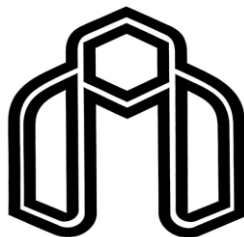


بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

گرایش شیمی معدنی

پایان نامه کارشناسی ارشد

اصلاح سطح نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت عامل دار  
شده با کمپلکس‌های مولیبدن و بررسی ویژگی کاتالیزوری آن

دانشجو:

محدثه همتیان

استاد راهنما:

دکتر بهرام بهرامیان

آذر ۹۳

تقدیم به

" همسر عزیزم "

که در سختی‌ها و دشواری‌های زندگی همواره یآوری دلسوز و فداکار  
و پشتیبانی محکم و مطمئن برایم بوده‌است.

## تشکر و قدردانی

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش (هنمونمان شد و به همنشینی (هروان علم و دانش مفتخرمان نمود و فوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان سافت.

پدر بزرگوار و مادر مهربانم، آن دو فرشته ای که از فواسته هایشان گذشتند، سفتی ها را به جان فریدند و خود را سپر بلای مشکلات و ناملايمات کردند تا من به جایگاهی که اکنون در آن ایستاده ام برسم .

همسرم، که سایه مهربانیش سایه سار زندگیم می باشد، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود.

خواهرم و برادرانم، که وجودشان شادی بخش و مایه دلگرمی من می باشد.

عزیز سفر کرده ام، نازنینی که یاد و خاطره اش همیشه در قلبم به یاد ماندنی است.

جناب آقای "دکتر بهرام بهرامیان" ، چگونه سپاس گویم تأثیر علم آموزی تو را که چراغ روشن هدایت را بر کلبه ی محقر وجودم فروزان ساخته است. آری در مقابل این همه عظمت و شکوه تو مرا نه توان سپاس است و نه کلام وصف .

## تعهد نامه

اینجانب محدثه همتیان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته 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 مولیبدن و بررسی ویژگی کاتالیزوری آن تحت راهنمایی دکتر بهرام بهرامیان .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 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

### 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

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

## چکیده

اخیرا نانو ذرات مغناطیسی به طور وسیعی به عنوان بستر کاتالیزگر، مورد استفاده قرار می‌گیرند. چرا که این نانو ذرات دارای ویژگی‌هایی مانند ظرفیت کاتالیستی، پایداری و استحکام بالا، بازیابی آسان، زیست سازگاری و سمیت پایینی هستند. در این تحقیق نانو ذرات  $Fe_3O_4$  به روش سولواترمال سنتز شد. سپس با بوهمیت که دارای مساحت سطح بالا و پایداری شیمیایی مناسبی است، با روش هیدروترمال پوشش داده شد. بستر بدست آمده با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین و بعد از آن با سالیسیل آلدهید عامل دار شد. کمپلکس دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن از طریق لیگاند باز شیف به بستر متصل شد. این کاتالیزور با تکنیک‌های FT-IR، CHN، ICP، XRD، TG و SEM مورد بررسی قرار گرفت. سپس در اپوکسایش آلکن‌های مختلف به کار گرفته شد. نتایج با دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید و فرآیند کاتالیزوری برای پارامترهای مختلفی مانند مقدار کاتالیزگر، حلال، اکسنده، دما و زمان بهینه شد. این کاتالیزگر ۵ بار بدون افت بازده، بازیافت و دوباره به کار گرفته شد.

کلمات کلیدی: نانو ذرات  $Fe_3O_4$ ، اپوکسایش، بوهمیت، مولیبدن استیل استونات

## مقالات بر گرفته از پایان نامه

B. Bahramian, M. Hematian, (2014)," Synthesis and characterization of molybdenum complex supported on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @boehmite via hydrothermal processing", 16<sup>th</sup> Iranian Inorganic Chemistry Conference, Bu-Ali Sina University, Hamedan

B. Bahramian, M. Hematian, (2014)," A magnetically recyclable heterogeneous catalyst: Molybdenum acetylacetonate supported on Schiff base functionalized nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @Boehmite", 16<sup>th</sup> Iranian Inorganic Chemistry Conference, Bu-Ali Sina University, Hamedan

## فهرست مطالب

### فصل اول: مقدمه

- ۱-نانو کاتالیزورها.....۲
- ۲-نانو ذرات مغناطیسی.....۳
- ۳-سنتز نانو ذرات مغناطیسی.....۳
- ۴-نانو ذرات پوشش داده شده.....۴
- ۵-کاربرد نانو ذرات اکسید آهن.....۶
- ۵-۱-کاربرد  $Fe_3O_4$  در تصفیه آب و جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی.....۶
- ۵-۲-کاربرد نانوذرات مغناطیسی در تشخیص و درمان بیماری‌ها.....۸
- ۵-۲-۱-گرمادرمانی مغناطیسی.....۸
- ۵-۲-۲-تصویربرداری تشدید مغناطیسی.....۸
- ۵-۲-۳-نانوذرات مغناطیسی به عنوان ابزار تشخیصی.....۱۰
- ۵-۲-۴-دارورسانی هدفمند و ژن درمانی.....۱۰
- ۵-۲-۵-ترمیم بافت های آسیب دیده با نانوذرات مغناطیسی.....۱۰
- ۵-۳-رنگ آمیزی و پوشش مواد.....۱۱
- ۵-۴-سنجش مواد.....۱۱
- ۵-۵-تشخیص قند.....۱۲
- ۵-۶-کاربرد کاتالیزوری.....۱۳
- ۶-دست‌آوردهای اخیر در اپوکسایش آلکن‌ها.....۱۹



۲۳.....هدف.....

## فصل دوم: تجربی

۲ بررسی اپوکسایش آلکن‌ها با سیستم های کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن نشانده شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده با بوهمیت.....

۲۶.....

۲-۱-۱ مواد و معرف های به کار گرفته شده.....

۲۶.....

۲-۲-۲ دستگاه های بکار گرفته شده.....

۲۷.....

۲-۲-۱ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC).....

۲۷.....

۲-۲-۲ دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR).....

۲۷.....

۲-۲-۳ دستگاه آنالیز عنصری (CHN).....

۲۸.....

۲-۲-۴ دستگاه ICP.....

۲۸.....

۲-۲-۵ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....

۲۸.....

۲-۲-۶ همزن اولتراسونیک.....

۲۸.....

۲-۲-۷ دستگاه آنالیز حرارتی (TG).....

۲۸.....

۲-۲-۸ دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD).....

۲۸.....

۲-۳-۲ تهیه واکنش گر ها و کاتالیز گر ناهمگن مولیبدن نشانده شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت.....

۲۹.....

۲-۳-۱ تهیه آلومینیوم ۲-پروپوکسید.....

۲۹.....

۲-۳-۲ تهیه نانو ذرات مغناطیسی آهن.....

۲۹.....

۲-۳-۳ پوشش دار کردن نانوذرات مغناطیسی با بوهمیت به شیوهی هیدرولیز هیدروترمال (Fe@B).....

۳۰.....

- ۴-۳-۲ نشاندن لیگاند آمین‌دار بر روی بسترهای نانوذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت  
 ۳۱.....Fe@B-I-Mo
- ۵-۳-۲ تهیه بستر عامل‌دار شده با گروه ایمین (Fe@B-I).....  
 ۳۱.....
- ۶-۳-۲ تهیه کاتالیزگر مولیبدن بر روی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت عامل‌دار شده  
 ۳۱..... (Fe@B-I-Mo)
- ۷-۳-۲ تهیه اکسندۀ اوره هیدروژن پراکسید.....  
 ۳۲.....
- ۸-۳-۲ تهیه کمپلکس دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن  $(\text{MoO}_2(\text{acac})_2)$ .....  
 ۳۲.....
- ۴-۲ اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن (Fe@B-I-Mo).....  
 ۳۳.....
- ۱-۴-۲ بررسی اثر نوع حلال.....  
 ۳۳.....
- ۲-۴-۲ بررسی اثر نوع اکسندۀ.....  
 ۳۳.....
- ۳-۴-۲ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر.....  
 ۳۴.....
- ۴-۴-۲ بررسی اثر مقدار حلال.....  
 ۳۴.....
- ۵-۴-۲ بررسی اثر زمان.....  
 ۳۵.....
- ۶-۴-۲ بررسی اثر مقدار اکسندۀ.....  
 ۳۵.....
- ۷-۴-۲ بررسی اثر دما.....  
 ۳۵.....
- ۸-۴-۲ اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزگر هتروژن.....  
 ۳۶.....
- ۹-۴-۲ بررسی بازیابی کاتالیزگر هتروژن مولیبدن در اپوکسایش سیکلواکتن.....  
 ۳۶.....

#### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- ۱-۳ تهیه کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن.....  
 ۳۸.....
- ۲-۳ شواهد تشکیل بستر  $(\text{Fe}_3\text{O}_4@B)$  و کاتالیزگر  $(\text{Fe}_3\text{O}_4@B-I-Mo)$ .....  
 ۴۰.....

۴۰	.....FT-IR طیف بینی ارتعاشی
۴۲	.....X الگوی پراش پرتو
۴۲	.....CHN و ICP آنالیز عنصری
۴۳	.....(SEM) میکروسکوپ الکترونی روبشی
۴۳	.....(TG/DTA) آنالیز حرارتی
۴۴	.....۳-۳-۳ بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo در اپوکسایش سیکلو اکتن
۴۵	.....۱-۳-۳ اثر نوع حلال
۴۷	.....۲-۳-۳ اثر نوع اکسنده
۴۸	.....۳-۳-۳ اثر مقدار کاتالیزور
۵۰	.....۴-۳-۳ اثر مقدار حلال
۵۱	.....۵-۳-۳ اثر زمان
۵۳	.....۶-۳-۳ اثر مقدار اکسنده
۵۴	.....۷-۳-۳ اثر دما
۵۶	.....۸-۳-۳ اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo
۵۸	.....۹-۳-۳ بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo در اپوکسایش سیکلو اکتن
۵۹	.....۱۰-۳-۳ جمع‌بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری ناهمگن
۶۰	.....۴-۳-۳ مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلو اکتن با کاتالیزگر هتروژن
۶۲	.....۵-۳-۳ نتیجه‌گیری
۶۴	.....۶-۳-۳ آینده نگری

## فهرست جدول‌ها

- جدول (۱-۲): مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی..... ۲۷
- جدول (۱-۳): بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسند TBHP در دمای جوش حلال طی ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر Fe@B-I-Mo..... ۴۶
- جدول (۲-۳): بررسی اثر نوع اکسند در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسند در دمای جوش حلال به مدت ۴۵ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo..... ۴۸
- جدول (۳-۳): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسند TBHP به مدت ۴۵ دقیقه در دمای جوش حلال..... ۴۹
- جدول (۴-۳): بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسند TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۴۵ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo..... ۵۰
- جدول (۵-۳): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسند TBHP در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo..... ۵۲
- جدول (۶-۳): بررسی مقدار اکسند در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسند TBHP و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo طی ۳۰ دقیقه..... ۵۳
- جدول (۷-۳): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسند TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور Fe@B-I-Mo طی ۳۰ دقیقه..... ۵۵
- جدول (۸-۳): داده‌های حاصل از اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo، ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن در زمان‌های مختلف و در دمای جوش حلال..... ۵۷
- جدول (۹-۳): بررسی بازیابی کاتالیزور در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسند TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Fe@B-I-Mo طی ۳۰ دقیقه..... ۵۸

جدول (۳-۱۰): شرایط بهینه برای اپوکسایش سیکلواکتن..... ۶۰

جدول (۳-۱۱): مقایسه کارایی کاتالیزگر Fe@B-I-Mo با کاتالیزگرهای مشابه..... ۶۳

## فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): پلی اتیلن گلیکول (a)، پلی وینیل الکل (b)، پلی اتیلن ایمین (c)، دکستران (d)، کیتوزان (e)، پلولان (f)، الگینت (g)..... ۵
- شکل (۲-۱): پوشش  $Fe_3O_4$  با، مواد معدنی (a)، مواد آلی (b)، روش نانوسفر (c)، روش نانو کپسول (d)..... ۶
- شکل (۳-۱): نانو ذرات اکسید آهن عامل دار شده با آمین مورد استفاده در جذب فلزات..... ۸
- شکل (۴-۱): واکنش هیاما با کاتالیزگر  $Fe_3O_4@SiO_2-Pd$ ..... ۱۴
- شکل (۵-۱): واکنش هیدروژن دار شدن سیکلو هگزن توسط کاتالیزگر پالادیوم تثبیت شده بر  $Fe_3O_4$  پوشیده شده با  $SiO_2$ ..... ۱۴
- شکل (۶-۱): اکسیداسیون سولفید توسط کاتالیزگر منگنز تثبیت شده بر  $Fe_3O_4$ ..... ۱۵
- شکل (۷-۱): واکنش حلقه زایی با  $Fe_3O_4$  عامل دار شده با سیکلودکستین و فلز مس..... ۱۶
- شکل (۸-۱): نحوه‌ی تثبیت کاتالیزگر روتنیوم بر  $Fe_3O_4$  و هیدراسیون نیتریل توسط این کاتالیزگر..... ۱۷
- شکل (۹-۱): نحوه‌ی تشکیل کاتالیزگر  $Fe_3O_4@SiO_2@NH_2$  و کاربرد آن در واکنش تراکم آلدولی استون و سیکلو هگزانون..... ۱۸
- شکل (۱۰-۱): واکنش آلکیلاسیون با  $Fe_3O_4$ ..... ۱۸
- شکل (۱۱-۱): مراحل سنتز کاتالیزگر (a)، و کاربرد آن در اکسیداسیون سیکلو هگزن (b)..... ۱۹
- شکل (۱۲-۱): نحوه‌ی تثبیت کاتالیزگر مولیبدن به بستر  $Fe_3O_4$  (a)، کاربرد این کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلو اوکتن (b)، تصویر TEM از نانو ذرات  $Fe_3O_4$  (c)، تصویر TEM از  $Fe_3O_4$  پوشیده شده با پلی وینیل پیریدین (d)..... ۲۰
- شکل (۱۳-۱): تهیه نانو ذرات اکسید آهن تثبیت شده با مولیبدن..... ۲۱
- شکل (۱۴-۱): روند سنتز کاتالیزگر منگنز و تثبیت آن روی  $Fe_3O_4$  (a)، کاربرد این کاتالیزگر در اپوکسایش اولفین (b)..... ۲۲
- شکل (۱-۲): راکتور استیل..... ۳۰

- شکل (۲-۲): ساختار کمپلکس  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  ..... ۳۳
- شکل (۱-۳): اتصال لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به بستر  $\text{Fe@B}$  ..... ۳۹
- شکل (۲-۳): اتصال سالیسیل آلدهید به گروه آمین ..... ۳۹
- شکل (۳-۳): تهیه کاتالیزگر  $\text{Fe@B-I-Mo}$  ..... ۳۹
- شکل (۴-۳): طیف FT-IR:  $\text{Fe}_3\text{O}_4(1)$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@B$  (۲),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@B-A$  (۳),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@B-I$  (۴),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@B-I$  (۵) ..... ۴۰
- شکل (۵-۳): الگوی پراش پرتو X کاتالیزگر ناهمگن  $\text{Fe}_3\text{O}_4@B-I-Mo$  ..... ۴۲
- شکل (۶-۳): تصویر SEM از کاتالیزگر  $\text{Fe}_3\text{O}_4@B-I-Mo$  با بزرگنمایی ۱۵۰ ..... ۴۳
- شکل (۷-۳): نمودار آنالیز حرارتی مربوط به  $\text{Fe@B-I-Mo}$  ..... ۴۴
- شکل (۸-۳): واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن  $\text{Fe@B-I-Mo}$  ..... ۴۵
- شکل (۹-۳): 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 ۴۵ دقیقه و با به کارگیری ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن  $\text{Fe@B-I-Mo}$  ..... ۴۶
- شکل (۱۰-۳): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده به مدت ۴۵ دقیقه با بکارگیری ۲۵ میلی گرم از کاتالیزگر ناهمگن ..... ۴۸
- شکل (۱۱-۳): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن  $\text{Fe@B-I-Mo}$  در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه در دمای جوش حلال ..... ۴۹
- شکل (۱۲-۳): بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۴۵ دقیقه و با به کارگیری ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن  $\text{Fe@B-I-Mo}$  ..... ۵۱
- شکل (۱۳-۳): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تترا کلرید کربن و با به کارگیری ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن  $\text{Fe@B-I-Mo}$  ..... ۵۲

شکل (۳-۱۴): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP و با به کارگیری ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo طی ۳۰ دقیقه..... ۵۴

شکل (۳-۱۵): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-I-Mo طی ۳۰ دقیقه..... ۵۵

شکل (۳-۱۶): بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای جوش حلال..... ۵۹

شکل (۳-۱۷): مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس مولیبدن تثبیت شده بر روی نانو ذرات  $Fe_3O_4$ ..... ۶۱



# فصل اول

---

## مقدمه

## ۱- نانو کاتالیزورها

کاتالیزورها یکی از اجزای مهم در شیمی سبز هستند. یکی از چالش‌های ضروری و مورد نیاز، که در حال حاضر شیمی‌دانان با آن مواجه هستند، طراحی و استفاده از کاتالیزورهایی است که به محیط زیست آسیب نمی‌رساند [۱]. برای اینکه کاتالیزگر بتواند به عنوان کاتالیزگر سبز معرفی شود، باید خواصی چون هزینه آماده‌سازی کم، فعالیت بالا، انتخاب پذیری مناسب، پایداری خوب و از همه مهم‌تر قابلیت بازیافت کارآمد داشته باشد. کاتالیزگرهای متعارف را می‌توان به دو گروه همگن و ناهمگن تقسیم کرد. کاتالیزگرهای همگن دارای مشکلاتی همچون، دشواری بازیابی از محیط واکنش، قیمت بالا و آلودگی محیط زیست هستند [۲]. اما کاتالیزگرهای ناهمگن که از اتصال مولکول‌های فعال بر روی یک بستر جامد غیر قابل حل تهیه شده‌اند، دارای استراتژی کارآمدی برای جداسازی از محیط واکنش می‌باشند [۳].

نانو کاتالیزگرهای ناهمگن با نسبت سطح به حجم بالا جایگزین خوبی برای کاتالیزگرهای همگن متداول هستند و پیشرفت قابل توجهی در فعالیت کاتالیزوری، گزینش پذیری، ثبات اندازه، شکل و ترکیب داشته است [۴]. این کاتالیزورها معمولاً با روش‌های فیلتراسیون<sup>۱</sup> و سانتریفیوژ<sup>۲</sup> جداسازی می‌شوند. این روش‌ها باعث افزایش هدر رفت نانوکاتالیزورها می‌شود. برای برطرف کردن این مسئله، استفاده از نانو ذرات مغناطیسی راه حل منطقی به نظر می‌رسد. چراکه نانو کاتالیزگرهای مغناطیسی با یک میدان مغناطیسی خارجی به راحتی از مخلوط واکنش بازیابی می‌شوند. به این ترتیب کاتالیزگرهایی بدست آمدند که به محیط زیست آسیب نمی‌رسانند و می‌توانند در رده‌ی کاتالیزگرهای سبز قرار گیرند [۲].

---

<sup>۱</sup> Filtration

<sup>۲</sup> Centrifugation

## ۲- نانو ذرات مغناطیسی

امروزه در فناوری نانو، پژوهش های گسترده ای بر روی نانوساختارها خصوصاً نانوذرات مغناطیسی انجام شده است. چرا که این نانوذرات با دارا بودن ویژگی منحصر به فرد توانسته اند در علوم مختلف مانند زیست شناسی، پزشکی و صنایع جایگاه ویژه ای برای خود پیدا کنند [۵]. از میان نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات  $Fe_3O_4$  به دلیل داشتن خواص مغناطیسی اشباع، سمیت کم، زیست سازگاری خوب، ثبات در شرایط مختلف فیزیولوژیکی، خاصیت سوپر مغناطیسی قوی و سنتز آسان بیشترین توجه محققین را به خود جلب کرده است [۶]. مطالعات نشان داده است که خواص مغناطیسی نانوذرات  $Fe_3O_4$  به مقدار زیاد به اندازه و ساختار آنها بستگی دارد به گونه ای که با قطر کوچکتر، دارای خاصیت سوپر پارامغناطیسی بیشتری هستند. حفظ رفتار سوپر پارامغناطیسی این ذرات است که کاربردهای زیادی در پزشکی و صنایع دارد [۷].

