

تهیه و شناسایی نانوکاتالیست مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ و استفاده از آن در سنتز تک ظرفی β -کلرو استات‌ها از اپوکسیدها

روناک عیسوی*

تهران - دانشگاه پیام نور - گروه شیمی

چکیده: نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل با استفاده از نمک نیترات آهن هیدراته سه ظرفیتی و سولفات نیکل در حضور باز قوی NaOH و نمک NaCl، به روش حالت جامد سنتز و سپس، در دماهای بالا کلسینه شد. برای جلوگیری از اکسید شدن و متراکم شدن و همچنین، به منظور افزایش تعداد گروه‌های عاملی در سطح نانوکاتالیست، نانوذرات NiFe_2O_4 با هیدروکسید مس در محیط بازی وارد واکنش شد و نانوچندسازه مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ به دست آمد. نانوذرات مغناطیسی سنتز شده پس از تأیید ساختار با استفاده از روش‌های VSM، FT-IR، EDS، SEM، TEM و XRD به عنوان کاتالیست جدید در تبدیل تک ظرفی و مؤثر اپوکسیدهای مختلف دارای استخلاف‌های آریلی، آلیلی و آلکیلی به β -کلرو استرها در حضور کلرید نیکل و استیک انیدرید در دمای اتاق تحت شرایط بدون حلال مورد استفاده قرار گرفت. سنتز β -کلرو استرها در گستره‌ی زمانی ۳۲-۱۰ دقیقه با بازده ۹۶-۸۰ درصد انجام شد. نانوکاتالیست مغناطیسی با استفاده از یک آهن‌ربای ساده به آسانی از محیط واکنش بازیافت شده و با حفظ ویژگی مغناطیسی و کاتالیزوری در چرخه‌های متوالی مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

واژگان کلیدی: اپوکسید، β -کلرو استات، $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، نانوکاتالیست مغناطیسی، بدون حلال.

* r_eisavi@pnu.ac.ir

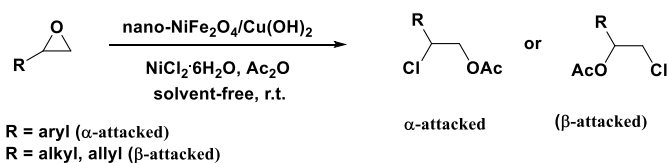
۱- مقدمه

هالوهیدرین استرها، واحدهای سازنده مفیدی در سنتز داروها [۱]، معرف‌های فعال جذب سطحی [۲]، اپی کلروهیدرین‌ها و نیتریل‌ها هستند [۳]. در بعضی از روش‌های معمول برای هالوژنه کردن، از منابع هالوژنی استفاده می‌شود که آلوده کننده هستند و محصولات جانبی هالوژن‌دار سمی تولید می‌کنند. افزون بر این، معمولاً روش‌های سنتز هالوهیدرین استرها شامل فرایندهای چندین مرحله‌ای و پرهزینه هستند [۴]. با وجود کاربرد گسترده هالو استرهای مجاور به عنوان واحدهای ساختاری در سنتز مواد زیست ترکیبی مهم در علوم غشاشناسی [۵ و ۶]، آنزیم شناسی [۷]، ژن

درمانی [۸] و طراحی دارو [۹]، سنتز این ترکیبات توسعه نیافته است.

مطالعه‌ی متون چاپ شده نشان می‌دهد که معرف‌هایی نظیر $\text{TiCl}_4/\text{EtOAc}/\text{imidazole}$ [۱۰]، TMSX/TFAA [۱۱]، ${}^t\text{BuCH}_2\text{COCl}/\text{BiCl}_3$ [۱۲]، و آسیل کلریدها در حضور CrO_2Cl_2 [۱۳]، CoCl_2 [۱۴]، $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2/\text{Ph}_3\text{P}$ [۱۵]، هگزا آلکیل گوانیدیم کلرید [۱۶]، LiClO_4 [۱۷]، روی [۱۸]، $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [۱۹]، $\text{TMSCl}/\text{SnCl}_2$ [۲۰] و $(n\text{-Hexyl})_4\text{NCl}$ [۲۱] برای تهیه β -کلرو استات‌ها از اپوکسیدها گزارش شده‌اند.

ارائه شده در این پژوهش به عنوان روش مکمل به کارگیری نانوچندسازه $MgFe_2O_4/Mg(OH)_2$ معرفی می‌شود. در این تحقیق، نانوکاتالیست جدید و مؤثر $NiFe_2O_4/Cu(OH)_2$ برای نخستین بار به روش نوین تهیه شد و در سنتز تک‌ظرفی β -کلرو استات‌ها از اپوکسیدهای متفاوت با استفاده از کلرید نیکل و استیک انیدرید در دمای اتاق تحت شرایط بدون حلال مورد استفاده قرار گرفت (طرح ۱). عدم استفاده از حلال، اعمال شرایط ملایم و دمای پایین، ساده بودن روش سنتزی، زمان کوتاه واکنش، جهت‌گزینی و همچنین، بازده بالای محصولات، جداسازی آسان کاتالیست از محیط واکنش تنها با استفاده از یک آهن‌ربای ساده، بازیافت و استفاده دوباره از کاتالیست از مزیت‌های این روش سبز هستند.



طرح ۱- تبدیل اپوکسیدها به β -کلرو استات‌ها در حضور نانوکاتالیست مغناطیسی $NiFe_2O_4/Cu(OH)_2$

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌های به کار برده شده

تمامی مواد و معرف‌ها از شرکت شیمیایی مرک (Merck) با کیفیت عالی خریداری شده و بدون نیاز به خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. تمامی بازده‌ها به محصولات خالص اشاره دارند. محصولات β -کلرو استات به وسیله داده‌های طیفی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، رزونانس مغناطیس هسته هیدروژن (1H NMR) و کربن (^{13}C NMR) شناسایی شدند. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله کروماتوگرافی لایه نازک (TLC) بررسی شد. طیف فروسرخ تبدیل فوریه با استفاده از طیف‌سنجی FT-IR Thermo Nicolet Nexus 670 و طیف‌های ^{13}C NMR و 1H NMR به وسیله اسپکترومتر Bruker Avance 300 MHz ثبت شدند. نانوکاتالیست مغناطیسی به وسیله طیف پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) و آنالیز مغناطیس سنج نمونه مرتعش (VSM) شناسایی شد.

اغلب روش‌های گزارش شده متحمل معایب و محدودیت‌هایی مانند اعمال دمای بالا، زمان واکنش طولانی، بازده پایین، استفاده از حلال‌های سمی، مراحل طولانی استخراج محصولات، مخلوط ایزومرهای نوری، بسپارش واکنشگرها و محصولات، چندمرحله‌ای بودن واکنش و عدم تعمیم روش برای اپوکسیدهای متفاوت هستند. بنابراین، معرفی و توسعه روش‌های آسان با به کارگیری معرف‌های ارزان‌قیمت و قابل دسترس و همچنین کاتالیست‌های مغناطیسی با قابلیت جداسازی آسان و به کارگیری مجدد در سنتز مستقیم β -کلرو استرها از اپوکسیدها از اهمیت بالایی برخوردار است.

از مزیت‌های مهم سنتز تک‌ظرفی که در آن تغییر و تبدیل‌های شیمیایی به‌طور هم‌زمان در داخل یک ظرف صورت می‌پذیرد می‌توان به کاهش مراحل استخراج و خالص‌سازی فرآورده‌ها و همچنین، افزایش بازده واکنش اشاره کرد که گامی مؤثر جهت کاهش آلاینده‌های زیست محیطی در راستای تحقق اهداف شیمی سبز است [۲۲].

به تازگی، نانوذرات مغناطیسی به دلیل روش تهیه ساده، دارا بودن سطوح تماس گسترده و فعالیت کاتالیستی بالا، قابلیت کنترل شکل و اندازه ذرات، گزینش پذیری بالا، قابلیت اصلاح شیمیایی و همچنین، جداسازی آسان از محیط واکنش، در علوم پزشکی [۲۳-۲۵]، بیوشیمی [۲۶] و سنتز مواد آلی [۲۷-۳۴] مورد توجه بالایی قرار گرفته‌اند.

در سالهای اخیر، نانوچندسازه‌های تشکیل شده از پوشش نانوذرات فلزی بر پایه فریت‌های مغناطیسی مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند. از طرفی، این پوشش‌ها مانع از متراکم و کلوخه‌ای شدن ذرات فریت در داخل محلول می‌شوند و از طرف دیگر با افزایش تعداد گروه‌های عاملی بر سطح فریت سبب بالا بردن کارایی و افزایش فعالیت کاتالیست می‌شوند. این نانوچندسازه‌ها از پایداری بالایی در مجاورت هوا برخوردار هستند و به عنوان کاتالیست قابل بازیافت در تغییر و تبدیل‌های شیمیایی و همچنین در دارو رسانی کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده‌اند [۳۵-۳۸].

