

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ



E42147

SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF POLYMERIC MODIFIED  
SILICA MAGNETIC NANOPARTICLES

BANNARAK KHUMRAKSA

MASTER OF SCIENCE  
IN CHEMISTRY

THE GRADUATE SCHOOL  
CHIANG MAI UNIVERSITY  
OCTOBER 2011

600256328

ห้องสมุดงานวิจัย สำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ



E42147

**SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF POLYMERIC MODIFIED  
SILICA MAGNETIC NANOPARTICLES**



**BANNARAK KHUMRAKSA**

**A THESIS SUBMITTED TO THE GRADUATE SCHOOL IN  
PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS  
FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF SCIENCE  
IN CHEMISTRY**

**THE GRADUATE SCHOOL  
CHIANG MAI UNIVERSITY  
OCTOBER 2011**

**SYNTHESIS AND APPLICATIONS OF POLYMERIC MODIFIED  
SILICA MAGNETIC NANOPARTICLES**

BANNARAK KHUMRAKSA

THIS THESIS HAS BEEN APPROVED  
TO BE A PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS  
FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE  
IN CHEMISTRY

**EXAMINING COMMITTEE**

  
.....CHAIRPERSON  
Dr. Wong Phakhodee

  
..... MEMBER  
Asst. Prof. Dr. Mookda Pattarawarapan

  
..... MEMBER  
Asst. Prof. Dr. Sirirat Chancharunee

**THESIS ADVISOR**

  
.....  
Asst. Prof. Dr. Mookda Pattarawarapan

25 October 2011

## ACKNOWLEDGEMENT

I would sincerely like to express my gratitude to the following peoples who contributed to the research and to this thesis in particular. Without their encouragement and inspiration, this thesis would not have been completed.

First of all, I would like to express my deepest gratitude and sincere appreciation to the thesis advisor, Assistant Professor Dr. Mookda Pattarawarapan, for her moral support, advice, excellent guidance, valuable suggestions and encouragement throughout this study. This thesis would not have been accomplished without her gracious assistance.

I wish to extended my special thanks to Assistant Professor Dr. Sirirat Chancharunee (Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University) and Dr. Wong Phakhodee (Program of Applied Chemistry, School of Science, Mae Fah Luang University) for serving on my graduate advisory committee and helping me through the difficulties.

I would like to acknowledge the Research Professional Development Project: Under the Science Achievement Scholarship of Thailand (SAST) for postgraduate scholarship and research financial support.

My gratitude is expressed to technicians and researchers of the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University for their help in various ways during this work, the valuable advice, assistance. And my thanks are extended to the Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University for kindly providing me with the laboratory and library facilities which have made this study possible. I am also especially thankful to all staff members of Assistant Professor Dr. Mookda's laboratory and other whose names are not listed here for their kindness, assistance and friendship.

Finally, I deeply indebted to my beloved mother for her infinite love, encouragements and understanding throughout the study in the M.S. program.

Bannarak Khumraksa

<b>Thesis Title</b>	Synthesis and Applications of Polymeric Modified Silica Magnetic Nanoparticles
<b>Author</b>	Mr. Bannarak Khumraksa
<b>Degree</b>	Master of Science (Chemistry)
<b>Thesis Advisor</b>	Assistant Professor Dr. Mookda Pattarawarapan

### ABSTRACT

**E42147**

In the present study, magnetic nanoparticles (MNPs),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , were synthesized, chemically modified with 3-aminopropyl triethoxysilane (APTES), then applied in the preparation of magnetic-molecularly imprinted material and in the synthesis of magnetic supported NMO oxidizing agent.

