

سنز و شناسایی منگنز پورفیرین عامل دار شده با آمین، تثیت شده بر روی سیلیکا - زیر کونیوم فریت و بررسی عملکرد کاتالیستی آن در اکسایش سیکلو هگزان

حمیده بلوچ خسروی، رحمت اله رحیمی^{*}، محبوبه ربانی، علی ملکی

دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

چکیده: در این پژوهش، سعی شده برای اکسایش سیکلو هگزان و دستیابی به فراورده های با ارزش سیکلو هگزانول و سیکلو هگزانول، کاتالیست مناسبی ارایه شود. نانو چند سازه مغناطیسی $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ به عنوان کاتالیست ناهمگن برای اکسایش گزینشی سیکلو هگزان به سیکلو هگزانول با انتخاب پذیری ۱۰۰٪ و بهره وری ۳۶٪ معرفی شده است. دو روش مورد استفاده برای انجام این اکسایش بازروانی و سولووترمال در مایکروویو صنعتی می باشد. نانو ذره های مغناطیسی $ZrFe_2O_4$ با ساختار مزوپروس به شکل گل کلم به عنوان هسته مغناطیسی، با روش سولووترمال سنتز شد و برای محافظت آن در محیط شیمیایی، لایه ای از SiO_2 با روش شیمی تر بر سطح نانو ذره های مغناطیسی نشانداده شد. سپس منگنز تتراکیس (۴- کربوکسی فنیل) پورفیرین ($Mn-TCPP$) بر روی نانو چند سازه تثیت شد تا نانو کاتالیست $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ سنتز شود. به منظور اطمینان یافتن از تشکیل، همه نمونه های سنتز شده در هر مرحله با دستگاه های $FT-IR$ ، XRD ، $FE-SEM$ ، EDX ، VSM و BET مورد بررسی قرار گرفتند. همچنین فعالیت کاتالیستی این نانو چند سازه مغناطیسی در اکسایش سیکلو هگزان، با دستگاه $GC-Mass$ مورد ارزیابی قرار گرفت. از برتری های قابل توجه این کاتالیست می توان به فعالیت چشمگیر، جداسازی از محیط واکنش توسط میدان مغناطیسی خارجی، پایداری مناسب در برابر گرما و محیط واکنش، قابلیت استفاده دوباره تا ۵ مرتبه و اکسایش گزینشی سیکلو هگزان به سیکلو هگزانول با بهره وری مناسب اشاره نمود.

واژگان کلیدی: $ZrFe_2O_4$ نانو ذره های مغناطیسی، مزوپروس، هسته - پوسته، منگنز پورفیرین، اکسایش، سیکلو هگزان.

KEYWORDS: $ZrFe_2O_4$, Magnetic nanoparticles, Mesoporous, Core-shell, Manganese porphyrin, Oxidation, Cyclohexane.

مقدمه

و دستیابی به کاتالیست های مناسب یکی از دغدغه های دانشمندان در حوزه فعالیت های کاتالیستی شده است [۱]. استفاده از کاتالیست های ناهمگن با قابلیت استفاده دوباره آسان همچنان چالش عظیم در شیمی

امروزه اکسایش ترکیب های هیدروکربنی یکی از موضوع های مورد علاقه پژوهشگران است. از آنجا که اکسایش انتخابی این ترکیب ها منبع مناسبی برای تهیه مواد شیمیایی می باشد، این نوع واکنش ها

*Email: rahimi_rah@iust.ac.ir

* عهده دار مکاتبات

و پوشش یکنواختی را بر روی نانو ذره‌های مغناطیس ایجاد می‌نماید. این پوسته، نه تنها از ویژگی مغناطیسی فریت محافظت می‌کند، بلکه باعث ایجاد کاربری‌های تازه آن نیز می‌شود [۳].

یکی از فرایندهای صنعتی موجود برای تبدیل سیکلوهگزان به سیکلوهگزانول و سیکلوهگزانون بر روی کاتالیست نمک کبالت بوده است که در بازه دمایی 150°C – 160°C و فشار ۱ اتمسفر انجام می‌شود. نتیجه این واکنش که به وسیله کاتالیست‌های همگن انجام می‌گیرد، درصد تبدیل کم‌تر از ۶٪ و انتخاب‌گری ۸۰٪ از سیکلوهگزانول و سیکلوهگزانون می‌باشد. به دلیل درصد تبدیل به نسبت کم این واکنش، دانشمندان در تلاش برای بهبود درصد تبدیل سیکلوهگزان و دستیابی به فراورده‌های دلخواه می‌باشند [۱۳]. در این مطالعه، سنتز نانوکاتالیست ناهمگن مغناطیسی $\text{ZrFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2\text{-NH-MnTCPP}$ برای اکسایش سیکلوهگزان، به روش سولووترمال با کمک مایکروویو صنعتی (سولووترمال-مایکروویو) و روش بازروانی در تولید فراورده‌های سیکلوهگزانون و سیکلوهگزانول، مورد نظر بوده است. روند انجام واکنش و تولید فراورده‌ها توسط طیف سنج جرمی و کروماتوگرافی گاز (GC-Mass) مورد شناسایی و بررسی قرار گرفته شد. ویژگی‌های نمونه‌های سنتز شده توسط داده‌های طیف بینی فروسرخ (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترون روبشی (FE-SEM)، طیف سنجی پراکندگی انرژی (EDX)، هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن (BET) و مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM) مورد شناسایی و بررسی قرار گرفته است.

بخش تجربی

همه مواد به کار رفته در این مطالعه از نوع تجزیه‌ای بوده و از شرکت‌های مرک و آلدریچ خریداری شده است. هیچ‌گونه خالص سازی بیش‌تر صورت نگرفته است.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، گروه‌های عاملی نانو ذره‌های سنتز شده، توسط طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) بر روی یک اسپکتروفتومتر Shimadzu FTIR 8400S با شتابک KBr مورد بررسی و شناسایی قرار گرفت. برای شناسایی ویژگی‌های بلوری نانوذره‌های سنتز شده توسط دستگاه پرتو ایکس (XRD) مدل Philips Pw 1730 با تابش $\text{Cu K}\alpha$ استفاده شد. ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM)

صنعتی می‌باشد. به طوری که جداسازی مرکزهای فلزی فعال کاتالیستی با تثبیت کمپلکس‌ها بر روی بسترهای معدنی، کاتالیست‌هایی با ویژگی اکسیدکنندگی یگانه و گزینش پذیری بالا فراهم می‌آورد [۲]. از سوی پورفیرین‌ها و متالوپورفیرین‌ها زیست مولکول‌هایی هستند که نقش مهمی در اکسایش الکل‌ها و آلکان‌ها و اپوکسی کردن آن‌ها دارند [۳]. به همین دلیل، استفاده از این درشت مولکول‌ها، کارایی واکنش‌های اکسایشی ترکیب‌های آلی را افزایش داده است. از آنجایی که متالوپورفیرین‌ها در نقش کاتالیست عیب‌هایی از جمله تخریب خودبه‌خودی، تجمع، سنتز سخت با بازده کم و گران‌قیمت دارند [۴]، در نتیجه لازم است بر بستر مناسبی قرار گیرند تا به سادگی از محیط واکنش جدا شده و قابلیت استفاده دوباره یابند. هسته‌های مغناطیسی یکی از گزینه‌های مناسب برای این منظور می‌باشند.

