

سنتز و شناسایی پلی اکسومولیبیدات متصل بر روی سطح نانو ذرات مغناطیسی به عنوان کاتالیزور جدید کارآمد و قابل بازیابی در واکنش‌های اپوکسایش الفین‌ها

زینب مرادی شوئیلی^{۱*}، مریم زارع^۲، حدیقه سادات حسینی^۳، مجتبی باقرزاده^۴

^۱ استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

^۲ استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان، گلپایگان، ایران

^۳ دانشجوی دکتری، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

^۴ استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۵/۱۲ تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۷/۰۳ تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۷/۲۵

چکیده

نانوکاتالیزور جدید $Fe_3O_4@MnPO_4$ از طریق اتصال کووالان پلی اکسومولیبیدات $[PMnMo_{11}O_{39}]^{5-}$ بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2$ عاملدار شده با گروه‌های آمینی با موفقیت سنتز شد. نانومواد سنتز شده با استفاده از یک سری از روش‌های طیف سنجی شامل پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روشی (SEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) شناسایی شد. نانوکامپوزیت حاصل، فعالیت کاتالیزوری مناسبی را برای واکنش اپوکسایش الفین‌ها به اپوکسید مربوطه در حضور اکسنده $t-BuOOH$ با بازده و انتخابگری بالا نشان داد. به علاوه، کاتالیزور سنتز شده می‌تواند به راحتی با استفاده از یک آهن‌ربای خارجی از مخلوط واکنش بازیابی شود. آزمایشات بازیابی کاتالیزور نشان داد که این نانوکاتالیزور می‌تواند دست کم تا هفت چرخه کاتالیزوری بدون کاهش قابل ملاحظه‌ای در کارایی آن، مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

کلمات کلیدی: کاتالیزور ناهمگن، Fe_3O_4 ، کاتالیزورهای پلی اکسومولیبیدات، واکنش‌های اپوکسایش.

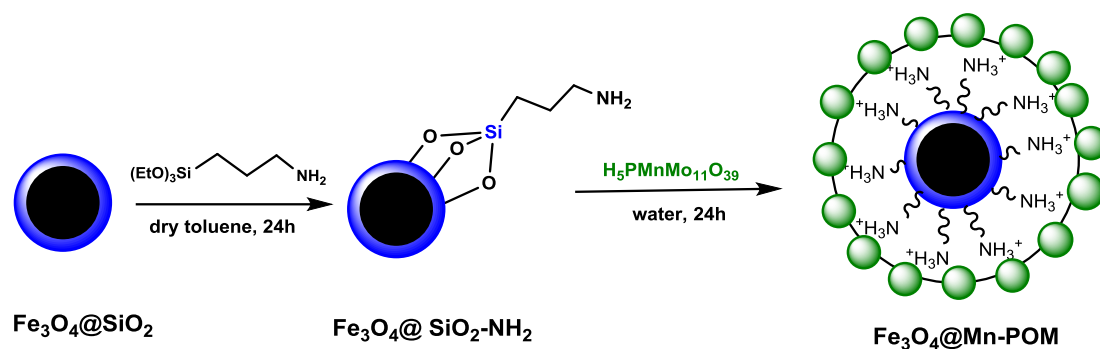
۱- مقدمه

اپوکسایش الفین‌ها و آرن‌ها واکنش مهمی در آزمایشگاه‌ها و صنایع شیمیایی محسوب می‌شود و محصولات این دسته از واکنش‌ها، یعنی اپوکسیدها به عنوان حدواسط‌های سنتزی، به میزان گسترده‌ای در تولید محصولاتمانند سورفکتانت‌ها، رزین‌های اپوکسی و رنگ‌ها به کار می‌روند [۱]. کاتالیز واکنش‌های اپوکسایش به کمک کمپلکس‌های فلزات واسطه به ویژه کمپلکس‌های مولیبدن (VI)، روش شناخته شده‌ای برای سنتز این دسته از ترکیبات می‌باشد [۲]. بنابراین طراحی و سنتز کاتالیزورهایی با انتخابگری بالا و قابلیت بازیابی از مخلوط واکنش، یکی از زمینه‌های چالش برانگیز در این حوزه بوده است [۳].

از آنجایی که جداسازی و بازیابی کاتالیزورهای همگن بسیار مشکل بوده و نیز به علت ملاحظات زیست محیطی، مطالعه کاتالیزورهای ناهمگن مورد توجه محققین و به ویژه صنایع شیمیایی بوده است. یک راه حل جذاب برای این هدف، ناهمگن نمودن کاتالیزورهای مولکولی بر روی سطح بسترهای جامد مانند نانوذرات مغناطیسی می باشد [۴].

نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن به علت قابلیت‌هایی مانند امکان ایجاد گروه‌های عاملی متفاوت بر روی سطح، سمیت پایین، اشباع مغناطیسی بالا و زیست سازگاری، کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف مانند MRI [۵]، جداسازی و نیز تثبیت مولکول‌های زیستی [۶]، رهایش دارو [۷ و ۸] و غیره دارند. افزون بر این، این دسته از مواد به علت سطح ویژه بالا، پراکندگی مکان‌های فعال بر روی سطح خارجی بستر و سهولت جداسازی با استفاده از یک آهن‌ربای خارجی در تهیه کاتالیزورهای ناهمگن مورد توجه بوده‌اند [۹]. با این وجود، نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 ناپایدار بوده و طی فرایند کاتالیزوری تجمع می‌یابند که منجر به کاهش عملکرد کاتالیزوری و پراکندگی آن در مخلوط واکنش می‌شود [۱۰]. یک راه حل مهم و ساده برای رفع این مشکل استفاده از پوسته‌های سیلیکا (SiO_2) می باشد [۱۱]. بنابراین، نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با سیلیکا به عنوان بستر، توجهات زیادی را در تهیه کاتالیزورهای ناهمگن قابل بازیافت به خود جلب کرده است [۱۲-۱۴].