The magnetic-molecularly imprinted silica (M-MIS) was developed as a selective sorbent for nicotinic acid (NA) using the modified MNPs as a magnetic core. APTES and tetraethoxy orthosilicate (TEOS) were used as the functional imprint precursor to form NA-imprinted silica. Various M-MISs were synthesized via a sol-gel method using NA and its structural related compounds, nicotinamide (NAM) and 3-aminopyridine (3-APY), as the templates to obtain M-MIS 1, M-MIS 2 and M-MIS 3, respectively. Preliminary study showed that among the M-MIS synthesized, M-MIS 1 having NA as a template exhibited the highest selectivity to its corresponding

template, thus its recognition properties were further investigated using UV binding experiment. When using ethanol as medium, M-MIS 1 showed the highest %Bound to NA with good imprinting factor and provided high selectivity. Fast kinetic adsorption of M-MIS 1 was also observed. Langmuir isotherm of NA adsorption to M-MIS estimated the maximum adsorption capacity ( $Q_m$ ) and affinity constant ( $K_d$ ) as 1,666.67  $\mu\text{mol/g}$  and 0.0382  $\mu\text{mol/ml}$ , respectively. Whilst scatchard analysis showed equivalent binding sites formed in the M-MIS 1 with  $Q_m$  was 345.43  $\mu\text{mol/g}$  and  $K_d$  of binding sites was 0.5208  $\mu\text{mol/ml}$ . In addition, the binding efficiency of M-MIS 1 was still remained after four repeated cycles.

Poly(allylmorpholine *N*-oxide) grafted silica magnetic nanoparticles (M-NMO) were synthesized for use in oxidation of organic halide. Different types of M-NMO were synthesized by grafting the polymeric chain of allylmorpholine *N*-oxide using various reaction conditions to obtained M-NMO 1, M-NMO 2 and M-NMO 3. The reaction involves the oxidation of benzyl halides in dimethyl sulfoxide (DMSO) under ultrasonic irradiation at room temperature were performed for the estimation of effective loading of synthesized M-NMOs as an oxidizing agent compared to those obtained with the standard NMO reagent. M-NMO 2, prepared by polymerization of allylmorpholine monomer in 1,4-dioxane in the presence of acetic acid followed by *m*-chloroperbenzoic acid oxidation, gave the highest effective loading 2.0 and 2.2 mmol/g for oxidation of benzyl bromide and benzyl chloride, respectively. Therefore, the preparation method was proven to have a great influence to oxidative efficiency of

M-NMOs. DMSO and DMF were found as good solvent for M-NMO this developed oxidation. Moreover, using the M-NMO not only can facilitate the work-up process, the magnetic supported reagent can be rapidly separated, recovered, and possible to reuse after pretreatment.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์และการประยุกต์ของพอลิเมอร์ดัดแปรอนุภาคนาโนแม่เหล็กซิลิกา
ผู้เขียน	นายบรรณรักษ์ คุ้มรักษา
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (เคมี)
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. มุกดา ภัทราราวาพันธ์

## บทคัดย่อ

E 42147

ในการศึกษาครั้งนี้ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนแม่เหล็ก (เอ็มเอ็นพี) หรือ  $Fe_3O_4$  แล้วนำมาดัดแปรทางเคมีด้วย 3-อะมิโนโพรพิลไตรเอทอกซีไซเลน (เอพีทีอีเอส) จากนั้นนำมาใช้ในการเตรียมวัสดุลอกแบบโมเลกุลแม่เหล็ก และในการสังเคราะห์แม่เหล็กสนับสนุนตัวออกซิโดซ์