نانوذره‌های مغناطیسی می‌توانند در انواع طبقه بندی‌ها بسته به ترکیب و ویژگی‌های فیزیکی و زیستی قرار گیرند. به‌طورمعمول بیش‌ترین نانو ذره‌های مغناطیسی برای کاربردهای کاتالیستی و زیست طی شامل آهن اکسید یا ساختار نانو بلوری مگنتیت (Fe_3O_4) و یا مگمیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) پوشش داده شده با پلیمرهای آلی یا معدنی را شامل می‌شود.

Fe_3O_4 با ساختار اسپینلی از طریق آلابیدن با عنصرهای فلزی دیگر نانو ذره‌های تازه (MFe_2O_4) با ویژگی مغناطیسی پیشرفته فعال ایجاد می‌کند. M می‌تواند یون‌های دو ظرفیتی و چهار ظرفیتی (مانند Co^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ti^{4+} و Zr^{4+}) و یون‌های فلزی سه ظرفیتی (مانند Al^{3+} و Cr^{3+}) باشد که میزان اثر این یون‌ها بر ویژگی‌های فریت‌ها در مطالعه‌های بسیار گزارش شده است [۵]. قرار گرفتن یون‌های Zr^{4+} در دو موقعیت بینابینی چهار وجهی و هشت وجهی، ساختار اسپینلی وارون فریت اکسید آهن را ایجاد می‌نماید، به شکلی که یک یون زیرکونیوم جایگزین دو یون Fe^{3+} شده و برای حفظ بار، یون‌های Fe^{3+} به Fe^{2+} کاهش می‌یابد [۶]. از آنجا که این نانو ذره‌های مغناطیسی در محیط‌های واکنشی در معرض تخریب شیمیایی و دمایی قرار دارند، پژوهشگران با قرار دادن لایه‌ای از مواد پلیمری، اکسیدهای فلزی، فلزهای اسطه و یا سیلیکا این ضعف هسته‌های مغناطیسی را تا حدودی مرتفع ساخته‌اند [۷].

برای سنتز این نوع اکسیدهای فلزی فریتی از روش‌های گوناگونی، همچون، سل ژل [۸]، مکانیکی [۹]، سولووترمال [۱۰]، سونوشیمیایی [۱۱]، احتراقی [۱۲] و ... گزارش شده‌است که در این پژوهش از روش سولووترمال استفاده شد.

تترا اتوکسی سیلان (TEOS) به عنوان یک سامانه مناسب در حضور آمونیاک $\text{pH}=10-12$ به ذره‌های سیلیس هیدرولیز می‌شود

سنتز نانو چند سازه $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH_2$

برای عامل‌دار کردن $ZrFe_2O_4/SiO_2$ ، ۱ گرم از این نانو ذره سنتز شده را در ۱۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک در حال بازروانی تحت گاز نیتروژن ریخته شد. پس از گذشت نیم ساعت ۱ میلی‌لیتر ۳-آمینو پروپیل تترا اتیل سیلان (APTES) را به ظرف دارای چند سازه افزوده شده و بازروانی به مدت ۱۸ ساعت ادامه یافت. ماده به دست آمده با تولوئن داغ چندین بار شستشو داده شد تا مقدار فزونی APTES خارج شود، سپس در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آن معمولی قرار داده شد تا خشک شود [۱۶].

سنتز نانو چند سازه $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCP$

۰/۲ گرم از نانو چند سازه $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH_2$ سنتز شده [۱۶] و منگنز تتراکیس (۴-کربوکسی فنیل) پورفیرین استات (MnTCPP) سنتز شده [۱۷] را در ۸۰ میلی‌لیتر DMF در حال بازروانی افزوده شد، پس از گذشت ۸ ساعت فراورده به دست آمده توسط یک آهن‌ربای خارجی از محیط واکنش خارج و توسط آب مقطر و اتانول شستشو داده شد. سپس به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه در آن خلا خشک شد [۱۸].

اکسایش سیکلو هگزان در حضور نانو چند سازه سنتز شده

در این پژوهش فرایند اکسایش سیکلو هگزان و تولید فراورده‌های سیکلو هگزانون و سیکلو هگزانول با متغیرهای زمان و حلال در حضور نانوکاتالیست مغناطیسی $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ در بازه زمانی نیم تا ۴ ساعت به دو روش: بازروانی و سولوترمال-مایکروویو مورد ارزیابی قرار گرفت. ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید (TBHP) به عنوان اکسنده در حضور و نبود حلال استونیتریل، در این اکسایش مورد استفاده قرار گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانو ذره‌های مغناطیسی

طیف FT-IR نانو چند سازه $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ در شکل ۱ نشان داده شده است. نوارها در طول موج‌های 585 cm^{-1} و 455 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های گروه‌های Fe-O و Zr-O می‌شوند و قله‌های 3444 cm^{-1} ، 1645 cm^{-1} و 1398 cm^{-1} اشاره به حضور ارتعاش کششی و خمشی گروه هیدروکسیل مولکول‌های آب جذب شده در ترکیب را دارند [۶]. قله‌های تیز در 1090 cm^{-1} ، 800 cm^{-1} و 470 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن و ارتعاش‌های خمشی

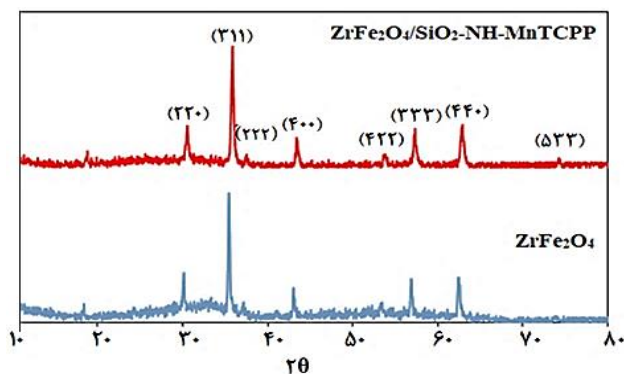
بادستگاه Mira3 Tescan دیده شده است. اجزا عنصری نمونه‌ها با استفاده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) با استفاده از دستگاه VEGAII، Tescan، ساخت کشور جمهوری چک مورد شناسایی قرار گرفت. برای محاسبه مساحت سطح و میزان تخلخل نمونه‌های سنتز شده بر اساس میزان جذب و واجذب نیتروژن مایع از دستگاه BET مدل ASAP 2020 محصول شرکت Micromeritics استفاده شد، و برای اندازه‌گیری رفتار مغناطیسی نانوذره‌ها در دمای اتاق از دستگاه مغناطیس سنج MDKB، Daghighe مغناطیسی کویر ساخت کشور ایران استفاده شد. برای شناسایی فراورده‌های به دست آمده از اکسایش، از دستگاه کروماتوگرافی گازی PerkinElmer Clarus 680 GC مجهز به یک اسپکترومتر جرمی erkinElmer Clarus SQ S 8 استفاده شد.