اخیراً، سنتز تعدادی از نانو کاتالیزورهای ناهمگن مولیبدن و پلی اکسوتنگستن بر روی بستر نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 توسط تیم تحقیقاتی ما گزارش شده است که در واکنش‌های اپوکسایش و یا اکسیداسیون سولفیدها با موفقیت به کار گرفته شده‌اند [۹، ۱۷-۱۵]. در این مطالعه نانو کاتالیزور جدید هسته پوسته $Fe_3O_4@MnPO_4$ از طریق اتصال کمپلکس پلی اکسومولیبیدات، $[PMnMo_{11}O_{39}]^{5-}$ ، بر روی سطح عامل دار شده $Fe_3O_4@SiO_2$ با گروه‌های آمینی گزارش شده است (شما ی ۱). نانو کامپوزیت سنتز شده، با استفاده از روش‌های مختلف طیف سنجی شامل میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) و طیف سنجی FT-IR مطالعه و شناسایی شد. خصوصیات کاتالیزوری نانوکامپوزیت تهیه شده در واکنش اپوکسایش اولفین‌ها با استفاده از $t-BuOOH$ به عنوان اکسنده مطالعه شد. نتایج نشان داد که نانو کاتالیزور تهیه شده بازده و انتخابگری بالایی را برای اپوکسایش اولفین‌ها در شرایط ملایم آزمایشگاهی دارا می‌باشد. کاتالیزور به راحتی با استفاده از یک آهن‌ربای خارجی از مخلوط واکنش جدا شده و امکان بازیابی آن برای دست کم هفت واکنش متوالی بدون کاهش قابل ملاحظه در فعالیت کاتالیزوری امکان پذیر می‌باشد.

شماى ۱. مراحل سنتز نانوکاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Mn-POM}$

۲- روش تجربی

۲-۱- دستگاه‌ها و روش‌های آزمایشگاهی

تمامی واکنش‌های شیمیایی غیر از مواردی که مشخص شده است، تحت جو بی اثر انجام شده است. تمام واکنشگرهای شیمیایی از منابع تجاری خریداری و بدون خالص‌سازی مصرف شده است. نانوذرات Fe_3O_4 و نانوذرات هسته پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ به وسیله روشی که پیش از این گزارش شده است [۱۸ و ۱۹] تهیه شدند. داده‌های پراش پرتو X نمونه‌های پودری (PXRD) با استفاده از دستگاه Philips X'Pert MPD diffractometer (Cu-K α X-radiation, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) انجام شد. اندازه‌گیری مقدار مولیبدن نشسته بر سطح بستر و مقدار مولیبدن شسته شده به محلول واکنش با استفاده از طیف سنجی نشر اتمی با پلاسماى جفت شده القایی (ICP-AES) و با استفاده از طیف سنج مدل Perkin-Elmer AA-300 انجام شد. طیف‌های FT-IR نمونه‌ها به صورت قرص‌های KBr با دستگاه طیف‌سنج Alpha-Bruker FT-IR به دست آمد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از دستگاه KYKY-EM3200 تهیه شد. تجزیه عنصری با دستگاه طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS) یا از سری MIRA3 FEG-SEM انجام شد. آنالیزهای کروماتوگرافی گازی (GC) بر روی دستگاه Agilent Technologies 6890N با ستونی به ابعاد $1.00 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 60.0 \text{m}$ انجام شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 عامل‌دار شده با گروه‌های آمینی ($\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{NH}_2$)

نانوذرات مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ سنتز شده به کمک روش‌های گزارش شده در منابع علمی با گروه‌های آمینی عامل‌دار شد [۲۰]. به طور خلاصه، یک گرم از نانوذرات کروی شکل $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ تهیه شده در ۱۰۰ mL تولوئن خشک به مدت ۳۰ دقیقه در حمام آلتراسونیک پخش شد. سپس، ۱ mL از ۳-آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان (APTES) اضافه شده و مخلوط در دمای اتاق به مدت ۲۴ ساعت به شدت هم‌زده شد. مواد جامد به دست آمده چندین بار به ترتیب، با تولوئن و اتانول شستشو داده شد و در آون در دمای 70°C به مدت ۷ ساعت خشک شد.