ซิลิกาลอกแบบโมเลกุลแม่เหล็ก (เอ็ม-เอ็มไอเอส) ได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับจำเพาะสำหรับนิโคตินิก แอซิด (เอ็นเอ) ซึ่งใช้เอ็มเอ็นพีดัดแปรเป็นแกนกลางแม่เหล็ก เอพีทีอีเอสและเตตระเอทอกซีออร์โธซิลิเกต (ทีอีไอเอส) ถูกใช้เป็นสารตั้งต้นที่ทำหน้าที่ลอกแบบเพื่อทำให้เกิดเป็นซิลิกาลอกแบบของนิโคตินิก แอซิด เอ็ม-เอ็มไอเอสชนิดต่างๆ ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้นิโคตินิก แอซิด และสารที่มีโครงสร้างคล้ายกับนิโคตินิก แอซิด ได้แก่ นิโคตินาไมด์ (เอ็นเอเอ็ม) และ 3-อะมิโนโพรพิล (3-เอพีว) เพื่อให้ได้เป็น เอ็ม-เอ็มไอเอส 1 เอ็ม-เอ็มไอเอส 2 และ เอ็ม-เอ็มไอเอส 3 ตามลำดับ ในการศึกษาเบื้องต้นพบว่าในบรรดาเอ็ม-เอ็มไอเอสที่สังเคราะห์ขึ้นทั้งหมด เอ็ม-เอ็มไอเอส 1 ซึ่งมีนิโคตินิก แอซิด เป็นสารตั้งต้นแบบสามารถแสดงความจำเพาะเจาะจงต่อสารตั้งต้นแบบมากที่สุด ดังนั้นคุณสมบัติการจำเพาะเจาะจงของเอ็ม-เอ็มไอเอส 1 จึงถูก

ทำการศึกษาคือไปโดยการทดสอบการจับกันด้วยเทคนิคอัลตราไวโอเลตสเปกโตรสโกปี ผลที่ได้พบว่าเมื่อใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง เอ็ม-เอ็มไอเอส 1 แสดงร้อยละของการจับกับนิโคตินิก แอซิดสูงที่สุด ด้วยอิมพรินทิงแพคเตอร์ที่ดี และแสดงค่าความจำเพาะเจาะจงสูง การศึกษาจลนศาสตร์ของการดูดซับของเอ็ม-เอ็มไอเอส 1 พบว่ามีการดูดซับอย่างรวดเร็ว จากแลงเมียร์ไอโซเทอมของการดูดซับนิโคตินิก แอซิด บนเอ็ม-เอ็มไอเอส 1 พบว่าค่าความสามารถของการดูดซับสูงสุด ( $Q_m$ ) และค่าสัมพรรคภาพของการดูดซับ ( $K_d$ ) คือ 1,667.67 ไมโครโมลต่อกรัม และ 0.0382 ไมโครโมลต่อมิลลิลิตร ตามลำดับ ขณะที่จากการวิเคราะห์ด้วยสแคตซาร์ดแสดงจำนวนของตำแหน่งยึดจับที่เกิดขึ้นในเอ็ม-เอ็มไอเอส 1 ด้วยค่า  $Q_m$  เท่ากับ 345.43 ไมโครโมลต่อกรัม และค่า  $K_d$  เท่ากับ 0.5208 ไมโครโมลต่อมิลลิลิตร นอกจากนี้เอ็ม-เอ็มไอเอส 1 ยังคงมีประสิทธิภาพที่ดีหลังจากผ่านการนำมาใช้ซ้ำแล้ว 4 ครั้ง