سنتز نانو ذره‌های مزوپروس مغناطیسی $ZrFe_2O_4$

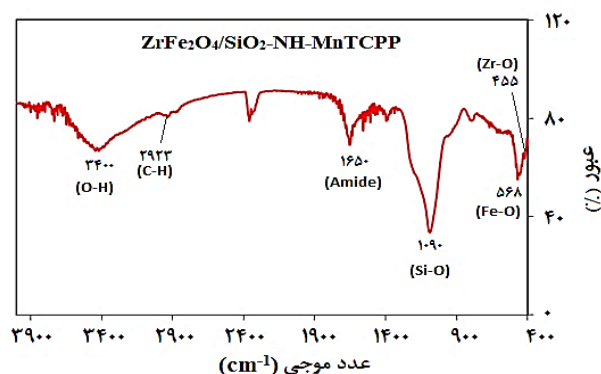
در این پژوهش برای سنتز زیرکونیوم فریت، از روش سولوترمال استفاده شد. طبق این روش، ۴ میلی‌مول (۱/۰۸۲ گرم) آهن (III) کلرید ۶ آبه و ۲ میلی‌مول (۰/۴۶۶ گرم) زیرکونیوم کلرید بدون آب به نسبت ۱:۲ به‌عنوان کاتیون‌های سازنده هسته مغناطیسی در ۷۰ میلی‌لیتر از اتیلن گلیکول به‌عنوان حلال و ۳۰ میلی‌مول (۲/۳۱۲ گرم) آمونیم استات به‌عنوان عامل قلیایی کننده و مورفولوژی دهنده افزوده شد [۱۴]. به یک اتوکلاو ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل شد (pH=۵/۵)، اتوکلاو به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۲۱۰ درجه سلسیوس در آن قرار داده شد، پس از سرد شدن در دمای اتاق، رسوب سیاه به دست آمده چندین بار توسط آب مقطر و اتانول شستشو داده‌شد و به مدت ۱۲ ساعت در آن خلا در دمای ۶۰ درجه سلسیوس قرار داده شد [۱۵].

سنتز نانو چند سازه $ZrFe_2O_4 / SiO_2$

برای سنتز نانو چند سازه $ZrFe_2O_4 / SiO_2$ مقدار مشخصی از نانو ذره مغناطیسی $ZrFe_2O_4$ که از پیش سنتز شده است در مخلوطی از اتانول ۹۹٪ و آب مقطر دوبار تقطیر ریخته و برای پراکنده شدن مناسب به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. برای بالا بردن pH تا حدود ۱۱ مقداری محلول آمونیاک ۲۵٪ به مخلوط افزوده شد سپس در دمای اتاق و همراه با هم‌زدن مکانیکی، تترا اتوکسی سیلان (TEOS) به تدریج به مخلوط افزوده‌شد و پس از گذشت ۲ ساعت رسوب سیاه رنگ توسط آهن‌ربای خارجی از محیط واکنش جدا شد و چندین بار با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و از آن خلا برای خشک شدن نمونه سنتز شده به مدت ۶ ساعت استفاده شد [۳].



شکل ۲ - الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذره‌های $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ و $ZrFe_2O_4$



شکل ۱ - طیف فرسرخ نانو ذره‌های مغناطیسی $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$

برای فازهای دیگر در آن دیده نشد. با توجه به محاسبه‌های انجام شده بر اساس معادله دبای-شرر، اندازه بلورک‌های $ZrFe_2O_4$ و $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ به ترتیب $41/3$ و $26/5$ نانومتر می‌باشد، که پس از پوشش‌دهی فریت با SiO_2 و اصلاح با MnTCPP، اندازه بلورک‌ها کاهش یافته است.

شکل (A-C) ریز ساختار نمونه‌های $ZrFe_2O_4/SiO_2$ و $ZrFe_2O_4$ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و شکل (D) ترکیب عنصری نانوذره مغناطیسی $ZrFe_2O_4$ را با استفاده از طیف سنجی پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX) نشان می‌دهد. ذره‌های $ZrFe_2O_4$ در اندازه نانو با شکل‌های منظم بسیار خوب به طور متوسط 35 نانومتر قطر دارد و به دنبال پوشش SiO_2 و MnTCPP بر روی هسته مغناطیسی، اندازه متوسط نانو ذره‌ها کاهش یافته است. نمودار هیستوگرام توزیع اندازه ذره‌ها در شکل (A,B) آورده شده است. همچنین مطابق داده‌های به دست آمده از EDX زیرکونیوم فریت، نسبت مولی آهن به زیرکونیوم $2:1$ مورد تأیید قرار گرفت.

همدمای جذب و واجذب نیتروژن برای نانوچند سازه‌های $ZrFe_2O_4$ و $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$

شکل (A,B) مساحت سطح و قطر روزه‌های نانوچند سازه‌های مغناطیسی $ZrFe_2O_4$ و $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ با استفاده از همدمای جذب و واجذب نیتروژن مایع را نشان می‌دهد که مطابق همدمای نوع (IV) می‌باشد [۲۴]. طبق داده‌های به دست آمده توسط دستگاه BET مساحت سطح برای نانو ذره‌های مغناطیسی $ZrFe_2O_4$ و $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ به ترتیب 431 و 978 cm^2/g بود. مطابق شکل (B) قطر روزه‌ها در ساختار متخلخل نانو ذره‌های

