



دانشکده‌ی علوم
گروه آموزشی شیمی کاربردی

رساله برای دریافت درجه‌ی دکتری
در رشته‌ی شیمی گرایش آلی

عنوان:

**اصلاح شیمیایی سطح نانوذرات مگنتیت با لیگاندهای مولکولی و پلیمری، به منظور حذف یون-
های فلزی سمی از آب و به عنوان کاتالیزور در سنتز مواد آلی**

اساتیدراهنما:

پروفسور یعقوب منصوری

پروفسور فاروق نصیری

استادمشاور:

دکتر ابوالفضل بضاعت پور

پژوهشگر: آرمان رحمانینیا

اسفند ۱۳۹۷

<p>اصلاح شیمیایی سطح نانوذرات مگنتیت با لیگاندهای مولکولی و پلیمری، به منظور حذف یون‌های فلزی سمی از آب و به عنوان کاتالیزور در سنتز مواد آلی آرمان رحمانی نیا</p> <p>پرفسور یعقوب منصوری، پروفیسور فاروق نصیری دکتر ابوالفضل بضاعت پور ۹۷/۱۲/۱ ۱۲۶ ص.</p>	<p>عنوان و نام پدیدآور: استادان راهنما: استاد مشاور: تاریخ دفاع: تعداد صفحات: شماره پایان نامه:</p>
<p>چکیده:</p> <p>هدف: از انجام رساله‌حاضر، بررسی سه روش اصلاح پلیمری، مولکولی و کاتالیزوری بر سطح نانوذرات مغناطیسی مگنتیت و مشاهده کاربرد ترکیبات نهایی در حذف یون‌های فلزی سمی از آب و به عنوان کاتالیزور در سنتز مواد آلی است.</p> <p>روش‌شناسی پژوهش: در پژوهش حاضر، پس از اتمام فرآیندهای سنتزی، ترکیبات با استفاده از روش‌های رایج طیف‌سنجی از جمله FT-IR، $^1\text{H NMR}$، $^{13}\text{C NMR}$، TEM، SEM، Mass، XRD، VSM، TGA، شناسایی و تایید شدند.</p> <p>یافته‌ها: در بخش اول این کار تحقیقبا استفاده از مونومر جدید تیا زولیدینی با نام علمی N-۳-آمینو-تیا زولیدین-۴-اون-آکریل آمید (ATA)، پلی (-۳-آمینو-تیا زولیدین-۴-اون-آکریل آمید) گرافت شده به سطح نانو ذرات مگنتیت با نام اختصاری (Poly(ATA)-g-MNPs) به روش پلیمریزاسیونی رادیکالی زنده ATRP سنتز شد. سپس توانایی نانوذرات مغناطیسی حاصل که دارای قابلیت کی‌لیت شوندگی می‌باشند، در حذف کاتیون کبالت (II) با روش اسپکتروسکوپی UV-Visible پس از بهینه سازی شرایط جذب، مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، مطالعات سینتیکی و ایزوترمی جهت تعیین بیشینه ظرفیت جذب بررسی شد. همچنین قابلیت بازیابی نانوجاذب مورد بررسی قرار گرفت.</p> <p>در بخش دوم کار تحقیقی، بای رودانین جدیدی با نام علمی (E)-۵-(۳-۳-تری متوکسی سیلیل) پروپیل-۴-اوکسو-۲-تیوکسو تیا زولیدین-۵-یلیدین) -۳-فنتیل-۲-تیوکسو تیا زولیدین-۴-اونبا نام اختصاری (TMOS-BIRD) سنتز شد و سپس اتصال شیمیایی این ترکیب از طریق دنباله سیلانیموجود در ساختار آن به سطح نانو ذرات مگنتیت انجام شد. سپس، کارایی جاذب کی‌لیت شونده، در حذف کاتیون کبالت (II) با روش جذباتمی پس از بهینه سازی شرایط جذب، مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، مطالعات سینتیکی و ایزوترمی جهت تعیین بیشینه ظرفیت جذب بررسی شد. همچنین قابلیت بازیابی جاذب مغناطیسی مورد بررسی قرار گرفت.</p> <p>نهایتاً در بخش سوم کار تحقیقی، نانوذرات مغناطیسی سنتز شده در بخش دوم، جهت بررسی قابلیت-</p>	

های کاتالیزوری هتروژن با عنصر مولیبدن کئوردینه شد و در واکنش اپوکسیددار شدن آلکن ها مورد ارزیابی کاربردی قرار گرفت.

نتیجه گیری: در بخش اول، سینتیک و تعادل جذب به ترتیب، سینتیک شبه درجه دو و ایزوترم لانگمویر را نشان داد. پارامترهای جذب به دست آمده از مدل ایزوترم لانگمویر، جذب تک لایه روی سطح هتروژن را آشکار نمود. نتایج نشان داد که جاذب مغناطیسی تهیه شده یک جاذب ارزشمند برای حذف کاتیونهای کبالت از محلولهای آبی با $Q_{e,exp} = 2/15$ می باشد. سیکل های جذب - واجذب نشان دادند که جاذب مغناطیسی برای حداقل هفت مرتبه قابل بازیافت هستند.

در بخش دوم، سینتیک و تعادل جذب به ترتیب از سینتیک شبه درجه یک و ایزوترم لانگمویر پیروی می کنند. پارامترهای جذب به دست آمده از ایزوترم لانگمویر نشان داد که جذب فیزیکی روی سطح رخ می دهد. سیکل های جذب و واجذب نشان دادند که جاذب حداقل برای هفت مرتبه قابل بازیافت می باشد. نانوذرات گرفت شده جهت استخراج کاتیون های کبالت از پساب ها می توانند به کار گرفته شوند.

در بخش سوم، بررسی واکنش اپوکسایش با مشتقات اولفینی مختلف نشان داد که ترکیب سیکلواکتندر شرایط بدون حلال، نسبت ۲:۱۱ اکسیدانت به سوبسترا، دمای ۹۵ درجه سانتی گراد، مقدار ۹/۵ میلی گرم از کاتالیزور و مدت زمان ۱۰ دقیقه، بیشترین بازده (۹۷٪) را در مقایسه با سایر آلکن هابه خود اختصاص می دهد.

کلیدواژه ها: پلی (اکریل آمید)، حذف یون های فلزی، گرفت، نانوجاذب مغناطیسی

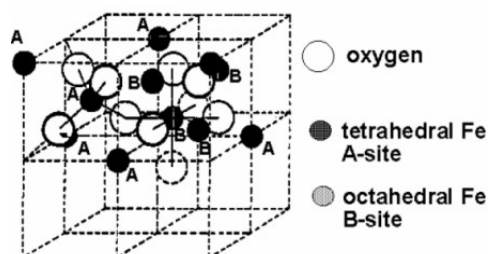
۱- فصل اول : مقدمه

۱-۱ نانو فناوری و نانو ذره‌های مغناطیسی

نانو فناوری به معرفی و تولید ساختارها، ابزار و موادی که حداقل یکی از ابعاد آن در مقیاس ۱-۱۰۰ نانومتر باشد اطلاق می‌گردد. با گذر از مقیاس میکرو به نانو با تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی رو به رو می‌شویم که یک مورد مهم آن افزایش نسبت سطح به حجم می‌باشد که در پی کاهش اندازه‌ی ذرات اتفاق می‌افتد و واکنش پذیری نانو مواد را افزایش می‌دهد [۳۱]. نانو ذره‌های مغناطیسی علاوه بر داشتن سطح بزرگ، خواص جذب ذاتی و سایت‌های فعال برای جذب فلزات و لیگاندها، سمیت کم و ارزان بودن، از امکان‌جدا سازی آسان نیز در انتهای واکنش توسط اعمال مغناطیس خارجی (آهنربا) برخوردارند. مگنتیت^۱ (Fe_3O_4) به عنوان یکی از اکسیدهای آهن، بیشترین کاربرد را در بین نانو ذره‌های مغناطیسی دارد. این نانو ذره سمیت بسیار کمی نسبت به اکسید فلزهای دیگر دارد و همچنین اشباعیت مغناطیسی بالا و رفتار سوپر پارا مغناطیسی دارند [۸۶].