مطالعات نشان داد که روش‌های گزارش شده برای سنتز مستقیم β -کلرو استات‌ها از اپوکسیدها بسیار محدود است. ما پیشتر از نانوکاتالیست $MgFe_2O_4/Mg(OH)_2$ جهت تهیه β -کلرو استات‌ها در حضور حلال اتانول استفاده کردیم [۳۲]، لذا روش

ساعت در دمای اتاق توسط همزن مغناطیسی همزده شد و در نهایت نانوذرات قهوه‌ای تیره $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ به دست آمد و در دمای اتاق به مدت ۲ روز خشک شد.

۲-۴- روش عمومی تبدیل اپوکسیدها به β -کلرو استات‌ها در حضور $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ تحت شرایط بدون حلال

در داخل یک هاون چینی، مخلوطی از یک اپوکسید (۱ میلی مول)، کلرید نیکل ۶ آبه (۲ میلی مول، ۰/۴۷ گرم)، استیک انیدرید (۱ میلی مول، ۰/۱ گرم)، نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ (۰/۱ میلی مول، ۰/۰۳۳ گرم، ۱۰ مول درصد) تهیه شد. مخلوط حاصل در دمای اتاق برای مدت زمان معینی ساییده شد. پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در حلال n -هگزان: اتیل استات (با نسبت حجمی ۴:۱۰) دنبال شد. پس از اتمام واکنش، جهت خنثی کردن محیط واکنش، محلول آبی بیکربنات سدیم (۵ درصد، ۳۰ میلی لیتر) افزوده شد. سپس، نانوذرات کاتالیست به وسیله آهن‌ربا جمع‌آوری شد. برای استخراج محصول از حلال اتیل استات (۵×۳ میلی لیتر) استفاده شد و محلول حاصل با سولفات سدیم بدون آب خشک شد. محلول حاصل از استخراج برای خالص‌سازی از ستون کروماتوگرافی سیلیکاژل عبور داده شد. پس از صاف کردن و تبخیر حلال، محصول ۲-کلرو استات به صورت مایع گرانبه زرد کم‌رنگ با درجه خلوص و بازده بالا به دست آمد. همه محصولات β -کلرواستر به دست آمده، ترکیبات شناخته شده هستند و از مقایسه اطلاعات طیفی آن‌ها با نمونه‌های گزارش شده در متون علمی معتبر شناسایی شدند [۳۲].

۲-۵- داده‌های طیفی فرآورده‌ها

۲-کلرو-۲-فنیل اتیل استات (جدول ۲، ردیف ۱)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.41-7.24 (m, 5H, ArH), 5.08 (t, $J = 6.3$ Hz, 1H, CHCl), 4.47-4.30 (m, 2H, CH_2O), 2.07 (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.06 (C=O), 138.08, 128.96, 128.78, 128.62 (6 \times ArC), 67.87 (CH_2O), 59.60 (CHCl), 20.73 (CH_3); IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, neat) 3034 (Ar-H stretching), 2953 (aliphatic stretching of C-H), 1746 (C=O stretching), 1495 (aromatic C=C stretching), 1448 (C-H bending), 1372, 1230,

طیف XRD با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس با مدل D8-ADVANCE-Germany، ساخت شرکت Bruker ترسیم شد. تصاویر SEM، طیف EDS و تصاویر TEM با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری با مدل EM10C 100 kV (Zeiss, Germany) ثبت شد. آنالیز VSM به وسیله دستگاه مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (ساخت شرکت مغناطیس دقیق کویر کشور ایران) گرفته شد.

۲-۲- روش سنتز نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل (NiFe_2O_4)

نانو ذرات مغناطیسی فریت نیکل با استفاده از روش حالت جامد سنتز شد. در داخل یک هاون چینی مخلوطی از NaOH ، $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ و NaCl به نسبت‌های مولی (۸:۲:۱:۲) قرار داده شد و به مدت ۶۰ دقیقه ساییده شد. واکنش با آزاد شدن گرما انجام شد و مخلوط واکنش پس از ۳ دقیقه ساییدن چسبناک شد و از زرد به قهوه‌ای تیره تغییر رنگ داد. پس از ۱۵ دقیقه مخلوط به حالت خمیر درآمد. خمیر به دست آمده چندین بار با آب مقطر شسته شد و پس از حذف کلرید سدیم در نتیجه شستشو، ابتدا به مدت یک روز در دمای اتاق قرار داده شد. سپس، به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد به طور کامل خشک شد. پودر به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دماهای ۳۰۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰، ۹۰۰ درجه سانتیگراد (هر کدام به مدت ۲۰ دقیقه) در کوره کلسینه گردید و در نهایت، نانوذرات تیره رنگ NiFe_2O_4 سنتز شد [۳۱].

۲-۳- روش سنتز نانوجندسازه مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$

در داخل یک بالن ته‌گرد، محلولی از کلرید مس (II) ۲ آبه ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (۰/۸۰ گرم، ۴/۷ میلی مول) در آب تهیه شد. سپس، نانوذرات مغناطیسی NiFe_2O_4 (۰/۱ گرم، ۴/۳ میلی-مول) به آن افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه با هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، محلول یک مولار هیدروکسید سدیم به مخلوط در حال هم زدن به آرامی اضافه شد تا زمانیکه pH آن به ۱۳ رسید. مخلوط به دست آمده به مدت ۲۴

13.82 (CH₃); IR (v_{\max}/cm^{-1} , neat) 2959, 2871 (aliphatic stretching of C-H), 1747 (C=O stretching), 1460 (CH₂ bending), 1374, 1233, 1122, 1050 (C-O stretching), 964, 752 (C-Cl stretching), 608.

۳-۱-دی کلرو-۲-پروپانیل استات (جدول ۲، ردیف ۶)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.21-5.14 (m, 1H, CHO), 3.75 (d, $J = 5.1$ Hz, 4H, 2 \times CH₂), 2.13 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 169.87 (C=O), 71.70 (CHO), 42.35 (CH₂Cl), 20.77 (CH₃); IR (v_{\max}/cm^{-1} , neat) 2924, 2854 (aliphatic stretching of C-H), 1748 (C=O stretching), 1437 (CH₂ bending), 1373, 1227, 1046 (C-O stretching), 942, 826, 758 (C-Cl stretching), 607.

۲-استوکسی-۳-کلرو پروپیل متا کریلات (جدول ۲، ردیف ۷)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 6.11 (s, 1H, =CH₂), 5.6 (s, 1H, =CH₂), 5.32-5.24 (m, 1H, CHO), 4.44-4.14 (m, 3H, OCH₂, CHCl), 3.72-3.62 (m, 1H, CHCl), 2.08 (s, 3H, CH₃), 1.93 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 170.49 (C=O), 166.75 (C=O), 135.65 (=CH₂), 126.34 (=C), 70.42 (CHO), 62.63 (OCH₂), 42.21 (CH₂Cl), 20.67 (CH₃), 18.21 (CH₃); IR (v_{\max}/cm^{-1} , neat) 2959, 2926, 2854 (aliphatic stretching of C-H), 1747 (C=O stretching), 1637 (C=C stretching), 1449 (CH₂ bending), 1373, 1296, 1229, 1163, 1051 (C-O stretching), 950, 815, 757 (C-Cl stretching), 652.

۱-کلرو-۲-اکتانیل استات (جدول ۲، ردیف ۸)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 4.21-4.16 (m, 1H, CHO), 3.63-3.52 (m, 2H, CH₂Cl), 2.09 (s, 3H, CH₃), 1.76-1.55 (m, 2H, CH₂), 1.41-1.28 (m, 8H, 4 \times CH₂), 0.88 (t, $J = 6.3$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 170.57 (C=O), 67.66 (CHO), 45.67 (CH₂Cl), 34.62, 31.56, 28.67, 25.96, 22.49 (5 \times CH₂), 20.96 (CH₃), 13.98 (CH₃); IR (v_{\max}/cm^{-1} , neat) 2929, 2860 (aliphatic stretching of C-H), 1746 (C=O stretching), 1460 (CH₂ bending), 1373, 1235, 1039 (C-O stretching), 728 (C-Cl stretching), 610.

۲-کلرو سیکلو هگزیل استات (جدول ۲، ردیف ۱۰)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 4.80 (m, 1H, CHO), 3.84 (m, 1H, CHCl), 2.09 (s, 3H, CH₃), 1.73 (m, 4H, 2 \times CH₂), 1.40-1.25 (m, 4H, 2 \times CH₂); ¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 170.22 (C=O), 75.86 (CHO), 60.75 (CHCl), 34.84, 30.80, 24.58, 23.26 (4 \times CH₂), 21.06 (CH₃); IR (v_{\max}/cm^{-1} , neat) 2927, 2856 (aliphatic stretching of C-H), 1740 (C=O stretching), 1456 (CH₂ bending), 1369, 1242, 1095,

1045 (C-O stretching), 950, 760 (oop Ar-H), 701 (C-Cl stretching), 604, 533.