۲-۳- سنتز نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@Mn-POM$

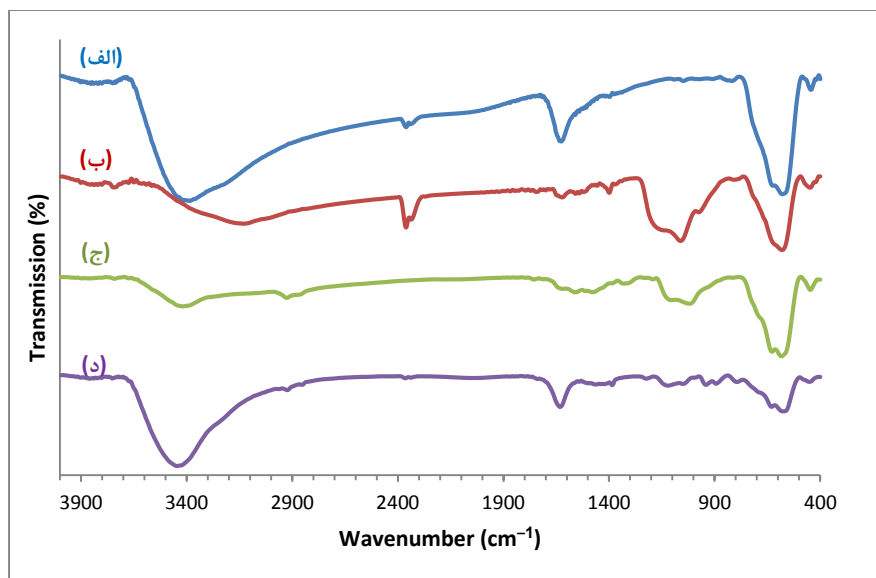
پلی اکسومتالات $[PMnMo_{11}O_{39}]^{5-}$ با استفاده از روشی که پیش از این به وسیله پاتل و همکارانش گزارش شده است، سنتز شد [۲۱]. به طور خلاصه، ۰/۶۱ گرم از $H_3PMo_{12}O_{40}.nH_2O$ در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و pH محلول به وسیله $NaHCO_3$ به ۴/۳ رسانده شد. محلول تا $80^\circ C$ گرم شده سپس ۸۲ میلی گرم $MnCl_2.4H_2O$ به محلول اضافه شد. محلول به مدت یک ساعت در $80^\circ C$ هم‌زده شد و سپس صاف شد. به محلول حاصل، ۳۰۰ میلی گرم از $Fe_3O_4-NH_2$ افزوده شده و مخلوط به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. جامد حاصل سپس به وسیله آهن‌ربای خارجی جداسازی و چندین بار با آب و سپس اتانول شستشو داده شد. محصول به مدت ۸ ساعت در دمای $70^\circ C$ خشک شد.

۲-۴- روش کلی برای بررسی واکنش های کاتالیزوری اپوکسایش

به محلولی از الکن (۰/۲ mmol) در دی کلرواتان، ۵ mg از $Fe_3O_4@Mn-POM$ ، کلروبنزن (۰/۲ mmol) به عنوان استاندارد داخلی و ۰/۴ mmol از t-BuOOH به عنوان اکسنده افزوده شد. مخلوط حاصل به مدت ۶۰-۲۰ دقیقه در $80^\circ C$ هم‌زده شد. پیشرفت واکنش به وسیله GC بررسی شد. تمامی واکنش ها دست کم ۲ بار انجام شده و نتایج با نمونه های استاندارد مقایسه شد.

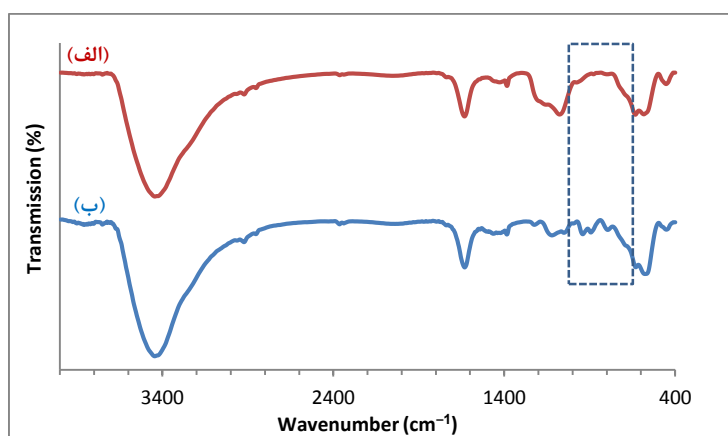
۳- بحث و نتیجه گیری**۳-۱- روشهای شناسایی نانوکاتالیزور $Fe_3O_4@Mn-POM$**

طیف FT-IR ترکیبات سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده است. نوارهای مشاهده شده در 2433 و 1623 cm^{-1} نانوذرات Fe_3O_4 (شکل ۱-الف) مربوط به شیوه های ارتعاشی مولکولهای آب جذب شده بر روی سطح است [۱۶]. نوار تیز در 581 cm^{-1} (مشاهده شده در تمامی طیف ها) و نوار 1061 cm^{-1} (در طیف های ۱-ب و ۱-ج) به ترتیب مربوط به فرکانس ارتعاش کششی پیوندهای Fe-O و Si-O می باشند [۲۲]. نوارهای جذبی مشاهده شده در 1040 ، 942 ، 885 و 799 cm^{-1} طیف مربوط به نانو کامپوزیت $Fe_3O_4@Mn-POM$ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Mo-O، P-O و Mo-O-Mo می باشند که معمولاً برای ارتعاش متقارن پلی اکسومولیبیدات ها شناخته شده است [۲۳]. جابه‌جایی فرکانس های مربوط به پیوندهای Mo-O، P-O و Mo-O-Mo در مقایسه با $H_3PMo_{12}O_{40}$ دلالت بر حضور Mn(II) در ساختار پلی اکسومولیبیدات دارد. نوارهای مشاهده شده در 461 و 426 cm^{-1} مربوط به ارتعاش پیوند Mn-O می باشند [۲۱]. نوارهای مشاهده شده در طیف های FT-IR به روشنی اتصال گونه پلی اکسومتالات $[PMnMo_{11}O_{39}]^{5-}$ را بر سطح $Fe_3O_4-NH_2$ و تشکیل نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@Mn-POM$ را نشان می دهد.



