

دانشگاه محقق اردبیلی

دانشکده‌ی علوم

گروه آموزشی شیمی کاربردی

پایان نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد
در رشته‌ی شیمی گرایش شیمی معدنی

عنوان:

کمپلکس اکسو-پراکسو مولیبدن (VI) از شیف باز دو دندانه ای نوع (N,O) تثبیت
شده روی نانو ذره مغناطیسی $MnFe_2O_4$ به عنوان یک کاتالیزور بازیافت شونده جهت
اپوکسایش اولفین ها

استاد راهنما:

دکتر ابوالفضل بضاعت پور

اساتید مشاور:

دکتر امیرناصر شمخالی

دکتر یاشار عزیزبان

پژوهشگر:

بهنام بابایی جبه دار

زمستان ۹۶

نام خانوادگی دانشجو: بابائی جبه دار	نام: بهنام
عنوان پایان‌نامه: کمپلکس اکسو-پراکسو مولیدن (VI) از شیف باز دو دندان‌ه ای نوع (N ₂ O) تثبیت شده روی نانو ذره مغناطیسی MnFe ₂ O ₄ به عنوان یک کاتالیزور بازیافت شونده جهت اپوکسایش اولفین ها	
استاد راهنما: دکتر ابوالفضل بضاعت پور	اساتید مشاور: دکتر امیر ناصر شمخالی و دکتر یاشار عزیزیان
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد	رشته: شیمی
گرایش: شیمی معدنی	دانشگاه: محقق اردبیلی
دانشکده: علوم پایه	تاریخ دفاع: ۱۳۹۶/۱۰/۹
	تعداد صفحات: ۸۵
<p>چکیده:</p> <p>در این پروژه، با تثبیت کمپلکس شیف باز دودندان‌ه‌ای بر پایه ۵- نیترو سالیسیل آلدهید بر روی نانوذرات MnFe₂O₄، یک کاتالیزور ناهمگن دوستدار محیط زیست تهیه شد و جهت اکسایش ترکیبات همچون سیکلو هگزن، ۱-هپتن، ۱-دو دکن، ایندن، استایرن، α-پینن، ۱-اکتن، لیمونن، ترانس استلین، سیس- سیکلودکن، سیس-۲-بوتن-۱،۴-دی اول، ترانس-ترانس-سیس-۱،۵،۹- سیکلو دو دکا تری ان تحت شرایط ملایم و بدون حلال توسط TBHP به عنوان اکسیدکننده مورد استفاده قرار گرفت. شناسایی این کاتالیزور توسط تکنیک‌هایی همچون طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)، طیف سنجی بازتاب انعکاسی (DRS)، دستگاه مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM)، میکروسکوب الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوب الکترونی عبوری (TEM)، دستگاه اندازه‌گیری مساحت سطح موثر (BET) طیف سنجی تفکیک انرژی اشعه ایکس (EDAX)، طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS) صورت گرفت. نانوکاتالیزور تهیه شده، پس از بهینه سازی توسط دستگاه کروماتوگرافی گازی (GC)، کارایی خوب برای اپوکسایش انتخابی سیکلواکتن با درصد تبدیل ۱۰۰٪ و گزینش پذیری ۱۰۰٪ و کارایی کاتالیزور ۴۶۷۷/۱۶ h⁻¹ در زمان ۵ دقیقه و تحت شرایط بدون حلال بدست آمد. همچنین، این کاتالیزور تا ۴ بار بدون کاهش چشمگیر در گزینش پذیری نسبت به اپوکسید قابل بازیابی است.</p> <p>کلیدواژه‌ها: اپوکسایش، دوستدار محیط زیست، شرایط بدون حلال، قابل بازیابی، ۵- نیترو سالیسیل آلدهید</p>	

فهرست مطالب

صفحه	عنوان مطالب
	فصل اول
۱-۱-۱-۱	مقدمه..... ۲
۱-۲-۱	اپوکسیدها..... ۳
۱-۳-۱	پیشینه ی نانو فناوری و هدف از آن ۳
۱-۴-۱	شیف باز..... ۴
۱-۵-۱	کاتالیست‌ها..... ۵
۱-۵-۱-۱	کاتالیزور همگن..... ۵
۱-۵-۱-۲	کاتالیزور ناهمگن..... ۵
۱-۵-۱-۲-۱	تثبیت کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه کاتالیزوری روی پلیمرهای آلی بعنوان بستر جامد نامحلول..... ۶
۱-۵-۲-۲	تثبیت فیزیکی کاتالیزورها در بسترهای جامد نامحلول غیر آلی شامل زئولیت‌ها و سیلیکات‌های لایه ای..... ۸
۱-۵-۳-۲	گرافت کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه کاتالیزوری روی سطح سیلیکاهای مزوپوری..... ۹
۱-۵-۳-۳	نانوکاتالیست‌ها..... ۱۱
۱-۶-۱	نانوذرات اکسیدهای فلزی..... ۱۱
۱-۷-۱	نانو ذرات مغناطیسی..... ۱۲
۱-۸-۱	نانوذرات اکسیدهای آهن..... ۱۳
۱-۸-۱-۱	روش‌های سنتز نانو ذرات مغناطیسی..... ۱۴
۱-۸-۱-۱-۱	روش هم‌رسوبی..... ۱۴
۱-۸-۱-۲	سنتز هیدروترمال..... ۱۴
۱-۸-۱-۳	روش سل ژل..... ۱۵
۱-۸-۱-۴	تجزیه حرارتی..... ۱۵
۱-۹-۱	کاربرد نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن در فرآیندهای کاتالیزوری..... ۱۶
۱-۱۰-۱	اپوکسایش کاتالیزوری اولفین‌ها..... ۱۸
۱-۱۱-۱	خواص کاتالیزوری مولیبدن..... ۱۹

- ۱-۱۱-۱- شیمی کنوردیناسیون مولیبدن ۱۹
- ۱-۱۲-۱- اپوکسایش همگن توسط کمپلکس های مولیبدن (VI) **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۱۳-۱- اپوکسایش ناهمگن توسط کمپلکس های مولیبدن (VI) **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۱۴-۱- مکانیسم واکنش اپوکسایش در حضور مولیبدن (VI) **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۱۵-۱- اکسیدکننده ها **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۱۵-۱- پراکسیدها **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۱۵-۱- ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) **Error! Bookmark not defined.**

فصل دوم

- ۱-۲- مواد و وسایل مورد استفاده **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۱-۲- مواد شیمیایی **Error! Bookmark not defined.**
- ۲-۱-۲- دستگاه های استفاده شده در این پروژه **Error! Bookmark not defined.**
- ۲-۲- تهیه کاتالیزور **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۲-۲- تهیه نانو ذرات مغناطیسی اکسیدهای مختلط آهن- منگنز **Error! Bookmark not defined.**
- ۲-۲-۲- عاملدار کردن سطح نانو ذرات مغناطیسی (MnFe₂O₄@APTES) **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۲- ایجاد گروه شیف باز روی MnFe₂O₄@APTES با استفاده از ۵-نیترو سالیسیل آلدهید: (MnFe₂O₄@APTES/5-NSA) **Error! Bookmark not defined.**
- ۴-۲-۲- تثبیت کمپلکس شیف باز اکسو-پراکسو مولیبدن (VI) بر روی نانو ذرات مغناطیسی عاملدار شده (MnFe₂O₄@APTES/5-NSA-MoO(O)₂) **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۲-۲- بررسی رفتار کاتالیزوری، کاتالیزور هتروژن MnFe₂O₄@APTES/5-NSA-MoO(O)₂ برای اپوکسایش اولفین ها **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۳-۲- شرایط دستگاه کروماتوگرافی **Error! Bookmark not defined.**
- ۲-۳-۲- زمانهای بازداری مواد اولیه و محصولات در واکنش اپوکسایش **Error! Bookmark not defined.**
- ۳-۳-۲- بهینه سازی شرایط انجام واکنش کاتالیزوری اپوکسایش **Error! Bookmark not defined.**
- ۴-۳-۲- بازیابی کاتالیزور هتروژن (MnFe₂O₄@APTES/5-NSA-MoO(O)₂) **Error! Bookmark not defined.**
- defined.**

فصل سوم

- ۱-۳- تهیه کاتالیزور کمپلکس شیف باز اکسو-پراکسو مولیبدن (VI) تثبیت شده بر روی نانو ذرات مغناطیسی اکسید مختلط آهن (MnFe₂O₄@APTES/5-NSA-MoO(O)₂) **Error! Bookmark not defined.**
- ۱-۱-۳- تفسیر نتایج طیف های FT-IR **Error! Bookmark not defined.**

۳-۱-۲- تفسیر نتایج حاصل از طیف نمونه ارتعاشی مغناطیسی (VSM).....
Error! Bookmark not defined.

۳-۱-۳- بررسی طیف های تفرق اشعه ایکس (XRD).....
Error! Bookmark not defined.

۳-۱-۴- بررسی مورفولوژی کاتالیزور هتروژن $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O}_2\text{)}$ و نانو ذرات
Error! Bookmark not defined. TEM و SEM با استفاده از تصاویر بدست آمده از

۳-۱-۵- بررسی نتایج به دست آمده از طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)
Error! Bookmark not defined.