## ۳- سنتز نانو ذرات مغناطیسی

روش های سنتز نانوذرات مغناطیسی نقش مهمی در تعیین مورفولوژی<sup>۱</sup> ذرات (اندازه، شکل، تراکم و توزیع اندازه ذرات)، ترکیب، خاصیت مغناطیسی، شیمی سطح و برنامه های کاربردی کاتالیزوری دارد [۶]. چندین روش مختلف برای سنتز این ذرات وجود دارد مانند: هم رسوبی شیمیایی<sup>۲</sup>، سل ژل<sup>۳</sup>، هیدروترمال<sup>۴</sup>، تجزیه در اثر حرارت لیزر<sup>۵</sup>، اکسیداسیون<sup>۶</sup>، تزریق جریان<sup>۷</sup>، الکتروشیمیایی<sup>۸</sup> و آئروسول فازگازی<sup>۹</sup> [۸و۹].

---

<sup>۱</sup> Morphology

<sup>۲</sup> Chemical Coprecipitation

<sup>۳</sup> Sol-Gel

<sup>۴</sup> Hydrothermal

<sup>۵</sup> Laser pyrolysis

<sup>۶</sup> Oxidation

<sup>۷</sup> Flow Injection

<sup>۸</sup> Electrochemical

<sup>۹</sup> Aerosol/Vapor-Phase

## ۴-نانو ذرات پوشش داده شده

عوامل مختلفی موجب می‌شوند که نانوذرات مغناطیسی نیاز به اصلاح سطح داشته باشند.

۱- نانوذرات آهن در مقابل عوامل اکسید کننده و در حضور آب و هوای مرطوب بسیار واکنش پذیر هستند [۲].

۲- این ذرات به دلیل فاصله کم ذرات از هم، سطح انرژی بالا و نیروی واندروالس علاقه‌ی زیادی به تجمع و کلوخه‌ای شدن دارند [۶].

۳- سطح روی نانو ذرات فاقد گروه‌های عاملی است [۳].

بنابراین برای حفاظت از نانوذرات آهن، پایداری سیستم‌های کلوییدی از لحاظ فیزیکی و شیمیایی، بهبود سطح آن‌ها و افزایش پخش شدن آن‌ها در محیط‌های آبی، ذرات پوشش داده می‌شوند. البته این کار به روش‌های مختلفی اجرا می‌شود:

۱- پوشش دادن سطح نانوذرات با استفاده از تثبیت‌کننده‌های پلیمری مناسب و سورفکتانت‌ها<sup>۱</sup>، مانند: دکستران<sup>۲</sup> [۱۰]، کربوکسی دکستران<sup>۳</sup> [۱۱]، پلی‌وینیل‌الکل<sup>۴</sup> [۱۲]، پلی‌اتیلن‌گلیکول<sup>۵</sup> [۱۳]، پلولان<sup>۶</sup>، کیتوزان<sup>۷</sup> و الگینت<sup>۸</sup> شکل (۱-۱) [۱۴]. زمانی که از مواد پلیمری به عنوان تثبیت‌کننده استفاده می‌شوند مانع از برهم‌کنش بین ذرات می‌شود. موثرترین نوع این روش استفاده از یک پلیمری است، که دارای دو بخش آب‌گریز و آب‌دوست باشد. در این صورت بخش آب‌دوست تمایل به محیط آبی و بخش

---

<sup>۱</sup> Surfactants

<sup>۲</sup> Dextran

<sup>۳</sup> Carboxydextran

<sup>۴</sup> Poly(vinyl alcohol)

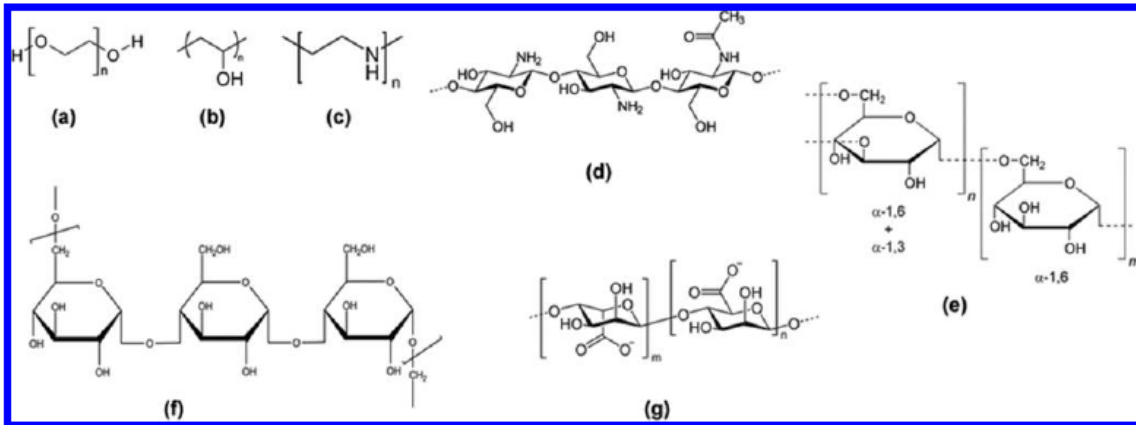
<sup>۵</sup> Poly(ethylene glycol)

<sup>۶</sup> Pullulan

<sup>۷</sup> Chitosan

<sup>۸</sup> Alginate

آب‌گریز تمایل به سطح نانو ذرات مغناطیسی دارند. به این ترتیب زنجیره‌های پلیمری باعث می‌شوند که دافعه الکترواستاتیکی بین ذرات رخ می‌دهد و از کلوخه‌ای شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند [۱۵].



شکل (۱-۱): پلی اتیلن گلیکول (a)، پلی وینیل الکل (b)، پلی اتیلن ایمین (c)، دکستران (d)، کیتوزان (e)، پلولان (f)، الگینت (g) [۱۴]

۲- نشانند چند لایه اتمی از فلزاتی مانند طلا [۱۶]، نافلزاتی مثل گرافیت [۱۷] و اکسیدهایی مانند سیلیکات [۱۸] شکل (۲-۱) [۱۴].

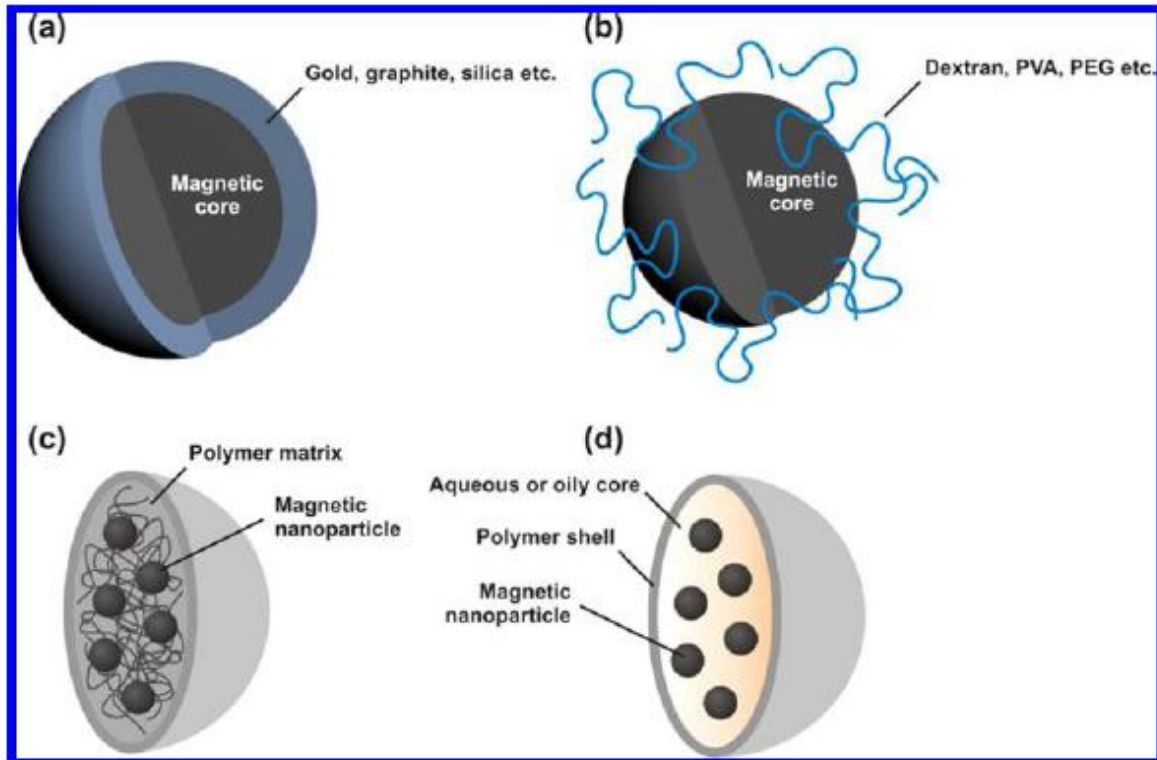
۳- تولید پوسته پلیمری روی نانو ذرات پس از هسته زایی. در این صورت ذرات کامپوزیت که از مونومرها و یا ماتریس‌های پلیمری تهیه شده اند، روی نانو ذرات را می‌پوشانند مانند نانوسفرها<sup>۱</sup> [۱۹]. روش دیگر استفاده از یک سیستم حاوی مخزنی از آب یا روغن است، که با یک بستر پلیمری احاطه شده است و نانو ذرات مغناطیسی داخل این مخزن قرار گرفته است مانند نانوکپسول‌ها<sup>۲</sup> [۲۰].

۴- شکل‌گیری پوشش‌های لیپیدی (مانند لیپوزوم‌ها و ذرات لیپیدی) در اطراف هسته مغناطیسی [۲۱]. اخیراً نیز از مواد دیگری به نام بوهمیت که دارای گروه‌های هیدروکسی فراوانی است، برای پوشش

<sup>۱</sup> Nanosphere

<sup>۲</sup> Nanocapsule

روی نانو ذرات آهن استفاده می‌شود. بوهمیت مساحت سطح بالایی دارد و پایداری شیمیایی  $Fe_3O_4$  را بالا می‌برد [۶].



شکل (۱-۲): پوشش  $Fe_3O_4$  با، مواد معدنی (a)، مواد آلی (b)، روش نانوسفر (c)، روش نانوکپسول (d) [۱۴]

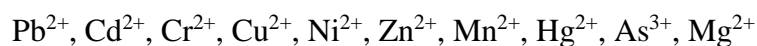
## ۵- کاربرد نانو ذرات اکسید آهن

### ۵-۱- کاربرد $Fe_3O_4$ در تصفیه آب و جذب فلزات سنگین از محلول‌های آبی

امروزه یکی از دغدغه‌های بشر مسائل محیط زیستی و از جمله‌ی آن آلودگی منابع آب، توسط آلاینده‌های غیر آلی، آلی، فلزات سنگین و ترکیبات پیچیده می‌باشد. در میان این آلاینده‌های آب و پساب، فلزات سنگین، برخلاف آلوده‌کننده‌های آلی، تجزیه و متابولیزم نمی‌شوند و می‌توانند یک آلاینده گردش کننده باشند. فلزات سنگین به راحتی و به طرق مختلف می‌توانند وارد زنجیره غذایی شوند و اگر انسان حتی به مقدار بسیار کمی در معرض آنها قرار گیرد، این فلزات سمی داخل ارگان‌های زنده بدن جمع شده،

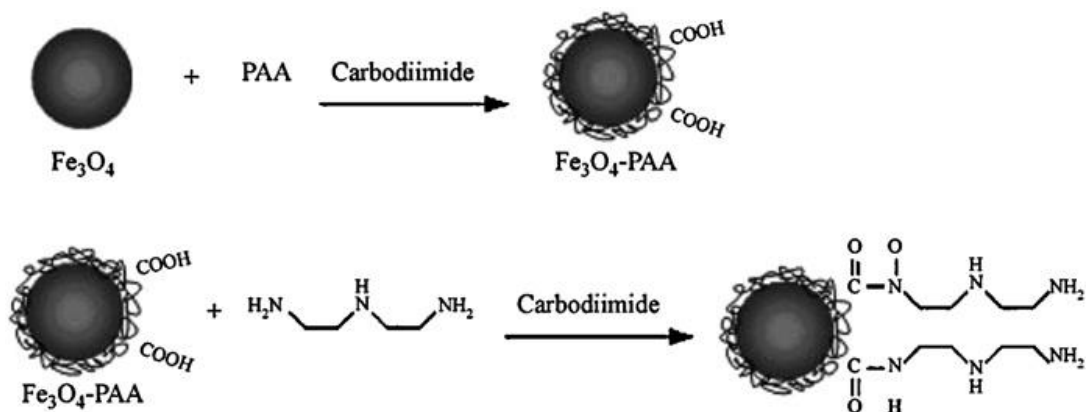
موجب اختلالات و بیماریهای گوناگون می‌شوند [۲۲]. تاکنون روش‌های متنوع و کارآمدی همانند رسوبدهی شیمیایی، تبادل یونی، جذب، فیلتراسیون غشایی، روشهای الکتروشیمیایی، تبخیر، نانو فیلتراسیون، استخراج با حلال، اسمز معکوس، اکسیداسیون و احیا برای حذف فلزات از آب پیشنهاد شده است. ولی از بین روش‌های ذکر شده فرآیند جذب، انعطاف پذیری بیشتری در طراحی و کارکرد دارد و نیز کیفیت خوبی از آب‌های تصفیه شده ایجاد می‌کند. همچنین این روش به دلیل ماهیت برگشت پذیر و قابلیت تولید دوباره جاذب جهت استفاده‌های متعدد و نیز هزینه‌ی پایین عملیاتی مورد توجه بیشتری قرار گرفته است.

فلزات سنگینی که عموماً به وسیله جذب می‌توان حذف کرد شامل موارد زیر است: [۲۳]



در بین جاذب‌ها نیز نانو ذرات اکسید فلزات همانند اکسیدهای آهن، منگنز، آلومینیوم، نیتانوم، منیزیم و سربوم جاذب‌هایی امیدبخش برای حذف فلزات سنگین می‌باشند، زیرا این جاذب‌ها در مقیاس نانو ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی غیر معمولی از خود نشان می‌دهند، و دارای ویژگی‌هایی همانند سطح زیاد، فعالیت بالا، قابلیت اصلاح سطح و مقاومت نفوذ داخلی کم می‌باشند. از بین نانو ذرات اکسید فلزی، نانو ذرات اکسید آهن به دلایل متعددی از قبیل سهولت سنتز در مقیاس نانو، مساحت سطح زیاد، زیست‌سازگاری و قابلیت اصلاح سطح و خواص مغناطیسی مناسب بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۲۴].

اصلاح سطح نانو ذرات اکسید آهن باعث افزایش جذب فلزات سنگین و انتخاب پذیری در جذب فلزات می‌شود و در عین حال به جلوگیری از تجمع ذرات و اکسید شدن در محیط‌های آبی نیز کمک می‌کند. شکل (۱-۳) نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را نشان می‌دهد، که ابتدا با پلی آکرلیک اسید سپس با دی اتیلن تری آمین عامل‌دار شده است. محصول بدست آمده به عنوان جاذب کاتیون‌های فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۲۴]



شکل (۱-۳): نانو ذرات اکسید آهن عامل دار شده با آمین مورد استفاده در جذب فلزات [۲۴]

## ۵-۲- کاربرد نانوذرات مغناطیسی در تشخیص و درمان بیماری ها

### ۵-۲-۱- گرمادرمانی مغناطیسی

هایپرترمی<sup>۱</sup> که به آن گرمادرمانی یا حرارت درمانی نیز می گویند، یکی از روش های درمان سرطان است که برای آسیب رساندن به سلول های سرطانی و نابودی آن ها، بافت بدن را در معرض گرمای ۴۳ درجه ی سانتی گراد قرار می دهند. نانوذرات می توانند در اثر میدان های مغناطیسی متناوب گرما تولید کنند. میزان گرمای تولیدشده بستگی به نوع ذره، خواص مغناطیسی آن و عوامل موثر بر روی میدان مغناطیسی دارد [۱۵].

### ۵-۲-۲ تصویربرداری تشدید مغناطیسی

تصویربرداری تشدید مغناطیسی (MRI) یک ابزار تشخیصی غیر تهاجمی<sup>۲</sup> است که با استفاده از یک میدان مغناطیسی قوی خارجی، باعث ایجاد تصاویر دقیق و همراه با جزئیات از ساختارهای داخل بدن می شود. با استفاده از نانوذرات مغناطیسی به خصوص اکسید آهن، شناسایی بافت های آسیب دیده با

<sup>۱</sup> Hyperthermia

<sup>۲</sup> Non-invasive



حساسیت بسیار بالا و با مقدار کم مواد تزریقی انجام می شود. این تصویربرداری براساس تحریک پروتون-های (هسته ی هیدروژن) مولکول آب انجام می شود.

زمانی که پروتون ها با انرژی بسامد رادیویی<sup>۱</sup> تحریک می شوند، در فرایندی به نام زمان استراحت<sup>۲</sup> پروتون های تحریک شده به حالت اولیه ی خود باز می گردند. سپس پیام های الکتریکی ایجاد شده دریافت و پردازش می شوند تا تصاویر در وضوح بالایی به دست آید این پیام ها به سه عامل بستگی دارد: استراحت طولی (T<sub>1</sub>)<sup>۳</sup>، استراحت عرضی (T<sub>2</sub>)<sup>۴</sup>، و تراکم پروتونی (PD)<sup>۵</sup>. نانو ذرات مغناطیسی مانند اکسید آهن باعث کوتاه تر شدن زمان T<sub>1</sub> و T<sub>2</sub> پروتون های بافت مورد نظر می شوند. بنابراین نانو ذرات تصویر حاصل از تشدید مغناطیسی بافت هدف را در نتیجه ی به هم زدن زمان استراحت پروتون های آب اطراف، تیره تر از سایر قسمت ها می کنند. در شرایط داخل بدن، بافت هایی مثل کبد، طحال، مغز استخوان و گره های لنفاوی، عوامل مغناطیسی را بیش تر به دام می اندازند و از این خاصیت برای پیگیری بیماری های این اعضا استفاده می کنند [۲۵].

پژوهشگران دانشگاه علوم پزشکی تهران با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی، امکان تصویربرداری زودهنگام از سلول های سرطانی را فراهم آورده اند. در مراحل اولیه بیماری به طور معمول در سلول ها تغییرات مولکولی ایجاد می شود که در مواردی نیز با تغییرات ژنتیکی همراه است، این تغییرات با استفاده از نانو ذرات مغناطیسی در تصویربرداری تشدید مغناطیسی قابل تشخیص هستند. در این پژوهش از نانو ذرات آهن اکسید با اندازه ای زیر ده نانومتر و با پوشش سازگار با بدن انسان استفاده شده است. این ذرات ابر پارامغناطیس، با مقادیر بسیار اندک می توانند تصاویر بسیار شفاف و مناسبی از تغییرات ایجاد

---

<sup>۱</sup> Radiofrequency

<sup>۲</sup> Relaxation

<sup>۳</sup> Longitudinal relaxation

<sup>۴</sup> Transverse relaxation

<sup>۵</sup> Proton density

کنند. با توجه به این که این نانوذرات قابلیت اتصال به زیست مولکول های اختصاصی برخی بیماری‌ها (به ویژه بافت های سرطانی) را دارند، می توانند به صورت هدف دار به سلول های صدمه دیده برسند [۲۶].

### ۵-۲-۳- نانوذرات مغناطیسی به عنوان ابزار تشخیصی

نانوذرات مغناطیسی ابزار توانا و چند بعدی تشخیصی در پزشکی و زیست شناسی هستند. آن ها با اتصال به پادتنی مناسب برای شناسایی مولکول ها و ساختارهای خاص مورد استفاده قرار می گیرد. هدف های مغناطیسی شده توسط مغناطیس سنج های حساس شناسایی می گردد. پادتن های علامت گذاری شده توسط نانومغناطیس ها پیام هایی را ایجاد می کنند. به این ترتیب پادتن های متصل به سلول های هدف از بقیه ی پادتن ها متمایز می گردد [۲۷].

### ۵-۲-۴- دارورسانی هدفمند و ژن درمانی

یکی از اهداف فناوری نانو اتصال داروها بر روی مواد حامل (نانوذره) و سپس فرستادن و رها کردن آن ها به درون سلول هدف است که به آن دارو رسانی هدفمند اطلاق می شود. نانوذرات مغناطیسی برای انتقال دارو در کاربردهای عملی بسیار مورد توجه هستند. این نانوذرات زیست سازگار که قابلیت حرکت به سمت یک آهن ربا را دارند، به عنوان عوامل انتقال دهنده ی دارو استفاده می شود. با استفاده از نانوذرات مغناطیسی و ایجاد یک میدان مغناطیسی می توان دارو را به صورت هوشمند به بافت مورد نظر رسانده و سبب بهبود بافت، بدون صدمه به بافت های دیگر شد [۱۵].