۱-۲ ساختار بلوری مگنتیت

مگنتیت دارای ساختار کریستالی اسپینل معکوس می‌باشد که در آن هر سلول واحد شامل ۳۲ اتم اکسیژن است که در ساختار مکعبی و جوه پر^۲ قرار دارد. طول لبه سلول واحد برابر ۰/۸۳۹ nm می‌باشد. در این ساختار بلوری یون‌های $Fe(II)$ و نصف یون‌های $Fe(III)$ محل‌های اکتاهدرال را اشغال می‌کنند. نصف دیگر یون‌های $Fe(III)$ در محل تتراهدرال قرار می‌گیرند. اتم‌های آهن دو ظرفیتی به دلیل داشتن انرژی پایداری میدان بلور (CFSE)^۳ بالا، ترجیح می‌دهند تا محل‌های اکتاهدرال را اشغال کنند. این در حالی است که یون‌های $Fe(III)$ در صورت قرار گرفتن در هر کدام از محل‌های اکتاهدرال یا تتراهدرال انرژی پایداری میدان بلور برابر با صفر را خواهند داشت. شکل ۱-۱ یک سلول واحد از مگنتیت را نشان می‌دهد.



1-Magnetite

2- Face Center Cubic (FCC)

3-Crystal Field Stabilization Energy

شکل ۱-۱: ساختار بلوری مگنتیت

۱-۲-۱ خصوصیات مغناطیسی و رنگ مگنتیت

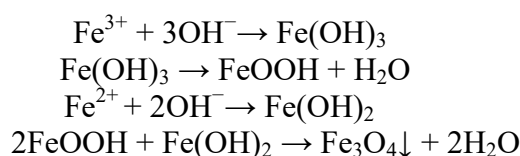
ساختار کریستالی مگنتیت مسئول خصوصیات مغناطیسی و رنگ مشاهده شده برای آن است. رنگ سیاه مگنتیت از انتقال بار بین یون‌های Fe(II) و Fe(III) در ساختار کریستالی آن حاصل می‌شود. خصوصیات مغناطیسی هم ناشی از نحوه‌ی قرارگیری اتم‌های Fe(II) و Fe(III) در محل‌های اکتاهدرال و تتراهدرال می‌باشد. چون در این حالت، اسپین‌های مربوط به محل‌های اکتاهدرال و تتراهدرال موازی نبوده و بزرگی دو نوع اسپین نیز با هم برابر نمی‌باشد.

۲-۲-۱ روش‌های سنتز مگنتیت

از جمله روش‌های تهیه‌ی نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید روش میکرومولسیون^۱، امواج فراصوت، تخریب گرمایی^۲ و هم‌رسوبی^۳ می‌باشند. روش هم‌رسوبی در مقایسه با روش‌های سنتزی متداول به دمای پایینی نیاز دارد و اندازه‌ی نانوذرات می‌تواند به وسیله‌ی سورفکتانت‌های مناسب کنترل شود. این روش می‌تواند محصولی مناسب، با درصد خلوص بالا ایجاد کند [۳۷].

۱-۲-۲-۱ روش هم‌رسوبی

در حین ترسیب Fe₃O₄ از مخلوط نمک‌های Fe(II) و Fe(III)، پس از افزودن آمونیوم هیدروکسید، دو واکنش جداگانه رخ می‌دهد تا نانوذره‌های مغناطیسی Fe₃O₄ مشاهده شوند. Fe(OH)₂ و Fe(OH)₃ با هیدروکسیلاسیون یون‌های فروس و فریک و تحت شرایط اتمسفر خنثی تشکیل می‌شوند. سپس رسوب سیاه رنگ نانوذره‌های مغناطیسی Fe₃O₄ تشکیل می‌شود، شکل ۱-۲.



شکل ۱-۲: واکنش‌های تهیه‌ی نانوذرات آهن اکسید

واکنش ذکر شده سریع اتفاق می‌افتد و بازده بالایی دارد. pH در طی سنتز نانوذرات آهن اکسید باید در محدوده‌ی ۱۱-۸ باشد و نسبت مولی (۲:۱) Fe(III)/Fe(II) برقرار شود. محیط واکنش باید بدون اکسیژن باشد در غیر این صورت مگنتیت به (γ -Fe₂O₃) تبدیل می‌شود [۳۷].

۱-۲-۲-۲ روش تجزیه‌ی حرارتی

در روش تجزیه‌ی حرارتی برای سنتز نانوذره‌ها از پیش ماده‌های آلی فلزی نظیر استیل‌استات‌های فلزی ($M^{n+}(\text{acac})$)، (acac = acetylacetonate, $n = 2$ or 3 , $M = \text{Fe, Mn, Ni, Cr}$) یا $\text{MX}(\text{cup})_x$ که در آن (cup = N-nitrosophenylhydroxylamine) و یا ترکیبات کربونیل‌دار نظیر $\text{Fe}(\text{CO})_5$ در دماهای بالا استفاده می‌شود. در این روش نسبتواکنش‌گرهای آغازی شامل، ترکیبات آلی فلزی، سورفاکتانت‌ها و حلال پارامترهای کلیدی برای کنترل اندازه و مورفولوژی نانوذره‌های مغناطیسی می‌باشند. زمان و دمای واکنش نیز از عوامل تعیین کننده در سنتز نانوذرات محسوب می‌شوند. روش تجزیه‌ی حرارتی، روش مناسبی برای کنترل مورفولوژی و اندازه‌ی نانوذره‌ها می‌باشد و بازده بالایی دارد، اما یکی از مشکلات این روش محلول بودن نانوذره‌های سنتز شده در حلال آلی می‌باشد که کاربرد آن‌ها را در زمینه‌های بیولوژیکی محدود می‌کند [۱۵].

۱-۲-۲-۳ روش میکرومولسیون

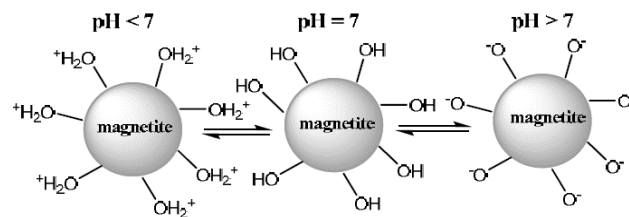
میکرومولسیون پراکندگی یکنواخت پایدار ترمودینامیکی دو مایع غیرقابل امتزاج است، که محدوده‌ی بین دو فاز یک یا هر دو مایع، با یک فیلم از مولکول‌های سورفاکتانت پایدار شده‌اند. میکرومولسیون‌ها را به دو دسته‌ی روغن در آب و آب در روغن طبقه‌بندی می‌کنند. در میکرومولسیون آب در روغن، فاز آبی فراگرفته‌شده با یک لایه از مولکول‌های سورفاکتانت، به صورت ریز قطرات (۱nm-۵۰) در فاز هیدروکربن پراکنده می‌شوند. اندازه‌ی مایسل معکوس با نسبت مولی آب به سورفاکتانت تعیین می‌شود. ریزقطرات مدام کلوئیدی و منعقد می‌شوند و می‌شکنند و در نهایت به شکل رسوب در مایسل در می‌آیند. با افزودن حلال‌هایی مانند اتانول یا استون به میکرومولسیون، رسوب می‌تواند از طریق فیلتراسیون یا سانتریفیوژ از مخلوط جدا گردد [۳۶].