۳-۱-۶- تفسیر نتایج طیف سنجی بازتاب انعکاسی (DRS).....
Error! Bookmark not defined.

۳-۱-۷- تفسیر نتایج بدست آمده از طیف سنجی تفکیک انرژی اشعه ایکس (EDX)
Error! Bookmark not defined.

۳-۱-۸- تفسیر نتایج تعیین مساحت سطح ویژه (BET).....
Error! Bookmark not defined.

۳-۱-۹- بررسی پایداری حرارتی کاتالیزور هتروژن $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O}_2\text{)}$ نسبت به نانو ذره و
 شیف باز تثبیت شده بر روی نانو ذره مغناطیسی.....
Error! Bookmark not defined.

۳-۱-۱۰- بررسی و مطالعه رفتار کاتالیزوری، کاتالیزور هتروژن $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O}_2\text{)}$
Error! Bookmark not defined.

Bookmark not defined.

۳-۲-۲- بهینه سازی شرایط برای واکنش های اکسایش.....
Error! Bookmark not defined.

۳-۲-۱- بررسی اثر مقدار کاتالیزور.....
Error! Bookmark not defined.

۳-۲-۲- بررسی اثر زمان.....
Error! Bookmark not defined.

۳-۲-۳- بررسی اثرات حلال بر روی روند واکنش کاتالیستی.....
Error! Bookmark not defined.

۳-۲-۴- بررسی تاثیر دما در روند واکنش اپوکسایش.....
Error! Bookmark not defined.

۳-۲-۵- بررسی اثر نسبت اکسیدانت به سوپسترا.....
Error! Bookmark not defined.

۳-۲-۶- بررسی انواع اکسید کننده ها در فرآیند اپوکسایش.....
Error! Bookmark not defined.

۳-۳- نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن های مختلف پس از بهینه سازی شرایط واکنش
Error! Bookmark not defined.

defined.

۳-۴- مکانیسم پیشنهادی فرآیند اپوکسایش کاتالیتیکی.....
Error! Bookmark not defined.

۳-۵- بررسی کارایی کاتالیزور (TOF).....
Error! Bookmark not defined.

۳-۶- بررسی خاصیت بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزور ناهمگن.....
Error! Bookmark not defined.

فصل چهارم

۴-۱- نتیجه گیری.....
Error! Bookmark not defined.

۴-۲- چشم انداز.....
Error! Bookmark not defined.

فهرست جداول

شماره و عنوان جدول	صفحه
جدول (۱-۱)- تعدادی از اکسیدکننده‌های مورد استفاده در واکنش‌های کاتالیزوری همراه با محصولات جانبی و محتوی اکسیژن فعال	Error! Bookmark not defined.
جدول (۱-۲)- مواد استفاده شده از ابتدا تا به انتهای پروژه	Error! Bookmark not defined.
جدول (۲-۲)- آلکن های مختلف استفاده شده با کاتالیزور در فرآیند اپوکسایش	Error! Bookmark not defined.
جدول (۳-۲)- شرایط دستگاه GC در واکنش‌های اپوکسایش	Error! Bookmark not defined.
جدول (۴-۲)- زمان های بازداری (t _R) مواد اولیه و محصولات	Error! Bookmark not defined.
جدول (۱-۳)- نتایج آنالیز اتمی توسط طیف نگاری فوتوالکترونی اشعه ایکس (XPS)	Error! Bookmark not defined.
جدول (۲-۳)- نتایج بدست آمده از آنالیز EDX	Error! Bookmark not defined.
جدول (۳-۳)- نتایج حاصل از آنالیز BET	Error! Bookmark not defined.
جدول (۴-۳)- نتایج بدست آمده از بهینه سازی زمان برای واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در دمای ۹۵ °C با نسبت ۱:۲ اکسیدانت به سوپسترا در حضور $10^{-3} \times 1/27$ میلی مول کاتالیست MnFe ₂ O ₄ @APTES/5-NSA-MoO(O ₂)	Error! Bookmark not defined.
جدول (۵-۳)- نتایج حاصل از فرآیند اپوکسایش سیکلو اکتن در حلال‌های مختلف در شرایط بدون حلال (دمای ۹۵ °C با نسبت ۱:۲ اکسیدانت به سوپسترا در حضور $10^{-3} \times 1/27$ میلی مول از کاتالیست-MnFe ₂ O ₄ @APTES/5-NSA	Error! Bookmark not defined.
جدول (۶-۳)- بهینه سازی نسبت اکسیدانت به سوپسترا در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در دمای ۹۵ °C و $10^{-3} \times 1/27$ میلی مول از کاتالیست (MoO(O ₂))	Error! Bookmark not defined.
جدول (۷-۳)- نتایج حاصل از اپوکسایش آلکن های خطی و حلقوی در شرایط بدون حلال با دمای ۹۵ °C و نسبت ۱:۲ اکسیدانت به سوپسترا در مدت ۵ دقیقه و در حضور $10^{-3} \times 1/27$ میلی مول از کاتالیست -MnFe ₂ O ₄ @APTES/5-NSA	Error! Bookmark not defined.

جدول (۸-۳)- خلاصه ای از نتایج اکسیداسیون کاتالیزوری سیکلو اکتن توسط کاتالیزورهای همگن و ناهمگن کمپلکس

های مولیبدن دی اکسو و اکسو پروکسو **Error! Bookmark not defined.**

جدول (۹-۳)- نتایج کارایی کاتالیزور ناهمگن $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{APTES}/5\text{-NSA-MoO}(\text{O}_2)$ در شرایط بدون حلال با

نسبت ۱:۲ اکسیدانت به سوبسترا در مدت زمان ۵ دقیقه و دمای 95°C در حضور $10^{-3} \times 1/27$ میلی مول از کاتالیست

..... **Error! Bookmark not defined.**

جدول (۱۰-۳)- نتایج حاصل از واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن در حضور $10^{-3} \times 1/27$ میلی مول کاتالیزور

$\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{APTES}/5\text{-NSA-MoO}(\text{O}_2)$ بازیافت شده در شرایط بدون حلال و مدت زمان ۵ دقیقه در دمای $^\circ\text{C}$

..... **Error! Bookmark not defined.** ۹۵

فهرست شکل‌ها

شماره و عنوان شکل	صفحه
شکل (۱-۱) - مراحل سنتز کاتالیزور تهیه شده توسط باخرد و همکارانش.....	۷
شکل (۲-۱) - نحوه تهیه کاتالیزور ناهمگن توسط بضاعت پور و همکارانش.....	۹
شکل (۳-۱) - مراحل تثبیت کمپلکس مولیبدن(VI) بر روی MCM-41 توسط کلارک و همکارانش.....	۱۰
شکل (۴-۱) - چرخه کاتالیزوری پیشنهاد شده توسط رعیتی و همکارش.....	۱۷
شکل (۵-۱) - فرآیند تهیه و تثبیت کمپلکس سالن مس (II) بر روی نانوذرات آهن توسط سرداریان و همکارانش.....	۱۸
شکل (۶-۱) - ساختار کمپلکس میموون و همکاران.....	Error! Bookmark not defined.
شکل (۷-۱) - مکانیسم ارائه شده توسط میموون برای اپوکسایش الکن ها.....	Error! Bookmark not defined.
شکل (۸-۱) - ساختار کمپلکسهای تهیه شده توسط کنگو و همکارانش.....	Error! Bookmark not defined.
شکل (۹-۱) - اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور تهیه شده توسط وانگ و همکارانش	Error! Bookmark not defined.
شکل (۱۰-۱) - مکانیسم پیشنهاد شده توسط فرزانه و همکارانش.....	Error! Bookmark not defined.
شکل (۱۱-۱) - مکانیسم پیشنهادی اپوکسایش سیکلواکتن توسط بضاعت پور و همکارانش	Error! Bookmark not defined.
شکل (۱۲-۱) - مکانیسم ارائه شده توسط زارع برای اپوکسایش سیکلو هگزن	Error! Bookmark not defined.
شکل (۱۳-۱) - مراحل سنتز کاتالیزور تهیه شده توسط بضاعت پور و همکاران.....	Error! Bookmark not defined.
شکل (۱۴-۱) - اوربیتالهای شرکت کننده در حالت گذار انتقال اکسیژن به اولفین	Error! Bookmark not defined.
شکل (۱-۲) - مسیر کلی تهیه نانوذرات مغناطیسی $MnFe_2O_4$	Error! Bookmark not defined.
شکل (۲-۲) - مسیر کلی عامل دار کردن نانوذرات توسط ۳-آمینو تری اتوکسی سیلان	Error! Bookmark not defined.
شکل (۳-۲) - مسیر کلی ایجاد گروه شیف باز بر روی نانو ذرات عامل دار شده....	Error! Bookmark not defined.