۱-کلرو-۳-فنوکسی-۲-پروپانیل استات (جدول ۲، ردیف ۲)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 7.33-7.26 (m, 2H, ArH_m), 7.01-6.91 (m, 3H, ArH_{o,p}), 5.36-5.33 (m, 1H, CHO), 4.22-4.17 (m, 2H, OCH₂), 3.90-3.77 (m, 2H, CH₂Cl), 2.13 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 170.20 (C=O), 158.16, 129.57, 121.44, 114.59 (6 \times ArC), 71.11 (CHO), 65.85 (OCH₂), 42.48 (CH₂Cl), 20.92 (CH₃); IR (v_{\max}/cm^{-1} , neat) 3038 (Ar-H stretching), 2924, 2854 (aliphatic stretching of C-H), 1746 (C=O stretching), 1596, 1495 (aromatic C=C stretching), 1373, 1229, 1048 (C-O stretching), 970 (C-Cl stretching), 756, 693 (oop Ar-H).

۱-کلرو-۳-ایزو پروپوکسی-۲-پروپانیل استات (جدول ۲،

ردیف ۳)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.12-5.05 (m, 1H, CHO), 4.39-4.08 (m, 2H, OCH₂), 3.78-3.52 (m, 3H, CH₂Cl, CHMe₂), 2.10 (s, 3H, CH₃), 1.15 (d, $J = 6$ Hz, 6H, 2CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 170.21 (C=O), 72.34 (CHO), 71.94 (OCMe₂), 66.12 (OCH₂), 42.92 (CH₂Cl), 21.96, 21.90 (2 \times CH₃), 20.97 (CH₃); IR (v_{\max}/cm^{-1} , neat) 2972, 2926 (aliphatic stretching of C-H), 1746 (C=O stretching), 1437 (CH₂ bending), 1236, 1050 (C-O stretching), 828 (C-Cl stretching), 755, 703, 608.

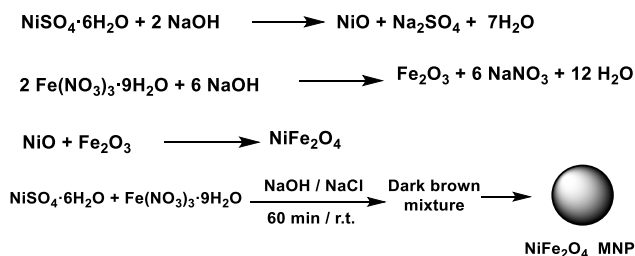
۱-آلیلوکسی-۳-کلرو-۲-پروپانیل استات (جدول ۲، ردیف ۴)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.90-5.83 (m, 1H, =CH), 5.30-5.17 (m, 2H, =CH₂), 5.17-5.09 (m, 1H, CHO), 4.01 (d, $J = 5.4$, 2H, =CCH₂O), 3.77-3.55 (m, 4H, OCH₂, CH₂Cl), 2.09 (s, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 170.15 (C=O), 134.14 (=CH), 117.45 (=CH₂), 72.34 (CHO), 71.68 (OCH₂), 68.04 (OCH₂), 42.67 (CH₂Cl), 20.90 (CH₃); IR (v_{\max}/cm^{-1} , neat) 3082 (=C-H stretching), 2923, 2860 (aliphatic stretching of C-H), 1746 (C=O stretching), 1647 (C=C stretching), 1431 (CH₂ bending), 1373, 1234, 1103, 1050 (C-O stretching), 931, 753 (C-Cl stretching), 609.

۱-بوتوکسی-۳-کلرو-۲-پروپانیل استات (جدول ۲، ردیف ۵)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ 5.17-5.09 (m, 1H, CHO), 3.77-3.43 (m, 6H, 2 \times OCH₂, CH₂Cl), 2.10 (s, 3H, CH₃), 1.56-1.49 (m, 2H, CH₂), 1.47-1.31 (m, 2H, CH₂), 0.91 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃, 75.5 MHz) δ 170.22 (C=O), 71.45 (CHO), 71.39 (OCH₂), 68.68 (OCH₂), 42.80 (CH₂Cl), 31.54 (CH₂), 21.01 (CH₃), 19.17 (CH₂),

به منظور تجزیه و حذف کامل نمک‌های اضافی مورد استفاده در تهیه نانو فریت و تولید نانوذرات با تبلور بالا، خلوص فاز و افزایش مغناطش اشباع (Ms)، پودر بدست آمده در دماهای متفاوت (۳۰۰ تا ۹۰۰ درجه سانتیگراد) کلسینه شد [۴۰].

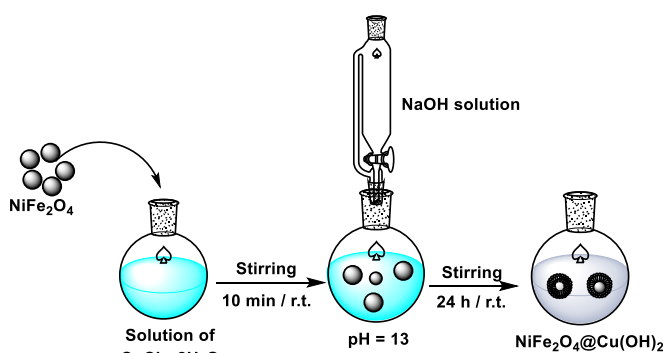


طرح ۲- سنتز نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل NiFe_2O_4

۲-۳- سنتز نانوذرات مغناطیسی NiFe_2O_4 پوشیده

شده با $\text{Cu}(\text{OH})_2$

به منظور جلوگیری از اکسایش سطح نانوفریت NiFe_2O_4 و ممانعت از متراکم و توده‌ای شدن و همچنین به منظور افزایش تعداد گروه‌های عاملی در سطح آن، نانوذرات سنتز شده با هیدروکسید مس در محیط بازی وارد واکنش شد و نانوجندسازه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ سنتز شد. طرح ۳، روش تهیه نانوجندسازه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ را به صورت طرح‌واره نشان می‌دهد.



طرح ۳- تهیه نانوجندسازه مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$

۳-۳- شناسایی نانوذرات

۱-۳-۳- طیف FT-IR NiFe_2O_4 و نانوجندسازه

$\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$

طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ تبدیل فوریه مربوط به NiFe_2O_4 و $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ در شکل ۱ نشان داده شده است. از مقایسه طیف‌ها مشخص می‌شود که همه باندهای جذبی

1043 (C-O stretching), 965, 739 (C-Cl stretching), 608.

۲- کلروسیکلو اکتیل استات (جدول ۲، ردیف ۱۱)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 4.16-3.80 (m, 2H, CHO, CHCl), 2.36-2.00 (m, 5H, CH_3 , CH_2), 1.95-1.80 (m, 10H, $5 \times \text{CH}_2$); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 , 75.5 MHz) δ 170.07 (C=O), 82.13 (CHO), 63.31 (CHCl), 31.51, 27.02, 26.61, 26.51, 23.63, 21.91 ($6 \times \text{CH}_2$), 21.08 (CH_3); IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$, neat) 2930, 2861 (aliphatic stretching of C-H), 1451 (CH_2 bending), 1370, 1246, 1041 (C-O stretching), 821, 707 (C-Cl stretching), 609.

۲- کلروسیکلو پنتیل استات (جدول ۲، ردیف ۱۲)

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ 4.85-4.5 (m, 1H, CHO), 4.05-3.6 (m, 1H, CHCl), 2.05 (s, 3H, CH_3), 1.8-1.5 (m, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 1.5-1 (m, 2H, CH_2).

۲-۶- روش بازیافت و فعال سازی نانوذرات

$\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$

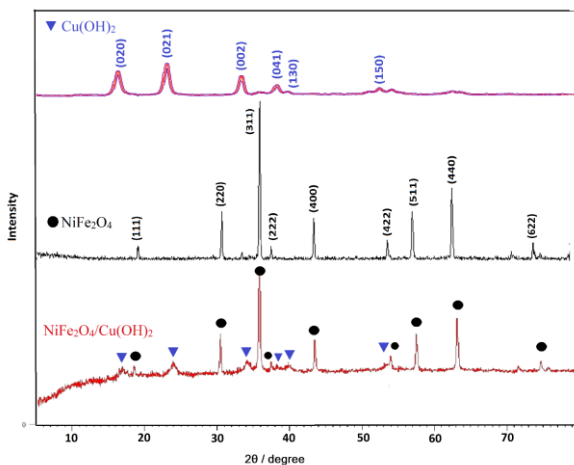
پس از اتمام واکنش، نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ توسط آهن‌ربای خارجی جمع‌آوری و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. ذرات بازیافت شده در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد به مدت ۴ ساعت حرارت داده و خشک شد؛ سپس، در واکنش مذکور مورد استفاده مجدد قرار گرفت. این کار برای ۵ مرحله تکرار شد. ذرات نانوجندسازه خاصیت مغناطیسی خود را حفظ کرده و فعالیت کاتالیستی آن تغییر چندانی نکرد.