۱-۲-۲-۴ امواج فراصوت

این روش بر پایه‌ی امواج فراصوت می‌باشد. حفره‌زایی شامل تشکیل، رشد و فروپاشی حباب‌ها در مایع است. با اعمال فشار منفی، حفرات ریز در مایع تشکیل می‌شوند. یک اندازه‌ی بحرانی برای حفرات ایجاد شده وجود دارد که به فرکانس امواج فراصوت بستگی دارد. در این شرایط حفره می‌تواند انرژی را به طور موثری از امواج فراصوت جذب و رشد کند [۱۱].

۳-۱ پوشش سطح نانوذرات مگنتیت

ذرات مگنتیت در محیط آبی به صورت اسید لوئیس عمل کرده و با گروه‌های آب و یا هیدروکسیل پیوند برقرار می‌کنند. شیمی سطح ذرات مگنتیت به شدت به pH محیط وابسته است. بنابراین گروه‌های هیدروکسیل جذب شده در سطح ذرات مگنتیت اجزای فعالی هستند که می‌توانند با اسید یا باز واکنش دهند. همچنین گروه‌های هیدروکسیل با دیگر آنیون‌های معدنی و آلی واکنش می‌دهند، و نیز می‌توانند کاتیون‌ها یا پروتون‌ها را نیز بر روی خود جذب کنند. رفتار ذرات مگنتیت در pH های مختلف محیط در شکل ۳-۱ آمده است [۱۴].



شکل ۳-۱: رفتار ذرات مگنتیت در pH های مختلف محیط

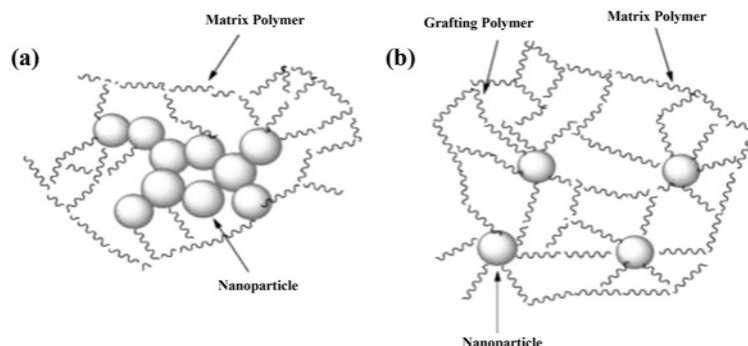
نانوذرات مگنتیت با نسبت سطح به حجم بزرگو در نتیجه انرژی سطحی بسیار بالا، تمایل به کلوخه‌ای شدن دارند که باعث کاهش انرژی سطحی آنها می‌شود. علاوه بر این نانوذرات آهن اکسید فاقد پوشش، دارای فعالیت شیمیایی زیادی بوده و به آسانی در مجاورت هوا اکسید می‌شوند که در نهایت منجر به کاهش خصلت مغناطیسی و پراکندگی آنها می‌شود. بنابراین فراهم کردن پوشش سطحی مناسب و روشهای حفاظت سطحی موثر آنها به منظور حفظ پایداری این نانوذرات بسیار مهم است.

برخی روش‌های پوشش‌دهی برای حفظ پایداری نانو ذره‌های مغناطیسی توسعه یافته است. این روش‌ها را می‌توان به دو دسته کلی پوشش‌دهی آلی و پوشش‌دهی غیرآلی تقسیم بندی نمود. پوشش های آلی شامل پلیمرها و سورفکتانت‌ها می‌شوند. کربن و اکسیدهای فلزی از جمله پوشش های معدنی می‌باشند. در ادامه نمونه هایی از این روش‌های محافظت سطحی ارائه خواهند شد [۵۶, ۵۵, ۱۵].

۱-۳-۱ محافظت با پلیمر

رفتار پراکندگی نانوذرات بدون پوشش و با پوشش پلیمری در یک ماتریس پلیمری در شکل ۴-۱ نشان داده شده است. همان طوری که در شکل ۴b-۱ دیده می‌شود نانوذرات پوشش داده شده با پلیمر در ماتریس پلیمر تجمع پیدا نکرده‌اند. معمولاً مونومرها وزن مولکولی پایینی دارند و می‌توانند در فضای بین نانوذرات نفوذ کنند و با سایت‌های فعال در سطح آنها برهم کنش می‌کنند. بدین ترتیب فضای درون شبکه‌ای نانو ذرات با زنجیره‌های درشت مولکول پر می‌شود و ذرات از یکدیگر جدا می‌شوند.

همچنین با این روش سطح نانوذرات آب‌گریز^۱ می‌شود که برای امتزاج پذیری ماده‌ی پرکننده و ماتریس حائز اهمیت می‌باشد [۲۴].



شکل ۱-۴: (a) تجمع نانوذرات در مورد نانو ذرات بدون پوشش (b) جدایی ذرات به دلیل پیوند پلیمر

با وجود روش‌های گوناگون پلیمریزاسیون برای اصلاح سطح نانو ذرات، پلیمریزاسیون رادیکالی و پلیمریزاسیون یونی مناسب‌ترین گزینه‌ها می‌باشند. استفاده از پلیمر به عنوان عوامل حفاظتی، وابسته به هدف مورد استفاده از نانوذرات است. مثلاً اگر یک سطح آب‌گریز و پایدار شیمیایی مورد نیاز باشد پلی استایرن یک گزینه مناسب است. برای حفاظت نانوذرات مگنتیت با هدف دارورسانی از پلیمرهای سازگار با محیط بیولوژیکی مانند پلی اتیلن گلیکول و..... که خاصیت آبدوستی نیز دارند استفاده می‌شود [۷۰].

در حالت کلی دو روش برای اصلاح سطح نانوذرات با یک پوشش پلیمر وجود دارد:

الف: روش پیوند به سطح^۲ و **ب:** روش پیوند از سطح^۳.

در روش پیوند به سطح پلیمر از پیش سنتز شده با یک گروه انتهایی مناسب از طریق یک واکنش خاص بین گروه انتهایی و عامل اتصال دهنده به نانوذرات مغناطیسی متصل می‌شود. در مقابل در روش پیوند از سطح زنجیرهای پلیمر، از محل‌های اتصال به نانوذرات مغناطیسی از طریق فرایندهای گرمایی یا فتوشیمیایی شروع به رشد کردن می‌کنند. در مقایسه این دو روش باید گفت که روش پیوند از سطح به دلیل توانایی تنظیم ضخامت پوسته پلیمری با کنترل شرایط سنتز پلیمر، امکان دستیابی به پلیمر با دانسیته‌ی گرافت بالا به سطح مورد نظر ترجیح داده می‌شود [۳۴، ۱].

