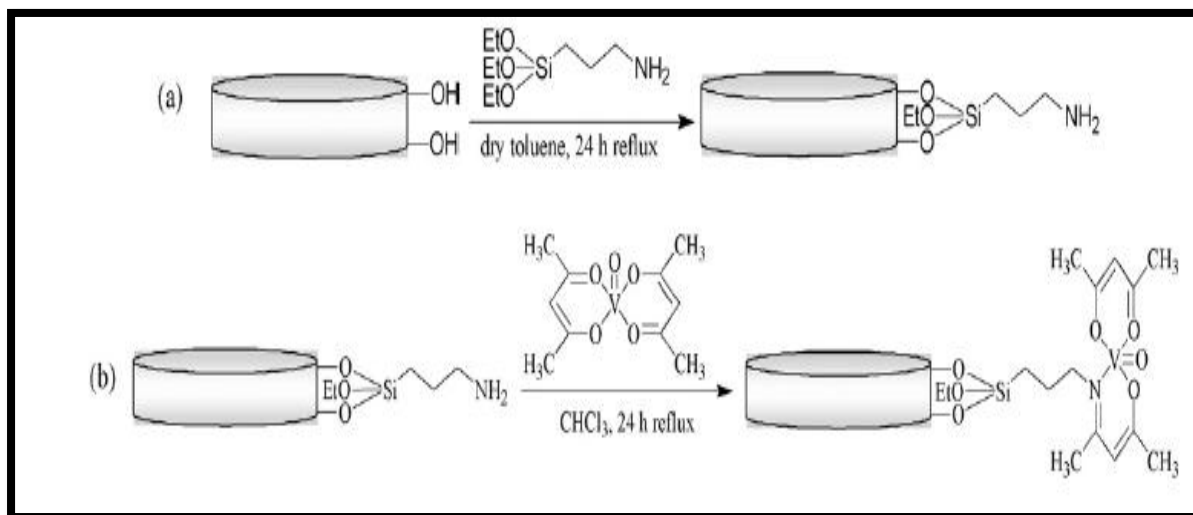


شکل ۱-۷: مراحل تهیه کاتالیزور VOsalpr/SCMNPS [۱۲].

نانو کاتالیست بدست آمده VO(Salpr)/SCMNPS در اپوکسایش آلیل الکل ها مانند: لیمونن ، ۱-اکتن ۳-اول ، و ترانس ۲-هگزن-۱-اول همراه با اکسنده TBHP به کار گرفته شد و محصولاتی با درصدهایی از ۵۰ تا ۱۰۰٪ تبدیل و ۶۲ تا ۱۰۰٪ گزینش پذیری بدست آمد [۱۲].

در سال ۲۰۰۷ دکتر پریرا^۱ و همکارانش، کمپلکس اکسو و انادیوم (VI) را بر روی خاک رس متخلخل K10 و Laponit عامل دار شده با تری آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) تثبیت کردند. (شکل ۱-۸) سپس از کاتالیزگر ناهمگن VO(acac)₂ به عنوان کاتالیزگر فعال در اپوکسایش گرانیول با اکسنده ترشیوبوتیل هیدرو پراکسید (TBHP) استفاده کردند. آن ها دریافتند که کاتالیزگر با بستر K10 کارآمدتر و با ثبات تر هستند [۱۳].

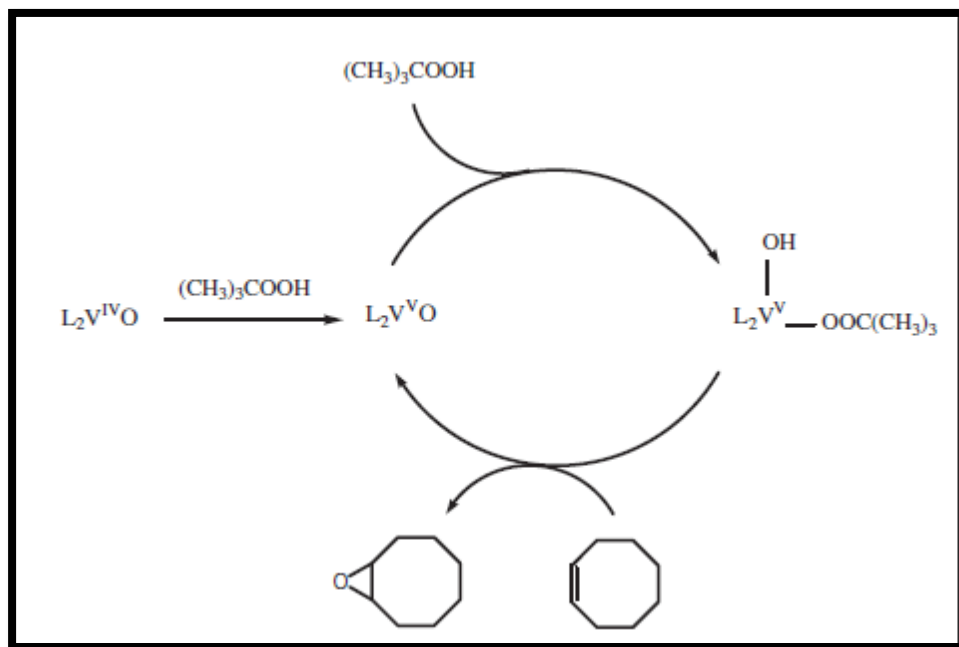
^۱ Pereira



شکل ۸-۱: (a) عامل دار کردن خاک رس با لیگاند (ATPES) (b) تثبیت کمپلکس $\text{VO}(\text{acac})_2$ روی خاک رس عامل دار شده با (ATPES) [۱۳].

در سال ۲۰۱۳ دکتر گریوانی^۱ و همکارانش، لیگاند شیف باز ۲- $\{(E)-[2\text{-}(\text{کلرواتیل})\text{ایمینو}]\text{متیل}\}$ -۶-متوکسی فنول و کمپلکس وانادیوم (VOL_2) آن را سنتز کردند. تعیین ساختار بلوری این مجموعه نشان داد که لیگاند شیف باز به عنوان یک لیگاند دو دندانه عمل کرده است (اتصال از دو اتم اکسیژن فنولات و دو اتم نیتروژن ایمین به مرکز وانادیوم (VI) که در موقعیت های ترانس یکدیگر قرار دارند). ساختار چهاروجهی دارد. سپس فعالیت کاتالیزوری این کمپلکس را در اپوکسایش سیکلواکتن در شرایط گوناگون و شرایط بهینه بررسی کردند. بیشترین بازده را در حلال کلروفرم نسبت ۱:۳ (آلکن/اکسنده) بدست آوردند و مکانیسمی برای اپوکسایش آلکن هادراین شرایط ارائه دادند [۱۴].

^۱ Grivani



شکل ۹-۱: مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن ها توسط کمپلکس اکسو وانادیوم VOL_2 [۱۴].

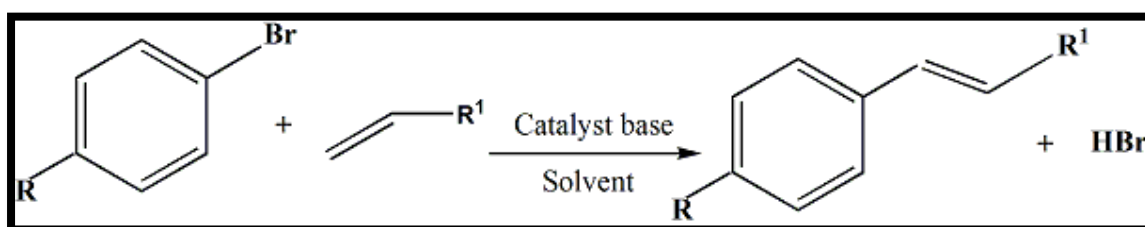
۶-۱ مروری بر پژوهش های انجام شده با کاتالیزگرهای حاوی Fe_3O_4

در سال ۲۰۰۸ ژانگ شو^۱ و شولین وانگ^۲ با استفاده از Fe_3O_4 به عنوان هسته و MnO_2 به عنوان پوسته، کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ را سنتز کردند. این نوع از ذرات کامپوزیت نه تنها خاصیت فوق-العاده پارامغناطیسی دارند بلکه دارای توانایی بالای جذب مواد شیمیایی نیز می باشند. آنها آزمایش رنگ زدایی از محلول متیل اورانژ را با $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MnO}_2$ انجام دادند. مشاهده کردند که سرعت رنگ زدایی زمانی که مقدار PH محلول متیل اورانژ $1/3$ باشد و مدت زمان واکنش ۵۰ دقیقه باشد به میزان ۹۴/۳۳٪ خواهد بود. این ذرات کامپوزیتی دارای توانایی بالایی در جذب مواد شیمیایی هستند [۱۵].

^۱ Zhang Shu

^۲ Shulin Wang

در سال ۲۰۱۴ یانگ^۱ و همکارانش، از نانوذرات Fe_3O_4 به عنوان بستر در جهت سنتز کاتالیزوری برای واکنش های هک کوپلینگ استفاده کردند. آن ها این نانو ذرات را بوسیله ی $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ پوشش دادند و سپس فلز Pd را روی آن تثبیت کردند. در نهایت فعالیت کاتالیزوری $\text{Pd/Fe}_3\text{O}_4@\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ در واکنش هک برومو بنزن با استایرن مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱-۱۰) و با استفاده از کروماتوگرافی گازی پیشرفت واکنش در حدود بالای ۹۰٪ گزارش شده است [۱۶].

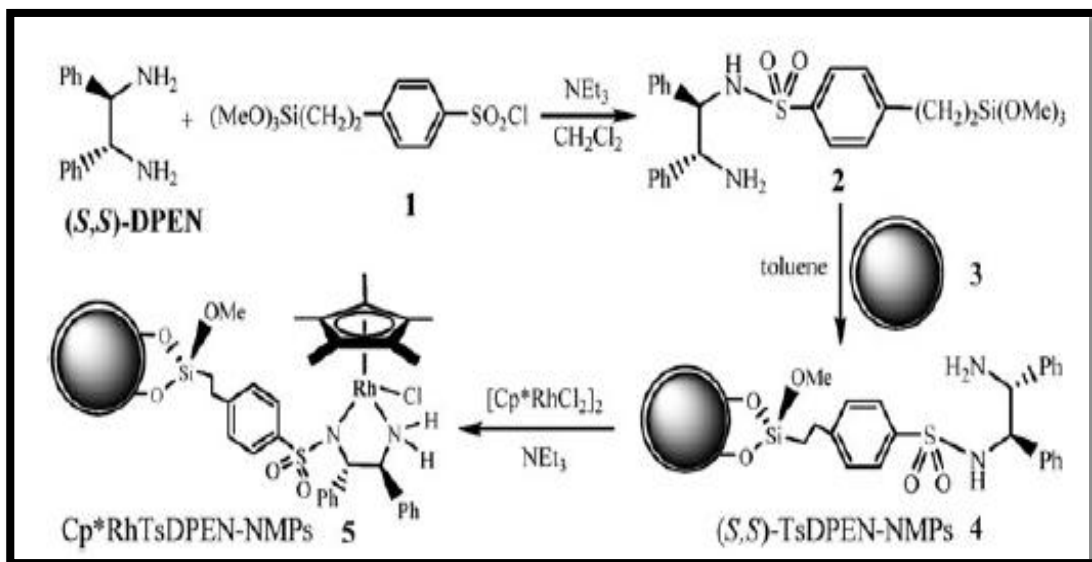


شکل ۱-۱۰: واکنش انواع آریل برومید با انواع اولفین ها توسط کاتالیزگر Pd [۱۶].

در سال ۲۰۱۰ یانکیانگ سان^۲ و همکارانش، یک روش مناسب برای آماده کردن یک کاتالیست کایرال قابل بازیابی از رودیوم را از طریق کمپلکس کردن $[\text{Cp}^*\text{RhCl}_2]_2$ با لیگاند (S,S)-TsDPEN و نشان دادن آن بر روی Fe_3O_4 پوشانده شده با سیلیکا را ارائه کردند. هدف از تهیه این کاتالیزگر به منظور به کارگیری آن در انتقال نامتقارن هیدروژن به کتون های آروماتیک در محیط آبی است. از ویژگی های کلیدی این کاتالیزور این است که نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با SiO_2 نه تنها به عنوان یک بستر جدید برای اتصال به انواع کاتالیزورهای کایرال برای تجزیه های نامتقارن عمل می کند بلکه تا حد زیادی می تواند خودتراکمی کاتالیزورهای فعال را کاهش دهد. این کاتالیزور بازده بالای ۹۹٪ در انتقال هیدروژن نامتقارن نشان می دهد. مکانیزم تشکیل این کاتالیز (Cp*-Rh-TsDPEN-MNPs) در شکل ۱-۱۱ آورده شده است [۱۷].

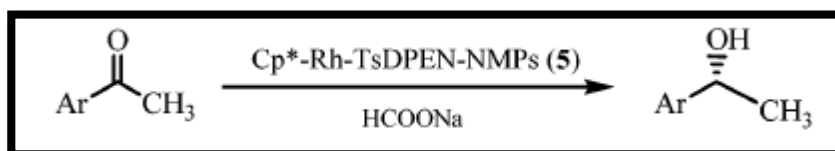
^۱ Hao Yang

^۲ Yunqiang Sun



شکل ۱-۱۱: مکانیزم تشکیل کاتالیزگر $\text{Cp}^*\text{-Rh-TsDPEN-MNPs}$ [۱۷].