### ۵-۲-۵- ترمیم بافت های آسیب دیده با نانوذرات مغناطیسی

دانشمندان انگلیسی در روشی جدید با استفاده از نانوذرات پارامغناطیسی در رساندن هدفمند سلول های بنیادی، موفق به ترمیم بافت های آسیب دیده ی رگ ها شدند. استفاده از نانوذرات پارامغناطیسی جهت رساندن سلول های بنیادی به جراحات عروقی- قلبی، روش جدیدی است که ظرفیت سلول ها را در ترمیم بافت آسیب دیده افزایش می دهد. پژوهشگران بر این باور هستند که در این روش ابتدا سلول های

بنیادی که در درمان جراحات عروقی مهم هستند، به صورت مغناطیسی با نانوذرات آهن اکسید دارای عامل درمانی، برچسب گذاری شده و سپس با استفاده از یک مغناطیس در خارج از بدن به شریان آسیب دیده رسانده می شوند. با تزریق منظم این نانوذرات مغناطیسی می توان به شیوه ی عملی به درمان حمله های قلبی و جراحات رگ های قلب پرداخت. این فناوری جهت بهبود و درمان سایر سلول های بدن هم می تواند مورد استفاده قرار گیرد. با کاربرد هم زمان تصویربرداری تشدید مغناطیسی می توان عملکرد سلولی را در زمان تزریق به بدن دنبال کرد [۱۴].

### ۵-۳- رنگ آمیزی و پوشش مواد

اکسید های آهن از دیرباز به عنوان رنگدانه های طبیعی مورد استفاده قرار گرفته است. اکسیدهای آهن مانند: مگنتیت<sup>۱</sup>، هماتیت<sup>۲</sup>، گوتیت<sup>۳</sup> و ماگمیت<sup>۴</sup> به عنوان رنگدانه های سیاه، قرمز، زرد و قهوه ای استفاده می شود. عمدتاً از اکسید آهن طبیعی در سازه های فلزی و کاهش خوردگی اتومبیل ها استفاده می شود. مصرف جهانی رنگدانه اکسید آهن که به صورت مصنوعی تهیه شده است ۶۳ درصد و ۳۷ درصد از منابع طبیعی است. با کاهش اندازه ذرات به محدوده نانو می توان رنگدانه هایی از اکسید آهن با شفافیت بیشتری بدست آورد. [۹]

### ۵-۴- سنجش مواد

یکی از کاربرد های نانو ذرات اکسید آهن استفاده آن ها به عنوان سنجش مواد است. از این خاصیت نانو ذرات می توان جهت کاهش و حذف گاز مونوکسید کربن از گازهای آلاینده استفاده کرد. معمولاً برای حذف این گاز از فیلترهای کاتالیستی اکسیدی<sup>۵</sup> استفاده می شود. در حال حاضر فیلترهای موجود اغلب

---

<sup>۱</sup> Magnetite

<sup>۲</sup> Hematite

<sup>۳</sup> Goethite

<sup>۴</sup> Maghemite

<sup>۵</sup> Oxidation Catalysts

شامل کاتالیستهای فلزی حاوی پلاتین، پالادیوم، رودیم می‌باشد [۲۸]. اما این کاتالیست‌ها با آن که اکتیویته اکسیدی بالایی دارند، بسیار گران هستند. همچنین این نوع کاتالیست‌ها از جنبه های زیست محیطی مشکل ساز هستند. مطالعات بر روی اکسیدهای فلزی جهت کاربردهای کاتالیستی سابقه طولانی مدت داشته و در سالهای اخیر استفاده از ذرات اکسیدهای فلزی در مقیاس نانومتری که ترکیبات پایداری نیز می‌باشند مورد توجه قرار گرفته است. استفاده از ذرات نانو اکسید آهن با سطح ویژه و نسبت سطح به حجم بالا، به جذب و اکسیداسیون گازهای مضر کمک می‌کند. همچنین مقاومت گرمای بالا و مقاومت به سینتر شدن از دیگر خصوصیات این مواد هستند [۲۹].

این نوع مواد از نظر قیمت تمام شده بسیار پایین تر از انواع قبلی (فلزی) بوده و براحتی قابل دسترسی نیز می‌باشد. علاوه بر این مشکلات زیست محیطی کاتالیزگرهای اکسیدی فلزی را نداشته و به لحاظ اقتصادی بصره هستند. نانو ذرات اکسید آهن از قدرت کاتالیزگری مناسبی جهت اکسیداسیون گازهای  $\text{CO}$  و  $\text{CH}_4$  برخوردار می‌باشند. این فرآیند حتی در غلظت‌های پایین گازهای اکسیدپذیر خود پیش برنده بوده و محصول نهایی نیز گازهای کم ضرر  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  خواهد بود [۳۰].

## ۵-۵- تشخیص قند

گائو و همکارانش<sup>۱</sup> خواصی از نانوذرات اکسید آهن که شبیه پراکسیداز می‌باشد را کشف کردند. تشخیص موادی مانند: گلوکز و هیدروژن پراکسید توسط نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  توجه زیادی به خود جمع کرد. یو و همکارانش تاثیر بار سطحی و همچنین فعالیت  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را مورد بررسی قرار دادند. گروه گائو نانو ذرات اکسید آهن را با استفاده از کیتوزان عامل‌دار کردند. در فرآیند تشخیص، از نیروی مغناطیسی نانوذرات برای قدرتمند کردن و تسخیر کردن آنتی‌ژن‌ها و از خاصیت کاتالیزوری آن، برای بروز تغییر رنگ هنگام تشخیص، استفاده شد [۳۱].

---

<sup>۱</sup> Gao and co-workers

## ۵-۶- کاربرد کاتالیزوری

اخیرا نانوذرات اکسید آهن، به دلیل داشتن مزایای زیادی مانند مساحت سطح بالا، ظرفیت کاتالیزگری خوب، پایداری و استحکام، سمیت پایین آن به طور وسیعی به عنوان بستر کاتالیزگر مورد استفاده قرار گرفته است [۳۲]. اما ویژگی فوق العاده‌ی این نانو ذرات مغناطیسی که آن را از بقیه کاتالیزگرها متمایز کرده است بازیابی آسان آن است، طوری که با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی به آسانی جدا می‌شود. کاتالیزگرهایی که از این نانوذرات حاصل می‌شوند، در طیف گسترده‌ای از واکنش‌ها مانند جفت شدن سوزوکی<sup>۱</sup> و هک<sup>۲</sup>، واکنش سونوگاشیرا<sup>۳</sup>، هیاما<sup>۴</sup>، واکنش‌های هیدوژن دار کردن<sup>۵</sup>، کاهش<sup>۶</sup>، اکسیداسیون<sup>۷</sup>، واکنش‌های حلقه‌زایی<sup>۸</sup>، سنتز نامتقارن<sup>۹</sup> و غیره استفاده می‌شوند [۴]. در ادامه به چند مورد از این واکنش‌ها اشاره شده است.

شکل (۱-۴) واکنش هیاما را نشان می‌دهد، که بوسیله کاتالیزگر پالادیوم تثبیت شده روی  $Fe_3O_4$  انجام می‌شود [۳]

---

<sup>۱</sup> Suzuki coupling

<sup>۲</sup> Heck coupling

<sup>۳</sup> Sonogashira reaction

<sup>۴</sup> Hiyama

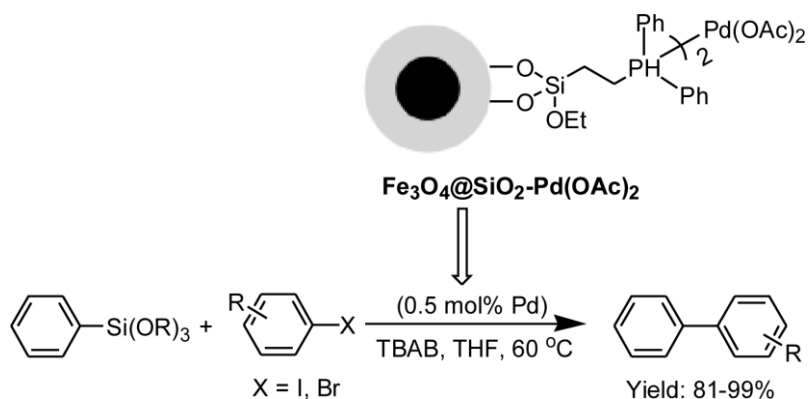
<sup>۵</sup> Hydrogenation

<sup>۶</sup> Reduction

<sup>۷</sup> Oxidation

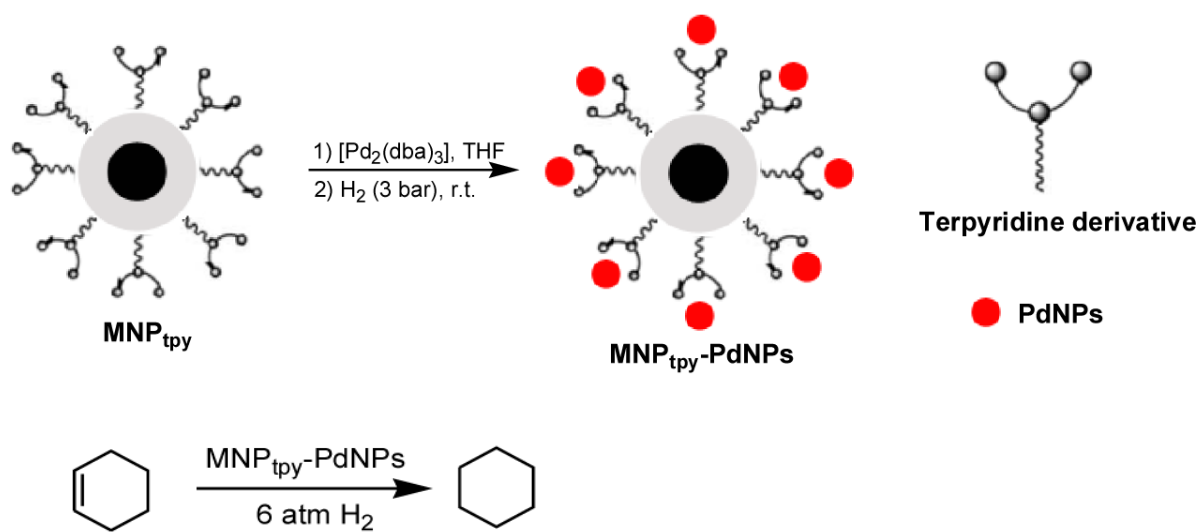
<sup>۸</sup> Cycloaddition reactions

<sup>۹</sup> Asymmetric synthesis



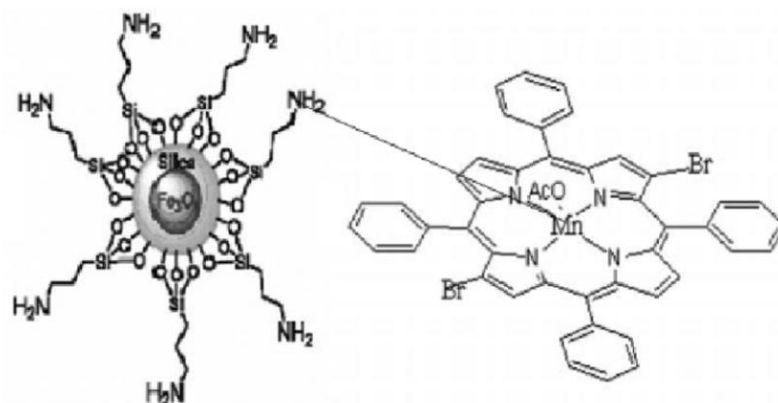
شکل (۴-۱) : واکنش هیاما با کاتالیزگر  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-Pd}$  [۳]

شکل (۵-۱) واکنش هیدروژن‌دار شدن سیکلوهگزن، بوسیله کاتالیزگر پالادیوم تثبیت شده بر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پوشیده شده با  $\text{SiO}_2$  را نشان می‌دهد [۳].

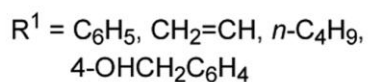
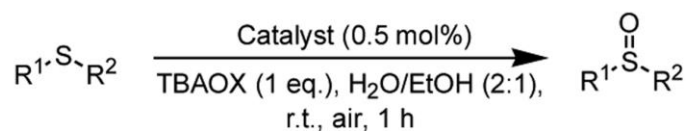


شکل (۵-۱) : واکنش هیدروژن‌دار شدن سیکلوهگزن توسط کاتالیزگر پالادیوم تثبیت شده بر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پوشیده شده با  $\text{SiO}_2$  [۳]

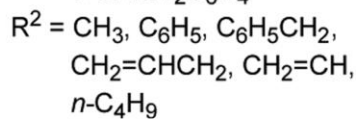
شکل (۶-۱) مربوط به اکسیداسیون سولفید توسط کاتالیزگر منگنز تثبیت شده بر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است [۳۳].



**Catalyst:  $\text{Mn}(\text{Br}_2\text{TPP})\text{OAc}@ \text{SiO}_2@ \text{Fe}_3\text{O}_4$**



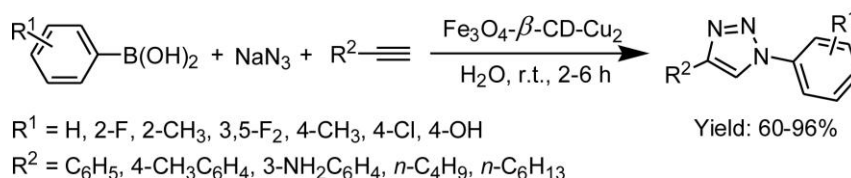
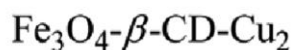
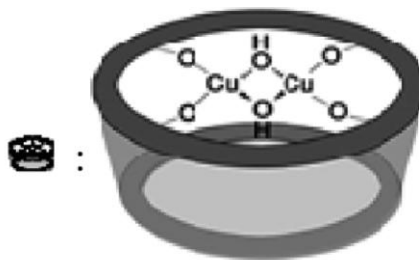
Yield: 60-96%  
 Selectivity: 90-100%



شکل (۶-۱): اکسیداسیون سولفید توسط کاتالیزگر منگنز تثبیت شده بر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [۳۳]

شکل (۷-۱) واکنش حلقه‌زایی بوسیله  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  عامل دار شده با سیکلودکستین و فلز مس را نشان

می‌دهد [۳۴].



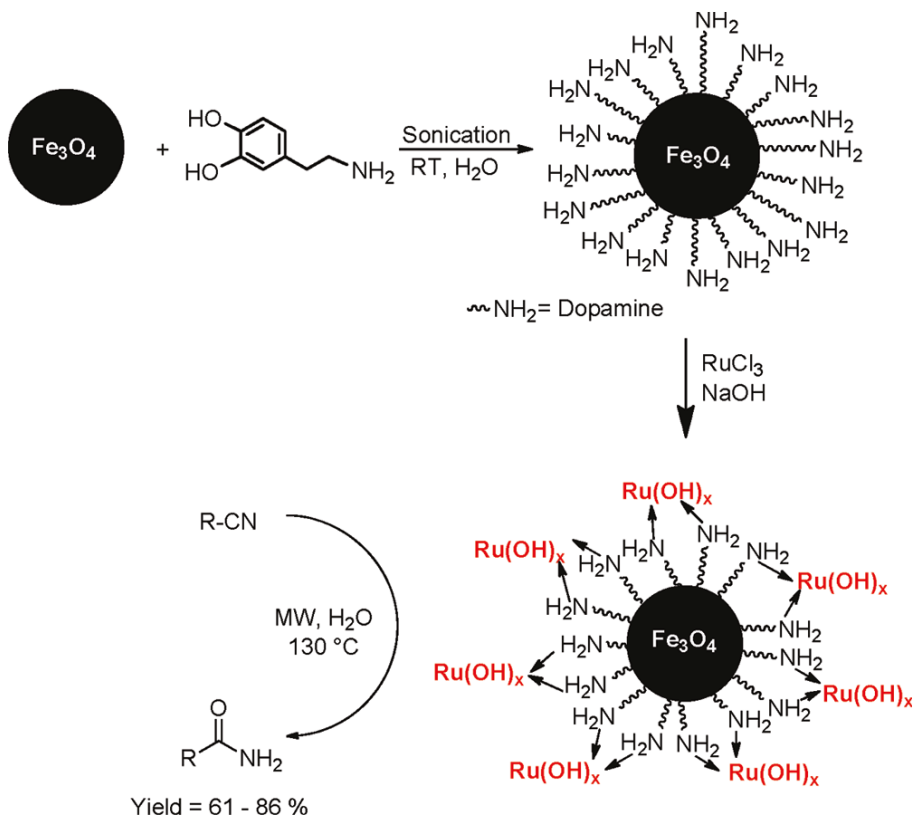
شکل (۷-۱): واکنش حلقه‌زایی با  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  عامل دار شده با سیکلودکسترین و فلز مس [۳۴]

علاوه بر فرآیندهای کاتالیزوری معمول، گزارش‌های بسیاری از عملکرد کاتالیزوری این ذرات در طیف گسترده‌ای از واکنش‌ها وجود دارد. از جمله این واکنش‌ها، هیدراسیون<sup>۱</sup> نیتریل‌ها است، که اهمیت زیادی در تهیه آمیدها در مقیاس بالا دارد. چراکه آمیدها گروه مهمی در تولید بسیاری از مواد شیمیایی و ترکیبات دارویی هستند. وارما<sup>۲</sup> و همکارانش توانستند با موفقیت کاتالیزگر روتنیوم را روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تثبیت کنند و به بازده ۸۶ درصد برسند (شکل ۸-۱) [۳۵].

<sup>۱</sup> Hydration

<sup>۲</sup> Varma

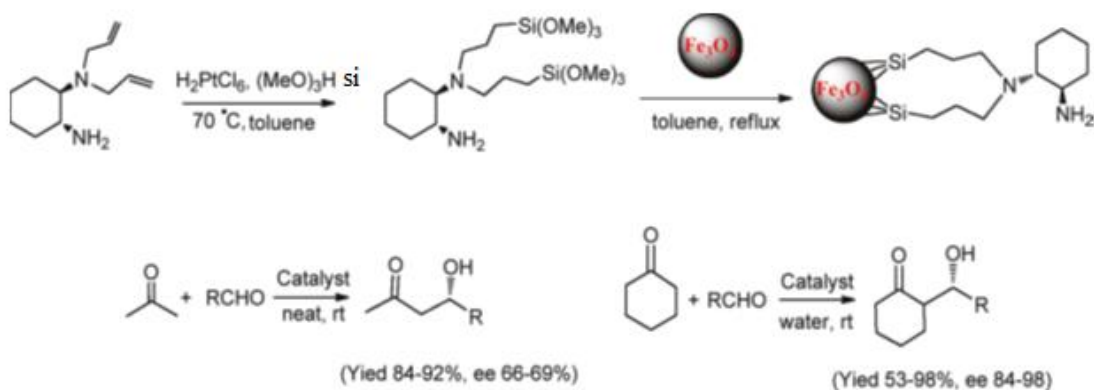




شکل (۸-۱): نحوه‌ی تثبیت کاتالیزگر روتنیوم بر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و هیدراسیون نیتریل توسط این کاتالیزگر [۳۵]

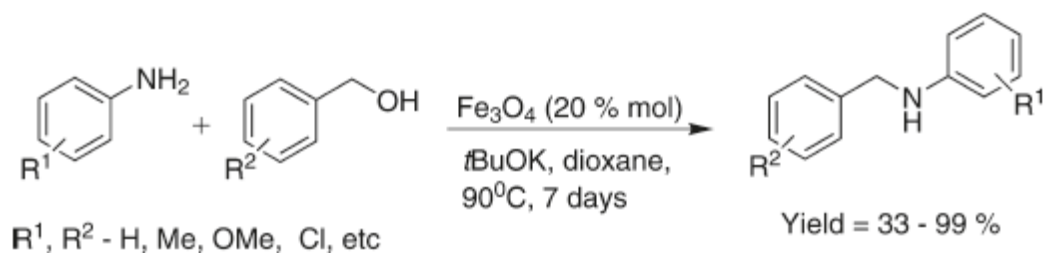
نمونه دیگر واکنش تراکم الدولی<sup>۱</sup> استون و سیکلو هگزانون است که با بازده بالا بوسیله کاتالیزگر  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{NH}_2$  انجام شد. این کاتالیزور بعد از ۱۱ بازیابی همچنان فعالیت خود را حفظ کرده است (شکل ۹-۱) [۴].

<sup>۱</sup> Aldol Condensation



شکل (۹-۱): نحوه‌ی تشکیل کاتالیزگر  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{NH}_2$  و کاربرد آن در واکنش تراکم آلدولی استون و سیکلوهگزانون [۴]

همان‌طور که گفته شد ذرات مغناطیسی این پتانسیل را دارند که با مواد گوناگونی اصلاح شوند و به‌عنوان کاتالیزگر مورد استفاده قرار بگیرند. با این حال این ذرات به صورت اصلاح نشده می‌توانند به عنوان یکی از بهترین کاتالیزورها در واکنش آلکیلاسیون<sup>۱</sup> آمین‌های آروماتیک و بنزیل‌الکل انتخاب شوند. در این واکنش‌ها کاتالیزور تا ۸ بار، بدون از دست دادن اثر خود با بازده و انتخاب‌پذیری بالا مورد استفاده قرار گرفته است (شکل ۱۰-۱) [۴].