พอลิ(อัลลิลมอร์โฟลีน เอ็นออกไซด์) เชื่อมต่ออนุภาคนาโนแม่เหล็กซิลิกา (เอ็ม-เอ็นเอ็มไอ) ถูกสังเคราะห์ขึ้นสำหรับการออกซิไดซ์สารเฮไลด์อินทรีย์ เอ็ม-เอ็นเอ็มไอชนิดต่างๆ ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยการเชื่อมต่อสายโซ่พอลิเมอร์ของอัลลิลมอร์โฟลีนเอ็นออกไซด์ในสภาวะการทำปฏิกิริยาแบบต่างๆ ทำให้ได้ เอ็ม-เอ็นเอ็มไอ 1 เอ็ม-เอ็นเอ็มไอ 2 และเอ็ม-เอ็นเอ็มไอ 3 ปฏิกิริยาออกซิเดชันของสารเบนซิลเฮไลด์ในตัวทำละลายไดเมทิลซัลฟอกไซด์ ภายใต้การให้คลื่นอัลตราโซนิค ที่อุณหภูมิห้องถูกนำมาใช้เพื่อหาความจุประสิทธิภาพของเอ็ม-เอ็นเอ็มไอที่สังเคราะห์ขึ้นในการเป็นตัวออกซิไดซ์ โดยเปรียบเทียบการใช้เอ็นเอ็มไอรีเอเจนต์มาตรฐาน เอ็ม-เอ็นเอ็มไอ 2 ซึ่งเตรียมได้จากการพอลิเมอไรเซชันของอัลลิลมอร์โฟลีน มอนอเมอร์ ใน 1,4-ไดออกเซนที่เติมกรดแอซิดิก ตามด้วยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันกับเมตา-คลอโรเปอร์เบนโซอิก แอซิด มีความจุประสิทธิภาพสูงที่สุด คือ 2.0 และ 2.2 mmol/g สำหรับการออกซิไดซ์เบนซิลโบรไมด์ และเบนซิลคลอไรด์ตามลำดับ ดังนั้นจึงเป็นข้อพิสูจน์ได้ว่ากระบวนการเตรียมมีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพของเอ็ม-เอ็นเอ็มไอ ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ และไดเมทิลฟอร์มาไมด์ถูกทดสอบพบว่าเป็นตัวทำ

ละลายที่ดีสำหรับปฏิกิริยาออกซิเดชันที่พัฒนาขึ้นนี้ นอกจากนี้การใช้แม่เหล็กสนับสนุนตัวออกซิโคซ์ไม่เพียงจะเอื้อให้ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาล้นสุดง่ายขึ้นเท่านั้น แต่ยังสามารถแยกออกได้รวดเร็ว สามารถเก็บกลับคืน และเป็นไปได้ที่จะนำมากลับมาใช้ใหม่หลังจากผ่านกรรมวิธีบำบัดแล้ว

**TABLE OF CONTENTS**

	<b>Page</b>
<b>ACKNOWLEDGMENTS</b>	iii
<b>ABSTRACT (ENGLISH)</b>	v
<b>ABSTRACT (THAI)</b>	viii
<b>LIST OF TABLES</b>	xv
<b>LIST OF FIGURES</b>	xviii
<b>LIST OF SCHEMES</b>	xx
<b>ABBREVIATIONS AND SYMBOLS</b>	xxi
<b>CHAPTER 1 INTRODUCTION</b>	
1.1 Magnetic Nanoparticles	1
1.2 Surface modification of MNPs	3
1.3 Aim of this research	8
<b>CHAPTER 2 SYNTHESIS OF MAGNETIC NANOPARTICLES AND THEIR USE IN THE PREPARATION OF MAGNETIC-MOLECULARLY IMPRINTED SILICAS</b>	
2.1 Introduction	9

2.2	Experimentals	18
2.2.1	Chemicals	18
2.2.2	Instrumentals	19
2.2.3	Synthesis of magnetic nanoparticles (MNPs)	19
2.2.4	Synthesis of aminopropyl magnetic silica	20
2.2.5	Synthesis of M-MISs	20
2.2.6	Fourier transform infrared spectra (FT-IR)	21
2.2.7	Transmission electron microscopy (TEM)	21
2.2.8	Scanning electron microscope (SEM)	22
2.2.9	Rebinding experiments	22
2.2.9.1	Equilibrium batch rebinding studies	22
2.2.9.2	Adsorption kinetic of NA onto M-MIS 1	24
2.2.9.3	Scatchard analysis	24
2.2.9.4	Binding selectivity of M-MIS 1	25
2.2.9.5	Regeneration of M-MIS1 and study its reusability	25
2.3	Results and discussions	26
2.3.1	Synthesis and characterization of MNPs	26
2.3.2	Surface modification and characterization of modified MNPs	28
2.3.3	Synthesis and characterization of M-MISs	30
2.3.4	Rebinding experiments	35