نمونه ای از کاربرد این کاتالیزگر در شکل ۱-۱۲ آورده شده است.



شکل ۱-۱۲: انتقال نامتقارن هیدروژن به کتون های آروماتیک [۱۷].

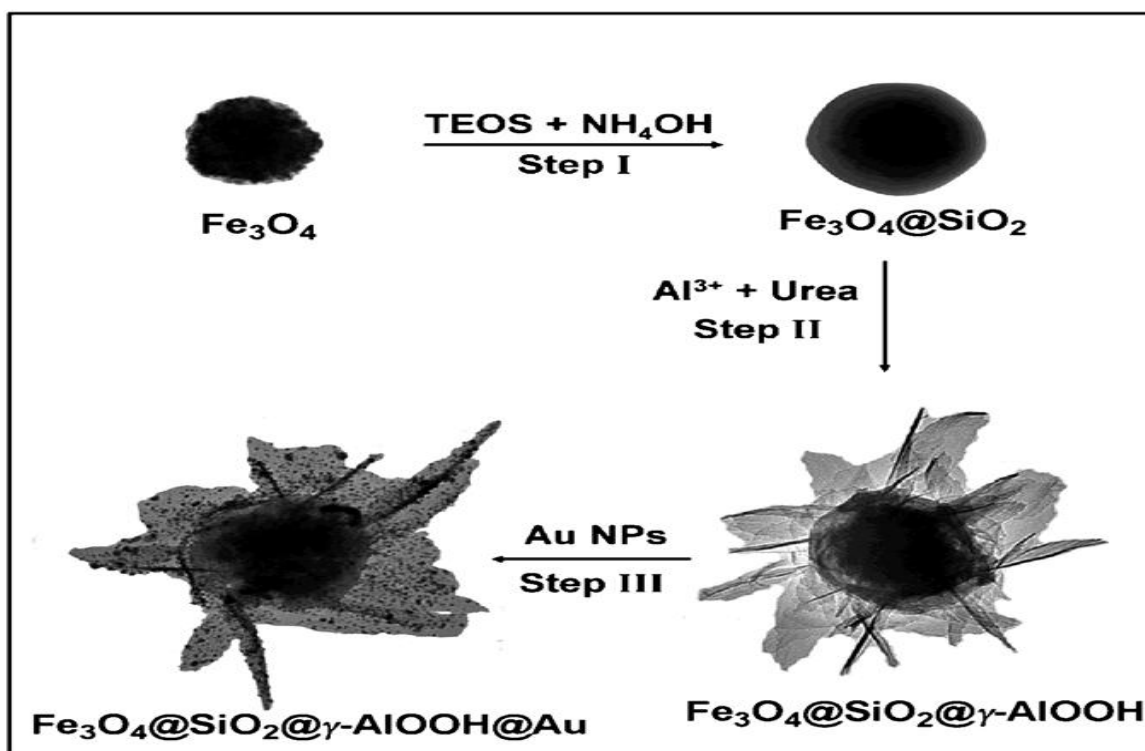
در سال ۲۰۱۰ شوهو زوان^۱ و همکارانش، یک سنتز آسان از میکروذرات تشکیل شده از هسته ی سوپرپارامغناطیس Fe_3O_4 و لایه ی پوششی SiO_2 و همچنین لایه ی پیرامونی $\gamma\text{-AlOOH}$ همراه با نانوذرات طلا گزارش کردند. این ذرات سنتز شدند تا در جهت تثبیت پروتئین مفید باشند.

در اولین گام ذرات سوپرپارامغناطیس Fe_3O_4 توسط یک لایه نازک از SiO_2 پوشانده می شوند. سائز ذرات کروی Fe_3O_4 و لایه ی نازک پوششی SiO_2 بوسیله ی واکنش های سولواترمال^۲ و فرآیند سل-ژل کنترل می شوند. پس از آن لایه ی پوششی $\gamma\text{-AlOOH}$ روی لایه ی پوششی سیلیکا قرار می گیرد.

^۱ Shouhu Xuan

^۲ Solvothermal

در سومین مرحله این بستر با گروه تری آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان عامل دار شده و سپس به گروه های آمونیوم پروتونه شد و پس از آن ذرات طلا روی آن قرار گرفتند و محصول نهایی برای تثبیت و جداسازی پروتئین مورد بررسی قرار گرفت. این ساختار گل مانند میتواند به عنوان جاذب برای حذف پروتئین از محلول یا تثبیت پروتئین ، تثبیت آنزیم ها و جذب انتخابی مولکول های زیستی برای تصفیه آب و... استفاده شود . مکانیزم تشکیل این کاتالیزور ($\text{Fe@SiO}_2@\gamma\text{-AlOOH@Au}$) در شکل ۱-۱۳ آورده شده است [۱۸].



شکل ۱-۱۳: تهیه ی کاتالیزور ($\text{Fe@SiO}_2@\gamma\text{-AlOOH@Au}$) [۱۸].

۷-۱ هدف

از آنجا که کاتالیزورها نقش بسیار مهمی در واکنش های صنعتی دارند، بنابراین تلاش در جهت بهبود ویژگی های آن ها از اهمیت بسیاری برخوردار است. از جمله ویژگی هایی که به یک کاتالیزگر برتری می بخشد، مساحت سطح بالا و جداسازی آسان کاتالیزگر از مخلوط واکنش می باشد که هدف از این پروژه ، سنتز کاتالیزگرهایی با این ویژگی ها می باشد. 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 واکنش های اپوکسایش به سبب تولید محصولات صنعتی مهم ، از جمله واکنش های پرکاربرد محسوب میشوند بنابراین این کاتالیزورها در واکنش اپوکسایش الکن مورد استفاده قرار گرفته اند.

فصل دوم

تجربی

۲- بررسی اپوکسایش آلکن‌ها بوسیله ی سیستم کاتالیزوری

ناهمگن وانادیوم نشانده شده بر روی نانوذرات مغناطیسی

آهن پوشش داده شده با بوهمیت

کاتالیزگرهای ناهمگن جدید با عامل دار کردن بستر نانوذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت (سنتز شده به روش هیدروترمال) و سپس نشانیدن وانادیوم بر روی آن تهیه شد و بررسی های لازم برای شناسایی ساختار این کاتالیزگر انجام شد. سپس کاتالیزگر تهیه شده در واکنش اپوکسایش آلکن ها 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.

۱-۲ مواد و معرف‌های به کار گرفته شده

آلکن‌ها، حلال‌ها و مواد دیگر از شرکت مرک و فلوکا تهیه و به کار گرفته شد.

مواد به کار گرفته شده در سنتز بستر کاتالیزوری عبارتند از: آهن کلرید ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)، سدیم استات (NaOAc)، پلی وینیل پیرلیدون (PVP)، اتیلن گلیکول ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)، براده آلومینیوم (Al)، ۲-پروپانول ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) و جیوه کلرید (HgCl_2).

دیگر ترکیب های به کار گرفته شده برای سنتز کاتالیزگر و آزمایش های بهینه سازی کارکرد آن عبارتند از: وانادیوم اکسو سولفات مونوهیدرات ($\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)، تری متوکسی سایلنیل پروپیل کلرید، ایمیدازول، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (70% TBHP)، آب اکسیژنه (35% H_2O_2)، اوره-هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات، منیزیم سولفات (MgSO_4)، استایرن، سیکلواکتن، α -متیل-استایرن، ۱-اکتن، سیکلواکتن، α -پینن، سیکلو هگزن، ۱-هگزن، استونیتریل (CH_3CN)، تتراکلرید کربن (CCl_4)، کلروفرم (CHCl_3)، دی کلرومتان (CH_2Cl_2)، استون ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)، اتانول ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)، تولوئن (C_7H_8).

۲-۲ دستگاه‌های به کار گرفته شده

۱-۲-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی

فرآورده‌های اپوکسایش بوسیله ی مقایسه‌ی زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی و مقدار آن‌ها به دست آمد و میزان پیشرفت واکنش‌ها بررسی شد. به این منظور دستگاه کروماتوگرافی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون silicon DC-200، ساخت شرکت طیف گستر به کار گرفته شد. گاز حامل نیتروژن با فشار ۲ بار، سرعت گاز اکسیژن ۱۵۰ ml/min، هیدروژن ۳۰ ml/min و دما بر حسب نوع الکن ۶۰-۱۸۰°C تنظیم گردید.

۲-۲-۲ دستگاه آنالیز عنصری

آنالیز عنصری بوسیله ی TruSpec CHN شرکت leco USA انجام گرفت.

۳-۲-۲ دستگاه پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری بوسیله ی دستگاه STOE با لامپ مس ثبت شد.

۴-۲-۲ دستگاه‌های طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه

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

۵-۲-۲ ICP

درصد فلز نشانده شده با دستگاه ICP ساخت شرکت Integralxl انجام شد.

۶-۲-۲ همزن اولتراسونیک

دستگاه اولتراسونیک Bandelin آلمان، جهت یکنواخت کردن نانوذرات مغناطیسی آهن و جلوگیری از کلوخه ای شدن آن‌ها، مورد استفاده قرار گرفت.

۷-۲-۲ دستگاه آنالیز حرارتی (TG)

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

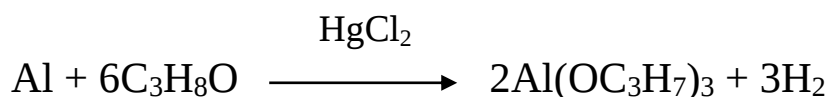
۳-۲ تهیه کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم نشانده شده بر روی نانو ذرات

مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت

۱-۳-۲ تهیه آلومینیوم ۲-پروپوکسید

آلومینیوم ۲-پروپوکسید بر اساس واکنش ۱-۲ و به روش گزارش شده تهیه شد [۱۹].

واکنش (۱-۲)



آلومینیوم ۲-پروپوکسید بدست آمده تقطیر و خالص سازی شد. سپس با حلال ۲-پروپانول خشک تا ۱/۵۰ مولار رقیق شد. این ترکیب به عنوان یک واکنش گر در تهیه بوهمیت برای پوشش دادن نانو ذرات مغناطیسی آهن به کار گرفته شد.

۲-۳-۲ تهیه نانو ذرات مغناطیسی آهن

ابتدا درون یک بشر ۲۵ میلی لیتری ۲/۱ میلی مول کلرید آهن (FeCl_3)، ۰/۹۷۲ گرم پلی وینیل پیرولیدون، ۰/۹۷۲ گرم استات سدیم و ۱۳ میلی لیتر اتیلن گلیکول مخلوط شدند و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای اتاق با سرعت ۳۷۵ دور در دقیقه هم زده شدند. سپس بشر درون راکتور استیل در دمای

°C ۲۰۰ و به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. نانو ذرات حاصل با ایزوپروپانول و آب شستشو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در خلا خشک گردید [۲۰].

۳-۳-۲ پوشش دار کردن نانو ذرات مغناطیسی بابوهمیت به روش

هیدرولیز-هیدروترمال (Fe@B)

در بالن ۵۰۰ میلی لیتری ۰/۱ گرم نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده و ۰/۷۵ میلی لیتر آلومینیوم ۲- پروپوکسید (۱/۵۰ مولار) و ۷۴/۲۵ میلی لیتر ایزوپروپانول در اتمسفر نیتروژن ریخته شد. سپس برای ۳۰ دقیقه با اولتراسونیک یکنواخت شد. در مرحله بعد محتویات بالن به مدت ۱۲ ساعت در دمای °C ۴۵ با دور ۳۷۵ مخلوط شد. سپس نمونه، داخل راکتور حاوی ۵۰ میلی لیتر آب قرار داده شد و به مدت ۵ ساعت در دمای °C ۱۰۰ در آون الکتریکی گذاشته شد. پس از این زمان نمونه با ایزوپروپانول و آب شستشو داده شد و به مدت ۱۲ ساعت در خلا خشک شد.

۴-۳-۲ نشان دادن لیگاندکلردار بر روی بسترهای نانو ذرات مغناطیسی آهن

پوشش داده شده با بوهمیت

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار ۴۰۰ میکرولیتر از تری متوکسی سالیسیل پروپیل کلرید و مقدار ۱ گرم از (Fe@B) آماده شده به همراه ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک به مدت ۲۴ ساعت در دمای °C ۱۱۰ رفلکس شد. سپس فرآورده بوسیله ی آهنربا جدا و پس از چند بار شستشو با تولوئن در دمای °C ۱۰۰ در آون خشک گردید.

۵-۳-۲ نشاندن لیگاند آمین دار بر روی بسترهای نانوذرات مغناطیسی آهن

پوشش داده شده با بوهمیت (Fe@B-A)

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری یک گرم (Fe@B) به همراه ۳۰ میلی لیتر استونیتریل مخلوط گردیدند. سپس ۰/۰۸۷ گرم (۱/۲۵ میلی مول) ایمیدازول و ۰/۰۲۹۹ گرم (۰/۲ میلی مول) سدیم یدید به عنوان کاتالیزگر اضافه شد و به مدت ۴۸ ساعت در دمای 85°C رفلکس گردید. سپس مخلوط واکنش با آهنربای مغناطیسی صاف شد و چند بار با استونیتریل شستشو داده شد و به مدت ۶ ساعت در دمای 45°C در خلا خشک شد. براساس آنالیز عنصری، نیتروژن قرار گرفته بر بستر (Fe@B-A) برابر ۰/۶۴ میلی مول بر گرم تعیین شد. طیف FT-IR نمونه عامل دار شده در شکل ۳-۶ نشان داده شده است.