یکی از روش‌های مناسب برای اصلاح سطح نانوذرات به روش پیوند از سطح، روش پلیمریزاسیون رادیکالی زنده است. سیستم‌های پلیمریزاسیون رادیکالی معمولی به دلیل نوع مراکز در حال انتشار، با واکنش‌های شکستن زنجیر همراه هستند. پایان دو مولکولی و واکنش‌های انتقال زنجیر در این روش‌ها، طول عمر رادیکال‌های مرحله انتشار را محدود می‌کنند. اما در پلیمریزاسیون رادیکالی زنده^۴ پایان دو

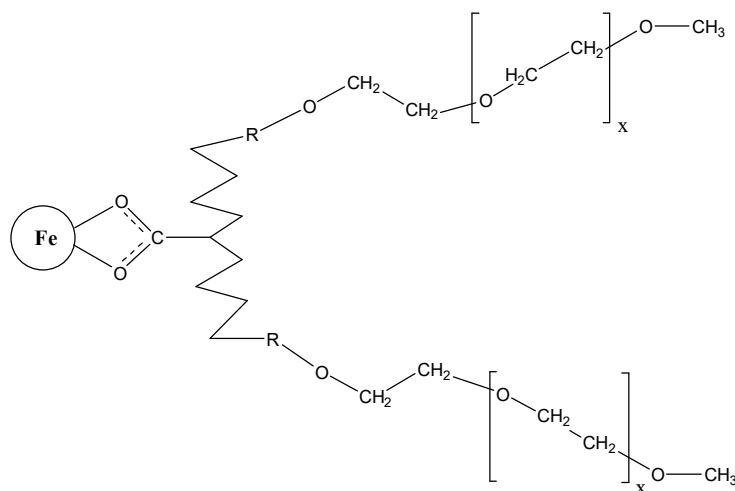
2-Hydrophobic

2-Grafting to

3-Grafting from

3- Living Radical Polymerisation

مولکولی کاهش می‌یابد و طول عمر پلیمرهای در حال انتشار از طریق استفاده از گونه خاموش، افزایش می‌یابد. پلیمریزاسیون رادیکالی زنده به دلیل داشتن مزایایی از قبیل: شرایط آزمایشگاهی آسان، تنوع در مونومرهای قابل استفاده، تهیه پلیمرهایی با توزیع وزن مولکولی پایین بسیار مورد توجه هستند. هریس^۱ و همکاران نانوذرات مغناطیس آهن را با لایه های پلیمری آبدوست پوشش دادند تا پایداری و حلالیت این ذرات در محیط‌های آبی ممکن گردد. برای این هدف، کوپلیمرهای دسته‌ای آبدوست متشکل از سه نوع مونومر، با غلظت های کنترل شده از گروه‌های کربوکسیلیک اسید متصل در بخش های پلی اورتان مرکزی و پلی اتیلن اکسید انتهایمطابق شکل ۱-۵ سنتز شدند. پس از فرایند پوشش-دهی، مقایسه‌ی تعداد سایت‌های اتصال کربوکسیلیک اسید بر روی پلیمر با تعداد سایت های فعال محاسبه شده در سطح نانوذرات، به عنوان تاییدی بر اتصال موفق و چندگانه‌ی پلیمر بر روی سطح گزارش شدند [۲۱].



شکل ۱-۵: بررسی پوشش با کوپلیمر ها

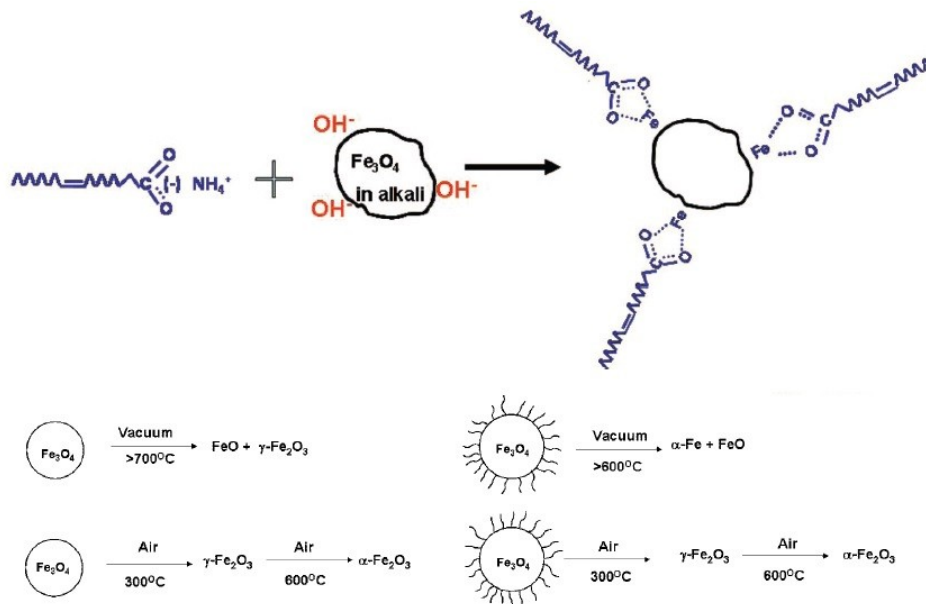
۱-۳-۲ محافظت با سورفکتانت

آییاپان^۲ و همکاران، تاثیر تک لایه‌ی اولئیک اسید به عنوان سورفکتانت را بر روی فرایند کاهش نانوذرات مگنتیت تحت گرمادهی‌هوازی و خلا بررسی کردند. برای این هدف، آن‌ها نانوذرات مگنتیت را در حالت سورفکتانت پوشیده و بدون پوشش با تکنیک ساده‌ی هم‌رسوبی تهیه کردند. در شرایط هوازی، تفاوت چندانی در روند کاهش دو محصول سنتزی مشاهده نشد اما در حالت خلا، محصولات و شرایط واکنش متفاوت بودند، شکل ۱-۶. برهم‌کنش بین گروه‌های سطحی اولئیک اسید و اکسیژن‌های موجود در

1-Harris

2-Ayyappan

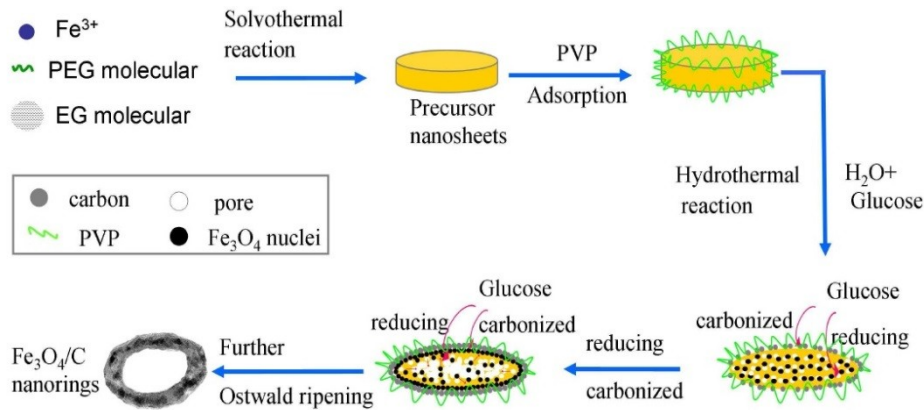
ساختار نانوذرات مگنتیت به عنوان دلیلی بر تضعیف پیوندها در محصولات سورفکتانت پوشیده و کاهش انرژی فعالسازی لازم در فرایند کاهش این ذرات گزارش شده است [۳].