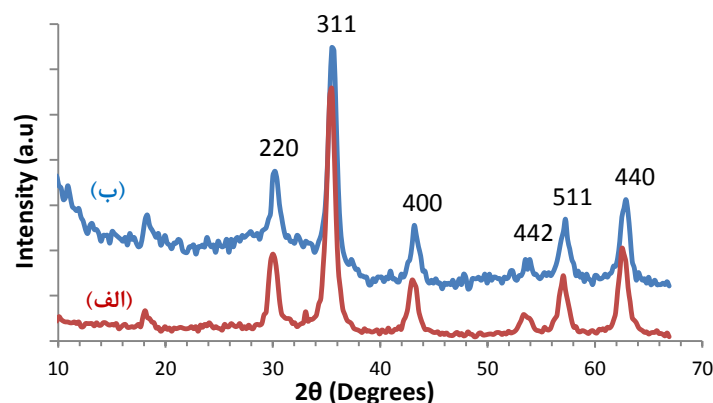
شکل ۱- طیف FT-IR ترکیبات سنتز شده: (الف) Fe_3O_4 (ب) $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ (ج) $\text{Fe}_3\text{O}_4-NH_2$ و (د) $\text{Fe}_3\text{O}_4@Mn-POM$.

در این مطالعه برای تهیه نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@Mn-POM$ ، علاوه بر روش سنتزی که در بالا توصیف شد، پلی اکسومتالات $[PMnMo_{11}O_{39}]^{5-}$ با نانوذرات هسته پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ در حلال آب به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شده و جامد حاصل جداسازی و چندین بار با آب و اتانول شستشو داده شد. پس از خشک کردن، مواد حاصل به وسیله طیف سنجی FT-IR مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده است، عدم مشاهده نوارهای ارتعاش کششی پیوندهای P-O، Mo-O، و Mo-O-Mo در محدوده $1000-700\text{ cm}^{-1}$ ، نشان داد که پلی اکسومتالات $[PMnMo_{11}O_{39}]^{5-}$ بر روی سطح نانوذرات هسته پوسته $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ متصل نشده است. مقایسه این نتایج با طیف FT-IR نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@Mn-POM$ (شکل ۲-ب) به خوبی نشان می دهد که اتصال گونه پلی اکسو مولیبدات، همانطور که در شمای ۱ نشان داده شده است، از طریق گروه های عاملی NH_2 سطح صورت گرفته است.



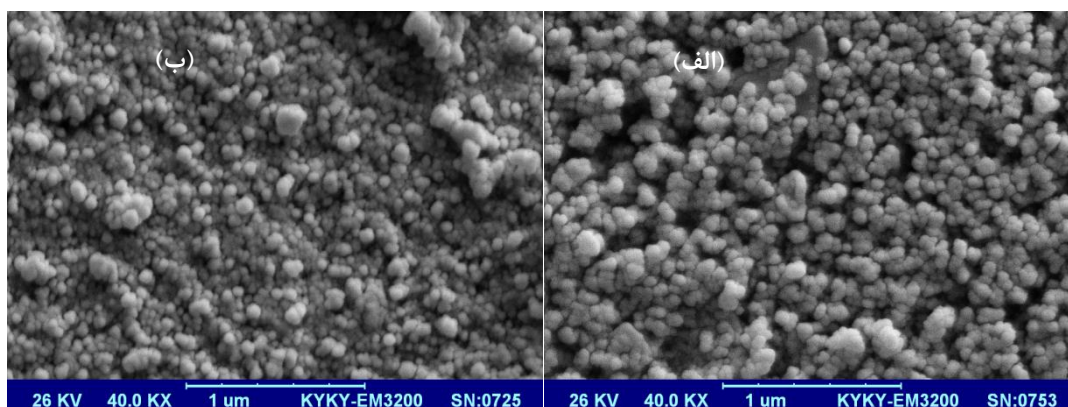
شکل ۲- طیف FT-IR ترکیبات سنتز شده: (الف) با استفاده از بستر عاملدار نشده (ب) نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@Mn-POM$.

پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@Mn-POM$ در شکل ۳ نشان داده شده است. الگوی پراش پرتو ایکس صفحات انعکاس معمول (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) برای فاز مکعبی مرکز وجوه پر را برای نانوذرات Fe_3O_4 نشان می‌دهد [۲۴]. در شکل ۳-ب، پیک پهن مشاهده شده در 2θ بین ۲۰ تا ۳۰° مربوط به لایه نسبتاً نازک و بی‌شکل سیلیکاتی می‌باشد. هیچ گونه پراکندگی ناشی از مراکز پلی اکسو متالات MnPOM در طیف XRD محصول مشاهده نشد.



شکل ۳- پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات (الف) Fe_3O_4 و (ب) نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@Mn-POM$

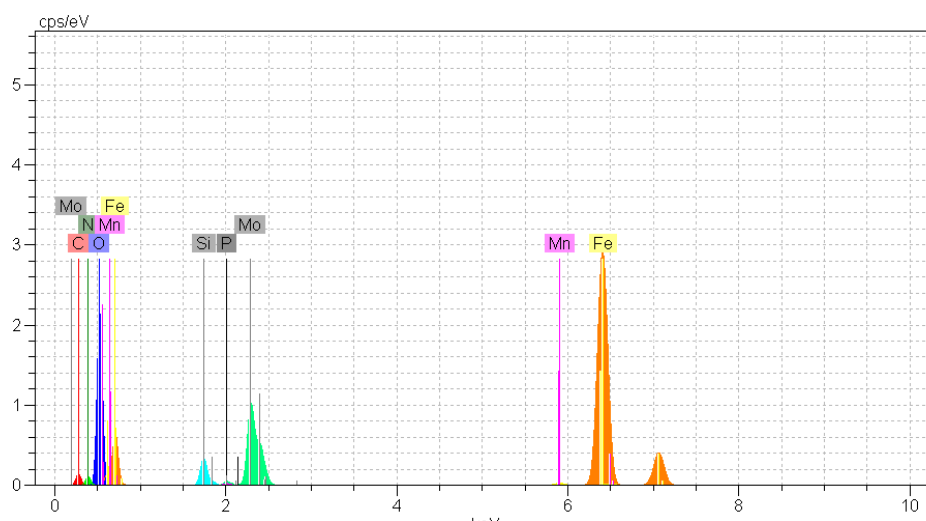
شکل ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مربوط به نانوذرات Fe_3O_4 و نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@Mn-POM$ دلالت بر تشکیل ذرات تقریباً کروی دارد که اندازه قطر تقریبی آنها به ترتیب ۳۵ و ۵۵ nm می‌باشد. همچنین تصاویر SEM نشان می‌دهد که نانوذرات $Fe_3O_4@Mn-POM$ شکل کروی خود را پس از افزایش لایه پلی اکسو متالات بر روی سطح حفظ نموده است.