شکل (۴-۲) - مسیر کلی سنتز کاتالیزور $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O)}_2$ از $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5$

Error! Bookmark not defined.NSA

شکل (۵-۲) - کروماتوگرام محلول واکنش سیکلواکتن در طی پیشرفت واکنش: (a) ۱ دقیقه پس از واکنش سیکلواکتن در

فرآیند اپوکسایش، (b) ۵ دقیقه پس از واکنش سیکلواکتن در فرآیند اپوکسایش ... **Error! Bookmark not defined.**

شکل (۱-۳) - طیف FT-IR: $\text{MnFe}_2\text{O}_4(a)$ ، $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES(b)$ ، $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA}(c)$ ،

Error! Bookmark not defined. $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O)}_2(d)$

شکل (۲-۳) - الگوی VSM: نانوذره $\text{MnFe}_2\text{O}_4(a)$ ، تشکیل شیف باز $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA}(b)$ ،

کاتالیزور $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O)}_2(c)$ ، کاتالیزور چهار بار باز یافت شده (d) **Error!**

Bookmark not defined.

شکل (۳-۳) - الگوی پراش XRD: $\text{MnFe}_2\text{O}_4(a)$ ، (b) کاتالیزور $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O)}_2$

Error! Bookmark not defined.

شکل (۴-۳) - تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM: (a) نانو ذره مغناطیسی MnFe_2O_4 ،

(b) کاتالیزور $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O)}_2$ ، تصویر TEM: (c) کاتالیزور $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5$ -

Error! Bookmark not defined.NSA-MoO(O)₂

شکل (۵-۳) - طیف نگاری XPS کاتالیزور ناهمگن $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O)}_2$ **Error!**

Bookmark not defined.

شکل (۶-۳) - طیف DRS: (a) نانوذره مغناطیسی MnFe_2O_4 ، (b) کاتالیزور $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O)}_2$

Error! Bookmark not defined.MoO(O)₂

شکل (۷-۳) - آنالیز EDX: نمونه کاتالیزور تهیه شده $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O)}_2$ **Error!**

Bookmark not defined.

شکل (۸-۳) - تصاویر EDX mapping کاتالیزور $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O)}_2$ ، آهن (a)،

منگنز، (c) سیلیسیم، (d) نیتروژن، (e) مولیبدن، (f) کربن، (g) اکسیژن، (h) mapping عناصر **Error!**

Bookmark not defined.

شکل (۹-۳) - الگوی BET: (a) کاتالیزور $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O)}_2$ ، (b) نانو ذرات

مغناطیسی MnFe_2O_4 **Error! Bookmark not defined.**

شکل (۱۰-۳) - آنالیز TGA: (a) نانوذره مغناطیسی MnFe_2O_4 ، (b) شیف باز $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA}$ ،

(c) کاتالیزور $\text{MnFe}_2\text{O}_4@APTES/5\text{-NSA-MoO(O)}_2$ **Error! Bookmark not defined.**

شکل (۱۱-۳) - نمونه از تصویر کروماتوگرام واکنش اپوکسایش **Error! Bookmark not defined.**

شکل (۱۲-۳) - واکنش اپوکسایش سیکلواکتن در حضور کاتالیزور **Error! Bookmark not defined.**

شکل (۱۳-۳) - مقدار کاتالیزور بهینه شده برای واکنش اپوکسایش در دمای ۹۵ °C با نسبت ۲:۱ سوبسترا به اکسیدانت

Error! Bookmark not defined.

شکل (۳-۱۴) - نمونه کروماتوگرام برای واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن..... **Error! Bookmark not defined.**

شکل (۳-۱۵) - بهینه سازی دما برای واکنش های اپوکسایش **Error! Bookmark not defined.**

شکل (۳-۱۶) - بهینه سازی نوع اکسیدانت به کار رفته در واکنش اپوکسایش سیکلو اکتن **Error! Bookmark not defined.**

شکل (۳-۱۷) - مکانیسم پیشنهادی اپوکسایش سیکلو اکتن به کمک کاتالیزور MnFe₂O₄@APTES/5-NSA-

..... MoO(O₂) **Error! Bookmark not defined.**

شکل (۳-۱۸) - طیف FT-IR: (a) قبل از مصرف، (b) بعد از چهار بار استفاده مجدد **Error! Bookmark not defined.**

شکل (۳-۱۹) - طیف DRS: (a) قبل از مصرف، (b) بعد از چهار بار استفاده مجدد **Error! Bookmark not defined.**

شکل (۳-۲۰) - طیف VSM: (a) کاتالیزور قبل از مصرف، (b) بعد از چهار بار استفاده مجدد **Error! Bookmark not defined.**

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

امروزه اکسایش کاتالیزوری، پایه‌ای برای سنتز یا اصلاح دسته وسیعی از پیش ماده‌های مونومری در تولید فیبرها و پلاستیک‌ها به کار گرفته شده است [۱]. از این رو، اپوکسایش اولفین‌ها یکی از مهمترین دغدغه‌های اساسی شیمیدانان می‌باشد. پژوهشگران برای انجام سریع این واکنش‌ها نیاز شدیدی به کاتالیزور احساس کردند که اخیراً کمپلکس‌های عناصر واسطه تا حدودی این نیاز را برطرف ساخته است [۲-۴].

از میان کمپلکس‌های به کار رفته به عنوان کاتالیزور، کمپلکس‌های شیف باز مولیبدن به دلیل رفتار اسید لوئیزی بالا، در بیشتر واکنش‌های اکسایش از قبیل: سولفیدها، آلکن‌ها و الکل‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵-۶]. برای فرآیند اکسایش، اکسیدکننده‌های فراوانی وجود دارد که از میان آنها، ترشیو بوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) به دلیل پایداری حرارتی و همچنین دوستدار محیط زیست بودن، کاربرد فراوانی در فرآیندهای اپوکسایش دارد [۷-۹].

کاتالیزورهای همگن به دلیل کاستی‌هایی همچون عدم بازیابی، کاهش فعالیت پس از انجام واکنش و جداسازی دشوار محصولات، پژوهشگران را به فکر استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن سوق داد از طرفی کاتالیزورهای ناهمگن نیز به دلیل ناکافی بودن سطح، دارای فعالیت کمتری نسبت به نوع همگن خود می‌باشند که این نقص با معرفی عرصه با نام نانو مرتفع شده است [۱۰-۱۱].

نانوذرات با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر، به سختی از مخلوط واکنش قابل جداسازی هستند و درچنین حالاتی نیاز به تکنیک‌های پرهزینه همچون التراسانتیریفیوژ است. این نقص، پژوهشگران را به فکر ساخت نانوذرات با خاصیت مغناطیسی معطوف ساخت تا با تثبیت کاتالیزورهای ناهمگن مختلف بر روی نانو ذرات مغناطیسی، علاوه بر رفع مشکل کمبود سطح کاتالیزور، بتوانند به آسانی با یک میدان مغناطیسی خارجی، کاتالیزور قابل بازیافت بدست آورند و با این کار گام بلندی در جهت شیمی سبز

برداشته شده است [۱۲-۱۳].

۱-۲- اپوکسیدها^۱

اپوکسیدها، به دلیل ساختار سه عضوی و همپوشانی اوربیتالی ضعیف و همچنین سست بودن پیوند اتری کربن-اکسیژن از واکنش پذیری بالای نسبت به اترهای معمولی برخوردار هستند به گونه‌ای که حتی این ترکیبات در محیط‌های بازی نیز گسسته می‌شوند.

اپوکسیدها به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصر به فرد، به عنوان پیش‌ماده برای تولید مواد با مصارف دارویی، تولید انواع کالاهای صنعتی و واکنشگر حدواسط‌های سنتزی کاربرد فراوانی دارند. از جمله محصولات پرکاربرد تهیه شده از فرآیند اپوکسایش، می‌توان به اتیلن اکسید و پروپیلن اکسید اشاره کرد. از اتیلن اکسیدها عمدتاً برای تهیه اتیلن گلیکول و مواد فعال کننده سطح همچون آلکیل فنیل اتوکسیلات غیریونی و پاک کننده‌های الکل اتوکسیلات استفاده می‌شوند. پروپیلن اکسیدها به عنوان پیش ماده بسیاری از مواد صنعتی و دارویی همچون پروپیلن گلیکول، پلی اورتان‌ها و بسیاری مواد دیگر استفاده می‌شوند. همچنین در صنعت، از استیرن اکسیدها به عنوان رقیق کننده فعال برای اپوکسایش رزین‌ها استفاده می‌شوند [۱۴-۱۵].

۱-۳- پیشینه ی نانو فناوری و هدف از آن

نظریه پرداز کوانتوم و برنده ی جایزه ی نوبل، ریچارد فایمن^۲، در نطق مشهورش در سال ۱۹۵۹ تحت عنوان " آن پایین فضای بسیاری وجود دارد " اولین جرقه‌های رویکرد به سمت نانوفناوری را روشن کرد. وی عنوان نمود با مطالعه هرچه بیشتر دانشمندان در زمینه ساخت مواد در اندازه‌های کوچک، خواهیم توانست در نهایت به محدوده طبیعی اتم‌ها در لبه‌های بی اطمینانی کوانتوم نزدیک شویم. با آغاز دهه ۹۰ توجهات بیشتر دانشمندان به سمت آنچه که امروز به عنوان فناوری نانو می‌نامیم معطوف شد.