۳- نتایج و بحث

۱-۳- سنتز نانوذرات NiFe_2O_4

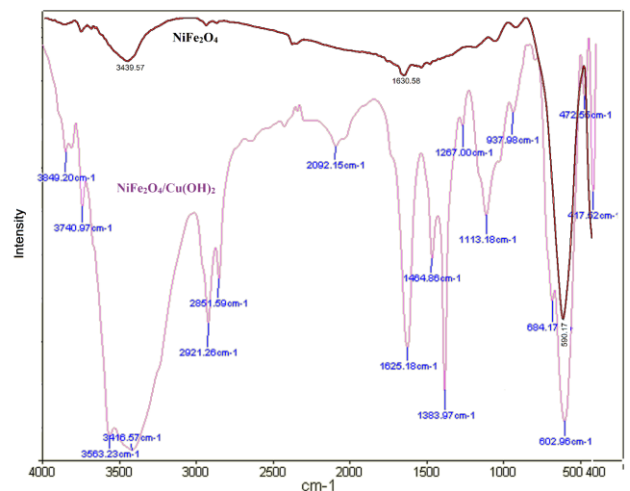
نانوذرات مغناطیسی فریت نیکل به روش حالت جامد در دمای اتاق سنتز شد و سپس در دماهای بالا کلسینه گردید. طرح ۲ روش تهیه نانوذرات فریت نیکل را نشان می‌دهد. در سنتز نانوذرات فریت نیکل به روش فاز جامد، نخست سولفات نیکل و نیترات آهن طی واکنش‌های زیر با هیدروکسید سدیم وارد واکنش شده، سپس NiO و Fe_2O_3 تولید شده با هم واکنش داده و فریت نیکل حاصل می‌شود. نقش نمک NaCl در این سنتز، ایجاد دیوار دور ذرات فریت و ممانعت از توده‌ای شدن آن ذرات است و پس از انجام واکنش در نتیجه شستشو با آب به صورت محلول خارج می‌شود [۳۹].

شده برای تشخیص فاز و بلورینگی نمونه‌ها، در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشاهده می‌شود، ساختار ذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ کامل بلوری بوده و قله‌ها به‌طور واضح ظاهر شده‌اند و پهنای زیاد این قله‌ها کوچک بودن اندازه ذرات در حد نانومتر را تأیید می‌کند. پیک‌های ظاهر شده در زوایای $16/81^\circ$ ، $23/95^\circ$ ، $34/09^\circ$ ، $38/26^\circ$ ، $36/83^\circ$ ، $53/92^\circ$ ، 2θ به ترتیب مربوط به صفحات (۰۲۰)، (۰۲۱)، (۰۴۱)، (۱۳۰) و (۱۵۰) می‌باشند که سنتز نانوذرات $\text{Cu}(\text{OH})_2$ را تأیید می‌کند که با نمونه استاندارد آن هم‌خوانی دارد (JCPDS card no. 13-420) [۴۱]. پیک‌های مربوط به زوایای $74/13^\circ$ ، $35/80^\circ$ ، $37/46^\circ$ ، $43/49^\circ$ ، $53/92^\circ$ ، $57/48^\circ$ ، $63/11^\circ$ ، $30/42^\circ$ ، $18/55^\circ$ ، 2θ به ترتیب انعکاس از صفحات (۱۱۱)، (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۲۲۲)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۶۲۲) را نشان می‌دهند که تشکیل نانوذرات خالص NiFe_2O_4 با بلورینگی بالا را تأیید می‌کنند و با اطلاعات مربوط به نمونه استاندارد (JCPDS card no. 01-074-2081) کاملاً مطابقت دارد [۳۱]. میانگین سایز بلوری نمونه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ با استفاده از رابطه دبی-شرر محاسبه شد ($D = k\lambda / \beta \cos\theta$). در این فرمول، D اندازه ذرات برحسب نانومتر، λ طول موج پرتو ایکس که برحسب آنگستروم برابر با $1/54$ و برحسب نانومتر $0/154$ و θ زاویه پراکندگی است. طبق الگوی پراش پرتو ایکس اندازه متوسط نانوذرات ۵۱ نانومتر محاسبه شد (شکل ۲).



شکل ۲- الگوهای XRD نانوذرات $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، نانوفریت NiFe_2O_4 ، و نانوجندسازه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$

مربوط به نانوذرات فریت نیکل در طیف فروسرخ تبدیل فوریه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ نیز ظاهر شده‌اند. در طیف IR گرفته شده از NiFe_2O_4 یک نوار قوی که در 590 cm^{-1} ظاهر شده است مربوط به ارتعاشات کششی M-O در ترکیبات اسپینلی و تأییدکننده تشکیل نانوذرات فریت نیکل است. باندهای جذبی در 3439 cm^{-1} و 1630 cm^{-1} به ترتیب ارتعاشات کششی و خمشی OH در مولکول‌های H_2O را نشان می‌دهد که به علت کلسینه شدن نانوذرات در دماهای بالا و خروج نسبی مولکول‌های آب از سطح نانوفریت، تضعیف شده‌اند. در طیف فروسرخ تبدیل فوریه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ باندهای جذبی پهن ظاهر شده در 3439 cm^{-1} و 1625 cm^{-1} به ترتیب متعلق به ارتعاشات کششی و خمشی گروه هیدروکسیل مولکول‌های آب که جذب سطح کاتالیست شده‌اند، است. باند جذبی تیز و قوی ظاهر شده در 3439 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی OH در ساختار کریستالی $\text{Cu}(\text{OH})_2$ است. باندهای جذبی ظاهر شده در محدوده $3000-400 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی فلز-اکسیژن (Ni-O) و (Fe-O) است. باند جذبی پهن در عدد موجی 937 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی گروه هیدروکسیل در $\text{Cu}(\text{OH})_2$ است (شکل ۱).



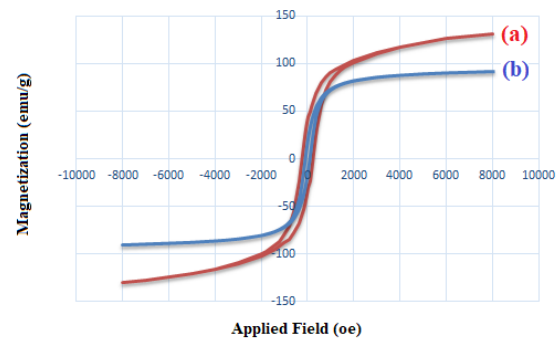
شکل ۱- طیف FT-IR نانو ذرات NiFe_2O_4 و نانوجندسازه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$

۳-۳-۲- بررسی فازی (XRD)

الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ، نانوفریت نیکل NiFe_2O_4 کلسینه شده در دمای 900°C درجه سانتیگراد و نانوجندسازه مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ سنتز

۳-۳-۳- بررسی خواص مغناطیسی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ با استفاده از VSM

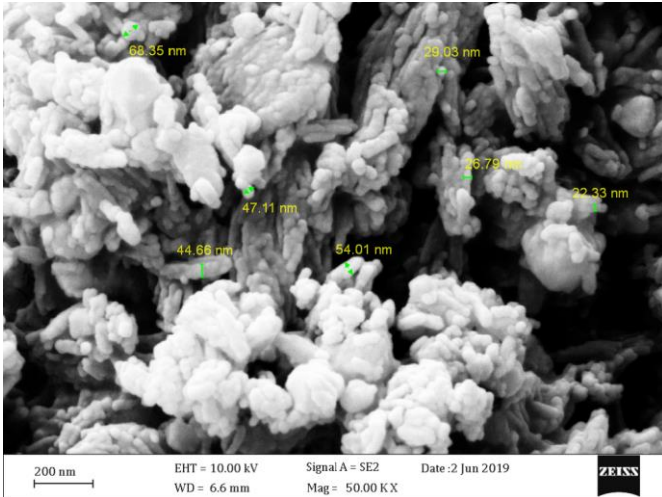
نتایج مربوط به اندازه‌گیری ویژگی مغناطیسی و همچنین حلقه پسماند مغناطیسی نانوذرات فریت نیکل و $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ در دمای اتاق در شکل ۳ نشان داده شده است. حلقه‌های پسماند و نتایج حاصل از VSM نانوذرات کلسینه شده در دماهای بالا، حاکی از خواص فرومغناطیسی نانوذرات فریت نیکل و $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ است. میدان وادارندگی (Hc) برای ذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ برابر با ۱۷ Oe و مغناطش اشباع نمونه (Ms) آن برابر با ۹۱ emu/g است در حالیکه مقدار مغناطش اشباع فریت نیکل برابر با ۱۳۰ emu/g است. دلیل کاهش خاصیت مغناطیسی نانوچندسازه قرار گرفتن ذرات هیدروکسید مس بر سطح فریت است زیرا ذرات هیدروکسید مس فاقد خاصیت مغناطیسی هستند.