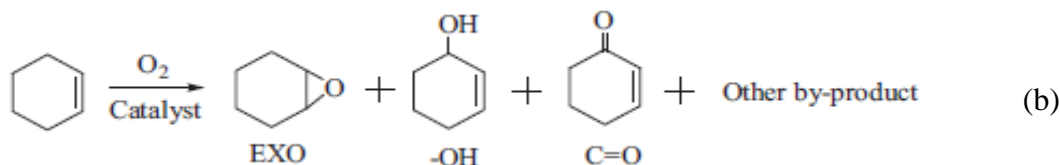
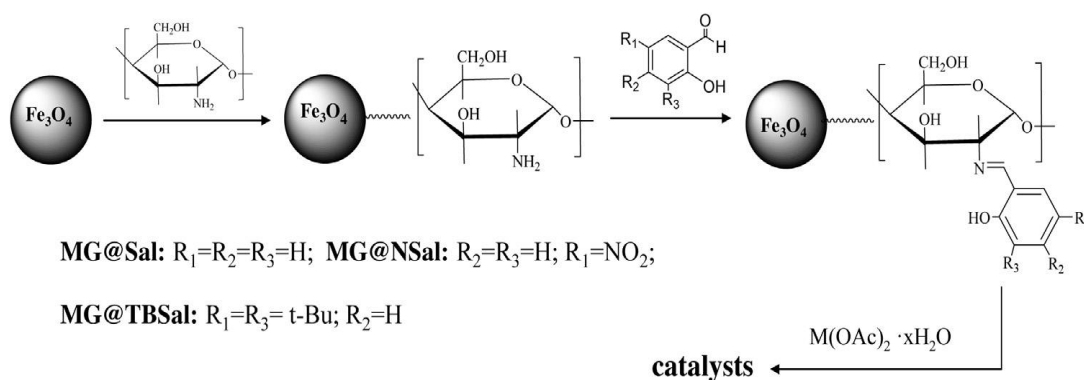
شکل (۱۰-۱): واکنش آلکیلاسیون با  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  [۴]

<sup>۱</sup> Alkylation reaction

## ۶- دست آوردهای اخیر در اپوکسایش آلکن‌ها

در سال ۲۰۱۳ کی و همکارانش<sup>۱</sup>، کیتوزان را روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  تثبیت کردند، سپس آن را با سالیسیل آلدهید عامل دار کرده (تشکیل بازشیف) و در آخر کمپلکس‌هایی از کبات، مس و منگنز را سنتز نموده و بعنوان کاتالیزگر در اکسیداسیون سیکلو هگزن در شرایط ملایم استفاده کردند (شکل ۱-۱۱) [۳۶].

(a)

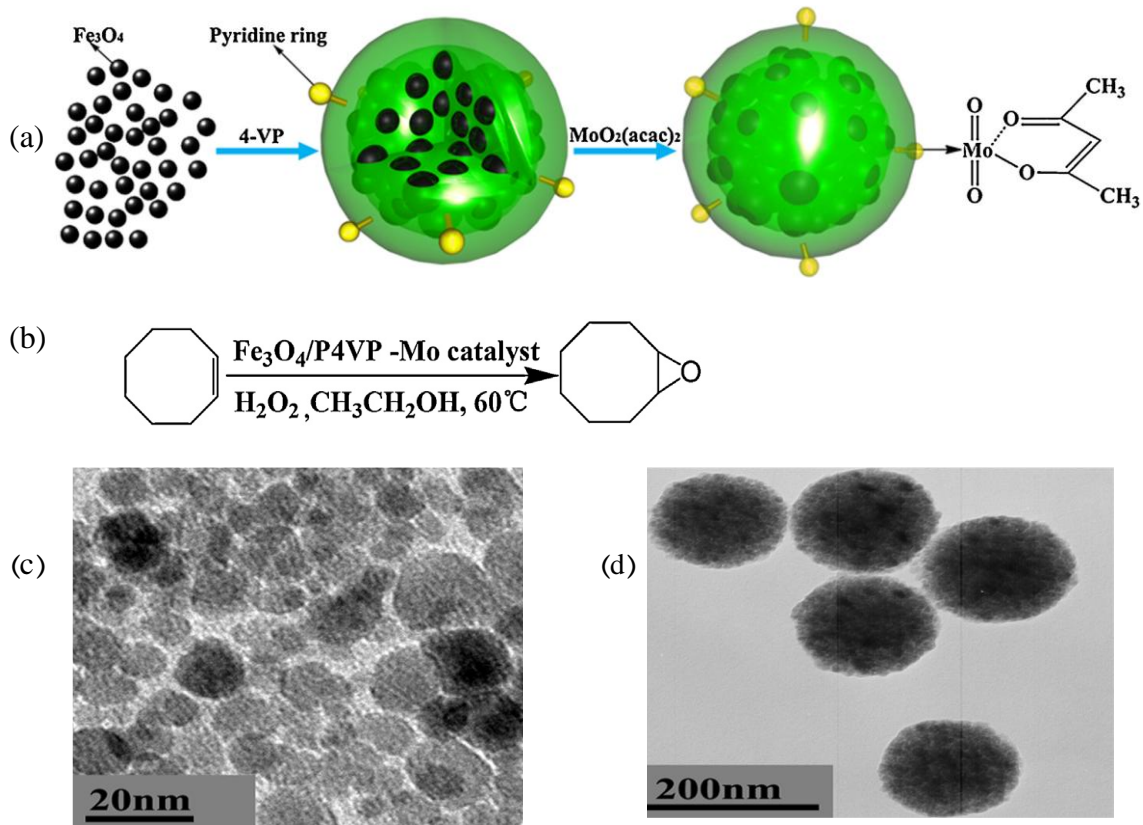


شکل (۱-۱۱): مراحل سنتز کاتالیزگر (a)، و کاربرد آن در اکسیداسیون سیکلو هگزن (b) [۳۶]

وانچون گو به همراه همکاران<sup>۲</sup> در سال ۲۰۱۳،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را به روش هم‌رسوبی سنتز کرد، سپس آن را با پلی‌وینیل پیریدین پوشش داد. سپس کمپلکس  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  را روی آن تثبیت نمود. کاتالیزگر حاصل برای اپوکسایش آلکن‌ها مورد استفاده قرار گرفت. واکنش اپوکسایش در حضور اکسنده هیدروژن پراکسید با بازده ۹۴/۵ درصد انجام شد (شکل ۱-۱۲) [۳۷].

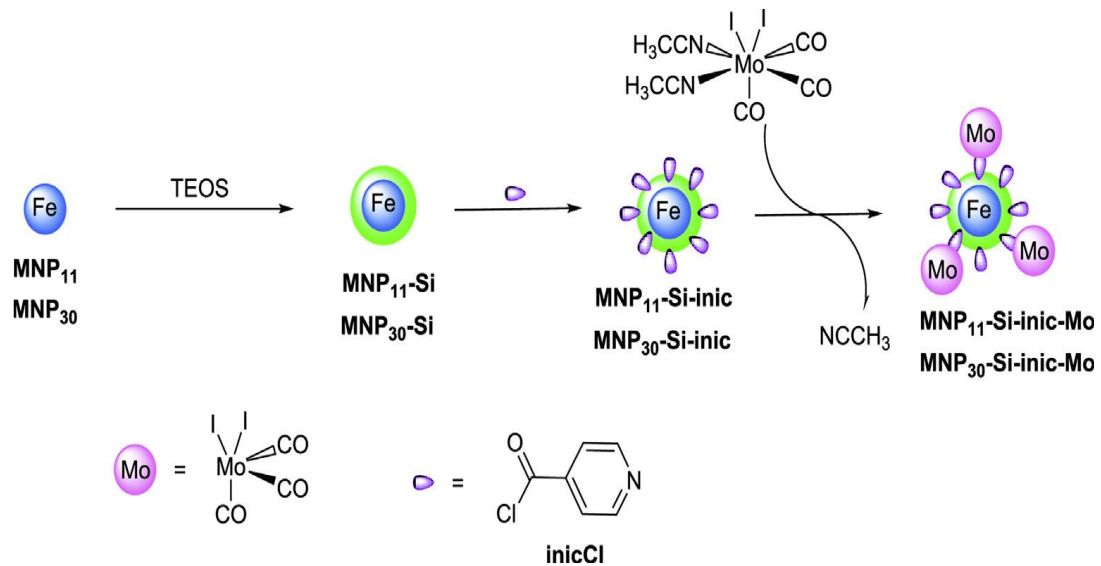
<sup>۱</sup> Cai and co-workers

<sup>۲</sup> Wanchun Guo and co-worker



شکل (۱-۱۲): نحوه‌ی تثبیت کاتالیزگر مولیبدن به بستر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a)، کاربرد این کاتالیزگر در اپوکسایش سیکلو اوکتن (b)، تصویر TEM از نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (c)، تصویر TEM از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پوشیده شده با پلی‌وینیل پیریدین (d) [۳۷]

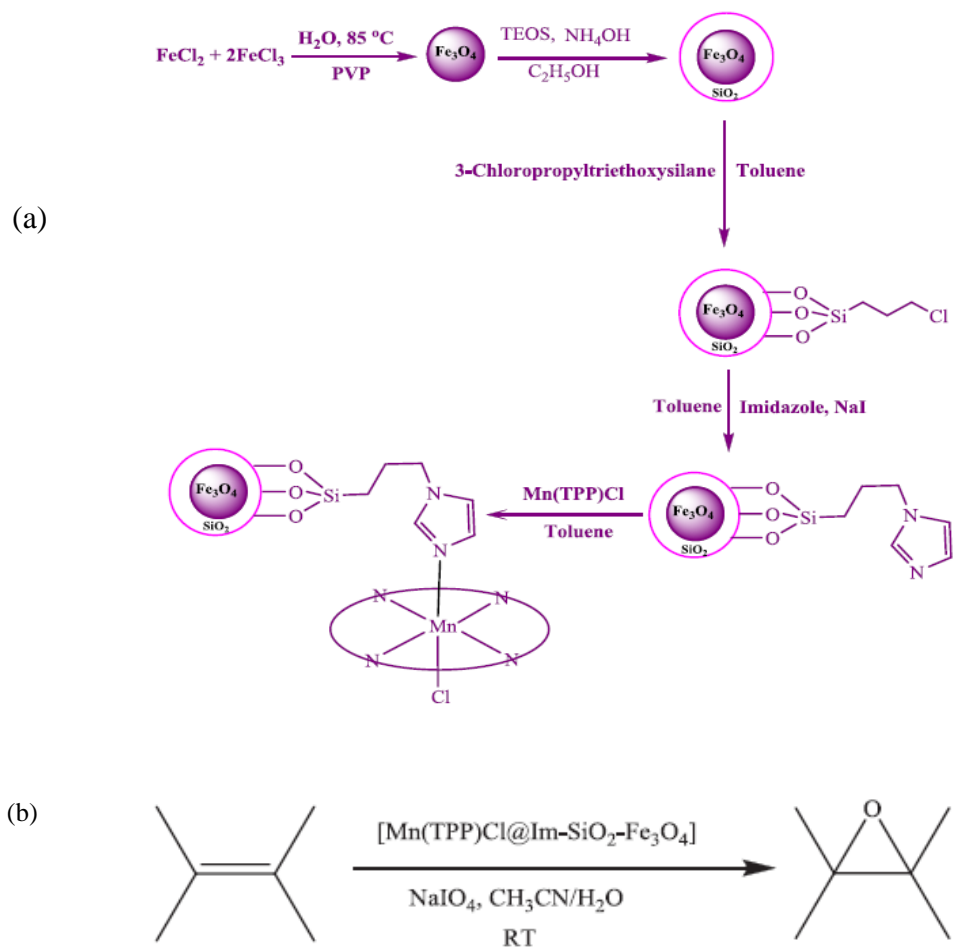
در سال ۲۰۱۴ فرناندس و همکاران<sup>۱</sup> از بستر  $Fe_3O_4$  استفاده کردند و آن را با  $SiO_2$  پوشش دادند. سپس با مشتقات پیریدین عامل‌دار کردند و در انتها کمپلکس مولیبدن را به آن متصل نمودند. کاتالیزگر بدست آمده در اپوکسایش اولفین‌ها به کار گرفته شد (شکل ۱-۱۳) [۳۸].



شکل (۱-۱۳): تهیه نانو ذرات اکسید آهن تثبیت شده با مولیبدن [۳۸]

صالح سعیدی و همکاران نیز در سال ۲۰۱۴  $Fe_3O_4$  را سنتز کرد و آن را با  $SiO_2$  پوشش داد. سپس آن را با تری اتوکسی سیلیل پروپیل کلراید و ایمیدازول عامل‌دار کرد. در مرحله بعد کمپلکس باز شیف منگنز از طریق نیتروژن ایمیدازول بر روی بستر تثبیت شد. کاتالیزگر حاصل برای اپوکسایش اولفین به همراه اکسنده سدیم پریدات با بازده ۹۸ درصد مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۱-۱۴) [۳۹].

<sup>۱</sup> Fernandes and co-worker



شکل (۱-۱۴): روند سنتز کاتالیزگر منگنز و تثبیت آن روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a)، کاربرد این کاتالیزگر در اپوکسایش اولفین (b) [۳۹]

## ۷-هدف

اپوکسایش آلکن ها و تبدیل آن ها به محصولات اپوکسیدی یکی از روشهای مهم در علم شیمی محسوب می شود. زیرا اپوکسیدها به عنوان حد واسط های مهم و با ارزش در سنتز های شیمیایی به کار می روند. هدف از این پژوهش نیز ساخت یک کاتالیزگر قابل بازیافت مولیبدن است که در اپوکسایش اولفین ها مورد استفاده قرار می گیرد. به این منظور ابتدا نانو ذرات  $Fe_3O_4$  با روش سولواترمال سنتز شد. سپس با بوهمیت به سبب داشتن مساحت سطح بالا پوشش داده شد، در ادامه با تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین و سالیسیل آلدهید عامل دار شد و در انتها کمپلکس مولیبدن به بستر عامل دار متصل شد.





## فصل دوم

---

### بخش تجربی

## ۲ بررسی اپوکسایش آلکن‌ها با سیستم‌های کاتالیزوری ناهمگن مولیبدن نشاند

### شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده با بوهمیت

کاتالیزگر ناهمگن با عامل دار کردن بستر نانو ذرات مغناطیسی آهن پوشش داده شده با بوهمیت (سنتز شده به روش هیدروترمال) و سپس نشان دادن مولیبدن بر روی آنها تهیه شد و بررسی های لازم برای شناسایی ساختار این کاتالیزگر انجام شد. سپس کاتالیزگر تهیه شده در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد و پارامترهای گوناگون همچون اثر حلال، مقدار کاتالیزگر، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، دما و زمان بررسی و بهینه شد.

### ۱-۲ مواد و معرف های به کار گرفته شده

آلکن‌ها، حلال‌ها و سایر مواد از شرکت مرک تهیه شدند. مواد به کار رفته در سنتز بستر کاتالیزوری عبارتند از: آهن کلرید ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، سدیم استات ( $\text{NaOAc}$ )، پلی‌وینیل‌پیرولیدون (PVP)، اتیلن-گلیکول ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )، براده آلومینیوم، ۲-پروپانول ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ ) و جیوه کلرید ( $\text{HgCl}_2$ ). دیگر ترکیب های بکار گرفته شده برای سنتز کاتالیزگرها و آزمایش‌های بهینه‌سازی کارکرد آنها عبارتند از: مولیبدن استیل استونات ( $\text{Mo}(\text{acac})_2\text{O}_2$ )، ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، سالیسیل آلدهید، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (70% TBHP)، آب اکسیژنه (35%  $\text{H}_2\text{O}_2$ )، اوره هیدروژن پراکسید، سدیم پریدات، منیزیم سولفات ( $\text{MgSO}_4$ )، استایرن، سیکلواکتن،  $\alpha$ -متیل استایرن، ۱-اکتن، سیکلواکتن،  $\alpha$ -پینن، سیکلوهگزن، ۱-هگزن، استونیتریل ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )، تتراکلرید کربن ( $\text{CCl}_4$ )، کلروفرم ( $\text{CHCl}_3$ )، دی کلرومتان ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )، استون ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ )، اتانول ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )، تولوئن ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ).

## ۲-۲ دستگاه‌های بکار گرفته شده

### ۱-۲-۲ دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)

محصولات اپوکسایش از طریق مقایسه‌ی زمان بازداری آن‌ها با نمونه‌های خالص شناسایی شدند و بازده آن‌ها تعیین شد. بدین منظور دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل میکروپارس با آشکارساز یونش شعله‌ای و ستون DC-200Silicon، ساخت شرکت طیف گستر به کار گرفته شد که مشخصات دستگاه در جدول (۱-۲) آورده شده است.

جدول (۱-۲): مشخصات دستگاه کروماتوگرافی گازی

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

### ۲-۲-۲ دستگاه طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)

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

## ۳-۲-۲ دستگاه آنالیز عنصری (CHN)

آنالیز عنصری بوسیله‌ی دستگاه CHNTru spec از شرکت Teco USA انجام گرفت.

## ۴-۲-۲ دستگاه ICP

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

## ۵-۲-۲ دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی مورفولوژی و تعیین اندازه ذرات، دستگاه SEM مدل (TESCAN)(SEM HV:20/00kV) //

MIRA بکار گرفته 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 STA 1640، با سرعت 10deg/min،

تا دمای ۶۰۰ درجه سلیسیوس و جو هوا انجام شد.

## ۸-۲-۲ دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)

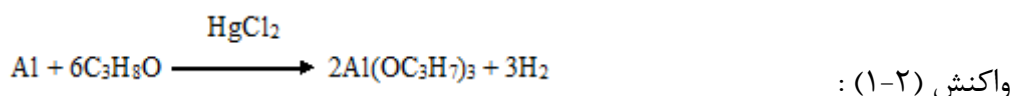
الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های پودری به وسیله دستگاه STOE با لامپ مس ثبت شد.

## ۳-۲ تهیه واکنش گر ها و کاتالیز گر ناهمگن مولیبدن 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) تهیه شد.



به این صورت در یک بالن ۵۰۰ میلی لیتری ۳ گرم فویل آلومینیوم، ۶۰ میلی لیتر ایزوپروپانول و ۵۰ میلی لیتر تولوئن با هم مخلوط شدند. سپس مقدار ناچیزی از  $\text{HgCl}_2$  بعنوان کاتالیزگر اضافه گردید و به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $100^\circ\text{C}$  رفلکس شد [۴۰]. آلومینیوم ۲- پروپوکسید بدست آمده تقطیر و خالص سازی شد. سپس با حلال ۲- پروپانول خشک تا غلظت  $1/50$  مولار رقیق شد. این ترکیب به عنوان یک واکنش گر در تهیه بوهمیت برای پوشش دادن نانو ذرات مغناطیسی آهن بکار گرفته شد.

### ۲-۳-۲ تهیه نانو ذرات مغناطیسی آهن

ابتدا درون یک بشر ۲۵ میلی لیتری  $0/35$  گرم آهن کلرید،  $0/972$  گرم پلی وینیل پیرولیدین،  $0/972$  گرم استات سدیم و  $13$  میلی لیتر اتیلن گلیکول مخلوط شدند و به مدت  $30$  دقیقه در دمای اتاق با سرعت  $375$  دور در دقیقه هم زده شدند. سپس بشر درون راکتور استیل (شکل ۱-۲) در دمای  $200^\circ\text{C}$  و به مدت  $12$  ساعت قرار داده شد. نانو ذرات حاصل با ایزوپروپانول و آب شستشو داده شد و به مدت  $12$  ساعت در خلا خشک شد [۴۱].



شکل (۱-۲): راکتور استیل

### ۳-۳-۲ پوشش دار کردن نانوذرات مغناطیسی با بوهمیت به شیوهی 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 در اتمسفر نیتروژن، به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $45^{\circ}\text{C}$  با سرعت ۳۷۵ دور در دقیقه همزده شد. سپس نمونه، داخل رکتور حاوی ۵۰ میلی لیتر آب قرار داده شد و به مدت ۵ ساعت در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  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. مراحل بالا جهت افزایش ضخامت لایه بوهمیت، دو مرتبه‌ی دیگر بر روی نمونه بدست آمده اجرا شد.

## ۲-۳-۴ نشانند 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 ۵۰ میلی لیتر تولوئن خشک مخلوط گردیدند. سپس ۰/۱۲ میلی لیتر (۰/۳۵ میلی مول) ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین اضافه شد و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۰۰°C رفلکس گردید. سپس مخلوط واکنش با آهنربای مغناطیسی صاف شد و چند بار با تولوئن شستشو داده شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۴۵°C در خلا خشک شد.

