

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

تهیه و شناسایی کمپلکس‌های مولیبدن و وانادیم تثبیت شده بر روی سیلیکات چندلایه‌ای و بررسی  
خاصیت کاتالیزوری آن

نگارنده : زهرا حقه کاوسی

استاد راهنما

دکتر بهرام بهرامیان

بهمن ۱۳۹۷

شماره: ۱۸۹۲  
تاریخ: ۹۷/۱/۲۵

باسمه تعالی



مدیریت تحصیلات تکمیلی

فرم شماره (۳) صور تجلسه نهایی دفاع از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد

با نام و یاد خداوند متعال، ارزیابی جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم زهرا حقه کاوسی با شماره دانشجویی ۹۵۰۴۹۳۴ رشته شیمی گرایش معدنی تحت عنوان تهیه و شناسایی کمپلکس های مولیبدن و وانادیم تثبیت شده بر روی سیلیکات چند لایه ای و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن که در تاریخ ۱۳۹۷/۱۱/۹ با حضور هیأت محترم داوران در دانشگاه صنعتی شاهرود برگزار گردید به شرح ذیل اعلام می گردد:

قبول (با درجه: ..... (.....)  مردود   
نوع تحقیق: نظری  عملی

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	عضو هیأت داوران
	دانشیار	دکتر بهرام بهرامیان	۱- استادارهنمای اول
	-	-	۲- استادارهنمای دوم
	-	-	۳- استاد مشاور
	استادیار	دکتر زهرا کلانتر کهدمی	۴- نماینده تحصیلات تکمیلی
	دانشیار	دکتر مهدی میرزایی	۵- استاد ممتحن اول
	دانشیار	دکتر علی کیوانلو	۶- استاد ممتحن دوم

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده:  
تاریخ و امضاء و مهر دانشکده:  
دانشکده شیمی

تبصره: در صورتی که کسی مردود شود حداکثر یکبار دیگر (در مدت مجاز تحصیل) می تواند از پایان نامه خود دفاع نماید (دفاع

مجدد نباید زودتر از ۴ ماه برگزار شود).

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم به پاس قلب های بزرگشان که فریادرس است و سرکردانی و ترس، در پناهشان به شجاعت میکراید و به پاس محبت های بی دریغشان که هرگز فروکش نمی کند.

و تقدیم به معلمین و اساتید محترمی که از الفبای فارسی تا اخذ این درجه بی دریغ علم خود را به من آموختند.

خدای من "بهشتی" دارد، نزدیک، زیبا، بزرگ و به گمانم "دوزخی" دارد، کوچک، بعید و دینی دلپس است که بخشد ما را گاهی به بهانه یک دعا...

تو را پاس برای همه مهربانیت...

مهربانترین همراهان زندگیم، پدر، مادر، خواهران و برادر عزیزم که حضورتان در فضای زندگی من، همواره مصداق بی‌ریای سخاوت بوده است؛ شمار پاس برای همیشه بودن و محبت‌های بی‌دینتان...

استاد کرامت‌دور و فرزانه ام "جناب آقای دکتر بهرام بهرامیان" برای تمام حمایت‌ها، زحمات بی‌دینتان و صبوریتان در همه حال، سپاسگزارم...

پاس فراوان از اساتید گرامی و بزرگوارم "جناب آقای دکتر مهدی میرزایی" و "جناب آقای دکتر علی کوانلو" که زحمت داوری و تصحیح این پایان‌نامه را بر عهده داشته‌اند.

از هم‌آزمایان گرامی‌های عزیزم سرکار خانم یعقوبی، سرکار خانم دینی و سرکار خانم ایزدی پروازی و آقای افضل‌نیا که در این دوران ایام خوشی را در کنار ایشان سپری کردم و مراد رسیدن به اهدافم یاری کردند صمیمانه تقدیر میکنم.

در پایان از دوستان خوبم که بهترین روزهای زندگیم را رقم زدند و همه عزیزانی که مطالب زیادی به من آموختند تشکر میکنم و آرزوی موفقیت و سربلندی را برایشان دارم.

## تعهد نامه

اینجانب **زهرا حقه کاوسی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **شیمی معدنی** دانشکده **شیمی** دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه تهیه و شناسایی کمپلکس‌های مولیبدن و وانادیم تثبیت شده بر روی سیلیکات چند لایه‌ای و بررسی خاصیت کاتالیزوری آن تحت راهنمایی **دکتر بهرام بهرامیان** متعهد می‌شوم:

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

**تاریخ و امضای دانشجو:**

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. 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 نمی‌باشد.

## چکیده

در این پژوهش سیلیکات لایه‌ای (AMP) با استفاده از نمک منیزیم کلرید و ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین در حلال اتانول تهیه گردید. سپس با اضافه کردن سالیسیل آلدهید لیگاند شیف‌باز بر روی سطح سیلیکات لایه‌ای تثبیت شد. در ادامه کمپلکس‌هایی از وانادیم، مولیبدن و نمک نقره به سیلیکات لایه‌ای عامل‌دار شده اضافه گردید و کاتالیزورهای ناهمگن (AMP/Sal/Ag)، (AMP/Sal/Mo) و (AMP/Sal/V) تهیه شدند. این کاتالیزورها با استفاده از تکنیک‌های دستگاهی FT-IR، XRD، BET و ICP شناسایی و مورد بررسی قرار گرفتند. در ادامه فعالیت کاتالیزوری (AMP/Sal/Mo) و (AMP/Sal/V) در واکنش اپوکسایش آلکن‌ها با استفاده از اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) بررسی شدند. با بهینه‌سازی عوامل مؤثری همچون نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزور، حلال و زمان واکنش، در اپوکسایش سیکلواکتن مشاهده شد که کاتالیزورهای ناهمگن سنتز شده، بازدهی عالی در فرایند اپوکسایش آلکن‌ها از خود نشان می‌دهند. همچنین فعالیت کاتالیزوری کمپلکس (AMP/Sal/Ag)، در واکنش کاهش آلاینده‌های ۴-نیتروفنول، ۲-نیتروآنیلین و ۴-نیتروآنیلین بررسی گردید. بر اساس نتایج به‌دست آمده، این کاتالیزور فعالیت بسیار خوبی در کاهش آلاینده‌ها نشان داد. در پایان فعالیت بیولوژیکی هر سه ترکیب در برابر یک باکتری گرم منفی (اشریشیا کلای) و یک باکتری گرم مثبت (استافیلوکوکوس اورئوس) بررسی گردید. بر اساس نتایج به‌دست آمده، هر سه ترکیب قابلیت بالایی در مهار رشد میکروارگانیسم‌ها از خود نشان دادند.

**کلمات کلیدی:** فیلوسیلیکات، اپوکسایش، شیف‌باز، آلکن‌ها، ضد میکروبی، نقره، آلاینده، اشریشیا کلای، استافیلوکوکوس اورئوس.

1) Z.Haghe kavosi and B. Bahramian (2018) “Preparation and characterization of Vanadium complexes supported on phyllosilicate and investigation of its catalytic properties” 1<sup>st</sup> Iranian Catalyst conference, Zanzan, Iran.

2) Z.Haghe kavosi and B. Bahramian (2018) “Synthesis and modification of phyllosilicate by Schiff base Molybdenum complexes: characterization and catalytic application in epoxidation of alkenes” 1<sup>st</sup> Iranian Catalyst conference, Zanzan, Iran.



## فهرست مطالب

۱	فصل اول : مقدمه
۲	۱-۱- مقدمه
۳	۲-۱- خاک رس
۴	۳-۱- فیلوسیلیکات‌ها
۷	۱-۳-۳-۱- کامپوزیت‌های آمینو منیزیم فیلوسیلیکات
۸	۲-۳-۳-۱- نانو ذرات فلزی تثبیت شده بر روی آمینو منیزیم فیلوسیلیکات
۹	۳-۳-۳-۱- دیگر کاربردهای آمینو منیزیم فیلوسیلیکات
۱۱	۴-۱- واکنش اپوکسایش
۱۲	۱-۴-۱- کمپلکس فلزی وانادیم (VI)
۱۲	۲-۴-۱- کمپلکس فلزی مولیبدن (VI)
۱۳	۳-۴-۱- مروری بر پژوهش‌های اخیر
۱۵	۵-۱- فعالیت ضد میکروبی
۱۵	۱-۵-۱- باکتری
۱۶	۱-۱-۵-۱- باکتری اش‌ریشیاکلائی
۱۷	۲-۱-۵-۱- باکتری استافیلوکوکوس اورئوس
۱۷	۲-۵-۱- نانو ذرات نقره
۱۸	۶-۱- نیترو آروماتیک‌ها
۱۹	۱-۶-۱- نیترو آنیلین‌ها
۲۲	۲-۶-۱- نیترو فنول
۲۴	۷-۱- هدف
۲۵	فصل دوم: بخش تجربی
۲۶	۱-۲- معرف‌ها و مواد مورد استفاده
۲۷	۲-۲- دستگاه‌ها
۲۸	۳-۲- تهیه بستر و کاتالیزگرهای ناهمگن
۲۸	۱-۳-۲- تهیه بستر آمینومنیزیم فیلوسیلیکات (AMP)
۲۹	۲-۳-۲- تهیه لیگاند باز شیف بر روی آمینو منیزیم فیلوسیلیکات با استفاده از سالیسیل آلدهید (AMP/Sal)

- ۳۰-۳-۲- سنتز دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدنیوم (VI)..... ۳۰
- ۳۰-۳-۲- تثبیت دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن (VI)  $\{MoO_2(acac)_2\}$  بر روی آمینو منیزیم  
 ۳۰-۳-۲- فیلوسیلیکات عامل دار شده با سالیسیل آلدهید (AMP/Sal/Mo)..... ۳۰
- ۳۱-۳-۲- تثبیت وانادیل استیل استونات بر روی آمینومنیزیم فیلوسیلیکات عامل دار شده با سالیسیل آلدهید  
 ۳۱-۳-۲- (AMP/Sal/V)..... ۳۱
- ۳۱-۳-۲- تثبیت نانو ذرات نقره بر روی بستر آمینومنیزیم فیلوسیلیکات عامل دار شده با سالیسیل آلدهید  
 ۳۱-۳-۲- (AMP/Sal/Ag)..... ۳۱
- ۳۲-۴-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری..... ۳۲
- ۳۲-۴-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری (AMP/Sal/V) در اپوکسایش سیکلواکتن به عنوان ترکیب مینا از آلکن ها.  
 ۳۲-۴-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری (AMP/Sal/Mo) در اپوکسایش سیکلواکتن به عنوان ترکیب نمونه از آلکن  
 ها..... ۳۵
- ۳۸-۴-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری (AMP/Sal/Ag) در فرایند کاهش آلاینده..... ۳۸
- ۳۹-۵-۲- بررسی فعالیت بیولوژیکی به روش MIC..... ۳۹
- ۳۹-۵-۲- تهیه محیط کشت باکتری..... ۳۹
- ۳۹-۵-۲- تهیه سوسپانسیون باکتری..... ۳۹
- ۴۰-۵-۲- روش کلی برای انجام تست MIC..... ۴۰
- ۴۱- فصل سوم : بحث و نتیجه گیری..... ۴۱
- ۴۲-۱-۳- مکانیسم پیشنهاد شده برای تهیه کاتالیزورهای (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V)، (AMP/Sal/Ag)..... ۴۲
- ۴۵-۲-۳- بررسی مراحل تهیه کاتالیزورهای ناهمگن و شناسایی آن ها..... ۴۵
- ۴۵-۱-۲-۳- طیف سنجی تبدیل فوریه (FT-IR)..... ۴۵
- ۴۹-۲-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)..... ۴۹
- ۵۱-۳-۲-۳- الگوی پراش پرتو ایکس..... ۵۱
- ۵۴-۴-۲-۳- آنالیز ICP..... ۵۴
- ۵۴-۵-۲-۳- آنالیز BET..... ۵۴
- ۵۷-۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری AMP/Sal/V در اپوکسایش سیکلواکتن..... ۵۷
- ۵۸-۱-۳-۳- اثر حلال..... ۵۸
- ۶۰-۲-۳-۳- اثر مدت زمان واکنش..... ۶۰
- ۶۱-۳-۳-۳- اثر مقدار کاتالیزور..... ۶۱

- ۶۳-۴-۳-۳ اثر نوع اکسنده.....
- ۶۵-۵-۳-۳ اثر مقدار اکسنده.....
- ۶۶-۶-۳-۳ شرایط بهینه در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/V.....
- ۶۷-۷-۳-۳ بررسی بازیابی کاتالیزور AMP/Sal/V در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن.....
- ۶۸-۸-۳-۳ اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/V.....
- ۶۹-۴-۳ بررسی فعالیت کاتالیزوری AMP/Sal/Mo در اپوکسایش سیکلواکتن.....
- ۶۹-۱-۴-۳ اثر حلال.....
- ۷۱-۲-۴-۳ اثر زمان واکنش.....
- ۷۲-۳-۴-۳ اثر مقدار کاتالیزور.....
- ۷۳-۴-۴-۳ اثر نوع اکسنده.....
- ۷۵-۵-۴-۳ اثر مقدار اکسنده.....
- ۷۷-۶-۴-۳ شرایط بهینه در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Mo.....
- ۷۷-۷-۴-۳ بررسی بازیابی کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Mo در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن.....
- ۷۹-۸-۴-۳ اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Mo.....
- ۵-۳ مکانیسم پیشنهاد شده در اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/V و AMP/Sal/Mo.....
- ۸۰-۶-۳ مقایسه کارایی کاتالیزورهای ناهمگن AMP/Sal/V و AMP/Sal/Mo با کاتالیزورهای مشابه.....
- ۸۱-۷-۳ مقایسه کارایی کمپلکس‌های همگن با ناهمگن.....
- ۸۲-۸-۳ بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Ag در فرایند کاهش نیترو آروماتیک‌ها.....
- ۱-۸-۳-۱ کاهش کاتالیزوری ترکیبات ۲-نیترو آنیلین و ۴-نیترو آنیلین در حضور کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Ag.....
- ۸۴-۲-۸-۳ کاهش کاتالیزوری ترکیب ۴-نیترو فنول در حضور کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Ag.....
- ۸۸-۹-۳ بررسی فعالیت بیولوژیکی (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) به روش MIC.....
- ۱-۹-۳ بررسی فعالیت ضدباکتریایی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم مثبت.....
- ۲-۹-۳ بررسی فعالیت ضد باکتری ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم منفی.....
- ۹۱-۱۰-۳ نتیجه‌گیری.....

۳-۱۱- آینده‌نگری..... ۹۴

مراجع..... ۹۵

## فهرست اشکال

- شکل ۱-۱: تصویر دو بعدی از سیلیکات‌های لایه‌ای ..... ۵
- شکل ۲-۱: نمایش شماتیک از پراکندگی AMP در آب و ته‌نشینی آن در اتانول ..... ۶
- شکل ۳-۱: تصویر دو بعدی از ساختار آمینوپروپیل منیزیم فیلوسیلیکات ..... ۷
- شکل ۴-۱: واکنش کاتالیزوری Pd/AMP الف) هیدروژنه شدن کالکون ب) واکنش جفت شدن فنیل برونیک اسید با ۴-برموآنیزول ..... ۸
- شکل ۵-۱: واکنش کاتالیزوری حلقه زایی هویزگن در سنتز تری‌آزول ..... ۹
- شکل ۶-۱: تثبیت نانو کامپوزیت‌های دارویی در بین لایه‌های AMP ..... ۱۰
- شکل ۷-۱: مراحل حذف آلاینده‌ی آنیونی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ [۱۹] ..... ۱۱
- شکل ۸-۱: مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن‌ها توسط کاتالیزورهای V-en-BNPs و Mo-Im-BNPs ..... ۱۳
- شکل ۹-۱: مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور [MoO<sub>2</sub>(acac)]@HAP ..... ۱۴
- شکل ۱۰-۱: مکانیسم پیشنهادی در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور (Sep-Am-MoO<sub>2</sub>) ..... ۱۵
- شکل ۱۱-۱: رنگ آمیزی باکتری‌های گرم مثبت و منفی ..... ۱۶
- شکل ۱۲-۱: تصویر باکتری اشیریشیا کلای ..... ۱۶
- شکل ۱۳-۱: تصویر باکتری استافیلوکوکوس اورئوس ..... ۱۷
- شکل ۱۴-۱: طیف جذبی UV-Vis کاهش 2-NA به o-PDA در حضور کاتالیزور Ag/KCC-1 ..... ۲۰
- شکل ۱۵-۱: طیف جذبی UV-Vis کاهش 4-NA در حضور کاتالیزور PU/Keratin/AgNPs ..... ۲۱
- شکل ۱۶-۱: کاهش ۴-نیتروانیلین با استفاده از نانو ذرات طلا ..... ۲۲
- شکل ۱۷-۱: طیف جذبی UV-Vis کاهش 4-NP در حضور کاتالیزور Ag-SiO<sub>2</sub>NCs ..... ۲۳
- شکل ۱-۲: آمینو منیزیم فیلوسیلیکات (AMP) ..... ۲۹
- شکل ۲-۲: لیگاند شیف‌باز بر روی بستر آمینومنیزیم فیلوسیلیکات (AMP/Sal) ..... ۲۹
- شکل ۳-۲: دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدنیم (VI) ..... ۳۰
- شکل ۱-۳: مراحل تهیه کاتالیزور (AMP/Sal/Mo)؛ الف) اتصال فلز به دو لیگاند از یک لایه ب) اتصال فلز به دو لیگاند از دو لایه‌ی متفاوت ..... ۴۳
- شکل ۲-۳: مراحل تهیه کاتالیزور (AMP/Sal/V)؛ الف) اتصال فلز به دو لیگاند از یک لایه ب) اتصال فلز به دو لیگاند از دو لایه‌ی متفاوت ..... ۴۴
- شکل ۳-۳: مراحل تهیه کاتالیزور (AMP/Sal/Ag) ..... ۴۵
- شکل ۴-۳: طیف FT-IR آمینو منیزیم فیلوسیلیکات ..... ۴۶
- شکل ۵-۳: طیف FT-IR ترکیب AMP/Sal ..... ۴۷
- شکل ۶-۳: طیف FT-IR ترکیب AMP/Sal/Mo ..... ۴۸
- شکل ۷-۳: طیف FT-IR ترکیب AMP/Sal/V ..... ۴۸
- شکل ۸-۳: تصویر FE-SEM آمینو منیزیم فیلوسیلیکات (AMP) ..... ۴۹

- شکل ۳-۹: تصویر FE-SEM کاتالیزور (AMP/Sal/Mo)..... ۴۹
- شکل ۳-۱۰: تصویر FE-SEM کاتالیزور AMP/Sal/V..... ۵۰
- شکل ۳-۱۱: تصویر FE-SEM کاتالیزور AMP/Sal/Ag..... ۵۰
- شکل ۳-۱۲: آنالیز EDX الف (AMP ب) AMP/Sal/Mo (ج) AMP/Sal/V (د) AMP/Sal/Ag..... ۵۱
- شکل ۳-۱۳: آنالیز XRD الف (AMP ب) AMP/Sal/Mo (ج) AMP/Sal/V (د) AMP/Sal/Ag..... ۵۳
- شکل ۳-۱۴: ایزوترم جذب-وا جذب نیتروژن ترکیب AMP..... ۵۵
- شکل ۳-۱۵: ایزوترم جذب-وا جذب نیتروژن کاتالیزور AMP/Sal/Mo..... ۵۶
- شکل ۳-۱۶: ایزوترم جذب-وا جذب نیتروژن کاتالیزور AMP/Sal/V..... ۵۶
- شکل ۳-۱۷: ایزوترم جذب-وا جذب نیتروژن کاتالیزور AMP/Sal/Ag..... ۵۷
- شکل ۳-۱۸: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور AMP/Sal/V..... ۵۸
- شکل ۳-۱۹: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/V در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه..... ۵۹
- شکل ۳-۲۰: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱/۱۲ TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/V..... ۶۱
- شکل ۳-۲۱: بررسی اثر مقدار کاتالیزور AMP/Sal/V در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی-کلرواتان، ۱/۱۲ میلی مول TBHP به مدت ۹۰ دقیقه..... ۶۳
- شکل ۳-۲۲: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/V، ۲ میلی لیتر حلال و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده به مدت ۹۰ دقیقه..... ۶۴
- شکل ۳-۲۳: بررسی اثر مقدار TBHP در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان و ۱۵ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/V در مدت زمان ۹۰ دقیقه..... ۶۶
- شکل ۳-۲۴: بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور AMP/Sal/V در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان و ۱/۱۲ میلی مول TBHP در مدت زمان ۹۰ دقیقه..... ۶۷
- شکل ۳-۲۵: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور AMP/Sal/Mo..... ۶۹
- شکل ۳-۲۶: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Mo در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه..... ۷۰
- شکل ۳-۲۷: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱/۱۲ TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Mo..... ۷۲
- شکل ۳-۲۸: بررسی اثر مقدار کاتالیزور AMP/Sal/Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱/۱۲ میلی مول TBHP به مدت ۱۲۰ دقیقه..... ۷۳
- شکل ۳-۲۹: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Mo، ۲ میلی لیتر حلال و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده به مدت ۱۲۰ دقیقه..... ۷۵
- شکل ۳-۳۰: بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Mo در مدت ۱۲۰ دقیقه..... ۷۶

- شکل ۳-۳۱: بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور AMP/Sal/Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-  
دی کلرواتان و ۱/۱۲ میلی مول TBHP در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه. ۷۸.....
- شکل ۳-۳۲: مکانسیم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با AMP/Sal/Mo ۸۰.....
- شکل ۳-۳۳: مکانسیم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور AMP/Sal/V ۸۱.....
- شکل ۳-۳۴: کاهش ۲-نیترو آنیلین در حضور کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Ag ۸۴.....
- شکل ۳-۳۵: روند کاهش ترکیب ۲-نیترو آنیلین در حضور سدیم بورهیدرید و ۴۰ میلی گرم کاتالیزور  
AMP/Sal/Ag ۸۵.....
- شکل ۳-۳۶: کاهش ۴-نیترو آنیلین در حضور کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Ag ۸۶.....
- شکل ۳-۳۷: روند کاهش ترکیب ۴-نیترو آنیلین در حضور سدیم بورهیدرید و ۴۰ میلی گرم کاتالیزور  
AMP/Sal/Ag ۸۶.....
- شکل ۳-۳۸: کاهش ۴-نیترو فنول در حضور کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Ag ۸۷.....
- شکل ۳-۳۹: روند کاهش ترکیب ۴-نیترو فنول در حضور سدیم بورهیدرید و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Ag ۸۷.

## فهرست جداول

- جدول ۱-۲: فهرست مواد استفاده شده ..... ۲۶
- جدول ۲-۲: فهرست حلالهای مورد استفاده ..... ۲۷
- جدول ۳-۲: فهرست دستگاههای استفاده شده ..... ۲۸
- جدول ۱-۳: اندازه ذرات محاسبه شده با استفاده از رابطه شرر ..... ۵۳
- جدول ۲-۳: اطلاعات مربوط به اندازه گیری های BET ..... ۵۵
- جدول ۳-۳: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/V ..... ۵۹
- جدول ۴-۳: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/V ..... ۶۰
- جدول ۵-۳: بررسی اثر بستر فیلوسیلیکات در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی-کلرواتان و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۸۰°C ..... ۶۲
- جدول ۶-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزور AMP/Sal/V در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن ..... ۶۲
- جدول ۷-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن ..... ۶۴
- جدول ۸-۳: بررسی اثر مقدار TBHP در اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور AMP/Sal/V ..... ۶۵
- جدول ۹-۳: شرایط بهینه اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/V ..... ۶۶
- جدول ۱۰-۳: بررسی بازیابی کاتالیزور AMP/Sal/V در اپوکسایش سیکلواکتن ..... ۶۷
- جدول ۱۱-۳: اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/V، ۱/۱۲ میلی لیتر ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دیکلرواتان در دمای نقطه جوش حلال ..... ۶۸
- جدول ۱۲-۳: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/Mo ..... ۷۰
- جدول ۱۳-۳: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/Mo ..... ۷۱
- جدول ۱۴-۳: بررسی اثر مقدار کاتالیزور AMP/Sal/Mo در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن ..... ۷۳
- جدول ۱۵-۳: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن ..... ۷۴
- جدول ۱۶-۳: بررسی اثر مقدار ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/V ..... ۷۶
- جدول ۱۷-۳: شرایط بهینه اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/Mo ..... ۷۷
- جدول ۱۸-۳: بررسی بازیابی کاتالیزور AMP/Sal/V در اپوکسایش سیکلواکتن ..... ۷۸
- جدول ۱۹-۳: اپوکسایش ۰/۵ میلی مول آلکن در حضور ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Mo، ۱/۱۲ میلی لیتر ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دیکلرواتان در دمای نقطه جوش حلال ..... ۷۹
- جدول ۲۰-۳: مقایسه کارایی کاتالیزورهای AMP/Sal/V و AMP/Sal/Mo با کاتالیزورهای مشابه ..... ۸۲
- جدول ۲۲-۳: اولین آزمون جهت بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس ..... ۸۹
- جدول ۲۳-۳: دومین آزمون جهت بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس ..... ۹۰



- جدول ۳-۲۴: سومین آزمون جهت بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس ..... ۹۰
- جدول ۳-۲۵: اولین آزمون بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم منفی اشیریشیا کلای ..... ۹۱
- جدول ۳-۲۶: دومین آزمون بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم منفی اشیریشیا کلای ..... ۹۲
- جدول ۳-۲۷: سومین آزمون بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم منفی اشیریشیا کلای ..... ۹۲

# فصل اول:

مقدمہ

## ۱-۱- مقدمه

کاتالیزورها در قلب واکنش‌های شیمیایی بی‌شماری، از آزمایشگاه‌های تحقیقاتی تا صنایع شیمیایی قرار دارند. تهیه‌ی بسیاری از محصولات مانند داروها، مواد شیمیایی آلی، پلیمرها، الیاف، سوخت، روان-کننده‌ها، رنگ‌ها و محصولات ارزشمند دیگری که برای انسان ضروری هستند، در صورت عدم وجود کاتالیزورها امکان‌پذیر نخواهد بود.

بسیاری از ترکیبات و فلزات به عنوان کاتالیزورهای همگن مورد استفاده قرار می‌گیرند. باوجود مزایایی از قبیل سرعت بالا، انتخاب‌گری مناسب و قابل دسترس بودن محل‌های اتصال برای این سیستم‌ها، مشکل جداسازی آن‌ها از مخلوط واکنش، موانع اقتصادی و زیست‌محیطی جدی برای آن‌ها پدید آورده است. باوجود استفاده گسترده و دقیق از تکنیک‌های مختلف مانند تقطیر، کروماتوگرافی و یا استخراج، حذف کاتالیزورها به صورت یک معضل باقی مانده است.

یکی از راه‌های غلبه بر این مشکل، قرار دادن کاتالیزورهای همگن بر روی بستر نامحلول و تبدیل آن‌ها به سیستم‌های ناهمگن است. باوجود این که بازیابی و جداسازی کاتالیزورهای ناهمگن ساده می‌باشد، اما تنها محل‌های فعال در سطح کاتالیزور در دسترس می‌باشند و تمامی مکان‌های فعال در این سیستم به خوبی سیستم‌های همگن در دسترس نیستند. بنابراین فعالیت آن‌ها معمولاً کاهش می‌یابد. یک سیستم کاتالیزوری مناسب باید انتخاب‌گری و فعالیت بالایی داشته باشد. علاوه بر آن، باید بازیابی و جداسازی کاتالیزور ساده باشد. رسیدن به این اهداف تنها با نانو کاتالیزورها محقق می‌شود. در واقع، نانوکاتالیزورها پلی بین کاتالیزورهای همگن و ناهمگن هستند که مزایای هر دو سیستم را دارند.

به دلیل اندازه‌ی بی‌نهایت کوچک نانو کاتالیزورها، نسبت مساحت سطح به حجم در این ذرات بسیار بزرگ است که باعث افزایش فعالیت آن‌ها می‌شود. همچنین عدم حل شدن آن‌ها در حلال‌های واکنش، علتی برای جداسازی بی‌دردسر این ترکیبات از محصول واکنش است. از طرف دیگر میزان فعالیت و انتخاب‌گری نانو کاتالیزورها می‌تواند با تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی بستر مانند اندازه، شکل، ترکیب

و مورفولوژی متحول شود. از این رو سعی می‌شود از بسترهایی که دارای قابلیت دسترسی بالا، خواص کارآمد (ثبات شیمیایی، فیزیکی) و تخلخل بالا می‌باشند، استفاده شود [۱].

## ۱-۲- خاک رس<sup>۱</sup>

خاک‌های رس در بخش‌های مختلف علمی و صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرند، زیرا در طبیعت حضور دارند و می‌توان آن‌ها را از نظر فیزیکی و شیمیایی تغییر داد [۲]. با این حال، به دلیل قابلیت پراکندگی<sup>۲</sup> ضعیف خاک‌های رس معمولی، مانند اسمکتیت، کائولن و بنتونیت در آب، کاربردشان محدود است [۳]. از این رو نیاز به رسوبی که علاوه بر قابلیت پراکندگی بالا در آب، توانایی تعامل با مولکول‌ها و بسترهای انتخاب شده را داشته باشد، احساس می‌شود. علاوه بر این، با توسعه علم نانو، تهیه موادی با ویژگی‌های بیولوژیکی و شیمیایی خاص نیاز است. از این رو ترکیب‌های معدنی لایه‌ای به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته‌اند، زیرا این مواد نه تنها دست آورده‌های منحصر به فرد در شیمی میزبان-مهمان فراهم می‌کند بلکه دارای خواص شیمیایی، الکتریکی و مکانیکی عالی هستند. مواد لایه‌ای از قبیل رس‌های معدنی، هیدروکسیدهای لایه‌ای<sup>۳</sup> (LDH)، فسفات‌های فلزی و فسفونات‌ها، دی‌کالکوزن‌های فلزی<sup>۴</sup> (TMD) و اکسیدهای فلزی متداول به عنوان مواد میزبان برای تقویت مولکول مهمان مورد استفاده قرار می‌گیرند. در هر مورد، ویژگی‌های میزبان-مهمان از یک فضای بین لایه‌ای قابل بسط است که می‌تواند برای جابه‌جا شدن انواع مولکول‌ها و ماکرومولکول‌ها استفاده شود، در نتیجه نانو کامپوزیت‌های ورقه‌ای حاصل از این نوع ترکیبات دامنه وسیعی از کاربردها را از خود نشان می‌دهد [۴]. از طرفی تحقیقات کنونی در مورد شیمی و علم نانو، تاکید زیادی بر ادغام ساختاری ترکیبات آلی، زیستی و معدنی دارد، زیرا هیبریدها اغلب خواص فیزیکی و شیمیایی بی‌نظیر و طیف گسترده‌تری از کاربردها را نسبت به مواد

---

<sup>1</sup> Clay

<sup>2</sup> Dispersion

<sup>3</sup> Layered Double Hydroxides

<sup>4</sup> Transition Metal Dichalcogenides

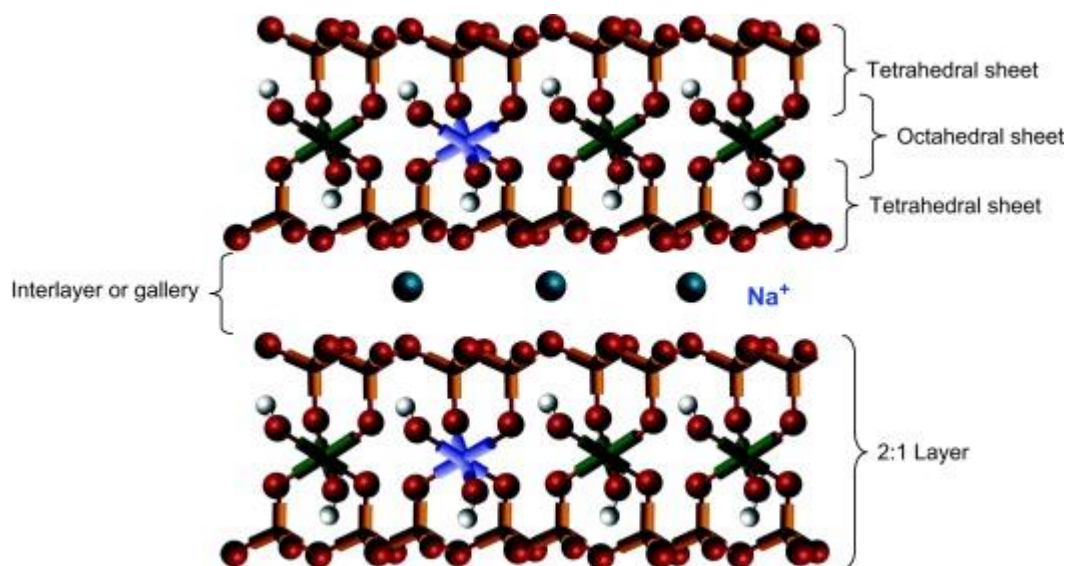
تشکیل دهنده‌ی خودشان نشان می‌دهند. از جمله مواد بالقوه دارای این ویژگی‌ها، اورگانوسلیکات‌های لایه‌ای<sup>۱</sup> می‌باشند. این دسته از رس‌های سنتز شده متعلق به خانواده مواد آلی-معدنی‌اند و دارای مجموعه‌ای از اجزای آلی در یک ماتریس معدنی هستند که می‌تواند راه را برای کاربردهای مختلف از جمله تبادل یون، کاتالیز و ساخت نانو مواد، هموار سازد [۵].

### ۱-۳- فیلوسیلیکات‌ها

خاک رس و میکاها، سیلیکات‌های ورقه‌ای (فیلو) هستند که بخش فراوان و مهم در پوسته‌ی فوقانی زمین می‌باشند [۶]. فیلوسیلیکات‌های شناخته شده، شامل یک یا دو لایه سیلیکات چهاروجهی ( $\text{SiO}_4$ ) و یک لایه هشت‌وجهی  $\text{MO}_6$  (M می‌تواند فلزهایی همچون Mg، Al، Fe، Zn و فلزاتی از این قبیل باشد) در هر ورقه‌ی کریستالی می‌باشند که این ورقه‌ها بر روی یکدیگر قرار می‌گیرند و ساختار کلی فیلوسیلیکات (شکل ۱-۱) را ایجاد می‌کنند [۷]. خانواده‌ی فیلوسیلیکات‌ها بر اساس واکنش سل-ژل از ترکیب پیش ماده‌ی فلزی کاتیونی (همچون  $\text{Mg}^{2+}$ ،  $\text{Ca}^{2+}$ ،  $\text{Fe}^{3+}$ ،  $\text{Al}^{3+}$ ،  $\text{Ce}^{3+}$ ،  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Co}^{2+}$ ،  $\text{Zn}^{2+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$ ) با سیلان‌های آلی [MTES: (۳-مرکاپتوپروپیل) تری متوکسی سیلان، APTES: (۳-آمینوپروپیل) اتوکسی سیلان، TEOS: تترااتیل اورتوسیلیکات، MTES: متیل تری اتوکسی سیلان و PTES: فنیل تری اتوکسی سیلان و غیره] که گونه‌های متفاوتی را ایجاد می‌کنند، تهیه می‌گردند [۸].