شکل ۳- منحنی پسماند نانوذرات NiFe_2O_4 (a) و $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ (b)

۳-۳-۴- بررسی ریخت‌شناسی نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ با استفاده از SEM

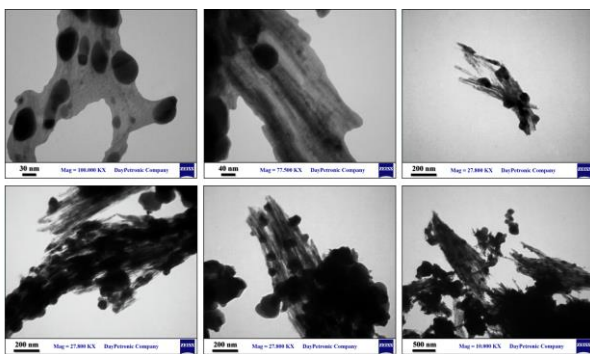
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نانوچندسازه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ سنتز شده در شکل ۴ نشان داده شده است. در این تصویر، نانوذرات NiFe_2O_4 و رشته‌های سیم مانند $\text{Cu}(\text{OH})_2$ به خوبی قابل مشاهده است. همچنین، از تصویر میانگین قطر رشته‌های نانوذرات هیدروکسید مس و ذرات فریت نیکل در حد نانومتر است. نتایج به دست آمده از SEM با داده‌های XRD هم‌خوانی کامل دارد.



شکل ۴- تصویر SEM نانوچندسازه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$

۳-۳-۵- بررسی ریخت‌شناسی نانوچندسازه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ با استفاده از TEM

شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوچندسازه سنتز شده را نشان می‌دهد. ریخت‌شناسی و ساختار نانوچندسازه و همچنین، میانگین اندازه ذرات با استفاده از تصویر TEM قابل بررسی است. تصاویر TEM بیانگر آن است که ذرات NiFe_2O_4 در اندازه‌های نانو سنتز شده‌اند و بر بستر نانومیله‌ای شکل ذرات $\text{Cu}(\text{OH})_2$ تثبیت شده‌اند.



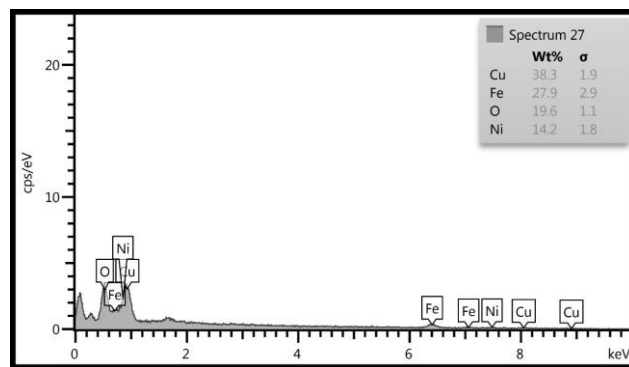
شکل ۵- تصاویر TEM نانوچندسازه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ در بزرگ‌نمایی‌های متفاوت

۳-۳-۶- شناسایی نانوچندسازه مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ با استفاده از EDS

ترکیب عنصری نانوچندسازه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ با استفاده از روش EDS تأیید شد. در این آنالیز سیگنال‌های مربوط به عناصر Cu، Ni، Fe و O و همچنین، درصد وزنی عناصر قابل مشاهده است (شکل ۶).

۹۶	۱۵	ساییدن در هاون چینی / دمای اتاق	۲	-/۱	۲	۴
۹۷	۱۵	ساییدن در هاون چینی / دمای اتاق	۳	-/۱	۲	۵
۹۰	۳۰	ساییدن در هاون چینی / دمای اتاق	۱	-/۰.۵	۲	۶
۹۵	۱۰	ساییدن در هاون چینی / دمای اتاق	۱	-/۲	۲	۷
۰	۳۰	ساییدن در هاون چینی / دمای اتاق	۱	-	۲	۸
۴۰	۶۰	کلروفرم / دمای اتاق	۱	-/۱	۲	۹
۶۵	۳۰	اتانول / دمای اتاق	۱	-/۱	۲	۱۰
۱۰	۱۲	هگزان / دمای اتاق	۱	-/۱	۲	۱۱
۹۰	۶۰	حمام روغن ۶۰ درجه سانتیگراد / بدون حلال	۱	-/۱	۲	۱۲
۹۶	۶۰	حمام روغن ۸۰ درجه سانتیگراد / بدون حلال	۱	-/۱	۲	۱۳
۸۰	۳۰	ساییدن در هاون چینی / دمای اتاق	۱	-/۱	۲	۲۱۴
۹۴	۲۰	ساییدن در هاون چینی / دمای اتاق	۱	-/۱	۲	۳۱۵

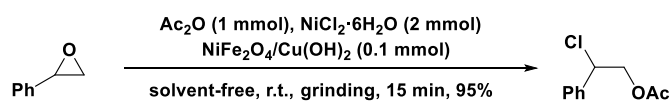
۱ همه واکنش‌ها در حضور ۱ میلی مول استایرن اکسید انجام شدند.
 ۲ این واکنش در حضور ۰/۱ میلی مول کاتالیست NiFe_2O_4 انجام شد.
 ۳ این واکنش در حضور ۰/۱ میلی مول کاتالیست $\text{Cu}(\text{OH})_2$ انجام شد.



شکل ۶- تصویر EDS نانوجندسازه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$

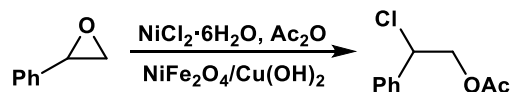
۳-۴- تبدیل اپوکسیدها به β -کلرو استات‌ها در حضور نانوکاتالیست $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ تحت شرایط بدون حلال

برای بهینه کردن شرایط واکنش از استایرن اکسید استفاده شد (جدول ۱، مورد ۲). در حضور ۲ میلی مول کلرید نیکل، ۰/۱ میلی مول از نانوکاتالیست $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ و ۱ میلی مول استیک انیدرید تحت شرایط بدون حلال بهترین نتیجه به دست آمد (طرح ۴).



طرح ۴- تبدیل استایرن اکسید به ۲-کلرو-۲-فنیل اتیل استات

جدول ۱. تبدیل استایرن اکسید به ۲-کلرو-۲-فنیل اتیل استات در حضور کلرید نیکل، استیک انیدرید و کاتالیزگر $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ تحت شرایط متفاوت^۱

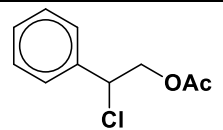
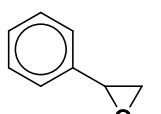
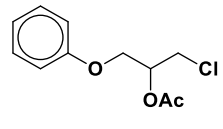
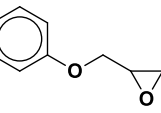
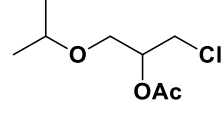
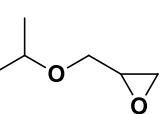
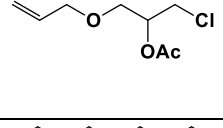
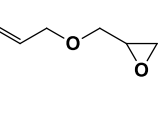
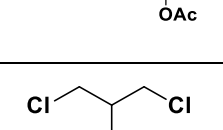
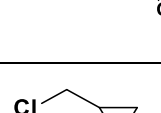
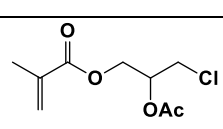
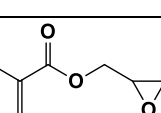
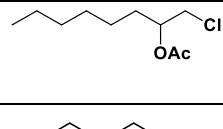
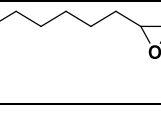
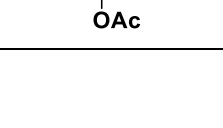
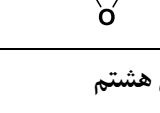




بازده %	تولید (گرم)	زمان (ساعت)	استیک انیدرید (میلی مول)	$\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ (میلی مول)	ساییدن در هاون چینی / دمای اتاق	تولید (گرم)	زمان (ساعت)
۹۰	۲۵	۱	۱	-/۱	ساییدن در هاون چینی / دمای اتاق	۱	۱
۹۵	۱۵	۱	۱	-/۱	ساییدن در هاون چینی / دمای اتاق	۲	۲
۹۵	۱۵	۱	۱	-/۱	ساییدن در هاون چینی / دمای اتاق	۳	۳

کاهش یافت (مورد ۱۴). استفاده از هیدروکسید مس تنها به عنوان کاتالیست باعث افزایش بازده و کاهش زمان واکنش شد (مورد ۱۵). بنابراین، هیدروکسید مس نه تنها از توده‌ای شدن و اکسایش سطح نانوذرات فریت نیکل جلوگیری می‌کند، بلکه فعالیت کاتالیستی چندسازه آن را نیز افزایش می‌دهد. مطالعه این روش روی سایر اپوکسیدها تحت شرایط بهینه شده نشان داد که واکنش انواع متفاوت اپوکسیدها دارای استخلاف‌های کشنده و دهنده الکترون، با بازده بالا و در مدت زمان ۱۰-۳۲ دقیقه در دمای اتاق قابل انجام است (جدول ۲).