### ۲-۳-۵ تهیه بستر عامل دار شده با گروه ایمین (Fe@B-I)

در یک بالن ۱۰۰ میلی لیتری یک گرم از نمونه آمین دار (F@B-A) به همراه ۲۰ میلی لیتر اتانول و ۰/۳۷ میلی لیتر (۰/۳۵ میلی مول) سالیسیل آلدهید مخلوط گردیدند و به مدت ۱۵ ساعت در دمای ۸۵ °C رفلکس گردید. محصول با آهنربای مغناطیسی از حلال جدا شد و چند بار با اتانول شستشو داده شد و به مدت ۶ ساعت در دمای ۴۵°C در خلا خشک شد. مقدار نیتروژن قرار گرفته بر روی بستر بر اساس روش CHN برابر ۱/۱۴ میلی مول بر گرم تعیین شد.

## ۲-۳-۶ تهیه کاتالیزگر مولیبدن بر روی نانوذرات مغناطیسی آهن پوشش داده

### شده با بوهمیت عامل دار شده (Fe@B-I-Mo)

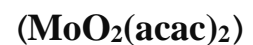
برای فلزدار کردن (Fe@B-I)، در یک بالن ۵۰ میلی لیتری مقدار یک گرم از (Fe@B-I)، ۱/۸۲ میلی مول  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$ ، ۳۰ میلی لیتر اتانول مخلوط گردیدند و به مدت ۶ ساعت در دمای ۸۵ °C رفلکس شد. مخلوط واکنش با آهنربای مغناطیسی جمع آوری شد و ۳ بار با اتانول شستشو داده شد و در خلا در دمای ۴۵°C به مدت ۶ ساعت خشک شد. مقدار مولیبدن قرار گرفته بر روی کاتالیزگر حاصل بر اساس روش ICP برابر ۰/۷۶ میلی مول بر گرم تعیین شد. طیف FT-IR، الگوی

پراش XRD، تصویر SEM و آنالیز TG در شکل‌های (۳-۴)، (۳-۵)، (۳-۶)، (۳-۷)، نشان داده شده است.

### ۲-۳-۷ تهیه اکسنده اوره هیدروژن پراکسید

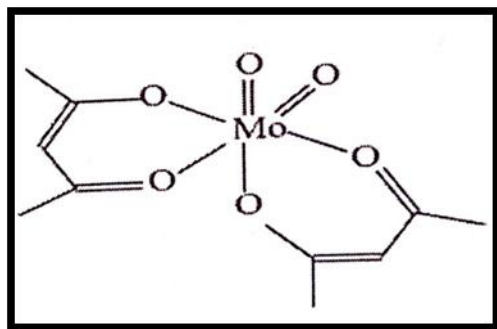
مقدار ۴/۸ گرم (۰/۰۸ مول) اوره در ۱۰ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید (۳۰٪ وزنی-حجمی) با گرم کردن در آب ۴۰°C حل شد. محلول شفاف حاصل را به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۱۰-۵°C قرار گرفت. بلورهای سفید رنگ اوره هیدروژن پراکسید حاصل صاف و به مدت یک شبانه روز در هوا خشک گردید [۴۲].

### ۲-۳-۸ تهیه کمپلکس دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن



در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری، ۶ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۱۵٪ به ۳ گرم (۲/۴ میلی‌مول) آمونیوم پارامولیبدات  $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  اضافه شد. سپس به مخلوط واکنش ۷ میلی‌لیتر (۶۸/۲۵) استیل استون افزوده شد و به وسیله همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر ۷ ساعت همزده شد تا محلول زرد روشن به دست آید. ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ، به آرامی همراه با همزدن به محلول اضافه گردید و در پایان محلول زرد رنگی حاصل شد. سپس محلول در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه سرد گردید و رسوب حاصل به وسیله قیف بوخنر، جدا گردید. رسوب به ترتیب با آب و اتانول شستشو داده شد و در محیط خشک گردید [۴۳]. نقطه ذوب رسوب حاصل ۱۸۰°C تعیین شد. داده‌های طیفی با مرجع [۴۳] مطابقت دارد.





شکل (۲-۲): ساختار کمپلکس  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  [۴۳].

## ۴-۲ اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن ( $\text{Fe@B-I-Mo}$ )

### ۱-۴-۲ بررسی اثر نوع حلال

به این ترتیب ۶ واکنش در شرایط یکسان برای سیکلواکتن انجام شد. به این صورت که در هر بالن ته گرد ۱۰ میلی لیتری، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر  $\text{Fe@B-I-Mo}$ ، ۶۵ میلی گرم (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) TBHP اضافه گردید. سپس ۱ میلی لیتر استونیتریل، متانول، استون، دی کلرومتان، کلروفرم یا تتراکلرید کربن به مخلوط واکنش اضافه گردید. سپس در حمام روغن در دمای مورد نیاز (نقطه ی جوش حلال) در فشار اتمسفر به مدت ۴۵ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفت. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۹) نشان داده شده است. براساس داده های به دست آمده تتراکلرید کربن به عنوان بهترین حلال 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 میلی لیتری ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر هتروژن و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با هم مخلوط شدند، سپس به هر بالن یکی از اکسندهای زیر اضافه گردید: ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول)

ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۰۷۵ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) هیدروژن پراکسید، ۰/۱۰۵ گرم (۱/۱۲ میلی مول) اوره هیدروژن پراکسید، ۰/۲۳۸ گرم (۱/۱۲ میلی مول) سدیم پریدات. تمامی واکنش‌ها به مدت ۴۵ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری دیگر مقادیر ذکر شده واکنشگرها این بار با حلال استونیتریل مورد بررسی قرار گرفت. پیشرفت واکنش‌ها توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۲) و شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. بنابر نتایج بدست آمده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلرید کربن به عنوان مناسب‌ترین اکسنده برگزیده شد و در مراحل بعد به کار گرفته شد.

### ۲-۴-۳ بررسی اثر مقدار کاتالیزگر

برای بررسی بهترین مقدار کاتالیزگر، مقادیر ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر مورد آزمایش قرار گرفت. هر آزمایش در یک بالن ۱۰ میلی لیتری با مقدار ۱/۱۲ میلی مول اکسنده، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن به مدت ۴۵ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. نتایج به دست آمده با بکارگیری دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. نتایج در جدول (۳-۳) و شکل (۳-۱۱) آورده شده است.

### ۲-۴-۴ بررسی اثر مقدار حلال

به منظور بهینه کردن مقدار تتراکلرید کربن به عنوان حلال بهینه در ۴ بالن ۱۰ میلی لیتری، ۴ آزمایش به شرح زیر انجام شد. به بالن‌ها مقادیر ۱، ۲، ۳ میلی لیتر تتراکلرید کربن به همراه ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر اضافه شد. تمامی واکنش‌ها به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۸۰°C در شرایط رفلاکس قرار گرفت. نتایج واکنش‌ها به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج مقدار ۱ میلی لیتر حلال به عنوان مقدار بهینه برگزیده و در مراحل بعدی بکار گرفته شد. نتایج در جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۲) آورده شده است.

## ۲-۴-۵ بررسی اثر زمان

به منظور بررسی اثر زمان ۵ آزمایش به شرح زیر انجام شد. در هر آزمایش مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن 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 دقیقه در شرایط رفلکس قرار داده شد. پیشرفت واکنشها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج واکنش در زمان ۳۰ دقیقه به طور کامل انجام می شود. نتایج واکنش در جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۳) آورده شده است.

## ۲-۴-۶ بررسی اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی مقدار اکسنده مقادیر ۰/۱، 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 سیکلواکتن، ۱ میلی لیتر حلال و ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر به بالن آزمایش اضافه شد. هر کدام از واکنشها به مدت ۳۰ دقیقه در شرایط رفلکس قرار گرفت. پیشرفت هر یک از واکنشها با دستگاه کروماتوگرافی گازی دنبال شد. با توجه به نتایج مقدار ۰/۴ میلی مول (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده به عنوان بهترین مقدار اکسنده انتخاب شد. نتایج در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است.

## ۲-۴-۷ بررسی اثر دما

برای انتخاب بهترین دمای واکنش، ۳ واکنش همزمان مورد مطالعه قرار گرفت. در هر واکنش مقدار ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر هتروژن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن به مدت ۳۰ دقیقه در دماهای ۲۵، ۴۰، ۸۰ درجه سانتیگراد در شرایط رفلکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنشها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد

بررسی قرار گرفت، که بر این اساس دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. نتایج در جدول (۷-۳) و شکل (۱۵-۳) نشان داده شده است.

### ۲-۴-۸ اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزگر هتروژن

در یک بالن ته‌گرد ۱۰ میلی‌لیتری، ۰/۵ میلی‌مول از ۶ آلکن مختلف (۱-اکتن، ۱-هگزن، سیکلوهگزن،  $\alpha$ -پینن، استایرن،  $\alpha$ -متیل استایرن) با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر هتروژن، ۰/۴ میلی‌لیتر ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن مخلوط شد. مخلوط واکنش‌ها در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  در زمان‌های مختلف در شرایط رفلاکس قرار گرفتند و نتایج واکنش‌ها با دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۸-۳) نشان داده شده است.

### ۲-۴-۹ بررسی بازیابی کاتالیزگر هتروژن مولیبدن در اپوکسایش سیکلواکتن

به این منظور در یک بالن ۱۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلرید کربن مخلوط و در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  رفلاکس شد. سپس مخلوط واکنش صاف شد و ۲ بار با حلال شستشو داده شد و در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  در آون الکتریکی خشک شد. پس از این زمان کاتالیزگر خشک شده دوباره در واکنش مشابه قرار داده شد. این کار تا ۴ مرتبه دیگر با شرایط یکسان انجام داده شد. پیشرفت واکنش توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در جدول (۹-۳) و شکل (۱۶-۳) نشان داده شده است.

## فصل سوم

---

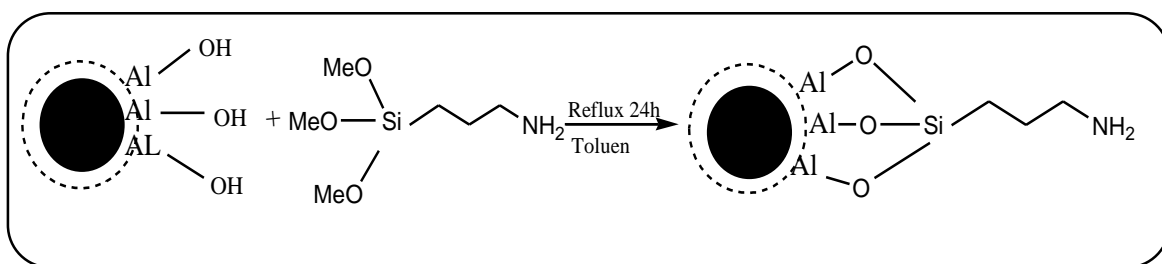
### بحث و نتیجه گیری

اکسایش آلکن‌ها و تبدیلات آن به محصولات اپوکسیدی یکی از روش‌های مهم در علم شیمی محسوب می‌شود. زیرا اپوکسیدها به عنوان حد واسط‌های مهم و با ارزش در سنتزهای شیمیایی به کار می‌روند. از کاربرد های مهم این ترکیبات استفاده از آن‌ها در صنایع شیمیایی، عطر سازی و دارو سازی می‌باشد. لذا در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی در زمینه استفاده از روش‌های کاتالیزوری جهت تسریع واکنش‌های اپوکسیدی، افزایش انتخاب پذیری و کم کردن هزینه‌ها صورت گرفته است. در این رابطه کمپلکس‌های باز شیف به عنوان کاتالیزورهای مناسب جهت اپوکسید دار کردن آلکن‌ها شناخته شده‌اند. در این پژوهش از بستر  $Fe_3O_4$  پوشیده شده با بوهمیت استفاده شده است. به این دلیل که بوهمیت دارای ویژگی‌هایی مانند: مساحت سطح بالا، سازگاری با محیط زیست، پایداری شیمیایی بالا می‌باشد. جهت سنتز کاتالیزگر ناهمگن، لیگاند باز شیف مناسب بر روی بستر پیوند داده شد و سپس با افزودن کمپلکس‌های مولیبدن، این بستر فلزدار گردیده و به عنوان کاتالیزگر، برای اپوکسایش آلکن‌ها به کار گرفته شد.

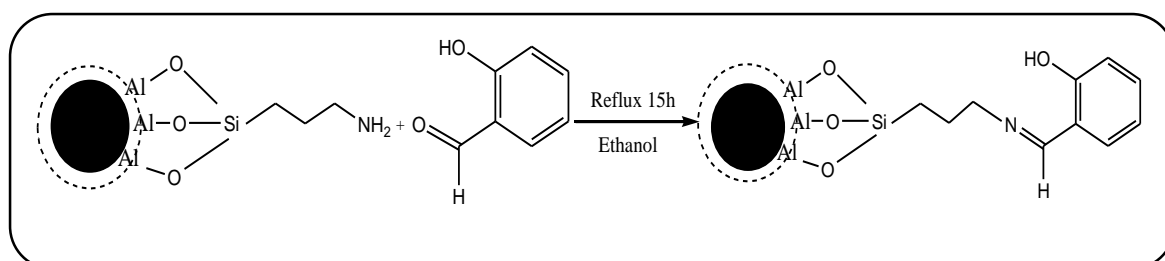
### ۳-۱ تهیه کاتالیزگر ناهمگن مولیبدن

تهیه نانو ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  پوشش داده شده با بوهمیت و اتصال لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به آن و اضافه کردن سالیسیل آلدهید و سپس افزایش کمپلکس مولیبدن به ترتیب در بخش‌های (۲-۳-۲)، (۳-۳-۲)، (۴-۳-۲)، (۵-۳-۲) و (۶-۳-۲) توضیح داده شده است. شکل‌های (۱-۳) و (۲-۳) و (۳-۳) مراحل تهیه کاتالیزگر  $Fe@B-I-Mo$  را نشان می‌دهد.

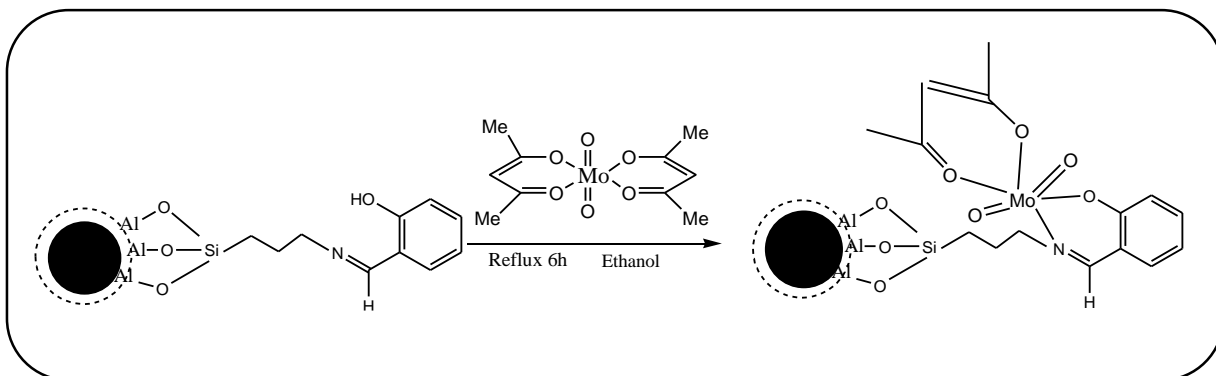
در مرحله نخست، با انجام رفلاکس به مدت ۲۴ ساعت، لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین روی سطح نانوذرات  $Fe_3O_4$  پوشش داده شده با بوهمیت متصل شده است. بعد از این زمان بستر آمین‌دار شده به همراه سالیسیل آلدهید به مدت ۱۵ ساعت رفلاکس شد، سپس گروه ایمین قرار گرفته بر سطح بستر با ۷ ساعت رفلاکس به کمپلکس مولیبدن کئوردینه شد.



شکل (۳-۱): اتصال لیگاند ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین به بستر Fe@B



شکل (۳-۲): اتصال سالیسیل آلدهید به گروه آمین

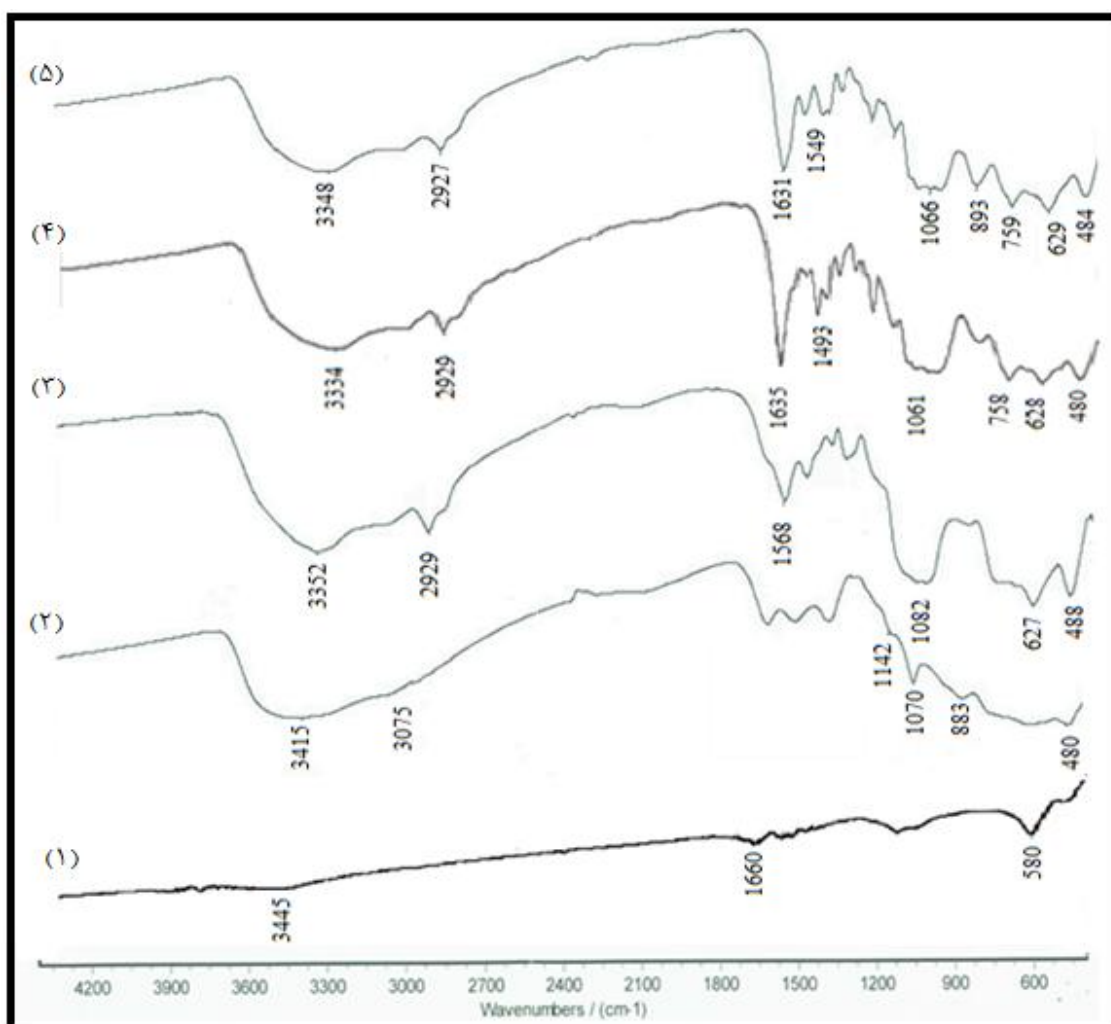


شکل (۳-۳): تهیه کاتالیزگر Fe@B-I-Mo

### ۲-۳ شواهد تشکیل بستر ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@B$ ) و کاتالیزگر ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@B-I-Mo$ )

#### ۳-۲-۱ طیف بینی ارتعاشی FT-IR

در هر مرحله ترکیبات بدست آمده به وسیله طیف بینی ارتعاشی FT-IR مورد بررسی و تأیید قرار گرفت. در طیف FT-IR مربوط به نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (شکل ۳-۴ (۱))، نوار  $3445\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی O-H می باشد، که به صورت سطحی روی نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  قرار گرفته است. نوار  $1660\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش پیوند C=O پلی وینیل پیرولیدون و نوار  $580\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Fe-O می باشد.



شکل (۳-۴): طیف FT-IR: ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@B-I-Mo$  (۵),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@B-I$  (۴),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@B-A$  (۳),  $\text{Fe}_3\text{O}_4@B$  (۲),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (۱))



نوارهای  $3415$  و  $3075 \text{ cm}^{-1}$  در طیف  $\text{Fe@B}$  (شکل ۳-۴) به ارتعاش‌های کششی  $\text{AlO-H}$  بوهمیت مربوط می‌باشد. نوارهای  $1070$  و  $1142 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی  $\text{AlO-H}$  مربوط می‌باشند. همچنین نوارهای  $480$  و  $883 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی و کششی  $\text{Al-OH}$  می‌باشد.