۱. epoxide

2. Richard Feynman

کنترل ذرات برای رسیدن به یک ساختار جدید با خصوصیات منحصر به فرد، از اهداف اصلی فناوری نانو می‌باشد. به بیان دیگر، هدف از فناوری نانو این است که بشر به اتم‌ها بگوید که چطور خودشان را مرتب کنند و چگونه رفتار کنند تا بسیاری از خواص یک ماده مانند رنگ، استحکام و شکنندگی در سطح اتمی قابل تعیین و کنترل باشد [۱۶].

۱-۴- شیف باز

در سال ۱۸۶۴ برای اولین بار، هوگو شیف^۱ با تراکم ترکیبات آلی محصول ایمینی (C=N) گزارش کرد که به افتخار وی این ترکیبات، شیف باز نامیده شدند [۱۷].

شیف بازها کاربردهای وسیعی در صنعت دارند که از آن جمله می‌توان به کاربرد این ترکیبات در رنگدانه‌ها، تثبیت‌کننده‌ی پلیمر، کاتالیزورها، داروهای ضدسرطان، مواد موثر بیولوژیکی نظیر ضد قارچ‌ها، ضد باکتری‌ها و غیره اشاره کرد [۱۸-۱۹]. در دو دهه اخیر، شیف بازها به عنوان لیگاندهای کی‌لیت^۲ کننده، یک نقش کلیدی را در شیمی کئوردیناسیون فلزات واسطه و همچنین فلزات گروه اصلی، ایفا کرده‌اند [۲۰]. این لیگاندها اغلب به راحتی، کمپلکس‌های پایدار با فلزات عناصر واسطه با بازده و درصد خلوص بالا ایجاد می‌کنند [۲۱].

خواص الکترونی و حلالیت مناسب آنها در حلال‌های رایج، دسترسی ساده برای تهیه و تنوع ساختاری گسترده این ترکیبات از عواملی است که این لیگاندها بیشتر از سایر لیگاندها مورد توجه شیمی کئوردیناسیون می‌باشند [۲۲].

کمپلکس‌های فلزی حاصل از لیگاندهای شیف بازی که دارای هر دو نوع اتم‌های دهنده سخت مثل اکسیژن و نیتروژن و اتم‌های دهنده نرم سولفور در ساختارشان هستند، اغلب خواص فیزیکی و شیمیایی جالبی نشان می‌دهند [۲۳-۲۴]. همچنین سنتز و استفاده از شیف بازهای نامتقارن به عنوان کاتالیزور برای انواع واکنش‌ها بیش از قبل مورد توجه قرار گرفته است [۲۵].

1. Hogu Schiff
2. Chelate

۱-۵- کاتالیست‌ها^۱

تعریف ساده‌ای که از یک کاتالیست می‌توان ارائه کرد به این صورت می‌باشد که، گونه ایست که، با تغییر مسیر واکنش و کاهش انرژی فعال سازی، سرعت رسیدن به محصولات را افزایش می‌دهد. هدف شیمی‌دانان، تولید کاتالیستی با فعالیت^۲ و بازده^۳ بالا، گزینش پذیری^۴ کامل، قابلیت جداسازی و بازیابی از مخلوط واکنش مصرف انرژی کم با عمر بالا است [۲۶]. در این راستا، شیمی‌دانان کاتالیست‌ها را به دو دسته کاتالیزورهای همگن و ناهمگن طبقه بندی می‌کنند که در بخش‌های بعدی به تفصیل اشاره خواهیم کرد.

۱-۵-۱- کاتالیزور همگن^۵

در کاتالیزورهای همگن، به دلیل قرار داشتن مواد واکنش‌دهنده و کاتالیزور در فاز یکسان که اغلب در محلول گازی یا مایع قرار دارند، فعالیت و گزینش پذیری بالای نشان می‌دهند. اما مشکل عمده این نوع کاتالیزورها در جداسازی آنها، پس از اتمام واکنش است. این مشکل بویژه زمانی که از مقادیر کم کاتالیزور استفاده می‌شود، خود یک چالش بزرگ محسوب می‌شود. از دیگر معایب کاتالیزورهای همگن می‌توان به خالص‌سازی محصولات و محدودیت پایداری در دماهای بالا اشاره کرد [۲۷].

۱-۵-۲- کاتالیزور ناهمگن^۶

شیمی‌دانان برای رفع مشکل جداسازی کاتالیزورها از محیط واکنش که کاتالیزورهای همگن با این مشکل مواجه بودند، رو به کاتالیزورهای ناهمگن آوردند که در آنها، کاتالیزور و مواد واکنش‌دهنده در دو فاز مجزا قرار دارند. اما به دلیل این که در کاتالیزورهای ناهمگن، مواد واکنش‌دهنده تنها با سطح

۱. Catalysis
2. Activity
3. Yield
4. Selectivity
5. Homogeneous
6. Heterogeneous

کاتالیزور برهمکنش دارند با کاهش فعالیت و گزینش پذیری نسبت به نوع همگن خود مواجه هستند. به عبارت دیگر، کاتالیزورهای ناهمگن را می‌توان سطوحی در نظر گرفت که واکنشگر و سوبسترا به صورت موقت بر روی آن جذب سطحی می‌شوند. در آنجا پیوندهایی شکسته و تشکیل می‌شود و در نهایت به علت اینکه پیوند بین محصولات و کاتالیزور ضعیف است، محصولات آزاد می‌شوند [۲۸].

شیمیدانان برای رفع مشکلاتی همچون کاهش فعالیت و گزینش پذیری این نوع کاتالیزورها، پیشنهاد تثبیت کاتالیزورهای ناهمگن را بر روی نانوذرات مطرح کردند تا با این کار کمبود سطح کاتالیزورهای ناهمگن مرتفع کنند که در ادامه با تثبیت روی نانوذرات مغناطیسی دیگر نیازی به دستگاه‌های پیچیده همچون سانتیفریوژ رفع شد که در بخش‌های بعدی به تفصیل اشاره خواهیم کرد. پژوهشگران راه‌های متعددی برای تهیه کاتالیزورهای ناهمگن پیشنهاد داده‌اند که به تعدادی از آن‌ها اشاره می‌کنیم.

۱-۵-۲-۱- تثبیت کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه کاتالیزوری روی پلیمرهای

آلی بعنوان بستر جامد نامحلول

جهت تثبیت کمپلکس‌های فلزات واسطه و تهیه کاتالیزورهای ناهمگن، از پلیمرهای آلی همچون پلی استیرن، پلی اتیلن گلیکول، پلی ونیل کلراید و... می‌توان بعنوان بستر استفاده کرد. در این روش با تشکیل پیوند کووالانسی بین پلیمر آلی و کمپلکس فلز واسطه عمل تثبیت انجام می‌شود.

پلیمرهای استفاده شده بعنوان بستر جامد نامحلول باید خواص زیر را دارا باشند [۲۹].

۱- بستر پلیمری باید در تمام حلال‌ها غیر قابل حل باشد.

۲- قابلیت عامل‌دار شدن بستر پلیمری باید بسیار بالا باشد و روش تجزیه‌ای مناسبی برای تعیین

قابلیت عامل‌دار شدن بستر پلیمری باید در دسترس باشد.

۳- فرایند عامل‌دار شدن بستر پلیمری باید به آسانی صورت گیرد و گروه عاملی باید بطور یکسان

در بستر پلیمری توزیع گردد.

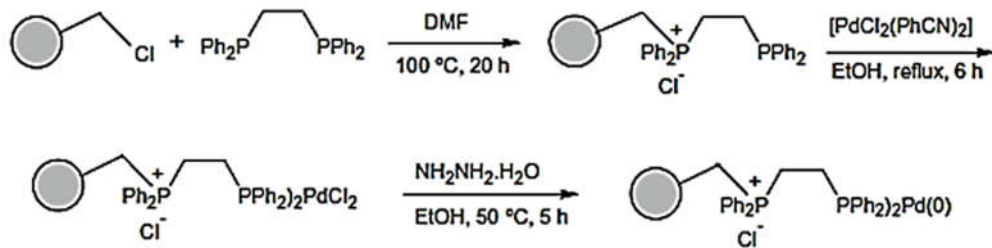
۴- بستر پلیمری عاملدار شده باید به آسانی و بدون انجام واکنش جانبی دیگر بتواند با کمپلکس

کاتالیزوری واکنش داده و عمل تثبیت کمپلکس در بستر انجام شود [۲۹].

کمپلکس‌های فلزی فراوانی بر روی این نوع بسترهای پلیمری تثبیت شده و به عنوان کاتالیزور در اکسایش الکل‌ها، اکسایش گزینشی هیدروکربن‌های آلیفاتیک و آروماتیک و اکسایش دی‌ان‌ها مورد استفاده قرار گرفته است [۳۰-۳۲].

از میان پلیمرهای آلی به کاررفته به عنوان بستر جامد نامحلول، پلی استیرن جهت تثبیت کمپلکس‌های کاتالیزوری مناسب است. جهت تثبیت کاتالیزور بر روی این بستر پلیمری به این صورت عمل می‌شود که ابتدا، پلی استیرن توسط کلرومتیل ($\text{CH}_2\text{-Cl}$) عاملدار شده و سپس واکنش بین کمپلکس‌های فلزی با پلی استیرن عاملدار شده منجر به تشکیل کاتالیزوری با بستر پلیمری نامحلول می‌شود.