2.3.4.1	Binding characteristics of M-MISs in 6:1 (v/v) EtOH/H <sub>2</sub> O mixture	35
2.3.4.2	The effect of binding media to the binding efficiency of NA to M-MIS 1	39
2.3.5	Adsorption kinetic of NA onto M-MIS 1	42
2.3.6	The binding isotherm	43
2.3.7	Selectivity evaluation	50
2.3.8	Study of M-MIS reusability	53

## **CHAPTER 3 SYNTHESIS OF POLY(ALLYLMORPHOLINE N-OXIDE) GRAFTED SILICA MAGNETIC NANOPARTICLES**

3.1	Introduction	55
3.2	Experimentals	64
3.2.1	Chemicals	64
3.2.2	Instrumentals	66
3.2.3	Synthesis of <i>N</i> -allylmorpholine monomer	66
3.2.4	Synthesis of M-NMOs	67
3.2.4.1	Synthesis of acrylamide-functionalized magnetic silica nanoparticles	68
3.2.4.2	Synthesis of M-NMM 1	68
3.2.6.3	Synthesis of M-NMM 2 and 3	69

3.2.4.4 Oxidation of M-NMM 1 and 2 to M-NMO 1 and 2	70
3.2.4.5 Oxidation of M-NMM 3 to M-NMO 3	71
3.2.5 Oxidation of benzyl halides to corresponding aldehydes using NMO in homogeneous reaction.	71
3.2.6 Oxidation of benzyl halides to corresponding aldehydes using M-NMO	72
3.3 Results and discussions	73
3.3.1 Synthesis and characterization of M-NMOs	73
3.3.2 Oxidation of benzyl halide to aldehydes with M-NMOs	79
<b>CHAPTER 4 CONCLUSIONS</b>	<b>84</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>88</b>
<b>APPENDICES</b>	<b>97</b>
<b>APPENDIX A</b>	<b>98</b>
<b>APPENDIX B</b>	<b>123</b>
<b>APPENDIX C</b>	<b>131</b>
<b>CURRICULUM VITAE</b>	<b>134</b>

## LIST OF TABLES

<b>Table</b>	<b>Page</b>
1.1 Different modifying materials which can be used for MNPs modification and their applications.	5
2.1 Selected examples of MISs	14
2.2 Compositions, yield and physical appearance of the synthesized M-MISs and M-NIS	32
2.3 Binding characteristics of M-MISs in 6:1 (v/v) EtOH/H <sub>2</sub> O mixture after 1 h incubation	37
2.4 The binding constant and the maximum number of binding sites of M-MIS	50
3.1 Summary of the representative applications of NMO	57
3.2 Synthesis condition and %yield of M-NMOs	76
3.3 Effective loading of M-NMOs in benzyl halide oxidation	80
3.4 Effect of solvent on the oxidation of benzyl chloride by M-NMO	82
A.1 Calibration curve of APTES in EtOH	98
A.2 The effect of APTES volume/MNPs weight ratio to loading of amino group on aminopropyl magnetic silica surface	99
A.3 The effect of reaction times to loading of amino group on aminopropyl magnetic silica surface	100
A.4 Calibration curve of NA in 6:1 (v/v) EtOH:H <sub>2</sub> O	101