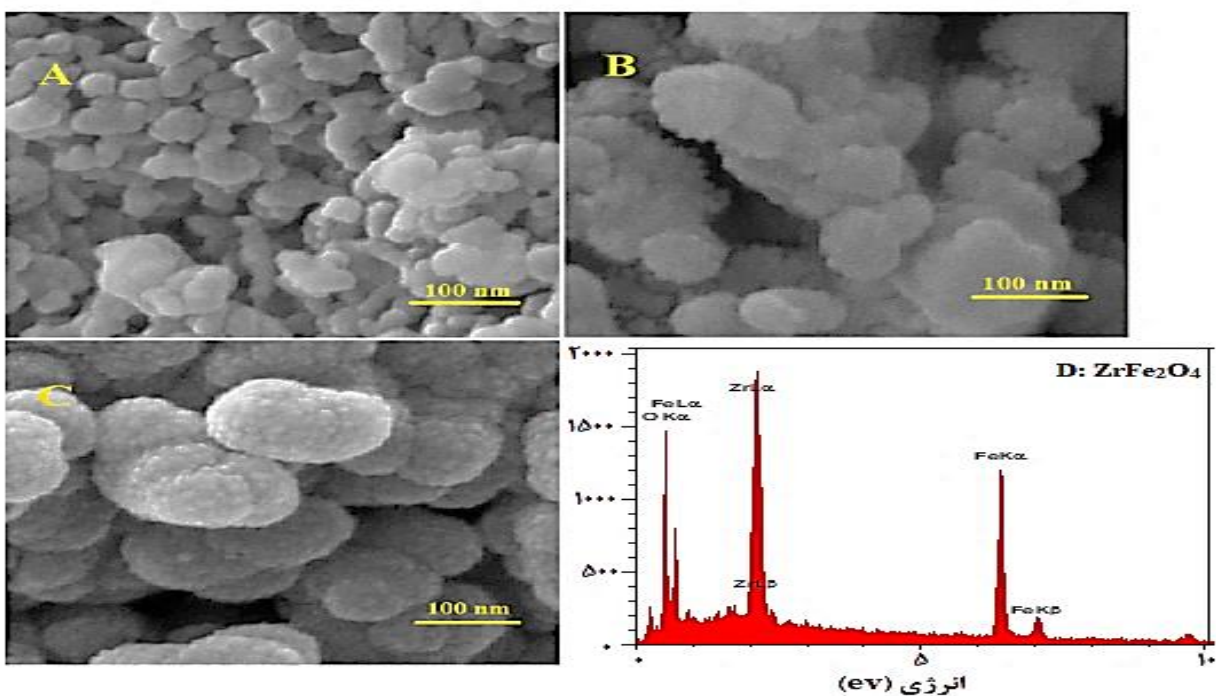
$Si-O$ پوسته سیلیس می‌باشند [۱۵]. یک نوار جذب در 1650 cm^{-1} نشان از تشکیل گروه آمید بین گروه کربوکسیل از گروه منگنز پورفیرین با گروه آمین مربوط به APTES دارد، همچنین نوارهای جذبی 1392 ، 1540 ، 1595 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های متالوپورفیرین هستند. نوار جذبی در بازه $2923-2854$ cm^{-1} به روشنی ارتعاش کششی C-H و 835 cm^{-1} به علت ارتعاش خمشی این پیوند در پروبیل موجود در گروه APTES را نشان می‌دهد که این دلیلی بر اثبات ایجاد پیوند کووالانسی بین این گروه و سیلیسی که نانو ذره $ZrFe_2O_4$ را پوشش داده است، می‌باشد. همچنین نوار جذبی پهن در بازه 3400 cm^{-1} ارتعاش‌های کششی گروه‌های هیدروکسیل موجود در مولکول آب و گروه آمین را نشان می‌دهند [۱۹،۲۰].

شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های $ZrFe_2O_4$ و $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ را نشان می‌دهد. این شکل تأیید می‌کند که در همه نمونه‌ها، یون‌های Fe^{2+} ، Fe^{3+} و Zr^{4+} در دو ساختار چهار وجهی و هشت وجهی در یک ساختار شبیه به شکل اسپینل وارون مگنتیت (گروه فضایی Fd3m، شماره ۲۲۷، با کارت استاندارد JCPDS شماره ۰۱-۰۸۸-۰۳۱۵) قرار گرفته‌اند [۲۱ و ۲۲]. با توجه به فرمول دبای - شرر، اندازه بلورینگی نانو ذره‌ها توسط معادله (۱) قابل محاسبه است:

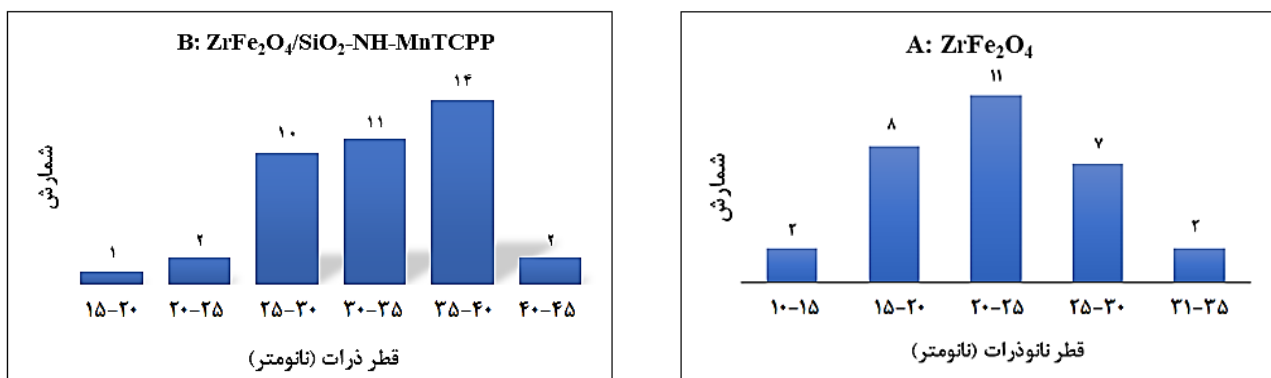
$$D = 0.9\lambda / \beta \cos\theta \quad (1)$$

در این معادله D اندازه دانه‌ی بلوری برحسب نانومتر، λ طول موج پرتو X برابر 0.154056 نانومتر، β برابر با پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع آن و θ زاویه ای است که بلندترین پیک در آن زاویه ظاهر شده است [۲۳].

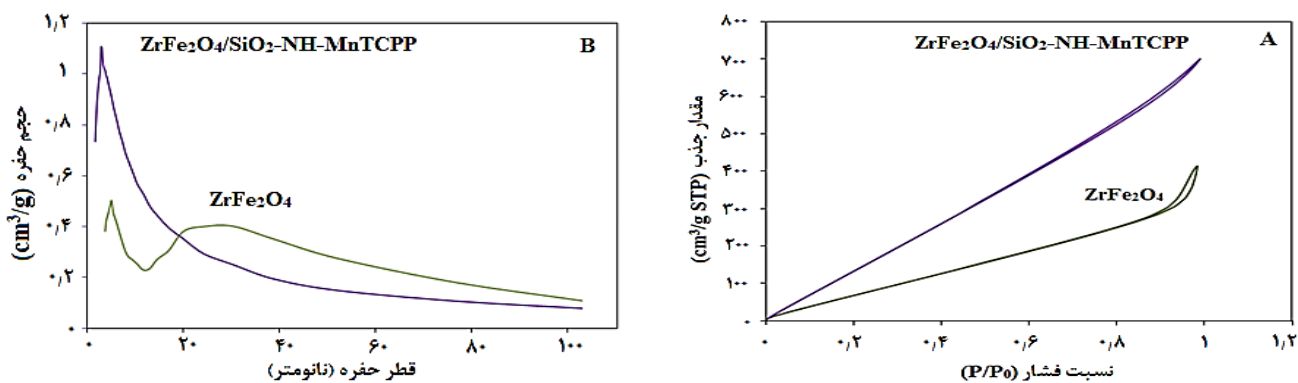
پس از قرارگرفتن سیلیکا به عنوان پوسته و سپس MnTCPP روی سطح نانو ذره‌ها، شدت پیک‌ها کاهش یافته و هیچ پیک اضافی