جدول ۱، بهینه‌سازی شرایط واکنش را نشان می‌دهد. ابتدا مقادیر متفاوت کلرید نیکل (۱، ۲ و ۳ میلی مول) مورد بررسی قرار گرفت (موارد ۳-۱). در حضور مقدار ۲ میلی مول نتایج بهتری نسبت به ۱ میلی مول به دست آمد. با افزایش مقدار کلرید نیکل به ۳ میلی مول تغییری در راندمان و زمان واکنش مشاهده نشد. سپس مقدار استیک انیدرید بررسی شد. مقادیر ۱، ۲ و ۳ میلی مول استیک انیدرید مورد استفاده قرار گرفت و مقدار ۱ میلی مول از آن به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد (مورد ۲). با استفاده از ۲ و ۳ میلی مول استیک انیدرید زمان واکنش تغییر نکرد و راندمان نیز افزایش محسوسی نداشت (موارد ۴ و ۵). جهت بهینه کردن مقدار کاتالیست، واکنش در حضور مقادیر متفاوت $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ (۰/۵، ۰/۱ و ۰/۲ میلی مول) انجام شد (موارد ۶-۸). در حضور مقدار ۰/۱ میلی مول نانوکاتالیست نتایج رضایت‌بخش به دست آمد. در حضور مقادیر کمتر از کاتالیست زمان واکنش طولانی شد و بازده محصول کاهش یافت (مورد ۶). در غیاب کاتالیست حتی پس از گذشت زمان طولانی واکنش انجام نشد (مورد ۸). بنابراین، کلرید نیکل تنها نقش منبع آیون کلرید را ایفا می‌کند و توانایی کاتالیست واکنش را در غیاب $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ ندارد. به کارگیری مقادیر بیشتر از ۰/۱ میلی مول تأثیری بر بازده محصول نداشت (مورد ۷). به منظور مطالعه اثر حلال، واکنش تبدیل استایرن اکسید به ۲-کلرو استر مربوطه در حلال‌های متفاوت قطبی و غیرقطبی مانند کلروفرم، اتانول و هگزان بررسی شد. نتایج نشان داد که واکنش در حضور حلال‌های غیرقطبی انجام نمی‌شود. حلال‌های قطبی قابلیت پیشبرد واکنش را دارند ولی در مقایسه با فاز بدون حلال به مدت زمان بیشتری برای تکمیل واکنش نیاز دارند (موارد ۹-۱۱). تأثیر دما نیز روی واکنش بررسی شد. واکنش مورد نظر در دماهای ۶۰ و ۸۰ درجه سانتیگراد در حمام روغن انجام شد. اعمال دماهای بالا تأثیر چندانی بر بازده نداشت (موارد ۱۲ و ۱۳). نتایج نشان داد که واکنش تحت شرایط ساییدن در هاون چینی در دمای اتاق به زمان کمتری نسبت به حمام روغن با دمای بالا نیاز دارد، بنابراین، واکنش در هاون و در دمای اتاق به عنوان گزینه برتر انتخاب شد. به منظور بررسی اثر کاتالیستی فریت نیکل بدون پوشش هیدروکسید مس، واکنش مورد نظر در حضور NiFe_2O_4 تنها انجام شد که در حضور آن زمان واکنش افزایش و بازده آن

جدول ۲. سنتز ۲-کلرو استرها از اپوکسیدها در حضور کاتالیست $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$

بازده %	زمان (دقیقه)	۲-کلرو استر	اپوکسید	ردیف
۹۵	۱۵			۱
۸۵	۳۲			۲
۸۷	۲۲			۳
۹۶	۱۲			۴
۹۲	۱۰			۵
۸۰	۲۵			۶
۹۵	۲۸			۷
۸۸	۲۰			۸
۸۲	۱۲			۹

فریت نیکل با داشتن فلز واسطه نیکل و خاصیت اسیدیته لوئیس در کاتالیست واکنش تبدیل اپوکسیدها به ۲-کلرواسترها ایفای نقش می‌کنند، اما حضور ذرات هیدروکسید مس در نانوچندسازه به‌علت امکان تشکیل پیوندهای هیدروژنی با اکسیژن حلقه اپوکسید، قدرت کاتالیستی آن‌را به مراتب بیشتر می‌کند.

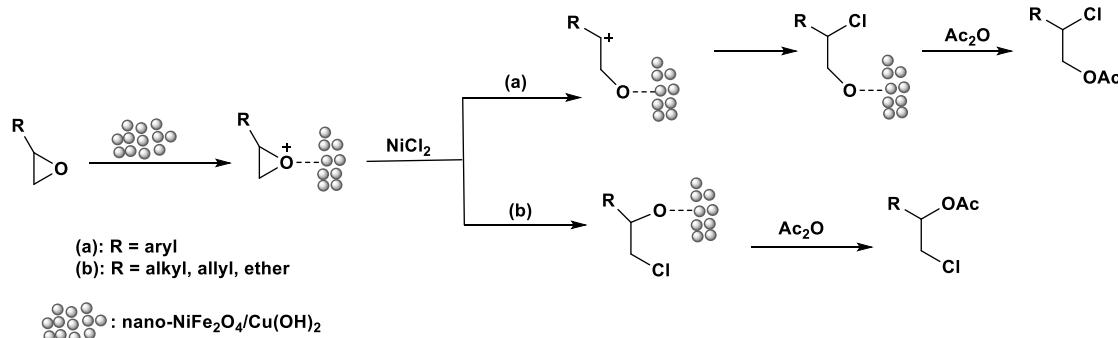
۳-۵- بازیافت و به‌کارگیری مجدد نانوکاتالیست $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ در سنتز ۲-کلرو-۲-فنیل اتیل استات از استایرن اکسید

شکل ۷ نمودار بازیافت و به‌کارگیری مجدد نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ را در واکنش تبدیل استایرن اکسید به ۲-کلرو-۲-فنیل اتیل استات در حضور کلرید نیکل و استیک انیدرید نشان می‌دهد. از مزیت‌های مهم کاتالیست‌های مغناطیسی قابلیت بازیافت و استفاده دوباره از آن‌ها در واکنش مشابه است. نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ بدون از دست دادن خواص مغناطیسی خود توانایی کاتالیست واکنش را حتی پس از چندین مرحله حفظ می‌کنند. این نانوذرات مغناطیسی پس از نخستین بار استفاده در واکنش، به کمک یک آهن‌ربای ساده از محیط واکنش جدا شده و چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد. سپس، جهت خشک شدن به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد حرارت داده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ توانایی کاتالیستی و مغناطیسی خود را پس از چندین بار استفاده پی در پی حفظ کردند.

۸۰	۲۷			۱۰
۸۰	۳۰			۱۱
۹۰	۲۵			۱۲

^۱ همه واکنش‌ها با استفاده از ۱ میلی مول اپوکسید، ۲ میلی مول کلرید نیکل ۶ آب و ۱ میلی مول استیک انیدرید در حضور ۰/۱ میلی مول کاتالیست $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ در دمای اتاق انجام شد.
^۲ بهره واکنش مربوط به محصولات خالص سازی شده است.

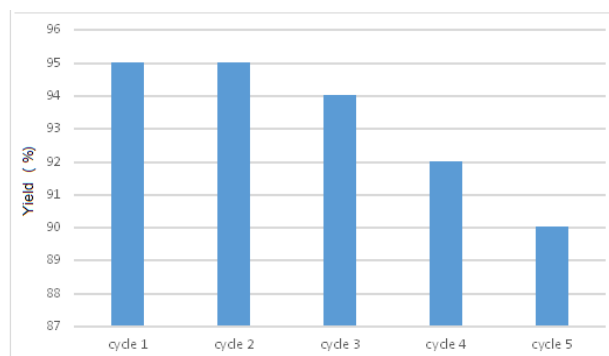
اگرچه مکانیسم دقیق این واکنش هنوز مشخص نیست ولی مکانیسم زیر برای تبدیل مستقیم و یک مرحله‌ای اپوکسیدها به β -کلرواسترهای متناظر پیشنهاد می‌شود (طرح ۵). واکنش جهت‌گزين بوده و در ابتدا ذرات نانوچندسازه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ با اکسیژن حلقه پیوند ایجاد می‌کنند و با داشتن خصلت الکترون‌دوستی بالا، قادر به فعال کردن حلقه اپوکسید و آماده‌سازی آن برای حمله نوکلئوفیل‌ها هستند. سپس، آنیون کلرید به‌عنوان نوکلئوفیل در اپوکسیدهای حامل استخلاف آلکیلی از محل کم‌استخلاف که ممانعت فضایی کمتری دارد حلقه اپوکسید را باز می‌کند (مکانیسم $\text{S}_{\text{N}}2$). اما باز شدن اپوکسیدهای حامل استخلاف آریلی به دلیل تشکیل کربوکاتیون پایدار بنزیلی از محل پر استخلاف‌تر انجام می‌گیرد (مکانیسم $\text{S}_{\text{N}}1$) و در نهایت فرآورده β -کلرواستر مورد انتظار تولید می‌شود. نانوچندسازه $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ از قرار گرفتن نانوذرات هیدروکسید مس روی فریت نیکل تهیه شده است و نتایج حاصل از آزمایش‌های بهینه سازی شرایط واکنش در جدول ۲ نشان داد که نانوذرات