A. 5 Calibration curve of NAM in 6:1 (v/v) EtOH:H <sub>2</sub> O	102
A.6 Calibration curve of 3-APY in 6:1 (v/v) EtOH:H <sub>2</sub> O	103
A.7 Calibration curve of NA in 1:1 (v/v) EtOH/H <sub>2</sub> O	104
A.8 Calibration curve of NA in EtOH	105
A.9 Calibration curve of NA in MeOH	106
A.10 Calibration curve of NA in MeCN	107
A.11 Calibration curve of NA in 4:1 (v/v) MeCN	108
A.12 Calibration curve of NAM in EtOH	109
A.13 Calibration curve of NTA in EtOH	110
A.14 Calibration curve of 2-CNA in EtOH	111
A.15 Calibration curve of BZA in EtOH	112
A.16 Calibration curve of 3-APY in EtOH	113
A.17 The binding study of 0.2 mM NA in 6:1 (v/v) EtOH:H <sub>2</sub> O with 10 mg of M-MIS 1 and M-NIS.	114
A.18 The binding study of 0.2 mM NAM in 6:1 (v/v) EtOH:H <sub>2</sub> O with 10 mg of M-MIS 2 and M-NIS.	114
A.19 The binding study of 0.2 mM 3-APY in 6:1 (v/v) EtOH:H <sub>2</sub> O with 10 mg of M-MIS 3 and M-NIS.	115
A.20 The binding study of 0.2 mM NA in 6:1 (v/v) EtOH:H <sub>2</sub> O with 10 mg of M-MIS 1, M-MIS 2, M-MIS 3 and M-NIS.	115

A.21 The binding study of 0.2 mM NA in various media with 10 mg of M-MIS 1 and M-NIS.	116
A.22 %Bound of NA on to M-MIS 1 in various times	117
A.23 %Bound of NA on to M-MIS 1 in various concentrations	118
A.24 %Bound of NA on to M-NIS in various concentrations	119
A.25 $Q_{\text{Bound}}$ of NA on to M-MIS 1 in various concentrations	120
A.26 Scatchard plot of M-MIS 1	121
A.27 Selectivity of M-MIS 1	121
A.28 Reusability of M-MIS 1	122
B.1 GC data for bromobenzene internal standard	124
B.2 GC data for benzaldehyde	124
B.3 GC calibration curve of benzaldehyde	125
B.4 GC data for oxidation of benzyl chloride using M-NMO 1	126
B.5 GC data for oxidation of benzyl chloride using M-NMO 2	126
B.6 GC data for oxidation of benzyl chloride using M-NMO 3	127
B.7 GC data for oxidation of benzyl bromide using M-NMO 1	127
B.8 GC data for oxidation of benzyl bromide using M-NMO 2	128
B.9 GC data for oxidation of benzyl bromide using M-NMO 3	128
B.10 The % yield of the oxidation of benzyl halide using various NMO oxidants	129
B.11 GC data for oxidation of benzyl chloride using M-NMO 2 in various solvents	130

**LIST OF FIGURES**

<b>Figure</b>	<b>Page</b>
1.1 The possible approaches for surface modification of MNPs	4
1.2 Silica surface coating of a magnetic nanoparticle	6
2.1 The molecular imprinting process	10
2.2 Step-wise description of the sol-gel process	11
2.3 The physical appearance and magnetism properties of MNPs	26
2.4 TEM image of MNPs and distribution curve of particle size	27
2.5 Synthesis of aminopropyl magnetic silica	28
2.6 The effect of APTES volume/ MNPs weight ratio to loading of amino group on aminopropyl magnetic silica surface	28
2.7 The effect of reaction times to loading of amino group on aminopropyl magnetic silica surface	30
2.8 Schematic illustration for synthesis of M-MIS with NA template	31
2.9 Structure of templates, silane precursor and cross-linker used in M-MIS synthesis	31
2.10 FT-IR spectrum of MNPs, aminopropyl magnetic silica, M-MIS 1, M-MIS 2, M-MIS 3 and M-NIS	34
2.11 SEM image of MNPs, aminopropyl magnetic silica, M-MIS 1, M-MIS 2, M-MIS 3 and M-NIS	36