---

<sup>1</sup> Organophyllosilicate



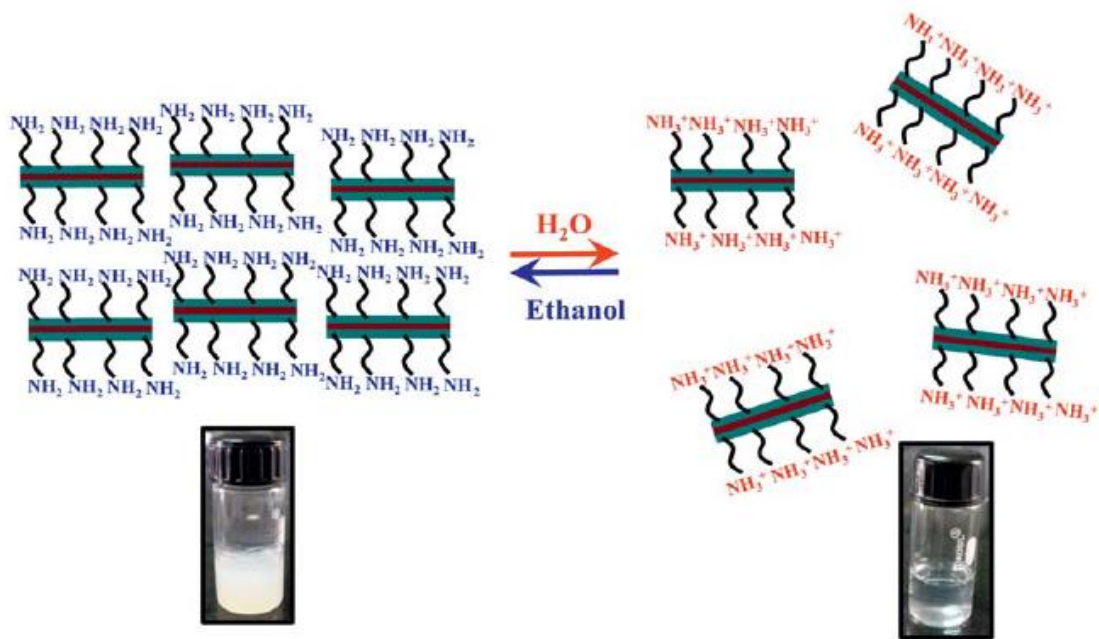
شکل ۱-۱: تصویر دو بعدی از سیلیکات‌های لایه‌ای

### ۱-۳-۱- آمینو منیزیم فیلوسیلیکات

یکی از فیلوسیلیکات‌های سنتز شده، آمینو پروپیل منیزیم فیلوسیلیکات (AMP) می‌باشد. این ترکیب را می‌توان با استفاده از روش سل-ژل در دمای محیط با استفاده از نمک منیزیم کلرید و ارگانوالکوکسی سیلان‌ها تهیه کرد. با توجه به گروه آمین متصل شده، می‌توان فیلوسیلیکاتی با گروه عاملی متفاوت ایجاد کرد. در صورت استفاده از آمین APTES، استفاده از کاتالیزورهای بازی برای شروع واکنش سل-ژل ضروری نیست. اما اگر از سایر سیلان‌های آلی استفاده شود، سدیم هیدروکسید (NaOH) به عنوان یک کاتالیزور بازی اضافه می‌شود. در واقع pH بالای APTES (حدوداً ۱۰/۵) به فرایند خودکاتالیزوری تشکیل آمینوپروپیل منیزیم فیلوسیلیکات، بدون نیاز به یک کاتالیزور اسیدی/بازی کمک می‌کند تا در دمای اتاق یک رسوب سفید ایجاد شود [۳].

این ترکیب به مقدار قابل توجهی در آب پراکنده می‌شود. ویژگی جالب توجه در مورد AMP، آرایش تغییرپذیر ساختار لایه‌ای‌شان با توجه به قطبیت حلال می‌باشد. آنها این قابلیت را دارند که در حلال‌های قطبی از قبیل آب، به وسیله‌ی پروتون‌دار کردن گروه‌های آمین به صورت آزادانه و برگشت‌پذیر لایه لایه شوند. AMPها می‌توانند با اضافه کردن حلال‌های با قطبیت کمتر مانند اتانول به شکل انباشته شده خود بازگردانده شوند (شکل ۱-۲). اضافه کردن حلال‌های با قطبیت کمتر، به

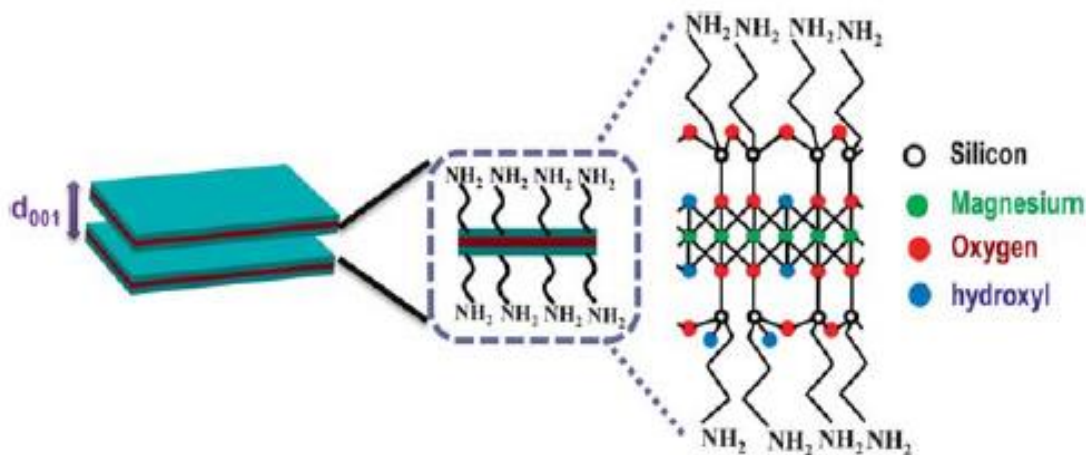
آب حاوی AMP پراکنده شده، منجر به ته نشینی AMP به علت از دست دادن پروتون می شود [۱۰ و ۹].



شکل ۱-۲: نمایش شماتیک از پراکندگی AMP در آب و ته نشینی آن در اتانول [۳]

### ۱-۳-۲- ساختار آمینو منیزیم فیلوسیلیکات

ساختار فیلوسیلیکات سنتز شده با استفاده از APTES شامل یک یا دو لایه سیلیکات چهاروجهی ( $\text{SiO}_4$ ) و یک لایه هشت وجهی از  $\text{MgO}_6$  می باشد (شکل ۱-۳). فرمول مولکولی تقریبی سلول واحد AMP به صورت  $\{[\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3]_8\text{Si}_8\text{-Mg}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_4\}$  می باشد [۵].



شکل ۱-۳: تصویر دو بعدی از ساختار آمینوپروپیل منیزیم فیلوسیلیکات [۳]

### ۱-۳-۳- کاربرد آمینو منیزیم فیلوسیلیکات

AMPها به دلیل خواص ویژه‌ای که دارند در زمینه‌های مختلف استفاده می‌شوند که به تعدادی از این مواد اشاره می‌گردد.

#### ۱-۳-۳-۱- کامپوزیت‌های آمینو منیزیم فیلوسیلیکات

اتصال سیلیکات‌های لایه‌ای در ماتریس‌های پلیمری، به منظور بهبود خواص محصولات است. این بهبود، جنبه‌های مختلفی مانند افزایش خواص مکانیکی، هدایت یونی و کاهش انبساط حرارتی را شامل می‌شود. کامپوزیت‌های حاصل از اتصال AMP، مشابه با نانوکامپوزیت‌های پلیمری طبیعی همچون استخوان و چوب عمل می‌کنند. در مورد کامپوزیت‌هایی که از پلیمرهای آب دوست<sup>۱</sup> و خاک‌های رس معمولی ساخته شده‌اند، قابلیت پراکندگی ضعیف این خاک‌ها در آب، اغلب مشکلاتی را ایجاد می‌کند که منجر به اختلاط نامتجانس با پلیمر می‌شود. این پدیده عواقب زیان‌باری را به وجود می‌آورد. این مشکل را می‌توان با استفاده از آمینومنیزیم فیلوسیلیکات که قابلیت بالایی در پراکنده شدن در آب دارد برطرف کرد. به‌طور مثال، آمینو منیزیم فیلوسیلیکات می‌تواند با پراکندگی بالای

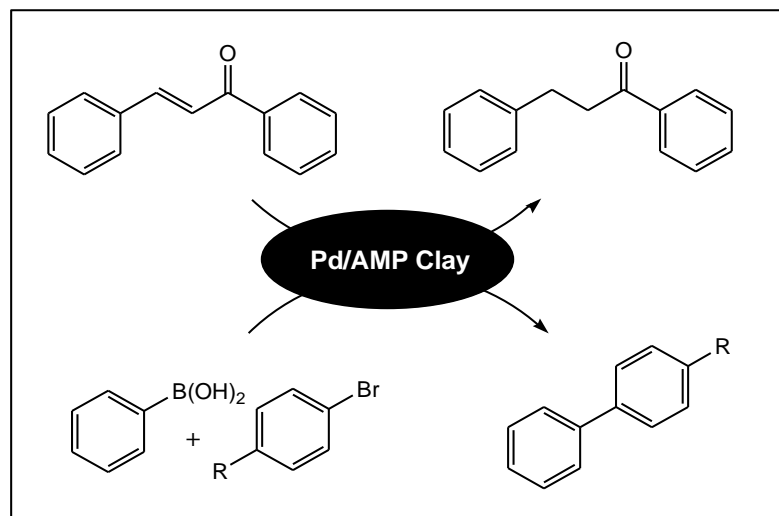
<sup>1</sup> Hydrophilic



خود در آب، مخلوط همگنی با محلول پلی وینیل الکل (PVA) به صورت یک غشاء یک‌دست و شفاف را تشکیل دهد [۱۱].

### ۱-۳-۳-۲- نانو ذرات فلزی تثبیت شده بر روی آمینو منیزیم فیلوسیلیکات

حضور گروه‌های آمین در AMP و از این رو پراکندگی بالای آن در آب، AMP را یک بستر ناهمگن جذاب برای نانو ذرات فلزی می‌سازد. این ترکیب به عنوان بستری برای تثبیت نانو ذرات پالادیم استفاده شده است. ترکیب حاصل (Pd/AMP) به عنوان کاتالیزوری موثر و کارآمد در واکنش میزوروکی-هک<sup>۱</sup> و سوزوکی-میورا<sup>۲</sup> استفاده شده است (شکل ۴-۱). نتایج حاکی از آن است که با استفاده از این کاتالیزور، واکنش ید و برم آرن‌ها با آن-بوتیل اکریلات و استایرن به خوبی و به‌طور ملایم انجام می‌شود و منجر به تولید محصولات مورد نظر با بازده بالا، در شرایط بدون حلال می‌گردد. این کاتالیزور بدون کاهش فعالیت، قابلیت ده بار بازیافت را از خود نشان داده است [۱۲].

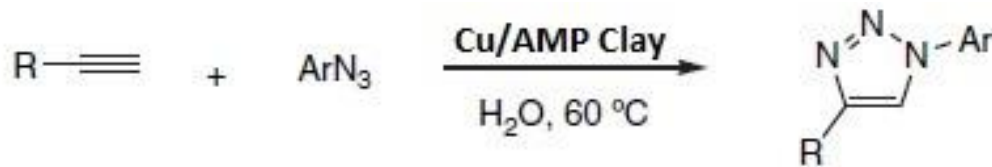


شکل ۴-۱: واکنش کاتالیزوری Pd/AMP الف) هیدروژنه شدن چالکون ب) واکنش جفت شدن فنیل برونیک اسید با ۴-برموآنیزول

<sup>۱</sup> Mizoroki-Heck reaction

<sup>۲</sup> Suzuki-Miyaura reaction

نانو ذرات مس نیز بر روی AMP تثبیت شده و خاصیت کاتالیزوری آن بر روی واکنش کلیک آزیدها با آلکین‌ها برای تهیه تری‌آزول‌ها بررسی شده است (شکل ۱-۵). کاتالیزور سنتز شده توانایی چهار بار استفاده پس از بازیافت را با کمترین میزان افت در فعالیت کاتالیزوری را از خود نشان داده است [۱۳].



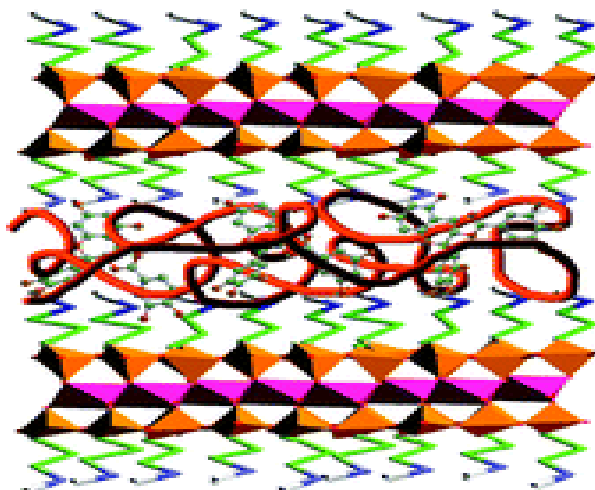
شکل ۱-۵: واکنش کاتالیزوری حلقه زایی در سنتز تری‌آزول

همچنین از نانوذرات مس و پلاتین تثبیت شده بر روی بستر آمینو منیزیم فیلوسیلیکات در واکنش کاهش آلایند پارانیتروفنول به پارا آمینوفنول استفاده شده و فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی را نشان داده‌اند [۱۴ و ۱۵].

### ۱-۳-۳-۳- دیگر کاربردهای آمینو منیزیم فیلوسیلیکات

AMPها علاوه بر موارد ذکر شده به عنوان بستر برای سیستم‌های دارورسانی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانوکامپوزیت‌های دارویی (از قبیل ایبوپروفن، داروهای ضد التهاب، عصاره دارویی چای سبز، پروتئین‌ها و غیره)، در بین لایه‌های AMP برای تهیه سیستم‌های دارورسان، قرار داده شده‌اند (شکل ۱-۶). پیشنهاد شده است که این سیستم می‌تواند در درمان و سلامت فردی مورد استفاده قرار گیرد

[۴].



شکل ۱-۶: تثبیت نانوکامپوزیت‌های دارویی در بین لایه‌های AMP [۴]

AMP به عنوان بستری برای نفوذ پروتئین‌هایی همچون میوگلوبین (Mb)، هموگلوبین (Hb) و گلوکز اکساید (GOx) نیز استفاده شده است. مواد زیست معدنی تهیه شده از نظر ساختاری بی‌تغییر و از لحاظ عملکرد، توانایی جذب CO و O<sub>2</sub> را دارا می‌باشند. به طور خاص ترکیبات Mb/AMP و GOx/AMP دارای فعالیت آنزیمی بوده‌اند. از این رو نانوکامپوزیت زیستی مولکولی تثبیت شده بر روی AMP می‌تواند کاربردهای بیوتکنولوژی مفیدی داشته باشد [۱۶].

فعالیت بیولوژیکی AMP بر علیه باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت و همین‌طور قارچ‌ها و باکتری‌های مقاوم به چند دارو بررسی شده است. AMP به شدت از رشد میکرو ارگانیسم‌هایی مانند اشیریشیا کلی<sup>۱</sup>، استافیلوکوکوس اورئوس<sup>۲</sup> و کاندیدا آلبیکنس<sup>۳</sup> جلوگیری می‌کند [۱۷].

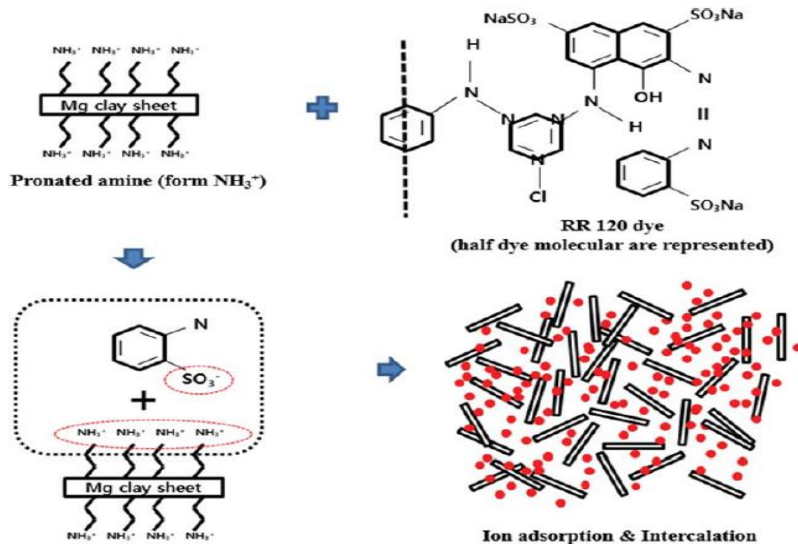
AMP با توجه به خصوصیات کاتیونی (به دلیل حضور گروه‌های آمونیوم) و قابلیت پراکندگی بالای خود در آب، می‌تواند به عنوان یک جاذب برای حذف آلودگی‌های آنیونی مانند آرسنات، کرومات یا فری سیانید از آب عمل کند [۱۸]. به‌طور مثال استفاده از نانوذرات AMP که به روش سل-ژل تهیه شده، روشی موثر برای حذف آلاینده‌ی آنیونی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ از محلول آبی می‌باشد. در

<sup>1</sup> Escherichia coli

<sup>2</sup> Staphylococcus aureus

<sup>3</sup> Candida albicans

واقع AMP با استفاده از جذب این آلاینده و ته نشین کردن آن باعث افزایش بازده فرایند می شود (شکل ۷-۱) [۱۹].



شکل ۷-۱: مراحل حذف آلاینده‌ی آنیونی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ [۱۹]

## ۴-۱- واکنش اپوکسایش

اپوکسایش آلکن‌ها ( پیوند دو گانه کربن-کربن) نقش مهمی در شیمی پایه و فرایندهای شیمیایی صنعتی ایفا می کنند و منجر به تولید حلقه‌های سه عضوی اپوکسید می شوند. اپوکسیدها حدواسط‌های شیمیایی و مواد اولیه مهمی برای تولید بسیاری از مواد ضروری می باشند. واکنش‌های کاهش اپوکسیدها و باز شدن حلقه‌های اپوکسید به وسیله‌ی نوکلئوفیل‌های مختلف، اپوکسیدها را به دی اول‌ها، الکل‌های آلیلی، کتون‌ها و پلی اترها تبدیل می کنند. این محصولات خود به عنوان مواد اولیه در تهیه محصولات دارویی، سموم آفت کش، مواد افزودنی غذا، عطر و ترکیبات دیگر استفاده می شوند. از این رو تهیه‌ی کاتالیزورهای کارآمد برای اپوکسایش آلکن‌ها یکی از ملزومات محسوب می شود. با توجه به فعالیت کاتالیزوری کمپلکس‌های فلزات واسطه در واکنش‌های مختلف از قبیل: اپوکسایش آلکن‌ها، اکسایش آلدهیدها، باز شدن حلقه‌ی اپوکسید، اکسایش فنول‌ها و غیره، دسترسی به انواع اپوکسیدها تا حد زیادی موفقیت

آمیز بوده است. کمپلکس‌های عناصر واسطه توانایی منحصر به فردی را در فراهم آوردن محیطی برای آلکن‌ها و اکسند در فضای کوئوردیناسیون فلزی خود، برای انتقال اکسیژن به پیوند دوگانه‌ی کربن-کربن دارند [۲۰]. در میان انواع کاتالیزورهای اپوکسایش، کمپلکس‌های فلزی شیف باز، به ویژه کمپلکس‌های شیف باز وانادیم اکسو (IV) و کمپلکس‌های شیف باز مولیبدن (VI)، به عنوان کاتالیزورهایی کارآمد جهت بدست آوردن محصولات اصلی واکنش شناخته شده‌اند [۲۱].

#### ۱-۴-۱- کمپلکس فلزی وانادیم (VI)

به دلیل پایداری بالای کمپلکس‌های شیف‌باز در حالت‌های اکسایشی مختلف، استفاده از این ترکیبات در زمینه‌های مختلفی گسترش پیدا کرده است. در این میان کمپلکس‌های شیف‌باز وانادیم در این زمینه نقش مهمی را ایفا می‌کنند. کمپلکس‌های تهیه شده به عنوان کاتالیزور در واکنش‌های اپوکسایش، اکسایش، کاهش ترکیبات آلی و همچنین واکنش‌های الکتروشیمیایی استفاده شده‌اند. شناخت اثرات فضایی و الکترونیکی برای کنترل واکنش‌های اکسایش و کاهش این ترکیبات، می‌تواند در طراحی کاتالیزورهای جدید بسیار مهم باشد [۲۲]. همچنین وانادیم به دلیل نقش بیولوژیکی در هالو پراکسایش، جلوگیری از رشد تومور، تقلید نقش انسولین و تثبیت نیتروژن و غیره توجه زیادی را به سمت خود جلب کرده است. کمپلکس‌های وانادیم در حالت اکسایش بالا در واکنش‌های اکسایش الفین‌ها به عنوان کاتالیزور به کار می‌روند [۲۳].

#### ۱-۴-۲- کمپلکس فلزی مولیبدن (VI)

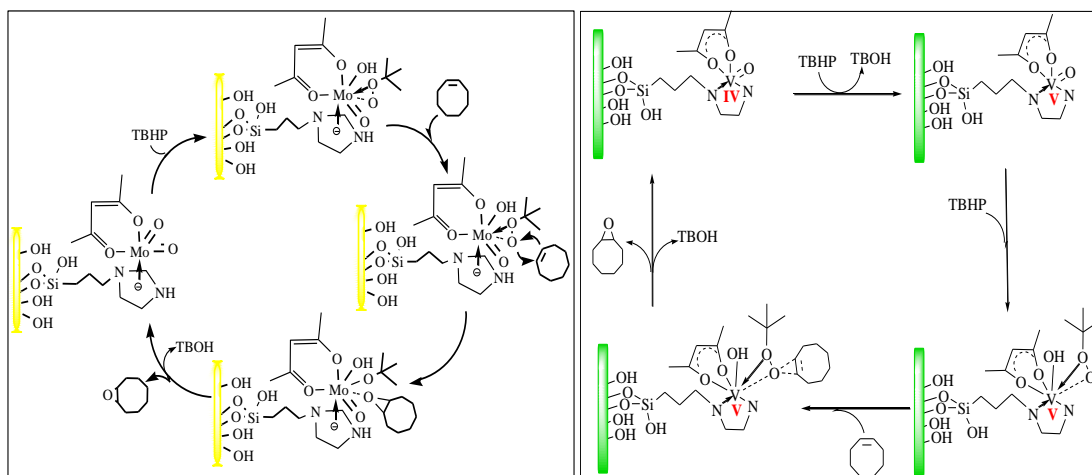
مولیبدن از عناصر ضروری می‌باشد که قادر به تشکیل کمپلکس‌هایی با ویژگی‌های بیولوژیکی می‌باشد. ترکیبات کوئوردیناسیون مولیبدن (VI) به دلیل نقش آنزیمی مهم مولیبدن در واکنش‌های بیوشیمیایی، توجه بسیاری را به سمت خود جلب کرده است. توانایی مولیبدن در ایجاد کمپلکس‌های پایدار با لیگاند های شامل O، N و S، منجر به ایجاد طیف گسترده‌ای از کمپلکس‌های مولیبدن می‌شود که فعالیت کاتالیزوری بسیار خوبی دارند. کاتالیزورهای حاوی مولیبدن به طور گسترده‌ای در واکنش اپوکسایش

استفاده شده‌اند [۲۴]. همچنین کمپلکس‌های مولیبدن فعالیت ضد میکروبی در برابر استافیلو کوکوس اورئوس و زانتوموناس کمپستریس<sup>۱</sup> از خود نشان داده است [۲۵].

### ۱-۴-۳- مروری بر پژوهش‌های اخیر

در سال ۲۰۱۵ در پژوهشی میرزایی و همکاران بر روی بستری از بوهمیت عامل‌دار شده، کمپلکس‌های فلزی  $\text{VO}_2(\text{acac})$  و  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  را تثبیت کردند. فعالیت کاتالیزوری کاتالیزورهای ناهمگن تهیه شده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن مورد بررسی قرار گرفت. این کاتالیزور مجدداً در واکنش اپوکسایش مورد استفاده قرار گرفت [۲۶].

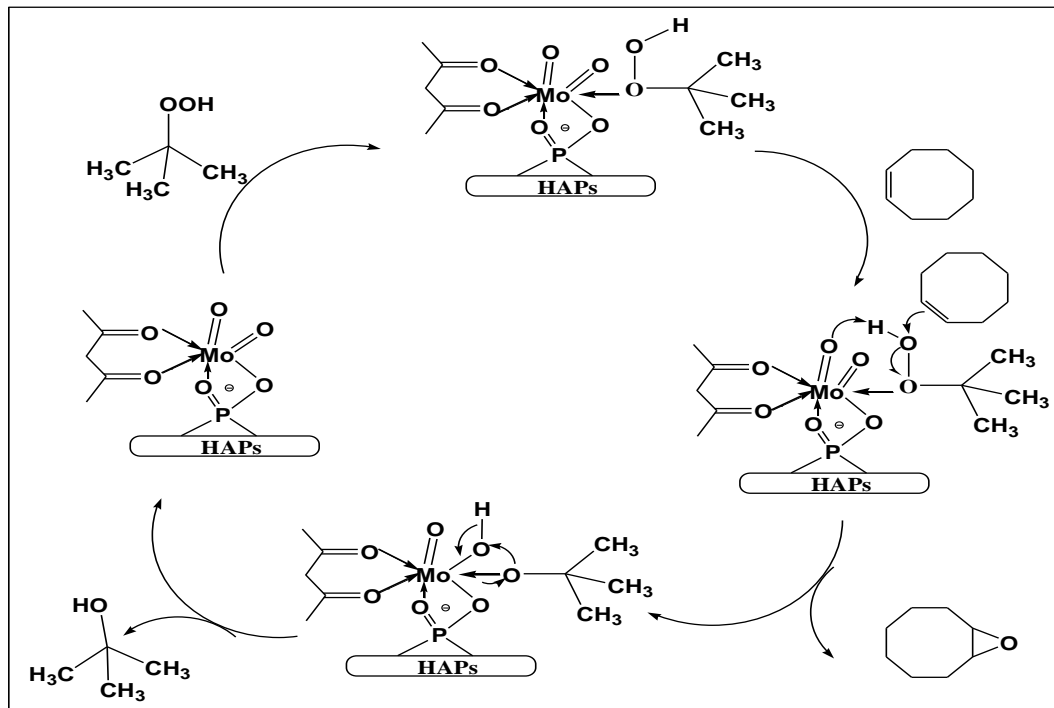
همچنین در سال ۲۰۱۷ میرزایی و همکاران تهیه و بررسی فعالیت کاتالیزوری  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  و  $\text{VO}_2(\text{acac})$  تثبیت شده بر روی بستر بوهمیت عامل‌دار شده با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین، اتیلن دی‌آمین و ایمیدازول را گزارش دادند. این کاتالیزورها در اپوکسایش آلکن‌ها استفاده شدند (۸-۱) و عملکرد بالاتری نسبت به پژوهش قبلی [۲۶] از خود نشان داده است [۲۷].



شکل ۸-۱: مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش آلکن‌ها توسط کاتالیزورهای Mo-Im-BNPs و V-en-BNPs [۲۷].

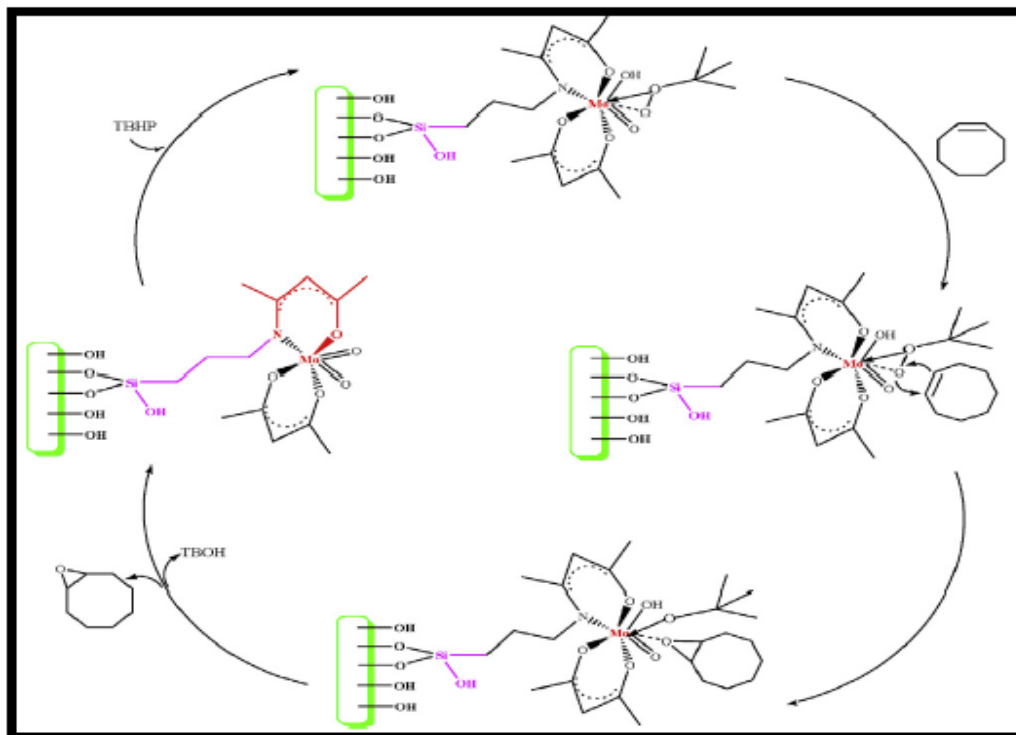
<sup>1</sup> *Xanthomonas campestris*

در سال ۲۰۱۸ بهرامیان و همکاران کمپلکس  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  را بر روی بستر هیدروکسی آپاتیت تثبیت کردند و فعالیت کاتالیزوری آن را بر روی اپوکسایش اولفین‌ها بررسی کردند (۹-۱). این کاتالیزور در حضور اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید بازدهی عالی در اپوکسایش آلکن‌ها از خود نشان داده است. همچنین کاتالیزور ناهمگن تهیه شده قابلیت بازیابی تا چندین مرتبه بدون کاهش قابل توجه در بازده را از خود نشان داده است [۲۸].



شکل ۹-۱: مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2@HAP$  [۲۸]

در سال ۲۰۱۸ بهرامیان و همکاران، خاک معدنی سپیولیت را با ۳-تری متوکسی سیلیل پروپیل آمین عامل دار کرده و آن را به عنوان بستری برای تثبیت کمپلکس  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  استفاده کردند. همچنین فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور ناهمگن تهیه شده ( $\text{Sep-Am-MoO}_2$ ) در اپوکسایش آلکن‌ها را مورد بررسی قرار دادند (شکل ۱۰-۱). کاتالیزور جدید تهیه شده تا چندین مرتبه بدون کاهش قابل توجه بازده، قابل بازیابی بوده است [۲۹].



شکل ۱-۱۰: مکانیسم پیشنهادی در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور (Sep-Am-MoO<sub>2</sub>) [۲۹]

## ۵-۱- فعالیت ضد میکروبی

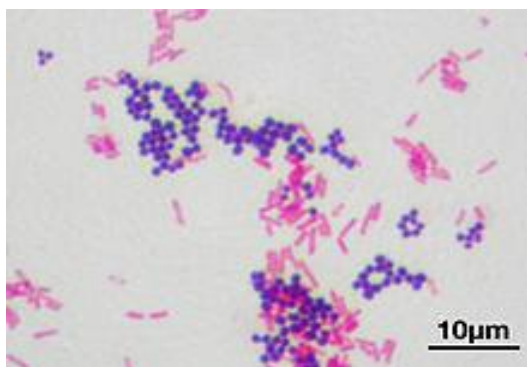
### ۱-۵-۱- باکتری

رنگ آمیزی گرم از متداول ترین و مهم ترین روش های رنگ آمیزی در آزمایشگاه های میکروبیولوژی است که نخستین بار توسط هانس کریستین گرم<sup>۱</sup> کشف شد. در این رنگ آمیزی باکتری ها بر مبنای رنگ باکتری پس از رنگ آمیزی، به دو دسته ی گرم مثبت و گرم منفی تقسیم بندی می شوند. در این روش باکتری های گرم منفی به رنگ بنفش و باکتری های گرم مثبت به رنگ قرمز مشاهده می شوند (شکل

(۱۱-۱) [۳۰].

<sup>1</sup> Hans Christian Gram

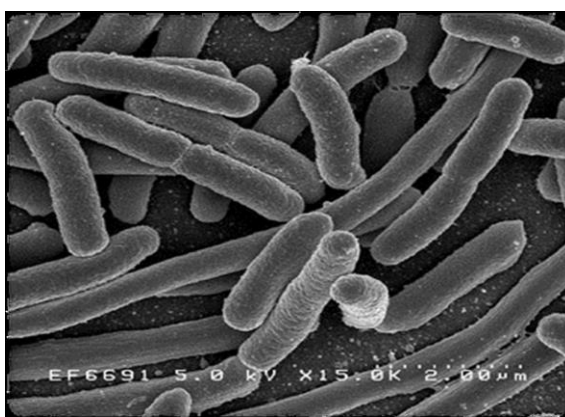




شکل ۱-۱۱: رنگ آمیزی باکتری‌های گرم مثبت و منفی [۱]

#### ۱-۱-۵-۱- باکتری اش‌ریشیاکلای

باکتری اش‌ریشیاکلای که به باکتری ای.کلای نیز معروف است از جمله باکتری‌های گرم منفی و از خانواده انتروباکتریاسه<sup>۱</sup> است که در سال ۱۸۵۵ توسط باکتری شناس آلمانی اش‌ریش<sup>۲</sup> معرفی و کشف شد (شکل ۱-۱۲). این باکتری اغلب متحرک و بی‌هوازی اختیاری می‌باشد. ای.کلای قادر به تخمیر گلوکز و همچنین لاکتوز می‌باشد. این باکتری عموماً در درون روده‌های جانداران خون‌گرم از جمله انسان زندگی می‌کند.