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

داده شده با بوهمیت عامل دار شده (Fe@B-A-V)

برای فلزدار کردن (Fe@B-A)، در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری مقدار یک گرم از (Fe@B-A)، ۰/۲ گرم (۱/۰۵ میلی مول) وانادیوم اکسو سولفات مونو هیدرات و ۵۰ میلی لیتر اتانول مخلوط گردیدند و به مدت ۷ ساعت در دمای 85°C رفلکس شد. مخلوط واکنش با آهنربای مغناطیسی جمع آوری شد و ۳ بار با اتانول شستشو داده شد و در خلا در دمای 45°C به مدت ۶ ساعت خشک شد مقدار وانادیوم قرار گرفته بر روی کاتالیزگر حاصل بر اساس روش ICP برابر ۰/۵۶ میلی مول بر گرم تعیین شد. طیف FT-IR، الگوی پراش پرتو X و آنالیز TG به ترتیب در شکل ۳-۷، شکل ۳-۸، شکل ۳-۹ نشان داده شده است.

۲-۴ بررسی سیستم کاتالیزوری ناهمگن وانادیوم در واکنش اپوکسایش

سیکلواکتن

۲-۴-۱ بررسی اثر نوع حلال

برای بررسی اثر نوع حلال، ۷ واکنش همسان برای سیکلواکتن انجام شد. بدین ترتیب که در بالن ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۰۶۷ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۱ میلی‌لیتر حلال (تتراکلرید کربن، کلروفرم، استونیتریل، دی‌کلرومتان، استون، متانول و) باهم مخلوط شدند و به مدت ۵۵ دقیقه در نقطه جوش حلال‌های مورد نظر (به ترتیب ۷۶، ۶۲، ۸۲، ۴۰، ۵۶، ۶۵ درجه سلسیوس) در فشار اتمسفر رفلکس گردید. بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی پیشرفت واکنش‌ها تعیین شد. نتایج در جدول ۳-۱ و شکل ۳-۱۲ گزارش شده است. بر اساس نتایج بدست آمده حلال تتراکلرید کربن به عنوان حلال بهینه انتخاب شد.

۲-۴-۲ بررسی اثر نوع اکسنده

برای بررسی اثر نوع اکسنده، ۴ واکنش موازی برای سیکلواکتن انجام شد. در هر بالن ۱۰ میلی‌لیتری ۰/۵ مول سیکلواکتن، ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با هم مخلوط شدند. سپس به هر بالن یک اکسنده: ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (۷۰٪)، ۰/۱ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) هیدروژن پراکسید، ۰/۰۹۴ گرم (۱/۱۲ میلی‌مول) اوره‌هیدروژن-پراکسید، ۰/۲ گرم (۱/۱۲ میلی‌مول) سدیم پیریدات. تمامی واکنش‌ها به مدت ۵۵ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفتند. سپس در ۳ بالن دیگر، واکنش‌های مشابهی با ۱ میلی‌لیتر استونیتریل به جای تتراکلرید کربن به عنوان حلال مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در شکل ۳-۱۳ و جدول ۳-۲ نشان داده شده است. بنابر

نتایج بدست آمده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن به عنوان مناسب ترین اکسنده برگزیده شد و در مراحل بعد به کار گرفته شد.

۲-۴-۳ بررسی اثر زمان

به منظور بررسی اثر زمان ۵ آزمایش به شرح زیر انجام شد. در هر آزمایش مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلو-اکتن، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن-پراکسید به یک بالن ۱۰ میلی لیتری اضافه شد و به مدت ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۵، ۶۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار داده شد. پیشرفت واکنش ها بوسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج واکنش زمان ۴۵ دقیقه به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید. نتایج واکنش در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۴ آورده شده است.

۲-۴-۴ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی بهترین مقدار کاتالیزگر، مقادیر ۰، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر مورد آزمایش قرار گرفت. بدین صورت که در ۵ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن، ۰/۰۶۷ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلو اکتن به مدت ۴۵ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفت. پیشرفت واکنش ها بوسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. نتایج در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۱۵ آورده شده است.

۲-۴-۵ بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی مقدار اکسنده مقادیر ۰، ۱/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ میلی لیتر ترشیو بوتیل هیدروژن-پراکسید مورد آزمایش قرار گرفت. در هر مورد ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن، ۱ میلی لیتر حلال و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر به بالن آزمایش اضافه شد. هر کدام از واکنش ها به مدت ۴۵ دقیقه در شرایط

رفلاکس قرار گرفت. پیشرفت هر یک از واکنش‌ها بوسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. با توجه به نتایج مقدار ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده به عنوان بهترین مقدار اکسنده انتخاب شد. نتایج در جدول ۳-۵ شکل ۳-۱۶ آورده شده است.

۶-۴-۲ بررسی اثر دما

در ۳ بالن ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید ، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن، ۰/۰۶۷ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن به مدت ۴۵ دقیقه در دماهای محیط، 40°C و 85°C درجه ی سانتیگراد در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش‌ها بوسیله ی دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت که بر این اساس دمای 85°C به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. نتایج در جدول ۳-۶ و شکل ۳-۱۷ نشان داده شده است.

۷-۴-۲ بررسی اثر مقدار حلال

در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۱۲ میلی -مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید با مقدارهای مختلف حلال تتراکلرید کربن (۳-۱ میلی لیتر) مخلوط شد. سپس به مدت ۴۵ دقیقه مخلوط هر واکنش رفلاکس شد. نتایج واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی شد. نتایج در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۸ آمده است. بر اساس نتایج بدست آمده میزان بهینه حلال ۱ میلی لیتر تعیین شد.

۸-۴-۲ بررسی اپوکسایش آلکن‌های دیگر

در ۶ بالن ۱۰ میلی لیتری ۰/۵ میلی مول از ۶ آلکن مختلف (۱-اکتن، ۱-هگزن، سیکلوهگزن، α -پینن، استایرن، α -متیل استایرن) با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) ترشیو بوتیل -هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط شد. مخلوط واکنش ها در دمای 85°C

در زمان‌های مختلف رفلکس شد و نتایج واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۸ نشان داده شده است.

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

به این منظور در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۰۶۷ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید با ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط و در دمای 85°C رفلکس شد. سپس مخلوط واکنش صاف شد و چندین بار با حلال تتراکلریدکربن شستشو داده شد و پس از خشک شدن دوباره در واکنش مشابه استفاده شد. این کاتالیزگر ۴ بار در واکنش اپوکسایش به کار رفت و پیشرفت واکنش بوسیله‌ی دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۹ و شکل ۳-۱۹ گزارش شده است.

فصل سوم

بحث و نتیجه گیری

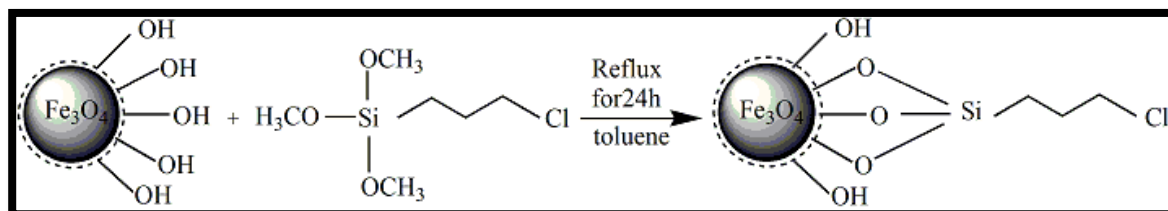
۳- بررسی نتایج

با افزایش نگرانی‌های محیط زیستی از یک سو و قیمت بالای کاتالیزگرهای همگن از سوی دیگر و همچنین به علت عدم بازیابی و به کارگیری دوباره آن‌ها، جایگزینی کاتالیزگرهای همگن با انواع ناهمگن ضروری به نظر می‌رسد. برای این منظور، کاتالیزگر ناهمگن را روی یک بستر جامد یا تکیه گاه قرار میدهند. این بسترهای جامد می‌توانند پلیمرهای آلی یا معدنی باشند. بسترهای معدنی به دلیل داشتن مساحت سطح بالا و پایداری شیمیایی و حرارتی بالا، برتری ویژه‌ای نسبت به بسترهای آلی دارند. در این پژوهش از اکسید معدنی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت به عنوان بستر استفاده شده که به علت داشتن گروه های هیدروکسیل فراوان دارای مساحت سطح بسیار بالایی می باشد و واکنش پذیری بسیار خوبی از خود نشان می‌دهد. از دیگر مزایای این اکسید معدنی سهولت جمع آوری آن از محیط واکنش توسط یک آهنربا می باشد. جهت سنتز کاتالیزگر ناهمگن، لیگاند مناسب بر روی بستر پیوند داده شد، سپس با افزودن کمپلکس‌های وانادیوم، این بستر فلزدار گردیده و به عنوان کاتالیزگر، برای اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد.

۳-۱ تهیه کاتالیزگر ناهمگن وانادیوم (Fe@B-I-V)

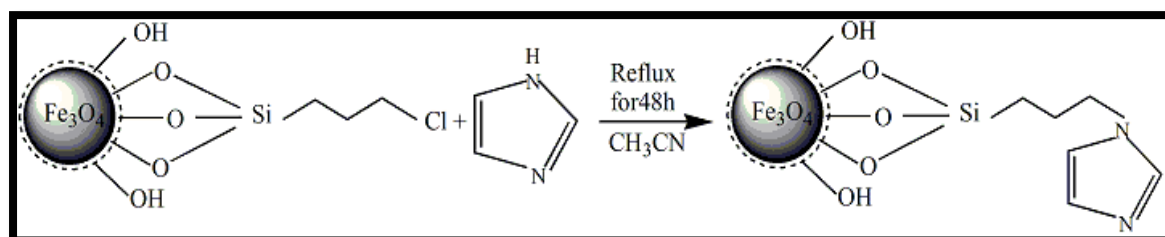
تهیه بستر نانوذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت، پیوند لیگاند کلردار به آن، آمین‌دار شدن و همچنین افزایش کمپلکس فلز وانادیوم به ترتیب در بخش‌های (۲-۳-۲)، (۲-۳-۳)، (۲-۳-۴)، (۲-۳-۵)، و (۲-۳-۶) توضیح داده شده است. شکل های شکل ۱-۳ و شکل ۲-۳ و شکل ۳-۳ مراحل تهیه کاتالیزگر ناهمگن را نشان می‌دهد.

در مرحله نخست، گروه عاملی کلردار از واکنش ترکیب ۳- تری متوکسی سایلایل پروپیل کلرید با گروه‌های هیدروکسیل سطحی نانوذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت، با پیوند کووالانس، به بستر متصل شده و بستر عامل‌دار شده با گروه کلردار تهیه شد.



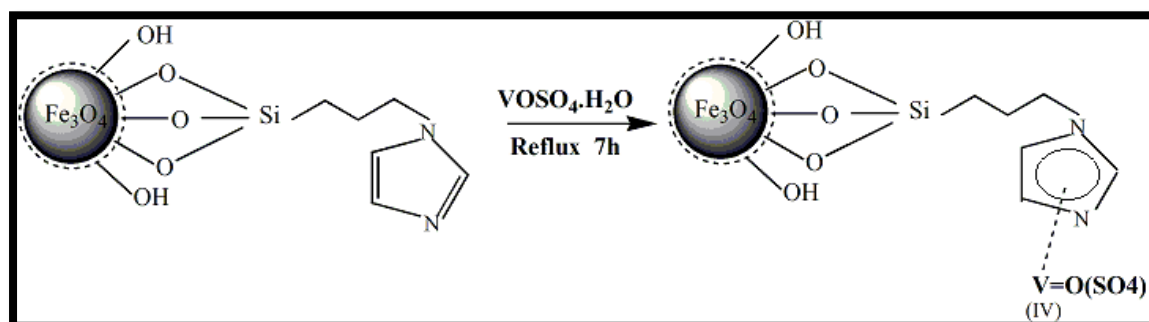
شکل ۳-۱: پیوند لیگاند ۳-تری متوکسی سایلایل پروپیل کلراید به نانو ذرات Fe_3O_4 پوشش دار شده با بوهمیت

سپس نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با ایمیدازول واکنش داده شد تا با حذف کلر، نانوذرات مغناطیسی عامل دار شده با گروه آمین تهیه گردد. (Fe@B-I)