شکل ۱-۶: بررسی تاثیر پوشش‌دهی با سورفکتانت بر فرایند کاهش نانوذرات

۱-۳-۳ محافظت با مشتقات کربن

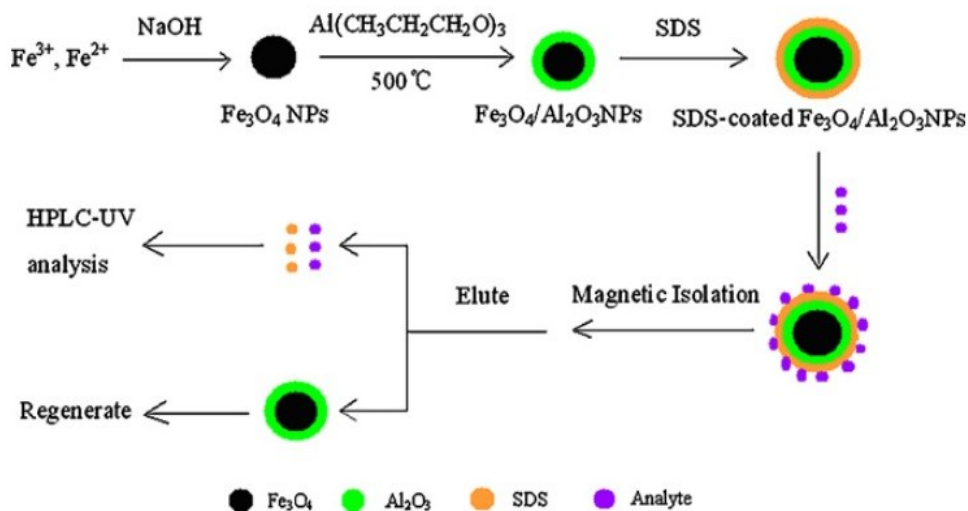
وو^۱ و همکاران نانوحلقه‌های مگنتیت با پوشش کربنی را با ساختار هسته-پوسته طی یک سنتز هیدروترمال ساده تهیه کردند. این نانوحلقه‌ها، کاربری خوبی به عنوان جاذب‌های میکروویو در فرکانس‌های پایین از خود نشان دادند. در این روش سنتزی، گلوکز به عنوان عامل کاهنده، منبع پوشش کربنی برای ذرات مگنتیت می‌باشد. در این روش، با تغییر نسبت گلوکز به آغازگر می‌توان محتوای لایه‌ی کربنی و ویژگی‌های مغناطیسی و جذبی محصولات را تنظیم نمود، شکل ۱-۷ [۸۷].



شکل ۱-۷: سنتز نانوحلقه‌های مگنتیت با پوشش کربنی

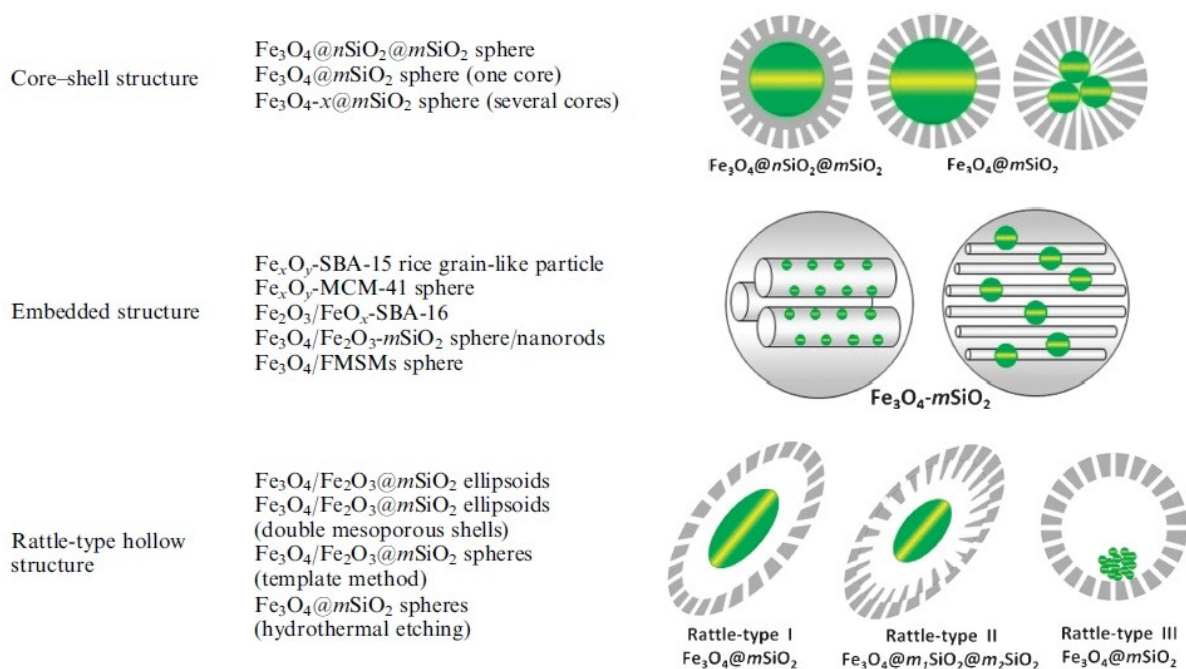
۴-۳-۱ محافظت با اکسید فلزی

سان^۱ و همکاران از آلومینیوم اکسید جهت محافظت از نانوذرات مگنتیت استفاده کردند. براساس گزارش این گروه، این پوشش هم از حل شدن نانوذرات در محیط اسیدی جلوگیری می‌کند و هم باعث افزایش کاربری این ذرات، بدون کاهش خاصیت منحصر به فرد مغناطیسی در آنها می‌شود. در ادامه ذرات پوشش‌دهی شده با سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات اصلاح شدند و در استخراج ترکیب تری متوپریم^۲ از نمونه‌های آیمطابق شکل ۱-۸ کاربرد بالایی از خود نشان دادند. حد تشخیص و حد کمی نانوذرات پوشیده با اکسید فلزی در این روش کاربردی، به ترتیب معادل ۰/۰۹ و ۰/۲۴ میکروگرم بر لیتر بودند [۸۰].



شکل ۱-۸: پوشش‌دهی با آلومینیوم اکسید و بررسی کاربردی

یانگ^۱ و همکاران از سیلیکای متخلخل برای پوشش‌دهی و محافظت از نانوذرات استفاده کردند. آنها روش‌های مختلف را برای قراردادن لایه‌های سیلیکا بر روی سطح به کار بردند. محصولات نهایی برای کاربردهای دارورسانی مورد ارزیابی قرار گرفتند. در این پژوهش مکانیسم‌های مختلف جهت آزادسازی دارو در محل معین از جمله تغییر pH، پتانسیل اکسایش-کاهش، تابش نوری و دما مطابق شکل ۱-۹ مورد بررسی قرار گرفته و گزارش شدند [۸۹].

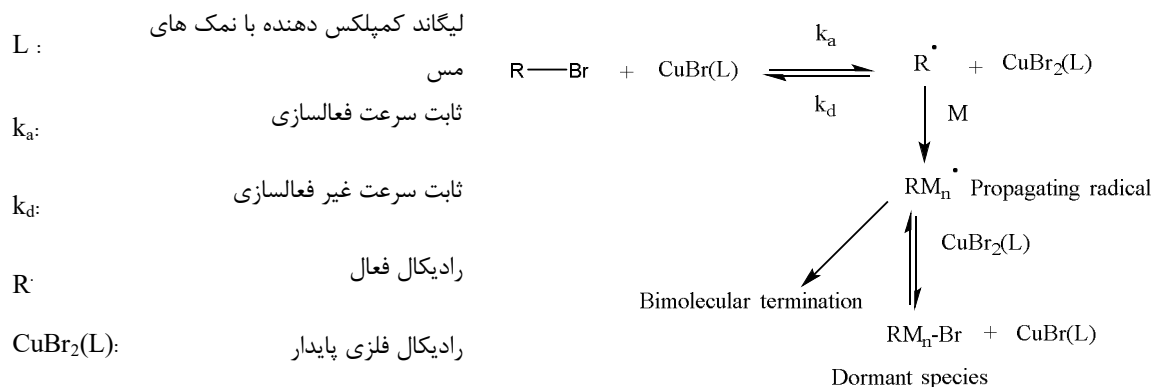


شکل ۱-۹: روش‌های مختلف پوشش‌دهی با سیلیکا

۱-۴ پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP)

پلیمریزاسیون رادیکالی انتقال اتم (ATRP) یکی از روش‌های پلیمریزاسیون رادیکالی زنده است. تولید رادیکال در این روش از طریق یک هالید آلی که تحت واکنش برگشت پذیر ردوکس قرار می‌گیرد، می‌

باشد. این واکنش با ترکیبی شامل فلز واسطه مانند هالید مس کاتالیز می‌شود. مکانیسم فرایند به شرح زیر، شکل ۱-۱۰ آمده است [۵۴].