شکل ۳ - تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (A) $ZrFe_2O_4$, (B) $ZrFe_2O_4/SiO_2$, (C) $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ و (D) تصویر پراکندگی پرتو ایکس نانوذره‌های مغناطیسی $ZrFe_2O_4$



شکل ۴ - نمودار توزیع اندازه ذره‌های $ZrFe_2O_4$ (A) و $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ (B)

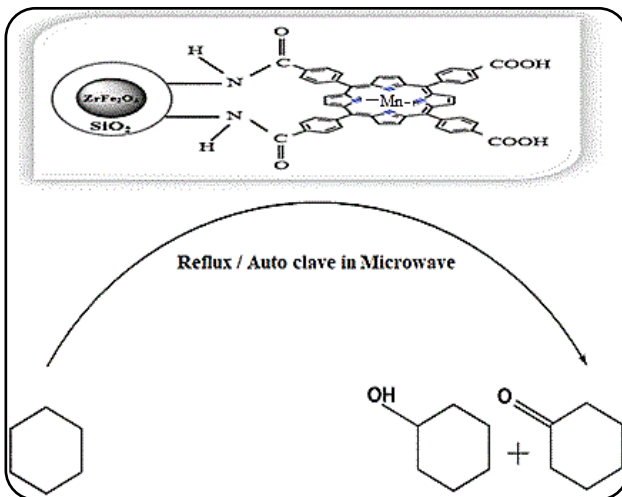


شکل ۵ - (A) هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن و مساحت سطح و (B) اندازه قطر حفره‌های نانو ذره‌های مغناطیسی

جدول ۱ - نتیجه‌های به دست آمده از اکسایش سیکلوهگزان با روش بازروانی در حضور نانوپد سازه در زمان‌های گوناگون

نانوکاتالیست مغناطیسی	زمان					
	۳۰	۶۰	۹۰	۱۲۰	۱۸۰	۲۴۰
سیکلوهگزانون %	۰/۹۱	۲/۰۶	۲/۲۵	۲/۷۶	۲/۹۳	۲/۱۷
سیکلوهگزانول %	-	-	-	-	-	-
بازده تبدیل %	۰/۲	۰/۵	۰/۶۱	۰/۶	۰/۷۱	۰/۷

شرایط واکنش: ۶۳/۵ میلی‌مول سیکلو هگزان، ۶۳/۵ میلی‌مول ترشیو بوتیل هیدروپراکساید و ۳ میلی‌لیتر استونیتریل، ۰/۱ گرم کاتالیست



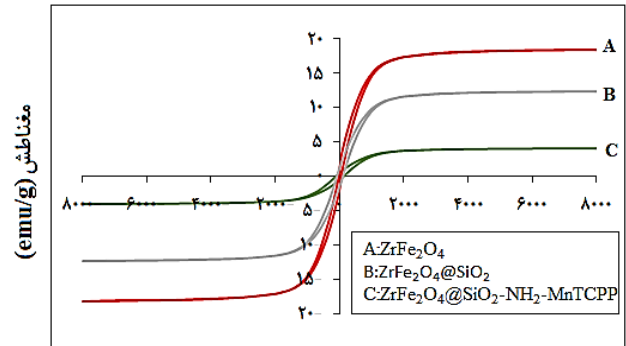
طرح ۱ - طرح‌واره اکسایش سیکلوهگزان و تولید فراورده های سیکلو هگزانون و سیکلو هگزانول

مطالعه کاتالیستی

اکسایش سیکلوهگزان در فاز مایع در حضور نانوکاتالیست $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ با دو روش بازروانی و سولوترمال-مایکروویو [۲۵] مورد مطالعه قرار گرفت (طرح ۱).

فرایند اکسایش به روش بازروانی

در این روش از سیکلوهگزان، اکسید کننده و کاتالیست به نسبت ۱:۵۰:۵۰ در مقدار مشخصی از حلال استونیتریل استفاده شد و به مدت ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه اجازه داده شد تا اکسایش در حالت بازروانی انجام شود. با گذشت هر ۳۰ دقیقه نمونه گیری انجام شد و روند فرایند اکسایش با دستگاه GC-Mass مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت نتیجه‌های به دست آمده از این فرایند در جدول ۱ آورده شده است. مقدارهای درصد تبدیل و درصد انتخاب پذیری در این روش به طور کامل مطابق انتگرال سطح زیر پیک‌های کروماتوگرام‌های به دست آمده از دستگاه GC-Mass آورده شده است.

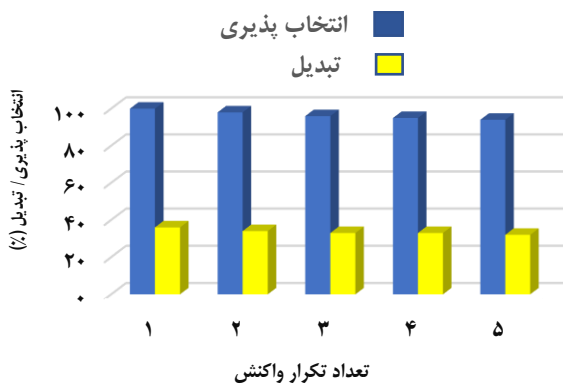


میدان مغناطیسی (Oe)

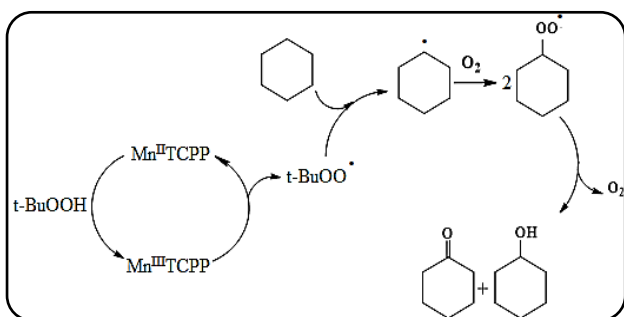
شکل ۶ - ویژگی مغناطیسی نمونه‌های (A) $ZrFe_2O_4$ ، (B) $ZrFe_2O_4/SiO_2$ و (C) $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$

ذره‌های مغناطیسی $ZrFe_2O_4$ و $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ به ترتیب ۵/۸ و ۴/۵ و حجم روزنه‌ها به ترتیب $0.58 \text{ cm}^3/\text{g}$ و ۰/۹۶ می‌باشند. با بررسی داده‌های ناشی از XRD و SEM افزایش سطح نانو ذره‌ها و کاهش قطر و حجم روزنه‌های نانو چند سازه‌های مغناطیسی می‌تواند به علت کاهش اندازه ذره‌ها باشد که خود سهم مهمی در اصلاح ویژگی رفتاری این نانو چند سازه‌های مغناطیسی مزوپروس در حوزه کاربری کاتالیستی دارد.