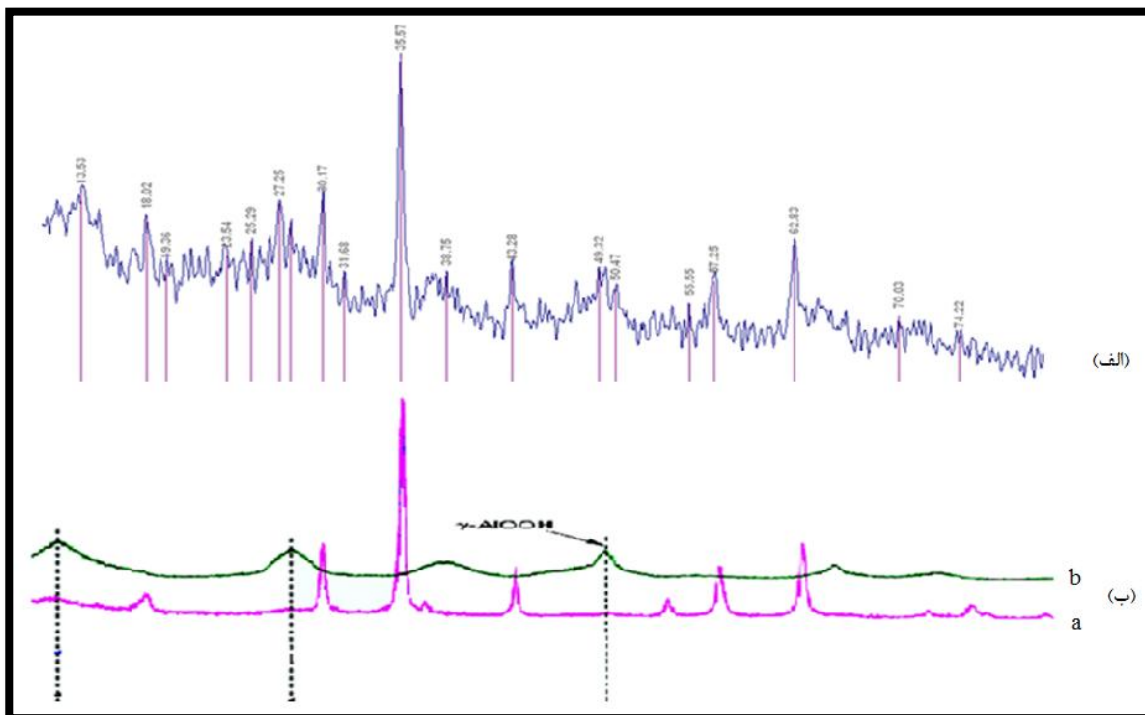
در طیف  $\text{Fe@B-A}$  (شکل ۳-۴) علاوه بر نوارهای مشاهده شده در طیف  $\text{Fe@B}$ ، نوار ضعیفی در  $2929 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{C-H}$  آلیفاتیک می‌شود. نوار دیگری در  $1568 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شده، که به ارتعاش خمشی  $\text{N-H}$  مربوط می‌شود. این دو نوار پیوند لیگاند به بستر را نشان می‌دهد. البته نوارهای ارتعاش کششی گروه  $\text{N-H}$  در ناحیه  $3300-3400 \text{ cm}^{-1}$  دیده شود که به علت مقدار کم و هم‌پوشانی با گروه هیدروکسیل بوهمیت قابل مشاهده نیست.

(شکل ۳-۴) (۴) طیف  $\text{IR}$  نمونه بعد از اضافه نمودن سالیسیل آلدهید و تشکیل ایمین روی بستر می‌باشد. در این طیف نوار  $1493 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{C=C}$  حلقه و نوار  $1635 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به  $\text{C=N}$  ایمین می‌باشد. ملاحظه این نوارها و مشاهده نشدن نوار  $1553 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی  $\text{N-H}$ ، پیوند سالیسیل آلدهید به بستر را نشان می‌دهد.

(شکل ۳-۴) (۵) کاتالیزگر ناهمگن  $\text{Fe@B-I-Mo}$  را نشان می‌دهد که علاوه بر نوارهای ذکر شده، ظاهر شدن نوار جدیدی در  $893 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{Mo=O}$  می‌باشد.

### ۳-۲-۲ الگوی پراش پرتو X

الگوی پراش پرتو X کاتالیزگر  $\text{Fe}_3\text{O}_4@B-I-Mo$  در شکل (۳-۵) آورده شده است، که شباهت زیادی به الگوی پراش  $\text{Fe}_3\text{O}_4@B$  [۴۱] دارد. این تطابق نشان می‌دهد که بستر طی مراحل آمین و ایمین‌دار و فلزدار شدن دچار تغییر ساختاری نشده است.



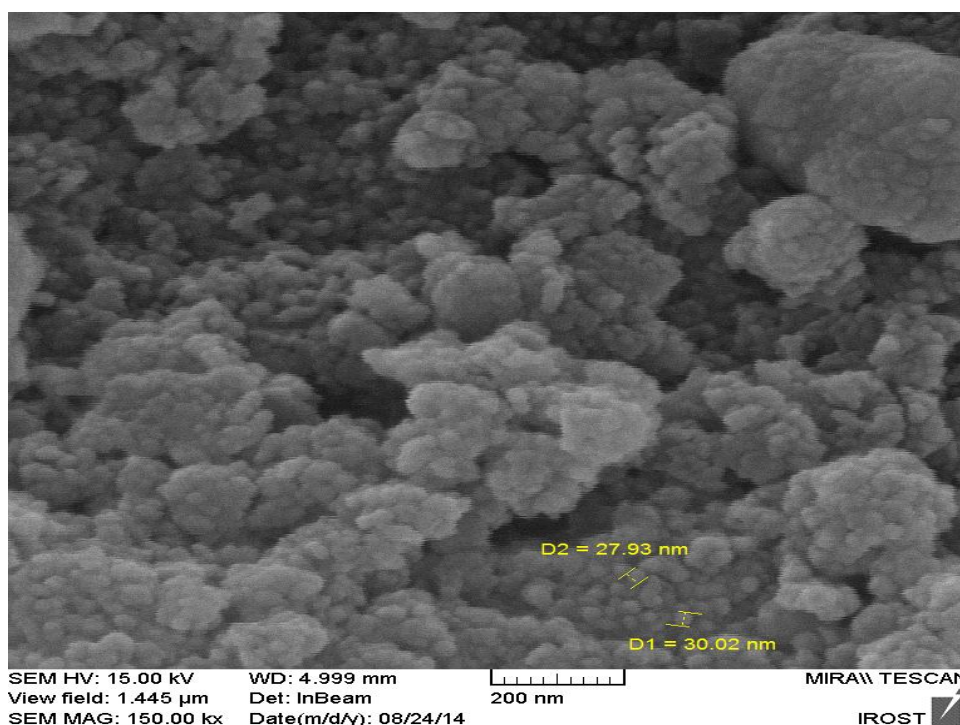
شکل (۳-۵): الگوی پراش پرتو X: (الف) کاتالیزگر ناهمگن  $\text{Fe}_3\text{O}_4@B-I-Mo$ ، (ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (a)،  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پوشش داده شده با بوهمیت [۴۱]

### ۳-۲-۳ آنالیز عنصری ICP و CHN

برای تأیید بیشتر تثبیت لیگاند و کمپلکس بر روی بستر  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  پوشش داده شده با بوهمیت از نمونه‌ها ICP و CHN گرفته شد. با بکارگیری تکنیک CHN مقدار نیتروژن نمونه  $\text{Fe}@B-I$  معادل با ۱/۱۴ میلی‌مول به ازای یک گرم از بستر می‌باشد. میزان مولیبدن موجود در نمونه  $\text{Fe}@B-I-[MoO_2(acac)]$  بوسیله تکنیک ICP، ۰/۷۶ میلی‌مول بر گرم تعیین شد. با توجه به این داده‌ها ۶۶ درصد از آمین‌های متصل به بستر بوسیله فلز اشغال شده است.

### ۴-۲-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت عکس برداری از سطوح با بزرگنمایی ۱۰ تا ۱۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیکی در حد ۳ تا ۱۰۰ نانومتر را دارد. با استفاده از آنالیز SEM می توان اطلاعاتی نظیر شکل و اندازه را بدست آورد. از این رو تصویر SEM کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo بررسی شد. همان طور که در شکل (۶-۳) نشان داده شده است. ذرات کاتالیزگر به صورت نامنظم و کلوخه‌ای هستند و اندازه ذرات در محدوده‌ی ۲۰-۳۰ نانومتر می باشد.

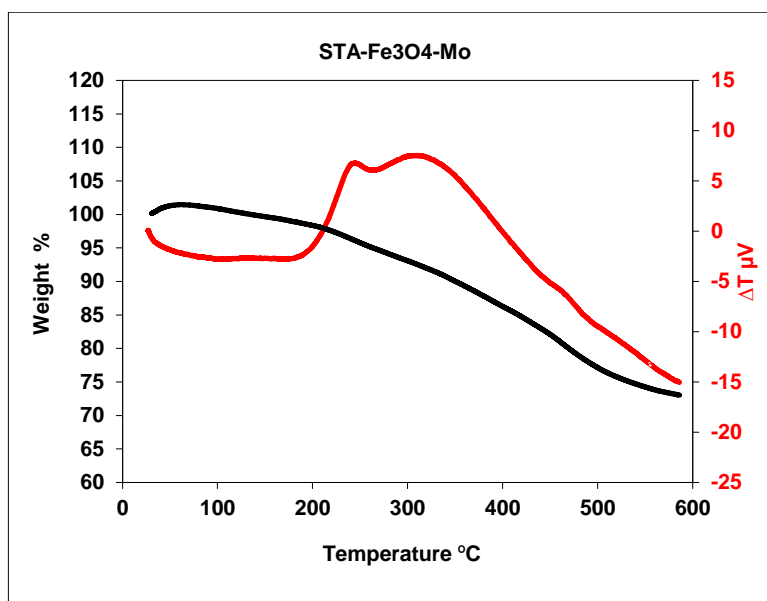


شکل (۶-۳): تصویر SEM از کاتالیزگر Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@B-I-Mo با بزرگنمایی ۱۵۰

### ۵-۲-۳ آنالیز حرارتی (TG/DTA)

جهت بررسی پایداری گرمایی نمونه Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@B-I-Mo، آنالیز حرارتی TG/DTA به کار گرفته شد که در شکل (۷-۳) نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می شود، کمپلکس متصل شده به

بستر طی دو مرحله با دو نوار گرمازا در محدوده  $200^{\circ}\text{C}$ – $400^{\circ}\text{C}$ ، در حال سوختن است، که افت وزن آن‌ها قابل تفکیک از هم نیست. بنابراین در کل، ۲۶ درصد از جرم کاتالیزگر طی واکنش سوختن کاهش می‌یابد و ۷۴ درصد از وزن باقی‌مانده مربوط به اکسید آلومینیوم، اکسید آهن و اکسید مولیبدن خواهد بود.

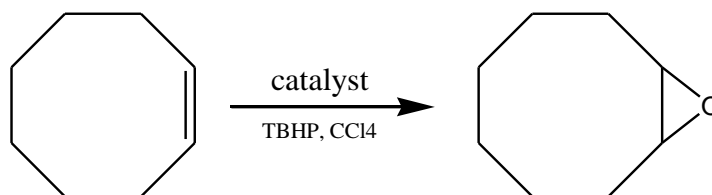


شکل (۳-۷): نمودار آنالیز حرارتی مربوط به Fe@B-I-Mo

### ۳-۳- بررسی کارایی کاتالیزوری کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo در اپوکسایش

#### سیکلواکتن

کارایی کاتالیزوری Fe@B-I-Mo، در واکنش اپوکسایش آلکن‌های گوناگون مورد بررسی قرار گرفت. از سیکلواکتن به عنوان آلکن پایه استفاده شد و اثر پارامترهای مختلف (نوع حلال، مقدار حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزگر، زمان و دما) بررسی و بهینه شد که در ادامه بحث خواهد شد.



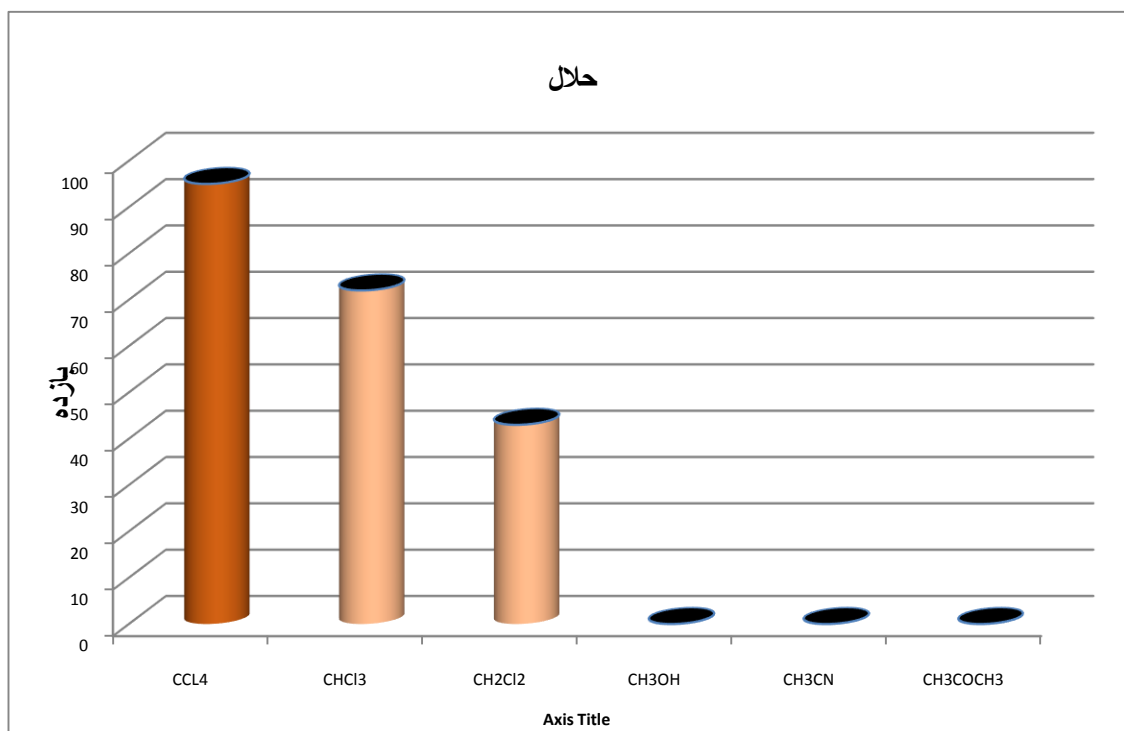
شکل (۸-۳): واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo

### ۳-۳-۱- اثر نوع حلال

جهت بررسی اثر نوع حلال در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo از حلال‌های مختلف شامل کلروفرم، تتراکلرید کربن، دی‌کلرومتان، استون، استونیتریل، و متانول مطابق بخش ۲-۴-۱ استفاده شد. داده‌های این بررسی که در جدول (۳-۱) و شکل (۳-۹) نشان داده شده است به این معنی است که واکنش‌های اپوکسایش سیکلواکتن در حلال‌هایی همانند استونیتریل، متانول، استون بازده بسیار کمی دارند. به این دلیل که در حلال‌های با قدرت کئوردیناسیون بالا، حلال با کئوردینه شدن به فلز مرکزی، با واکنش‌گر رقابت نموده (چرخه کاتالیزوری شکل ۳-۱۷) و مانع اتصال واکنش‌گر به فلز مرکزی می‌شود و از این رو پیشرفت واکنش کند یا متوقف می‌شود. اما در حلال‌های هیدروکربنی کلردار پیشرفت واکنش افزایش می‌یابد، زیرا این حلال‌ها توانایی کئوردینه شدن به فلز مرکزی را ندارند. با افزایش تعداد کلر نقطه جوش حلال بالاتر می‌رود و بازده واکنش بیشتر می‌شود. بنابراین در بین این حلال‌ها، حلال تتراکلرید کربن به عنوان حلال بهینه انتخاب شد. [۴۴]

جدول (۳-۱): بررسی اثر حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال طی ۴۵ دقیقه با ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-I-Mo

حلال	بازده واکنش (%)
تتراکلرید کربن	۹۸
کلروفرم	۷۲
دی کلرومتان	۴۳
متانول	۰
استونیتریل	۰
استون	۰



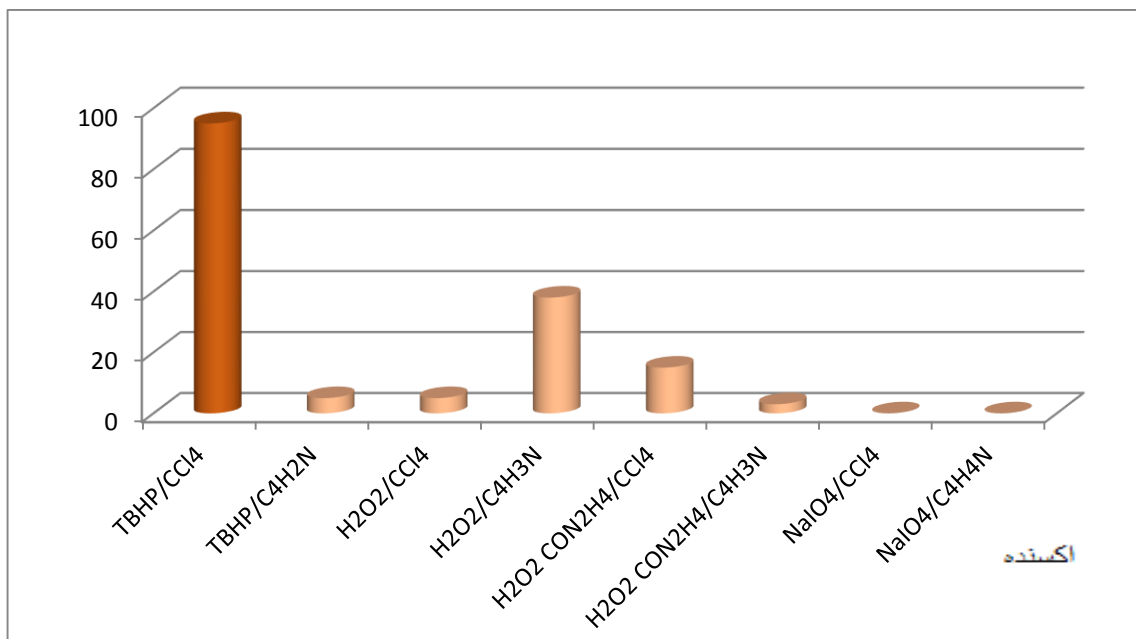
شکل (۳-۹): بررسی اثر نوع حلال در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۴۵ دقیقه و با به کارگیری ۲۵ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo

### ۳-۳-۲- اثر نوع اکسنده

بر پایه‌ی روش گفته شده در بخش ۲-۴-۲ اثر نوع اکسنده با کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo در واکنش اپوکسایش بررسی شد. داده‌های جدول (۳-۲) و شکل (۳-۱۰) نشان می‌دهد که ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به همراه تتراکلریدکربن بازده بیشتری نسبت به اوره هیدروژن پراکسید و آب اکسیژنه و سدیم پریدات دارد. زیرا نحوه‌ی انتقال اکسیژن از این اکسنده‌ها توسط فلز مرکزی به آلکن‌ها از مکانیسم‌های متفاوتی تبعیت می‌کند. اما انتقال اکسیژن از اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به آلکن‌ها، توسط کمپلکس مولیبدن در حلال‌های غیر قطبی نسبت به اکسنده‌های دیگر راحت‌تر صورت می‌گیرد. زیرا طی بررسی‌های انجام شده در مراجع به انرژی اکتیواسیون کمتری نیاز دارد [۴۵]. بنابراین اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید در حلال تتراکلریدکربن به عنوان اکسنده برتر برای ادامه بررسی‌ها انتخاب شد.

جدول (۳-۲): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده در دمای جوش حلال به مدت ۴۵ دقیقه و با به‌کارگیری ۲۵ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo.