شکل ۱-۱۲: تصویر باکتری اش‌ریشیاکلای

مقاومت باکتری‌های گرم منفی در برابر مواد آنتی‌بیوتیک یکی از مهم‌ترین معضلات بهداشت عمومی قرن بیست و یکم است. بیماران آلوده به باکتری‌های گرم منفی (از جمله بیماران ایالات متحده) در برابر

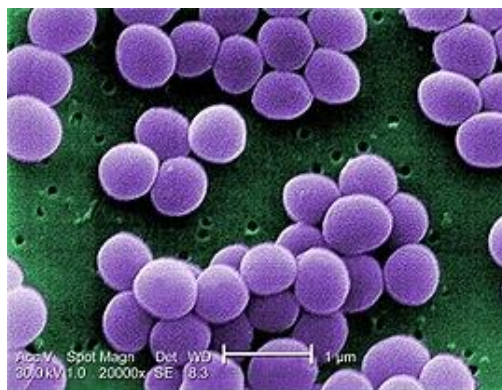
<sup>1</sup> Enterobacteriaceae

<sup>2</sup> Theodor Escherich

تمام درمان‌های موجود، مقاوم شده‌اند. یکی از راه‌کارهای درمان و کاهش تعداد عفونت‌های مقاوم به آنتی بیوتیک‌های معمول، تهیه آنتی بیوتیک‌های جدید برای درمان بیماری‌های ایجاد شده به وسیله‌ی باکتری‌های مقاوم می‌باشد [۳۱].

#### ۱-۵-۱-۲- باکتری استافیلوکوکوس اورئوس

استافیلوکوکوس اورئوس از جمله باکتری‌های گرم مثبت و بی‌هوازی اختیاری می‌باشد که با نام استافیلوکوکوس طلایی نیز شناخته می‌شود (شکل ۱-۱۳). این باکتری مهم‌ترین گونه در جنس استافیلوکوک از نظر پزشکی محسوب می‌شود. استافیلوکوکوس اورئوس از جمله مقاوم‌ترین باکتری‌های بیماری‌زا است. این باکتری طیف گسترده‌ای از عفونت‌ها را، از عفونت‌های ساده‌ی پوستی همچون جوش‌دانه، کورک، کفگیرک، گل‌مژه و آبسه تا بیماری‌های جدی‌تر مانند مننژیت، اندوکاردیت، سندرم شوک سمی و پنومونی را ایجاد می‌کند. این باکتری به عنوان یکی از پنج عامل شایع ایجادکننده عفونت‌های بیمارستانی به خصوص عفونت‌های پس از جراحی می‌باشد [۳۲].



شکل ۱-۱۳: تصویر باکتری استافیلوکوکوس اورئوس

#### ۱-۵-۲- نانو ذرات نقره

ظهور علم نانو و نانو فناوری، باعث رشد چشمگیر در بررسی ساختار و خواص نانوذرات شده است. نانو ذرات می‌توانند به راحتی به درون میکرو ارگانیسم‌ها نفوذ کنند، زیرا قطر نانو ذرات ( $10^{-9}$ )، بسیار

کوچکتر از اندازه متوسط باکتری‌ها (۲-۵ میکرون) می‌باشند. در واقع نانو مواد به راحتی می‌توانند به وسیله‌ی اندرکنش با غشای سلولی وارد میکرو ارگانیسم‌ها شوند. از این رو استفاده از نانوذرات عاملی برای جلوگیری از رشد میکرو ارگانیسم‌های مختلف محسوب می‌شود. از جمله این نانوذرات که کاربرد-های فراوانی در این زمینه دارد، نانو ذرات نقره می‌باشند [۳۳]. نانوذرات نقره دارای خواص ضد میکروبی، ضد قارچی و ضد باکتری می‌باشند و از این جهت در زمینه‌های مختلف پزشکی و بهداشتی و صنایع غذایی به کار برده می‌شوند. همچنین نانوذرات نقره در فرایندهای کاتالیزوری متعددی از قبیل کاهش و تخریب رنگدانه‌ها، حلقه‌زایی ایمین‌ها، اکسایش اتیلن به اتیلن اکسید، متانول به فرمالدهید و کاهش آلاینده‌های مختلف استفاده شده است [۳۴ و ۳۵].

## ۱-۶- نیترو آروماتیک‌ها

ترکیبات نیترو آروماتیک (NAC) در صنعت مدرن به طور قابل توجهی استفاده می‌شود. ولی به علت سمیت و جهش‌زایی بالا این ترکیبات جزء آلاینده‌های مضر محسوب می‌شوند. با توجه به پیشرفت صنعت، انتشار NACها در محیط زیست، هر ساله بیشتر از پیش می‌شود. در سال‌های اخیر وجود NACها در آب‌های سطحی، زیرزمینی و به‌طور کلی در کره خاکی به مقدار قابل توجهی شیوع پیدا کرده است. حتی بعضی از NACها در تعدادی از غذاهای رایج وجود دارند که این تهدیدی جدی برای سلامت انسان‌ها می‌باشد. اکثر NACها به عنوان عوامل جهش‌زا و سرطان‌زا برای انسان‌ها شناخته شده‌اند و می‌توانند مشکلات جسمی جبران‌ناپذیری را ایجاد کنند. به عنوان مثال، نیترو بنزن (NB)، به عنوان یکی از ساده‌ترین NACها، می‌تواند مشکلات متعددی را مانند کم‌خونی، مسمومیت‌های کبدی و آسیب‌های کلیوی ایجاد کند. غلظت ۵ ppm از NB به طور چشمگیری میزان ابتلا به تومور را افزایش می‌دهد. از این رو حذف این آلاینده‌ها توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. روش‌های مختلف فیزیکی، از قبیل سونولیز، رادیولیز و جذب سطحی برای حذف NACها به طور گسترده استفاده شده

است. به موازات این روش‌ها، روش‌های شیمیایی از جمله فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و فتولیز نیز برای تخریب NACها در شرایط هوازی یا بی هوازی استفاده شده است [۳۶].

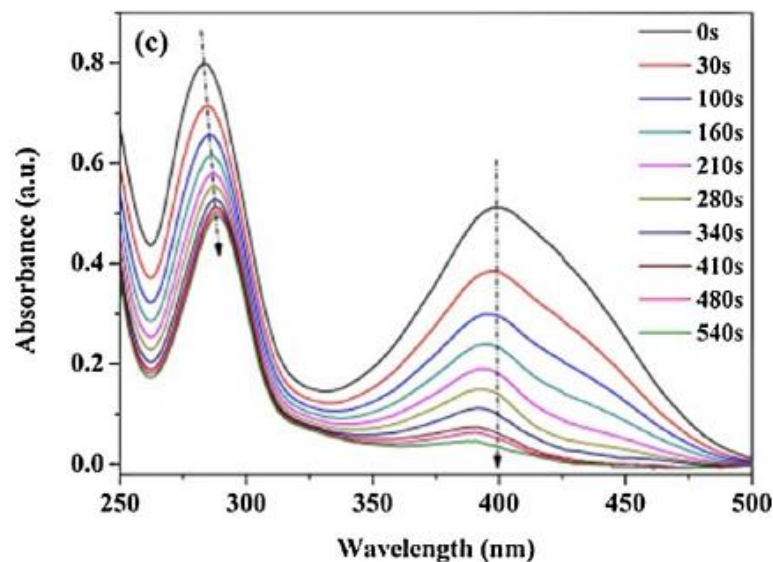
## ۱-۶-۱- نیترو آنیلین‌ها

### ۱-۱-۵-۱- اورتو نیترو آنیلین

۲-نیترو آنیلین (2-NA)، این آلاینده زیست محیطی نتیجه فعالیت‌های انسان برای پیشرفت، در تولید موادی همچون رنگ، مواد منفجره و محصولات دارویی است. این ترکیب علاوه بر تولید در زمینه‌های ذکر شده در زباله‌های کارخانه‌های نظامی و همچنین فاضلاب صنایع نساجی نیز یافت می‌شود. حضور 2-NA در آب (حتی در کمترین میزان ممکن)، به دلیل آثار بسیار سمی، سرطان‌زا و جهش‌زای ژنی آن، برای زندگی انسان و حیات آبی تهدیدی جدی محسوب می‌شود. 2-NA در زنجیره‌های غذایی انباشه می‌شود و از این طریق چرخه بیولوژیکی را مختل می‌سازد. همچنین با توجه به قرار گرفتن در لیست آلاینده‌های آژانس حفاظت از محیط زیست آمریکا، توسعه روش‌های کارآمد برای حذف 2-NA از فاضلاب صنعتی و سایر منابع، امری ضروری می‌باشد.

برای حذف یا تخریب 2-NA روش‌های مختلفی مانند جذب، تجزیه حرارتی، فتوکاتالیز، تجزیه زیستی، تخریب الکتروشیمیایی و کاهش کاتالیزوری در مقالات گزارش شده است. با این وجود از میان روش‌های موجود، کاهش کاتالیزوری ترجیح داده می‌شود، زیرا محصول کاهش کاتالیزوری 2-NA یعنی اورتو فنیلن دی‌آمین (o-PDA) کاربرد گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف دارد. o-PDA به عنوان یک پیش‌ماده در تهیه محصولات مختلف مانند داروها، رنگ‌ها، آنتی‌اکسیدان‌ها، مواد ضدعفونی کننده، سورفکتانت‌ها، برخی از پلیمرها و مواد شیمیایی آلی استفاده می‌شود. بنابراین، تبدیل کاتالیزوری 2-NA به o-PDA در محیط آبی، از دیدگاه زیست محیطی و صنعتی نسبت به سایر روش‌ها مقرون به صرفه‌تر بوده و مزایای بیشتری دارد [۳۷].

در سال ۲۰۱۴ دونگ و همکاران نانو ذرات نقره‌ی تثبیت شده بر روی نانو فیبرهای سیلیکا (Ag/KCC-1) را به عنوان کاتالیزوری کارآمد برای کاهش 2-NA تهیه کردند (شکل ۱-۱۴). این نانو کاتالیزور دارای قابلیت بازیافت بوده و مجدداً برای کاهش استفاده شده است [۳۸].



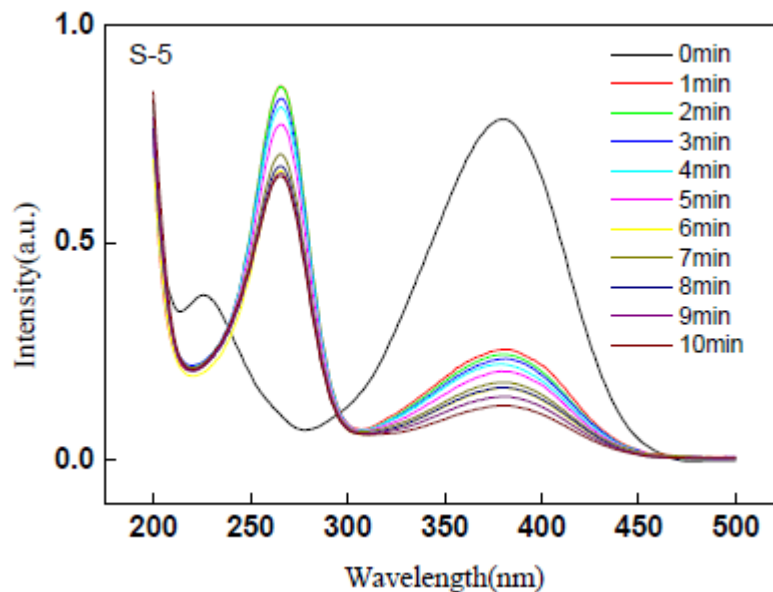
شکل ۱-۱۴: طیف جذبی UV-Vis کاهش 2-NA به o-PDA در حضور کاتالیزور Ag/KCC-1 [۳۸]

#### ۱-۶-۱-۲- پارا نیترو آنیلین

آمینو بنزن‌ها یکی از مهم‌ترین ترکیبات در صنایع شیمیایی محسوب می‌شود. به عنوان مثال پارا-فنیلین دی‌آمین (PPD) نمونه‌ای از این ترکیبات است که عمدتاً به عنوان یکی از پیش ماده‌ها در صنعت رنگ و آنتی اکسیدان‌های صنعتی می‌باشد. به علاوه، PPD پیش‌ماده‌ای برای تهیه الیاف آرامید، ترموپلاستیک و قالب‌های الاستومر نیز می‌باشد. عموماً PPD در صنعت با استفاده از هیدروژن‌دار کردن کاتالیزوری ۴-نیترو آنیلین (4-NA) تهیه می‌شود. 4-NA یکی از واسطه‌های تولید دارو، رنگ آزو، بازدارنده صمغ و غیره می‌باشد [۳۹]. با این حال این ترکیب از جمله آلاینده‌های رایج در فاضلاب‌های صنعتی مانند پالایشگاه‌های نفت، صنعت پتروشیمی، تولید آفت‌کش‌ها، رنگ‌های شیمیایی همچنین این ترکیب از عوامل ایجاد مسمومیت‌های خونی و مسمومیت‌های کبدی، مسمومیت‌های کلیوی نیز محسوب می‌شوند.

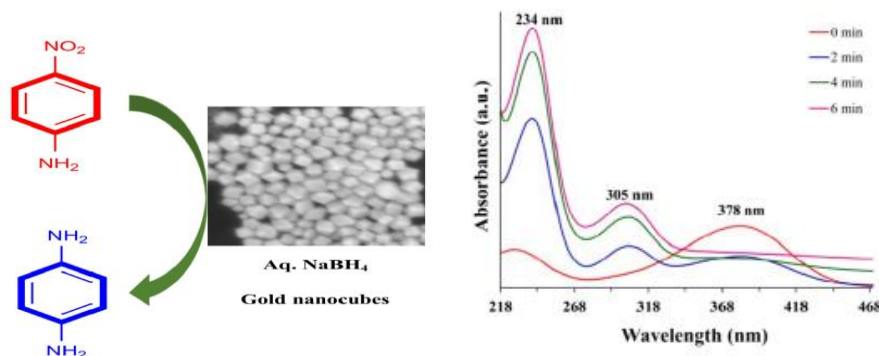
بنابراین با توجه به مضرات این ترکیبات، که منجر به ایجاد مشکلات جدی می‌شود حضور آن‌ها در آب حتی به مقدار کم می‌تواند برای زندگی آبریان و سلامت انسان مضر و حتی کشنده باشد [۴۰]. از این رو تلاش‌های زیادی برای کاهش و حذف این ترکیبات صورت گرفته است.

اخیرا لیو همکاران با استفاده از نانو ذرات نقره تثبیت شده بر روی نانو فیبرهای پلی‌یوراتان/کراتین (PU/Keratin/AgNPs)، 4-NA را در حضور کاهنده‌ی سدیم بورهیدرید کاهش دادند (شکل ۱-۱۵). کاتالیزور سنتز شده قابلیت بازیابی تا ۵ بار بدون کاهش فعالیت کاتالیزوری را از خود نشان داده است [۴۱].



شکل ۱-۱۵: طیف جذبی UV-Vis کاهش 4-NA در حضور کاتالیزور PU/Keratin/AgNPs [۴۱]

همچنین گاپتا و همکاران نیز، با استفاده از نانو ذرات طلا (Au NPs) ترکیب 4-NA را تحت اشعه مایکروویو به PPD کاهش دادند (شکل ۱-۱۵). آن‌ها بیان کردند که نانو ذرات تهیه شده فعالیت کاتالیزوری عالی و قابل بازیافت را در دمای اتاق نسبت به این کاهش از خود نشان داده است [۴۲].



شکل ۱۶-۱: کاهش ۴-نیتروانیلین با استفاده از نانو ذرات طلا [۴۲]

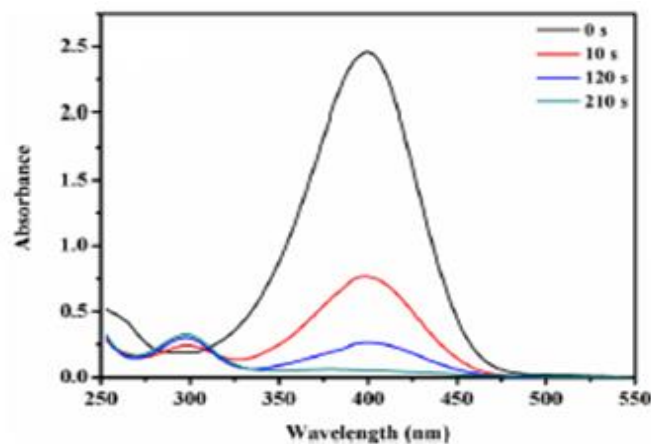
## ۱-۶-۲- نیترو فنول

آلودگی آب با فنول و ترکیبات فنولی از نگرانی عموم مردم است. نیترو فنولها گروهی از آلودگی‌های مقاوم هستند که می‌توانند در فاضلاب‌های صنعتی وجود داشته باشند. به‌طور خاص، نیتروفنول و مشتقات آن از فرایند تولید آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها، رنگ‌های مصنوعی و همچنین در صنایع دارویی و پتروشیمی به عنوان محصول فرعی تولید می‌شود. آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (USEPA) ۱۱۴ ماده‌ی آلی که بیشترین آلاینده‌گی را دارند فهرست کرده است، که نام تعدادی از نیتروفنول‌ها در این لیست به چشم می‌خورد. راه‌کارهای بسیاری، از رقیق کردن تا جلوگیری از تخلیه آنها در محیط زیست، برای کاهش این نوع از آلودگی‌ها ارائه شده است.

در میان چندین روش فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی که برای حذف آلاینده‌ها از فاضلاب شناخته شده‌اند، جذب سطحی به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. تهیه‌ی این جاذب‌ها هزینه‌های بالایی دارند. همچنین از اصلی‌ترین معایب فرایندهای جذب، مشکل بازسازی و بازیافت جاذب پس از اشباع است. می‌توان گفت این تکنیک در نهایت شامل انتقال آلودگی از یک محیط پراکنده به یک فاز متمرکز است. از این رو بسیاری از مطالعات بر روی استفاده از فرایندهای کاتالیزوری، جهت تخریب و حذف نیتروفنول‌ها متمرکز شده‌اند.

یکی از مشتقات خطرناک و نافذ نیترو آروماتیک‌ها، ۴-نیترو فنول (4-NP) است. 4-NP به‌طور معمول برای تولید مواد مخدر، قارچ‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها، رنگ‌ها و چرم استفاده می‌شود. استنشاق شدید یا مصرف 4-NP توسط انسان موجب سردرد، خواب‌آلودگی، تهوع و یرقان می‌شود و کوچکترین تماس آن با چشم باعث سوزش می‌شود [۴۳]. از سوی دیگر ۴-آمینو فنول، که محصول کاهش 4-NP است، کاربردهای فراوانی از قبیل ظهور عکس، مهار خوردگی، روغن ضدزنگ و همچنین به عنوان یک واسطه در تهیه داروهای ضد درد و ضد تب از خود نشان داده است [۴۴]. بنابراین کاهش کاتالیزوری این آلاینده با کاتالیزورهایی که قابلیت بازیافت دارند، از اهمیت بالایی برخوردار است. 4-NP به سادگی با استفاده از عوامل کاهنده (به عنوان مثال سدیم بورهیدرید، الکل‌ها، هیدرازین و غیره) در حضور نانو ذرات فلزی کاهش می‌یابد. خواص کاتالیزوری نانو ذرات فلزی مختلف فلز به شدت به ساختار الکترونی و خواص جذبی آن‌ها بستگی دارد.

در سال ۲۰۱۵ شی و همکاران با استفاده از نانوذرات نقره تثبیت شده بر روی  $\text{SiO}_2$ ، نانوکامپوزیت‌هایی را به عنوان یک کاتالیزور خوب برای کاهش 4-NP تهیه و شناسایی کردند. آلاینده 4-NP به سادگی با استفاده از سدیم بورهیدرید در حضور کاتالیزور کاهش می‌یابد (شکل ۱-۱۷). فرایند پروتون‌زدایی از 4-NP به ۴-آمینو فنول به واسطه‌ی شکل‌گیری یون فنولات انجام می‌پذیرد [۴۵].



شکل ۱-۱۷: طیف جذبی UV-Vis کاهش 4-NP در حضور کاتالیزور Ag-SiO<sub>2</sub>NCs [۴۵]



## ۱-۷- هدف

کاتالیزورها در واکنش‌های اساسی همچون تهیه‌ی داروها، مواد شیمیایی آلی، پلیمرها، الیاف، سوخت، روان‌کننده‌ها، رنگ‌ها و محصولات ارزشمند دیگری که برای انسان ضروری هستند، نقش بسیار مهمی را ایفا می‌کنند. همچنین در میان کاتالیزورهای مختلف نانوکاتالیزورها به دلیل این‌که پلی میان کاتالیزورهای همگن و کاتالیزورهای ناهمگن هستند توجه بسیاری را به سمت خود جلب کرده‌اند. به همین جهت در این پژوهش از بستر آمینو منیزیم فیلوسیلیکات به دلیل قابل دسترس بودن، روش سنتز ساده و ارزان بودن به عنوان بستری برای تهیه‌ی کاتالیزورهای ناهمگن استفاده شده است. همچنین با توجه به ارزش و اهمیت اپوکسیدها در سنتزهای شیمیایی از دو کمپلکس مولیبدن و وانادیم برای ساخت کاتالیزور قابل بازیافت برای اپوکسایش آلکن‌ها جهت تهیه اپوکسیدها استفاده شد. با توجه به قابلیت‌های بالای نانو ذرات نقره در فعالیت‌های ضدباکتریایی و همچنین حذف و تخریب آلاینده‌ها، این نانو ذرات نیز بر روی این بستر تثبیت شدند و فعالیت کاتالیزوری آن در کاهش آلاینده‌های آروماتیک بررسی شد. به علاوه با توجه به مقاومت باکتری‌ها به آنتی‌بیوتیک‌های مرسوم تهیه‌ی ترکیباتی با فعالیت ضدباکتریایی از اهمیت بالایی برخوردار است به همین جهت فعالیت بیولوژیکی تمام ترکیبات سنتز شده در مهار رشد دو باکتری اش‌ریشیا کلای و استافیلوکوکوس اورئوس بررسی گردید.

# فصل دوم: بخش تجربی

## ۱-۲ معرفیها و مواد مورد استفاده

مواد و حلال‌های مورد نیاز در این پژوهش از شرکت‌های مرک و آلدریچ تهیه شده و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند؛ مواد و حلال‌ها به ترتیب در جدول ۱-۲ و ۲-۲ فهرست شده‌است.

جدول ۱-۲: فهرست مواد استفاده شده

وزن مولکولی (g/mol)	فرمول مولکولی	نام شیمیایی
۲۰۳/۳۱	MgCl <sub>2</sub> . 6H <sub>2</sub> O	منیزیم کلرید ۶ آبه
۲۲۲/۳۶	C <sub>8</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Si	۳-آمینو پروپیل تری متوکسی سیلان
۱۲۲/۱۲	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	سالیسیل آلدهید
۲۶۵/۱۵۷	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> V	وانادیل استیل استونات
۱۲۳۵/۹۲	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> MO <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .4H <sub>2</sub> O	آمونیم پارامولیبdat ۴ آبه
۶۳/۰۱	HNO <sub>3</sub>	نیتریک اسید
۱۷/۰۳۱	NH <sub>3</sub>	آمونیاک
۱۰۰/۱۳	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	استیل استون
۱۹۶/۸۷	AgNO <sub>3</sub>	نقره نترات
۳۷/۸۳	NaBH <sub>4</sub>	سدیم بوروهیدرید
۱۱۰/۲	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub>	سیکلواکتن
۱۳۶/۲۳	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub>	آلفا-پینن
۱۱۲/۲۴	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub>	۱-اکتن
۸۴/۱۶	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	۱-هگزن
۱۰۴/۱۵	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub>	استایرن
۸۲/۱۴۳	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	آلفا-متیل استایرن
۹۰/۱۲۱	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> O <sub>2</sub>	ترشیوبوتیل هیدروژن پراکساید
۱۳۹/۱۱	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	۴-نیترو فنول
۱۳۸/۱۲	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۴-نیترو آنیلین
۱۳۸/۱۲	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۲-نیترو آنیلین

جدول ۲-۲: فهرست حلال‌های مورد استفاده

وزن مولکولی (g/mol)	فرمول مولکولی	نام شیمیایی
۴۶/۰۷	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	اتانول
۳۲/۰۴	CH <sub>3</sub> OH	متانول
۸۴/۹۳	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	دی کلرومتان
۹۶/۹۵	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	۱،۲-دی کلرواتان
۱۱۹/۳۸	CHCl <sub>3</sub>	کلروفرم
۴۱/۰۵	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	استونیتریل
۱۵۳/۸۲	CCl <sub>4</sub>	کربن تتراکلرید

در این پژوهش به منظور بررسی فعالیت ضد میکروبی ترکیبات از دو میکرو ارگانیسم استافیلوکوکوس اورئوس (باکتری گرم مثبت) و اشیریشیا کلای (باکتری گرم منفی) استفاده شده است.

## ۲-۲ دستگاه‌ها

دستگاه‌های استفاده شده در این پژوهش در جدول ۲-۳ خلاصه شده است.

جدول ۲-۳: فهرست دستگاه‌های استفاده شده

Perkin Elmer spectrum one Made in America	دستگاه طیف سنج تبدیل فوریه (FT-IR)
Brunker-D8Advance (Cu K $\alpha$ radiation, wavelength $\lambda=1.54056\text{\AA}$ , $2\theta=5^\circ-90^\circ$ )	پراش پرتو ایکس (XRD)
SPECTRO- SPECTRO FHS12 Made in Germany	اسپکتروسکوپی نشری پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP-OES)
ZEISS company- SIGMA-VP Made in Germany	میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
OXFORD company- X-MAX Made in England	طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)
Bel company- BELSORP MINI 2 Made in Japan	دستگاه BET
Teif Gostar Faraz company- Micro Pars, DC-200 Silicon Made in Iran	کروماتوگرافی گازی (GC)
UNICO single beam UV-Visible Spectrophotometer Made in America	ماوراء بنفش-مرئی (UV-Vis)

## ۲-۳- تهیه بستر و کاتالیزگرهای ناهمگن

### ۲-۳-۱- تهیه بستر آمینومنیزیم فیلوسیلیکات (AMP)

برای تهیه AMP، در یک بشر ۵۰ میلی‌لیتری مقدار ۰/۸۴ گرم (۳/۶۲ میلی‌مول) منیزیم کلرید ۶ آب و ۲۰ گرم اتانول به وسیله‌ی همزن مغناطیسی تا حل شدن کامل منیزیم کلرید هم‌زده شد. سپس مقدار ۱/۳ میلی‌لیتر (۵/۸۵ میلی‌مول) آمینوپروپیل متوکسی سیلان به صورت قطره قطره به بشر اضافه شد. پس از ده دقیقه هم‌زدن رنگ محلول مایل به سفید شد. مخلوط واکنش جهت تکمیل فرایند، در طول شب به وسیله‌ی همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر هم‌زده شد. در پایان محتویات بشر به

وسیله‌ی سانتریفیوژ جداسازی و سه بار با اتانول به خوبی شستشو داده شد. رسوب به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ داخل آون خشک گردید (شکل ۱-۲) [۴۶].



شکل ۱-۲: آمینو منیزیم فیلوسیلیکات (AMP)

۲-۳-۲- تهیه لیگاند باز شیف بر روی آمینو منیزیم فیلوسیلیکات با استفاده از سالیسیل

#### آلدهید (AMP/Sal)

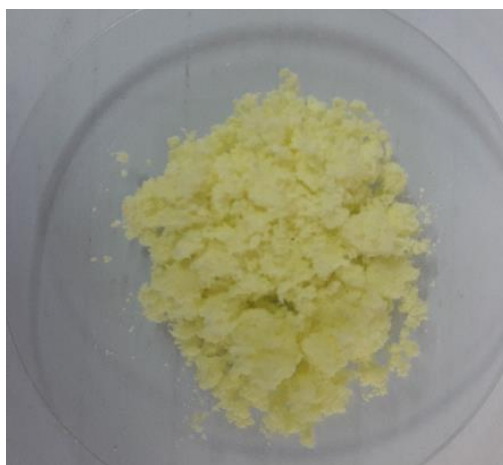
جهت تهیه لیگاند شیف باز ۰/۲۱ میلی لیتر (۲ میلی مول) سالیسیل آلدهید به یک بالن ۵۰ میلی لیتری، حاوی مقدار ۰/۳ گرم از ترکیب AMP و ۲۵ میلی لیتر حلال متانول، به صورت قطره قطره اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۲۴ ساعت به وسیله‌ی همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر هم‌زده شد. رسوب زرد رنگ حاصل به وسیله‌ی سانتریفیوژ جداسازی و با متانول سه بار شستشو داده شد و سپس در دمای ۱۱۰°C به مدت ۲۴ ساعت داخل آون قرار داده شد (شکل ۲-۲) [۴۷].



شکل ۲-۲: لیگاند شیف باز بر روی بستر آمینو منیزیم فیلوسیلیکات (AMP/Sal)

### ۲-۳-۳- سنتر دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدنیوم (VI)

در یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری، ۶ میلی‌لیتر محلول آمونیاک ۱۵٪ به ۳ گرم (۲/۴ میلی‌مول) آمونیوم پارامولیبیدات ۴ آبه اضافه شد. سپس به مخلوط واکنش ۷ میلی‌لیتر ۲،۴-پنتا دی‌اون اضافه گردید و به وسیله‌ی همزن مغناطیسی در دمای اتاق و فشار اتمسفر به مدت ۷ ساعت هم‌زده شد و محلول زرد روشن به‌دست آمد. سپس ۵ میلی‌لیتر اسید نیتریک غلیظ، آرام آرام به محلول اضافه گردید و هم‌زمان به وسیله‌ی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در نهایت محلول زرد رنگ متمایل به سبز حاصل شد. محلول حاصل در دمای محیط به مدت نیم ساعت قرار داده شد تا سرد شده و بعد به وسیله‌ی قیف بوختر رسوب جدا گردید. رسوب ابتدا با آب و سپس با اتانول شستشو داده شد و سپس در جریان هوای محیط خشک گردید (شکل ۳-۲) [۴۸].



شکل ۳-۲: دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدنیوم (VI)

### ۲-۳-۴- تثبیت دی اکسو بیس (استیل استوناتو) مولیبدن (VI) $\{MoO_2(acac)_2\}$ بروی

#### آمینو منیزیم فیلوسیلیکات عامل دار شده با سالیسیل آلدهید (AMP/Sal/Mo)

ابتدا مقدار ۰/۰۷ گرم از ترکیب  $MoO_2(acac)_2$  به یک بشر ۲۵ میلی‌لیتری حاوی ۱۰ میلی‌لیتر حلال اتانول اضافه شد. مخلوط واکنش به وسیله‌ی همزن مغناطیسی تا حل شدن کامل رسوب  $MoO_2(acac)_2$  هم‌زده شد. سپس به یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری مقدار ۵۰ میلی‌لیتر حلال اتانول و ۰/۳ گرم از لیگاند

باز شیف AMP/Sal اضافه شد. مخلوط واکنش به مدت نیم ساعت به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. سپس محتویات بشر به بالن منتقل گردید. این مخلوط به مدت ۱۲ ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  و فشار اتمسفر تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس محتویات بالن صاف گردیده و با اتانول چندین بار شستشو داده شد و در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک گردید.

### ۲-۳-۵- تثبیت وانادیل استیل استونات بر روی آمینومنیزیم فیلوسیلیکات عامل دار شده با سالیسیل آلدهید (AMP/Sal/V)

روش تهیه این ترکیب مشابه روش شرح داده شده در بخش ۲-۳-۴ می باشد. به این صورت که ابتدا مقدار  $0.07$  گرم از ترکیب وانادیل استیل استونات  $\text{VO}(\text{acac})_2$  به یک بشر  $25$  میلی لیتری حاوی  $10$  میلی لیتر حلال اتانول اضافه شد. مخلوط واکنش به وسیله همزن مغناطیسی تا حل شدن کامل ذرات  $\text{VO}(\text{acac})_2$  همزده شد. سپس به یک بالن  $100$  میلی لیتری مقدار  $50$  میلی لیتر حلال اتانول و  $0.3$  گرم از لیگاند باز شیف AMP/Sal اضافه و به مدت نیم ساعت به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. سپس محتویات بشر به بالن منتقل گردید. این مخلوط به مدت  $12$  ساعت در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  و فشار اتمسفر تحت شرایط رفلاکس قرار گرفت. سپس محتویات بالن صاف گردیده و با اتانول چندین بار شستشو داده شد و در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  خشک گردید.

### ۲-۳-۶- تثبیت نانو ذرات نقره بر روی بستر آمینومنیزیم فیلوسیلیکات عامل دار شده با سالیسیل آلدهید (AMP/Sal/Ag)

به یک بالن  $50$  میلی لیتری حاوی  $0.2$  گرم ترکیب AMP/Sal و  $7$  میلی لیتر آب مقطر،  $2/5$  میلی لیتر محلول  $0.1$  مولار از نیترات نقره (تازه تهیه شده) اضافه گردید و مخلوط واکنش به مدت  $2$  ساعت در دمای محیط و به وسیله همزن مغناطیسی همزده شد. در ادامه  $10$  میلی لیتر محلول تازه تهیه شده از سدیم بورهیدرید ( $0.1$  مولار) به بالن واکنش اضافه شد و به مدت  $5$  ساعت در دمای محیط با استفاده



از همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در پایان محتویات بالن سانتریفیوژ و با آب مقطر شستشو داده شد. رسوب به مدت دو ساعت در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  داخل آون قرار داده شد تا خشک گردد.

## ۲-۴- بررسی فعالیت کاتالیزوری

۲-۴-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری (AMP/Sal/V) در اپوکسایش سیکلواکتن به عنوان

ترکیب مبنا از آلکن ها

۲-۴-۱-۱- بررسی اثر حلال

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، مقدار ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن ، ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسندۀ ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید با هم مخلوط شدند. سپس به مخلوط واکنش ۰/۰۲ گرم از کاتالیزور (AMP/Sal/V) اضافه شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی در دمای جوش حلال و فشار اتمسفر در شرایط رفلکس هم‌زده شد. این واکنش برای ۶ حلال مختلف دیگر (دی کلرومتان، کلروفرم، تولوئن، کربن تتراکلرید، استونیتریل واتانول) تکرار شد. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است.