شکل ۶ ویژگی مغناطیسی نانو ذره‌های مغناطیسی $ZrFe_2O_4$ در مقایسه با $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ که با $ZrFe_2O_4/SiO_2$ و $MnTCPP$ پوشش داده شده در دمای اتاق با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی در بازه از -8 KOe تا 8 KOe اندازه گیری شده را نشان می‌دهد. مقدار اشباع مغناطیسی (Ms)، از نمونه زیرکونیوم فریت بدون پوشش در دمای ۳۰۰ کلوین برابر با $18/3 \text{ emu/g}$ است، در حالی که مقدار Ms برای نانو چند سازه‌های $ZrFe_2O_4/SiO_2$ و $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ کاهش یافته است (به ترتیب به $10/5$ و $5/7 \text{ emu/g}$) که نشان می‌دهد $ZrFe_2O_4$ با موفقیت توسط SiO_2 ، لینکر آمینی و $MnTCPP$ پوشیده شده است. کاهش اشباع مغناطیسی به دلیل‌های گوناگون اتفاق می‌افتد. یک دلیل آن می‌تواند این باشد که با پوشش SiO_2 روی فریت، یون‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} تمایل پیوند با Si را (Fe-O-Si) پیدا کرده و به این صورت ویژگی مغناطیسی یون‌های Fe کاهش یافته است [۲۴]. از سویی، حضور لایه غیرمغناطیسی SiO_2 و ترکیب‌های آلی غیرمغناطیسی لینکر و $MnTCPP$ نیز موجب کاهش بیش‌تر Ms نانو چند سازه شده است. با این حال، مقدار اشباع مغناطیسی هنوز برای جداسازی نانو چند سازه سنتز شده از محیط واکنش (به‌عنوان یک کاتالیست) با استفاده از یک میدان مغناطیسی خارجی چشمگیر و کافی می‌باشد.



شکل ۷ - بررسی قابلیت بازیافت نانوچند سازه $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ در اکسایش سیکلوهگزان



طرح ۲ - مکانیسم پیشنهادی اکسایش سیکلوهگزان در حضور $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ و $t-BuOOH$ و نانو کاتالیست

هیدرو پروکساید در حضور $MnTCPP$ یک الکترون از دست داده و رادیکال $t-BuOO^\bullet$ را تولید می‌کند سپس با واکنش این رادیکال و سیکلوهگزان، رادیکال سیکلوهگزان و سپس پراکسید آن تولید می‌شود. سرانجام فرآورده‌های سیکلوهگزانون و سیکلوهگزانول به دست می‌آید. در جدول ۳، فعالیت چند کاتالیست برای اکسایش سیکلوهگزان، با هم مقایسه شده است. بررسی جدول نشان می‌دهد که کاتالیست سنتز شده در این پژوهش بازده تبدیل ۳۶٪ و گزینش پذیری بسیار خوب ۱۰۰٪ برای سیکلوهگزانول را نشان می‌دهد که نسبت به نتیجه‌های به دست آمده از فعالیت اکسایشی دیگر کاتالیست‌ها بسیار دلخواه‌تر است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانو چند سازه مغناطیسی $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ سنتز شده و به عنوان کاتالیست برای اکسایش سیکلوهگزان و دستیابی به فرآورده‌های پر ارزش (سیکلوهگزانون و سیکلوهگزانول) به کار گرفته شد. به دلیل حضور هسته مغناطیسی $ZrFe_2O_4$ این نانو کاتالیست به آسانی از محیط واکنش خارج می‌شود، همچنین

جدول ۲ - نتیجه‌های به دست آمده از اکسایش سیکلوهگزان با روش سولووترمال - مایکروویو در حضور نانوچند سازه در زمان‌های گوناگون

نانو کاتالیست مغناطیسی	با حلال		
	۴۵ دقیقه	۹۰ دقیقه	۱۳۵ دقیقه
سیکلوهگزانون٪	۷/۱۷	۱۲/۷۲	۱۵/۷۸
سیکلوهگزانول٪	۱۰/۱۰	۳۴/۵۴	۵۰/۲۱
بازده تبدیل٪	۲/۵	۸/۱	۱۲
نانو کاتالیست مغناطیسی	بدون حلال		
	۴۵ دقیقه	۹۰ دقیقه	۱۳۵ دقیقه
سیکلوهگزانون٪	۷/۹۹	۱۰/۴۵	-
سیکلوهگزانول٪	۴۲/۶۶	۸۱/۰۸	۱۰۰
بازده تبدیل٪	۱۰/۱	۱۲/۳	۳۶

شرایط واکنش: (با حلال) $63/5$ میلی مول سیکلو هگزان، $63/5$ میلی مول ترشیو بوتیل هیدروپراکساید و 3 میلی لیتر استونیتریل، $0/1$ گرم کاتالیست (بدون حلال) $63/5$ میلی مول سیکلو هگزان، $63/5$ میلی مول و ترشیو بوتیل هیدروپراکساید، $0/1$ گرم کاتالیست

فرایند اکسایش به روش سولووترمال - مایکروویو

در این روش همانند روش پیش به نسبت $1:5:50$ از سیکلوهگزان، اکسید کننده و کاتالیست در دو مرحله (حضور و بدون حضور حلال استونیتریل) واکنش اکسایش در اتوکلاو یک مایکروویو صنعتی (سولووترمال - مایکروویو) انجام شد و نتیجه‌های به دست آمده با استفاده دستگاه GC-Mass در جدول ۲ آورده شده است.

با بررسی جدول‌ها، اکسایش به روش سولووترمال - مایکروویو بدون حضور حلال بصورت 100% گزینشی سیکلوهگزانول تولید شده است که این برتری بسیار بیش تری را در شرایط یکسان نسبت به حضور حلال با همین روش و روش بازروانی نشان می‌دهد.