طرح ۵- مکانیسم تبدیل اپوکسیدها به ۲-کلرو استات‌ها در حضور نانوکاتالیست مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$

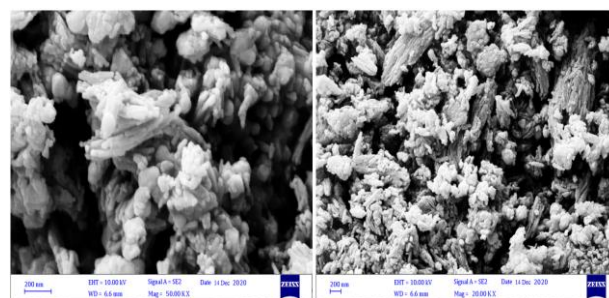
دما و شرایط اعمال شده، بازده محصولات و زمان لازم برای انجام واکنش در جدول ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، به تازگی سنتز ۲-کلرو استرها از اپوکسیدها در حضور نانوپندسازه $MgFe_2O_4/Mg(OH)_2$ در حلال اتانول توسط نویسنده گزارش شده است. مقایسه دو روش نشان می‌دهد که روش حاضر به دلیل عدم استفاده از حلال، زمان واکنش کوتاه‌تر و بازده بالاتر نسبت به روش پیشین برتری دارد (جدول ۳، مورد ۲).

به منظور مقایسه ریخت‌شناسی و ساختار نانوپندسازه باز یافت شده پس از ۴ سیکل پی در پی با نانوکاتالیست پیش از آزمایش، تصاویر SEM مربوط به کاتالیست باز یافت شده گرفته شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در ساختار نانوکاتالیست تغییری ایجاد نشده است (شکل ۸).



شکل ۷- نمودار باز یافت نانو فریت کبات در تبدیل استایرن اکسید به ۲-کلرو-۲-فنیل اتیل استات

جدول ۳- مقایسه تبدیل استایرن اکسید به ۲،۱-دی استوکسی-۱-فنیل اتان در حضور کاتالیست $NiFe_2O_4/Cu(OH)_2$ با دیگر معرف‌های گزارش شده						
ردیف	کاتالیست	معرف استیله کننده	حلال و شرایط واکنش	محصول ۲- کلرواستر	زمان (ساعت)	بازده %
۱	$NiFe_2O_4/Cu(OH)_2$	استیک انیدرید	بدون حلال / دمای اتاق	I	۰/۲۵	۹۵
۲	$MgFe_2O_4/Mg(OH)_2$	استیک انیدرید	اتانول / دمای اتاق	I	۰/۵	۸۷
۳	$TiCl_4/imidazole$	بنزونیل کلرید	ایتیل استات / دمای اتاق	I+II	۳/۵	(۴۹.۶) ۹۵
۴	$Co(II)Cl_2$	بنزونیل کلرید	استونتریل / دمای اتاق	I+II	۱	(۹۶.۴) ۸۰
۵	$^nBu_2SnCl_2/Ph_3P$	بنزونیل کلرید	بنزن / ۶۰ درجه سانتیگراد	I	۲۴	۶۳
۶	PBGSiCl	بنزونیل کلرید	بدون حلال / ۱۰۰ درجه سانتیگراد	II	۵	۷۰
۷	Zn	استیل کلرید	پترولیوم اتر / گاز نیتروژن / ۲۸ درجه سانتیگراد	I	۲	۸۴
۸	$LiClO_4$	استیل کلرید	ایتیل استات / دمای اتاق	I	۳	۶۸
۹	$(n-Hexyl)_4NCl$	استیک انیدرید	رفلاکس در استیک انیدرید	I+II	۸	() ۱۹.۸۱ ۷۹ ()



شکل ۸- تصاویر SEM مربوط به نانوذرات $NiFe_2O_4/Cu(OH)_2$ باز یافت شده

۳-۶- مقایسه روش سنتز ۲-کلرو-۲-فنیل اتیل استات از استایرن اکسید در حضور کاتالیزگر $NiFe_2O_4/Cu(OH)_2$ با سایر روش‌های گزارش شده مقایسه روش ارائه شده برای سنتز ۲،۱-دی استوکسی-۱-فنیل اتان از استایرن اکسید با سایر روش‌های گزارش شده نشان می‌دهد که روش حاضر در بسیاری از موارد بر روش‌های قبلی برتری دارد. تشکیل تنها یک فراورده، جداسازی آسان کاتالیست، باز یافت و استفاده دوباره از آن، انجام واکنش تحت شرایط ملایم و بدون حلال و عدم نیاز به حلال‌های سمی، همچنین تک‌ظرفی بودن واکنش و به دنبال آن کاهش تعداد مراحل استخراج و افزایش بازده محصولات از جمله مزیت‌های این روش در مقایسه با روش‌های دیگر است. مقایسه مقادیر کاتالیستها و واکنشگرها،

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش، ابتدا نانوذرات فریت نیکل به روش حالت جامد تهیه شد. سپس نانوجندسازه مغناطیسی $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ در نتیجه ترسیب شیمیایی نانوذرات هیدروکسید مس بر فریت نیکل سنتز شد و با استفاده از روش‌های متفاوت مانند پراش پرتو ایکس (XRD)، تصویرنگاری میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، تصویرنگاری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و مغناطیس‌سنج نمونه مرتعش (VSM) شناسایی شد. نانوذرات $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ سنتز شده به عنوان کاتالیست جدید و مؤثر در تبدیل تک‌ظرفی اپوکسیدهای متفاوت حامل گروه‌های دهنده و کشنده الکترون و همچنین، اپوکسیدهای حلقوی به β -کلرو استات‌های متناظرشان در حضور کلرید نیکل و استیک انیدرید مورد استفاده قرار گرفت. عدم استفاده از حلال، اعمال شرایط ملایم و دمای پایین، ساده بودن روش سنتزی، زمان کوتاه واکنش، جهت-گزینی و همچنین، بازده بالای محصولات، جداسازی آسان کاتالیست از محیط واکنش تنها با استفاده از یک آهن‌ربای ساده، بازیافت و استفاده دوباره از کاتالیست از مزیت‌های این روش سبز هستند.

قدردانی

از دانشگاه پیام نور به دلیل حمایت‌های مالی و فراهم کردن زمینه پژوهشی تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] K. G. Watson, Y. M. Fung, M. Gredley, G. J. Bird, W. R. Jackson, H. Gountzos, B. R. Matthews, "Asymmetric syntheses of (+)-diltiazem hydrochloride," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 15, 1018-1019, 1990.
- [2] J. Beger, "Präparative aspekte elektrophiler dreikomponentenreaktionen mit alkenen," *Journal für Praktische Chemie*, 333, 677-698, 1991.
- [3] S. Hamaguchi, T. Ohashi, K. Watanabe, "Lipase-catalyzed stereoselective hydrolysis of 2-acyloxy-3-chloropropyl *p*-toluenesulfonate,"

Agricultural and Biological Chemistry, 50, 375-380, 1986.

[4] R. C. Larock, "Comprehensive organic transformations," *A Guide to functional Group preparations*, Wiley-VCH, New York, 1999.

[5] J. R., Williams, J. C., Boehm, "The syntheses of 3β -steroidal diacylglyceryl sulfides," *Sulfoxides, and Sulfones, Steroids*, 60, 321-323 1995.

[6] J. Prades, S. S. Funari, P. V. Escriba, F. Barcelo, "Effects of unsaturated fatty acids and triacylglycerols on phosphatidylethanolamine membrane structure," *Journal of Lipid Research*, 44, 1720-1727, 2003.

[7] Y. Iwasaki, T. Yamane, "Enzymatic synthesis of structured lipids," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 10, 129-140, 2000.

[8] T. Ren, D. Liu, "Synthesis of cationic lipids from 1,2,4-butanetriol," *Tetrahedron Letters*, 40, 209-212, 1999.

[9] M. Kurz, G. K. E. Scriba, "Drug-phospholipid conjugates as potential prodrugs: Synthesis, characterization, and degradation by pancreatic phospholipase A_2 ," *Chemistry and Physics of Lipids*, 107, 143-157, 2000.

[10] N. Iranpoor, B. Zeynizadeh, "Efficient and regioselective conversion of epoxides into vicinal chloroesters with TiCl_4 and imidazole in ethyl acetate," *Journal of Chemical Research, (S)* 582-583, 1998.

[11] S. D. Stamatov, J. Stawinski, "Regioselective and Stereospecific halosilylating cleavage of the oxirane system of glycidol derivatives as an efficient strategy to C2-O-functionalized C3-vicinal halohydrins," *European Journal of Organic Chemistry*, 2008, 2635-2643, 2008.