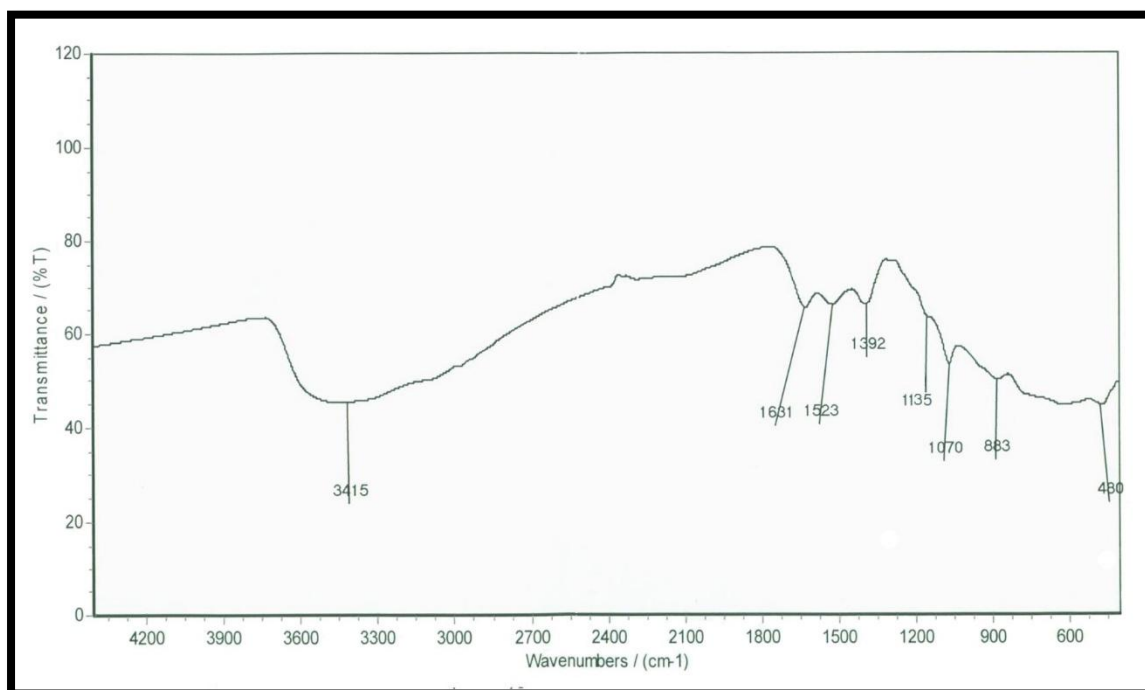
شکل ۳-۲: آمین دار کردن نانو ذرات مغناطیسی عامل دار شده (Fe@B-I)

در مرحله ی بعدی گروه آمین قرار گرفته بر روی نانو ذرات به فلز کوئوردینه شد تا کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V) تهیه شود.



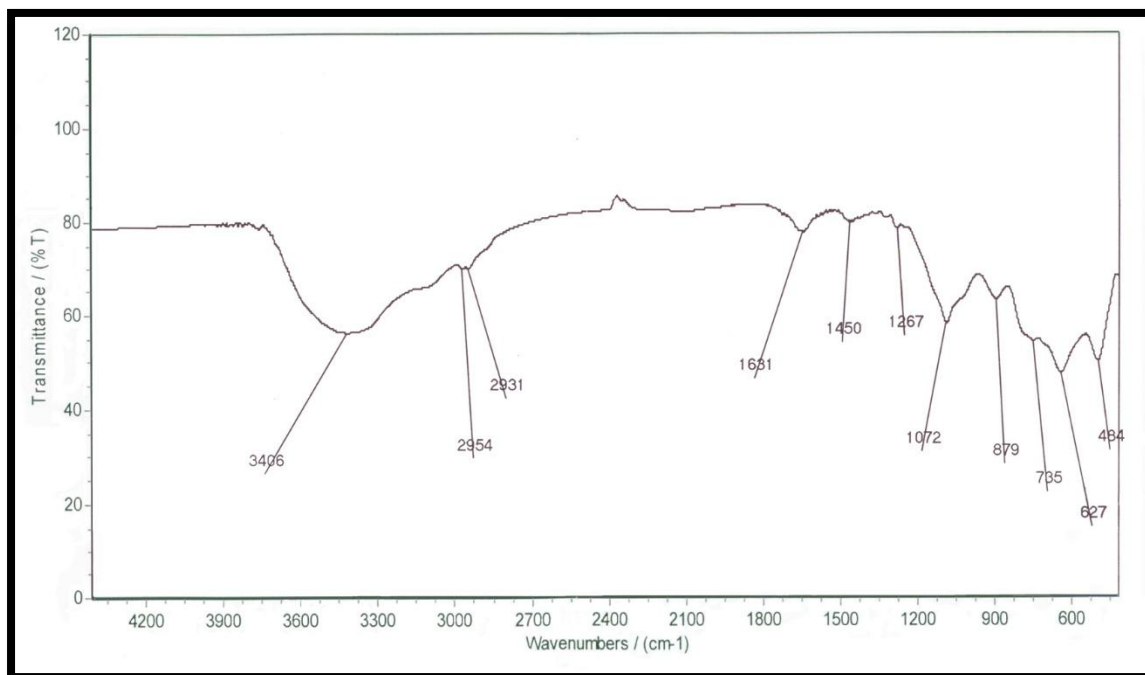
شکل ۳-۳: تهیه کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V)

ترکیبات تهیه شده با طیف سنجی ارتعاشی مورد بررسی قرار گرفتند. طیف FT-IR نانوذرات Fe@B تهیه شده (شکل ۳-۴) دارای نواری در ناحیه ۳۴۱۵ می باشد که مربوط به ارتعاش کششی AlO-H بوهمیت می باشد. نوارهایی که در 1070 و 1135 cm^{-1} مشاهده می شوند نیز مربوط به ارتعاش خمشی AlO-H می باشند. همچنین نوارهایی در 480 و 753 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی و کششی Al-OH می باشند [۲۰].



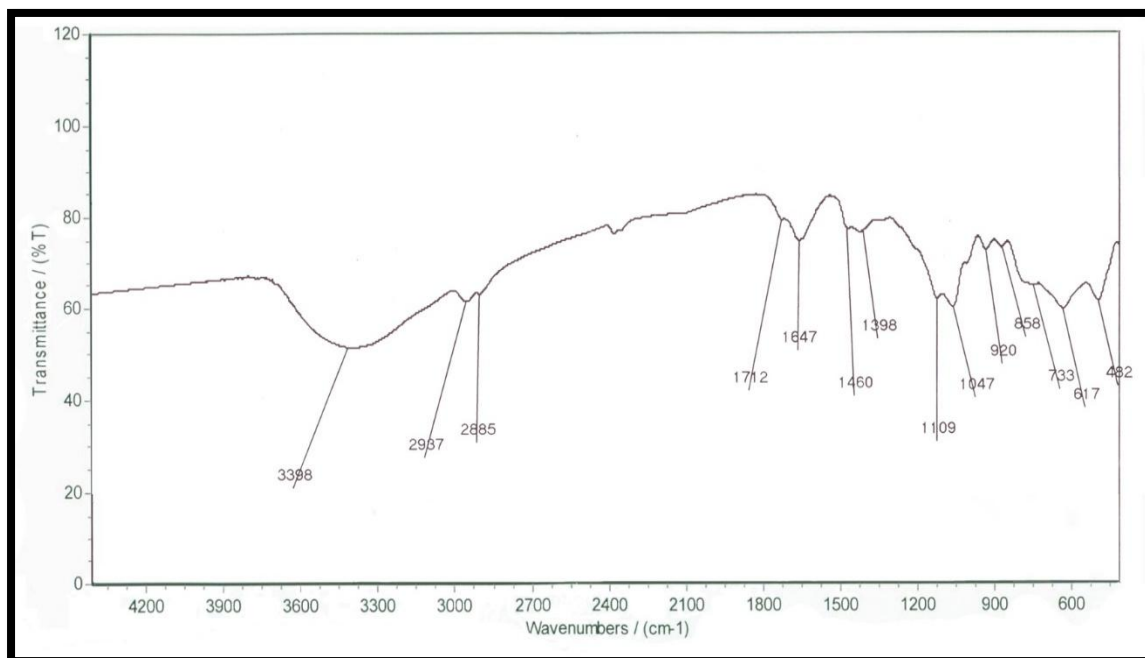
شکل ۳-۴: طیف FT-IR مربوط به بستر کاتالیزگر (Fe@B)

در طیف مربوط به نانو ذرات آهن کلردار شده (شکل ۳-۵) نوار جدیدی در ناحیه 2954 cm^{-1} مشاهده می شود که می تواند مربوط به ارتعاش گروه C-H باشد که نشان می دهد لیگاند ۳-تری متوکسی سایلیل پروپیل کلرید بر روی بستر (Fe@B) قرار گرفته است [۳۰]، از طرفی نوار مربوط به گروه C-Cl می بایست در ناحیه 600 - 650 ظاهر شود که در اینجا نواری در ناحیه 627 cm^{-1} ظاهر شده است [۳۱].



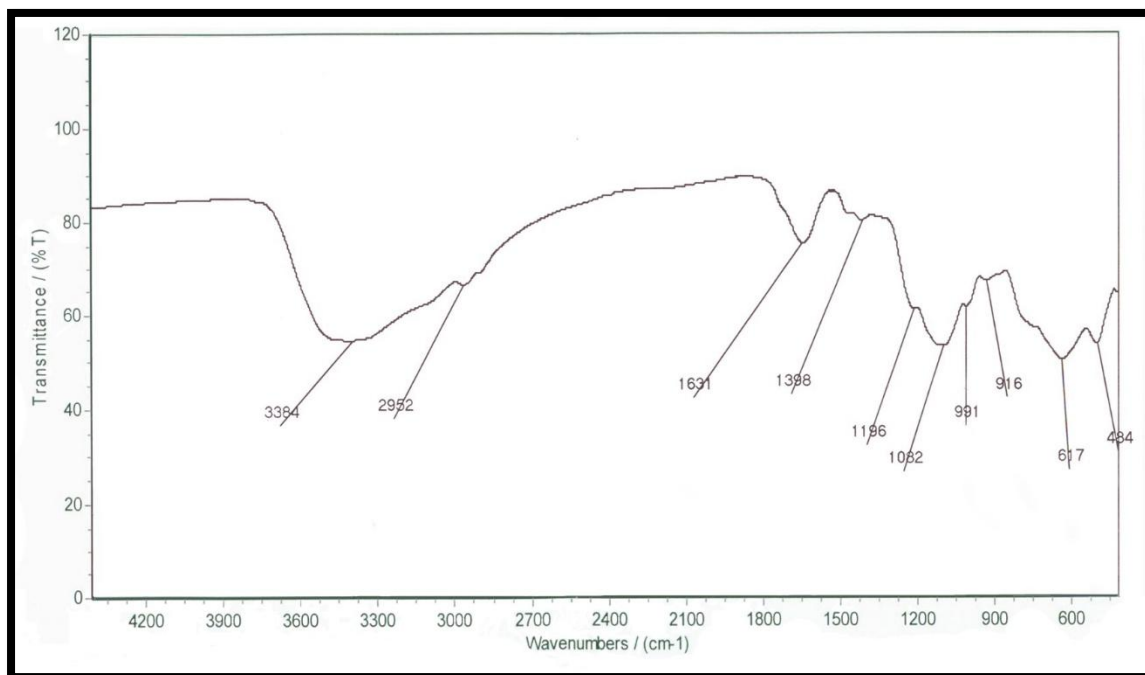
شکل ۳-۵: طیف FT-IR مربوط به نمونه کلردار شده

در طیف Fe@B-I که مربوط به نمونه پس از افزایش ایمیدازول می باشد نواری در ناحیه 1647 cm^{-1} مشاهده شده که مربوط به ارتعاش کششی C=N می باشد [۳۱]. 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-I برابر 0.9% بدست آمد که معادل قرار گرفتن 0.64 میلی مول ایمیدازول بر روی هر گرم بستر است.



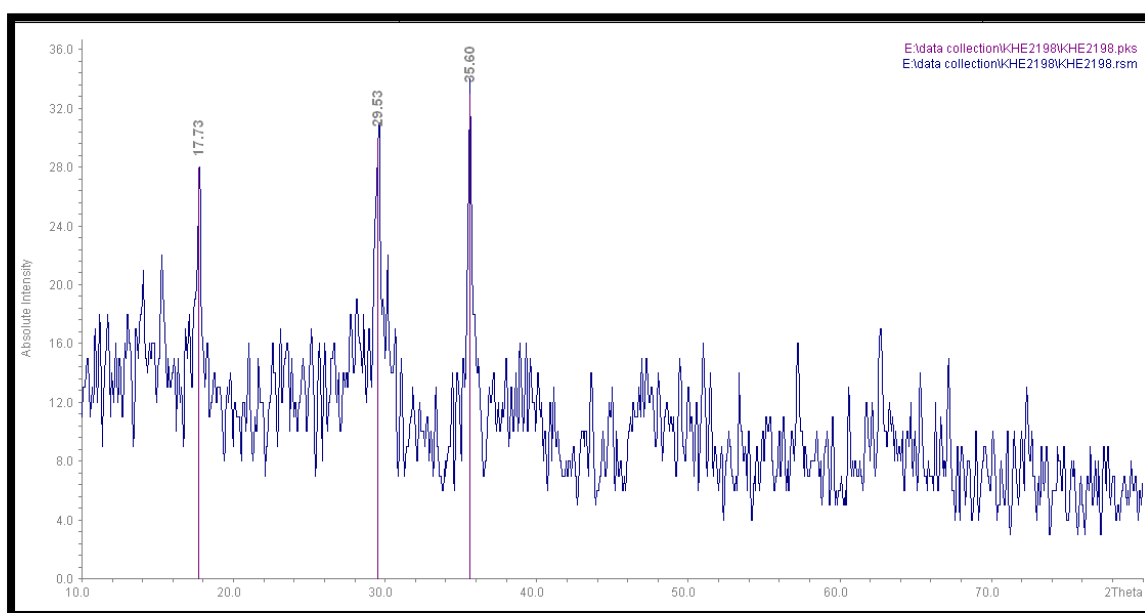
شکل ۳-۶: طیف FT-IR مربوط به نمونه آمین دار شده (Fe@B-I)

درطیف کاتالیزگر Fe@B-I-V (شکل ۳-۷) علاوه بر نوارهای مشاهده شده برای نمونه Fe@B-I، نواری در ناحیه 991 cm^{-1} مشاهده می شود که مربوط به ارتعاش کششی $\text{V}=\text{O}$ می باشد [۱۲]. میزان وانادیوم اکسو قرار گرفته برروی Fe@B-I با تکنیک ICP، برای کاتالیزگر Fe@B-I-V برابر ۰/۵۶ میلی مول بر گرم تعیین شد.