به منظور بررسی قابلیت بازیافت نانو کاتالیست در اکسایش سیکلوهگزان پس از پایان واکنش نانو کاتالیست با استفاده از سانتریفیوژ (1200vpm) از محیط واکنش جداسازی شد، سپس با آب مقطر و استون چندین بار شستشو داده شد و برای واکنش‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به نتیجه‌های به دست آمده (شکل ۷) فعالیت کاتالیستی نانو چند سازه تا 5 مرتبه بازیافت، تغییر چشمگیری نداشته است. مقدار کاهش ناچیزی که دیده می‌شود می‌تواند به دلیل حضور مواد اولیه، فرآورده‌ها یا حلال باقیمانده بر روی نانوچند سازه و اشغال موقعیت‌های فعال کاتالیستی باشد.

مکانیسم پیشنهادی برای واکنش اکسایش سیکلوهگزان در حضور $t-BuOOH$ و نانو کاتالیست $ZrFe_2O_4/SiO_2-NH-MnTCPP$ در طرح ۲ آورده شده است. بر مبنای این مکانیسم نخست ترشیو بوتیل

جدول ۳ - نتیجه‌های مربوط به فعالیت کاتالیستی ترکیب‌های همانند در اکسایش سیکلوهگزان

کاتالیست	تبدیل (%)	سیکلوهگزانول و سیکلوهگزانون (%)	زمان (دقیقه)	مرجع
ZrFe ₂ O ₄ /SiO ₂ -NH-TCPP ^a	۰/۷	۲/۱۷	۲۴۰	This work
ZrFe ₂ O ₄ /SiO ₂ -NH-TCPP ^b	۳۶	۱۰۰	۱۳۵	This work
MnTNPP/ZnO ^c	۱۶/۳۳	۶۵/۷۸	۱۲۰	[۲۶]
TCPP ^d	>۲	-	۱۲۰	[۲۷]
Manganeset (II) N, N-ethylene bis(salicylideneaminato) ^f	۱۰	۲۲	۱۸۰	[۲۸]
CoFe ₂ O ₄ ^e	۱۲/۶	۹۵/۳	۳۶۰	[۲۹]

^a زفلاکس، ^b سولووترمال - مایکروویو، ^c سیکلوهگزان (۱۸۸ میلی‌مول)، کاتالیست (۰/۵ گرم)، دما (۱۵۵ درجه سلسیوس)، فشار اکسیژن (۱-۲ MPa)، TBHP/DCE/1 h، ^d TBHP (۱۰ میلی‌گرم) کاتالیست، CH₃CN:DMF (۱:۱/۵ میلی‌لیتر)، ^e کاتالیست (۰/۴ میلی‌مول)، TBHP (۴ میلی‌مول)، سیکلوهگزان (۴۰ میلی‌مول)، نسبت مولی سیکلوهگزان: اکسید کننده: سابتیریت (۱:۱۰۰:۱۰۰۰)، ^f ۴ میلی‌لیتر سیکلوهگزان، ۵ میلی‌گرم کاتالیست، فشار گاز اکسیژن ۱/۶ MPa، دما ۱۴۵ درجه سلسیوس

حدود ۳۶٪ از سیکلوهگزان تبدیل شده و فراورده سیکلوهگزانول با گزینش پذیری ۱۰۰٪ تولید شده است، که در مقایسه با دیگر کاتالیست‌ها نتیجه‌های خوبی به دست آمده است.

قدردانی

نویسندگان از حمایت‌های معاونت پژوهشی دانشکده شیمی دانشگاه علم و صنعت ایران تشکر می‌نمایند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۷/۰۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۰/۲۳

وجود لایه SiO₂ به عنوان پوسته، از تخریب هسته مغناطیسی در محیط واکنش اکسایشی محافظت نموده و از انباشتگی نانوذره مغناطیسی به شیوه دلخواهی جلوگیری می‌کند. داده‌های به دست آمده از معادله دبای-شرر با توجه به نتیجه‌های XRD، نشان داد که پس از پوشش دهی نانوذره‌های فریت با سیلیکا اندازه نانوذره‌های سنتز شده به ۲۶/۵ نانومتر کاهش یافت. همچنین با بررسی نتیجه‌های به دست آمده از تجزیه و تحلیل BET، با قرار گرفتن پوسته سیلیکا بر روی هسته مغناطیسی، میزان مساحت سطح نانو چند سازه افزایش یافته است، که امتیاز مناسبی برای یک کاتالیست می‌باشد. با بررسی روند اکسایش سیکلوهگزان توسط نانو چند سازه مغناطیسی ZrFe₂O₄/SiO₂-NH-MnTCPP توسط دستگاه GC-Mass.

مراجع

- [1] Brusa M.A., Di Iorio Y., Churio M.S., Grela M.A., Photocatalytic Air Oxidation of Cyclohexane in CH₂Cl₂-C₆H₁₂ Mixtures over TiO₂ Particles: An Attempt to Rationalize the Positive Effect of Dichloromethane on the Yields of Valuable Oxygenates, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **268**: 29-35 (2007).
- [2] Patcas F., Hönicke D., Effect of Alkali Doping on Catalytic Properties of Alumina-Supported Nickel Oxide in the Selective Oxidation of Cyclohexane, *Catal. Commun.*, **6**: 23-27 (2005).
- [3] Maleki A., Kari T., Aghaei M., Fe₃O₄.SiO₂@TiO₂@OSO₃H: An Efficient Hierarchical Nanocatalyst for the Organic Quinazolines Syntheses, *J. Porous Mate.* **24**: 1481-1496 (2017).
- [4] Ribeiro A.P., Matias I.A., Alegria E.C., Ferrara A.M., Botelho do Rego A.M., Pombeiro A.J., Martins L.M., New Trendy Magnetic C-Scorpionate Iron Catalyst and Its Performance Towards Cyclohexane Oxidation, *Catalysts* **8**(2): 69 (2018).
- [5] Alangea R.C., Khirade P.P., Birajdar S.D., Humbe A.V., Jadhav K.M., Structural, Magnetic and Dielectrical Properties of Al-Cr Co-Substituted M-Type Barium Hexaferrite Nanoparticles, *J. Mol. Struct.*, **1106**: 460-467 (2016).