## ۲-۴-۱-۲- بررسی اثر زمان واکنش

به منظور بررسی اثر زمان ۶ آزمایش انجام شد. به این صورت که در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، حاوی ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن ، ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان و ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسندۀ ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، مقدار ۰/۰۲ گرم از کاتالیزور (AMP/Sal/V) اضافه گردید. مخلوط به وسیله همزن مغناطیسی در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  و فشار اتمسفر در شرایط رفلکس

به مدت‌های متفاوت (۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه) هم‌زده شد. پیشرفت واکنش در تمامی موارد به وسیله‌ی دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۴ و شکل ۳-۲۰ نشان داده شده است.

#### ۲-۴-۱-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور

طی ۴ واکنش هم‌زمان، در بالن‌های ۱۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۰۶۵ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان و ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید اضافه شد. به هر یک از بالن‌ها مقادیر متفاوت یعنی ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵ و ۰/۰۲ گرم از کاتالیزور (AMP/Sal/V) اضافه شد و به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۸۰°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلکس قرار گرفتند. این واکنش برای بستر فیلوسیلیکات با ۲۰ میلی‌گرم نیز انجام شد. پیشرفت تمام واکنش‌ها به وسیله‌ی دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۵، ۳-۶ و شکل ۳-۲۱ آورده شده است.

#### ۲-۴-۱-۴- بررسی اثر نوع اکسنده

به منظور بهینه‌سازی نوع اکسنده، از سه اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات و دو حلال استونیتریل و ۲،۱-دی‌کلرواتان استفاده شد. به این صورت که در ۳ بالن ۱۰ میلی‌لیتری ۰/۰۶۵ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان و ۰/۰۱۵ گرم کاتالیزور، به هر بالن مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول از یک اکسنده (۰/۴ میلی‌لیتر TBHP، ۰/۰۷۵ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید و ۰/۰۶۲ میلی‌لیتر سدیم پریدات) اضافه شد. مخلوط‌های واکنش در دمای ۸۰°C و فشار اتمسفر به مدت ۹۰ دقیقه به وسیله‌ی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. این واکنش برای حلال استونیتریل نیز تکرار شد. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله‌ی دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۷ و شکل ۳-۲۲ آورده شده است.

#### ۲-۴-۱-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

در ۶ بالن ۱۰ میلی‌لیتری، مقادیر ۰/۰۶۵ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان و ۰/۰۱۵ گرم کاتالیزور (AMP/Sal/V) مخلوط گردید. به هر یک از آن‌ها مقادیر متفاوتی

از اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ میلی لیتر) اضافه شد. مخلوط‌های واکنش در دمای ۸۰°C و فشار اتمسفر به مدت ۹۰ دقیقه به وسیله‌ی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله‌ی دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۸ و شکل ۳-۲۳ آورده شده است.

#### ۲-۴-۱-۶- بررسی بازیابی کاتالیزورهای (AMP/Sal/V) در اپوکسایش سیکلو اکتن

مقادیر ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۰/۰۱۵ گرم کاتالیزور (AMP/Sal/V) به یک بالن ۱۰ میلی لیتری، اضافه گردید. مخلوط واکنش در دمای ۸۰°C، فشار یک اتمسفر و به مدت زمان ۹۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. محتوای بالن به وسیله‌ی سانتریفیوژ صاف گردید. سپس به منظور استفاده مجدد رسوب با حلال ۲،۱-دی کلرواتان دو بار به خوبی شستشو داده شد و در دمای ۶۰ درجه خشک گردید و دوباره برای اپوکسایش سیکلو اکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج بازیابی در جدول ۳-۱۰ و شکل ۳-۲۴ آورده شده است.

#### ۲-۴-۱-۷- اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از کاتالیزور AMP/Sal/V

در ۶ واکنش موازی در بالن‌های ۱۰ میلی لیتری، مقادیر ۰/۵ میلی مول از آلکن‌های مختلف (۱-اکتن، ۱-هگزن، سیکلوهگزن، استایرن،  $\alpha$ -متیل استایرن و  $\alpha$ -پینن) به همراه ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۰/۴ میلی لیتر ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۰/۰۲ گرم کاتالیزور مخلوط گردید. تمام واکنش‌ها در شرایط یکسان (دمای ۸۰°C، فشار اتمسفر) به وسیله‌ی همزن مغناطیسی در شرایط رفلاکس قرار گرفته و به مدت زمان‌های متفاوتی هم‌زده شدند. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله‌ی دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۱ آورده شده است.

## ۲-۴-۱-۸- بررسی اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کمپلکس $VO(acac)_2$

برای این بررسی در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۲ میلی گرم کمپلکس  $VO(acac)_2$  و مقدار ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای جوش حلال و فشار اتمسفر در شرایط رفلکس قرار گرفته و به وسیله همزن مغناطیسی به مدت ۹۰ دقیقه هم زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه GC دنبال شد. نتیجه در جدول ۳-۲۱ آورده شده است.

## ۲-۴-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری (AMP/Sal/Mo) در اپوکسایش سیکلواکتن به عنوان

### ترکیب نمونه از آلکن ها

### ۲-۴-۲-۱- بررسی اثر حلال

برای بررسی اثر حلال ۶ واکنش موازی در بالن های ۱۰ میلی لیتری انجام شد. به این صورت که در هر بالن، ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۰۲ گرم کاتالیزور (AMP/Sal/Mo) و ۲ میلی لیتر حلال (۲،۱-دی کلرواتان، دی کلرومتان، کلروفرم، تولوئن، کربن تتراکلرید، استونیتریل و اتانول) با یگدیگر مخلوط شدند. مخلوط های واکنش در دمای جوش حلال و فشار اتمسفر در شرایط رفلکس قرار گرفته و به وسیله همزن مغناطیسی به مدت ۱۵۰ دقیقه هم زده شدند. پیشرفت واکنش ها به وسیله دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۲۶ آورده شده است.

### ۲-۴-۲-۲- بررسی اثر زمان

به یک بالن ۱۰ میلی لیتری مقادیر ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و مقدار

۰/۰۲ گرم از کاتالیزور (AMP/Sal/Mo) اضافه گردید. مخلوط به وسیله‌ی همزن مغناطیسی در دمای ۸۰°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس به مدت‌های متفاوت (۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ دقیقه) هم‌زده شد. پیشرفت واکنش در تمامی موارد به وسیله‌ی دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۳ و شکل ۳-۲۷ نشان داده شده است

#### ۲-۴-۲-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور

طی ۴ واکنش هم‌زمان، در بالن ۱۰ میلی‌لیتری، مقدار ۰/۰۶۵ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان و ۰/۴ میلی‌لیتر (۱/۱۲ میلی‌مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید اضافه شد. به هر یک از واکنش‌ها مقادیر متفاوت از کاتالیزور (AMP/Sal/Mo) یعنی ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵، ۰/۰۲ و ۰/۰۲۵ گرم اضافه شد و به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای ۸۰°C و فشار اتمسفر در شرایط رفلاکس قرار گرفتند. پیشرفت واکنش در تمامی موارد به وسیله‌ی دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۲۸ نشان داده شده است

#### ۲-۴-۲-۴- بررسی اثر نوع اکسنده

به منظور بهینه‌سازی نوع اکسنده، از سه اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات و دو حلال استونیتریل و ۲،۱-دی کلرواتان استفاده شد. به این صورت که در ۳ بالن ۱۰ میلی‌لیتری ۰/۰۶۵ میلی‌لیتر (۰/۵ میلی‌مول) سیکلواکتن، ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان و ۰/۰۲ گرم کاتالیزور، به هر بالن مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول از یک اکسنده (۰/۴ میلی‌لیتر TBHP، ۰/۰۷۵ میلی‌لیتر هیدروژن پراکسید و ۰/۰۶۲ میلی‌لیتر سدیم پریدات) اضافه شد. مخلوط‌های واکنش در دمای ۸۰°C و فشار اتمسفر به مدت ۱۲۰ دقیقه به وسیله‌ی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. این واکنش برای حلال استونیتریل نیز تکرار شد. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله‌ی دستگاه GC دنبال شد. نتایج در جدول ۳-۱۵ و شکل ۳-۲۹ آورده شده است.

#### ۲-۴-۲-۵- بررسی اثر مقدار اکسنده

در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، حاوی مقادیر ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۰/۱ میلی لیتر اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، مقدار ۰/۰۲ گرم از کاتالیزور (AMP/Sal/Mo) اضافه شد. این واکنش برای مقادیر ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ میلی لیتر از اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید تکرار شد. مخلوط‌های واکنش در دمای ۸۰°C و فشار اتمسفر به مدت ۱۲۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید. نتایج در جدول ۳-۱۶ و شکل ۳-۳۰ آورده شده است.

#### ۲-۴-۱-۶- بررسی بازیابی کاتالیزور (AMP/Sal/Mo) در اپوکسایش سیکلواکتن

مقادیر ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۰/۰۲ گرم از کاتالیزور (AMP/Sal/Mo) به یک بالن ۱۰ میلی لیتری، اضافه گردید. مخلوط واکنش در دمای ۸۰°C و فشار اتمسفر و به مدت زمان ۱۲۰ دقیقه در شرایط رفلاکس قرار گرفت. محتوای واکنش به وسیله سانتریفیوژ صاف گردید. سپس به منظور استفاده مجدد رسوب با حلال ۲،۱-دی کلرواتان دو بار به خوبی شستشو داده شده و در دمای ۶۰ درجه خشک گردید و مجدداً در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن مورد استفاده قرار گرفت. نتایج در جدول ۳-۱۸ و شکل ۳-۳۱ آورده شده است.

#### ۲-۴-۲-۷- اپوکسایش سایر آلکن ها با استفاده از کاتالیزور AMP/Sal/Mo

طی چند واکنش موازی در بالن‌های ۱۰ میلی لیتری، مقادیر ۰/۵ میلی مول از آلکن‌های مختلف (۱-اکتن، ۱-هگزن، سیکلوهگزن، استایرن،  $\alpha$ -متیل استایرن و  $\alpha$ -پینن) به همراه ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان، ۰/۴ میلی لیتر ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۰/۰۲ گرم کاتالیزور (AMP/Sal/Mo) اضافه شد. تمام واکنش‌ها دمای ۸۰°C و فشار اتمسفر به مدت زمان‌های متفاوت در شرایط رفلاکس به

وسيله‌ی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی گازی بررسی گردید. نتایج در جدول ۳-۱۹ آورده شده است.

#### ۸-۲-۴-۲- بررسی اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کمپلکس $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$

برای این بررسی در یک بالن ۱۰ میلی لیتری، ۰/۰۶۵ میلی لیتر (۰/۵ میلی مول) سیکلواکتن، ۰/۴ میلی لیتر (۱/۱۲ میلی مول) اکسنده ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۰/۵ میلی گرم کمپلکس  $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$  و مقدار ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان اضافه شد. مخلوط واکنش در دمای جوش حلال و فشار اتمسفر در شرایط رفلکس قرار گرفته و به وسیله‌ی همزن مغناطیسی به مدت ۱۲۰ دقیقه هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله‌ی دستگاه GC دنبال شد. نتیجه در جدول ۳-۲۱ آورده شده است.

#### ۳-۴-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری (AMP/Sal/Ag) در فرایند کاهش آلاینده

##### ۱-۳-۴-۲- بررسی کاهش کاتالیزوری کاتالیزور AMP/Sal/Ag در کاهش نیتروآنیلین‌ها

فعالیت کاتالیزوری ترکیب (AMP/Sal/Ag) در کاهش 2-NA و 4-NA طی یک روش مشابه بررسی شد. به این صورت که در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری حاوی ۷۲ میلی لیتر آب مقطر، ۸ میلی لیتر از محلول نیتروآنیلین با غلظت ۲۰۰ ppm اضافه شد. در ادامه مقدار ۸ میلی لیتر کاهنده‌ی سدیم بوروهیدرید (۰/۱ مولار) تازه تهیه شده به محتویات بشر اضافه گردید و با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در پایان مقدار ۰/۰۴ گرم از کاتالیزور به محیط واکنش اضافه شد. برای بررسی پیشرفت واکنش کاهش، در فواصل زمانی منظم از مخلوط واکنش نمونه برداری انجام شد. طیف جذبی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکترومتری ماوآ بنفش- مرئی (UV-Vis) اندازه گیری و ثبت شدند. نتایج در شکل ۳-۳۵ و ۳-۳۷ آورده شده است [۴۹].

## ۲-۳-۴-۲ بررسی کاهش کاتالیزوری AMP/Sal/Ag در کاهش ۴-نیتروفنول

به منظور کاهش کاتالیزوری 4-NP از روش شرح داده شده در ۲-۳-۴-۱ الگو برداری شد. به این صورت که در یک بشر ۱۰۰ میلی لیتری، مقدار ۴ میلی لیتر از محلول 4-NP با غلظت ۲۰۰ ppm به ۳۶ میلی لیتر آب مقطر افزوده شد و با همزن مغناطیسی هم زده شد. به ظرف واکنش ۴ میلی لیتر محلول آبی سدیم بوروهیدرید (۰/۱ مولار) تازه تهیه شده افزوده شد و با همزن مغناطیسی هم زده شد تا رنگ محلول کاملاً زرد پر رنگ شد. در ادامه مقدار ۰/۰۲ گرم از کاتالیزور (AMP/Sal/Ag) به مخلوط واکنش اضافه و با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. پیشرفت واکنش کاهش با استفاده از دستگاه UV-Vis بررسی شد. نتایج در شکل ۳-۳۹ آورده شده است.

## ۲-۵-۲-۵-۲ بررسی فعالیت بیولوژیکی به روش MIC<sup>۱</sup>

### ۲-۵-۲-۱-۵-۲ تهیه محیط کشت باکتری

داخل یک ارلن ۲۰۰ میلی لیتری حاوی ۷۲ میلی لیتر آب مقطر، مقدار ۰/۵۷۶ گرم از ماده مغذی نوترینت برات<sup>۲</sup> ریخته و برای هر بار تست در داخل هر لوله آزمایش ۱ میلی لیتر از این محلول اضافه شد. به منظور استریل شدن، لوله های آزمایش به مدت ۱۵ دقیقه داخل اتوکلاو قرار داده شد.

### ۲-۵-۲-۲-۵-۲ تهیه سوسپانسیون باکتری

به منظور تعیین غلظت باکتری، محلول استاندارد نیم مک فارلند تهیه شد. به این صورت که ۰/۵ میلی لیتر از محلول باریم کلرید ۰/۰۴۸ مولار به ۹۹/۵ میلی لیتر اسیدسولفوریک ۰/۱۸ مولار اضافه گردید. سپس سوسپانسیون ۱۰۰ میکرولیتری از باکتری با استفاده از محلول استاندارد تهیه گردید.

<sup>1</sup> Minimum inhibitory concentration

<sup>2</sup> Nutrient Broth



## ۲-۵-۳- روش کلی برای انجام تست MIC

ابتدا از نمونه‌های موجود ۶ محلول با غلظت‌های متفاوت (۳۱/۲۵، ۶۲/۵، ۱۲۵، ۲۵۰، ۵۰۰ و  $\mu\text{g/ml}$  ۱۰۰۰) تهیه شد. مقدار ۱۰۰ میکرولیتر از باکتری مورد نظر را به وسیله‌ی لوپ استریل برداشته و در ۶ لوله آزمایش استریل حاوی ۱ میلی‌لیتر محیط کشت مایع (نوترینت براث) ریخته و به مدت ۱۸ الی ۲۴ ساعت داخل انکوباتور در دمای  $37^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. سپس به هر یک از لوله‌های استریل، ۱ میلی‌لیتر از محلول‌های تهیه شده از نمونه اضافه و درپوش لوله‌ها قرار داده شد و به مدت ۲۴ ساعت داخل انکوباتور با دمای  $37^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت. کدورت مشاهده شده از هر لوله آزمایش به عنوان غلظت MIC گزارش شده است. نتایج در جداول ۳-۲۲ تا و ۳-۲۷ آورده شده است.

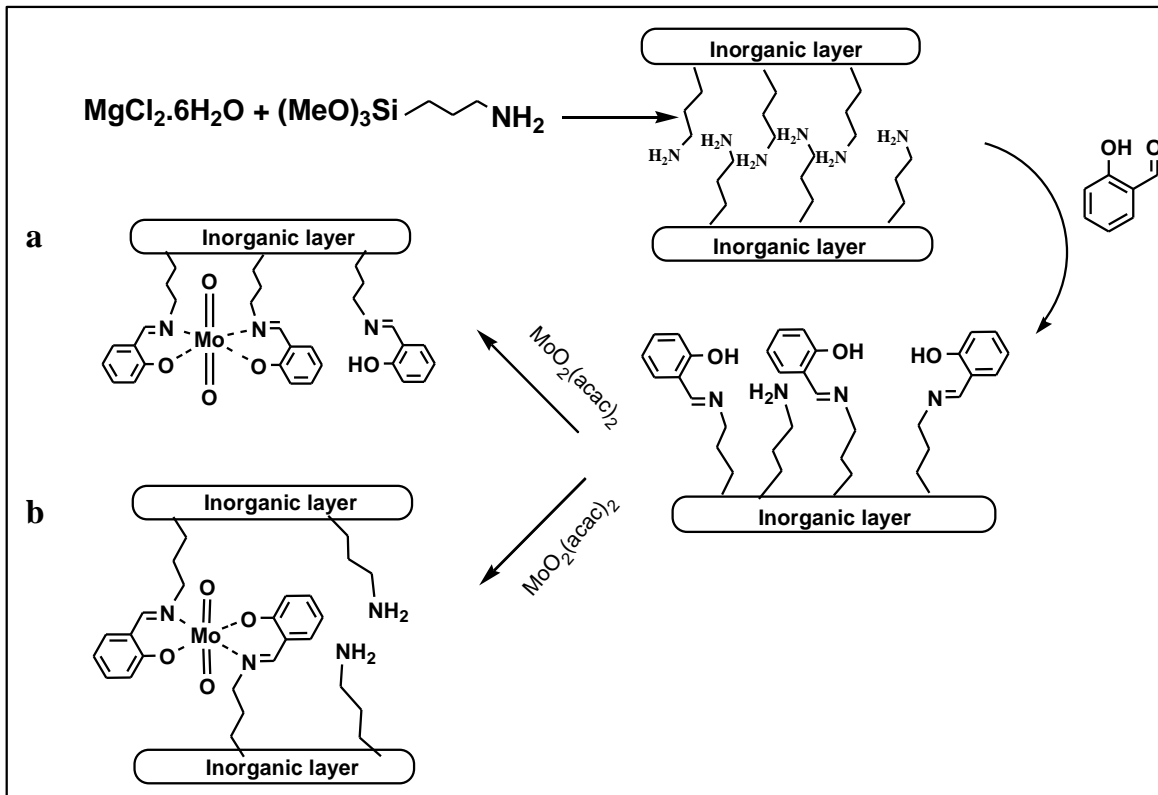
فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

### ۳-۱- مکانیسم پیشنهاد شده برای تهیه کاتالیزورهای (AMP/Sal/Mo)،

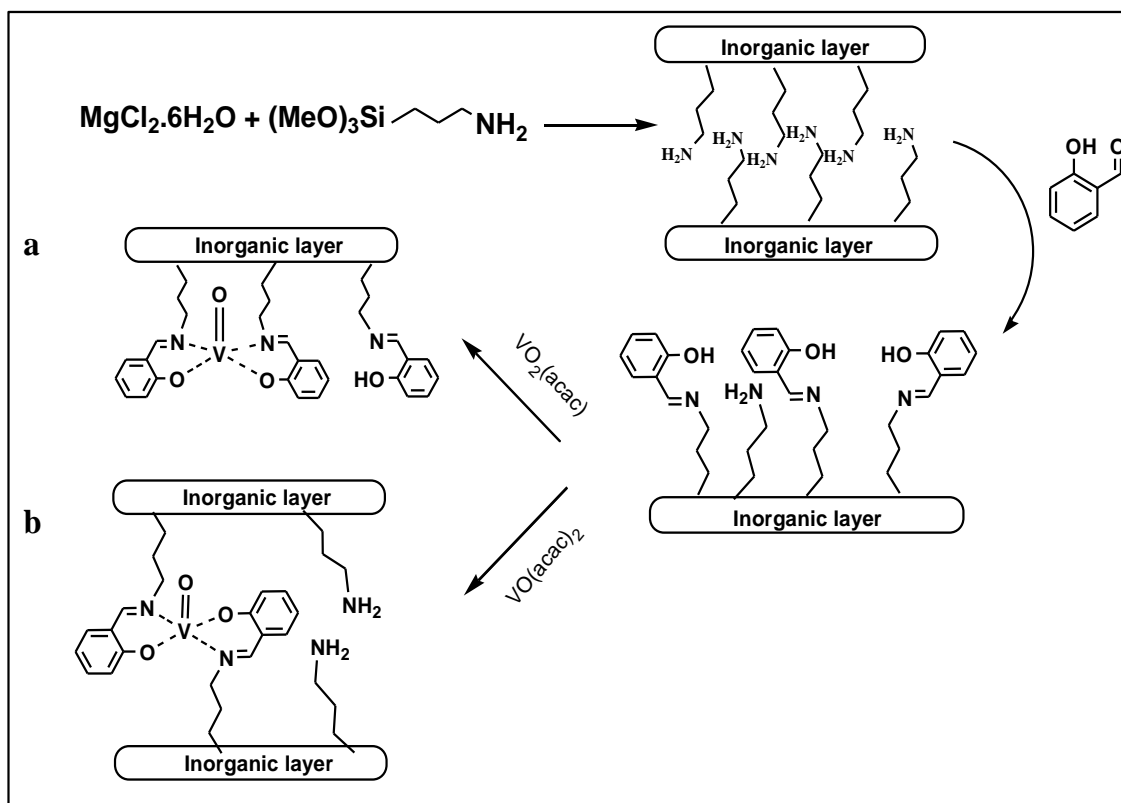
### (AMP/Sal/V)، (AMP/Sal/Ag)

فیلولوسیلیکات‌ها از دسته‌ی نگهدارنده‌های معدنی است که به دلیل ارزان بودن، قابل دسترس بودن و خواص مکانیکی بسیار خوب خود، در این پژوهش به عنوان بستر برای بهبود کارایی کاتالیزور استفاده شده است. حضور گروه‌های آمین در AMP و از این رو پراکندگی بالای آن در آب، AMP را یک بستر ناهمگن جذاب برای نانو ذرات فلزی می‌سازد. با توجه به اهمیت تهیه اپوکسیدها به وسیله‌ی فرایند اپوکسایش آلکن‌ها، می‌توان از کمپلکس‌های باز شیف فلزات واسطه، از جمله مولیبدن و وانادیم که نقش بسیار مهمی در کاتالیز واکنش‌های اپوکسایش دارند، بهره برد. مراحل تهیه ی کاتالیزور (AMP/Sal/Mo) و (AMP/Sal/V) به ترتیب در شکل ۳-۱ و ۳-۲ نشان داده شده است. روش تهیه این دو کاتالیزور به طور مفصل از بخش ۲-۳-۱ تا بخش ۲-۳-۵ آمده است. در مرحله اول، گروه عاملی آمین به صورت مستقیم بدون انجام مراحل اضافی و به طور همزمان بر روی بستر فیلولوسیلیکات قرار می‌گیرد و فیلولوسیلیکات عامل دار شده با گروه آمین تهیه می‌شود. سپس فیلولوسیلیکات عامل دار شده با سالیسیل آلدهید واکنش می‌دهد تا لیگاند باز شیف بر روی بستر تشکیل شده و فیلولوسیلیکات عامل دار شده با گروه ایمین تهیه گردد. در مرحله پایانی فیلولوسیلیکات ایمین دار شده با کمپلکس مولیبدن و وانادیم واکنش داده می‌شود تا در نهایت کاتالیزورهای ناهمگنی از مولیبدن و وانادیم تهیه گردد.

لازم به ذکر است که با توجه به لایه لایه بودن بستر دو نوع مدل برای هر یک از دو کمپلکس (AMP/Sal/Mo) و (AMP/Sal/V) پیشنهاد می‌شود. در اولین مدل فلز به لیگاندهای یک لایه متصل شده و تشکیل کمپلکس می‌دهد. در دومین مدل فلز به دو لیگاند از دو لایه‌ی متفاوت متصل شده و تشکیل کمپلکس می‌دهد.

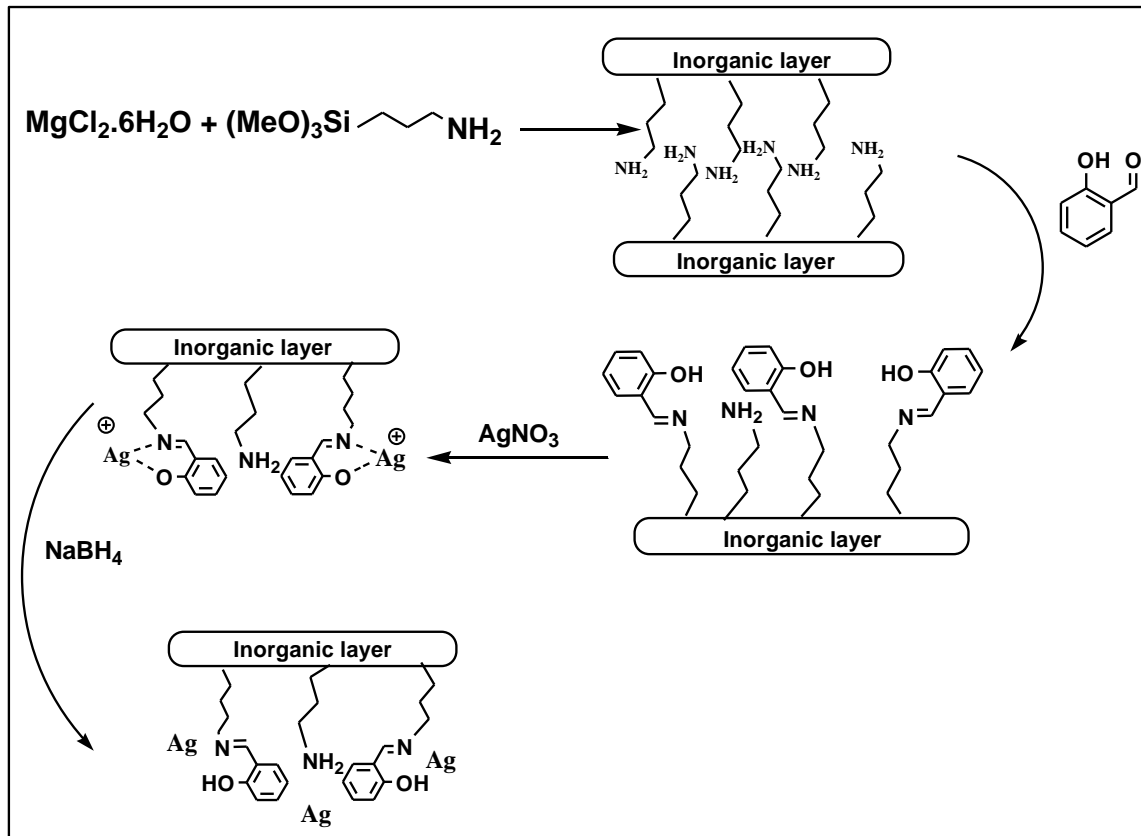


شکل ۳-۱: مراحل تهیه کاتالیزور (AMP/Sal/Mo؛ الف) اتصال فلز به دو لیگاند از یک لایه ب) اتصال فلز به دو لیگاند از دو لایه‌ی متفاوت



شکل ۳-۲: مراحل تهیه کاتالیزور (AMP/Sal/V)؛ الف) اتصال فلز به دو لیگاند از یک لایه ب) اتصال فلز به دو لیگاند از دو لایه متفاوت

امروزه به دلیل مقاوم شدن بسیاری از باکتری‌ها در برابر آنتی‌بیوتیک‌های مرسوم، تلاش‌های فراوانی برای تهیه آنتی‌بیوتیک‌های جدید انجام شده است. نانو ذرات نقره با توجه به فعالیت ضد میکروبی خود، در این زمینه توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. همچنین با نظر به فعالیت بیولوژیکی AMP در برابر بسیاری از میکرو ارگانیسم‌ها، این ترکیب می‌تواند بستری مناسب برای نانو ذرات نقره، به‌منظور تهیه آنتی‌بیوتیکی جدید، باشد. مراحل تهیهی ترکیب (AMP/Sal/Ag) در شکل ۳-۳ نشان داده شده است.



شکل ۳-۳: مراحل تهیه کاتالیزور (AMP/Sal/Ag)

### ۳-۲- بررسی مراحل تهیه کاتالیزورهای ناهمگن و شناسایی آنها

نمونه‌های تهیه شده با استفاده از تکنیک‌های دستگاهی از جمله XRD, FT-IR, EDX, FE-SEM و ICP و BET برای اطمینان از صحت انجام هر مرحله از واکنش، شناسایی و مورد بررسی قرار گرفتند.

#### ۳-۲-۱- طیف سنجی تبدیل فوریه (FT-IR)

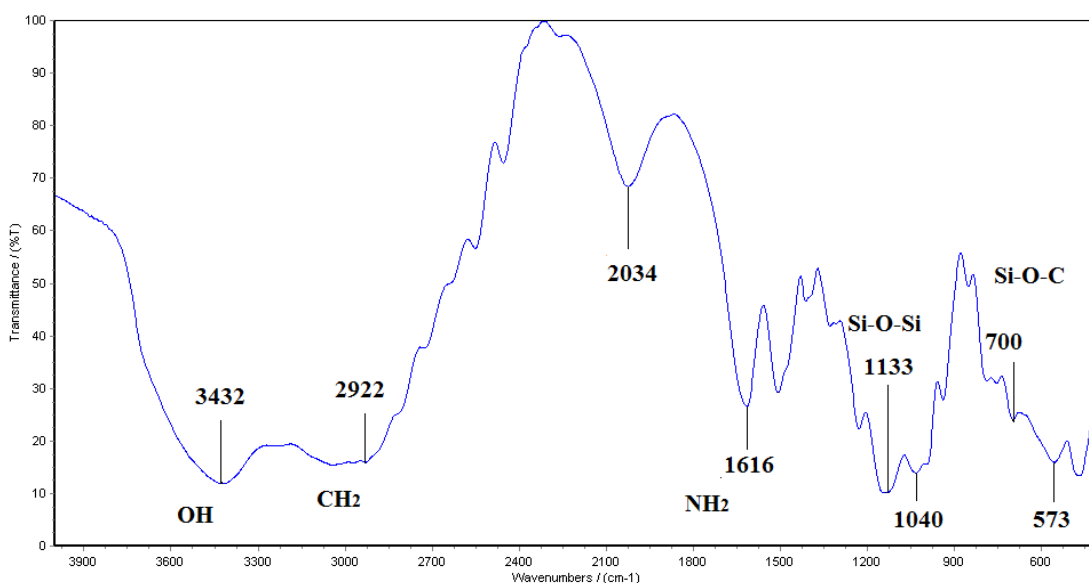
طیف FT-IR جهت تأیید تشکیل پیوندها و تثبیت کمپلکس مولیبدن و وانادیم بر روی لایه‌های فیلوسیلیکات استفاده شده است. در شکل ۳-۴ طیف FT-IR بستر AMP نشان داده شده است. طیف

مربوط به این ترکیب دارای نوارهای شاخصی در نواحی  $3432 \text{ cm}^{-1}$ ،  $2922 \text{ cm}^{-1}$ ،  $2034 \text{ cm}^{-1}$

$1616 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1133 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1040 \text{ cm}^{-1}$  و  $700 \text{ cm}^{-1}$  است. نوار در ناحیه  $3432 \text{ cm}^{-1}$  مربوط

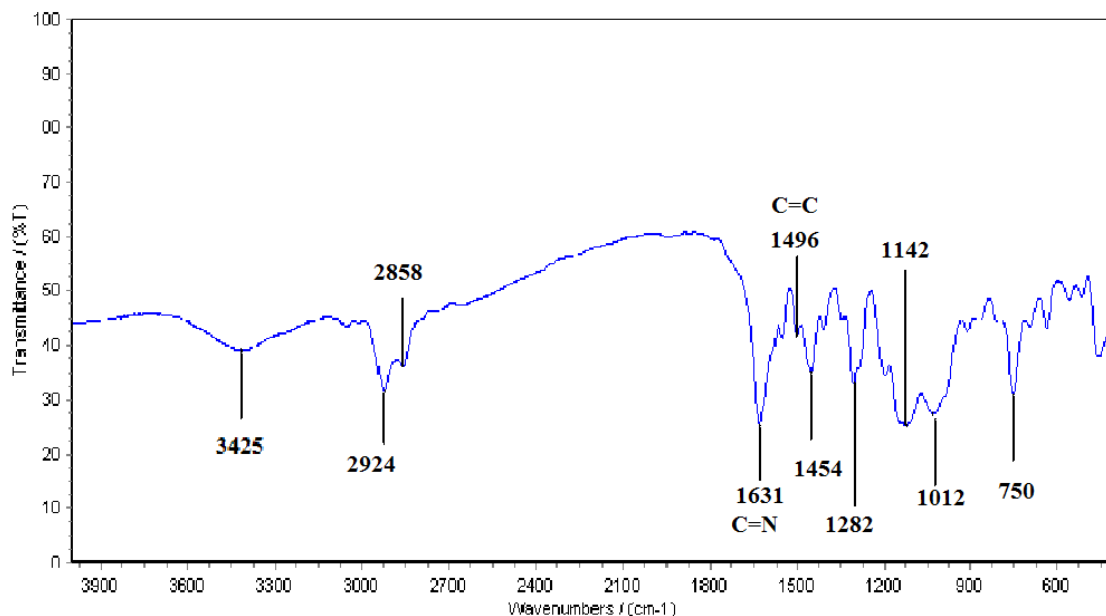
به ارتعاش کششی گروه OH، نوار در ناحیه  $2922 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{CH}_2$ ، نوار در ناحیه

$2034\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{NH}_3^+$ ، نوار در ناحیه  $1616\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی پیوند  $\text{NH}$  (گروه  $\text{NH}_2$ )، نوار در ناحیه  $1133\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{Si-O-Si}$ ، نوار در ناحیه  $1040\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات  $\text{Si-OH}$ ، نوار در ناحیه  $700\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $\text{Si-O-C}$  و نوار در ناحیه  $573\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی  $\text{Mg-O}$  است که به خوبی با مراجع مطابقت دارد [۱۸].