[12] J. F. Costello, J. Lam, N. M. Ratcliffe, S. L. Repetto, "A stereospecific one-pot synthesis of β -chloro esters via the Bicl_3 catalysed O-acylative cleavage of crowded epoxides," *Journal of Chemical Research*, 39, 324-325, 2015.

[13] J. E. Backvall, M. W. Young, K. B. Sharpless, "Vicinal acetoxychlorination of olefins by chromyl chloride in acetyl chloride," *Tetrahedron Letters*, 18, 3523-3526, 1977.

[14] J. Iqbal, M. Amin Khan, R. R. Srivastava, "Cobalt catalysed regioselective cleavage of oxiranes with acylchlorides," *Tetrahedron Letters*, 29, 4985-4986, 1988.

- [25] T. Neuberger, B. Schöpf, H. Hofmann, M. Hofmann, B. Rechenberg, "Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications: possibilities and limitations of a new drug delivery system," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 293, 483–496, 2005.
- [26] D. L. Graham, H. A. Ferreira, P. P. Freitas, "Magnetoresistive-based biosensors and biochips," *Trends Biotechnol.*, 22, 455–462, 2004.
- [27] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, "Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application," *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 1222–1244, 2007.
- [28] S. Shylesh, V. Schünemann, W. R. Thiel, "Magnetically separable nanocatalysts: bridges between homogeneous and heterogeneous catalysis," *Angewandte Chemie International Edition in English*, 49, 3428–3459, 2010.
- [29] V. Polshettiwar, R. S. Varma, "Green chemistry by nano-catalysis," *Green Chemistry*, 12, 743–754, 2010.
- [30] R. Eisavi, S. Ghadernejad, B. Zeynizadeh, F. Mohammad Aminzadeh, "Magnetically separable nano CuFe_2O_4 : an efficient and reusable heterogeneous catalyst for the green synthesis of thiiranes from epoxides with thiourea," *Journal of Sulfur Chemistry*, 37, 537–545, 2016.
- [31] R. Eisavi, F. Ahmadi, B. Ebadzade, S. Ghadernejad, "A green method for solvent-free conversion of epoxides to thiiranes using NH_4SCN in the presence of NiFe_2O_4 and MgFe_2O_4 magnetic nanocatalysts," *Journal of Sulfur Chemistry*, 38, 614, 2017.
- [32] S. Hassanzadeh, R. Eisavi, M. Abbasian, "Preparation and characterization of magnetically separable $\text{MgFe}_2\text{O}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanocomposite as an efficient heterogeneous catalyst for regioselective one-pot synthesis of β -chloroacetates from epoxides," *Applied Organometallic Chemistry*, 32, e4520, 2018.
- [33] R. Eisavi, S. Alifam, "Zn Fe_2O_4 nanoparticles: a green and recyclable magnetic catalyst for fast and regioselective conversion of epoxides to vicinal hydroxythiocyanates using NH_4SCN under solvent-free conditions," *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 193, 211–217, 2017.
- [34] S. Hassanzadeh, R. Eisavi, M. Abbasian, "Green synthesis of thiiranes from epoxides
- [15] I. Shibata, A. Baba, H. Matsuda, "Regioselective ring cleavage of oxiranes catalyzed by organotin halide - triphenylphosphine complex," *Tetrahedron Letters*, 27, 3021–3024 1986.
- [16] P. Gros, P. Le Percec, J. P. Senet, "Reaction of epoxides with chlorocarbonylated compounds catalyzed by hexaalkylguanidinium chloride," *Journal of Organic Chemistry*, 59, 4925–4930, 1994.
- [17] N. Azizi, B. Mirmashhori, M. R. Saidi, "Lithium perchlorate promoted highly regioselective ring opening of epoxides under solvent-free conditions," *Catalysis Communications*, 8, 2198–2203, 2007.
- [18] S. Bhar, B. C. Ranu, "Zinc-promoted selective cleavage of ethers in presence of acyl chloride," *Journal of Organic Chemistry*, 60, 745–747, 1995.
- [19] V. Suresh, N. Suryakiran, Y. Venkateswarlu, "A mild and efficient synthesis of chloroesters by the cleavage of cyclic and acyclic ethers using $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ as a catalyst under solvent-free conditions," *Canadian Journal of Chemistry*, 85, 1037–1040, 2007.
- [20] T. Oriyama, A. Ishiwata, Y. Hori, T. Yatabe, N. Hasumi, G. Koga, "Highly regioselective tin-mediated ring-opening of 2,3-epoxy alcohol derivatives with trimethylsilyl halide," *Synlett*, 10, 1004–1006, 1995.
- [21] G. Aghapour, R. Hatefipour, "Catalyst-free, direct, high regio- and chemoselective conversion of epoxides to vicinal haloesters under mild, neutral, and solvent-free conditions," *Synthetic Communications*, 43, 1030–1040, 2013.
- [22] M. T. Maghsoodlou, R. Heydari, F. Mohamadpour, " Fe_2O_3 as an environmentally benign natural catalyst for one-pot and solvent-free synthesis of spiro-4H-pyran derivatives," *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 36, 31–38, 2017.
- [23] A. K. Gupta, M. Gupta, "Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications," *Biomaterials*, 26, 3995–4021, 2005.
- [24] Q. A. Pankhurst, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, "Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine," *J. Physics. D: Applied. Physics*, 36, R167–181, 2003.

catalyzed by magnetically separable $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanocomposite in water under benign conditions,” *Journal of Sulfur Chemistry*, 40, 240-255, 2019.

[35] R. Eisavi, A. Karimi, “ $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Cu}(\text{OH})_2$ magnetic nanocomposite: an efficient and reusable heterogeneous catalyst for one-pot synthesis of b-hydroxy-1,4-disubstituted-1,2,3-triazoles from epoxides,” *RSC Advances*, 9, 29873–29887, 2019.

[36] B. Xu, S. Senthikumar, W. Zhong, Z. Shen, C. Lu, X. Liu, “Magnetic core-shell $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cu}_2\text{O}$ and $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cu}_2\text{O}-\text{Cu}$ materials as catalysts for aerobic oxidation of benzylic alcohols assisted by TEMPO and *N*-methylimidazole,” *RSC Advances*, 10, 26142-26150, 2020.

[37] B. Zeynizadeh, S. Rahmani, H. Tizhoush, “The immobilized Cu nanoparticles on magnetic montmorillonite ($\text{MMT}@\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{Cu}$): As an efficient and reusable nanocatalyst for reduction and reductive-acetylation of nitroarenes with NaBH_4 ,” *Polyhedron*, 175, 114201-111424, 2020.

[38] H. Zheng, J. Huang, T. Zhou, Y. Jiang, Y. Jiang, M. Gao, Y. Liu, “Recyclable magnetic $\text{Cu}/\text{CuFe}_2\text{O}_4$ nanocomposites for the rapid degradation of 4-NP,” *Catalysts*, 10, 1437-1447 2020.

[39] Z. P. Sun, L. Liu, D.Z. Jia, W. Pan, “Simple synthesis of CuFe_2O_4 nanoparticles as gas-sensing materials,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125, 144-148, 2007.

[40] M. Gharagozlou, “Influence of calcination temperature on structural and magnetic properties of nanocomposites formed by Co-ferrite dispersed in sol-gel silica matrix using tetrakis(2-hydroxyethyl) orthosilicate as precursor,” *Chemistry Central Journal*, 5, 1-7, 2011.

[41] L. Wang, K. Zhang, Z. Hu, W. Duan, F. Cheng, J. Chen, “Porous CuO Nanowires as the Anode of Rechargeable Na-ion Batteries,” *Nano Res.*, 7, 199-208, 2014.



Preparation and characterization of NiFe₂O₄/Cu(OH)₂ magnetic nanocatalyst and its use in one-pot synthesis of β-chloroacetates from epoxides

R. Eisavi *

Department of Chemistry, Faculty of Science, Payame Noor University, Tehran

Abstract: Magnetic nanoparticles of nickel ferrite were synthesized through a solid-state procedure and then calcined at high temperatures. In order to prevent oxidation and aggregation and also increase the quantity of functional groups on the surface of nanocatalyst, the NiFe₂O₄ nanoparticles were modified by copper hydroxide in alkaline medium and magnetic nanocomposite of NiFe₂O₄/Cu(OH)₂ was successfully obtained. The synthesized magnetic nanoparticles were characterized by VSM, FT-IR, EDS, SEM, TEM and XRD techniques and then used as a new catalyst in the one-pot efficient conversion of different epoxides bearing aryl, allyl and alkyl substituents to the corresponding β-chloroesters in the presence of nickel chloride and acetic anhydride at room temperature under solvent-free conditions. Synthesis of β-chloroesters was carried out within 10-32 min with 80-96% yields. The magnetic nanocatalyst was easily separated using a simple magnet and reused in consecutive cycles without any significant loss of catalytic activity or magnetic property.

Keywords: Epoxide, Acetic Anhydride, β-Chloroacetate; NiFe₂O₄/Cu(OH)₂, Magnetic Nanocatalyst, Solvent-free.