حلال	اکسنده	بازده واکنش (%)
تتراکلرید کربن	t-BuOOH	۹۸
استونیتریل	t-BuOOH	ناچیز
تتراکلرید کربن	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ناچیز
استونیتریل	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۳۸
تتراکلرید کربن	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	ناچیز
استونیتریل	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -CON <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	۱۵
تتراکلرید کربن	NaIO <sub>4</sub>	۰
استونیتریل	NaIO <sub>4</sub>	۰



شکل (۳-۱۰): بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده به مدت ۴۵ دقیقه با بکار گیری ۲۵ میلی گرم از کاتالیزگر ناهمگن

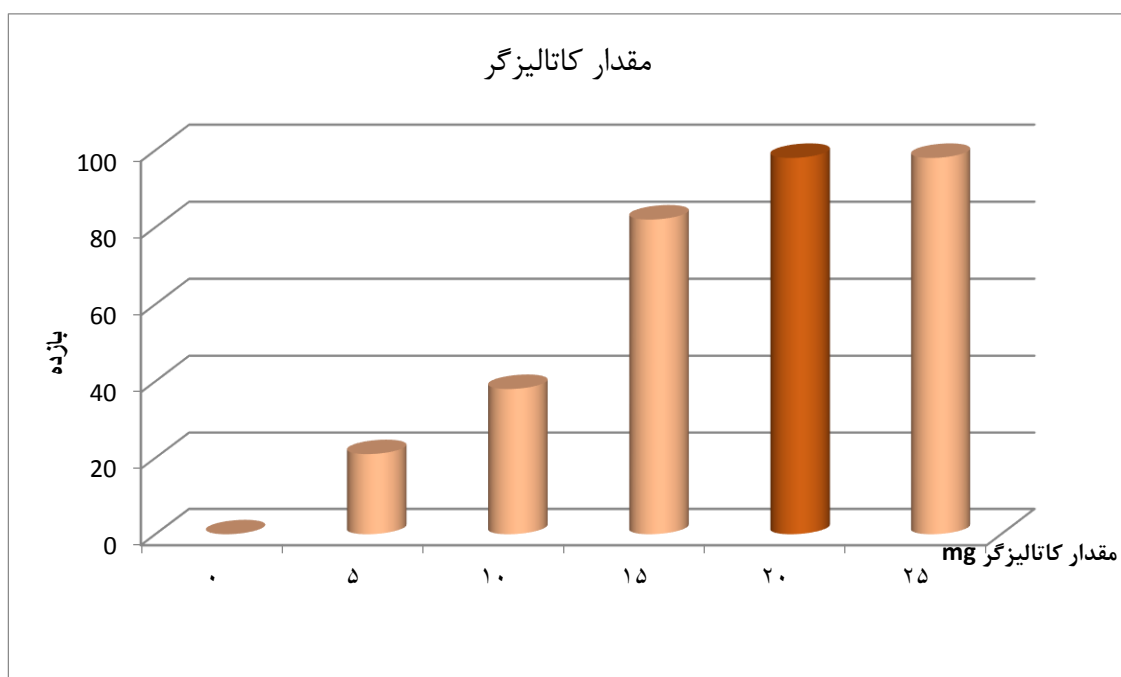
### ۳-۳-۳- اثر مقدار کاتالیزور

برای بررسی اثر مقدار کاتالیزور، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حلال تتراکلرید کربن و مقادیرهای مختلفی از کاتالیزگر (۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ میلی گرم) و بر اساس روش گفته شده در بخش ۲-۴-۳ انجام شد. داده‌های جدول (۳-۳) و شکل (۳-۱۱) نشان می‌دهد که با افزایش مقدار کاتالیزگر، فعالیت کاتالیزوری افزایش یافته است. 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، زیرا اکسنده به تنهایی قدرت نوکلئوفیلی کافی برای حمله به پیوند دوگانه اولفین را ندارد [۳۴]. با توجه به داده‌های به دست آمده، مقدار ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر Fe@B-I-Mo به عنوان مقدار بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.



جدول (۳-۳): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه در دمای جوش حلال.

مقدار کاتالیزگر (میلی گرم)	بازده (%)
۰	۰
۵	۲۱
۱۰	۳۸
۱۵	۸۲
۲۰	۹۸
۲۵	۹۸



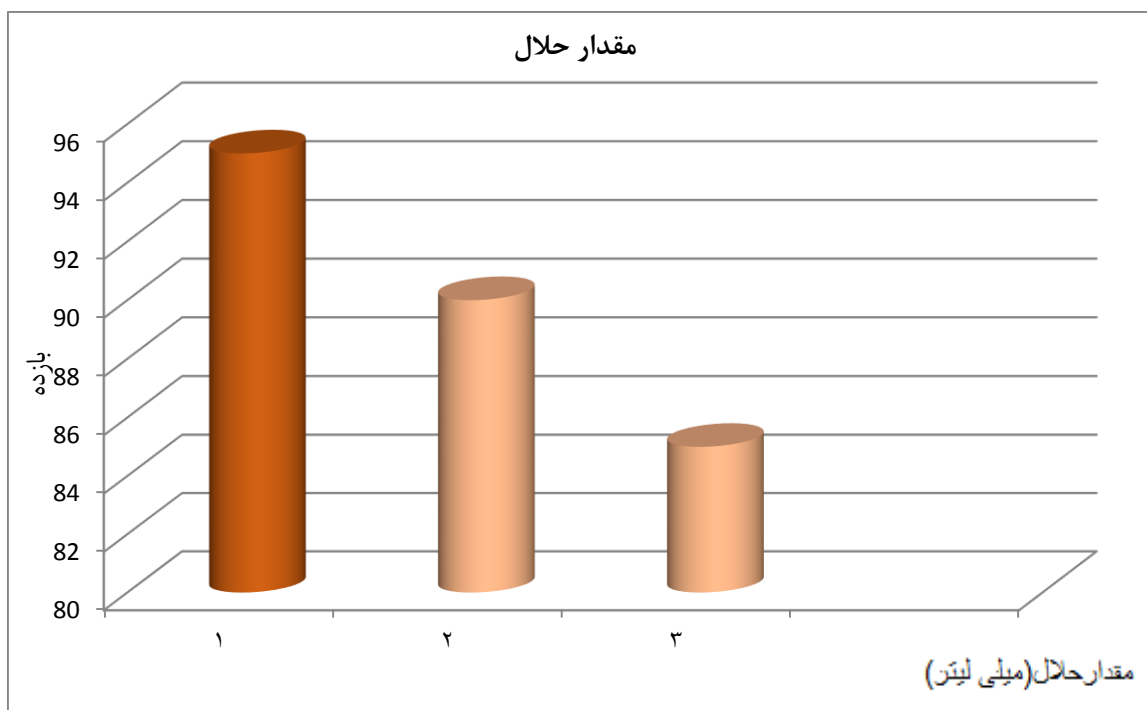
شکل (۳-۱۱): بررسی اثر مقدار کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۴۵ دقیقه در دمای جوش حلال.

### ۳-۳-۴- اثر مقدار حلال

بر پایه روش‌های گفته شده در بخش ۲-۴-۴ واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با مقادیر ۱، ۲ و ۳ میلی لیتر از حلال تتراکلرید کربن انجام شد. داده‌های جدول (۳-۴) و شکل (۳-۱۲) نشان می‌دهد که هر چه مقدار حلال کمتر باشد بازده واکنش بیشتر می‌شود. چون با کاهش مقدار حلال مخلوط واکنش غلیظتر شده، تعداد برخوردهای موثر بیشتر شده بنابراین سرعت واکنش افزایش می‌یابد. اما در مقدار حلال کمتر از ۱ هم‌زدن مؤثر صورت نمی‌گیرد. بر اساس داده‌های به دست آمده در این مرحله مقدار ۱ میلی لیتر حلال به عنوان مقدار حلال بهینه انتخاب شد.

جدول (۳-۴): بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسند TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۴۵ دقیقه و با به کارگیری ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo

مقدار حلال (میلی لیتر)	بازده واکنش (%)
۱	۹۸
۲	۹۳
۳	۹۰



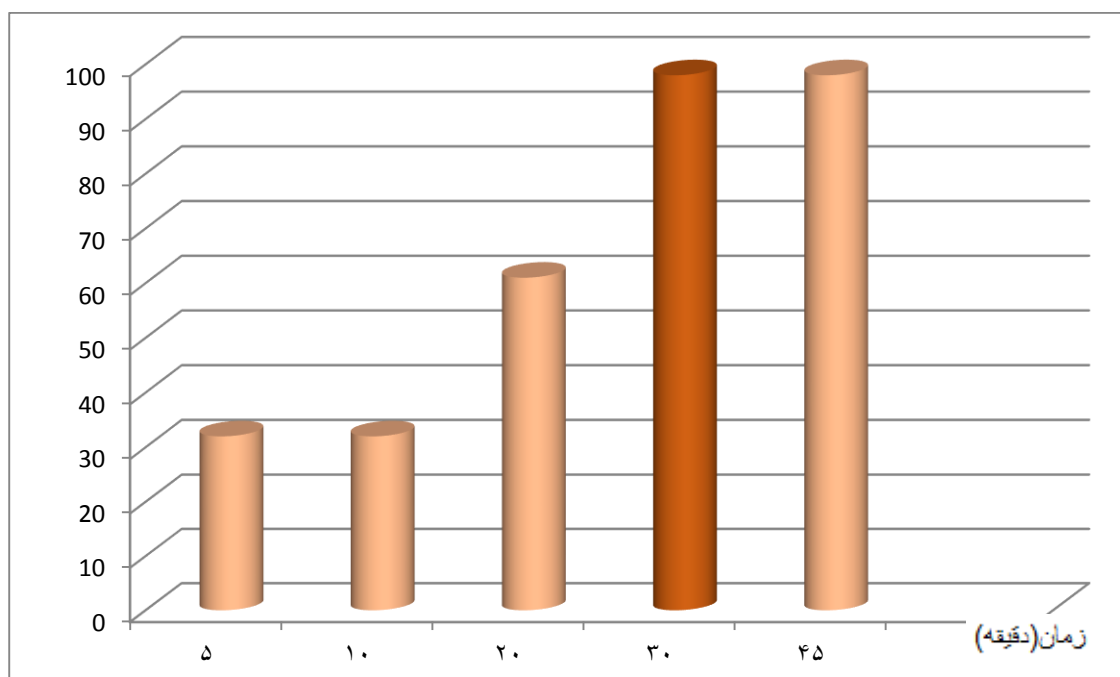
شکل (۳-۱۲): بررسی اثر مقدار حلال تتراکلرید کربن در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال به مدت ۴۵ دقیقه و با به کارگیری ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo.

### ۳-۳-۵ اثر زمان

این پارامتر نیز با واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo در مدت زمان‌های مختلف (۵-۴۵ دقیقه) بر پایه‌ی روش گفته‌شده در بخش ۲-۴-۵ بررسی شد. داده‌های جدول (۳-۵) و شکل (۳-۱۳) نشان می‌دهد. مطابق انتظار با افزایش زمان، بازده نیز بیشتر می‌شود تا اینکه پس از ۳۰ دقیقه به بیش‌ترین مقدار خود رسیده و ثابت می‌ماند. بنابراین زمان ۳۰ دقیقه به عنوان بهترین زمان برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول (۳-۵): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و با به کارگیری ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo

زمان (دقیقه)	بازده (%)
۵	۳۰
۱۰	۳۲
۲۰	۶۱
۳۰	۹۸
۴۵	۹۸



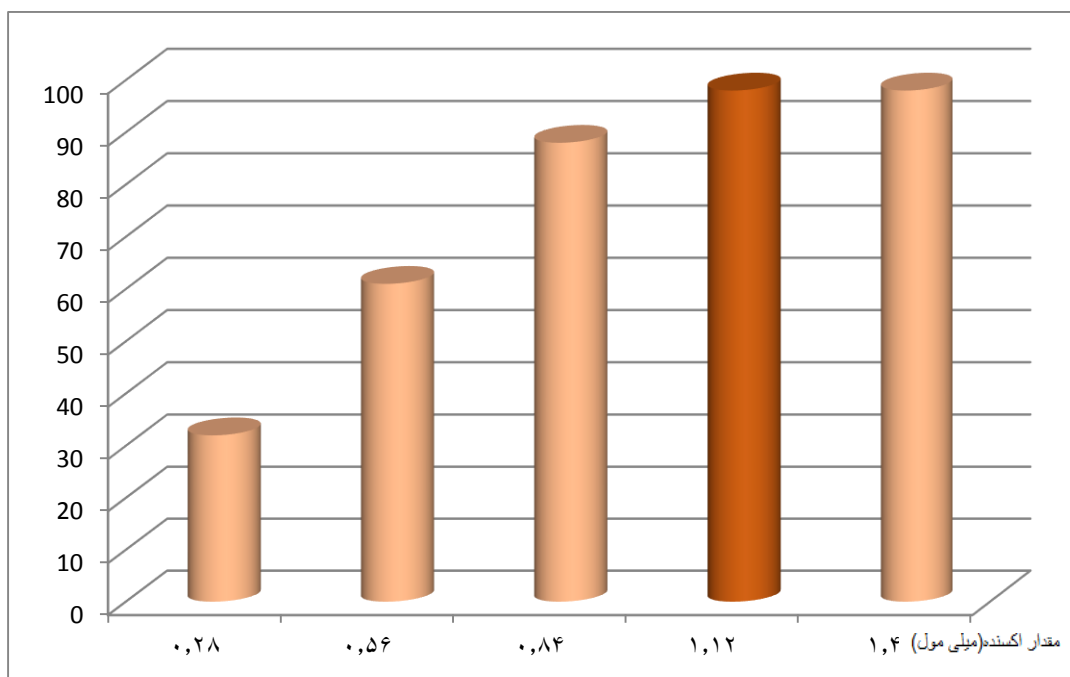
شکل (۳-۱۳): بررسی اثر زمان در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن و با به کارگیری ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo

### ۳-۳-۶ اثر مقدار اکسنده

به منظور بررسی این پارامتر، واکنش‌هایی مطابق روش گفته شده در بخش ۲-۴-۶ انجام شد و داده‌های آن در جدول (۳-۶) و شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. بررسی‌ها نشان داد با افزایش مقدار اکسنده، بازده واکنش افزایش یافته و بیش‌ترین بازده در مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید مشاهده می‌شود. بنابراین مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان مقدار بهینه برای ادامه کار انتخاب شد.

جدول (۳-۶): بررسی مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن با اکسنده TBHP و با به‌کارگیری ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo طی ۳۰ دقیقه

مقدار اکسنده		نسبت اکسنده به سیکلواکتن	بازده واکنش (%)
mL	mmol		
۰	۰	۰	۰
۰/۱	۰/۲۸	۰/۵۶	۳۲
۰/۲	۰/۵۶	۱/۱۲	۶۱
۰/۳	۰/۸۴	۱/۶۸	۸۸
۰/۴	۱/۱۲	۲/۲۴	۹۸
۰/۵	۱/۴	۲/۸	۹۸



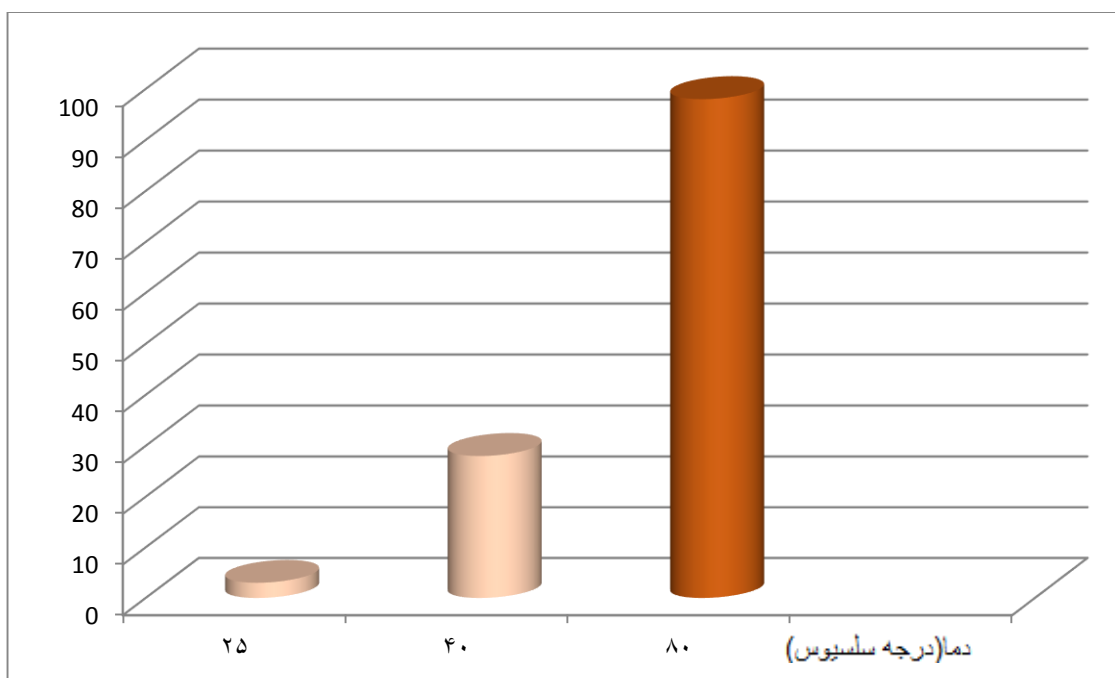
شکل (۳-۱۴): بررسی اثر مقدار اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن با اکسنده TBHP و با به کارگیری ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo طی ۳۰ دقیقه

### ۳-۳-۷ اثر دما

۳ واکنش موازی مطابق روش توضیح داده شده در قسمت ۲-۴-۷ انجام شد. نتایج حاصل در جدول (۳-۷) و شکل (۳-۱۵) نشان می‌دهد که فعالیت این کاتالیزگر رابطه‌ی مستقیمی با دما دارد و در دماهای پائین بازده کمتر از دمای بالا است. در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  که نقطه جوش حلال تتراکلرید کربن است بالاترین بازده بدست می‌آید. مقادیر بالای آنتالپی فعال سازی نشان می‌دهد که در مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت، شکسته شدن پیوند نسبت به تشکیل پیوند اهمیت بیشتری دارد. این موضوع فعالیت کم این دسته از کمپلکس‌ها را در دمای پائین و افزایش بارز فعالیت آن‌ها با افزایش دما را توجیه می‌کند.

جدول (۳-۷): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور Fe@B-I-Mo طی ۳۰ دقیقه.

بازده (%)	دما (درجه سلسیوس)
ناچیز	۲۵
۲۸	۴۰
۹۸	۸۰



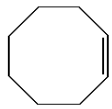
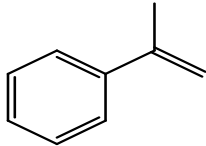
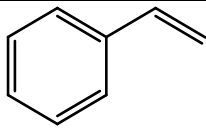
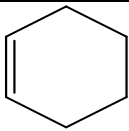

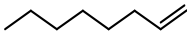
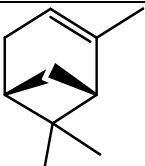
شکل (۳-۱۵): بررسی اثر دما در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۱ میلی لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی گرم کاتالیزور Fe@B-I-Mo طی ۳۰ دقیقه.

### ۳-۳-۸ اپوکسایش دیگر آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo

در این فرایند ۶ آلکن مختلف برای واکنش اپوکسایش، طبق روش گفته شده در بخش ۲-۴-۸ مورد استفاده قرار گرفته شد. داده‌های آن در جدول (۳-۸) آمده است. همه‌ی واکنش‌ها با ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن انجام شد. آلکن‌های انتهایی در مدت زمان طولانی‌تری واکنش اپوکسایش را انجام می‌دهند. این افزایش زمان را می‌توان به ویژگی الکترون‌دوستی آلکن نسبت داد. هر چه آلکن الکترون‌دهنده‌تر باشد در واکنش اپوکسایش راحت‌تر شرکت می‌کند. از آن جایی که آلکن‌های انتهایی ویژگی الکترون‌دهندگی کمتری دارند از این رو، واکنش‌های اپوکسایش را در مدت زمان طولانی‌تری انجام می‌دهند.