شکل ۳-۴: طیف FT-IR آمینو منیزیم فیلوسیلیکات

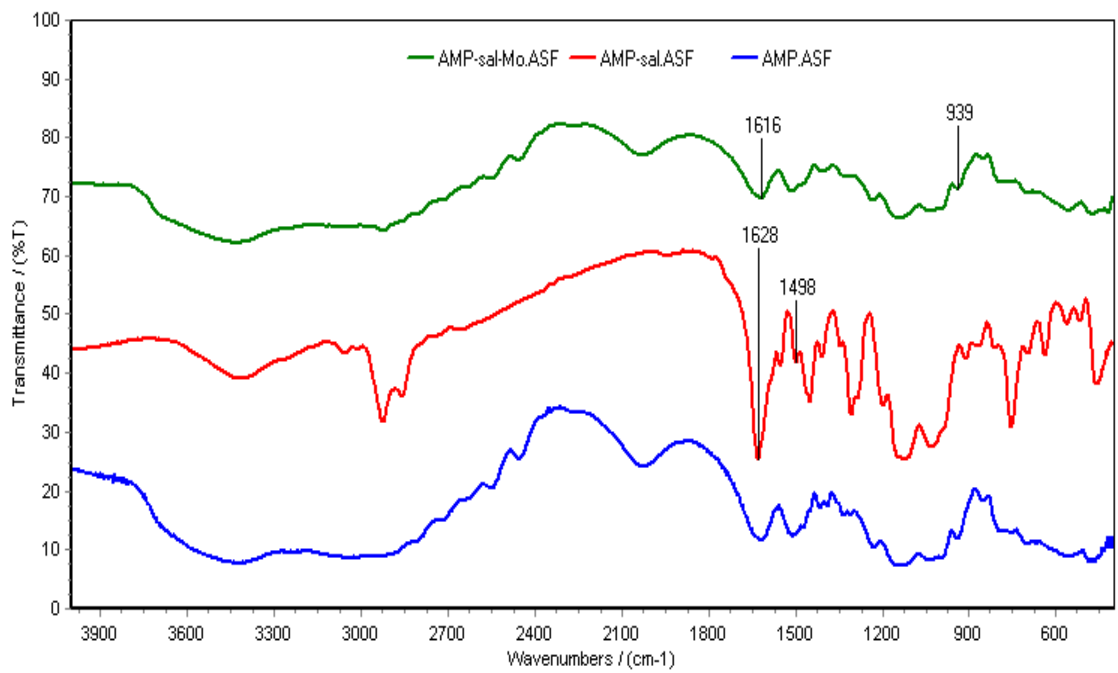
شکل ۳-۵: طیف FT-IR، نمونه AMP/Sal پس از افزایش سالیسیل آلدهید به بستر و شکل‌گیری ایمین بر روی بستر فیلوسیلیکات را نشان می‌دهد. ظهور نوارهای ایمین در ناحیه  $1631\text{ cm}^{-1}$ ، نشان‌دهنده واکنش آمین‌های نوع اول موجود در روی سطح بستر، با گروه‌های عاملی کربونیل آلدهید است. همچنین نوارهای نواحی  $1496\text{ cm}^{-1}$  و  $1454\text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ارتعاش کششی پیوند دوگانه  $\text{C=C}$  حلقه آروماتیک سالیسیل آلدهید نسبت داد [۴۷]. ظاهر شدن این نوارها همراه با نوارهای مربوط به بستر فیلوسیلیکات تأییدی بر تثبیت باز شیف است.



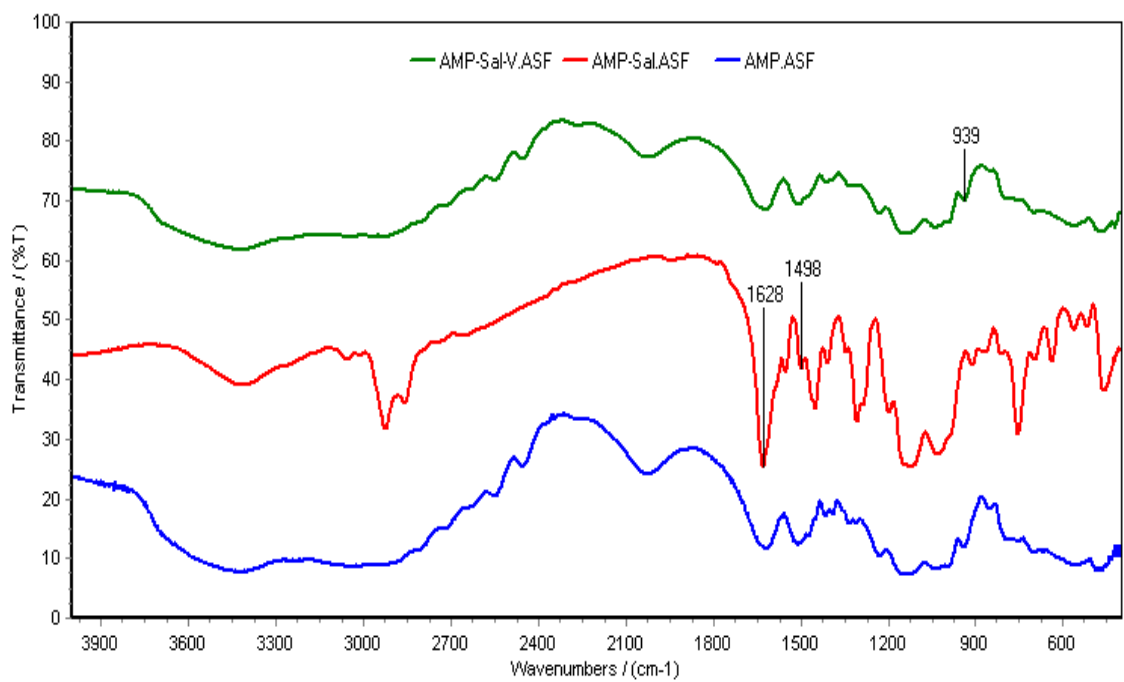
شکل ۳-۵: طیف FT-IR ترکیب AMP/Sal

شکل ۳-۶ و ۳-۷ نیز به ترتیب طیف FT-IR کاتالیزور AMP/Sal/Mo و AMP/Sal/V را نشان می‌دهد. این طیف‌ها مربوط به اضافه کردن کمپلکس‌های مولیبدن و وانادیم به لیگاند بازشیف تثبیت شده بر روی فیلوسیلیکات عامل‌دار شده است. ظهور نوار جدید در  $939\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی Mo=O در نمونه AMP/Sal/Mo است و نوار در ناحیه  $941\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند V=O است. همچنین نوارهای مربوط به ارتعاش کششی C=N ایمین در هر دو کاتالیزور نسبت به لیگاند (AMP/Sal) حدود  $15\text{ cm}^{-1}$  به طول موج‌های پایین‌تر منتقل شده است که دلیل بر اتصال مولیبدن و وانادیم به لیگاند بازشیف است.





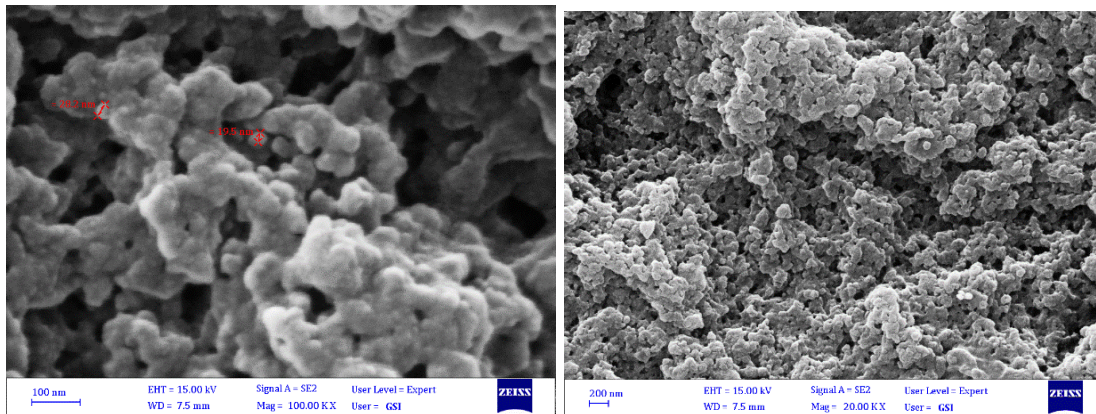
شکل ۳-۶: طیف FT-IR ترکیب AMP/Sal/Mo



شکل ۳-۷: طیف FT-IR ترکیب AMP/Sal/V

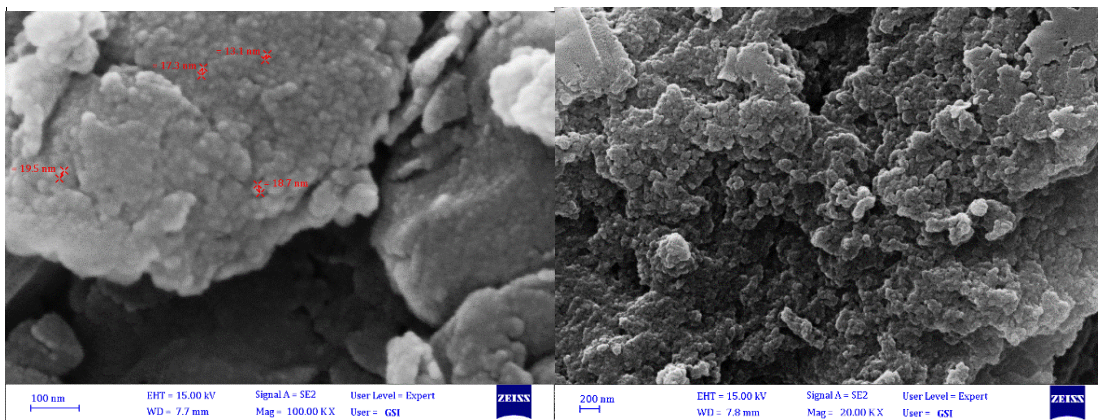
### ۲-۲-۳- میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

به منظور آگاهی از نحوه ی پراکندگی ذرات بر روی سطح بستر، همچنین اطلاع از مورفولوژی سطح و تعیین اندازه ذرات از آنالیز FE-SEM استفاده شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی (FE-SEM) ترکیب (AMP)، در شکل ۳-۸ نشان داده شده است. با توجه به این آنالیز اندازه ذرات حدود ۲۳ نانومتر تخمین زده شده است.



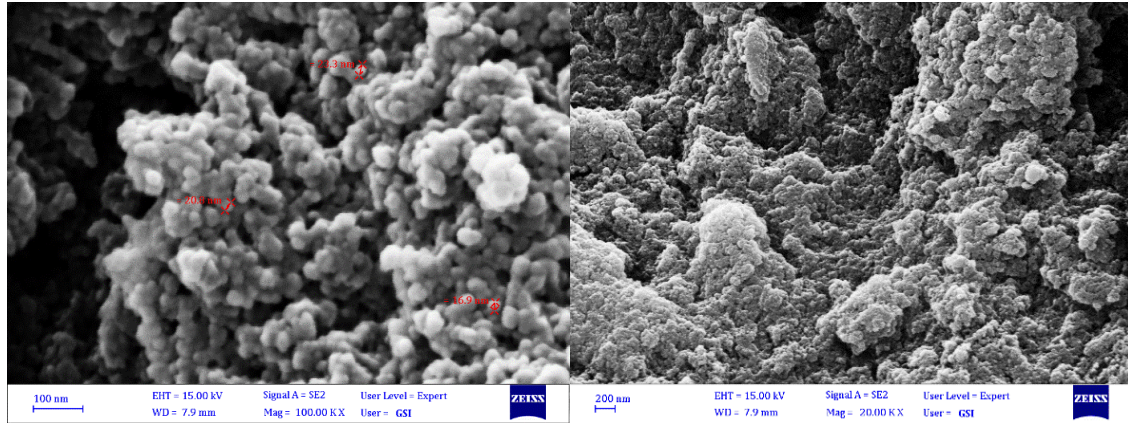
شکل ۳-۸: تصویر FE-SEM آمینو منیزیم فیلوسیلیکات (AMP)

شکل ۳-۹ تصویر FE-SEM کاتالیزور AMP/Sal/Mo را نشان می دهد. با توجه به این تصویر اندازه ی ذرات حدود ۱۷ نانومتر تشخیص داده شد. همچنین میزان تجمع ذرات نسبت به بستر فیلوسیلیکات بیشتر شده است.



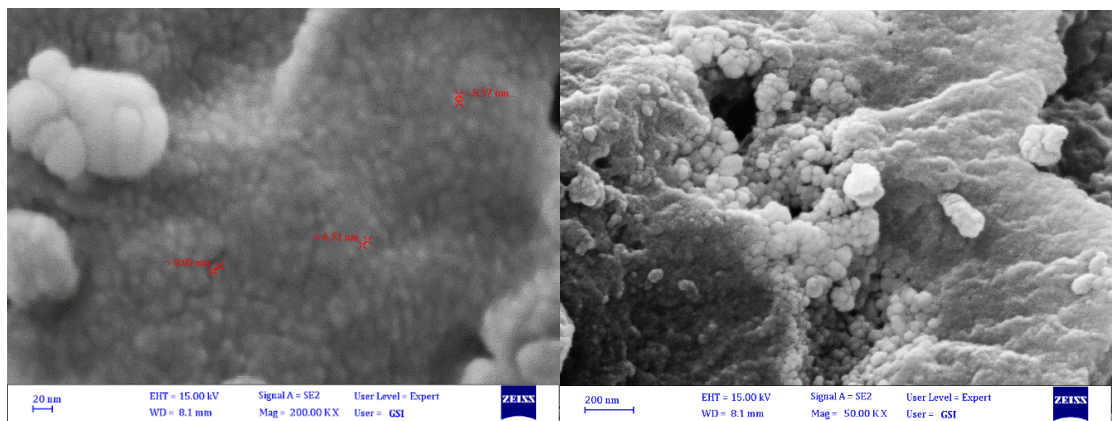
شکل ۳-۹: تصویر FE-SEM کاتالیزور (AMP/Sal/Mo)

تصویر FE-SEM کاتالیزور AMP/Sal/V در شکل ۳-۱۰ نشان داده شده است. اندازه ذرات این ترکیب حدود ۱۹ نانومتر است.



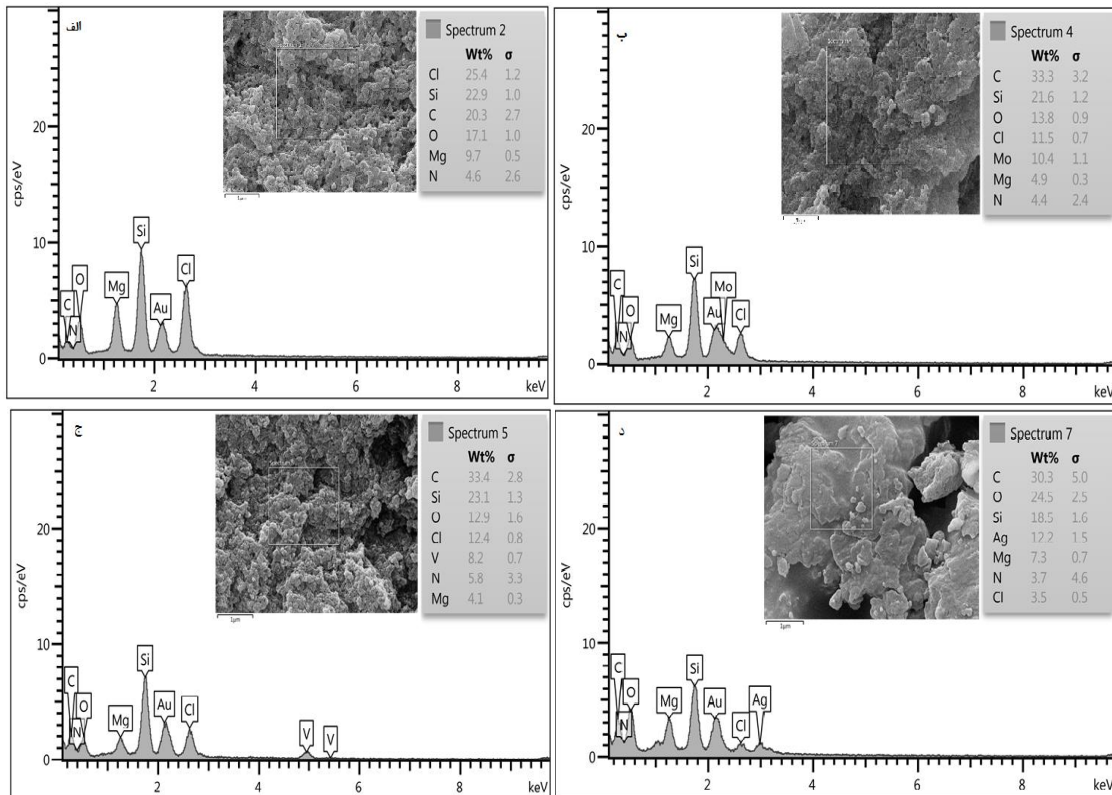
شکل ۳-۱۰: تصویر FE-SEM کاتالیزور AMP/Sal/V

تصاویر FE-SEM کاتالیزور AMP/Sal/Ag نیز در شکل ۳-۱۱ آورده شده است. اندازه ذرات در این ترکیب حدود ۱۰ نانومتر تخمین زده شده است. پراکندگی نانو ذرات نقره بر روی سطح تا حدودی با ذرات روشن تر مشاهده می شود.



شکل ۳-۱۱: تصویر FE-SEM کاتالیزور AMP/Sal/Ag

نتایج آنالیز EDX در شکل ۳-۱۲ (الف)، عناصر منیزیم، نیتروژن، اکسیژن، کربن و سلیسیم را نشان می دهد که این عناصر در بستر فیلوسیلیکات  $\{[H_2N(CH_2)_3]_8Si_8-Mg_6O_{16}(OH)_4\}$  وجود دارند. در سایر آنالیزها علاوه بر عناصر ذکر شده فلزات Ag، Mo و V را نیز نشان می دهند که تأییدی دیگر بر تثبیت این فلزات بر روی بستر فیلوسیلیکات است.



شکل ۳-۱۲: آنالیز EDX الف) AMP، ب) AMP/Sal/Mo، ج) AMP/Sal/V، د) AMP/Sal/Ag

### ۳-۲-۳- الگوی پراش پرتو ایکس

الگوهای پراش پرتو ایکس AMP/Sal/Mo، AMP/Sal/V، و AMP/Sal/Ag در شکل ۳-۱۳ آورده شده است. این ترکیبات با توجه به بازتاب‌های موجود مشابه با ساختار تالک بوده و با شماره کارت ۱۳-۰۵۵۸ مطابق می‌باشد [۵۰]. چهار پیک شاخص و قابل پیش‌بینی از AMP با ساختار ۱:۲ (چهاروجهی: هشت‌وجهی) تری‌اوکتاهدرال مشاهده می‌شود (شکل ۳-۱۳ الف). اولین پیک در ناحیه  $10^{\circ}$  -  $0^{\circ}$  از  $(2\theta)$  نشان دهنده‌ی صفحات کریستالی (۰۰۱) است. این صفحات مربوط به مجموع فضای بین لایه‌ای و ضخامت لایه است. دیگر پیک مهم برای ساختار فیلوسیلیکات، مربوط به صفحه (۰۶۰) است که در زاویه  $60^{\circ}$   $(2\theta)$  ظاهر می‌شود. حضور این صفحه نشان می‌دهد که فیلوسیلیکات تهیه شده دارای ساختار تری‌اوکتاهدرال است که در تالک‌های طبیعی یافت می‌شود. پیک ظاهر شده در زاویه  $35^{\circ}$   $(2\theta)$  نیز مربوط به صفحات (۱۳۰) می‌باشد. حضور صفحات (۰۲۰) در زاویه  $23^{\circ}$   $(2\theta)$  نیز مربوط

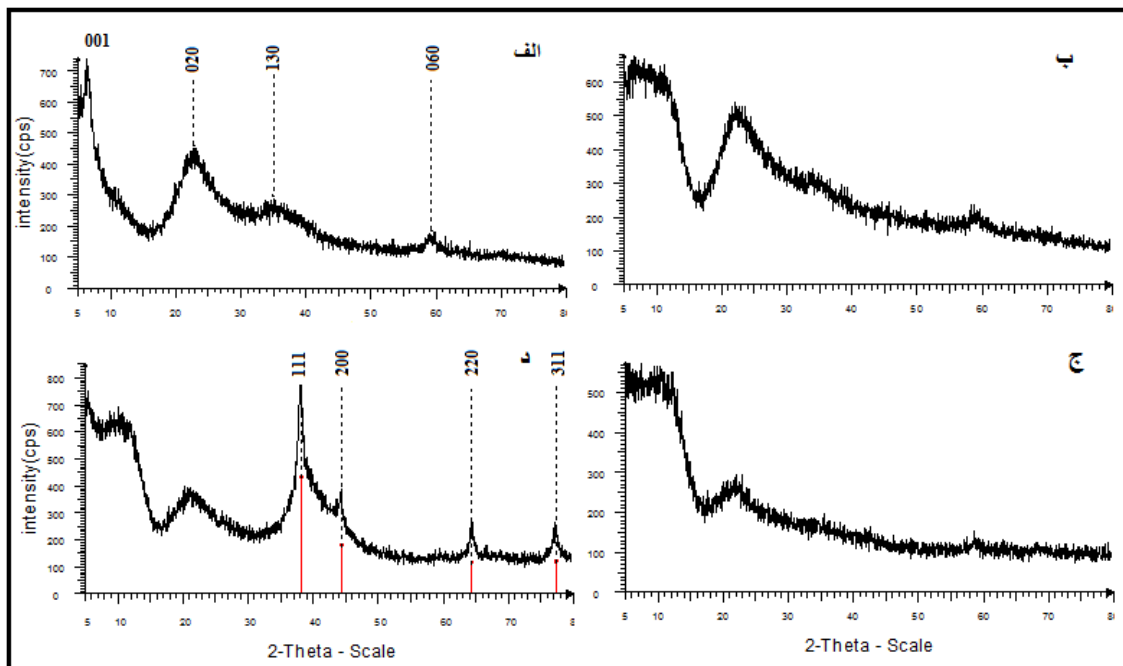
به ویژگی‌های آلی-معدنی این مواد می‌باشد. برخلاف ساختارهای بسیار بلوری با بلورهای منظم در آمینومنیزیم فیلوسیلیکات‌ها، الگوهای پراش پرتو ایکس پهن می‌باشد، که این به علت برخی اختلالات ناشی از قرار دادن مولکول‌های آلی بین لایه‌ها یا روی سطح است. تمام صفحات به خوبی با مراجع مطابقت دارد و هیچ ناخالصی فازی در آن‌ها دیده نمی‌شود [۵۱]. همچنین با توجه به الگوی پراش پرتو ایکس AMP/Sal/Mo و AMP/Sal/V نوارهای موجود در بستر جابه‌جایی نشان نمی‌دهند و تنها تغییراتی در شدت نوارها مشاهده می‌شود، بنابراین تغییری در ساختار بستر اتفاق نمی‌افتد. ظهور نوارهای جدید در الگوی پراش پرتو ایکس کاتالیزور AMP/Sal/Ag در زاویه‌های  $38^\circ$ ،  $44^\circ$ ،  $64^\circ$  و  $77^\circ$  ( $2\theta$ ) به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰) و (۳۱۱) در نقره است و با شماره کارت  $04-0783$  مطابقت دارد (شکل ۳-۱۳ د). همان‌طور که مشخص است نوارها به صورت مجزا از نوارهای بستر ظاهر شده‌اند و این خود اثباتی بر عدم تغییر ساختار بستر و وجود نظم شبکه‌ای در نانو ذرات تثبیت شده بر روی بستر است. به علاوه اندازه‌ی ذرات براساس رابطه‌ی دبای-شرر<sup>۱</sup> (معادله ۳-۱) محاسبه و نتایج به دست آمده در جدول ۳-۱ آورده شده است.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad \text{رابطه ۳-۱}$$

در این رابطه  $D$  اندازه ذره برحسب نانومتر،  $\lambda$  طول موج تابش پرتو  $X$  برحسب نانومتر (طول موج لامپ به کار رفته در دستگاه)،  $\beta$  پهنای پیک بیشینه در نیمه ارتفاع (FWHM) برحسب رادیان،  $\theta$  زاویه پراش پیک بیشینه (زاویه براگ) برحسب رادیان و  $K$  ثابت شرر است که مقدار آن معمولاً برای ذرات غیر کرووی  $0.9$  و برای ذره‌های کاملاً کرووی واحد در نظر گرفته می‌شود.

---

<sup>1</sup> Scherrer equation



شکل ۳-۱۳: آنالیز XRD الف) AMP (ب) AMP/Sal/Mo (ج) AMP/Sal/V (د) AMP/Sal/Ag

جدول ۳-۱: اندازه ذرات محاسبه شده با استفاده از رابطه شرر

نام ترکیب	اندازه ذرات (nm)
AMP	۱۷
AMP/Sal/Mo	۱۵
AMP/Sal/V	۱۴

### ۳-۲-۴- آنالیز ICP

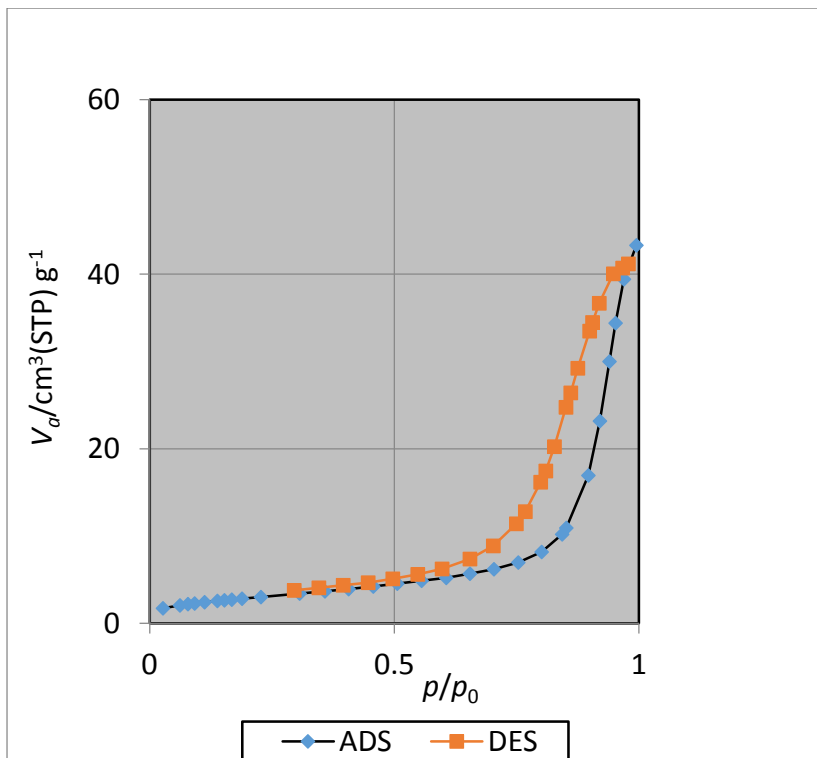
از آنالیز ICP برای تأیید و بررسی میزان فلز تثبیت شده بر روی بستر فیلوسیلیکات استفاده شده است. مقدار فلز وانادیم در کاتالیزور (AMP/Sal/V)، ۰/۳۰۵ میلی‌مول بر گرم، فلز مولیبدن در کاتالیزور (AMP/Sal/Mo)، مقدار ۰/۲۶۲ میلی‌مول بر گرم و مقدار فلز نقره در کاتالیزور (AMP/Sal/Ag)، ۰/۲۹۸ میلی‌مول بر گرم تعیین شد. این نتایج تأییدی مبنی بر قرار گرفتن نقره و کمپلکس‌های مولیبدن و وانادیم بر روی بستر فیلوسیلیکات می‌باشد.

### ۳-۲-۵- آنالیز BET

بررسی جذب-واجذب نیتروژن (روش BET) یک روش کارآمد جهت اندازه‌گیری مساحت سطح ویژه کاتالیزور است. همچنین نوع حفره‌های موجود در سطح و اندازه‌ی آن‌ها نیز با این روش مشخص می‌شود. با توجه به نتایج حاصل از اندازه‌گیری‌های BET مشخص گردید که ترکیب AMP دارای ساختار متخلخل از نوع مزوپروس است. این روش مساحت سطح ویژه‌ی ترکیب را حدود  $10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  نشان می‌دهد. ایزوترم جذب-واجذب (شکل ۳-۱۴) برای این ترکیب با ایزوترم نوع ۵ از انواع ایزوترم‌های آیوپاک مطابقت دارد که بیانگر این است که این ترکیب مزوپور است. نمودار جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزورهای AMP/Sal/V، AMP/Sal/Mo و کاتالیزور AMP/Sal/Ag به ترتیب در شکل‌های ۳-۱۵، ۳-۱۶ و ۳-۱۷ آورده شده است. با توجه به این نمودارها این کاتالیزورها نیز همانند بستر فیلوسیلیکات مزوپور هستند. خلاصه‌ای از اطلاعات مربوطه نیز در جدول (۳-۲) آورده شده است. با توجه به این نتایج می‌توان کاهش سطح کاتالیزورها را نسبت به بستر فیلوسیلیکات مشاهده کرد. همچنین پس از اضافه کردن نقره و کمپلکس‌های وانادیم و مولیبدن به بستر، حجم کل حفرات کاهش یافته است که این می‌تواند تأییدی دیگر بر تثبیت این فلزات بر روی بستر فیلوسیلیکات باشد.

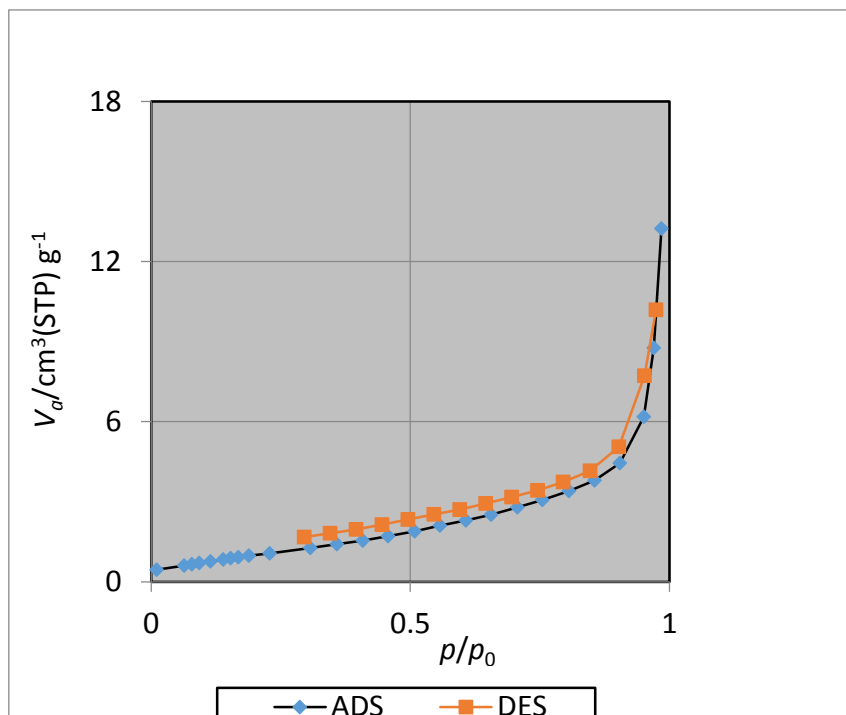
جدول ۳-۲: اطلاعات مربوط به اندازه گیری‌های BET

نام ترکیب	مساحت سطح (m <sup>2</sup> /g)	حجم کل حفرات (cm <sup>3</sup> /g)	میانگین قطر حفرات (nm)
AMP	۱۰	$6 \times 10^{-2}$	۲۴
AMP/Sal/Mo	۴	$2 \times 10^{-2}$	۱۸
AMP/Sal/V	۸	$3 \times 10^{-2}$	۱۵
AMP/Sal/Ag	۳	$10 \times 10^{-3}$	۱۲

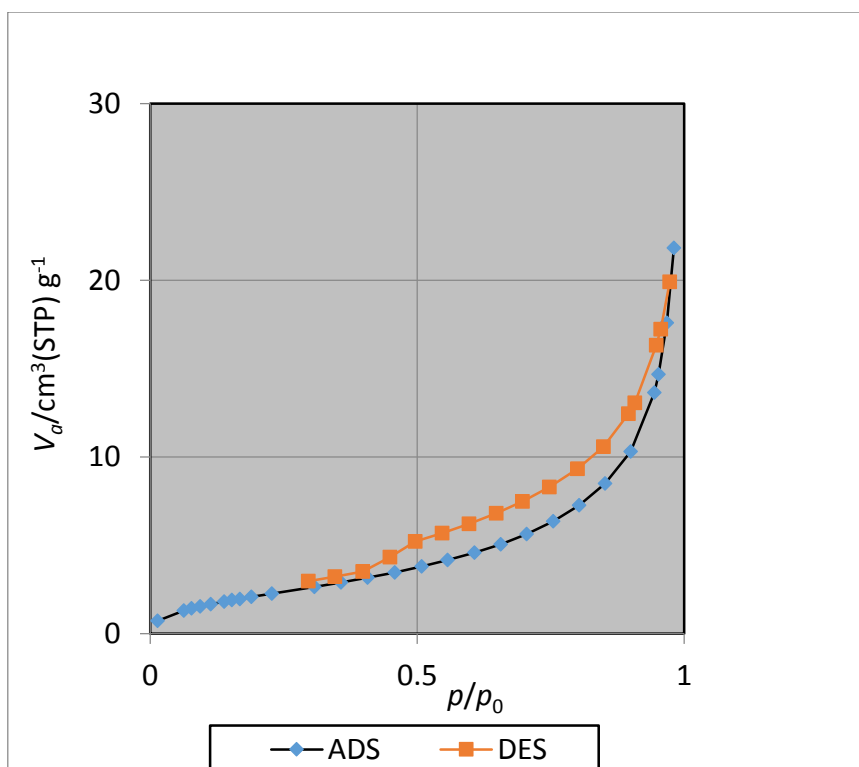


شکل ۳-۱۴: ایزوترم جذب-واحد جذب نیتروژن ترکیب AMP

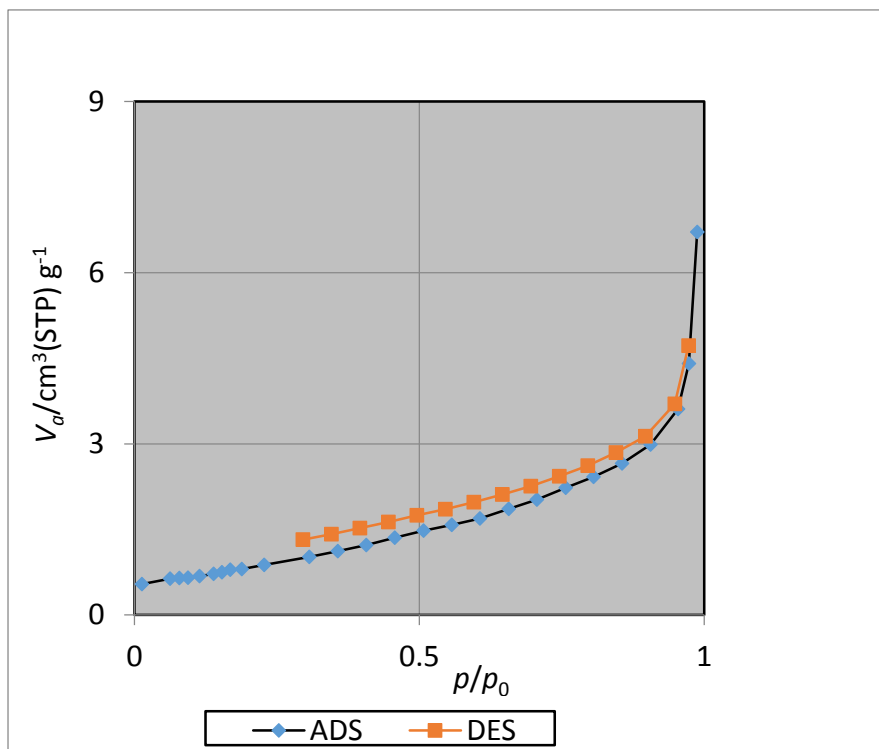




شکل ۳-۱۵: ایزو ترم جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزور AMP/Sal/Mo



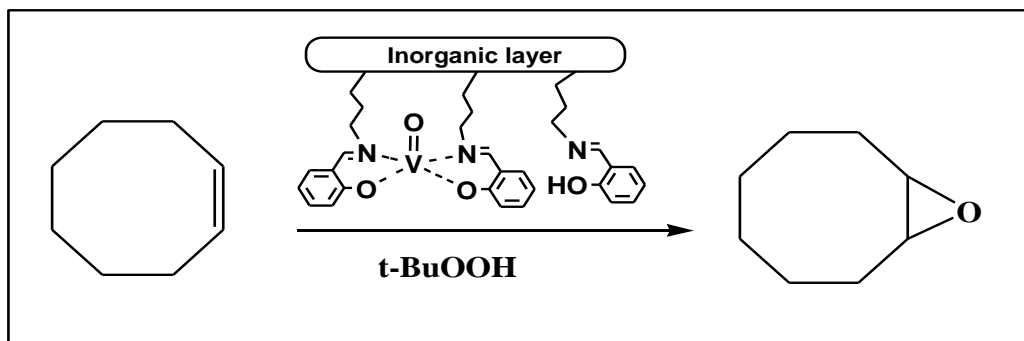
شکل ۳-۱۶: ایزو ترم جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزور AMP/Sal/V



شکل ۳-۱۷: ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزور AMP/Sal/Ag

### ۳-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری AMP/Sal/V در اپوکسایش سیکلواکتن

برای بررسی فعالیت کاتالیزوری ترکیب AMP/Sal/V در اپوکسایش آلکن‌ها، ابتدا شرایط بهینه همچون نوع حلال، مقدار اکسنده، مقدار بهینه‌ی کاتالیزور، زمان مناسب واکنش در اپوکسایش سیکلواکتن (شکل ۳-۱۸) به عنوان ترکیب نمونه بررسی شد و سپس اپوکسایش سایر آلکن‌ها در حضور این کاتالیزور انجام گرفت.