باخرد^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۹ با تثبیت کمپلکس پالادیم بر روی پلی استیرن به عنوان بستر و تهیه کاتالیزور ناهمگن، به بررسی فعالیت و گزینش پذیری این کاتالیزور در واکنش‌های کوپلینگ^۲ پرداخته‌اند [۳۳]. نحوه تهیه این کاتالیزور در شکل (۱-۱) آورده شده است.



شکل (۱-۱)-مراحل سنتز کاتالیزور تهیه شده توسط باخرد و همکارانش [۳۳]

1. Bakherad
2. Coupling

۱-۵-۲-۲- تثبیت فیزیکی کاتالیزورها در بسترهای جامد نامحلول غیر آلی شامل

زئولیتها و سیلیکاتهای لایه ای

زئولیتها و سیلیکاتهای لایه‌ای به دلیل ساختار ویژه و پایداری که دارند به عنوان بستر مناسب برای کمپلکس‌های کاتالیزوری استفاده می‌شوند. بدین صورت که، کاتالیزورها درون زئولیتها و سیلیکاتهای لایه‌ای به صورت فیزیکی و بدون هیچ گونه برقراری پیوند کووالانسی محبوس می‌شوند [۳۴].

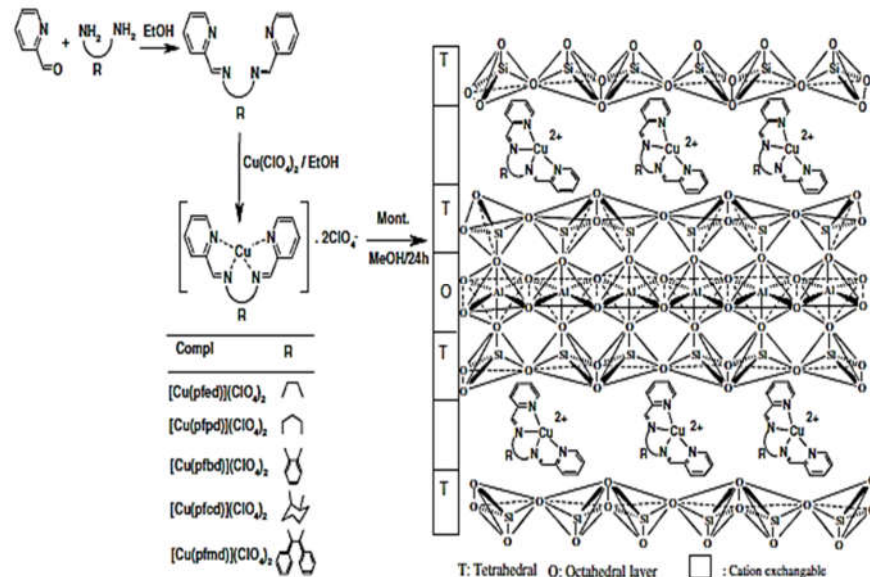
معدن شناس سوئدی به نام فردریک کرونستد^۱ در سال ۱۷۵۶ زئولیتها را شناسایی کرده و آنها را سنگ جوشان نامید. زئولیتها، آلومینو سیلیکاتهای بلوری و آبدار فلزات قلیایی و قلیایی خاکی بوده و شامل شبکه های سه بعدی از چهار وجهی هایی $[\text{SiO}_4]^{4-}$ هستند که شبکه متخلخل سه بعدی و تناوبی دارند. تاکنون ۳۴ زئولیت طبیعی و در حدود ۱۰۰ نوع زئولیت مصنوعی شناسایی شده است. که در بین آنها زئولیت‌های مصنوعی X و Y و ZSM-5 از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند [۳۴].

در سال ۱۹۷۰ برای اولین بار لانس فورد^۲ و بن تاریت^۳ کمپلکس‌های واسطه را درون حفره‌های زئولیت وارد کردند. هرون^۴ نیز با مطالعه و توسعه این کار، از زئولیتها به عنوان بستر مناسب برای تهیه کاتالیزورهای ناهمگن از کمپلکس‌های فلزات واسطه استفاده کرد [۳۵].

سیلیکاتهای لایه‌ای، مجموعه‌هایی از ورقه‌های تتراهدرال و اکتاهدرال می‌باشند که یک لایه اکتاهدرال بین دو لایه تتراهدرال قرار گرفته و اکسیژن‌ها، رئوس چهاروجهی‌های بالا و پائین بین دو لایه مشترک هستند. قرار گرفتن چندین لایه از این نوع بر روی هم، موجب تشکیل کانی‌های رسی می‌شوند. مونتموریلونیت، از معمولترین سیلیکات های لایه‌ای با فرمول شیمیایی $\text{Mx}(\text{Al}_4\text{-xMgx})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ می‌باشد. در این فرمول M، کاتیون تک ظرفیتی و X، درجه جانشینی هم‌ریخت بین (۱/۳ تا ۵/۰) است [۳۶].

1. Cronsted
2. Lunsford
3. Ben Taarit
4. Heron

در سال ۲۰۱۲ بضاعت‌پور^۱ و همکارانش در کار پژوهشی با تثبیت کمپلکس مس بین لایه‌های مونت‌موریلونیت موفق به تهیه کاتالیزور ناهمگن شدند و در اپوکسایش سیکلواکتن از آن استفاده کردند. نحوه تهیه این کاتالیزور توسط بضاعت‌پور و همکارانش را شکل (۲-۱) نشان می‌دهد [۳۷].



شکل (۲-۱) - نحوه تهیه کاتالیزور ناهمگن توسط بضاعت‌پور و همکارانش [۳۷]

۱-۵-۲-۳- گرافت^۲ کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه کاتالیزوری روی سطح

سیلیکاهای مزوپوری^۳

در سال ۱۹۹۰ برای اولین بار سیلیکاهای مزوپوری توسط دانشمندان ژاپنی تهیه شدند و دو سال پس از آن در سال ۱۹۹۲ تولید این نوع سیلیکاها به انحصار شرکت موبیل^۴ با نام MCM (Mobil Crystalline Materials) در آمد [۳۸]. معروفترین سیلیکاهای مزوپوری تولید شده با نام

1. Bezaatpour
 2. Graft
 3. Mesoporous
 4. Mobil

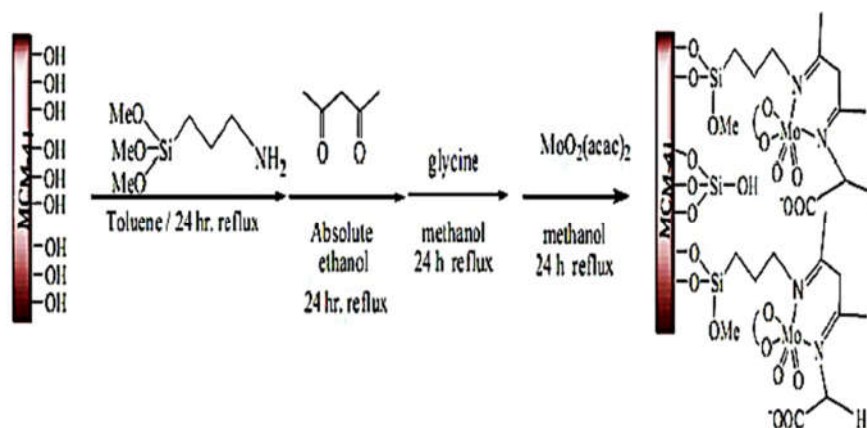
های اختصاری MCM-41، MCM-48 و SBA-15 می‌باشند. در ساختار این نوع سیلیکاها منافذی با قطر

۲۰ - ۵۰ نانومتر وجود دارد که دیواره این منافذ از SiO_2 آمورف پر شده است [۳۹].

برای گرافت کردن کمپلکس‌های شیف باز فلزات واسطه کاتالیزوری روی سطوح سیلیکای مزوپوری، ابتدا باید گروه‌های سیلانول آن با عوامل سیلیله کننده‌هایی که دارای گروه‌های عاملی معمولاً (گروه آمینی یا آلکیل هالیدی) هستند اصلاح شود معمولاً از آمینو آلکیل تری آلکوکسی سیلان یا هالو آلکیل تری آلکوکسی سیلان برای سیلیله کردن سطوح سیلیکاهای مزوپوری استفاده می‌شود در مرحله بعد کمپلکس از طریق واکنش با گروه‌های آمینی یا آلکیل هالیدی سطوح اصلاح شده روی سطح سیلیکای مزوپوری گرافت می‌شود [۴۰].

در بعضی از موارد برای تهیه کمپلکس کاتالیزوری ناهمگن، ابتدا لیگاند شیف باز بر روی سطح سیلیکای مزوپوری MCM-41 گرافت شده سپس فلز واسطه به لیگاند گرافت شده بر روی سیلیکا اضافه می‌شود [۴۱].