شکل ۱-۱۰: مکانیسم پلیمریزاسیون ATRP

برای اجرای واکنش ATRP موفق، نیاز به غلظت کم آغازگر که سریع هم تشکیل شود، می‌باشد. به طوریکه همه گونه‌های در حال انتشار به طور همزمان رشد کنند و در نتیجه پلیمری با توزیع جرم مولکولی باریک به دست آید. غیر فعالسازی برگشت پذیر سریع رادیکال‌های در حال انتشار، جهت پایین نگه داشتن غلظت‌های رادیکالی و کم کردن پایان دو مولکولی در پلیمرهای زنده نیاز می‌باشد. این روش مزیت‌های فراوانی دارد. تهیه پلیمرهایی با توزیع وزن ملکولی پایین تنها یکی از این مزیت‌ها می‌باشد. یکی دیگر از مزایای این روش استفاده از طیف گسترده‌ای از مونومرها و تشکیل کوپلیمرهای دسته‌ای با قطبیت متفاوت است [۴۲]. از جمله مونومرهای پرکاربرد در این روش، آکریل آمیدها هستند [۲۳، ۸۸]. سونمز^۱ و همکاران با استفاده از روش ATRP پلی آکریل آمید را بر روی سطح پلی استایرن دارای اتصالات عرضی قرار دادند و به عنوان رزین جداسازی یون جیوه به کار بردند [۷۷]. بررسی‌های انجام شده توسط این گروه بر روی سرعت فرایند جذب با استفاده از محلول حاوی یون جیوه با غلظت ۲۱۱/۷ ppm، نشان دهنده‌ی سرعت بالای اتصال این یون‌ها به سطح پلیمر گرفت شده و تبعیت از قانون سرعت درجه‌ی دوم با ضریب همبستگی ۰/۹۸۷ می‌باشند.

۱-۵ کاربردهای نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل‌دار شده

نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل‌دار شده کاربردهای زیادی دارند که مهم‌ترین آنها شامل: جاذب حذف‌کننده فلزات سنگین از محیط‌های آبی، حامل در دارورسانی هدفمند، کاتالیزور هتروژن قابل بازیافت می‌باشند که در زیر به ترتیب و به طور مشروح بحث شده‌اند.

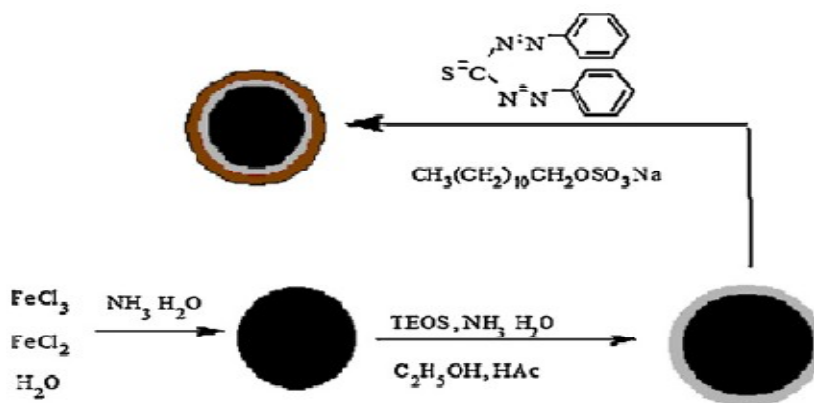
۱-۵-۱ استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 عامل دار شده جهت حذف یون های فلزی

امروزه، فعالیت و بهره‌برداری از معدن های مختلف، کودهای شیمیایی مورد استفاده در کشاورزی و فعالیت‌های صنعتی گوناگون منجر به ورود روز افزون کاتیون‌های فلزی سنگین و سمی به محیط زیست می‌شوند. این یون‌ها در آب‌محلولند و از طریق زنجیره غذایی وارد بدن انسان می‌شوند [۵۳]. اگرچه بعضی فلزات سنگین در مقادیر غلظتی پایین از نظر متابولیسمی مورد نیاز بدن هستند اما، مقدار زیاد آنها سمی و سرطان‌زا می‌باشد و موجب‌گستره‌ای از اختلال‌ها و بیماری‌ها می‌شوند [۲۸].

تاکنون از روش‌های مختلفی جهت حذف فلزات سنگین و خطرناک از محیط‌های آبی استفاده شده است که مهم‌ترین آن‌ها شامل: روش‌های رسوب‌دهی [۶۶]، تکنیک‌های جداسازی با غشا [۴۷]، تعویض یون [۱۲] و استفاده از جاذب‌ها [۶۲] می‌باشند.

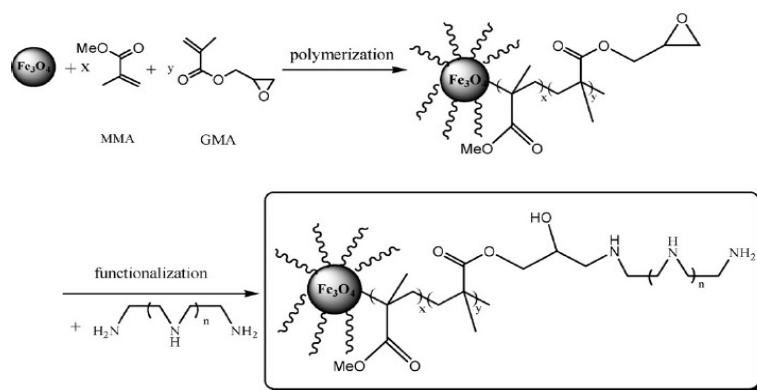
طی دهه گذشته تکنیک‌های جذب جهت تصفیه آب و فاضلاب به جهت داشتن مزایایی از جمله کارایی بالاتر، ارزان بودن، سازگار بودن با محیط زیست و داشتن پتانسیل جذب-و جذب به طریق ساده بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۸]. افزون بر تمام مزیت‌های ذکر شده درمورد تکنیک جذب، نانوجاذب‌های مغناطیسی Fe_3O_4 عامل‌دار شده، با استفاده از آهنربا یا اعمال میدان مغناطیسی به طور آسان و سریع از محلول‌ها جدا می‌شوند که منجر به کاهش هزینه و زمان، نسبت به سایر روش‌های مبتنی بر جذب می‌شوند (۲۵). نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل‌دار شده، که جهت حذف کاتیون‌های فلزی سنگین استفاده می‌شوند، شامل مولکول‌ها یا زنجیره‌های پلیمری مختلف می‌باشند. در زیر به چند مثال در همین ارتباط اشاره می‌کنیم.