شکل ۴- تصاویر SEM نانوذرات (الف) Fe_3O_4 و (ب) $Fe_3O_4@Mn-POM$

آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) به منظور مطالعه ترکیب عنصری و پراکندگی آنها بر روی سطح نانو ذرات $Fe_3O_4@Mn-POM$ انجام شد که به روشنی حضور عناصر Fe, O, Si, C, N, Mo, Mn و P را نشان می‌دهد (شکل ۵). مقدار مولیبیدن روی

سطح با استفاده از آنالیز عنصری (wt%) نمونه مقدار تقریبی 0.39 mmol/g از گونه MnPOM را نشان داد. بر اساس داده‌های به دست آمده می‌توان نتیجه گرفت که MnPOM با موفقیت بر روی بستر $Fe_3O_4-NH_2$ متصل شده است.



شکل ۵- آنالیز پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات $Fe_3O_4@Mn-POM$.

۳-۲- بررسی واکنش‌های اپوکسایش اولفین‌ها با استفاده از نانو کاتالیزور $Fe_3O_4@Mn-POM$

ماده جامد $Fe_3O_4@Mn-POM$ که به خوبی شناسایی شده، به عنوان کاتالیزور در اپوکسایش فاز مایع سیکلواکتن به عنوان سوبسترای مدل و با استفاده از t-BuOOH به عنوان اکسنده، تحت شرایط و حلال‌های متفاوت برای تولید اپوکسید به عنوان محصول اصلی مورد آزمون قرار گرفت (جدول ۱). برای مقایسه، میزان بازده اکسایش سیکلواکتن در حلال‌های متفاوت (متانول، دی‌کلرومتان، کلروفرم، دی‌کلرواتان و استونیتریل) بعد از ۱ ساعت مشخص گردید و دی‌کلرواتان به عنوان بهترین حلال برای این سیستم شناخته شد. حلال‌های کوئوردینه شونده مانند متانول به وضوح سبب کاهش قابل توجهی در فعالیت کاتالیزوری می‌شوند، زیرا مشابه ترشیوبوتیل‌الکل (محصول جانبی حاصل از تجزیه t-BuOOH) برای کوئوردینه شدن به مرکز فلزی با اکسنده رقابت می‌کنند و به این ترتیب از انجام واکنش جلوگیری می‌نمایند.

جدول ۱. تعیین نوع حلال در اکسیداسیون سیکلواکتن با استفاده از نانو کامپوزیت $Fe_3O_4@Mn-POM$ *

ردیف	مقدار کاتالیزور (mg)	حلال	درصد تبدیل (%)**
۱	۵	دی‌کلرواتان	۹۹
۲	۵	دی‌کلرومتان	۳۵
۳	۵	کلروفرم	۹۰
۴	۵	آب	۱۹
۵	۵	استونیتریل	۱۲
۶	۵	متانول	۴۰

* شرایط واکنش: 0.2 mmol سیکلواکتن: 0.4 mmol اکسنده t-BuOOH محلول در آب. واکنشها تحت بازروانی به مدت ۱ ساعت انجام شد.
** تبدیل‌های GC بر اساس الکنهای اولیه محاسبه شده است.

به منظور بهبود سرعت تبدیل و راندمان اپوکسایش، نسبت‌های مولی گوناگون از اکسنده و سوبسترا مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲). نتایج نشان داد که مقدار بهینه سوبسترا و اکسنده به ترتیب ۰/۲ و ۰/۴ میلی مول می باشد. همچنین، آزمایش‌های شاهد در غیاب کاتالیزور و در حضور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnPOM}$ درصد تبدیل جزئی را بعد از ۱ ساعت نشان می‌دهند.

جدول ۲. پیداکردن مقادیر بهینه کاتالیزور، سابستریت و اکسیدانت برای اکسیداسیون سیکلواکتن با استفاده از کسنده $t\text{-BuOOH}$ محلول در آب و نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnPOM}$.

ردیف	تبدیل ** (%)	زمان (h)	انتخابگری نسبت به اپوکسید	مقدار کاتالیزور (mg)	مقدار سابستریت (mmol)	مقدار اکسیدکننده (mmol)	دما
۱	>۹۹	۱	۹۹	۵	۰/۲	۰/۴	۸۰
۲	۶۵	۱	۹۶	۵	۱	۲	۸۰
۳	۷۰	۲	۹۶	۵	۱	۲	۸۰
۴	۷۰	۱	۹۹	۵	۰/۵	۱	۸۰
۵	۹۰	۲	۹۵	۵	۰/۵	۱	۸۰
۶	۳۵	۱	۹۸	۵	۰/۲	۰/۴	RT
۷	۲۹	۱	۹۰	-	۰/۲	۰/۴	۸۰

* واکنش‌ها تحت بازروانی در ۱ mL حلال دی کلرواتان انجام شد.
** تبدیل‌های GC بر اساس الکن‌های اولیه محاسبه شده است.