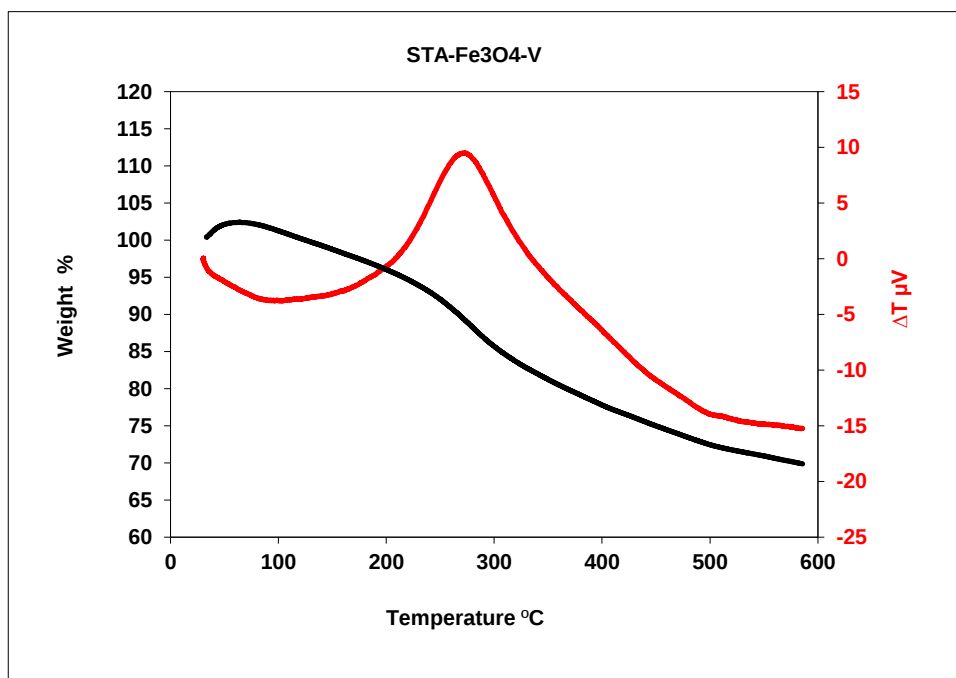
شکل ۳-۷: طیف FT-IR مربوط به کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V)

همچنین الگوی پراش پرتو X برای کاتالیزگر Fe@B-I-V در شکل ۳-۸ آورده شده است. این الگو با الگوی مربوط به Fe@B [۲۰] مطابقت دارد زیرا شدت و پهنای نوارها در فرایندهای انجام گرفته جهت عامل دار کردن و فلزدار کردن نانوبوهمیت هیچ تغییری نداشته است.



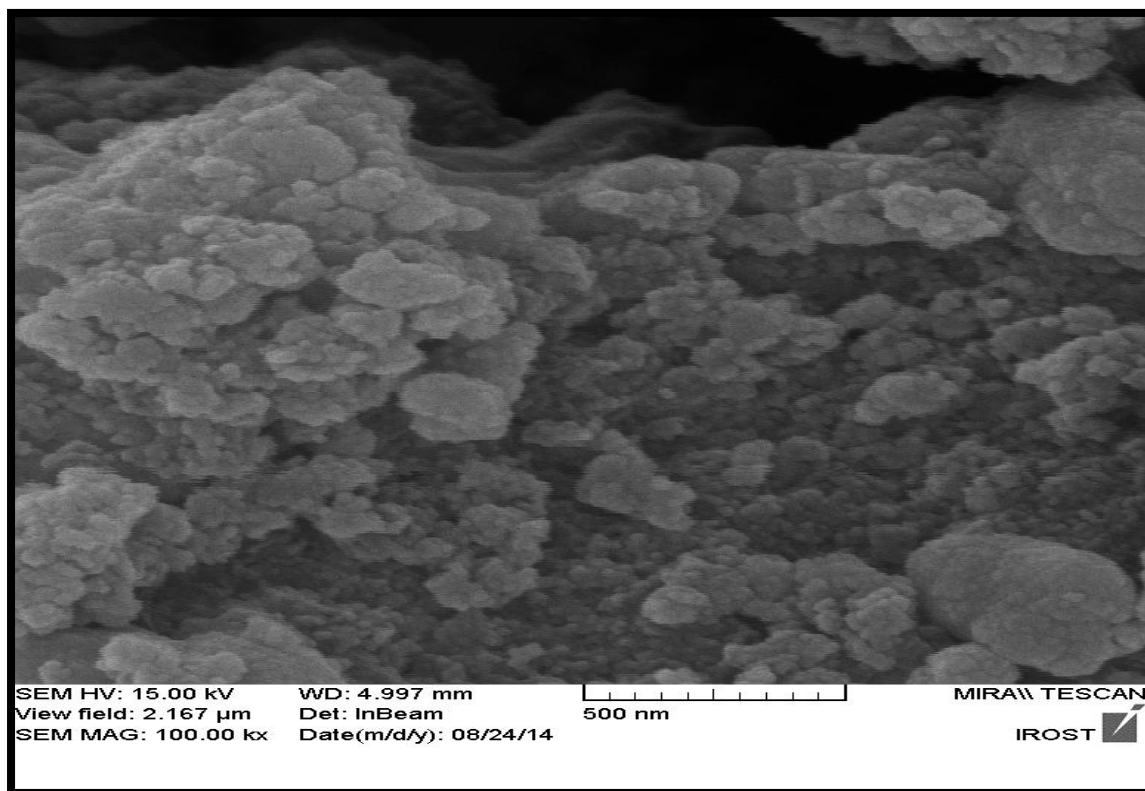
شکل ۳-۸: الگوی XRD کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-V

برای بررسی پایداری حرارتی کمپلکس وانادیوم نشانده شده روی بستر Fe@B از آنالیز حرارتی (TGA) استفاده شد. در شکل ۹-۳ نمودار آنالیز حرارتی نمونه تا دمای °C ۶۰۰ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود نواری در دمای °C ۳۲۰ با افت وزنی معادل ۲۷٪ در نمودار TG همراه است که با نوار گرماده در نمودار DTA همخوانی دارد. این نوار گرماده مربوط به سوختن کمپلکس نشانده شده بر بستر Fe@B می باشد.



شکل ۹-۳: نمودار آنالیز حرارتی کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-V

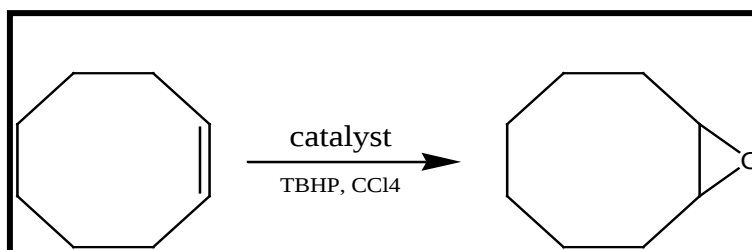
بررسی تصویر SEM کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-V، شکل ۱۰-۳ گواه وجود ذراتی با اندازه ی حدود ۲۰-۳۰ نانومتر می باشد و همانطور که مشاهده می شود ذرات به صورت کلوخه ای و نامنظم هستند.



شکل ۳-۱۰: تصویر SEM از کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-V

۳-۲ بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر (Fe@B-I-V)

کارایی کاتالیزوری Fe@B-I-V در واکنش اپوکسایش آلکن‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. از سیکلواکتن به عنوان آلکن پایه استفاده شد و اثر پارامترهای مختلف از جمله نوع حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، زمان و دما بررسی گردید و مقادیر بهینه این پارامترها بدست آمد.



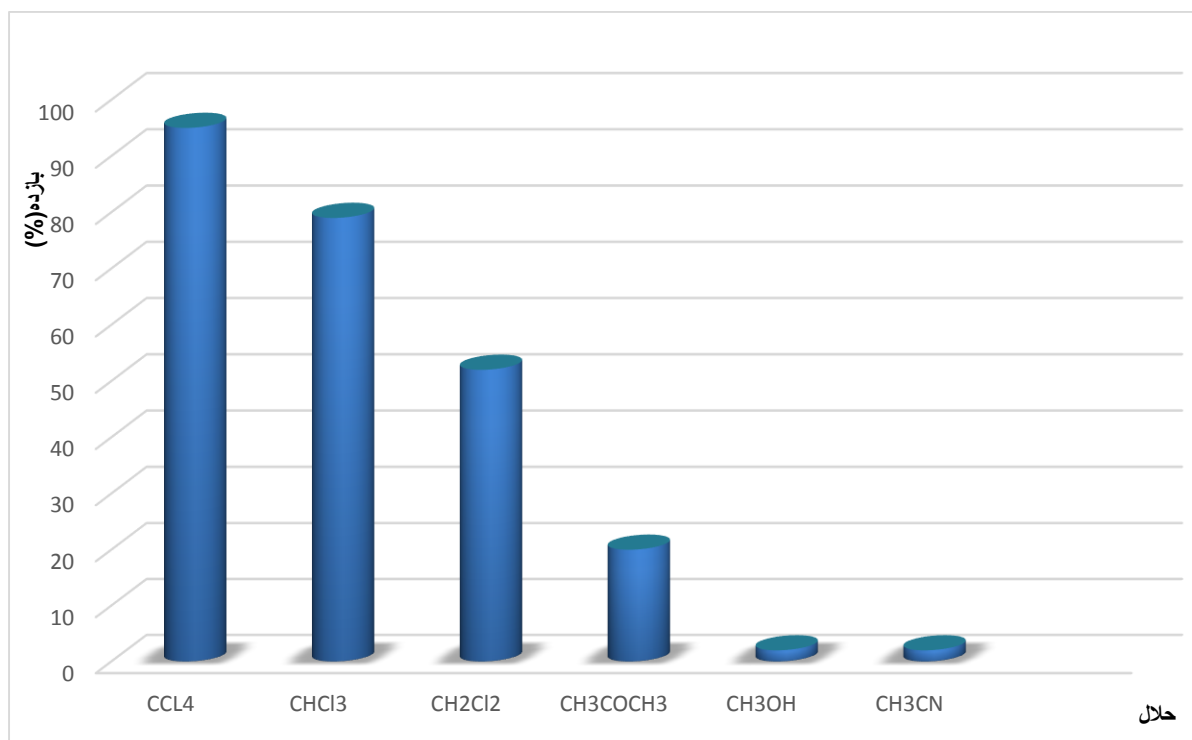
شکل ۳-۱۱: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر (Fe@B-I-V)

۱-۲-۳ بررسی اثر نوع حلال

در بررسی این پارامتر واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال‌های متفاوت مطابق روش گفته شده در بخش ۱-۴-۲ انجام شد. داده‌های بدست آمده از دستگاه کروماتوگرافی گازی در جدول ۱-۳ و شکل ۱۲-۳ آورده شده است. حلال‌های با قدرت کوئوردیناسیونی بالا همچون متانول، به علت پیوند قوی با فلز مرکزی از پیوند واکنشگرها به فلز مرکزی جلوگیری می‌کند و مانع پیشرفت واکنش می‌شوند. [۲۱]. از میان حلال‌های به کار گرفته شده، حلال‌های کلردار همچون تتراکلرید کربن، کلروفرم و دی‌کلرومتان به علت قدرت کوئوردیناسیونی ضعیف بازده بیشتری داشتند که حلال تتراکلرید کربن به عنوان حلال بهینه انتخاب شد. این نتایج تایید کننده مشاهداتی است که در سیستم‌های کاتالیزوری مشابه گزارش شده است. [۲۲ و ۲۳]

جدول ۱-۳: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۵۵ دقیقه و با به کارگیری ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V).