2.12 %Bound of NA onto M-MIS 2 in various media	41
2.13 Adsorption kinetic curve for binding of NA on to M-MIS 1	42
2.14 %Bound of M-MIS 1 in various NA concentration	44
2.15 Adsorption isotherm of NA onto M-MIS 1	44
2.16 Langmuir plot of the adsorption of NA on to M-MIS 1	47
2.17 Scatchard plot of M-MIS1 for NA	49
2.18 Structure of compounds used in selectivity study	51
2.19 %Bound and selectivity of NA and its analogues on to M-MIS 1	52
2.20 The binding efficiency of M-MIS 1 with the number of recycle times	54
3.1 FT-IR spectrum of MNPs, aminopropyl magnetic silica, AA-Si-NPs, M-NMM 1-3 and M-NMO 1-3	78
B.1 The 400 MHz <sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ) of allymorpholine	123

## LIST OF SCHEMES

Scheme	Page
3.1 Upjohn dihydroxylation	56
3.2 Oxidation of TBA trifluoroborate using NMO/TPAP system	56
3.3 Oxidation of cinnamyl bromide with NMO	59
3.4 P-K reactions of a range of alkynes with norbornene promoted by the polymer supported NMO	59
3.5 Oxidation of alcohol to corresponding aldehydes or ketones using TPAP and polymer supported NMO	60
3.6 Oxidation mechanism of oxidation reaction of organic halide using solid supported tertiary amine <i>N</i> -oxide	62
3.7 The step of synthesis of of poly(allylmorpholine <i>N</i> -oxide) modified magnetic silica nanoparticles	67
3.8 Synthesis reaction of allyl morpholine	73
3.9 Synthesis of poly( <i>N</i> -allylmorpholine) modified magnetic silica nanoparticles	74

## ABBREVIATIONS AND SYMBOLS

<b>AA</b>	Acrylic acid
<b>Abs</b>	Absorbance
<b>APTES</b>	3-Aminopropyl triethoxysilane
<b>3-APY</b>	3-Aminopyridine
<b>BnBr</b>	Benzyl bromide
<b>BnCl</b>	Benzyl chloride
<b>BZA</b>	Benzoic acid
<b>C<sub>f</sub></b>	The free analytical concentration at equilibrium
<b>C<sub>eq</sub></b>	The equilibrium concentration
<b>2-CNA</b>	2-Chloronicotinic acid
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Deuterated chloroform
<b>DVB</b>	Divinylbenzene
<b>FT-IR</b>	Fourier Transform Infrared
<b>K<sub>d</sub></b>	Affinity constant

<b>MIS</b>	Molecularly imprinted silica
<b>M-MIS</b>	Magnetic-molecularly imprinted silica
<b>MIPs</b>	Molecularly imprinted polymers
<b>M-NIS</b>	Magnetic-non-imprinted silica
<b>MNPs</b>	Magnetic Nanoparticles
<b>M-NMM</b>	poly( <i>N</i> -allylmorpholine) modified magnetic silica Nanoparticles
<b>M-NMO</b>	poly( <i>N</i> -allylmorpholine <i>N</i> -oxide) modified magnetic silica nanoparticles
<b>NAM</b>	Nicotinamide
<b>NA</b>	Nicotinic acid
<b>NIS</b>	Non-imprinted silica
<b>NMM</b>	<i>N</i> -Methylmorpholine <i>N</i> -Oxide
<b>NMO</b>	<i>N</i> -Methylmorpholine
<b>NMR</b>	Nuclear Magnetic Resonance
<b>NPs</b>	Nanoparticles
<b>NTA</b>	Nicotinaldehyde

$Q_{eq}$	The amount of adsorption at the equilibrium
$Q_m$	The maximum amount of adsorption
SD	Standard deviation
SEM	Scanning Electron Microscope
TEM	Transmission electron microscopy
TEOS	Tetraethoxysilane
mM	Millimolar
$\lambda$	Wavelength
$\lambda_{max}$	The wavelength of maximum absorbance
$\alpha$	The imprinting factor
$\acute{\alpha}$	The selectivity factor
$\delta$	Chemical shift
$\epsilon$	Dielectric constant