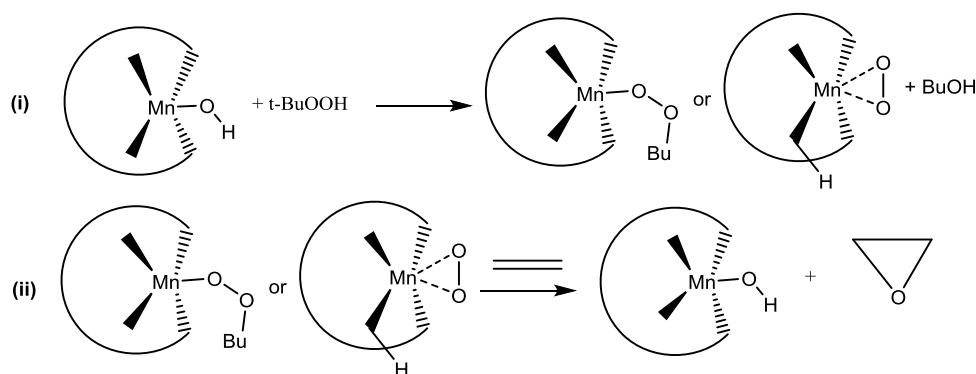
در این قسمت از مطالعات، کاربرد سیستم کاتالیزوری ناهمگن $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnPOM}$ در اپوکسایش الفین‌های گوناگون مورد ارزیابی قرار گرفت. به طوری که در جدول ۳ نشان داده شده است، کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnPOM}$ ، الفین‌ها را به اپوکسید مربوطه با بازده بالا مشابه آنچه برای سیکلواکتن بدست آمد، تبدیل می‌کند. الفین‌های خطی مانند ۱-اکتن و ۱-هپتن که معمولاً واکنش پذیری کمی دارند، در این سیستم بازده بالا و گزینش پذیری عالی نسبت به محصول اپوکسید دارند. در این سیستم کاتالیزوری استایرن و مشتقاتش گزینش پذیری پایینی نسبت به محصول اپوکسید دارند. علاوه بر محصول اپوکسید برای این سوبستراها، بنز آلدهید برای استایرن، استوفنون برای α -متیل استایرن و ۴-متیل بنز آلدهید برای ۴-متیل استایرن نیز مشاهده گردید. درصد تبدیل سیکلوهگزن بعد از ۲ ساعت به ۹۶٪ می‌رسد و گزینش پذیری آن نسبت به محصول اپوکسید تقریباً ۱۰۰٪ است. مشاهده گزینش پذیری بالا برای کاتالیزور ناهمگن مورد بحث در اپوکسایش سیکلوهگزن پیشنهاد می‌کند که واکنش از مسیر رادیکالی پیش نرفته است [۲۵]. پاتل و همکارانش پیش از این پیشنهاد کرده‌اند که در پلی اکسومتالات‌های جایگزین شده با فلزات واسطه، محل فعال کاتالیزوری، مرکز فلز واسطه جایگزین شده می‌باشد و پلی اکسومتالات در واقع، در نقش لیگاندی با ظرفیت بالا برای پذیرش الکترون عمل می‌نماید. در این شرایط، واکنشگر وارد شونده (مانند یک الکن) به طور مستقیم به مرکز Mn(II) متصل می‌شود. در مطالعات آنها نشان داده شده است که با افزایش تعداد مراکز Mn(II) ، فعالیت کاتالیزوری بیشتر می‌شود [۲۶]. افزون بر این، تأثیر نوع فلز واسطه جایگزین شده در ساختار پلی اکسومتالات بر فعالیت کاتالیزوری آنها، نقش فعال مرکز فلز واسطه را

در واکنش اپوکسایش تأیید می نماید [۲۷]. شمای ۲ مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش الکن ها را با استفاده از نانوکاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnPOM}$ نشان می دهد [۲۸].

جدول ۳. اکسیداسیون کاتالیزوری الکنهای مختلف با استفاده از اکسنده $t\text{-BuOOH}$ محلول در آب و نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnPOM}$ *

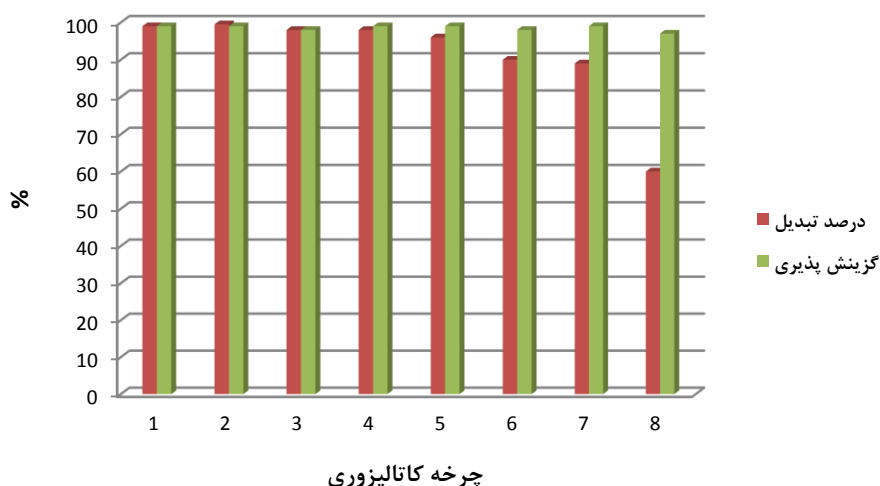
ردیف	سابستریت	تبدیل (%)**	زمان (h)	انتخابگری نسبت به اپوکسید	TON
۱	سیکلواکتن	>۹۹	۱	۹۹	۱۰۱/۵
۲	سیکلوهگزن	۹۶	۲	۹۸	۱۰۰/۵
۳	۱-اکتن	۹۰	۲	۹۰	۹۲/۴
۴	۱-هپتن	۹۲	۲	۹۳	۹۵/۴
۵	استایرن	۸۵	۳	۶۰	۶۱/۵
۶	α -متیل استایرن	۶۶	۳	۵۰	۵۱/۳
۷	۴-متیل استایرن	۶۵	۳	۶۶	۶۷/۷