حلال (دمای جوش °C)	بازده واکنش اپوکسایش (%)
تتراکلرید کربن (۷۷)	۹۵
کلروفرم (۴۰)	۷۹
دی‌کلرومتان (۶۱)	۵۲
استون (۵۶)	۲۰
متانول (۶۵)	ناچیز
استونیتریل (۸۲)	ناچیز



شکل ۳-۱۲: بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۵۵ دقیقه و با به کارگیری ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V)

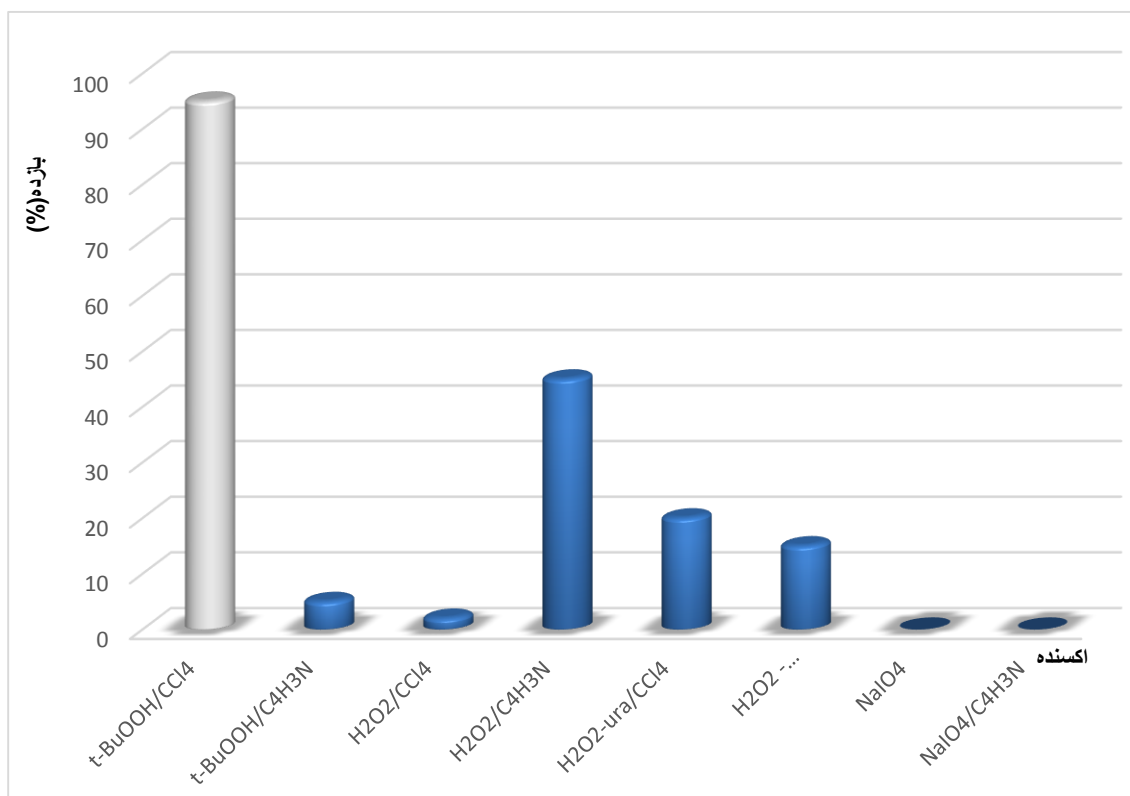
۲-۲-۳ بررسی اثر نوع اکسنده

بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۲-۴-۲ اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر در واکنش اپوکسایش بررسی شد. نتایج بدست آمده در جدول ۲-۳ و شکل ۳-۱۳ واکنش با اکسنده هایی همچون اوره هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات بازده کمی دارد در حالیکه اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید بازده بسیار بالایی دارد، که می تواند مربوط به توانایی انحلال بهتر TBHP در حلال باشد. [۲۴] و در نتیجه به عنوان اکسنده بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۲: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش

۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۵۵ دقیقه و با به کارگیری ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V)

حلال	بازده واکنش (%)	اکسنده
تتراکلرید کربن	۹۵	t-BuOOH
استونیتریل	۵	
تتراکلرید کربن	ناچیز	H ₂ O ₂
استونیتریل	۴۱	
تتراکلرید کربن	۲۰	اوره-H ₂ O ₂
استونیتریل	۱۵	
تتراکلرید کربن	۰	NaIO ₄
استونیتریل	۰	



شکل ۳-۱۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۵۵ دقیقه و با به کارگیری ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V)

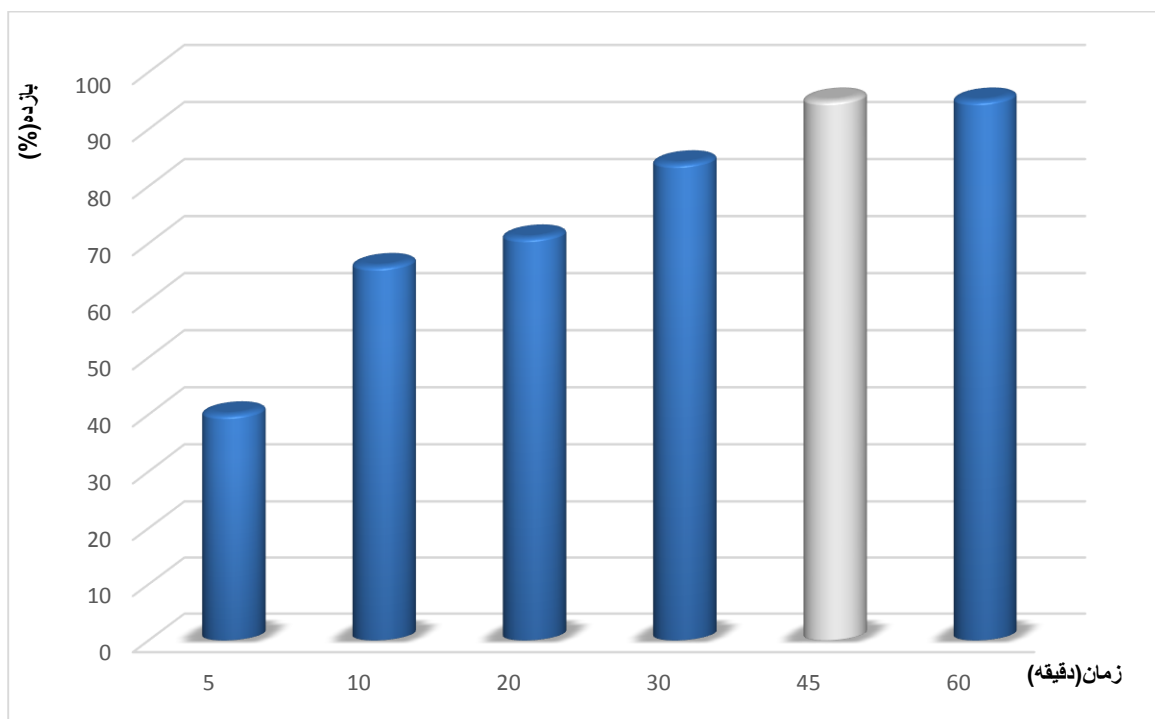
۳-۲-۳ بررسی اثر زمان

این پارامتر نیز با واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر در مدت زمان های مختلف (۵-۶۰ دقیقه) بر پایه ی روش گفته شده در بخش ۲-۴-۳ بررسی شد. داده ها نشان می دهد مطابق انتظار با افزایش زمان، بازده نیز بیشتر می شود تا اینکه پس از ۴۵ دقیقه به بیش ترین مقدار خود رسیده و ثابت می ماند. بنابراین زمان ۴۵ دقیقه به عنوان بهترین زمان برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول ۳-۳: بررسی اثر زمان در اپوکسایش

۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر CCl_4 با ۱/۱۲ میلی مول اکسندۀ TBHP در دمای جوش حلال و با به کارگیری ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V)

زمان (دقیقه)	بازده (%)
۵	۴۰
۱۰	۶۶
۲۰	۷۱
۳۰	۸۴
۴۵	۹۵
۶۰	۹۵



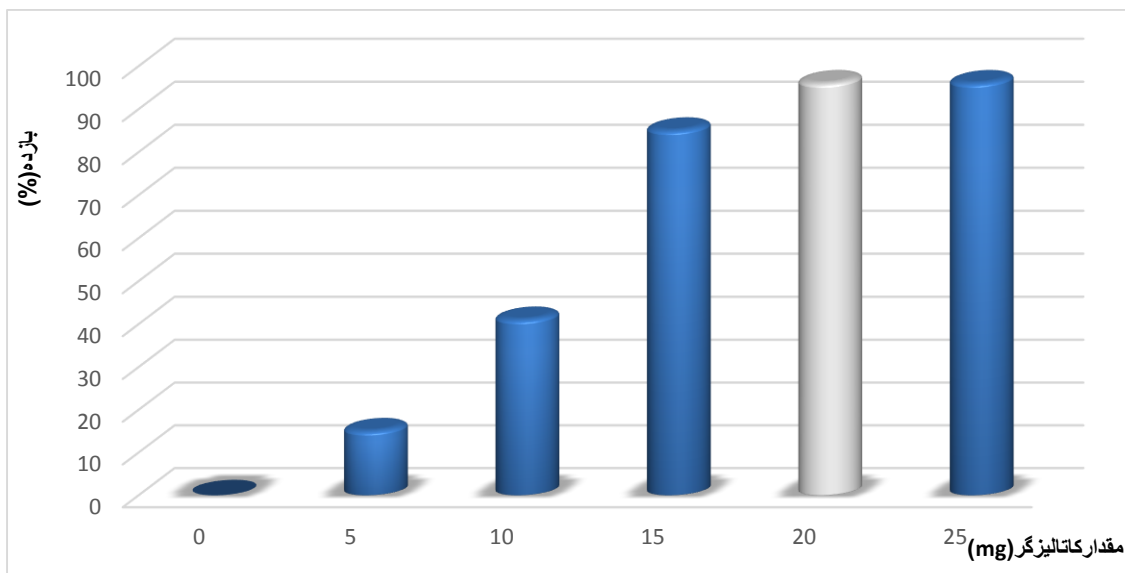
شکل ۳-۱۴: بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۱/۱۲ میلی مول اکسندۀ TBHP در دمای جوش حلال و ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V)

۴-۲-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

جهت بررسی این پارامتر، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال تتراکلرید کربن و مقادیرهای مختلفی از کاتالیزگر (۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ میلی گرم) و بر پایه‌ی روش گفته‌شده در بخش (۴-۴-۲) انجام شد. داده‌های جدول ۴-۳ و شکل ۳-۱۵ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کاتالیزگر، فعالیت کاتالیزوری ابتدا افزایش می‌یابد. در اینجا نقش یون فلزی در کاتالیزگر، فعال کردن اتم اکسیژن در ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید برای انتقال به آلکن می‌باشد. واکنش اپوکسایش بدون حضور یون فلزی انجام نمی‌شود [۲۵]. با توجه به داده‌های به دست آمده، مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) به عنوان مقدار بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول ۴-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر (Fe@B-I-V) در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه در دمای جوش حلال

مقدار کاتالیزگر (mg)	بازده واکنش (%)
۰	۰
۵	۱۵
۱۰	۴۱
۱۵	۸۵
۲۰	۹۶
۲۵	۹۶



شکل ۳-۱۵: بررسی اثر مقدار کاتالیزگر (Fe@B-I-V) در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه در دمای جوش حلال

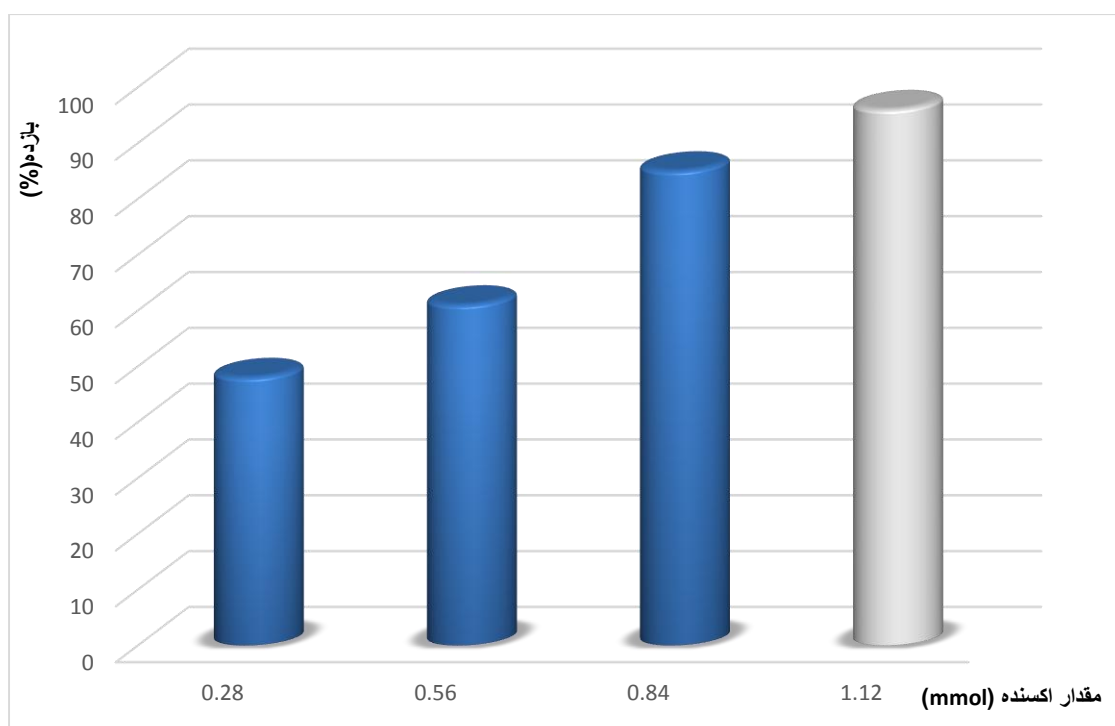
۵-۲-۳ بررسی اثر مقدار اکسنده

به این منظور، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در مقادیر گوناگون اکسنده ی ترشیوبوتیل هیدروژن-پراکسید بر اساس روش گفته شده در بخش (۲-۴-۵) انجام شد. بر اساس نتایج بدست آمده ، مقدار بهینه اکسنده ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۱/۱۲ میلی مول انتخاب شد که نسبت به مقدار ۳:۱ (الکن/اکسنده) گزارش شده در مراجع کمتر می باشد [۲۶].