چنگ^۱ و همکاران، مولکول دیتیزون را بر روی سطح نانوذرات اکسید آهن سایلیله قرار داده و از نانوجاذب بدست آمده جهت استخراج مقادیر ناچیز از یون های کروم، مس، سرب و روی موجود در نمونه های زیستی استفاده نمودند [۱۰]، شکل ۱-۱۱ در شرایط بهینه، حدود تشخیص این روش جداسازی به ترتیب برای یون های کروم، مس، سرب و روی با مقادیر ۳۵، ۱۱، ۶۲ و ۸ نانوگرم بر لیتر گزارش شده اند.



شکل ۱-۱۱: عامل دار کردن سطح نانوذرات اکسید آهن با مولکول های دیتیزون

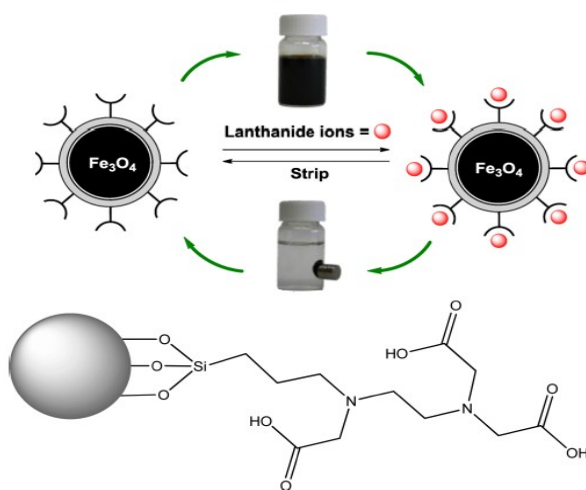
شن^۱ و همکاران پلیمریزاسیون را بر روی سطح نانوذرات مگنتیت مطابق شکل ۱-۱۲ انجام داده و سپس توسط مولکولهای آمینی، محصول را جهت جداسازی یونهای کروم و مس اصلاح نمودند [۶۹]. بررسی های ایزوترمی این گروه نشان داد که ظرفیت جذب یون های مذکور با تعداد گروه های آمینی و درصد نیتروژن موجود در سطح نانوذرات رابطه ی مستقیم دارد.



(n = 0, EDA-NMPs; n = 1, DETA-NMPs; n = 2, TETA-NMPs; n = 3, TEPA-NMPs)

شکل ۱-۱۲: اصلاح سطح نانوذرات پوشیده با پلیمر توسط مولکول های آمین دار

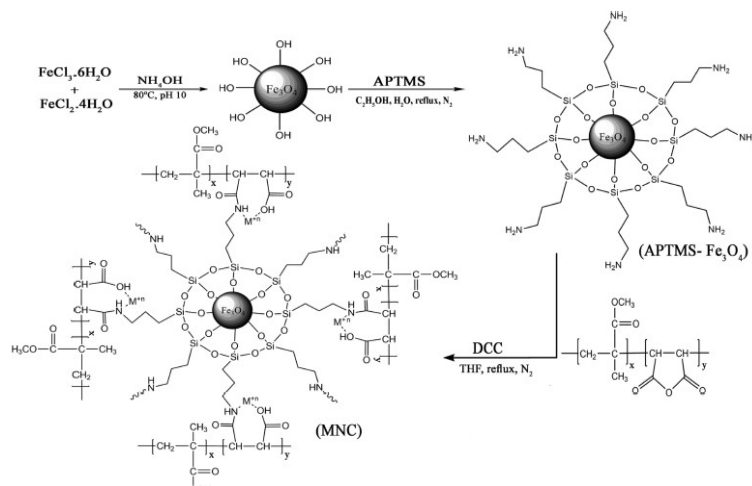
دوپونت^۲ و همکاران مولکول های حاوی EDTA را بر روی سطح نانوذرات مگنتیت مطابق شکل ۱-۱۳ قرار دادند و در جداسازی یونهای نادر در حالت محلول بررسی کردند [۱۳]. ظرفیت بالای جذب (۱۰۰ تا ۴۰۰ میلی گرم بر گرم) این نانوذرات مربوط به قطر کوچک ذرات (۲۰-۱۰ نانومتر) و مساحت بالای آنهاست (۸۵-۱۴۰ مترمربع بر گرم).



شکل ۱-۱۳: جداسازی یون های نادر با مولکول های حاوی EDTA

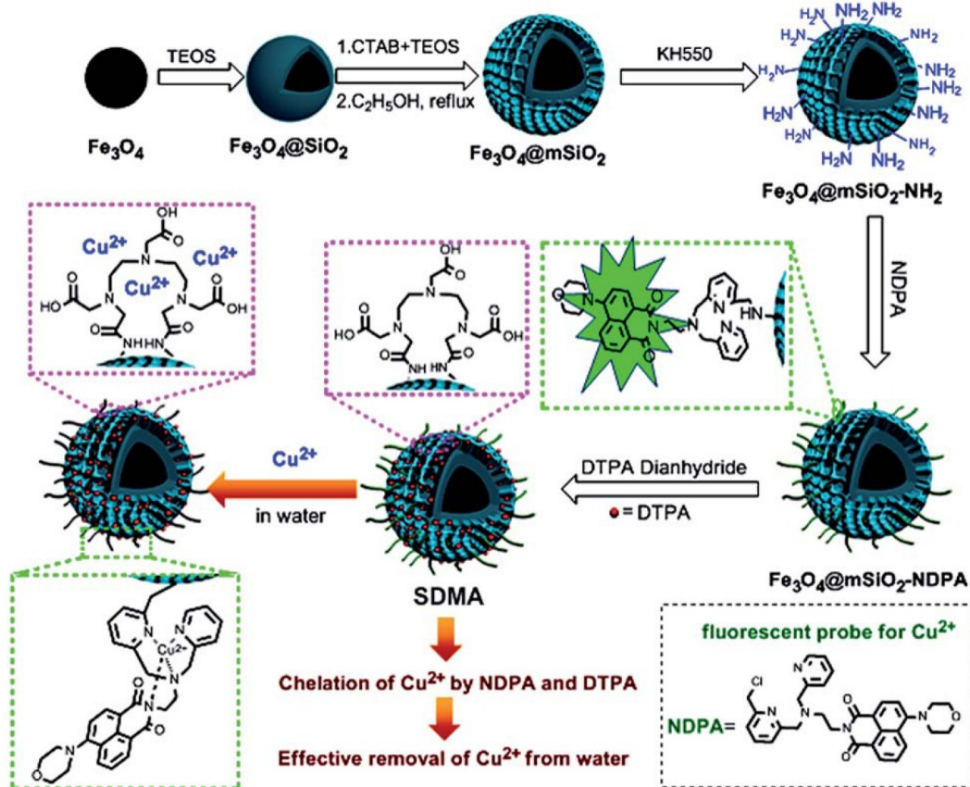
1. Shen
2. Dupont

در نانوکامپوزیت سنتز شده توسط معصومی و همکاران، نانوذرات مگنتیت عامل دار شده با گروه های آمینی در کنار کopolyمیری از متیل متاکریلات و مالئیک انیدرید مطابق شکل ۱-۱۴ دیده میشوند. توانایی جذب یونهای مختلف از جمله روی، کروم، مس و کبالت توسط این محصول پس از بهینه سازی مجموع عوامل موثر بر فرایند جذب بررسی شده است. براساس مطالعات سنتیکی و ایزوترمی بر روی این نانوکامپوزیت مغناطیسی، قانون سرعت شبه درجه ی دوم و مدل جذبی لانگمویر در تطابق با فرایند جذب معرفی شده اند [۴۱]. به ترتیب برای یون های کبالت، کروم، روی و کادمیوم مقادیر ظرفیت بیشینه ی جذب معادل ۹۰/۰۹، ۹۰/۹۱، ۱۰۹/۸۹ و ۱۱۱/۱۱ میلی گرم بر گرم گزارش شده اند.