شکل ۳-۱۸: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور AMP/Sal/V

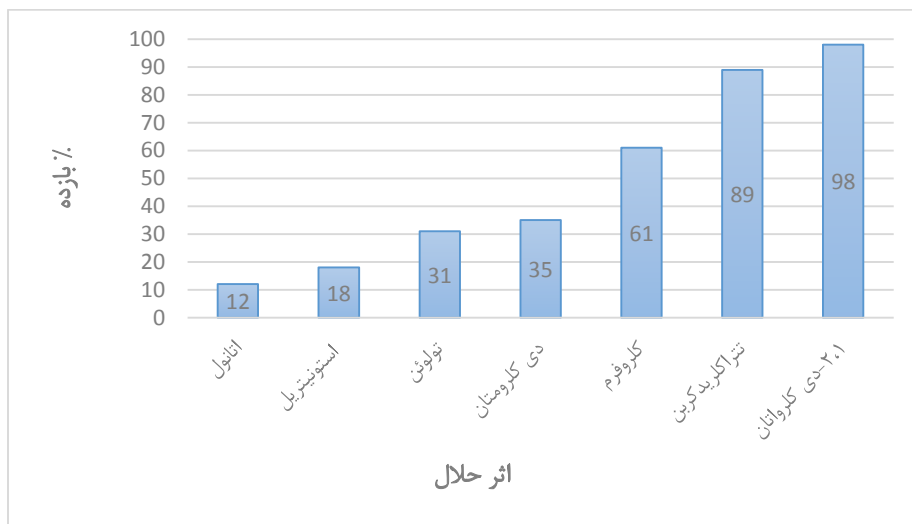
### ۳-۳-۱ اثر حلال

به منظور بهینه‌سازی نوع حلال در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور AMP/Sal/V، از حلال‌های اتانول، استونیتریل، تولوئن، دی‌کلرومتان، کلروفرم، کربن تتراکلرید و ۲،۱-دی‌کلرواتان طبق روش ذکر شده در بخش ۲-۴-۱-۱ استفاده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده به وسیله‌ی دستگاه GC که در جدول ۳-۳ و شکل ۳-۱۹ نشان داده شده است، حلال‌های هیدروکربنی نتایج مطلوب‌تری نسبت به سایر حلال‌ها از خود نشان داده و حلال‌های اتانول و استونیتریل بازده قابل توجهی نداشته‌اند. این تفاوت را می‌توان به قدرت کوئوردینیه شدن به فلز مرکزی نسبت داد. به صورتی که حلال‌هایی که قدرت کوئوردیناسیون بالایی دارند به دلیل رقابت با واکنشگر برای کوئوردینیه شدن به فلز مرکزی کاتالیزور، مانعی بزرگ برای پیشرفت واکنش بوده و باعث کاهش بازدهی واکنش می‌شوند. در حالی که در حلال‌های هیدروکربنی به‌ویژه حلال‌های هیدروکربنی کلردار، به دلیل نداشتن قدرت کافی در کوئوردینیه شدن به فلز مرکزی کاتالیزور، سرعت واکنش افزایش می‌یابد. حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان علاوه بر دلایل ذکر شده دارای نقطه جوش بالا بوده از همین رو به عنوان حلال برتر عمل کرده است.

جدول ۳-۳: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/V

ردیف	حلال	% بازده واکنش
۱	اتانول	۱۲
۲	استونیتریل	۱۸
۳	تولوئن	۳۱
۴	دی کلرومتان	۳۵
۵	کلروفرم	۶۱
۶	تتراکلریدکربن	۸۹
۷	۲،۱ دی کلرواتان	۹۸

\* شرایط واکنش: ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/V به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای جوش حلال



شکل ۳-۱۹: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/V در دمای جوش حلال به مدت زمان ۱۲۰ دقیقه

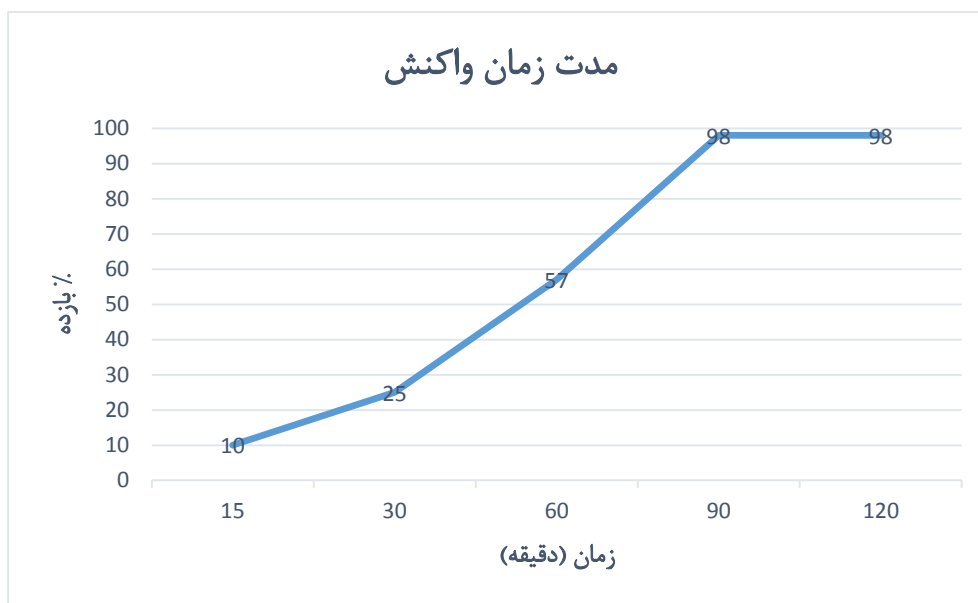
### ۳-۳-۲- اثر مدت زمان واکنش

واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/V، در مدت‌زمان‌های ۱۵، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۱-۲ انجام شد. طبق جدول ۳-۴ و شکل ۳-۲۰ با افزایش مدت زمان واکنش بازده واکنش نیز سیر صعودی داشته است تا این‌که در مدت زمان ۹۰ دقیقه واکنش به بیشینه بازده رسیده و ثابت مانده است.

جدول ۳-۴: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/V

ردیف	مدت زمان (دقیقه)	٪ بازده واکنش
۱	۱۵	۱۰
۲	۳۰	۲۵
۳	۶۰	۵۷
۴	۹۰	۹۸
۵	۱۲۰	۹۸

\* شرایط واکنش: ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱/۱۲ میلی مول TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/V در دمای ۸۰°C



شکل ۳-۲۰: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱/۱۲ TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/V در دمای ۸۰°C

### ۳-۳-۳- اثر مقدار کاتالیزور

به منظور بررسی اثر مقدار کاتالیزور و بهینه سازی، واکنش اپوکسایش سیکلواکتن طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۱-۳ واکنش با مقادیر مختلف از کاتالیزور AMP/Sal/V انجام شد. با توجه به نتایج جدول ۳-۵ با استفاده از ۲۰ میلی گرم از بستر فیلوسیلیکات همچنان بازده واکنش به مقدار ناچیزی است. این در حالی است که با توجه نتایج جدول ۳-۶ و شکل ۳-۲۱ استفاده از کاتالیزور باعث پیشرفت واکنش شده و با افزایش مقدار کاتالیزور بازده نیز افزایش پیدا کرده است. در واقع یون فلزی کاتالیزور، اکسنده را به منظور انتقال اتم اکسیژن به سیکلواکتن فعال می کند و از این طریق اکسنده قدرت الکتروفیلی لازم برای حمله به پیوند دوگانه ی کربن سیکلواکتن را پیدا می کند. با توجه به نتایج به دست آمده، مقدار ۱۵ میلی گرم از کاتالیز AMP/Sal/V به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

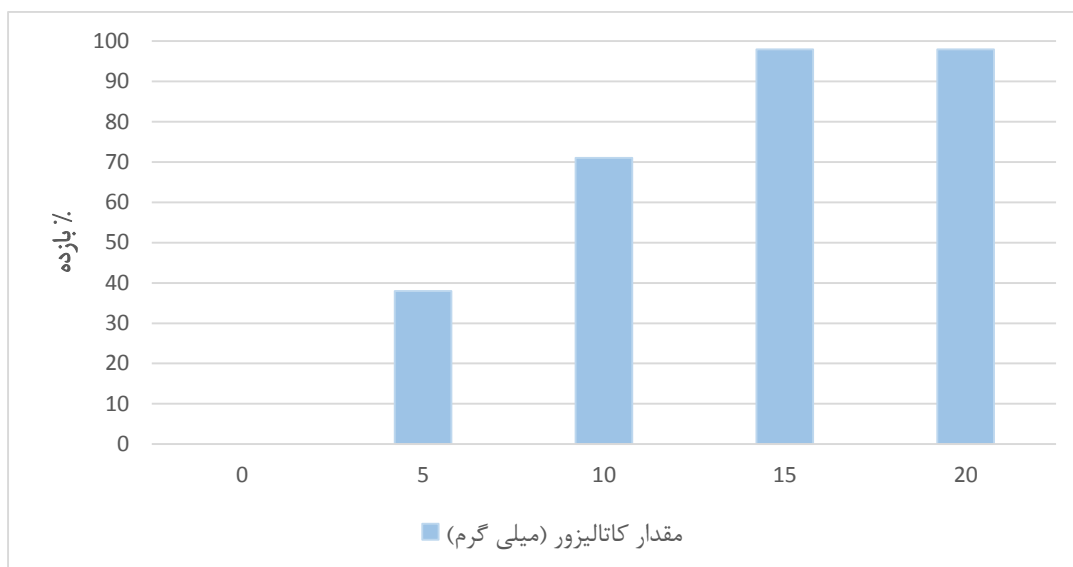
جدول ۳-۵: بررسی اثر بستر فیلوسیلیکات در واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلو اکتن در ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱ دی-کلرواتان و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده TBHP به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۸۰°C

مقدار فیلوسیلیکات (میلی گرم)	% بازده واکنش
۲۰	ناچیز

جدول ۳-۶: بررسی اثر مقدار کاتالیزور AMP/Sal/V در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	% بازده واکنش
۱	۰	۰
۲	۵	۳۸
۳	۱۰	۷۱
۴	۱۵	۹۸
۵	۲۰	۹۸

\* شرایط واکنش: ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر ۲،۱ دی-کلرواتان، ۱/۱۲ میلی مول TBHP به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۸۰°C



شکل ۳-۲۱: بررسی اثر مقدار کاتالیزور AMP/Sal/V در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی-کلرواتان، ۱/۱۲ میلی مول TBHP به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۸۰°C

### ۳-۳-۴- اثر نوع اکسنده

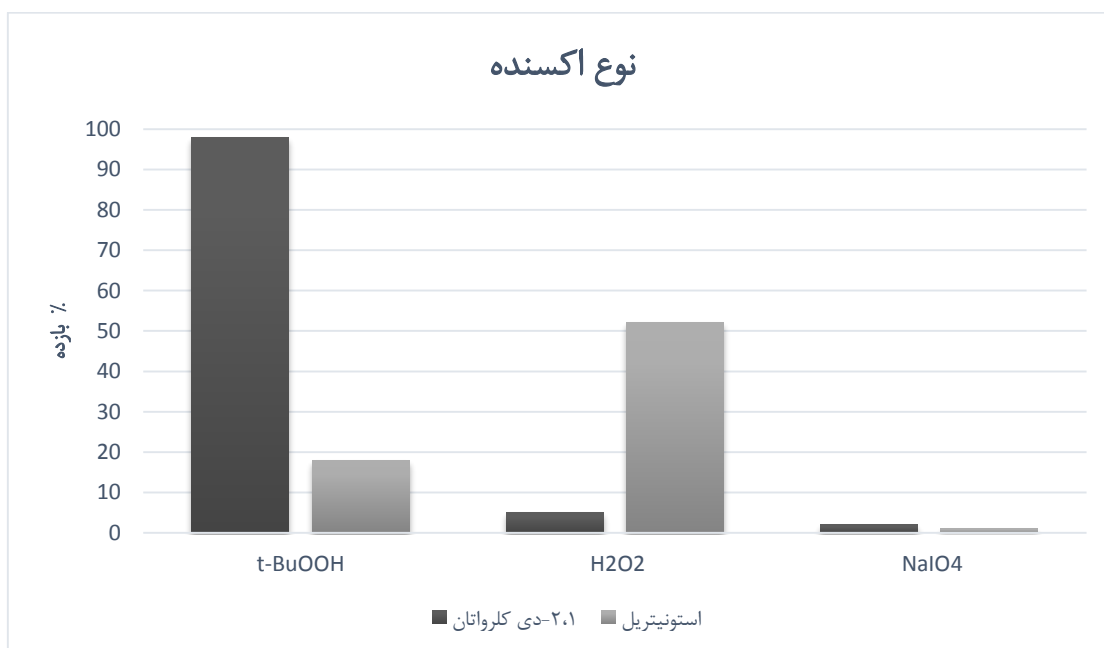
جهت بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور AMP/Sal/V طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۱-۴-۱ واکنش با اکسنده‌های متفاوت در دو حلال استونیتریل و ۲،۱-دی کلرواتان انجام شد. با توجه به نتایج جدول ۳-۷ و شکل ۳-۲۲ این کاتالیزور در حضور اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و حلال ۲،۱-دی کلرواتان بالاترین بازده را در اپوکسایش سیکلواکتن از خود نشان داده است. اکسنده‌های هیدروژن پراکسید و سدیم پیریدات در حضور هیچ یک از دو حلال بازده قابل توجهی نشان نمی‌دهند. این موضوع به دلیل تفاوت در نحوه انتقال اکسیژن در این اکسنده‌ها می‌باشد.



جدول ۳-۷: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	حلال	اکسنده	% بازده واکنش
۱	۲،۱-دی کلرواتان	t-BuOOH	۹۸
۲	استونیتریل	t-BuOOH	۱۸
۳	۲،۱-دی کلرواتان	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ناچیز
۴	استونیتریل	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۵۲
۵	۲،۱-دی کلرواتان	NaIO <sub>4</sub>	ناچیز
۶	استونیتریل	NaIO <sub>4</sub>	ناچیز

\* شرایط واکنش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱/۱۲ میلی اکسنده، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/V. به مدت ۹۰ دقیقه در دمای جوش حلال



شکل ۳-۲۲: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/V، ۲ میلی لیتر حلال و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده به مدت ۹۰ دقیقه در دمای جوش حلال

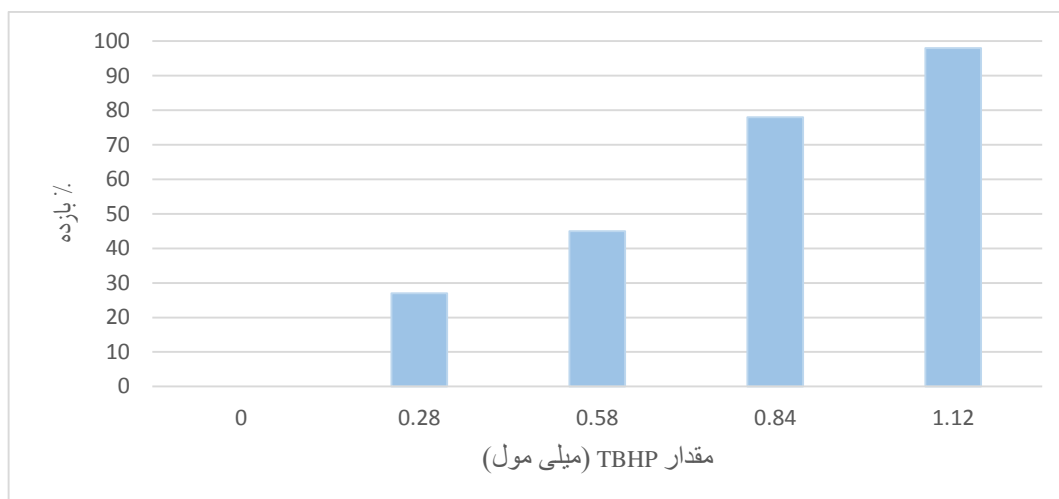
### ۳-۳-۵- اثر مقدار اکسنده

مقدار اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور AMP/Sal/V، طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۱-۵ بهینه‌سازی شد. داده‌های جدول ۳-۸ و شکل ۳-۲۳ نشان می‌دهد که با افزایش مقدار اکسنده بازده واکنش نیز افزایش می‌یابد تا این که در مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول (۰/۴ میلی لیتر) به بیشینه‌ی خود رسیده و ثابت می‌ماند. بنابراین مقدار ۱/۱۲ میلی مول از اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

جدول ۳-۸: بررسی اثر مقدار TBHP در اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور AMP/Sal/V

ردیف	مقدار اکسنده (میلی مول)	% بازده واکنش
۱	۰	۰
۲	۰/۲۸	۲۷
۳	۰/۵۶	۴۵
۴	۰/۸۴	۷۸
۵	۱/۱۲	۹۸
۶	۱/۴	۹۸

\* شرایط واکنش: ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر ۲۰،۱-دی کلرواتان، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور به مدت ۹۰ دقیقه در دمای ۸۰°C



شکل ۳-۲۳: بررسی اثر مقدار TBHP در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان و ۱۵ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/V در دمای ۸۰°C به مدت زمان ۹۰ دقیقه

### ۳-۳-۶- شرایط بهینه در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن

#### AMP/Sal/V

با توجه به جدول ۳-۹ واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور AMP/Sal/V، در حضور ۱/۱۲ میلی مول اکسندهی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان و ۱۵ میلی گرم از کاتالیزور، در مدت زمان ۹۰ دقیقه در دمای جوش حلال انجام می پذیرد.

جدول ۳-۹: شرایط بهینه اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/V

پارامتر	حالت بهینه
حلال	۲،۱-دی کلرواتان
زمان	۹۰ دقیقه
مقدار کاتالیزور	۱۵ میلی گرم
مقدار اکسنده	۱/۱۲ میلی مول
دما	۸۴ درجه سانتی گراد

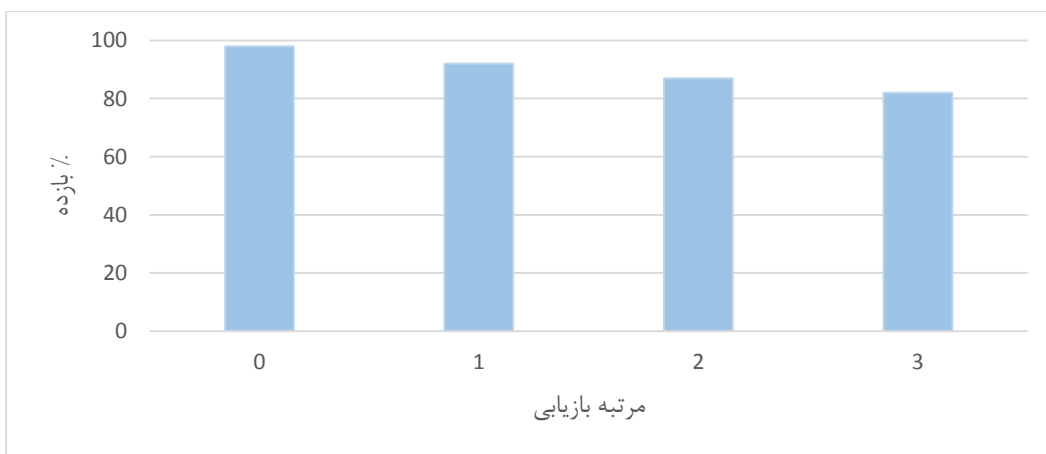
### ۷-۳-۳- بررسی بازیابی کاتالیزور AMP/Sal/V در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن

به منظور بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور AMP/Sal/V واکنش‌هایی طبق روش شرح داده شده در بخش ۶-۱-۴-۲ انجام شد. نتایج این بررسی در جدول ۱۰-۳ و شکل ۳-۲۴ آورده شده است. با توجه به نتایج، فعالیت کاتالیزوری این کاتالیزور پس از بازیابی دوم کاهش می‌یابد. یکی از علت‌های کاهش فعالیت کاتالیزوری، می‌تواند جذب رطوبت یا مواد دیگر باشد.

جدول ۱۰-۳: بررسی بازیابی کاتالیزور AMP/Sal/V در اپوکسایش سیکلواکتن

مرتبه بازیابی	% بازده
صفر	۹۸
اول	۹۸
دوم	۸۷
سوم	۸۲

\* شرایط واکنش: ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر ۲۰،۱-دی کلرواتان، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور و ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در مدت ۹۰ دقیقه


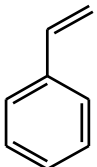
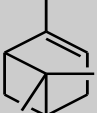
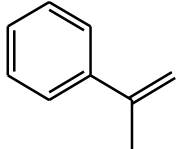
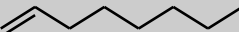
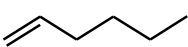


شکل ۳-۲۴: بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور AMP/Sal/V در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲۰،۱-دی کلرواتان و ۱/۱۲ میلی مول TBHP در دمای جوش حلال به مدت زمان ۹۰ دقیقه

### ۳-۳-۸- اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/V

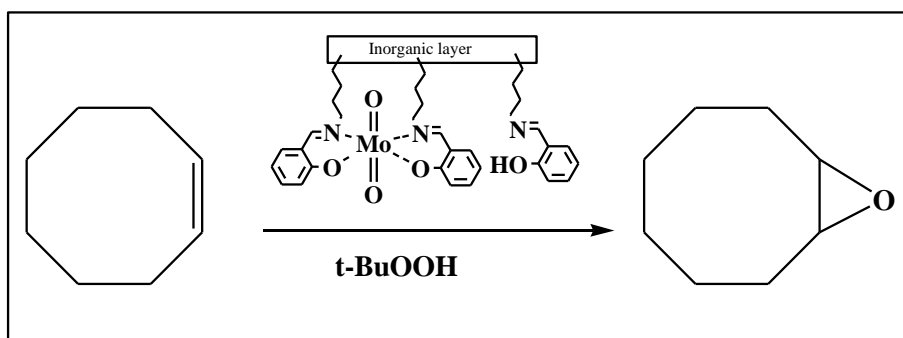
طبق داده‌های موجود در جدول ۳-۱۱ و روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۱-۷ واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول از ۶ آلکن دیگر با استفاده از ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۲ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان و ۱۵ میلی‌گرم از کاتالیزور AMP/Sal/V، در مدت زمان‌های مختلف در دمای جوش حلال انجام شد. آلکن‌های انتهایی در مدت زمان طولانی‌تری واکنش اپوکسایش را انجام می‌دهند و این به دلیل کم بودن خصلت الکترون دهنده‌گی در آلکن‌های انتهایی است هرچه آلکن الکترون دهنده‌تر باشد واکنش در مدت زمان کمتری انجام می‌گیرد.

جدول ۳-۱۱: اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول آلکن در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزور AMP/Sal/V، ۱/۱۲ میلی‌لیتر ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی‌لیتر حلال ۲-دی‌کلرواتان در دمای نقطه جوش حلال

ردیف	الکن	ساختار	زمان (دقیقه)	% بازده
۱	سیکلواکتن		۹۰	۹۸
۲	استایرن		۱۲۰	۷۲
۳	آلفا-پینن		۹۰	۷۸
۴	آلفا-متیل استایرن		۹۰	۸۱
۵	۱-هگزن		۱۲۰	۴۲
۶	۱-اکتن		۱۲۰	۳۸

### ۳-۴- بررسی فعالیت کاتالیزوری AMP/Sal/Mo در اپوکسایش سیکلواکتن

به منظور بررسی واکنش اپوکسایش آلکن‌ها در حضور کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Mo سیکلواکتن به عنوان الکن مبنا انتخاب شد (شکل ۳-۲۵). همچنین پارامترهای مؤثر در فرایند اپوکسایش مانند نوع حلال، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزور، زمان واکنش نیز بهینه‌سازی شد. شرایط بهینه اپوکسایش این ترکیب، برای اپوکسایش سایر آلکن‌ها در حضور کاتالیزور AMP/Sal/Mo استفاده شد.



شکل ۳-۲۵: واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور AMP/Sal/Mo

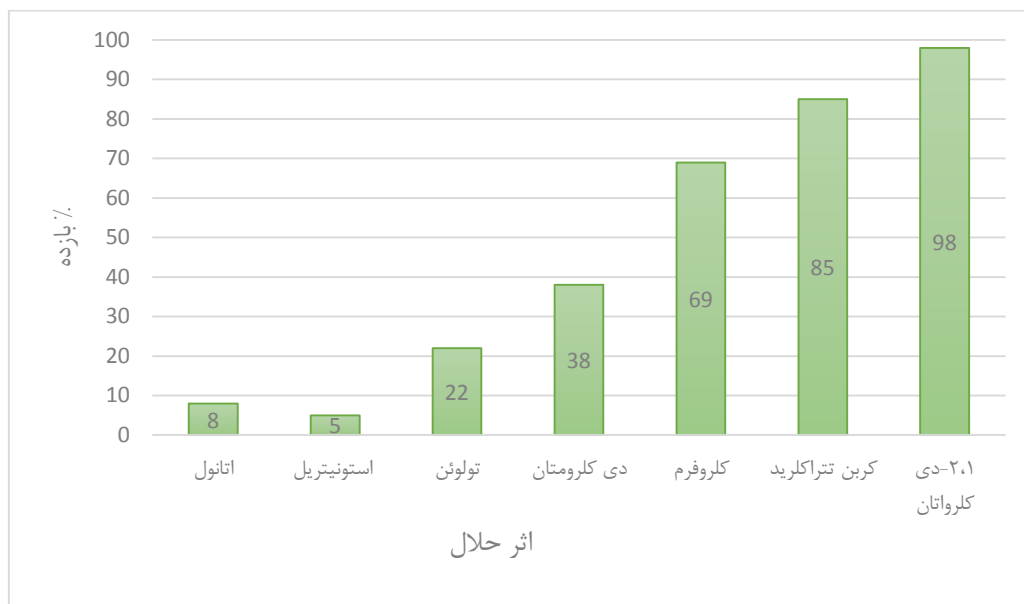
### ۳-۴-۱- اثر حلال

از جمله عوامل مؤثر در انجام واکنش اپوکسایش سیکلواکتن نوع حلال است. از این رو به منظور بهینه‌سازی از حلال‌هایی با قطبیت و قدرت کوئوردیناسیون متفاوت استفاده شده است. واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور AMP/Sal/Mo در حضور حلال‌های اتانول، استونیتریل، کلروفرم، ۱،۲-دی‌کلرواتان، کلرومتان، تولوئن و تتراکلریدکربن، طبق روش شرح داده شده در قسمت ۲-۴-۱-۲ بررسی شد. با توجه به نتایج جدول ۳-۱۲ و شکل ۳-۲۶ واکنش در حضور حلال ۱،۲-دی‌کلرواتان بیشترین بازده را داشته است.

جدول ۳-۱۲: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/Mo

ردیف	حلال	٪ بازده واکنش
۱	اتانول	۸
۲	استونیتریل	۵
۳	تولوئن	۲۲
۴	دی کلرومتان	۳۸
۵	کلروفرم	۶۹
۶	کربن تتراکلرید	۸۵
۷	۲،۱-دی کلرواتان	۹۸

\* شرایط واکنش: ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر حلال، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Mo به مدت ۱۵۰ دقیقه در دمای جوش حلال



شکل ۳-۲۶: بررسی اثر حلال در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر حلال، ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Mo در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه و دمای جوش حلال

### ۳-۴-۲- اثر زمان واکنش

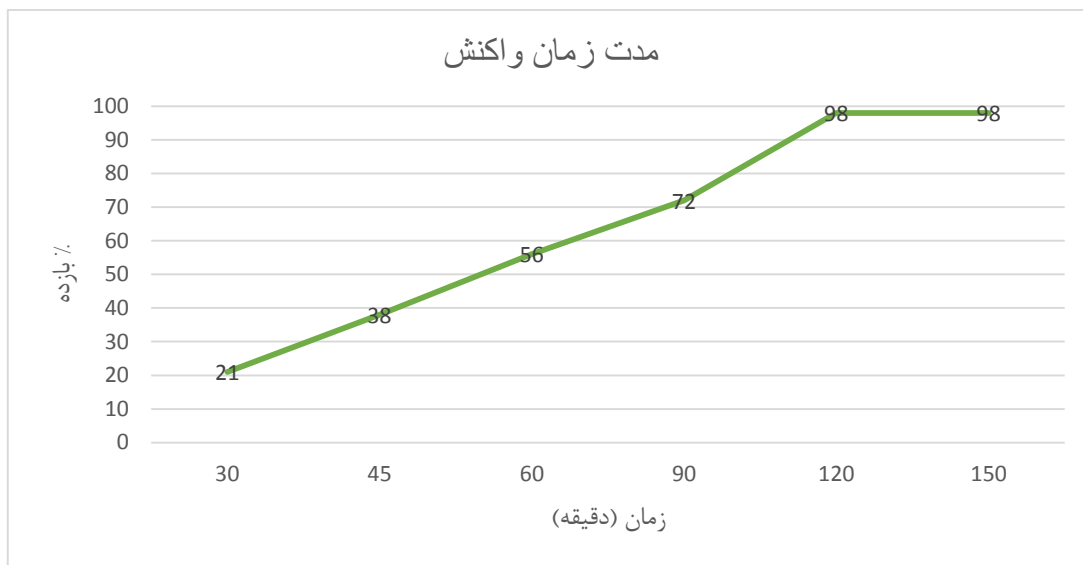
مقدار بازده فرایند اپوکسایش سیکلواکتن در زمان‌های ۳۰، ۴۵، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ دقیقه طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۲-۴-۲ بررسی شد. بر اساس نتایج موجود در جدول ۳-۱۳ و شکل ۳-۲۷ افزایش مدت زمان واکنش باعث افزایش بازده واکنش شده است؛ تا این‌که در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه واکنش به بیشینه بازده خود رسیده و ثابت مانده است.

جدول ۳-۱۳: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/Mo

ردیف	مدت زمان (دقیقه)	% بازده واکنش
۱	۳۰	۲۱
۲	۴۵	۳۸
۳	۶۰	۵۶
۴	۹۰	۷۲
۵	۱۲۰	۹۸
۶	۱۵۰	۹۸

\* شرایط واکنش: ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱/۱۲ میلی مول TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Mo





شکل ۳-۲۷: بررسی اثر زمان در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱/۱۲ TBHP و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Mo در دمای جوش حلال.