جدول ۳-۵: بررسی اثر مقدار اکسنده

۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) و اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه دردمای جوش حلال

بازده فرآورده اپوکسید (درصد)	مقدار اکسنده	
	mmol	ml
۴۸	۰/۲۸	۰/۱
۶۱	۰/۵۶	۰/۲
۸۵	۰/۸۴	۰/۳
۹۶	۱/۱۲	۰/۴



شکل ۳-۱۶: بررسی اثر مقدار اکسنده ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) و اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه دردمای جوش حلال

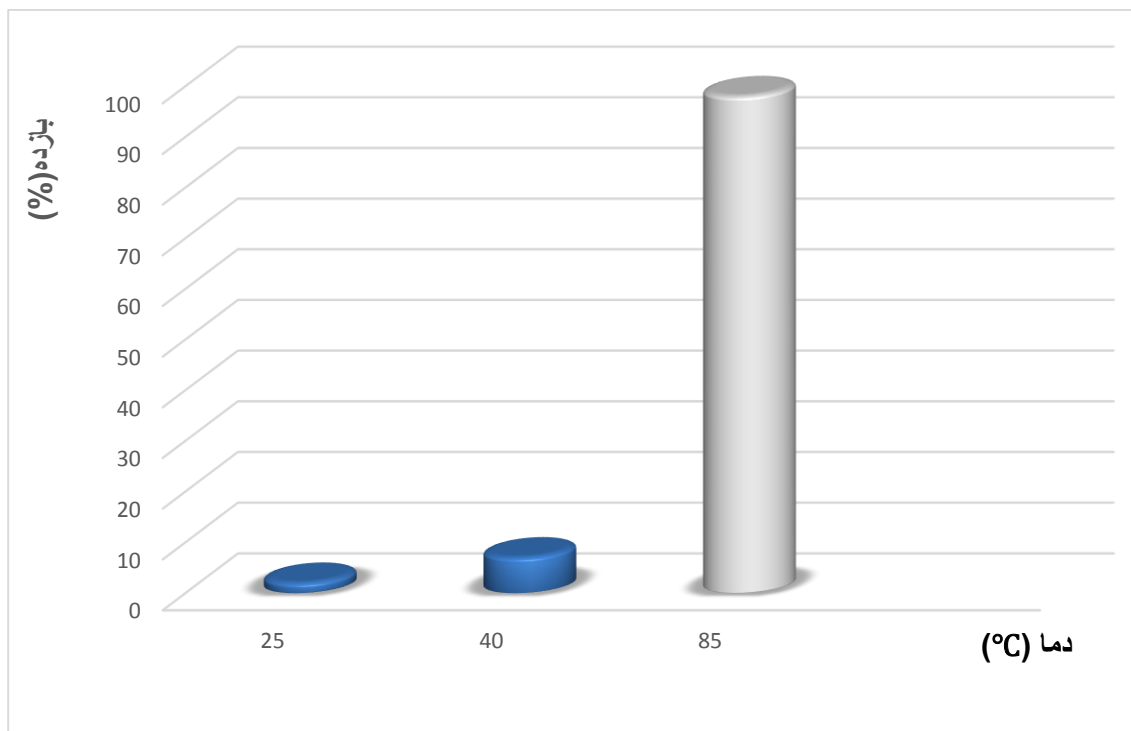
۶-۲-۳ بررسی اثر دما

این پارامتر نیز در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در زمان‌های گوناگون و بر پایه‌ی روش گفته‌شده در بخش ۶-۴-۲ بررسی شد داده‌های به‌دست آمده در جدول ۶-۳ و شکل ۱۷-۳ نشان داده شده است. داده‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد هر چه دمای واکنش بیشتر باشد بازده هم بیشتر می‌شود به طوری که در دمای جوش حلال بیش‌ترین بازده مشاهده می‌شود. بنابراین دمای جوش حلال (تتراکلریدکربن) به عنوان دمای بهینه انتخاب شد.

جدول ۶-۳: بررسی اثر دما در اپوکسایش

۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) و اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه

بازده فرآورده اپوکسید (درصد)	دما (°C)
۲	۲۵
۷	۴۰
۹۸	۸۵



شکل ۳-۱۷: بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) و اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه

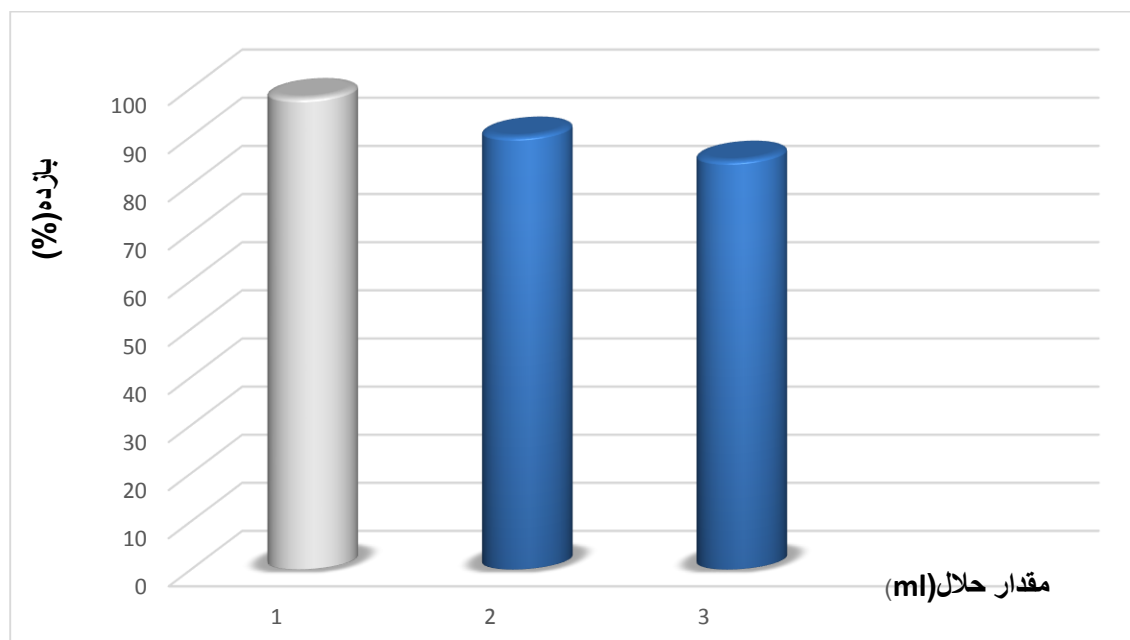
۷-۲-۳ بررسی اثر مقدار حلال

برای بررسی این اثر، واکنش اپوکسایش با مقادیر گوناگون حلال تتراکلرید کربن بر اساس روش گفته شده در بخش (۲-۴-۸) انجام شد. نتایج در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۱۸ نشان داده شده است. براساس نتایج بدست آمده هرچه میزان حلال کمتر باشد واکنش پیشرفت بهتری خواهد داشت. بنابراین میزان حلال بهینه، ۱ میلی لیتر انتخاب شد.

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

۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه در دمای جوش حلال

بازده فرآورده اپوکسید (درصد)	مقدار حلال (ml)
۹۸	۱
۹۰	۲
۷۸	۳



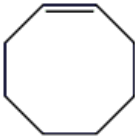
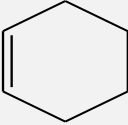
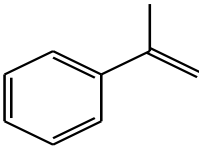
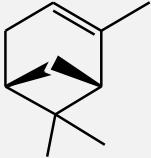
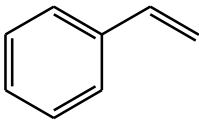
شکل ۳-۱۸: بررسی اثر مقدار حلال CCl_4 در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه در دمای جوش حلال

۸-۲-۳ بررسی اپوکسایش دیگر آلکن ها با کاتالیز گرناهمگن (Fe@B-I-V)

در این فرایند از آلکن های مختلف برای واکنش اپوکسایش، بر پایه ی روش گفته شده در بخش (۸-۴-۲) به کار گرفته شد. داده های بدست آمده در جدول ۸-۳ آورده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده از کروماتوگرافی گازی، آلکن های خطی در مدت زمان طولانی تر واکنش انجام می دهند. هر چه آلکن الکترون دهنده تر باشد در واکنش اپوکسایش راحت تر شرکت می کند چون آلکن های خطی خاصیت الکترون دهنده ی پایین تری دارند پس در زمان طولانی تری واکنش اپوکسایش را انجام می دهند و آلکن های غیر خطی و میانی به علت خاصیت الکترون دهنده ی بیشتر، بازده بالاتری نسبت به آلکن های خطی از خود نشان می دهند و از طرفی بر اساس داده های بدست آمده سیکلواکتن بازده بیش تری نسبت به سایر آلکن ها داشته است.

جدول ۳-۸: بررسی اپوکسایش دیگر آلکن ها

۰/۵ میلی مول الکن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) در دمای جوش حلال .

آلکن	ساختار	زمان (دقیقه)	بازده (%)
سیکلواکتن		۴۵	۹۸
سیکلوهگزن		۶۰	۹۲
α -متیل استایرن		۱۲۰	۸۹
α -پینن		۱۸۰	۸۴
استایرن		۲۴۰	۸۲
۱-هگزن		۲۴۰	۴۸
۱-اکتن		۲۴۰	۳۵

۹-۲-۳ بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V) در اپوکسایش سیکلو

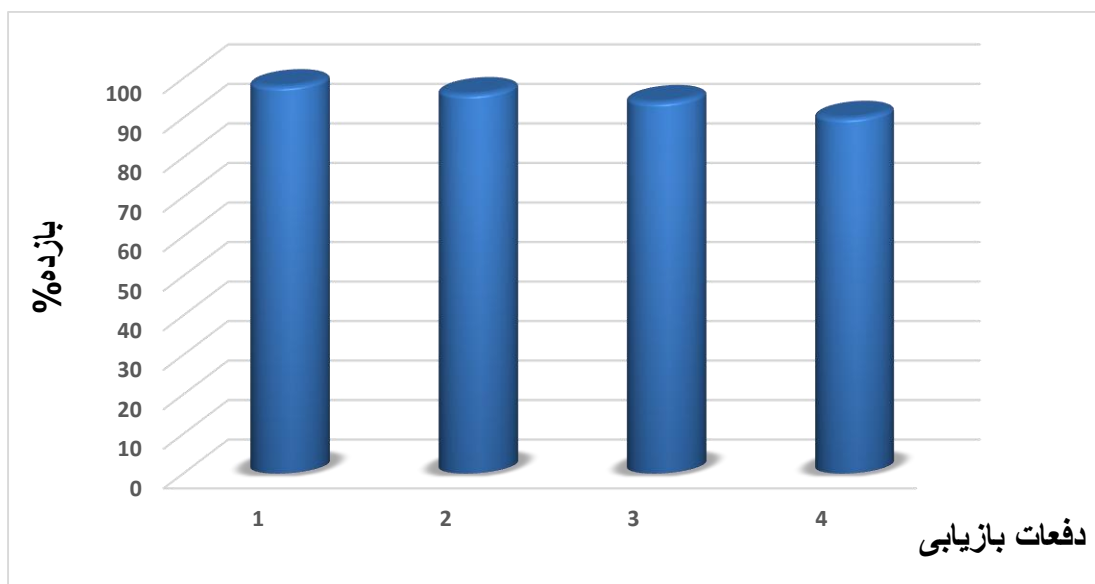
اکتن

برای بررسی بازیابی کاتالیزگر، بر اساس روش گفته شده در بخش (۹-۴-۲) واکنش اپوکسایش انجام شد. داده های بدست آمده در جدول ۹-۳ و شکل ۱۹-۳ آورده شده است. بر اساس نتایج بدست آمده این کاتالیزگر تا ۴ بار به کارگیری دوباره، ویژگی کاتالیزوری خود را به خوبی حفظ می کند که نشان دهنده پایداری بالای کاتالیزگر می باشد. مزیت دیگر آن در مقایسه با سایر کاتالیزگرهای ناهمگن، بازیابی آسان تر به سبب خاصیت مغناطیسی آن می باشد.

جدول ۹-۳: بررسی بازیابی کاتالیزگر

۰/۵ میلی مول الکن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) در دمای جوش حلال به مدت ۴۵ دقیقه.