شکل ۱-۱۴: سنتز نانوکامپوزیت کopolyمیری

کیو^۱ و همکاران نانوکامپوزیت مغناطیسی خود را با استفاده از یک ترکیب نفتال ایمیدی دارای خاصیت فلئورسنت مطابق شکل ۱-۱۵ سنتز کردند. محصول نهایی آنها توانایی خوبی در جداسازی یون های مس از خود نشان داد [۶۱]. در تعادل حاصل از فرایند جذب، مقدار ۳ میلی گرم از این نانوجاذب می تواند با کارایی بالای ۰.۸۰، یون های مس را از ۱۰ میلی لیتر محلول با غلظت ۱/۵ میلی گرم بر لیتر جذب نماید.



شکل ۱-۱۵: سنتز نانو کامپوزیت هسته-پوسته

یوان^۱ و همکاران پس از سنتز نانو ذرات آهن اکسید (Fe_3O_4) و واکنش سایلیلاسیون، آغازگر واکنش ATRP را به سطح متصل کردند. سپس گرافت پلیمر گلايسيدیل متاکریلات به سطح نانو ذرات با روش پلیمریزاسیونی ATRP انجام شد. جهت فعال سازی پلیمر گرافت شده برای کی لیت شدن با کاتیون مس (II)، واکنش بازگشایی حلقه اپوکسید با دی اتیلن تری آمین انجام شد. اندازه گیری میزان کاتیون جذب نشده با روش (ICP-OES)^۲ انجام شد [۹۰]، شکل ۱-۱۶. نتایج این پژوهش نشان دادند که مذکور، کروی شکل با اشباعیت مغناطیسی بالا ($41/9 \text{ emu/g}$) و قطر متوسط (10 nm) می باشند. ظرفیت جذب بیشینه برای یون های مس براساس مدل لانگمویر، مقدار $83/3 \text{ mg/g}$ گزارش شده است.

Family name: Rahmaninia	Name: Arman
Title of Thesis: Surface modification of magnetite nano-particles by molecular and polymeric ligands for toxic metal ion removal from water and as catalyst in organic syntheses	
Supervisor: Dr. Yagoub Mansoori, Dr Farough Nasiri Advisor: Dr. Abolfazl Bezaatpour	
Graduate Degree : PhD	
Major: Chemistry	Specialty: Organic Chemistry
University: Mohaghegh Ardabili	Faculty: Science
Graduation date: 2019/2/20 Number of pages: 126	
Abstract:	
<p>Research Aim:</p> <p>In this project, we report synthesis and characterization of a new acrylamide-based monomer containing rhodanine moiety, N-3-amino-thiazolidine-4-one-acrylamide (ATA). Poly(ATA)-grafted magnetite nanoparticles were prepared using surface-initiated atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) of the monomer on Fe₃O₄ nanoparticles. The synthesis of a new silylating compound containing a birhodanine moiety, i.e. [(E)-5-(3-(3-(trimethoxysilyl)propyl)-4-oxo-2-thioxothiazolidin-5-ylidene)-3-phenethyl-2-thioxothiazolidin-4-one] (TMOS-BIRD) have been reported. (TMOS-BIRD) has been synthesized and used for silylation of magnetite nanoparticles (MNPs). A magnetically supported Mo(VI) catalyst was then prepared by deposition of dichlorobis-(dimethylformamide)dioxomolybdenum (MoO₂Cl₂(dmf)₂) on MNP@BIRD.</p> <p>Research Method:</p> <p>The nanoparticles were characterized by FT-IR analysis, scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), and vibrating sample magnetometry (VSM). NMR spectra were obtained on Bruker Avance 250 MHz and 400 MHz spectrophotometers. Mass spectrum of BIDP was recorded on an Agilent GC-Mass 5977A Series MSD. The FT-IR (KBr) spectra were recorded on a PerkinElmer RXI spectrophotometer (2 w/w% in KBr, resolution 4 cm⁻¹, scan no. 6). TGA-DTA curves of the powdered samples were obtained on a Linseis STA PT 1000. Elemental analyses of the samples were performed on an Elementar CHN-O-Rapid FOSS instrument. XRD measurements were done on a diffractometer (Philips, X-Pro) at room temperature. The instrument was equipped with an X-ray radiation source using Cu K_α (λ = 0.15406 nm). The diffractograms were obtained in 2θ range of 10–80° with scanning rate 1°/min. The SEM images were recorded on a LEO 1430VP instrument. The TEM images of samples were obtained by using a transmission electron microscope (Philips CM30) with an acceleration voltage of 80 kV. Vibrating sample magnetometer with a maximum magnetic field of 10 kOe (VSM, Maghnatis Daghig Kavir Co., Iran) was used for magnetization measurements at room temperature. Dispersing of the nanoparticles was done in a Parsonic 7500S ultrasonic bath (PARS NAHAND ENGG. Co., Iran). UV-Vis measurements were carried out on a Cecil CE 1021 spectrometer at λ_{max} = 530 nm. The pHs of the solutions were adjusted electrochemically using a pH meter (Metrohm).</p>	
Findings:	

The amount of the grafted polymer was 209 mg/g, as calculated from thermo gravimetric analysis (TGA) experiment. The capability of poly(ATA)-g-MNPs to remove Co(II) cations was shown under optimal conditions of contact time, pH, adsorbent dosage and initial Co(II) concentration. About 86% of the Co(II) cations were removed over seven min. Based on thermogravimetric analysis (TGA), the birhodanine content of the prepared nano-particles (NPs) was obtained as 48 mg g⁻¹. The capability of MNP@BIRD for removal of Co(II) ions was shown after optimizing of adsorption conditions. Transmission electron microscopy (TEM) images clearly showed the shell formation of approximately 9.1 nm around MNPs with 20-30 nm diameter. Based on thermogravimetric analysis (TGA), the loaded amount of the catalyst was obtained as 77.3 mg g⁻¹. Cyclooctene was used as a model substrate to optimize the reaction conditions, and the prepared magnetically retrievable catalyst was then used for epoxidation of various alkenes by *t*-butyl hydroperoxide (TBHP) as oxidant under solvent-free condition. The catalyst showed excellent conversion (~97%), good turn over frequency (~383 h⁻¹), and a short reaction time (10 min) at 95°C for epoxidation of cyclooctene.

Conclusion:

Based on the obtained results, poly(ATA)-g-MNPs are stable and reusable and could be potentially applied to water treatments in efficient and fast removal of Co(II) cations. MNP@BIRD NPs are stable, reusable and can be efficiently used in water and wastewater treatment processes and A highly efficient and magnetically retrievable supported Mo(VI) catalyst was synthesized and characterized which was successfully used to epoxide reaction of alkenes.

Keywords: ATRP, Birhodanine, Catalysis, Epoxidation, Magnetic adsorbent, Poly(acrylamide), Removal of metal ions.



Department of Applied Chemistry
Faculty of Basic Science
University of Mohaghegh Ardabili

**A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of
Doctor of Philosophy (Organic Chemistry)**

Title :

Surface modification of magnetite nano-particles by molecular and polymeric
ligands for toxic metal ion removal from water and as catalyst
in organic syntheses

Supervisors :

Prof. Yagoub Mansoori (Ph. D)
Prof. Farough Nasiri (Ph. D)

Advisor :

Dr. Abolfazl Bezaatpour (Ph. D)

By:

Arman Rahmaninia

February– 2019