جدول (۳-۸) : داده‌های حاصل از اپوکسایش آلکن‌های گوناگون با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo، ۰/۵ میلی‌مول آلکن، ۱/۱۲ میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید و ۱ میلی‌لیتر حلال تتراکلریدکربن در زمان‌های مختلف و در دمای جوش حلال

آلکن	ساختار	زمان (دقیقه)	بازده (%)
سیکلواکتن		۳۰	۹۸
$\alpha$ -متیل استایرن		۹۰	۹۲
استایرن		۱۲۰	۸۲
سیکلوهگزن		۳۰	۹۳
۱-هگزن		۱۲۰	۶۲
۱-اکتن		۱۲۰	۵۸
$\alpha$ -پینن		۹۰	۸۳

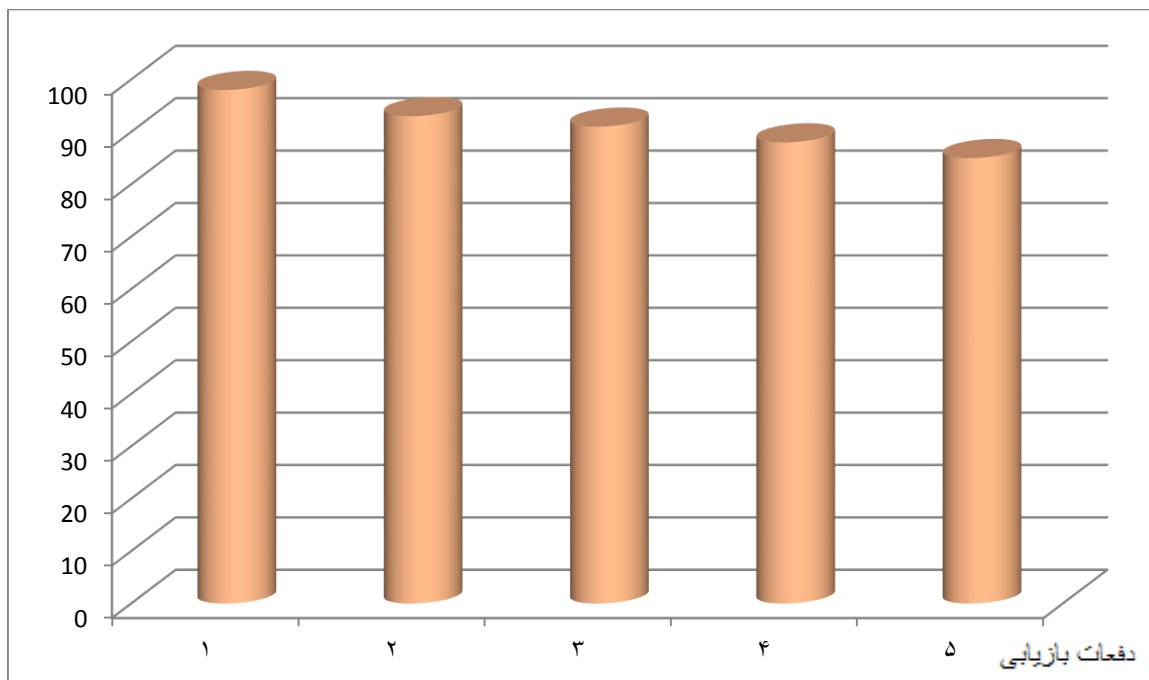
### ۹-۳-۳ بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo در اپوکسایش سیکلو

#### اکتن

نحوه‌ی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo در بخش (۹-۴-۲) بیان شده و داده‌ها در جدول (۹-۳) و شکل (۱۶-۳) آورده شده است. همان‌طور که نتایج نشان می‌دهد، کاتالیزور Fe@B-I-Mo فعالیت کاتالیزوری خود را پس از ۵ بار به‌کارگیری حفظ می‌نماید و این توانایی و پایداری بالا در فعالیت و طول عمر کاتالیزگر را نشان می‌دهد. بازده واکنش طی مراحل بازیابی، ۱۳ درصد کاهش یافته است. این کاهش بازده را می‌توان به تغییراتی که روی کاتالیزگر رخ می‌دهد، مانند جدا شدن فلز و پوشش بوهمیت از بستر نسبت داد. از مزیت دیگر این سیستم کاتالیزوری بازیابی آسان آن توسط یک آهنربا است.

جدول (۹-۳): بررسی بازیابی کاتالیزور در اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول سیکلواکتن در ۱ میلی‌لیتر حلال با ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده TBHP در دمای جوش حلال با ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزگر Fe@B-I-Mo طی ۳۰ دقیقه

بازده واکنش (%)	مرتبه بازیابی
۹۸	اول
۹۳	دوم
۹۱	سوم
۸۸	چهارم
۸۵	پنجم



شکل (۳-۱۶): بررسی بازیابی کاتالیزگر ناهمگن Fe@B-I-Mo در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP در ۱ میلی لیتر حلال تتراکلریدکربن با ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن به مدت ۳۰ دقیقه در دمای جوش حلال

### ۳-۳-۱۰- جمع بندی شرایط بهینه در سیستم کاتالیزوری ناهمگن

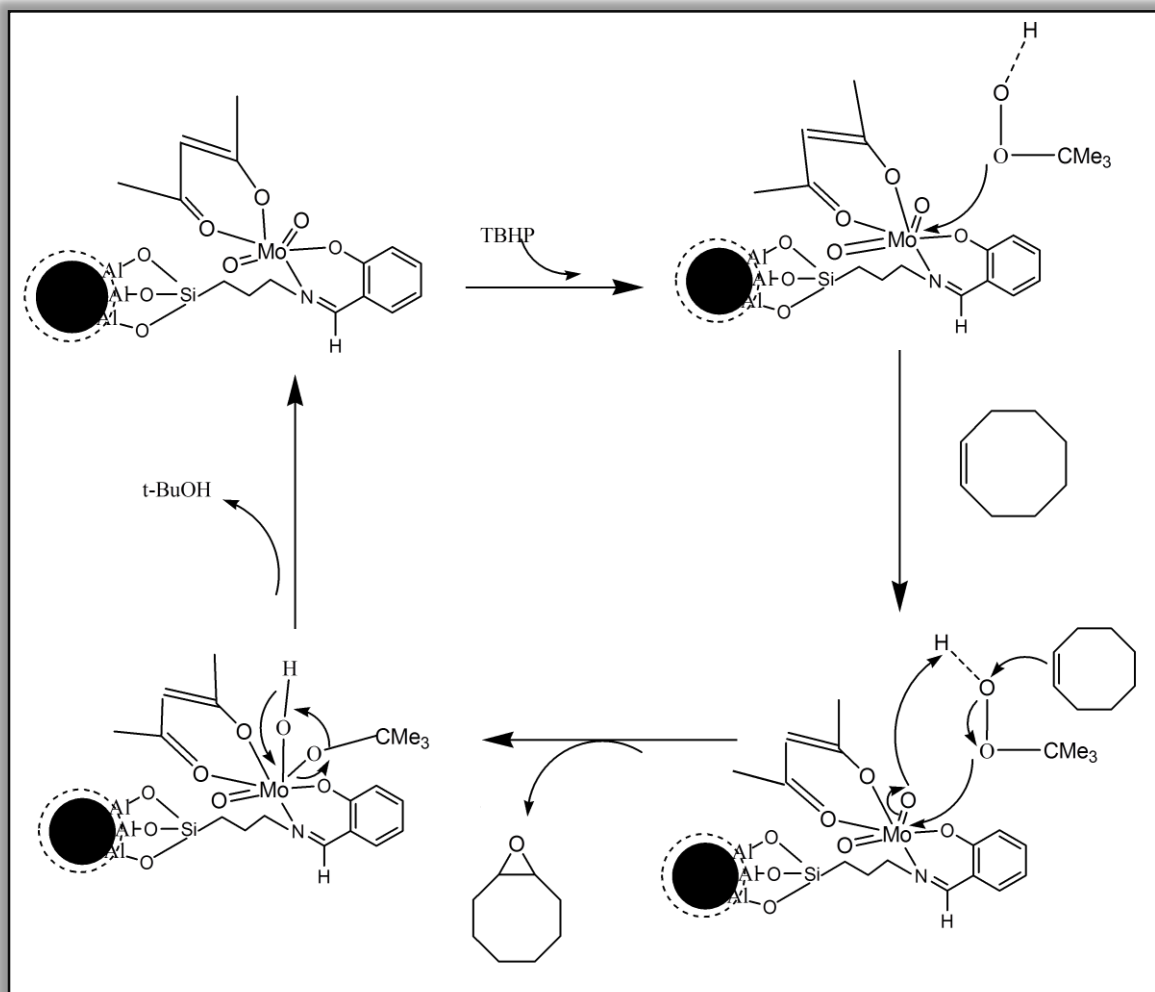
همان طور که در جدول (۳-۱۰) آورده شده است در شرایط بهینه، برای اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، به ۲۰ میلی گرم کاتالیزگر ناهمگن، ۱ میلی لیتر حلال تتراکلرید کربن، ۱/۱۲ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان اکسنده در زمان ۳۰ دقیقه و در دمای ۸۰°C نیاز بوده است.

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

تتراکلرید کربن	حلال
۱ میلی لیتر	مقدار حلال
t-BuOOH	اکسنده
۱/۱۲ میلی مول	مقدار اکسنده
۲۰ میلی گرم	مقدار کاتالیزگر
۳۰ دقیقه	زمان
دمای جوش (۸۰)	دما

### ۳-۴- مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزگر هتروژن

مکانیسم احتمالی برای اپوکسایش آلکن‌ها با اکسنده ترشیوبوتیل‌هیدروژن‌پراکسید در شکل (۳-۱۷) آورده شده است. در مکانیسم انتقال اکسیژن ابتدا اکسنده t-BuOOH به فلز کئوردینه شده و یکی از اتم‌های اکسیژن کی‌لیت استیل استوناتو به صورت O-H باز می‌شود. سپس آلکن به اکسنده کئوردینه می‌شود، در ادامه پیوند دوگانه آلکن شکسته شده و ترشیو بوتانول جدا می‌شود، به این صورت فرآورده‌های اپوکسید تولید و کاتالیزگر به همان شکل نخست بازیابی می‌شود. استفاده از حلال‌های با قدرت کئوردینه شونده بالا در واکنش کاتالیزوری، از کئوردینه شدن اکسنده به فلز جلوگیری می‌کند.



شکل (۳-۱۷): مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلواکتن با کمپلکس مولیبدن تثبیت شده بر روی نانو ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

### ۳-۵- نتیجه گیری

نتایج حاصل از بررسی فعالیت کاتالیزوری کمپلکس مولیبدن (VI) تثبیت شده بر Fe@B-I در اپوکسایش آلکن‌ها به این صورت است:

۱- اصلی‌ترین و برجسته‌ترین مزیت کاتالیزگر سنتز شده جداسازی آسان آن است، که بوسیله‌ی آهن‌با به راحتی قابل بازیابی و استفاده مجدد است.

۲- توانایی بالای این کاتالیزگر در جذب آمین و فلز به دلیل استفاده از پوشش بوهمیت که دارای مساحت سطح و گروه‌های عاملی زیادی است.

۳- مناسب‌ترین حلال جهت اپوکسایش آلکن‌ها با کاتالیزگر ناهمگن کمپلکس مولیبدن (VI) تتراکلرید-کربن است.

۴- مناسب‌ترین اکسنده جهت اپوکسایش آلکن‌ها با این کاتالیزگر اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید است.

۵- دما بر روی فعالیت کاتالیزوری این کاتالیزگر تاثیر زیادی دارد که بهترین حالت برای آن دمای جوش حلال است.

۶- مقدار بهینه برای کاتالیزگر، اکسنده و مدت زمان لازم برای سیستم کاتالیزوری Fe@B-I-Mo به ترتیب ۲۰ میلی‌گرم، ۱/۱۲ میلی‌مول و ۳۰ دقیقه است.

۷- کاتالیزگر Fe@B-I-Mo نسبت به موردهای گزارش شده در جدول (۳-۱۱) دارای TOF<sup>۱</sup> (میلی‌مول آلکن در بازده بر میلی‌مول کاتالیست بر زمان) بالاتری است. مقدار بالاتر این فاکتور کارایی بالاتر آن را نسبت به مشابه‌های خود نشان می‌دهد.

---

<sup>۱</sup> Turn over factor

منبع	مقدار کاتالیزور (میلی مول)	زمان (ساعت)	بازده %	مقدار آلکن (میلی مول)	لیگاند	بستر	TOF
[۴۶]	۰/۰۰۴	۲	۹۵	۰/۵	۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، سالیسیل آلدهید	نانو بوهمیت	۵۷/۵
[۴۷]	۰/۰۰۵۵	۳	۹۱	۰/۵		ایمیدازول پلی استایرن	۳۰
[۳۹]	۰/۰۹۸	۱۲	۹۴	۳/۵	-	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @P4VP	۹/۷
[۴۸]	۰/۰۰۲۵	۳/۵	۹۵	۰/۵	۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @B	۵۴
[۴۹]	۰/۰۱۲۷	۲	۹۵	۰/۵	DETA	MIL-101	۱۸/۶۲
[۵۰]	۰/۰۰۸۷	۴/۵	۹۰	۰/۵	۳- آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان	نانو زیرکونیا	۱۱/۴۹
-	۰/۰۱۴	۰/۵	۹۸	۰/۵	۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، سالیسیل آلدهید	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @B	۶۴

جدول (۳-۱۱): مقایسه کارایی کاتالیزگر Fe@B-I-Mo با کاتالیزگرهای مشابه

### ۳-۶- آینده نگری

با قرار دادن گروه‌های عاملی مناسب بر روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌توان جذب فلزات در شیمی تجزیه و دارو رسانی هوشمند در اتصال داروها را مورد بررسی قرار داد. همچنین با تثبیت سایر کمپلکس‌های فلزی بر روی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌توان خاصیت کاتالیزوری آن‌ها را بررسی کرد. در ضمن واکنش‌های اکسیداسیون و هیدروژناسیون سایر ترکیبات آلی را می‌توان بوسیله‌ی این سیستم کاتالیزوری بررسی کرد.



- [1] V. Polshettiwar and R. S. Varma, *Green Chem.*, **2012**, 12, 743.
- [2] S. Shylesh, V. Schünemann and W. R. Thiel, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 3428.
- [3] D. Wang and D. Astruc, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 6949.
- [4] V. Polshettiwar, R. Luque, A. Fihri, H. Zhu, M. Bouhrara, and J. M. Basset, *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 3036.
- [5] D. Horak, M. Babic, H. Mackova and M. J. J. Benes, *Sep. Sci.*, **2007**, 30, 1751.
- [6] Y. Hao, J. ShengFu, L. XueFei, Z. DanNi and S. Da, *Sci. China. Chem.*, **2014**, 57, 866.
- [7] T. K. Indira and P. K. Lakshmi, *Int. J. pharm. Sci. Nano. Tech.*, **2010**, 3, 1035.
- [8] A. H. Lu, E. L. Salabas and F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 1222.
- [9] M. Mohapatra and S. Anand, *Int. J. Eng. Sci. Tech.*, **2010**, 2, 127.
- [10] J. W. Bulte, Y. Hoekstra, R. L. Kamman, R. L. Magin, A. G. Webb, R. W. Briggs, K. G. Go, C. E. Hulstaert, S. Miltenyi, T. H. The, L. D. Leij, *Magn. Reson. Med.*, **1992**, 25, 148.
- [11] J. F. Lutz, S. Stiller, A. Hoth, L. Kaufner, U. Pison, R. Cartier, *Bio. Macro. Mol.*, **2006**, 7, 3132.
- [12] T. Y. Liu, S. H. Hu, K. H. Liu, D. M. Liu, S. Y. Chen, *J. Controlled Release*, **2008**, 126, 228.
- [13] J. F. Lutz, S. Stiller, A. Hoth, L. Kaufner, U. Pison, R. Cartier, *Bio. Macro. Mol.*, **2006**, 7, 3132.
- [14] L. H. Reddy, J. L. Arias, J. Nicolas and P. Couvreur, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 5818.
- [15] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. V. Elst, and R. N. Muller, *Chem. Rev.*, **2008**, 108, 2064.
- [16] J. Jeong, T. H. Ha, B. H. Chung, *Anal. Chim. Acta.*, **2006**, 569, 203.

- [17] W. S Seo, J. H. Lee, X. Sun, Y. Suzuki, D. Mann, Z. Liu, M. Terashima, P. C. Yang, M. V. McConnell, D. G. Nishimura, H. Dai, *Nat. Mater.*, **2006**, 5, 971.
- [18] M. Chastellain, A. Petri, A. Gupta, K. V. Rao, H. Hofmann, *Adv. Eng. Mater.*, **2004**, 6, 235.
- [19] J. L. Arias, V. Gallardo, S. A. Gómez-Lopera, R. C. Plaza, A. V. Delgado, J. *Controlled Release*, **2001**, 77, 309.
- [20] S. Lecommandoux, O. Sandre, F. Chécot, R. Perzynski, *Solid. State. Chem.*, **2006**, 34, 171.
- [21] A. A. Kuznetsov, V. I. Filippov, R. N. Alyautdin, N. L. Torshina, O. A. Kuznetsov, *J. Magn. Magn. Mater.*, **2001**, 225, 95.
- [22] P. Xu, G. M. Zeng, D. L. Huang, C. L. Feng, S. Hu, M. H. Zhao, C. Lai, Z. Wei, C. Huang, G. X. Xie and Z. F. Liu, *Sci. Tot. Environ.*, **2012**, 424, 1.
- [23] L. Fan, C. Luo, Z. Lv, F. Lu, H. Qiu, *J. Hazard. Mater.*, **2011**, 194, 193.
- [24] A. R. Mahdavian, M. A. S. Mirrahimi, *Chem. Eng. J.*, **2012**, 159, 264.
- [25] C. Corot, P. Robert, J. M. Idee and M. Port, *Adv. Drug. Delivery. Rev.*, **2006**, 58, 1471.
- [26] A.K. Gupta and M. Gupta, *Bio. Mater.*, **2005**, 26, 3995.
- [27] R. G. Chaudhuri and S. Paria, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 2373.
- [28] M. V. Twigg, *Appl. Catal. B. Environ.*, **2007**, 70, 2.
- [29] S. C. Kwon, M. Fan, T.D. Wheelock and B. Saha, *Separation and Purification Tech*, **2007**, 58, 40.
- [30] P. Li, D. E. Miser, S. Rabiei, R. T. Yadav and M. R. Hajaligol, *Appl. Catal. B. Environ.*, **2003**, 43, 151.
- [31] C. Yang, J. Wub and Y. Hou, *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 5130.

- [32] Y. Wei, B. Han, X. Hu, Y. Lin, X. Wang and X. Deng, *Procedia. Eng.*, **2012**, 27, 632.
- [33] A. Rezaeifard, M. Jafarpour, P. Farshid, A. Naeimi, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 33, 5515.
- [34] B. Kaboudin, R. Mostafalua, and T. Yokomatsu, *Green Chem.*, **2013**, 15, 2266.
- [35] V. Polshettiwar, R. S. Varma, *Chem. Eur. J.*, **2009**, 15, 1582.
- [36] X. Caia, H. Wanga, Q. Zhanga, J. Tonga, Z. Leia, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2013**, 384, 217.
- [37] W. Guoa, G. Wanga, Q. Wanga, W. Donga, M. Yanga, X. Huanga, J. Yua and Z. Shi, *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2013**, 378, 344.
- [38] C. I. Fernandes, M. D. Carvalho, L. P. Ferreira, C. D. Nunes, P. D. Vaz, *J. Org. Met. Chem.*, **2014**, 760, 2.
- [39] M. S. Saeedi, S. Tangestaninejad, M Moghadam, V. Mirkhani, I. M. Baltork, A. R. Khosropour, *Mater. Chem. Phys.*, **2014**, 146, 113.
- [40] D. C. Bradley, R. C. Mehrota, D. P. Gauer, *Metal. Alkoxides*, Academic Press, **2002**.
- [41] Y. Zheng, Sh.Ji, H. Liu, M. Li, H. Yang, *Particuology*, **2012**, 10, 751.
- [42] C.S. Lu , E. W. Hughes , P. A. Giguere, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 1507.
- [43] a) O. A. Rayan. Chakravorty. *Inorg. Chem.*, **1981**, 20, 660. b) G. J. Chen, J. W. Mc Donald, W. E. Newton. *Inorg. Chem.*, **1976**, 15, 2612.
- [44] S. Tangestani and M. Moghadam, *Catal. Commun.*, **2009**, 7, 853.
- [45] S. T. Oyama, "Mechanisms in homogeneous and heterogeneous Epoxidation catalysis", Elsevier, USA, **2008**

[۴۶] پایان نامه کارشناسی ارشد آدنیس آملی به راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی و دکتر بهرام بهرامیان. دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۱).

[47] Gh. Grivani, S. Tangestaninejad, M. H. Habibi, V. Mirkhani, M. Moghadam, *Appl. Catal. A. Gen.*, **2006**, 299, 131.

[48] پایان نامه کارشناسی ارشد پریچهر غلامپور به راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی و دکتر بهرام بهرامیان. دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۲).

[49] پایان نامه کارشناسی ارشد الهام خداکرم به راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی و دکتر بهرام بهرامیان. دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۲).

[50] پایان نامه کارشناسی ارشد مهدیه شهرکی به راهنمایی آقای دکتر مهدی میرزایی و دکتر بهرام بهرامیان. دانشگاه صنعتی شاهرود (۱۳۹۲).

## Abstract

Recently, magnetic nanoparticles have been extensively employed as alternative catalyst supports, in view of their high surface area resulting in high catalyst loading capacity, high dispersion, low toxicity, environmental protection, outstanding stability, and convenient catalyst recycling. In this search,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle was prepared through a solvothermal method. The obtained  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particle was coated by aluminum 2-propoxide in the hydrothermal condition ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @boehmite). Then it was covalently functionalized with 3-(tri-methoxysilyl) propyl amine and Salicylaldehyde. Then  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  was supported on the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ @boehmite-imine. This catalyst were analyzed by FT-IR, ICP, TG, XRD and SEM and then it was used in epoxidation of Alkenes and yields of products were investigated by GC. The catalytic procedur were optimized for different parameters such as amount of catalyst, solvent, oxidant, temperature and time. In addition recycling experiments revealed that these catalyst could be repeatedly applied for nearly complete epoxidation of alkenes for at least five successive cycles.

Keywords:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticle, Epoxidation,  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$



**Shahrood University of Technology**

Faculty of chemistry

M.Sc. Thesis in Inorganic Chemistry

**Modification of surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic Nano-particles @ boehmite :  
functionalized with Molybdenum complexes and investigation of its catalytic  
application**

Mohadese Hematian

**Supervisor:**

Dr. B. Bahramian

December 2014