مرتبه بازیابی	بازده فرآورده اپوکسید (درصد)
بازیابی اول	۹۸
بازیابی دوم	۹۶
بازیابی سوم	۹۴
بازیابی چهارم	۹۰



شکل ۱۹-۳: بررسی بازیابی کاتالیزگر ۰/۵ میلی مول آلکن با ۱ میلی لیتر CCl_4 ، با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر (Fe@B-I-V) در دمای جوش حلال به مدت ۴۵ دقیقه.

۱۰-۲-۳ جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری Fe@B-I-V

شرایط بهینه برای کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-V) بر اساس نتایج بدست آمده از کروماتوگرافی گازی در جدول ۱۰-۳ آورده شده است.

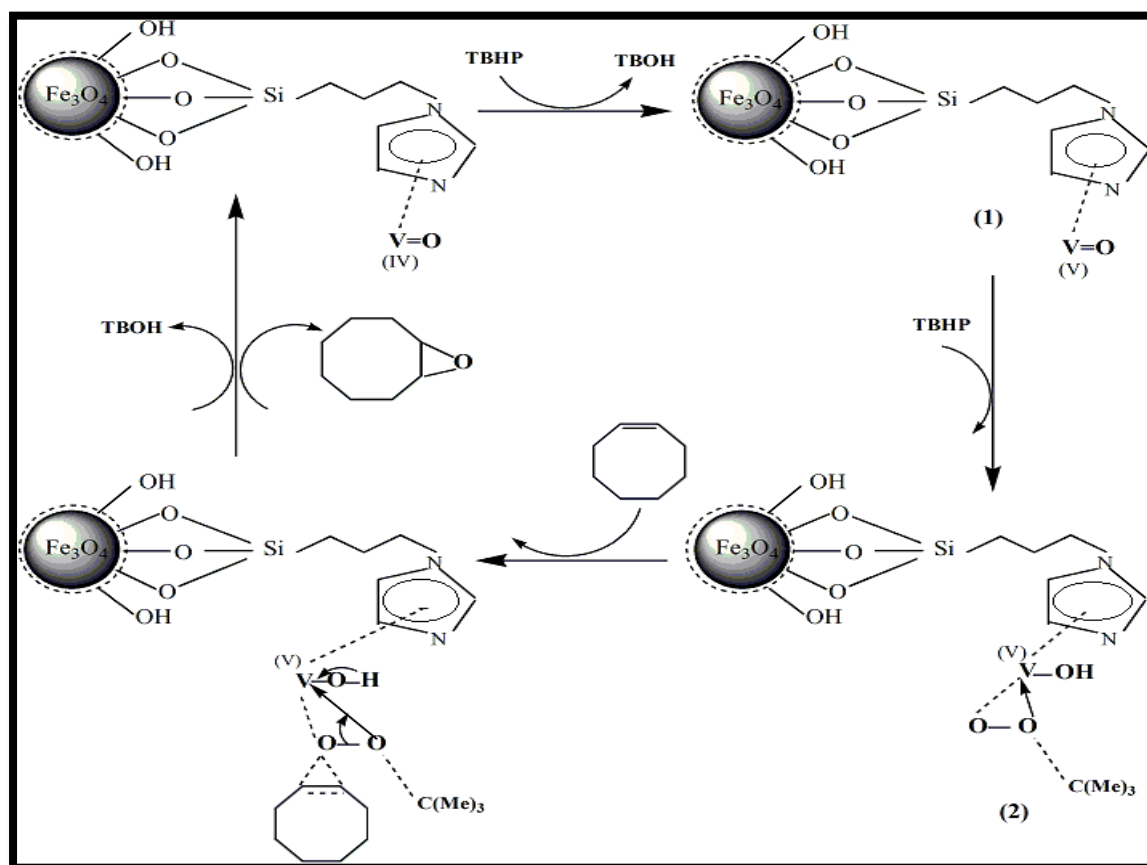
جدول ۱۰-۳: شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلو اکتن.

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

۳-۳ مکانیسم احتمالی انتقال اکسیژن در سیستم های کاتالیزوری

(IV) دارای وانادیوم

براساس مکانیسم احتمالی پیشنهاد شده برای کاتالیزگر همگن [۲۷] مشابه با این کاتالیزگر، می توان گفت مکانیسم انتقال اکسیژن به این صورت است که ابتدا اکسو وانادیوم (IV) در حضور اکسنده ی TBHP به اکسو وانادیوم (V) اکسید می شود (۱) و سپس این اکسنده به فلز کوئوردینه می شود (۲). در مرحله بعد، آلکن به اکسنده کوئوردینه می شود و با شکستن پیوند دوگانه ی آلکن جدا شدن ترشیوبوتانول، فرآورده ی اپوکسید تولید و کاتالیزگر به همان حالت اولیه ی خود بازیابی می شود. (شکل ۲۰-۳).



شکل ۲۰-۳: مکانیسم پیشنهادی در اپوکسایش سیکلواکتن کاتالیز شده با اکسو وانادیوم

۳-۴ نتیجه گیری

بارزترین مزیت کاتالیزگرهای سنتز شده در این پژوهش نسبت به سایر کاتالیزگرهای مشابه گزارش شده، جداسازی آسان این کاتالیزگرها از واکنش بوسیله ی آهنربا و در نتیجه استفاده ی راحت و مجدد از این کاتالیزگرمی باشد. این کاتالیزگر نسبت به کاتالیزگرهای مشابه گزارش شده در جدول ۳-۱۱ دارای ^۱ TOF بالاتری است. مقدار بالاتر این فاکتور کارایی بالاتر این کاتالیزگر را نشان می دهد.

$$TOF = \frac{\text{میلی مول الکن . بازده}}{\text{میلی مول کاتالیزگر . زمان}}$$

جدول ۳-۱۱: مقایسه کارایی کاتالیزگر Fe@B-I-V با کاتالیزگرهای مشابه

کاتالیزگر	مقدار کاتالیزگر (میلی مول)	مقدار حلال (میلی لیتر)	نسبت مولی واکنشگر به اکسنده	زمان (دقیقه)	بازده	TOF
[28] V-MCM	۰/۰۰۳	۱۰	۱:۳	۴۸۰	۸۲	۳۴/۱۶۷
کاتالیزگر همگن و انادیوم [۲۴]	۰/۰۰۶	۵	۱:۳	۱۱۴	۸۶	۳۷/۷۲
کاتالیزگر و انادیوم بابستر نانو بوهمیت [۲۹]	۰/۰۰۶	۱	۱:۲	۹۰	۹۳	۷۲/۳۳
Fe@B-A-V	۰/۰۰۲۵	۱	۱:۲	۲۷۰	۹۸	۶۲/۳۶
Fe@B-I-V	۰/۰۱۱۲	۱	۱:۲	۴۵	۹۸	۶۳/۳۳

^۱ Turn over factor

۳-۵ آینده نگری

اپوکسیداسیون اولفین‌ها نقش مهمی در تولید صنعتی ترکیبات گوناگون به ویژه در صنعت پتروشیمی دارند بنابراین اپوکسایش اولفین‌های با کاربرد بیشتر در صنعت همچون اتیلن، پلی بوتادی ان بوسیله این کاتالیزگر می‌تواند بررسی شود.

کارایی کاتالیزگر تهیه شده را می‌توان در دیگر فرایندهای کاتالیزوری مانند اکسایش الکل ها یا ایزومریزاسیون نیز بررسی نمود. از پیشنهادات دیگری که می‌توان برای ادامه این پروژه ارائه داد نشانیدن کمپلکس های فلزات پالادیوم و پلاتین روی بستر Fe@B و تهیه کاتالیزگرهایی که در واکنش های آلی از جمله هیدروفرمیلاسیون و هیدروژناسیون و.... به کار گرفته شوند.

مراجع:

- [1] L. H. Reddy, J. L. Arias, J. Nicolas, P. Couvreur, **Chem. Rev.** 112, (2012), 5818.
- [2] Y. Zhu, L. P. Stubbs, F. Ho, R. Liu, Ch. P. Ship, J. A. Maguire, N. S. Hosmaneh, **Chem. Cat. Chem.** 2, (2010), 365.
- [3] Q. Lv, Q. Fang, Y. Liu, W. Wang, **Chinese Journal of Physics.** 48, (2010), 417.
- [4] M. R. Maurya, A. Kumar, Coord, **Chem. Rev.** 255, (2011), 2315.
- [5] R. Ando, S. Mori, M. Hayashi, **Chim. Acta.** 357, (2004), 817.
- [6] P. McMorn, J. Hutchings, **Chem. Soc. Rev.** 33, (2004), 108.
- [7] J. Sun, Sh. Zhou, P. Hou, Y. Yang, J. Weng, X. Li, M. Li, **J. Bio. Mat.** (2006).
- [8] K. Anker, **Org. Chem.**, 89, (1989), 431.
- [9] پایان نامه دکتری لطیفی، رضا به راهنمایی دکتر مجتبی باقرزاده، دانشگاه صنعتی شریف (۱۳۸۸)
- [10] K.C. Gupta, C.C. Lin, **Coord. Chem. Rev.** (2009), 253, 1926.
- [11] S. Mohebbi, F. Nikpour, S. Raiati, **J. Mol. Catal A:Chem.** 256, (2006), 265.
- [12] L. Hamidipour, F. Farzaneh, **C. R. Chim.** (2014).
- [13] C. Pereira, A. Silva, A. Carvalho, **J. Mol. Catal A:Chem.** 283, (2008), 5.
- [14] Gh. Grivani, V. Tahmasebi, A. Dehno Khalaji, K. Fajfarova, M. Dusek, **Polyhedron.** 51, (2013), 54.
- [15] Zh. Shu, Sh. Wang, **Journal of Nanomaterial.** (2009), 5.
- [16] H. Yang, Da. Shi, Sh. Ji, D. Zhang, X. Liu, **Chin.Chem. Letters.** (2014)
- [17] Y. Sun, Gu. Liu, H. Gu, T. Huang, Y. Zhang, H. Li, **Chem. Commun.** 47, (2011), 2583.

- [18] Sh. Xuan, F. Wang, X. Jong, S. Kong, K. Leung, **Chem. Commun.** 47, (2011), 2514.
- [19] Z. Yanghuai, 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. Zheng, Sh. Ji, H. Liu, M. Li, H. Yang, **Particoulogy**, 10, (2012), 751.
- [21] S. Tangestaninejad, V. Mirkhani, M. Moghadam, Gh. Grivani, **Catal. Commun.**, (2007), 839.
- [22] S. Tangestaninejad, M. Moghadam, **Catal. Commun.**, 7, (2009), 853.
- [۲۳] پایان نامه کارشناسی ارشد آزاده گل محمدپور به راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان، دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۰).
- [24] Gh. Grivani, A. Dehno Khalaji, V. Tahmasebi, K. Gotoh, H. Ishida, **Polyhedron**, 31, (2012), 265.
- [25] B. Cornils, W. A.Herrman, “Applied Hemogeneous Catalysis With Organometallic Compounds”, 1.2nd.Ed. Wiley-VCH. Weinheim. (2002), 413.
- [26] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, “**Metal-Catalyzed Oxidation of Organic Compounds**”, Academic press, New York, (1981).
- [27] S. Rayati, F. Ashouri, C. R. Chimie, 15, (2012), 679.
- [28] K. M. Parida, S. Singha, P. C. Sahoo, **J. Mol. Catal. A:Chem.**, 325, (2010), 40.
- [۲۹] پایان نامه کارشناسی ارشد پریچهر غلامپور، دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۲).
- [۳۰] پایان نامه کارشناسی ارشد عبدالله فیضی . دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۱)
- [31] M. Masteri-Farahani, F. Farzaneh, M. Ghandi, **J. Catal.** 8 (2007) 6.

Abstract

Supported metal complexes as heterogeneous catalyst have been used extensively for a wide variety of applications. In these systems, the most important phenomenon is the catalyst elucidaion from the support which will be overcome by use of covalent bonding of metal complexes to the functionalized support. In this research Vanadium catalytic systems supported on nano-Fe₃O₄@Boehmite with high surface area and high degree of surface hydroxyl groups was prepared. Then it was covalently functionalized with 3-(trimethoxysilyl)propyl chloride (CFNB). The terminal chloride group of CFNB then was replaced by imidazole (IFNB). This supported catalyst was used in epoxidation of cis-cyclooctene and yields of products were investigated by GC. The catalytic procedure was optimized for different parameters such as amount of catalyst, solvent, oxidant, temperature and time. It was found that the optimized conditions with over 95% yield for epoxidation of cis-cyclooctene with Fe@B-I-V was 0.02 of catalyst, 1ml CCl₄ as solvent, and 1.12 mmol t-butyl-hydro-peroxide as oxidant at 85 °C after 45 min In addition, recycling experiments revealed that these nano-catalysts could be repeatedly applied for nearly complete epoxidation of alkenes for at least four successive cycles.

Keywords: Heterogeneous vanadium catalys; epoxidation; cyclooctene.



Shahrood University of Technology

Faculty of chemistry

**Modification of surface of Fe_3O_4 magnetic Nano-particles @ boehmite
functionalized with vanadium complexes and investigation of its
catalytic application**

T.Khorsand

**Supervisors:
Dr. M. Mirzaee**

November 2014