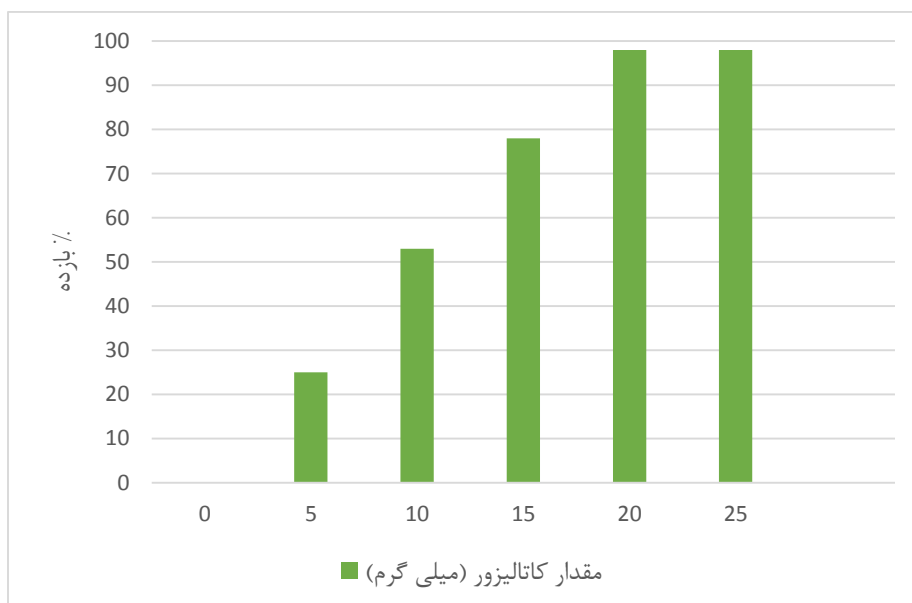
### ۳-۴-۳- اثر مقدار کاتالیزور

برای بررسی اثر مقدار کاتالیزور در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن، واکنش با مقادیر ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی گرم از کاتالیزور AMP/Sal/Mo، بر اساس روش ذکر شده در بخش ۳-۲-۴-۲ انجام شد. نتایج در جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۲۸ آورده شده است. با توجه به نتایج جدول ۳-۵ با استفاده از ۲۰ میلی گرم از بستر فیلوسیلیکات بازده واکنش ناچیز است. همچنین با توجه به نتایج جدول ۳-۱۴ و شکل ۳-۲۸ در صورت عدم حضور کاتالیزور واکنش فاقد پیشرفت است. طبق این نتایج با افزایش مقدار کاتالیزور بازده واکنش نیز افزایش پیدا کرده است. زیرا اکسنده به یون فلزی کاتالیزور، کوئوردینه و از این راه فعال شده است. سپس اکسنده قدرت الکتروفیلی لازم برای حمله به پیوند دوگانه‌ی کربن سیکلواکتن را پیدا می‌کند.

جدول ۳-۱۴: بررسی اثر مقدار کاتالیزور AMP/Sal/Mo در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	مقدار کاتالیزور (میلی گرم)	% بازده واکنش
۱	۰	۰
۲	۵	۲۵
۳	۱۰	۵۳
۴	۱۵	۷۸
۵	۲۰	۹۸
۶	۲۵	۹۸

\* شرایط واکنش: ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱/۱۲ میلی مول TBHP در ۱۲۰ دقیقه



شکل ۳-۲۸: بررسی اثر مقدار کاتالیزور AMP/Sal/Mo. در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱/۱۲ میلی مول TBHP به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای جوش حلال

### ۳-۴-۴- اثر نوع اکسنده

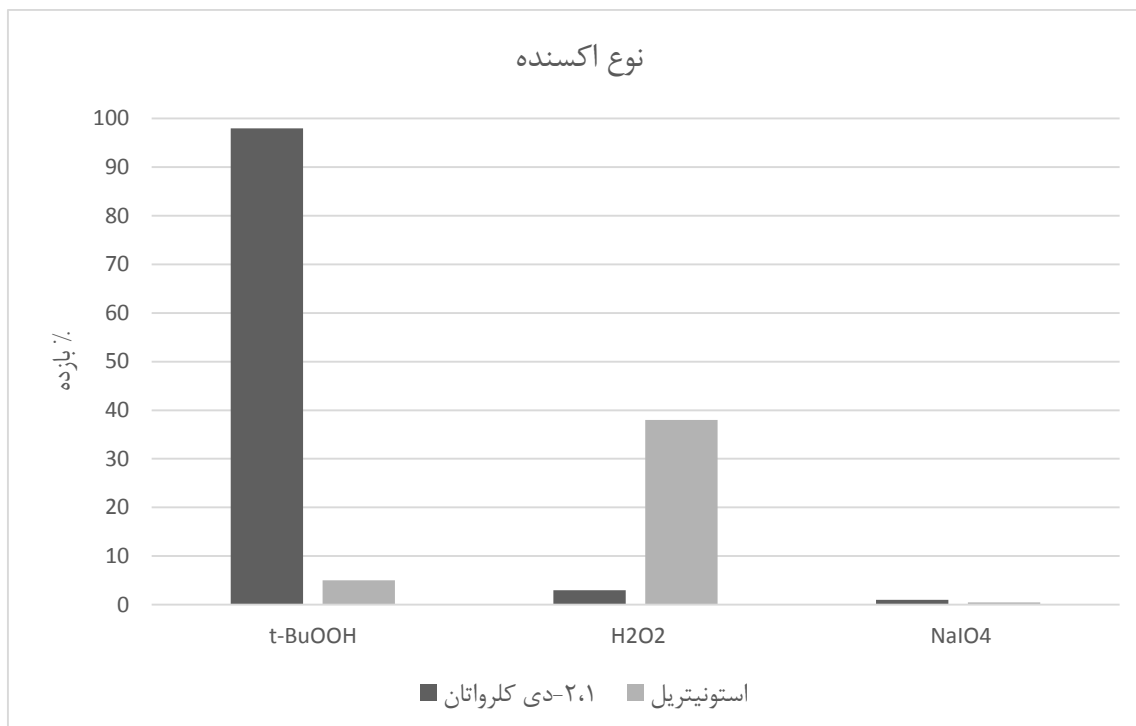
جهت بررسی اثر نوع اکسنده در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور AMP/Sal/Mo طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۲-۴، واکنش با اکسندهای متفاوت در دو حلال استونیتریل و ۲،۱-دی

کلرواتان انجام شد. با توجه به نتایج جدول ۳-۱۵ و شکل ۳-۲۹ این کاتالیزور در حضور اکسندهی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و حلال ۲،۱-دی کلرواتان بالاترین بازده را در اپوکسایش سیکلواکتن از خود نشان داده است. اکسندهای هیدروژن پراکسید و سدیم پریدات در حضور هیچ یک از دو حلال بازده قابل توجهی نشان نمی‌دهند.

جدول ۳-۱۵: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش سیکلواکتن

ردیف	حلال	اکسنده	% بازده واکنش
۱	۲،۱-دی کلرواتان	t-BuOOH	۹۸
۲	استونیتریل		۵
۳	۲،۱-دی کلرواتان	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ناچیز
۴	استونیتریل		۳۸
۵	۲،۱-دی کلرواتان	NaIO <sub>4</sub>	ناچیز
۶	استونیتریل		ناچیز

\* شرایط واکنش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۱/۱۲ میلی اکسنده، ۱۵ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/V. به مدت ۱۲۰ دقیقه



شکل ۳-۲۹: بررسی اثر نوع اکسنده در اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیلکلوکتن در حضور ۱۵ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Mo، ۲ میلی لیتر حلال و ۱/۱۲ میلی مول اکسنده به مدت ۱۲۰ دقیقه در دمای جوش حلال

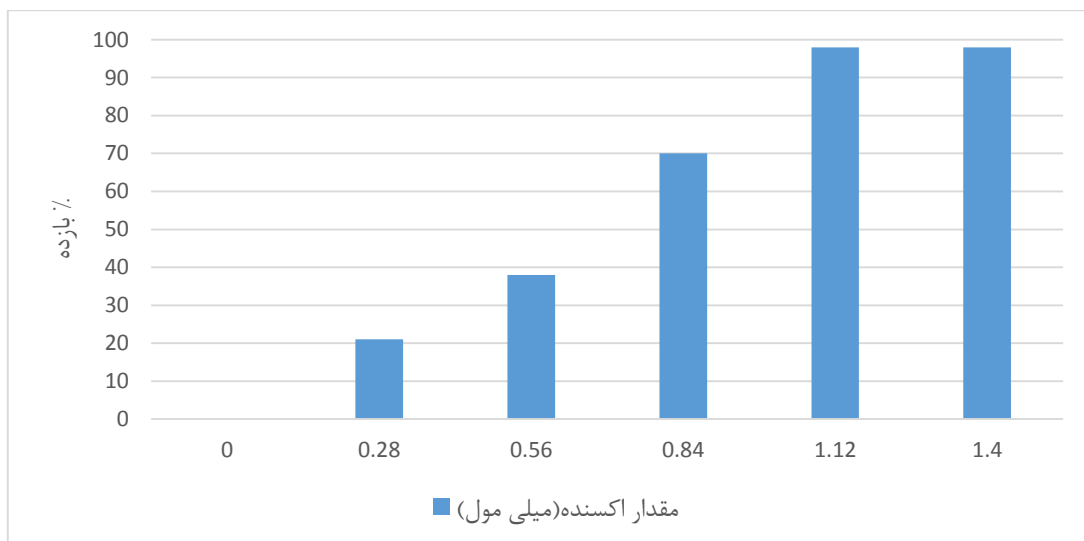
### ۳-۴-۵- اثر مقدار اکسنده

بر اساس روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۲-۵ مقادیر متفاوت (۰/۲۸، ۰/۵۶، ۰/۸۴، ۱/۱۲ و ۱/۴ میلی-مول) از اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/Mo، استفاده شد. داده‌های جدول ۳-۱۶ و شکل ۳-۳۰ نشان می‌دهد که در فقدان اکسنده بازده واکنش برابر با صفر است و با افزایش مقدار اکسنده بازده واکنش نیز افزایش می‌یابد تا زمانی که در مقدار ۱/۱۲ میلی‌مول به بیشینه‌ی خود رسیده و ثابت می‌ماند.

جدول ۳-۱۶: بررسی اثر مقدار ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/V

ردیف	مقدار اکسنده (میلی مول)	% بازده واکنش
۱	۰	۰
۲	۰/۲۸	۲۱
۳	۰/۵۶	۳۸
۴	۰/۸۴	۷۰
۵	۱/۱۲	۹۸
۶	۱/۴	۹۸

\* شرایط واکنش: ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۲۰ میلی گرم در مدت ۱۲۰ دقیقه



شکل ۳-۳۰: بررسی اثر مقدار اکسنده در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان و ۲۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Mo در مدت ۱۲۰ دقیقه

### ۳-۴-۶- شرایط بهینه در واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور ناهمگن

#### AMP/Sal/Mo

با توجه به جدول ۳-۱۷ برای اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، مقدار ۱/۱۲ میلی مول اکسندهی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۲ میلی لیتر حلال ۲،۱-دی کلرواتان و ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور AMP/Sal/Mo، در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه در دمای ۸۴ درجه سانتی گراد نیاز است.

جدول ۳-۱۷: شرایط بهینه اپوکسایش ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/Mo

پارامتر	حالت بهینه
حلال	۲،۱-دی کلرواتان
زمان	۱۲۰ دقیقه
مقدار کاتالیزور	۲۰ میلی گرم
مقدار اکسنده	۱/۱۲ میلی مول
دما	۸۴ درجه سانتی گراد

### ۳-۴-۷- بررسی بازیابی کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Mo در واکنش اپوکسایش

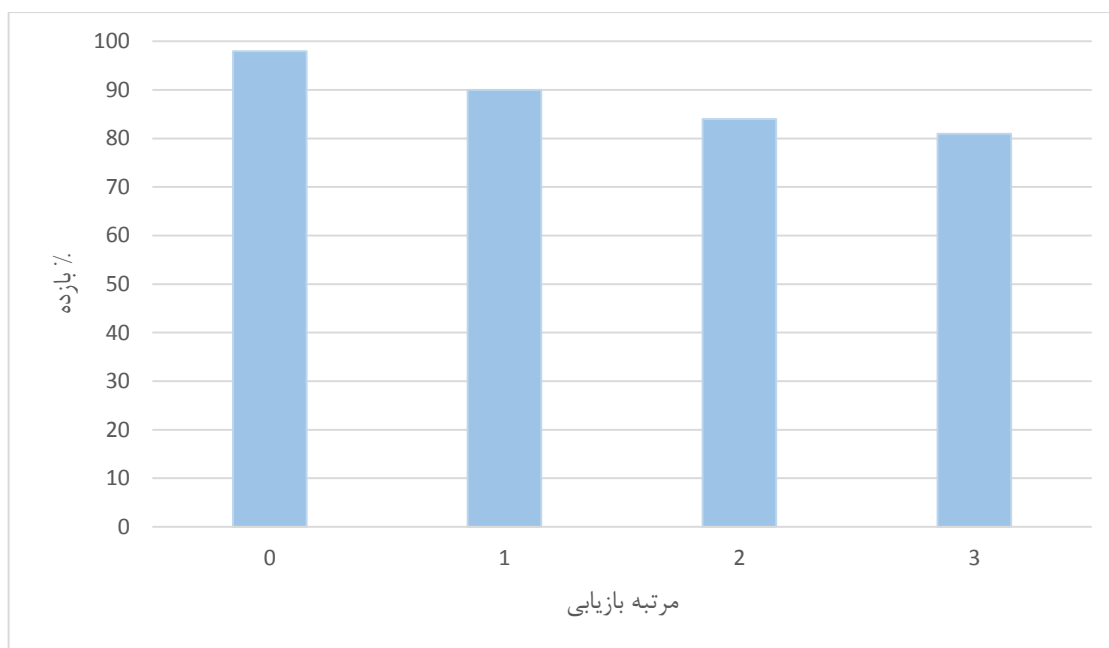
#### سیکلواکتن

به منظور بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور AMP/Sal/Mo واکنش‌هایی طبق روش شرح داده شده در بخش ۲-۴-۲-۶ انجام شد. نتایج این بررسی در جدول ۳-۱۸ و شکل ۳-۳۱ آورده شده است. با توجه به نتایج فعالیت کاتالیزوری این کاتالیزور پس از بازیابی دوم کاهش پیدا می‌کند. علت کاهش فعالیت کاتالیزوری پس از یک بار استفاده از کاتالیزور را می‌توان به جذب رطوبت یا مواد دیگر نسبت داد.

جدول ۳-۱۸: بررسی بازیابی کاتالیزور AMP/Sal/V در اپوکسایش سیکلواکتن

مرتبه بازیابی	% بازده
صفر	۹۸
اول	۹۰
دوم	۸۴
سوم	۸۱

\* شرایط واکنش: ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان، ۲۰ میلی گرم کاتالیزور و ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در مدت ۱۲۰ دقیقه


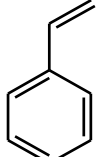

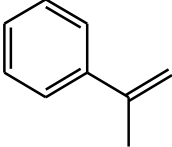
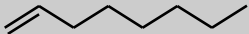



شکل ۳-۳۱: بررسی قابلیت بازیابی کاتالیزور AMP/Sal/Mo در واکنش اپوکسایش ۰/۵ سیکلواکتن در ۲ میلی لیتر ۲،۱-دی کلرواتان و ۱/۱۲ میلی مول TBHP در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه.

### ۳-۴-۸- اپوکسایش سایر آلکن‌ها با استفاده از کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Mo

طبق داده‌های موجود در جدول ۳-۱۹ و روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۲-۷ واکنش اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول از ۵ آلکن دیگر با استفاده از ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده‌ی ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید، ۲ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان و ۲۰ میلی‌گرم از کاتالیزور AMP/Sal/Mo، در مدت زمان‌های مختلف در دمای جوش حلال انجام شد. آلکن‌های غیرخطی و میانی به دلیل خاصیت دهندگی الکترون بیشتر، بازده بالاتری نسبت به آلکن‌های خطی از خود نشان می‌دهند.

جدول ۳-۱۹: اپوکسایش ۰/۵ میلی‌مول آلکن در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور AMP/Sal/Mo، ۱/۱۲ میلی‌لیتر ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید و ۲ میلی‌لیتر حلال ۱ و ۲-دی‌کلرواتان در دمای نقطه جوش حلال

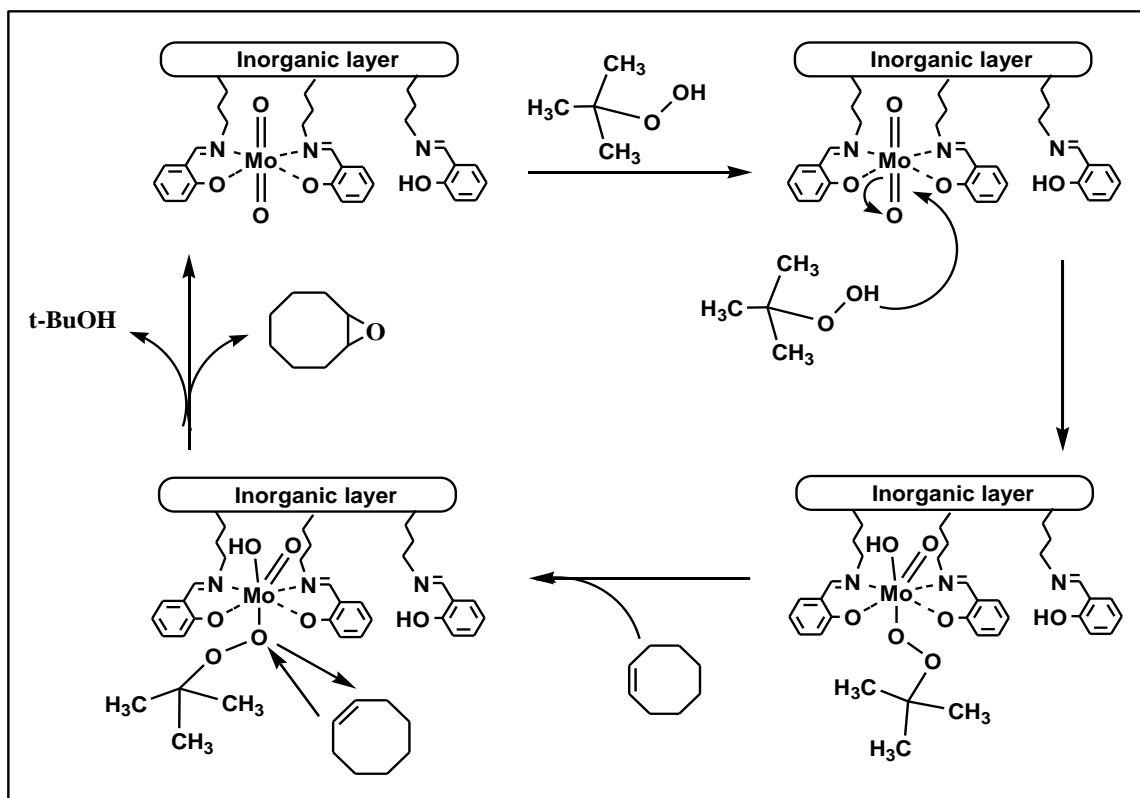
ردیف	الکن	ساختار	زمان (دقیقه)	% بازده
۱	سیکلوآکتن		۱۲۰	۹۸
۲	استایرن		۱۵۰	۶۵
۳	آلفا-پینن		۱۲۰	۷۵
۴	آلفا-متیل استایرن		۱۲۰	۷۸
۵	۱-هگزن		۱۵۰	۴۰
۶	۱-اکتن		۱۵۰	۳۲



### ۳-۵- مکانیسم پیشنهاد شده در اپوکسایش سیکلواکتن با استفاده از کاتالیزور

#### ناهمگن AMP/Sal/Mo و AMP/Sal/V

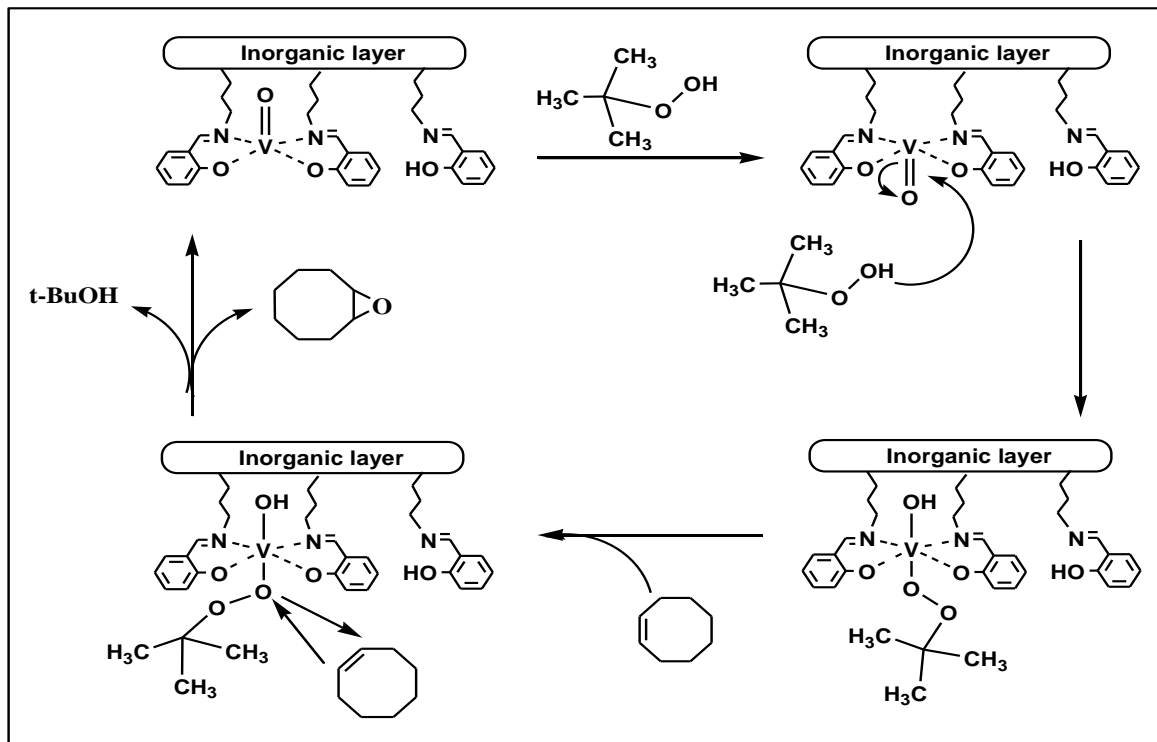
در شکل ۳-۳۲ مکانیسم پیشنهاد شده برای اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/Mo آورده شده است. در مرحله‌ی نخست ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به فلز مرکزی کاتالیزور کوئوردینه شده و سپس سیکلواکتن به ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید کوئوردینه می‌شود. پس از انجام یک واکنش افزایشی اپوکسید تولید شده و ترشیوبوتانل جدا می‌شود. در نهایت کاتالیزور بازیابی و در چرخه بعدی مجدداً استفاده می‌شود.



شکل ۳-۳۲: مکانیسم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با AMP/Sal/Mo

همچنین بر اساس شکل ۳-۳۳ مکانیسم انتقال اکسیژن در اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور AMP/Sal/V به این صورت است که ابتدا ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید به فلز وانادیم کوئوردینه شده

و سپس سیکلواکتن به اکسنده کوئوردینه شده است. در پایان با شکسته شدن پیوند دوگانه‌ی آلکن و جدا شدن ترشیوبوتانول، فرآورده‌ی اپوکسید تولید شده و کاتالیزور به حالت اولیه‌ی خود بازیابی می‌شود.



شکل ۳-۳: مکانسیم پیشنهادی جهت اپوکسایش سیکلواکتن با کاتالیزور AMP/Sal/V

### ۳-۶- مقایسه کارایی کاتالیزورهای ناهمگن AMP/Sal/V و AMP/Sal/Mo با

#### کاتالیزورهای مشابه

مقایسه‌ی نتایج سیستم‌های کاتالیزوری تهیه شده در این پژوهش با سیستم‌های کاتالیزوری، در سال‌های گذشته در جدول ۳-۲۰ آورده شده است. با مقایسه‌ی تمام پارامترها از جمله زمان، مقدار کاتالیزور، مقدار آلکن و میزان بازده (که مستقیماً در TOF موثر می‌باشند)، کاتالیزورهای تهیه شده نتایج مطلوب‌تری از خود نشان می‌دهند. همچنین کاتالیزور AMP/Sal/V، نسبت به کاتالیزور AMP/Sal/Mo بازده بهتری در اپوکسایش سیکلواکتن از خود نشان داده است.

جدول ۳-۲۰: مقایسه کارایی کاتالیزورهای AMP/Sal/V و AMP/Sal/Mo با کاتالیزورهای مشابه

منبع	TOF (h <sup>-1</sup> )	دما (°C)	اکسنده	حلال	بازده (%)	زمان (h)	مقدار آلکن (mmol)	مقدار کاتالیزور (mmol)	کاتالیزور
[۵۲]	۲۴/۴۷	۶۰	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	اتانول	۹۹	۲۴	۳/۵	۰/۰۰۵۹	Mo-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub> /P4VP
[۵۳]	۴۶	۸۴	TBHP	۲،۱-دی کلرواتان	۹۸	۱	۰/۵	۰/۰۱۰۶۲	PANI/AHS/Mo
[۵۴]	۶۲/۳۶	۸۵	TBHP	کربن تتراکلرید	۹۸	۴/۵	۰/۵	۰/۰۰۲۵	Fe@B-A-V
[۵۵]	۳۷/۷۳	۲۵	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	استونتریل	۸۲	۸	۰/۳۷	۰/۰۰۳	V-MCM-4I
پژوهش حاضر	۷۱/۰۱	۸۴	TBHP	۲،۱-دی کلرواتان	۹۸	۱/۵	۰/۵	۰/۰۰۴۶	AMP/Sal/V
پژوهش حاضر	۴۷/۱۱	۸۴	TBHP	۲،۱-دی کلرواتان	۹۸	۲	۰/۵	۰/۰۰۵۲	AMP/Sal/MO

### ۷-۳- مقایسه کارایی کمپلکس‌های همگن با ناهمگن

با توجه به مقدار بهینه ی کاتالیزورهای ناهمگن مقدار میزان فلز محاسبه و واکنش به صورت هموژن نیز بررسی گردید. با توجه به نتایج جدول ۳-۲۱ کارایی برتر کاتالیزورهای ناهمگن AMP/Sal/V و AMP/Sal/Mo نشان داده شده است.

جدول ۳-۲۱: مقایسه کارایی کمپلکس‌های همگن و ناهمگن

ردیف	ترکیب	مقدار کاتالیزور (میلی‌مول)	% بازده واکنش
۱	VO(acac) <sub>2</sub>	۰/۰۰۴۶	۲۰
۲	MoO <sub>2</sub> (acac) <sub>2</sub>	۰/۰۰۵۲	۵۰
۳	AMP/Sal/V	۰/۰۰۴۶	۹۸
۴	AMP/Sal/Mo	۰/۰۰۵۲	۹۸

\* شرایط واکنش: ۰/۵ میلی مول سیکلواکتن، ۲ میلی لیتر ۲۰-۲، دی کلرواتان، ۲۰ میلی گرم کاتالیزور و ۱/۱۲ میلی مول ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید در مدت ۱۲۰ دقیقه

### ۸-۳- بررسی فعالیت کاتالیزوری کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Ag در فرایند

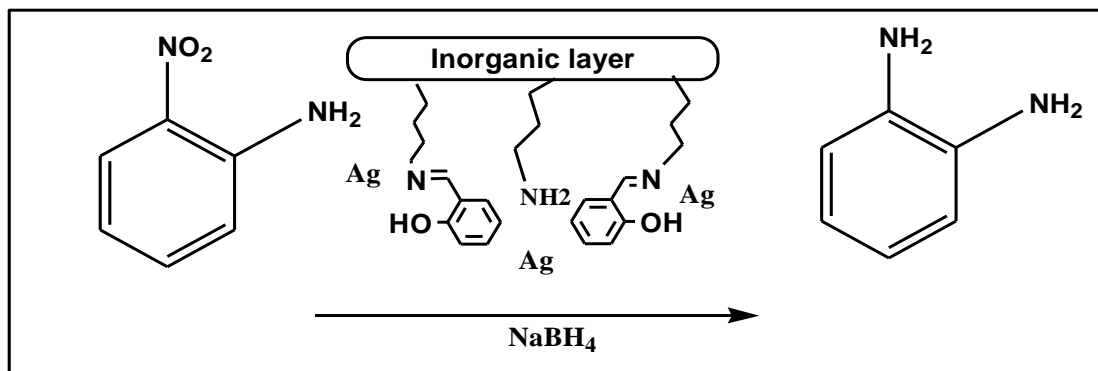
#### کاهش نیترو آروماتیک‌ها

عملکرد کاتالیزوری AMP/Sal/Ag در واکنش کاهش نیترو آروماتیک‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

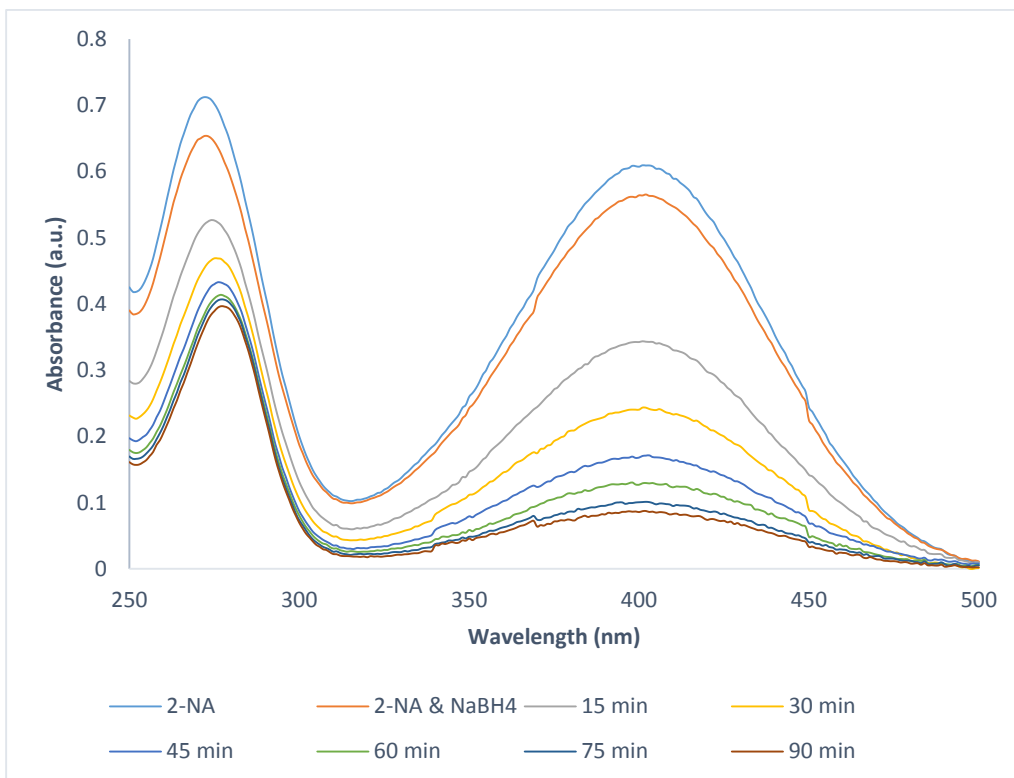
### ۳-۸-۱- کاهش کاتالیزوری ترکیبات ۲-نیترو آنیلین و ۴-نیترو آنیلین در حضور کاتالیزور

#### ناهمگن AMP/Sal/Ag

کاهش ترکیب ۲-نیترو آنیلین (شکل ۳-۳۴)، ۴-نیترو آنیلین (شکل ۳-۳۶) طبق روش ارائه شده در بخش ۲-۴-۳-۱ انجام شد. شکل ۳-۳۵، طیف جذبی UV-Vis کاهش ۲-نیترو آنیلین در حضور سدیم بورهیدرید و ۴۰ میلی گرم از کاتالیزور AMP/Sal/Ag را نشان می دهد. این ترکیب دارای دو نوار اصلی در ناحیه ۲۷۳ و ۴۰۱ نانومتر است. پس از افزودن سدیم بورهیدرید و کاتالیزور، واکنش کاهش شروع می شود. به طوری که پس از گذشت ۹۰ دقیقه کاهش در جذب ترکیب ۲-نیترو آنیلین مشاهده می شود.

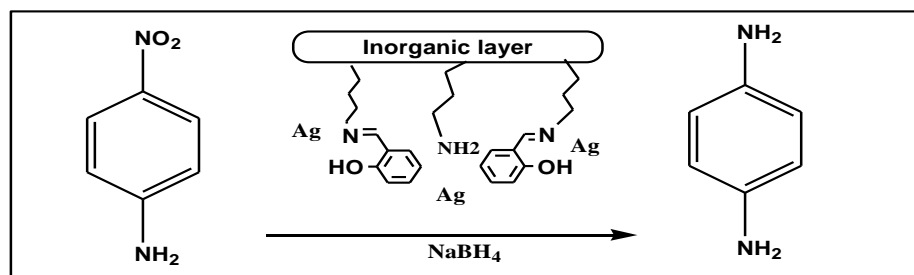


شکل ۳-۳۴: کاهش ۲-نیترو آنیلین در حضور کاتالیزورناهمگن AMP/Sal/Ag

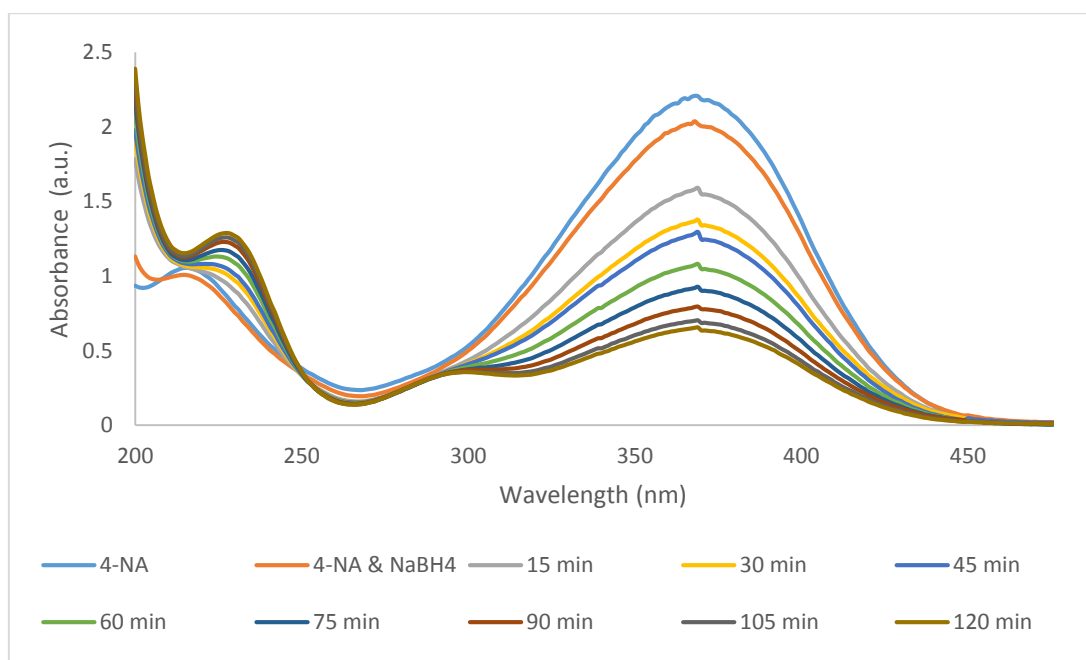


شکل ۳-۳۵: روند کاهش ترکیب ۲-نیترو آنیلین در حضور سدیم بورهیدرید و ۴۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Ag

شکل ۳-۳۷: طیف جذبی UV-Vis فرایند کاهش ۴-نیترو آنیلین در حضور سدیم بورهیدرید به عنوان کاهنده و کاتالیزور AMP/Sal/Ag را نشان می‌دهد. ۴-نیترو آنیلین دارای دو پیک در نواحی ۲۲۵ و ۳۷۹ نانومتر است با اضافه کردن کاتالیزور به تدریج با گذر زمان شدت پیک در ناحیه ۳۷۹ نانومتر کاهش پیدا می‌کند. به طور هم‌زمان یک پیک جدید در ناحیه ۲۳۸ نانومتر شروع به تشکیل شدن می‌کند که نشان‌دهنده تشکیل محصول و تکمیل فرایند کاهش است. پیک‌های ثبت شده در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه‌ای بوده و پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه نوار جذبی به مقدار زیادی کاهش پیدا کرده است.