کلارک^۱ و همکارانش در سال ۱۹۹۸ برای اولین بار با تثبیت کمپلکس شیف باز فلزی بر روی MCM-41 و تهیه کاتالیزور ناهمگن، جهت اکسایش استیرین استفاده کردند. این کار زمینه آغاز تحقیق برای اپوکسایش آلکن‌ها توسط این نوع کاتالیزورها در سالهای اخیر شده است [۴۲]. مراحل تهیه این کاتالیزور توسط کلارک و همکارانش در شکل (۳-۱) آورده شده است.



شکل (۳-۱) - مراحل تثبیت کمپلکس مولیبدن(VI) بر روی MCM-41 توسط کلارک و همکارانش [۴۲]

۱-۵-۳- نانوکاتالیست‌ها

با پیشرفت فناوری نانو، استفاده از این فناوری به منظور تولید کاتالیست‌هایی با کارایی و گزینش پذیری بالا با قابلیت بازیابی، توجه محققان را به خود جلب کرده است. در واقع نانوکاتالیست‌ها پلی بین کاتالیزورهای همگن و ناهمگن محسوب می‌شوند. به عبارت بهتر، علی‌رغم کارایی و گزینش پذیری بالای کاتالیزورهای همگن فرایند جداسازی محصولات و بازیابی مجدد کاتالیزور با چالش‌های فراوانی روبه‌رو است. کاتالیزورهای ناهمگن با وجود حل مشکل جداسازی و بازیابی کاتالیزور، به دلیل کاهش سطح موثر بین مواد واکنش‌دهنده و کاتالیزور از کارایی و گزینش پذیری کم برخوردار هستند. در همین راستا، محققان سطح بزرگ نانوذرات متخلخل را به عنوان سایت‌های کاتالیزوری فعال، بستری برای نشان دادن کاتالیزورهای همگن معرفی کردند که در آنها نفوذ در تخلخل‌ها بر خلاف آنچه که در بسترهای ناهمگن وجود دارد، سینتیک واکنش را محدود نمی‌کند [۴۳]. نانوذرات کروی با قطر ۱۰ نانومتر نسبت سطح به حجمی بسیار بالایی داشته که قابل مقایسه با سطح بسترهای متخلخل برای تثبیت کاتالیزورهای همگن نمی‌باشد [۴۴-۴۵].

استفاده از تکنیک‌های جداسازی همچون سانتریفیوژ، الترا سانتریفیوژ و موارد دیگر به دلیل اندازه کم ذرات مقرون به صرفه نیستند. بنابراین استفاده از اکسیدهای فلزی خصوصاً آهن به عنوان بستری برای کاتالیزورها توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است چرا که، به دلیل خاصیت مغناطیسی این مواد می‌توان به راحتی با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی، کاتالیزور را از محیط واکنش جدا کرد [۴۶].

در بخش بعدی به اهمیت این نانوذرات و همچنین روش‌های تهیه آنها اشاره خواهد شد.

۱-۶- نانوذرات اکسیدهای فلزی

نانوذرات اکسیدهای فلزی از قبیل TiO_2 , ZnO و Fe_2O_3 در سال‌های اخیر به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی که از خود نشان می‌دهند توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده‌اند. امروزه از ZnO و

TiO₂ به دلیل گاف نوار پهنی که دارند در ساخت سلول‌های خورشیدی، مواد پیزوالکتریک و غیره استفاده می‌کنند. از کاربردهای مهم دیگر می‌توان به بهره‌گیری از آن‌ها در فرآیندهای کاتالیزوری و فتوکاتالیزوری اشاره کرد [۴۷]. اما نانوذرات اکسیدهای آهن به دلیل داشتن خواص مغناطیسی از اهمیت فراوانی برخوردار هستند و با بهره‌گیری از خاصیت مغناطیسی آن‌ها، می‌توان در بازیابی کاتالیزورها و فتوکاتالیزورها از محیط واکنش استفاده کرد [۴۸].

۱-۷- نانو ذرات مغناطیسی

نانو ذرات مغناطیسی به دلیل ویژگی‌های منحصربه‌فردی همچون سوپرپارامغناطیس، کوئرسیویته بالا، دمای کوری پایین، مغناطیس پذیری بالا و آنیزوتروپی مغناطیسی بالا دارای جذابیت‌های بسیاری برای محققان در حوزه‌های وسیعی همچون سیالات مغناطیسی، ذخیره‌سازی اطلاعات، کاتالیزورها و کاربردهای زیستی دارند [۴۹]. در واقع با کاهش ابعاد ذره تا حد چند نانومتر، هر ذره می‌تواند به عنوان یک حوزه مغناطیسی در نظر گرفته شود. نانو ذرات مغناطیسی دارای تعداد حوزه‌های کمی هستند و مغناطیس شدن آنها ساده‌تر هست. از طرف دیگر، بر اساس قانون دوم ترمودینامیک، بی‌نظمی در یک سیستم منزوی در یک فرآیند خودبه‌خودی، افزایش می‌یابد. بنابراین موادی که از حالت طبیعی خارج می‌شوند، تمایل شدیدی برای برگشت به وضعیت طبیعی خود دارند و مغناطیس شدن مثالی در این مورد است اما چون نانو ذرات مغناطیسی نیاز به نیروی زیادی برای مغناطیس شدن ندارند، خیلی از حالت طبیعی فاصله نمی‌گیرند و پس از مغناطیس شدن تمایل چندانی برای از دست دادن خاصیت مغناطیسی و بازگشت به وضعیت اولیه ندارند. خاصیت مغناطیسی نانو ذرات توسط چندین فاکتور تعیین می‌شود که کلیدی‌ترین آنها عبارت است از ترکیب شیمیایی، نوع و درجه نقص کریستالی شبکه، اندازه ذره و شکل آن، مورفولوژی (برای ذراتی که از لحاظ ساختاری غیر همگن هستند)، برهمکنش بین ذره با بافت احاطه‌کننده و ذرات مجاور. با تغییر اندازه، شکل، ترکیب و ساختار نانوذره می‌توان تا حدی خصوصیات مغناطیسی مواد بر پایه آنها را کنترل کرد [۵۰].

انواع نانو ذرات مغناطیسی عبارتند از :

- فلزات خالص از قبیل آهن، نیکل، کبالت

- اکسیدهای فلزی از قبیل مگنتیت و مگمایت و اکسیدهای مختلط آهن

- آلیاژهای فلزی همانند FePt, CoPt

اکسیدهای فلزی آهن به دلیل فراوانی و سنتز آسان کاربرد فراوانی در صنعت دارند. در بخش‌های

بعدی به تفصیل به خصوصیات این نوع اکسیدها خواهیم پرداخت.

۱-۸- نانوذرات اکسیدهای آهن

یکی از انواع نانو ذرات مغناطیسی، نانو ذرات مغناطیسی بر پایه آهن هستند که به دلیل داشتن خواص و ویژگی‌های خاص اهمیت فراوانی یافته‌اند. اکسیدهای آهن دارای ترکیبات مختلف بوده که هر ترکیب دارای خواص مغناطیسی متفاوت است. در این بین، ترکیبات موردعلاقه با هدف استفاده از خواص مغناطیسی عبارتند از: Fe_2O_3MO ، Fe_3O_4 ، Fe_2O_3 (که در آن M شامل Mn، Co، Cu، Ni است). این مواد دارای خاصیت فری^۱ مغناطیس هستند. اکسیدهای فری مغناطیس در مقایسه با مواد فرو مغناطیس مانند آهن، کبالت و نیکل ذاتاً عکس‌العمل مغناطیسی کمتری نشان می‌دهند، اما در برابر اکسیداسیون مقاوم‌تر بوده و خواص مغناطیسی پایدارتری دارند. فریت‌ها، اکسیدهای مغناطیسی نرم و پیچیده‌ای می‌باشند که از اکسید آهن سه‌ظرفیتی به‌عنوان جزء اصلی تشکیل شده‌اند که در طول کمتر از نیم قرن کاربردهای فراوانی یافته‌اند. نانوذره $MnFe_2O_4$ همانند مگنتیت یک ماده فری مغناطیس با ساختار اسپینل معکوس است که شامل یونهای Fe^{3+} و Mn^{2+} با نسبت ۲ به ۱ می‌باشد. به طوری که نصف یونهای Fe^{3+} در مواضع چهاروجهی و نصف دیگر در مواضع هشت‌وجهی و تمام یونهای Mn^{2+} در مواضع هشت‌وجهی قرار دارند. بنابراین ممان مغناطیسی کل ناشی از ممان مغناطیسی یونهای Mn^{2+} در موقعیت‌های هشت‌وجهی ناشی می‌شود [۵۱].

1. Ferromagnetic

۱-۸-۱- روشهای سنتز نانو ذرات مغناطیسی

سنتز نانو ذرات مغناطیسی به روشهای مختلفی انجام می‌گیرد. از جمله می‌توان روش‌های هم رسوبی، تجزیه گرمایی، میکروامولسیون و سنتز هیدروگرمایی را نام برد. انواع مختلفی از نانو ذرات مغناطیسی به این شیوه‌ها ساخته شده‌اند از جمله: Fe_3O_4 ، $CoFe_2O_4$ ، $MnFe_2O_4$ ، $NiFe_2O_4$ و $MgFe_2O_4$. در میان این روش‌ها، روش هم‌رسوبی، روشی بسیار ساده است که امکان سنتز سریع و آسان این نانو ذرات را فراهم می‌آورد [۵۲].