* واکنش ها تحت بازروانی در ۱ mL حلال دی کلرواتان انجام شد. شرایط واکنش: ۵ mg کاتالیزور: ۰/۲ mmol الکن: mmol ۰/۴ اکسنده $t\text{-BuOOH}$ محلول در آب.
** تبدیل های GC بر اساس الکن های اولیه محاسبه شده است.



شمای ۲. مکانیسم پیشنهادی برای اکسایش الکن ها را با استفاده از نانوکاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnPOM}$

بازیافت و پایداری کاتالیزور با استفاده مجدد از جامد کاتالیزوری طی چرخه های پی در پی از اپوکسایش سیکلواکتن و در شرایط یکسان امتحان شد. بدین منظور، بعد از کامل شدن اپوکسایش سیکلواکتن در دمای واکنش، کاتالیزور از محلول واکنش جدا گردیده و با حلال دی کلرواتان شسته شده و در دمای 70°C خشک شد. بطوریکه در شکل ۶ مشاهده می شود، درصد تبدیل در مدت زمان یک ساعت برای هفت چرخه متوالی یکسان است و درصد گزینش پذیری نسبت به اپوکسید تا چرخه هشتم همچنان بالا است. افزون بر این، پس از جداسازی کاتالیزور، محلول زیر صافی برای فعالیت و تعیین میزان فلز مولیبدن و منگنز بررسی گردید. نتایج نشان داد که عملاً هیچ بازده اضافی در حضور واکنشگرهای جدید پس از طی یک ساعت مشاهده نشد و تقریباً هیچ گونه فلزی در محلول زیر صافی با تکنیک ICP-AES مشاهده نشده است. همچنین، مطالعه داده های طیف FT-IR نیز نشان داد که کاتالیزور بازیافت شده از واکنش های اپوکسایش در مقایسه با $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{MnPOM}$ تغییر ساختار نداشته است.



شکل ۶. بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور Fe₃O₄@MnPOM در اپوکسایش گزینش پذیر سیکلوکتن (شرایط واکنش: ۵ mg کاتالیزور، ۰/۲mmol سیکلوکتن، ۰/۴ mmol t-BuOOH، ۱ mL دی کلرواتان، ۸۰°C، ۱h).

مقایسه نتایج به دست آمده از سیستم کاتالیزوری حاصل با فعالیت کاتالیزورهای ناهمگن بر پایه پلی اکسومتالات که پیش از این در منابع گزارش شده، نشان می دهد که Fe₃O₄@MnPOM در مدت زمان کوتاهی از واکنش، فعالیت و گزینش پذیری بالایی را در واکنش اپوکسایش الکنها دارد (جدول ۴).

جدول ۴. مقایسه نتایج به دست آمده برای اپوکسایش سیکلوکتن به وسیله Fe₃O₄@MnPOM با عملکرد کاتالیزورهایی که در منابع گزارش شده است.

ردیف	کاتالیزور	اکسنده	دما	حلال	زمان (h)	تبدیل (%)	انتخابگری (%)	منبع
۱	Fe ₃ O ₄ @MnPOM	t-BuOOH	۸۰	دی کلرواتان	۱	>۹۹	۹۹	این مطالعه
۲	C _{S10} [Mn ₄ (H ₂ O) ₂ (PW ₉ O ₃₄) ₂].13H ₂ O	O ₂ /t-BuOOH	۵۰	فاقد حلال	۲۴	۴۳	۹۹	۲۶
۳	* PTA/Si-imid@ Si-MNPs	t-BuOOH	۷۰	دی کلرواتان	۶	۹۵	۹۵	۲۹
۴	** PMA@PMO-ILs	t-BuOOH	۵۰	کلروفرم	۹	۷۸	۹۹	۳۰
۵	*** [Dopy] ₃ [PW ₁₂ O ₄₀]	H ₂ O ₂ (30%)	۸۰	DMF	۱	۶۹	۱۰۰	۳۱

* PTA/Si-imid@ Si-MNPs = phosphotungstic acid supported on imidazole functionalized silica coated cobalt ferrite nanoparticles

** PMA@PMO-ILs= immobilized 12-phosphomolybdic acid (PMA) on mesoporous organosilicas containing imidazolium cations

*** Dopy= N-n-dodecylpyridinium tetrafluoroborate

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، نانوکامپوزیت $Fe_3O_4@MnPO_4$ از اتصال پلی اکسومولیبیدات جایگزین شده با Mn، یعنی $[PMnMo_{11}O_{39}]^{5-}$ به گروه‌های عاملی NH_2 نشانده شده بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی هسته پوسته $Fe_3O_4@SiO_2$ سنتز و به وسیله روش‌های مختلف طیف‌سنجی شناسایی شد. یکی از مزایای مهم این نانوذرات تهیه شده، سهولت و سرعت بازیابی آن از مخلوط واکنش به کمک یک آهن‌ربای خارجی، به جای استفاده از روش‌های وقت‌گیر و نه چندان کارآمد مانند سانتریفیوژ و صاف کردن است. نانوکامپوزیت تهیه شده واکنش پذیری مورد قبولی را در واکنش اپوکسایش الفین‌ها، با بازده و گزینش‌پذیری بالا نشان داده است. همچنین، نتایج آزمایش‌ها نشان داد که نانوکاتالیزور ناهمگن تهیه شده از نظر شیمیایی پایدار بوده و می‌تواند برای بیش از هفت چرخه کاتالیزوری بدون کاهش قابل ملاحظه در فعالیت مورد استفاده قرار گیرد.