شکل ۳-۳۶: کاهش ۴-نیتروآنیلین در حضور کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Ag



شکل ۳-۳۷: روند کاهش ترکیب ۴-نیتروآنیلین در حضور سدیم بورهیدرید و ۴۰ میلی گرم کاتالیزور AMP/Sal/Ag

### ۳-۸-۲- کاهش کاتالیزوری ترکیب ۴-نیترو فنول در حضور کاتالیزور ناهمگن

#### AMP/Sal/Ag

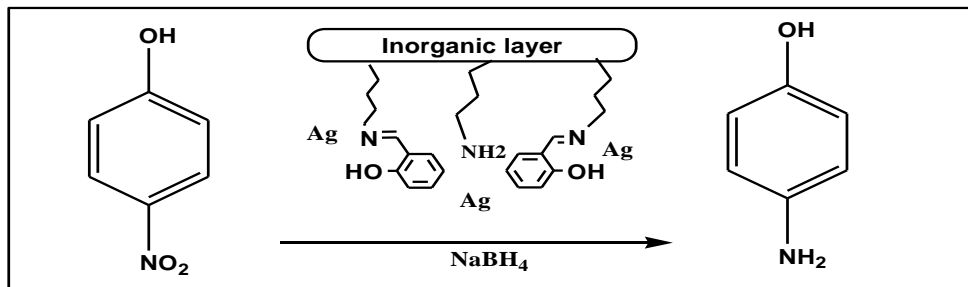
ترکیب AMP/Sal/Ag به عنوان کاتالیزور در کاهش ۴-نیترو فنول (شکل ۳-۳۸) استفاده شده است.

شکل ۳-۳۹ طیف جذبی UV-Vis فرایند کاهش ۴-نیترو فنول را در حضور سدیم بورهیدرید به عنوان

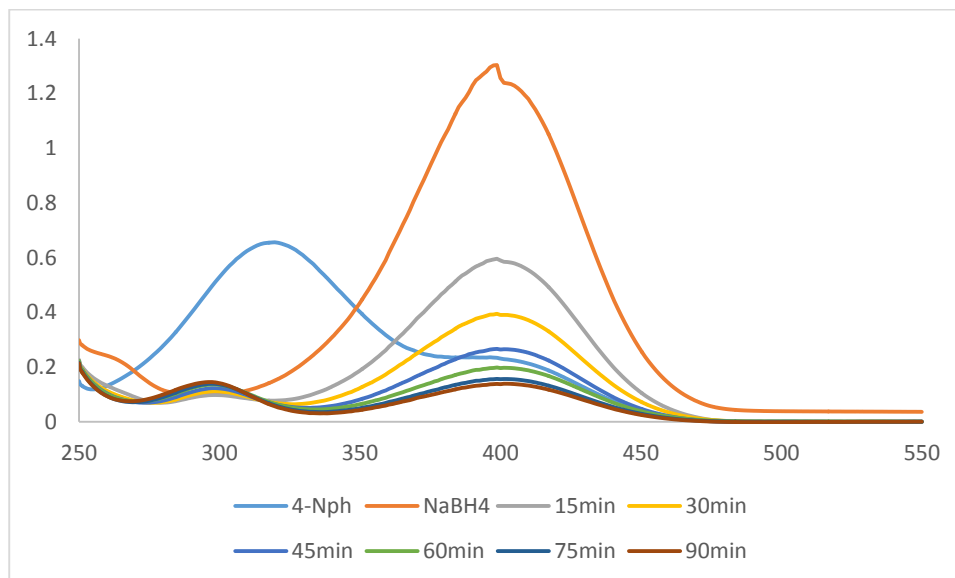
کاهنده و مقدار ۲۰ میلی گرم از کاتالیزور AMP/Sal/Ag را نشان می دهد.

۴-نیترو فنول خالص در ناحیه ۳۱۵ نانومتر یک پیک دارد که با افزودن سدیم بورهیدرید تغییر مکان این پیک از ۳۱۵ نانومتر به ۴۰۰ نانومتر مشاهده می‌شود که این نشان‌دهنده‌ی شکل‌گیری یون فنولات است. دلیل این جابه‌جایی انتقالات  $\pi$  به  $\pi^*$  می‌باشد و انرژی این انتقالات با انجام رزونانس بین یون فنولات تأمین می‌شود.

با افزودن کاتالیزور برهمکنش، بین پیش‌ماده و کاتالیزور صورت گرفته و به مرور زمان شدت پیک در ناحیه (nm) ۴۰۰ کاهش یافته و به صورت هم‌زمان پیک جدیدی در ناحیه (nm) ۲۹۷ مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده شکل‌گیری محصول است.



شکل ۳-۳۸: کاهش ۴-نیترو فنول در حضور کاتالیزور ناهمگن AMP/Sal/Ag



شکل ۳-۳۹: روند کاهش ترکیب ۴-نیترو فنول در حضور سدیم بورهیدرید و ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور AMP/Sal/Ag



### ۳-۹- بررسی فعالیت بیولوژیکی (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و

#### (AMP/Sal/Ag) به روش MIC

به طور کلی در میکروبی‌شناسی، حداقل غلظت بازدارنده (MIC)، کمترین غلظت از یک ترکیب ضد باکتری را تعریف می‌کند که رشد قابل مشاهده یک میکروارگانیسم را پس از یک شب مهار می‌کند. MIC اساسی‌ترین ابزار اندازه‌گیری آزمایشگاهی برای فعالیت یک عامل ضد میکروبی در برابر یک میکروارگانیسم است [۳۷].

با توجه به فعالیت‌های بیولوژیکی ترکیبات آمینومینیزیم فیلوسیلیکات، بازهای شیف، فلز مولیبدن، فلز وانادیم و همچنین ترکیبات حاوی نانو ذرات نقره، فعالیت ضد باکتری ترکیبات سنتز شده در برابر نمونه‌هایی از باکتری گرم مثبت و گرم منفی بررسی شد. این دو دسته باکتری از نظر فشار درونی و ساختار دیواره سلولی باهم متفاوت‌اند. به‌طور مثال فشار درونی برای باکتری گرم مثبت و باکتری گرم منفی به ترتیب برابر ۲۵ و ۵ اتمسفر است [۵۶]. باکتری‌های گرم منفی، دارای یک غشاء خارجی از جنس لیپوساکارید هستند که ترکیبات آب‌دوست قدرت نفوذ پایینی در آن دارند در عوض، دیواره سلولی باکتری‌های گرم مثبت حاوی یک لایه ضخیم پلیمری به نام پپتیدوگلیکان<sup>۱</sup> هستند که از قندها و آمینواسیدها تشکیل شده است. این لایه در باکتری‌های گرم منفی بسیار نازک است [۳۷].

### ۳-۹-۱- بررسی فعالیت ضدباکتریایی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و

#### (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم مثبت

در جدول ۳-۲۲ نتایج اولین آزمون ضد باکتری ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) نشان داده شده است. تمام نمونه‌ها خاصیت ضد باکتریایی بالاتری را نسبت به بستر آمینومینیزیم فیلوسیلیکات گزارش شده [۱۷] از خود نشان داده‌اند. جداول ۳-۲۳ و ۳-۲۴ به ترتیب

<sup>1</sup> Peptidoglycan

نتایج دومین آزمون ضد باکتری و سومین آزمون ترکیبات سنتز شده را نشان می‌دهد. پاسخ‌ها در تمامی موارد تکرار شده است. از عوامل تأثیرگذار بر سمیت یک ترکیب در برابر میکرو ارگانسیم‌های مختلف، توانایی نفوذ آن به داخل دیوار سلولی باکتری است. فعالیت بالای ترکیبات تهیه شده بیان‌گر این است که این ترکیبات بر دیواره سلولی اثر گذاشته و با تخریب دیواره سلولی یا ممانعت از سنتز دیواره جدید باعث جلوگیری از رشد آن‌ها شده است [۱۷]. با توجه به خاصیت ضد باکتری ذاتی نانو ذرات نقره و فعالیت این فلز در برابر میکرو ارگانسیم‌ها انتظار بر این بود که ترکیب حاوی نقره فعالیت بالاتری داشته باشد. اما برخلاف انتظار ترکیبات حاوی مولیبدن بیشترین فعالیت ضد میکروبی را از خود نشان داده است. علت را می‌توان با توجه به تئوری کی‌لیت شدن توضیح داد. به این صورت که با کی‌لیت شدن الکترون‌ها نامستقر شده و در نتیجه خاصیت چربی‌دوستی افزایش یافته و کمپلکس با نفوذ مؤثری از طریق لایه چربی به درون سلول باکتری می‌شود [۵۶].

جدول ۳-۲۲: اولین آزمون جهت بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس

نام نمونه	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) $\mu\text{g/mL}$					
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵
AMP/Sal/V	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	رشد
AMP/Sal/Ag	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد
AMP/Sal/Mo	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد

جدول ۳-۲۳: دومین آزمون جهت بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس

نمونه	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) $\mu\text{g/mL}$					
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵
AMP/Sal/V	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	رشد
AMP/Sal/Ag	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد
AMP/Sal/Mo	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد

جدول ۳-۲۴: سومین آزمون جهت بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس

نمونه	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) $\mu\text{g/mL}$					
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵
AMP/Sal/V	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد	رشد
AMP/Sal/Ag	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد
AMP/Sal/Mo	مهار	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد

### ۳-۹-۲- بررسی فعالیت ضد باکتری ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و

#### (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم منفی

نتایج آزمون‌های اول، دوم و سوم ضد باکتری ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) به ترتیب در جداول ۳-۲۵، ۳-۲۶ و ۳-۲۷ آورده شده است. نتایج نشان‌دهنده‌ی فعالیت یکسان هر سه ترکیب در برابر باکتری اشریشیاکلای است. این نتایج حاکی از عملکرد بهتر این ترکیبات بر علیه باکتری اشریشیا کلای، نسبت به بستر آمینو منیزیم فیلوسیلیکات می‌باشد [۱۷]. همچنین با توجه به این که دیواره سلولی باکتری‌های گرم منفی پیچیده‌تر از باکتری‌های گرم مثبت است انتظار بر این بود که فعالیت ترکیبات سنتز شده علیه این باکتری کمتر از باکتری گرم مثبت باشد. در ترکیب حاوی وانادیم برخلاف انتظار فعالیت ضد باکتری در برابر باکتری گرم منفی افزایش داشته است.

جدول ۳-۲۵: اولین آزمون بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم منفی اشریشیا کلای

نمونه	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) µg/mL					
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵
AMP/Sal/V	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد
AMP/Sal/Ag	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد
AMP/Sal/Mo	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد

جدول ۳-۲۶: دومین آزمون بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم منفی اشریشیا کلای

نمونه	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) $\mu\text{g/mL}$					
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵
AMP/Sal/V	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد
AMP/Sal/Ag	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد
AMP/Sal/Mo	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد

جدول ۳-۲۷: سومین آزمون بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات (AMP/Sal/Mo)، (AMP/Sal/V) و (AMP/Sal/Ag) در برابر باکتری گرم منفی اشریشیا کلای

نمونه	کمترین غلظت بازدارنده (MIC) $\mu\text{g/mL}$					
	۱۰۰۰	۵۰۰	۲۵۰	۱۲۵	۶۲/۵	۳۱/۲۵
AMP/Sal/V	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد
AMP/Sal/Ag	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد
AMP/Sal/Mo	مهار	مهار	مهار	رشد	رشد	رشد

### ۳-۱۰- نتیجه‌گیری

در این پژوهش هدف دستیابی به کاتالیزورهای ناهمگن و کارآمد در واکنش‌های مختلف شیمیایی بوده است. به همین جهت نمک نقره، کمپلکس‌های مولیبدن و وانادیم بر روی بستر آمینو منیزیم فیلوسیلیکات عامل‌دار شده با لیگاند سالیسیل آلدهید تثبیت شدند. از این ترکیبات برای انجام واکنش‌های کاتالیزوری در اپوکسایش آلکن‌ها، کاهش نیترو آروماتیک‌ها و بررسی خواص ضدباکتریایی استفاده شده است. عوامل موثر در اپوکسایش آلکن‌ها از قبیل مدت زمان واکنش، نوع حلال، نوع اکسنده، مقدار اکسنده، مقدار کاتالیزور و غیره برای کاتالیزورهای AMP/Sal/V و AMP/Sal/Mo بهینه‌سازی شد. اپوکسایش سیکلواکتن، در حضور ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور AMP/Sal/Mo در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، با استفاده از ۲ میلی‌لیتر حلال ۲،۱-دی‌کلرواتان و ۱/۱۲ میلی‌مول اکسنده‌ی TBHP انجام شد. شرایط بهینه برای این واکنش در حضور ۱۵ میلی‌گرم کاتالیزور AMP/Sal/V با همین شرایط در مدت زمان ۹۰ دقیقه بوده است. به‌علاوه کاهش کاتالیزوری ترکیبات نیترو آروماتیک با کاتالیزور AMP/Sal/Ag مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه این که شدت نوار جذبی هر سه آلاینده‌ی ۴-نیترو آنیلین، ۲-نیترو آنیلین و ۴-نیترو فنول با استفاده از کاهنده سدیم بورهیدرید در حضور این کاتالیزور کاهش یافت. همچنین بررسی خاصیت ضدباکتریایی AMP/Sal/Ag، AMP/Sal/V و AMP/Sal/Mo در برابر باکتری اشریشیاکلای و استافیلوکوکوس اورئوس مورد بررسی قرار گرفت که نتایج حاکی از فعالیت ضدباکتریایی بالای این ترکیبات بوده است.

### ۱۱-۳- آینده‌نگری

- تثبیت نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  بر روی ترکیب AMP/Sal و بررسی خواص فتوکاتالیزوری آن در تجزیه رنگ سیاه ۲۶ از آب
- بررسی فعالیت کاتالیزوری ترکیبات (AMP/Sal/Mo) و (AMP/Sal/V) در سایر واکنش‌های آلی همچون اکسایش انتخابی بنزیل الکل‌ها، اکسایش انتخابی اورتوزایلین‌ها، اکسایش اتیل بنزن به استوفنون و غیره
- تثبیت سایر لیگاندهای شیفباز بر روی بستر فیلوسیلیکات و بارگذاری فلزات V و Mo بررسی خواص کاتالیزوری آنها
- بررسی فعالیت ترکیب (AMP/Sal/Ag) در احیا گرافن اکساید، کاهش سایر آلاینده‌های آلی و همچنین بررسی جذب ترکیباتی همچون مالاویت سبز
- بررسی فعالیت کاتالیزوری ترکیبات (AMP/Sal/Mo) و (AMP/Sal/V) در بروماسیون اکسایشی ترکیبات آلی
- بررسی فعالیت بیولوژیکی ترکیبات در برابر سایر میکرو ارگانیسم‌ها

مراجعه



- [1] Polshettiwar, Vivek, and Rajender S. Varma. "Green chemistry by nano-catalysis." *Green Chemistry* 12, no. 5 (2010): 743-754.
- [2] Aguzzi, C., P. Cerezo, C. Viseras, and C. Caramella. "Use of clays as drug delivery systems: possibilities and limitations." *Applied Clay Science* 36, no. 1-3 (2007): 22-36.
- [3] Datta, K. K. R., A. Achari, and M. Eswaramoorthy. "Aminoclay: a functional layered material with multifaceted applications." *Journal of Materials Chemistry A* 1, no. 23 (2013): 6707-6718.
- [4] Holmström, Stewart C., Avinash J. Patil, Michael Butler, and Stephen Mann. "Influence of polymer co-intercalation on guest release from aminopropyl-functionalized magnesium phyllosilicate mesolamellar nanocomposites." *Journal of Materials Chemistry* 17, no. 37 (2007): 3894-3900.
- [5] Bui, Vu Khac Hoang, Duckshin Park, and Young-Chul Lee. "Aminoclays for biological and environmental applications: An updated review." *Chemical Engineering Journal* 336 (2018): 757-772.
- [6] Behnsen, Julia, and Daniel R. Faulkner. "The effect of mineralogy and effective normal stress on frictional strength of sheet silicates." *Journal of Structural Geology* 42 (2012): 49-61.
- [7] Xue, Siqi, and Thomas J. Pinnavaia. "Methylene-functionalized saponite: A new type of organoclay with CH<sub>2</sub> groups substituting for bridging oxygen centers in the tetrahedral sheet." *Applied Clay Science* 48, no. 1-2 (2010): 60-66.
- [8] Nam, Bora, Hyun Uk Lee, So Young Park, Byung-Chul Son, Go-Woon Lee, Ji-Yeon Park, and Young-Chul Lee. "Dual-end-functionalized tin (Sn)-phyllosilicates for the esterification of oleic acid." *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 41 (2016): 50-61.
- [9] Lee, Young-Chul, Tae-Ho Lee, Hyo-Kyung Han, Woon Jung Go, Ji-Won Yang, and Hyun-Jae Shin. "Optical Properties of Fluorescein-labeled Organoclay." *Photochemistry and Photobiology* 86, no. 3 (2010): 520-527.
- [10] Lee, Young-Chul, Hyun-Jae Shin, and Ji-Won Yang. "Self-assembly of aminoclay template-assisted J-aggregate fibers." *Advanced Science Letters* 6, no. 1 (2012): 882-887.
- [11] Johnsy, G., K. K. R. Datta, V. A. Sajeevkumar, S. N. Sabapathy, A. S. Bawa, and M. Eswaramoorthy. "Aminoclay: a designer filler for the synthesis of highly ductile polymer-nanocomposite film." *ACS Applied Materials & Interfaces* 1, no. 12 (2009): 2796-2803.
- [12] Firouzabadi, Habib, Nasser Iranpoor, Arash Ghaderi, Maryam Ghavami, and S. Jafar Hoseini. "Palladium nanoparticles supported on aminopropyl-functionalized clay as efficient catalysts for phosphine-free C–C bond formation via Mizoroki–Heck and

Suzuki–Miyaura reactions." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 84, no. 1 (2011): 100-109.

[13] Kumar, A. Sravanth, K. K. R. Datta, T. Srinivasa Rao, K. V. Raghavan, M. Eswaramoorthy, and B. V. Reddy. "Aminoclay-supported copper nanoparticles for 1, 3-dipolar cycloaddition of azides with alkynes via click chemistry." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 13, no. 4 (2013): 3136-3141.

[14] Datta, K. K. R., C. Kulkarni, and M. Eswaramoorthy. "Aminoclay: a permselective matrix to stabilize copper nanoparticles." *Chemical Communications* 46, no. 4 (2010): 616-618.

[15] Hoseini, S. Jafar, Mehdi Rashidi, and Mehrangiz Bahrami. "Platinum nanostructures at the liquid–liquid interface: catalytic reduction of p-nitrophenol to p-aminophenol." *Journal of Materials Chemistry* 21, no. 40 (2011): 16170-16176.

[16] Patil, Avinash J., Eswaramoorthy Muthusamy, and Stephen Mann. "Fabrication of functional protein–organoclay lamellar nanocomposites by biomolecule-induced assembly of exfoliated aminopropyl-functionalized magnesium phyllosilicates." *Journal of Materials Chemistry* 15, no. 35-36 (2005): 3838-3843.

[17] Chandrasekaran, Gayathri, Hyo-Kyung Han, Geun-Joong Kim, and Hyun-Jae Shin. "Antimicrobial activity of delaminated aminopropyl functionalized magnesium phyllosilicates." *Applied Clay Science* 53, no. 4 (2011): 729-736.

[18] Lee, Young-Chul, Won-Kun Park, and Ji-Won Yang. "Removal of anionic metals by amino-organoclay for water treatment." *Journal of Hazardous Materials* 190, no. 1-3 (2011): 652-658.

[19] Kim, Yong-Woon, Jung-Hun Kim, Deok Hyun Moon, and Hyun-Jae Shin. "Adsorption and precipitation of anionic dye Reactive Red 120 from aqueous solution by aminopropyl functionalized magnesium phyllosilicate." *Korean Journal of Chemical Engineering* (2019): 1-8.

[20] Egekenze, Rita, Yilma Gultneh, and Ray Butcher. "Catalysis of alkene epoxidation by manganese (II) and (III) complexes of both Schiff base and reduced Schiff base ligands utilizing environmentally benign H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>." *Polyhedron* 144 (2018): 198-209.

[21] Zhang, Jian, Pingping Jiang, Yirui Shen, Weijie Zhang, and Xiaoting Li. "Molybdenum (VI) complex with a tridentate Schiff base ligand immobilized on SBA-15 as effective catalysts in epoxidation of alkenes." *Microporous and Mesoporous Materials* 206 (2015): 161-169.

[22] Kianfar, Ali Hossein, Vida Sobhani, Morteza Dostani, Mojtaba Shamsipur, and Mahmoud Roushani. "Synthesis, spectroscopy, electrochemistry and thermal study of vanadyl unsymmetrical Schiff base complexes." *Inorganica Chimica Acta* 365, no. 1 (2011): 108-112.

- [23] Punniyamurthy, T., Subbarayan Velusamy, and Javed Iqbal. "Recent advances in transition metal catalyzed oxidation of organic substrates with molecular oxygen." *Chemical Reviews* 105, no. 6 (2005): 2329-2364.
- [24] Bagherzadeh, Mojtaba, Mojtaba Amini, Arkady Ellern, and L. Keith Woo. "Catalytic efficiency of a novel complex of oxoperoxo molybdenum (VI): Synthesis, X-ray structure and alkane oxidation." *Inorganic Chemistry Communications* 15 (2012): 52-55.
- [25] Kumar, Shalin, Durga Nath Dhar, and P. N. Saxena. "Applications of metal complexes of Schiff bases-A review." *Journal of Scientific & Industrial Research* 68 (2009): 181-187.
- [26] Mirzaee, Mahdi, Bahram Bahramian, and Adonis Amoli. "Schiff base-functionalized boehmite nanoparticle-supported molybdenum and vanadium complexes: efficient catalysts for the epoxidation of alkenes." *Applied Organometallic Chemistry* 29, no. 9 (2015): 593-600.
- [27] Mirzaee, Mahdi, Bahram Bahramian, Jafar Gholizadeh, Abdollah Feizi, and Roghayeh Gholami. "Acetylacetonate complexes of vanadium and molybdenum supported on functionalized boehmite nano-particles for the catalytic epoxidation of alkenes." *Chemical Engineering Journal* 308 (2017): 160-168.
- [28] Ghanbari Resketi, Farzane, Samie Salehi, Bahram Bahramian, and Mahdi Mirzaee. "Immobilization of [MoO<sub>2</sub> (acac)<sub>2</sub>] on surface of hydroxyapatite nanoparticles: A heterogeneous and reusable catalyst for olefin epoxidation reactions." *Journal of Physical Organic Chemistry* (2018): e3921
- [29] Golmohamadpour, Azadeh, Bahram Bahramian, Abbas Shafiee, and Leila Ma'mani. "Molybdenum complex supported on amine-functionalized natural sepiolite-type clay mineral as a recyclable inorganic-organic hybrid catalyst for epoxidation of alkenes." *Materials Chemistry and Physics* 218 (2018): 326-335.
- [30] Purwar, Roli. "Antimicrobial textiles." In *The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology*, pp. 281-306. Woodhead Publishing, 2019.
- [31] Mitchell, Stephanie, and Romney M. Humphries. "New and Novel Agents Targeting Resistant Gram-Negative Bacteria: A Review for the Clinical Microbiologist." *Clinical Microbiology Newsletter* 40, no. 18 (2018): 147-155.
- [32] Baron, E.J., Finegold, S.M., *Diagnostic microbiology*, 9th Edition 1990.
- [33] Koduru, Janardhan Reddy, Suresh Kumar Kailasa, Jigna R. Bhamore, Ki-Hyun Kim, Tanushree Dutta, and Kowsalya Vellingiri. "Phytochemical-assisted synthetic approaches for silver nanoparticles antimicrobial applications: A review." *Advances in colloid and interface science* (2018).
- [34] Begum, Robina, Zahoor H. Farooqi, Ejaz Ahmed, Khalida Naseem, Sania Ashraf, Ahsan Sharif, and Rida Rehan. "Catalytic reduction of 4-nitrophenol using silver

nanoparticles-engineered poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylamide) hybrid microgels." *Applied Organometallic Chemistry* 31, no. 2 (2017): e3563.

[35] Zelekew, Osman Ahmed, and Dong-Hau Kuo. "Facile synthesis of SiO<sub>2</sub>@ Cu<sub>x</sub>O@ TiO<sub>2</sub> heterostructures for catalytic reductions of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline organic pollutants." *Applied Surface Science* 393 (2017): 110-118.

[36] Zhang, Chun-Lian, Yang-Yang Yu, Zhen Fang, Saraschandra Naraginti, Yunhai Zhang, and Yang-Chun Yong. "Recent advances in nitroaromatic pollutants bioreduction by electroactive bacteria." *Process biochemistry* (2018).

[37] Naseem, Khalida, Robina Begum, and Zahoor H. Farooqi. "Catalytic reduction of 2-nitroaniline: a review." *Environmental Science and Pollution Research* 24, no. 7 (2017): 6446-6460.

[38] Dong, Zhengping, Xuandung Le, Xinlin Li, Wei Zhang, Chunxu Dong, and Jiantai Ma. "Silver nanoparticles immobilized on fibrous nano-silica as highly efficient and recyclable heterogeneous catalyst for reduction of 4-nitrophenol and 2-nitroaniline." *Applied Catalysis B: Environmental* 158 (2014): 129-135.

[39] Zheng, Kai, Bingcai Pan, Qingjian Zhang, Weiming Zhang, Bingjun Pan, Yuhua Han, Qingrui Zhang, Du Wei, Zhengwen Xu, and Quanxing Zhang. "Enhanced adsorption of p-nitroaniline from water by a carboxylated polymeric adsorbent." *Separation and Purification Technology* 57, no. 2 (2007): 250-256.

[40] Malakootian, Mohammad, Majid Amiri Gharaghani, Abbas Dehdarirad, Mehrdad Khatami, Mohammad Ahmadian, Mohammad Reza Heidari, and Hakimeh Mahdizadeh. "ZnO nanoparticles immobilized on the surface of stones to study the removal efficiency of 4-nitroaniline by the hybrid advanced oxidation process (UV/ZnO/O<sub>3</sub>)." *Journal of Molecular Structure* 1176 (2019): 766-776.

[41] Liu, Zimin, Jinsong Du, Xingxing Jin, Pengfei Li, Xuefeng Jiang, and Jiang Yuan. "Polyurethane/Keratin/AgNPs nanofibrous mats as catalyst support for 4-nitroaniline reduction." *Materials Letters* 237 (2019): 9-13.

[42] Gupta, Shyam Sunder R., Mannepalli Lakshmi Kantam, and Bhalchandra M. Bhanage. "Shape-selective synthesis of gold nanoparticles and their catalytic activity towards reduction of p-nitroaniline." *Nano-Structures & Nano-Objects* 14 (2018): 125-130.

[43] Vincent, Thierry, and Eric Guibal. "Chitosan-supported palladium catalyst. 3. Influence of experimental parameters on nitrophenol degradation." *Langmuir* 19, no. 20 (2003): 8475-8483.

[44] Ning, Xin, Fangxue Wei, Heyun Fu, Xiaolei Qu, Zhaoyi Xu, and Shourong Zheng. "Enhanced catalytic reduction of 4-nitrophenol over Titania nanotube supported gold

nanoparticles by weak ultraviolet light irradiation: Role of gold surface charge." *Applied Surface Science* 445 (2018): 535-541.

[45] Shi, Yao, Xiao-Liang Zhang, Gang Feng, Xiangshu Chen, and Zhang-Hui Lu. "Ag-SiO<sub>2</sub> nanocomposites with plum-pudding structure as catalyst for hydrogenation of 4-nitrophenol." *Ceramics International* 41, no. 10 (2015): 14660-14667.

[46] Lee, Young-Chul, Eui Jin Kim, Ji-Won Yang, and Hyun-Jae Shin. "Removal of malachite green by adsorption and precipitation using aminopropyl functionalized magnesium phyllosilicate." *Journal of Hazardous Materials* 192, no. 1 (2011): 62-70.

[47] Lagadic, I. L. "Schiff base chelate-functionalized organoclays." *Microporous and Mesoporous Materials* 95, no. 1-3 (2006): 226-233.

[48] Rajan, O. A., and A. Chakravorty. "Molybdenum complexes. 1. Acceptor behavior and related properties of Mo (VI) O<sub>2</sub> (tridentate) systems." *Inorganic Chemistry* 20, no. 3 (1981): 660-664.

[49] Jiang, Xilan, Jing Cheng, Hongbin Zhou, Feng Li, Wenlin Wu, and Kerong Ding. "Polyaniline-coated chitosan-functionalized magnetic nanoparticles: preparation for the extraction and analysis of endocrine-disrupting phenols in environmental water and juice samples." *Talanta* 141 (2015): 239-246.

[50] Chabrol, Karine, Marie Gressier, Nadine Pebere, Marie-Joëlle Menu, François Martin, Jean-Pierre Bonino, Claire Marichal, and Jocelyne Brendle. "Functionalization of synthetic talc-like phyllosilicates by alkoxyorganosilane grafting." *Journal of Materials Chemistry* 20, no. 43 (2010): 9695-9706.

[51] Moscofian, Andréa SO, Cléo TGVMT Pires, Adriana P. Vieira, and Claudio Airoidi. "Organofunctionalized magnesium phyllosilicates as mono-or bifunctional entities for industrial dyes removal." *Rsc Advances* 2, no. 8 (2012): 3502-3511.

[52] Huang, Xiubing, Wanchun Guo, Ge Wang, Mu Yang, Qian Wang, Xinxin Zhang, Yanhui Feng, Zhan Shi, and Chunguang Li. "Synthesis of Mo-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>@ P4VP core-shell-shell structured magnetic microspheres for alkene epoxidation reactions." *Materials Chemistry and Physics* 135, no. 2-3 (2012): 985-990.

[53] یگانه سلمان ا، (۱۳۹۵)، پایان نامه ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[54] غلامپور پ، (۱۳۹۲)، پایان نامه ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

[55] Parida, K. M., Sudarshan Singha, and P. C. Sahoo. "A facile method for promoting activities of vanadium-schiffbase complex anchored on organically modified MCM-41 in epoxidation reaction." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 325, no. 1-2 (2010): 40-47.

[56] ناصح م، (۱۳۹۱)، پایان نامه دکتری، دانشکده شیمی، دانشگاه شهید چمران اهواز.

## **Abstract**

In this study, layered silicate (AMP) was prepared using magnesium chloride.6H<sub>2</sub>O and 3-(tri-methoxysilyl) propylamine (MSPA) in ethanol. The surface primary amine-functionalities of AMP was subsequently converted into Schiff base ligand-type environments by reaction with salicylaldehyde. In continue, complexes of vanadium, molybdenum and silver salts were added to the functionalized layered silicate and the heterogeneous catalysts of (AMP/Sal/Ag), (AMP/Sal/Mo) and (AMP/Sal/V) were prepared. The catalysts were characterized by the Fourier transform-infrared (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) along with Energy Dispersive X-ray (EDX) Spectroscopy, inductively coupled plasma (ICP), and surface area (BET) techniques. (AMP/Sal/Mo) and (AMP/Sal/V) catalysts were applied in epoxidation of cis-cyclooctene and other alkenes. The catalytic procedures with all catalysts were optimized for different parameters such as solvent, oxidant and time of reaction. It was observed the synthesized heterogeneous catalysts exhibited excellent activity in the epoxidation of alkenes. Furthermore, the as-synthesized (AMP/Sal/Ag) was employed as an efficient catalyst for the catalytic reduction of ecotoxic 4-nitrophenol 2-nitroaniline and 4-nitroaniline. The results demonstrated that the (AMP/Sal/Ag) could be a promising Nano catalyst for the catalytic reduction of 4-NP. At the end, the biological activity of (AMP / Sal / Ag), (AMP / Sal / Mo) and (AMP / Sal / V) compounds against a gram-negative bacterium (*Escherichia coli*) and a gram-positive bacterium (*Staphylococcus aureus*) were investigated. Based on the results, all three compounds showed high potential for inhibition of microorganism's growth.

**Keywords:** Phyllosilicate, Epoxidation, Schiff base, Alkanes, Antimicrobial, Silver, Pollutant, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*.



Faculty of chemistry

M. Sc. Thesis in Inorganic chemistry

**Preparation and characterization of Molybdenum and Vanadium  
complexes supported on phyllosilicate and investigation of its catalytic  
propertie**

**By:** Zahra Haghe Kavosi

**Supervisor:**

**Dr. Bahram Bahramian**

**January 2019**