۱-۸-۱-۱- روش هم‌رسوبی

از جمله آسان‌ترین روش‌ها برای تولید نانو ذرات مغناطیسی است که به‌طور گسترده برای کاربردهای زیست-پزشکی استفاده می‌شود. مزیت اصلی فرایند هم‌رسوبی این است که تعداد نانو ذرات تولید شده زیاد است اما کنترل توزیع اندازه ذره به دلیل اینکه تنها عوامل سینتیکی رشد بلور را تنظیم می‌کنند، محدود است. روش فوق براساس در هم آمیختن یون‌های Fe^{3+} و Mn^{2+} در محلولی با قدرت بازی بالا و در دمای اتاق یا در دماهای بالا استوار است. اندازه و شکل این نانو ذرات به نوع نمک‌های مورد استفاده (کلرید، سولفات، نیترات، پر کلرات و غیره)، نسبت‌های مولی یونهای Fe^{3+} و Mn^{2+} ، دمای واکنش، pH، قدرت یونی و سایر پارامترهای درگیر در واکنش (سرعت هم زدن، سرعت وارد کردن قطره و غیره) بستگی دارد. روش هم‌رسوبی نسبت به سایر روش‌ها مانند تخریب حرارتی و هیدروترمال در دمای پایین‌تری انجام می‌شود، اما عیب عمده‌ای که این روش دارد، گستره وسیع توزیع اندازه ذرات است [۵۳].

۱-۸-۱-۲- سنتز هیدروترمال

این واکنش‌ها در محیط‌های آبی در راکتورها یا در اتوکلاوهایی با فشار بالاتر از ۲۰۰ psi و در دماهای بالاتر از ۲۰۰ درجه سانتیگراد انجام می‌گیرند. دو روش اصلی برای شکل‌گیری فریت از طریق روش هیدروترمال وجود دارد، هیدرولیز و اکسیداسیون یا خنثی‌سازی مخلوط هیدروکسیدهای فلزی.

غیرازاینکه نمک‌های دو ظرفیتی در روش اول مورد استفاده قرار می‌گیرند، در بقیه موارد این دو روش بسیار شبیه به هم هستند. در فرایند هیدروترمال اندازه ذره درتبلور، اساساً توسط سرعت فرآیندهای جوانه‌زنی و رشد دانه کنترل می‌شود. این سرعت‌ها تحت شرایط ثابت به دمای واکنش وابسته است. در دماهای بالاتر سرعت جوانه‌زنی بیشتر از سرعت رشد بوده و موجب کاهش اندازه ذره می‌شود [۵۴].

۱-۸-۱-۳- روش سل ژل

فرآیند سل-ژل یک روش محلولی برای ساخت نانو ذرات اکسید فلزات است. این فرآیند بر مبنای هیدروکسیل‌دار کردن و چگالش مولکولی پیش ماده در محلول استوار است که سل از آن شکل می‌گیرد به عبارت دیگر سل، سوسپانسیون پایدار از ذرات جامد کلوئیدی و یا پلیمری است که در یک مایع قرار دارند. چگالش و پلیمریزاسیون غیرآلی متعاقب آن، منجر به تشکیل یک شبکه سه بعدی اکسید فلز می‌شود که نشان دهنده ژل است. از آنجاکه این واکنش‌ها در دمای اتاق انجام می‌گیرند، برای به دست آوردن حالت نهایی بلوری شکل، عملیات حرارتی لازم است. مهمترین عواملی که بر روی سینتیک، واکنش‌های رشد، هیدرولیز، واکنش‌های چگالش و نهایتاً شبکه و خواص ژل اثر می‌گذارند شامل حلال، دما، غلظت نمک‌های اولیه، pH و هم زدن هستند [۵۵].

۱-۸-۱-۴- تجزیه حرارتی

یکی از پرکاربردترین روش‌های سنتز نانو مواد، استفاده از حرارت برای تخریب پیش ماده‌های مورد نظر است. در این روش به طور معمول یک پیش ماده فلزی-آلی که هیبرید آلی-معدنی است تحت شرایط حرارتی معین دچار تخریب شیمیایی برگشت ناپذیر می‌شود. به طور کلی در تخریب حرارتی، ماده پس از رسیدن به دمای مشخصی دچار تخریب در ساختار شیمیایی خود می‌شود. از آن جهت که معمولاً در طول تخریب حرارتی پیوند شیمیایی باید شکسته شود، معمولاً کل فرآیند گرماگیر می‌باشد [۵۶].

دو نوع تخریب حرارتی داریم:

۱- با استفاده از ترکیبات فعال سطحی آلی و در دمای پایین

۲- بدون استفاده از ترکیبات فعال سطحی آلی و در دمای بالا.

در روش اول استفاده از ترکیبات فعال سطحی آلی علاوه بر اینکه دمای واکنش را کاهش می‌دهد، موجب می‌گردد که نانو ذرات به خوبی از هم جدا شده و به صورت کلوخه‌ای درنیایند. ولی در روش دوم چون از ترکیبات فعال سطحی آلی استفاده نمی‌شود، فرآیند دردهماهای بسیار بالا انجام می‌گیرد. نوع اول این روش از اهمیت بیشتری برخوردار است. این فرآیند به آسانی قابل کنترل است، زیرا میزان دما و ترکیب فعال سطحی را می‌توان تعیین نمود و با تعیین این عوامل، فرآیند کنترل می‌شود. پیش ماده‌هایی که استفاده می‌شوند معمولاً خوشه‌های آلی- فلزی می‌باشند. پیش ماده به عنوان یک مولکول آغازگر عمل می‌کند که فرآورده هدف از آن شروع به رشد کرده و برحسب زمان و شرایط واکنش به اندازه میکرو یا نانو می‌رسد [۵۷].

۱-۹- کاربرد نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن در فرآیندهای کاتالیزوری

با پیشرفت علم و فناوری، روش‌های جداسازی همچون سانتریفیوژ که نیاز به دستگاه‌های پیچیده دارند و مقرون به صرفه نیستند جای خود را به جداسازی‌های همچون جداسازی مغناطیسی که از یک روند سالم و سبز برخوردار است و در نتیجه آلودگی‌ها و هزینه‌های ناشی از آن به طور قابل ملاحظه‌ای کاهش یافته است [۵۸].

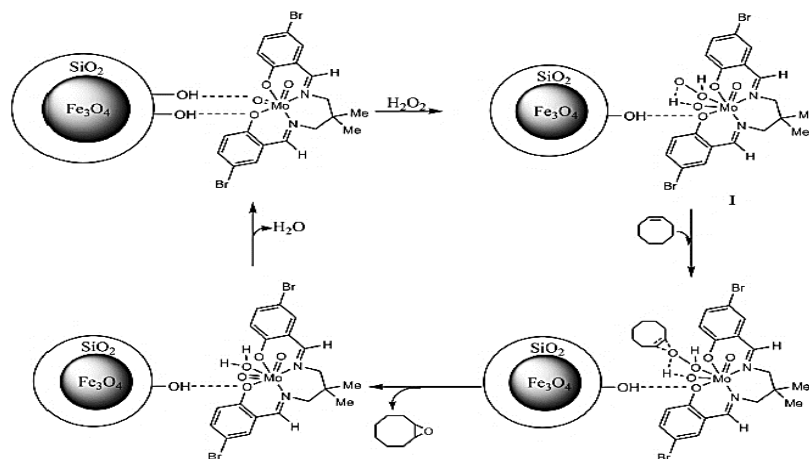
با پیدایش نانوذرات کلوئیدی با قطر کمتر از ۵۰ nm، پژوهشگران را به استفاده از این نانوذرات در محدوده وسیعی از انتقال دهنده‌های آلی صنعتی به عنوان کاتالیزورهای ناهمگن ترغیب کرد. از جمله کارهای انجام شده در این زمینه می‌توان به واکنش‌های کوپلینگ کربن-کربن سوزوکی و سونوگشیرا، که با نشان دادن انواع کمپلکس‌های Pd^{2+} ، Rh^{2+} و Ru^{2+} [۶۰-۵۹] و همچنین Cu^{2+} [۶۱] بر روی نانو ذرات کاتالیزورهای ناهمگن بسیار فعال تهیه شد و یا به واکنش‌های هیدروژن دار کردن با استفاده از کمپلکس‌های Pd^{2+} و Pt^{2+} [۶۳-۶۲] تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی و همچنین با توجه به ارزش

اقتصادی کمپلکس‌های کایرال Ru، با تثبیت بر روی نانوذرات مغناطیسی و قابل بازیابی کردن کاتالیزور اشاره کرد [۶۴-۶۵].

از پرکاربردترین واکنش‌های مورد توجه پژوهشگران می‌توان به اکسایش آلکن‌ها و یا الکل‌ها به دلیل مصرف بالای آنها به عنوان مواد اولیه در صنعت اشاره کرد [۶۶].

رعیتی^۱ و همکارش در سال ۲۰۱۳ با تهیه کمپلکسی از دی اکسو مولیبدن (VI) و تثبیت آن بر روی نانوذره آهن عامل‌دار شده با سیلیکا به بررسی فعالیت و گزینش‌پذیری این کاتالیزور در اکسیداسیون اولفین‌ها پرداخت [۶۷].