- [6] Gangwar A., Alla S., Srivastava M., Meena S., Prasadrao E., Mandal R., Yusuf S., Prasad N., [Structural and Magnetic Characterization of Zr-Substituted Magnetite \(\$Zr_xFe_{3-x}O_4\$, \$0 \leq x \leq 1\$ \)](#), *J Magn Magn Mater.*, **401**: 559-566 (2016).
- [7] Bakhshaesh S., Dehghani H., [Synthesis of Magnetite-Porphyrin Nanocomposite and Its Application as a Novel Magnetic Adsorbent for Removing Heavy Cations](#), *Mater. Res. Bull.* **48**: 2614-2624 (2013).
- [8] Cheng F., Peng Z., Liao C., Xu Z., Gao S., Yan C., Wang D., Wang J., [Chemical Synthesis and Magnetic Study of Nanocrystalline Thin Films of Cobalt Spinel Ferrites](#), *Solid State Commun.* **107**: 471 (1998).
- [9] Rabbani M., Rafiee F., Ghafuri H., Rahimi R., [Synthesis of \$Fe_3O_4\$ Nonoparticles via a Fast and Facile Mechanochemical Method: Modification of Surface with Porphyrin and Photocatalytic Study](#), *Mater. Lett.*, **166**: 247-250 (2016).
- [10] Rahimi R., Kerdari H., Rabbani M., Shafiee M., [Synthesis, Characterization and Adsorbing Properties of Hollow Zn- \$Fe_2O_4\$ Nanospheres on Removal of Congo Red from Aqueous Solution](#), *Desalination* **280**: 412-418 (2011).
- [11] Jiang W., Zhang X., Gong X., Yan F., Zhang Z., [Sonochemical Synthesis and Characterization of Magnetic Separable \$Fe_3O_4\$ - \$TiO_2\$ Nanocomposites and their Catalytic Properties](#), *International Journal of Smart and Nano Materials* **1**: 278-287 (2010).
- [12] Yan C.-H., Xu Z.-G., Cheng F.-X., Wang Z.-M., Sun L.-D., Liao C.-S., Jia J.-T., [Nanophased \$CoFe_2O_4\$ Prepared by Combustion Method](#), *Solid State Commun.* **111**: 287 (1999).
- [13] Ma D., Hu B., Lu C., [Selective Aerobic Oxidation of Cyclohexane Catalyzed by Metallodeuteroporphyrin-IX-Dimethylester](#), *Catal. Commun.*, **10**: 781-783 (2009).
- [14] Yan A., Liu X., Yi R., Shi R., Zhang N., Qiu G., [Selective Synthesis and Properties of Monodisperse Zn Ferrite Hollow Nanospheres and Nanosheets](#), *J. Phys. Chem. C*, **112**: 8558-8563 (2008).
- [15] Nabyouni G., Ghanbari D., Ghasemi J., Yousofnejad A., [Microwave-Assisted Synthesis of \$MgFe_2O_4\$ -ZnO Nanocomposite and Its Photo-Catalyst Investigation in Methyl Orange Degradation](#), *J Nanostruct.*, **5**: 289-295 (2015).
- [16] Liu F., Niu F., Peng N., Su Y., Yang Y., [Synthesis, Characterization, and Application of \$Fe_3O_4\$. \$SiO_2\$ - \$NH_2\$ Nanoparticles](#), *RSC Advances*, **5**: 18128-18136 (2015).
- [17] Adler A.D., Longo F.R., Finarelli J.D., Goldmacher J., Assour J., Korsakoff L., [A Simplified Synthesis for Meso-Tetraphenylporphine](#), *The Journal of Organic Chemistry* **32**: 476-476 (1967).
- [18] Li D., Dong W., Sun S., Shi Z., Feng S., [Photocatalytic Degradation of Acid Chrome Blue K with Porphyrin-Sensitized \$TiO_2\$ under Visible Light](#), *J. Phys. Chem. C*, **112**: 14878-14882 (2008).
- [19] Cai J. H., Huang J., W., Zhao P., Ye Y. J., Yu H. C., Ji L. N., [Silica-Metalloporphyrins Hybrid Materials: Preparation and Catalysis to Hydroxylate Cyclohexane with Molecular Oxygen](#), *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **50**: 430-436 (2009).

- [20] Yuan C., Huang Z., Chen J., [Mesoporous Titanium–Silica Composite Encapsulated \$\gamma\$ -Fe₂O₃: Novel Magnetically Recyclable Heterogeneous Catalysts for Olefin Poxidation Reactions](#), *Catal. Lett.*, **141**: 1484–1490 (2011).
- [21] Bosi F., Hålenius U., Skogby H., [Mesoporous Titanium–Silica Composite Encapsulated \$\gamma\$ -Fe₂O₃: Novel Magnetically Recyclable Heterogeneous Catalysts for Olefin Epoxidation Reactions](#), *Am. Mineral.*, **94**: 181-189 (2009).
- [22] Sorescu M., Xu T., Wise A., Díaz-Michelena M., McHenry M.E., [Studies on Structural, Magnetic and Thermal Properties of \$x\text{Fe}_2\text{TiO}_4-\(1-x\)\text{Fe}_3\text{O}_4\$ \(\$0 \leq x \leq 1\$ \) Pseudo-Binary System](#), *J Magn Magn Mater*, **324**: 1453-1462 (2012).
- [23] Okoroh D. O., Aisida S. O., Asogwa P. U., [Synthesis and Characterization of Biopolymer capped Zinc ferrite Nanoparticles by a Thermal Treatment Method](#), *J. Appl. Phys.* **10**: 52-56 (2018).
- [24] Sorescu M., Xu T., Wise A., Díaz-Michelena M., McHenry M.E., [Studies on Structural, Magnetic and Thermal Properties of \$x\text{Fe}_2\text{TiO}_4-\(1-x\)\text{Fe}_3\text{O}_4\$ \(\$0 \leq x \leq 1\$ \) Pseudo-Binary System](#), *J Magn Magn Mater*, **324**: 1453-1462 (2012).
- [25] Poursattar Marjani A., Khalafy J., Eslamipour P., [Synthesis of a New Series of 4H-benzo\[h\]chromenes by a Multicomponent Reaction under Solvent-Free Microwave Conditions](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng (IJCCE)*, **38(4)**: 51-57 (2019).
- [26] Feng Z., Xie Y., Fang H., Luo H., [Catalytic Oxidation of Cyclohexane to KA Oil by Zinc Oxide Supported Manganese 5,10,15,20-Tetrakis\(4-Nitrophenyl\)Porphyrin](#), *Mol. Catal.*, **410**: 221-225 (2015).
- [27] Li L., Yang Q., Chen S., Hou X., Liu B., Lua J., Jiang H-L., [Boosting Selective Oxidation of Cyclohexane over A Metal–Organic Framework by Hydrophobicity Engineering of Pore Walls](#), *Chem. Comm.*, **53(72)**: 10026-10029 (2017).
- [28] Ganeshpure P.A., Tembe G.L., Satish S., [Oxidation of Cyclohexane by Tert-Butyl Hydroperoxide Catalyzed by Manganese\(II\) N,N'-Ethylene Bis\(Salicylideneaminato\) and Analogous Complexes](#), *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **113**: 423-425 (1996).
- [29] Tong J., Bo L., Li Z., Lei Z., Xia C., [Magnetic CoFe₂O₄ Nanocrystal: A Novel and Efficient Heterogeneous Catalyst for Aerobic Oxidation of Cyclohexane](#), *J. Mol. Catal. A-Chem*, **307**: 58-63 (2009).