۵- تشکر و قدردانی

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از معاونت پژوهشی دانشگاه گیلان و دانشکده فنی و مهندسی گلپایگان برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی، ابراز می‌دارند.

۶- مراجع

- [1] Y. Zhu, Q. Wang, R.G. Cornwall, Y. Shi, *Chemical Reviews*, **114** (2014) 8199.
- [۲] امینی، مجتبی، مجله شیمی کاربردی، شماره ۳۸ (۱۳۹۵) ص ۸۵.
- [3] X. Zheng, L. Zhang, J. Li, S. Luo, J-P Cheng, *Chemical Communications*, **47** (2011) 12325.
- [4] S.A. Jadhav, R. Bongiovanni, *Advanced Materials Letters*, **3** (2012) 356.
- [5] R.Y. Hong, B. Feng, L.L. Chen, G.H. Liu, H.Z. Li, Y. Zheng, D.G. Wei, *Biochemical Engineering Journal*, **42** (2008) 290.
- [6] W. Xie, N.Ma, *Energy & Fuels*, **23** (2009) 1347.
- [7] L. Chen, L. Wu, F. Liu, X.Qi, Y. Ge, S. Shen, *Journal of Materials Chemistry B*, **4** (2016) 3660.
- [8] M.I. Majeed, Q. Lu, W. Yan, Z. Li, I. Hussain, M.N. Tahir, W. Tremel, B. Tan, *Journal of Materials Chemistry B*, **1** (2013) 2874.
- [۹] بهمنی، منوچهر؛ عباسی، لاله؛ فرجی، محمد، مجله شیمی کاربردی، شماره ۲۶ (۱۳۹۲) ص ۲۹.
- [10] Z. Moradi-Shoeili, M. Zare, M. Bagherzadeh, S. Özkar, S. Akbayrak, *Journal of Coordination Chemistry*, **69** (2016) 668.
- [11] D. Dupont, J. Luyten, M. Bloemen, T. Verbiest, K. Binnemans, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **53** (2014) 15222.
- [12] D. Wang, D. Astruc, *Chemical Reviews*, **114** (2014) 6949.

- [13] S. Shylesh, J. Schweizer, S. Demeshko, V. Schunemann, S. Ernst, W.R. Thiel, *Advanced Synthesis & Catalysis*, **351** (2009) 1789.
- [14] R.K. Sharma, S. Dutta, S. Sharma, *Dalton Transactions*, **44** (2015) 1303.
- [15] Z. Moradi-Shoeili, M. Zare, M. Bagherzadeh, *Journal of Nanoparticle Research*, **18** (2016) 298.
- [16] M. Zare, Z. Moradi-Shoeili, M. Bagherzadeh, S. Akbayrak, S. Özkar, *New Journal of Chemistry*, **40** (2016) 1580.
- [17] M. Zare, Z. Moradi-Shoeili, *Applied Organometallic Chemistry* (2017) DOI: 10.1002/aoc.3611
- [18] L. Buzoglu, E. Maltas, M. Ozmen, S. Yildiz, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **442** (2014) 139.
- [19] W. Li, Y. Deng, Z. Wu, X. Qian, J. Yang, Y. Wang, D. Gu, F. Zhang, B. Tu and D. Zhao, *Journal of the American Chemical Society*, **133** (2011) 15830.
- [20] W. Wu, Q. He, Ch. Jiang, *Nanoscale Research Letters*, **3** (2008) 397.
- [21] A. Patel, S. Pathan, *Journal of Coordination Chemistry*, **65**(2012) 3122.
- [22] X. Le, Zh. Dong, Zh. Jin, Q. Wang, J. Ma, *Catalysis Communications*, **53** (2014) 47.
- [23] H. Salavati, N. Rasouli, *Materials Research Bulletin*, **46** (2011) 1853.
- [24] X. Huang, W. Guo, G. Wang, M. Yang, Q. Wang, X. Zhang, Y. Feng, Zh. Shi, Ch. Li, *Materials Chemistry and Physics*, **135** (2012) 985.
- [25] P. Ferreira, I.S. Goncalves, F.E. Kuhn, A.D. Lopes, M.A. Martins, M. Pillinger, A.Pina, J. Rocha, C.C. Romao, A.M. Santos, T.M. Santos and A.A. Valente, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **10** (2000) 2263.
- [26] K. Patel, B. K. Tripuramallu, A. Patel, *European Journal of Inorganic Chemistry*, (2011) 1871.
- [27] S. Pathan, A. Patel, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52** (2013) 11913.
- [28] X. López, a J.J. Carbó, C. Bo, J. M. Poblet, *Chemical Society Reviews*, **41** (2012) 7537.
- [29] M. Kooti, M. Afshari, *Materials Research Bulletin*, **47** (2012) 3473.
- [30] J. Wang, Y. Zou, Y. Sun, M. Hemgesberg, D. Schaffner, H. Gao, X. Song, W. Zhang, M. Jia, W.R. Thiel, *Chinese Journal of Catalysis*, **35** (2014) 532.
- [31] S.S. Wang, W. Liu, Q.X. Wan, Y. Liu, *Green Chemistry*, **11** (2009) 1589.