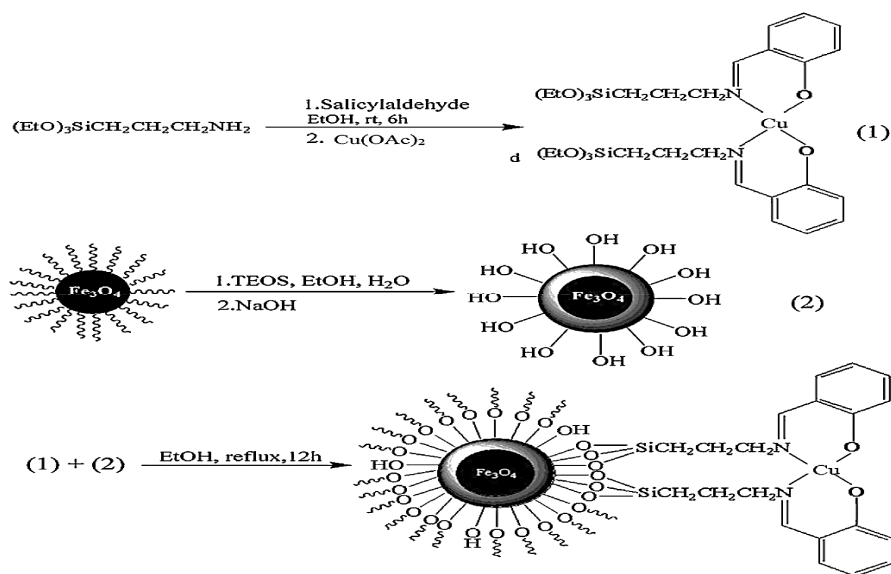
چرخه کاتالیزوری پیشنهاد شده توسط رعیتی و همکارش در شکل (۴-۱) آورده شده است.



شکل (۴-۱) - چرخه کاتالیزوری پیشنهاد شده توسط رعیتی و همکارش [۶۷]

سرداریان^۲ و همکارانش در سال ۲۰۱۳ با تثبیت کمپلکس مس (II) شامل لیگاند سالن بر روی نانو ذرات آهن موفق به تهیه کاتالیزور ناهمگن شدند. ایشان پس از بهینه‌سازی کاتالیزور تهیه شده به تاثیر گروه‌های متصل شده به آنیلین در واکنش‌های کوپلینگ پرداختند. شکل (۵-۱) فرآیند تهیه و تثبیت کمپلکس سالن مس را بر روی نانوذرات آهن توسط سرداریان و همکارانش را نشان می‌دهد [۶۸].

1. Rayati
2. Sardarian



شکل (۵-۱) - فرآیند تهیه و تثبیت کمپلکس سالن مس (II) بر روی نانوذرات آهن توسط سرداریان و همکارانش [۶۸]

۱-۱-۱- اپوکسایش کاتالیزوری اولفین ها

اپوکسایش گزینشی اولفین ها به اپوکسیدهای مربوطه، همواره هم در سنتزهای آزمایشگاهی و هم در تولیدات صنعتی مورد توجه بوده است. اپوکسایش کاتالیزوری در بسیاری از فرایندهایی که هدف آنها تولید انبوه و در عین حال جلوگیری از ایجاد آلودگی است، از اهمیت بالایی برخوردار است [۶۹-۷۰].

در سال های گذشته اپوکسیدها در حضور اکسیدکننده هایی همچون متا کلرو پروکسی بنزوئیک اسید (m-CPBA)، یدوبنزن دی استات (PhIO) و سدیم هیپوکلریت (NaOCl) در حلال های آلی (به خصوص حلال های کلردار) سنتز می شدند که این فرآیندها به دلیل زمان بر بودن و بازده کم با اصول شیمی سبز سازگار نبود. کاتالیست فلزی این واکنش ها، در حضور اکسیدهای ملایم مانند هیدروژن پراکسید (H_2O_2)، دی کسیژن (O_2) و ترشیوبوتیل هیدروژن پراکسید (TBHP) گامی بلند در راستای شیمی سبز است [۷۱-۷۲].

تابوشی^۱ و منیر^۲ در سال ۱۹۸۸ به صورت جداگانه، پرفورین‌های منگنز(III) و آهن(III) را به عنوان کاتالیزورهای اپوکسایش معرفی کردند [۷۳].

از سیستم‌های کاتالیزوری هموژن که برای اکسیداسیون اولفین‌ها به کار می‌رود می‌توان به سری وسیعی از نمک‌های فلزی و یا کمپلکس‌ها اشاره کرد. کمپلکس‌های عناصر واسطه با آرایش d^0 و ظرفیت‌های بالا نظیر $V(V)$ ، $Ti(IV)$ ، $Mo(VI)$ و $W(VI)$ کاتالیزورهای موثری برای اپوکسایش گزینشی اولفین‌ها توسط آلکیل هیدروژن پراکسیدها گزارش شده‌اند [۶۴].

۱-۱۱-۱- خواص کاتالیزوری مولیبدن

برای اولین بار در سال ۱۹۵۶ اسمیت^۳ از فلزات واسطه همچون مولیبدن، تنگستن و کروم در واکنش‌های اپوکسایش، به عنوان کاتالیزور استفاده کرد. امروزه تعداد فراوانی از کمپلکس‌های مولیبدن سنتز شده و در فرآیندهای متنوعی مورد استفاده قرار می‌گیرد. مولیبدن به دلیل داشتن اعداد اکسایش و کئوردیناسیون متنوع و تشکیل ساختارهای تجمع‌ی فراوان، همواره کمپلکس‌های مولیبدن یکی از موضوعات خاص شیمیدانان مطرح بوده است. بسیاری از کمپلکس‌های $Mo(VI)$ به عنوان نمونه‌های آنزیمی مولیبدن مورد مطالعه قرار گرفته‌اند [۷۴].

۱-۱۱-۱- شیمی کئوردیناسیون مولیبدن

مولیبدن به دلیل داشتن اعداد اکسایش متنوع از (II) تا (VI)، توانایی کئوردینه شدن ۴ تا ۸ لیگاند در اطراف خود را دارا است. مهمترین اعداد اکسایشی که برای مولیبدن می‌توان برشمرد عبارتند از: (0)، (II)، (III)، (IV)، (V) و (VI). حالت‌های اکسایش پایین مولیبدن معمولاً با گروه‌های کربونیل و فسفین‌های آلی تشکیل پیوند می‌دهند که این ترکیبات در محدوده شیمی آلی فلزی قرار دارد [۷۵-۷۶].

1. Tabushi
2. Meunier
3. Smith

Family name: babaei	Name: Behnam
Title of Thesis: Bidentate (N,O) type oxo-peroxo Mo(VI) Schiff -base complex supported on MnFe ₂ O ₄ magnetic Nanoparticle as a recoverable catalyst for epoxidation of olefins.	
Supervisor(s): Dr. Abolfazl . Bezaatpour	
Advisor(s): Dr. Amir Nasser. Shamkhali and Dr. Yashar Azizian	
Graduate Degree: M.Sc.	
Major: Chemistry	Specialty: Inorganic Chemistry
University: Mohaghegh Ardabili	Faculty: Science
Graduation date:30/12/2017	Number of pages: 85
<p>Abstract: In this work, an eco-friendly heterogeneous with supporting Mo(VI) bidentate Schiff-base complex based on 5-Nitro salicylaldehyde on MnFe₂O₄ nanoparticles as catalyst was synthesized and used for solvent-free epoxidation of cyclooctene, cyclohexane, styrene, indene, α-pinene, 1-heptane, 1-octane, 1-dodecane and trans-stilbene, cis-cyclododecane, cis-2-Butene-1,4-diol, limonene, and trans-trans-cis-1,5,9-cyclododecatriene under mild reaction conditions using tert-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidant. Characterization of this catalyst was carried out with Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray powder diffraction (XRD), diffuse reflectance spectra (DRS), vibrating sample magnetometry (VSM), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The prepared nanocatalyst after optimization by gas-chromatography (GC) showed very effective for the selective epoxidation of cis-cyclooctene with 100% conversion, 100% selectivity and turnover frequency of 4677.16 h⁻¹ without the use of solvents in just 5 min . The magnetic nanocatalyst was easily recovered using an external magnetic field and was used subsequently at least four times without significant decrease in conversion.</p>	
<p>Keywords: Eco-friendly, Epoxidation, 5-Nitro salicylaldehyde, Recyclable, Solvent-free</p>	

December– 2017



University of Mohaghegh Ardabili

Faculty of Science

Department of Applied Chemistry

**Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of
M.Sc. in Inorganic Chemistry**

Title:

**Bidentate (N,O) Type oxo-peroxo Mo(VI) Schiff -base Complex Supported on
MnFe₂O₄ Magnetic Nanoparticle as a Recoverable Catalyst For Epoxidation of
Olefins**

Supervisor:

Dr. Abolfazl Bezaatpour

Advisors:

Dr. Amir Nasser. Shamkhali

Dr. Yashar Azizian

By:

Behnam Babaei

December – 2017