



بسمه تعالی

تأییدیه اعضای هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیأت داوران نسخه نهایی پایان نامه خانم سمانه محدودی رشته شیمی آلی تحت عنوان " سنتز نانو ذرات ابر مغناطیس با پوشش برونستد اسید و کاربرد آنها به عنوان کاتالیست در واکنش های آمین دار کردن کربونیل ها" را از نظر فرم و محتوا بررسی نموده و آن را برای اخذ درجه کارشناسی ارشد و برگزاری جلسه دفاعیه در تاریخ ۱۳۹۲/۸/۱۸ مورد تأیید قرار دادند.

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیأت داوران
	استاد	دکتر اکبر حیدری	۱ - استاد راهنما
	استادیار	دکتر مهدی شیخان	۲ - استاد مشاور
	استاد	دکتر عیسی یاوری	۳ - استاد ناظر داخلی
	دانشیار	دکتر فرحناز نورمحمدیان	۴ - استاد ناظر خارجی
	استاد	دکتر عیسی یاوری	۵ - نماینده تحصیلات تکمیلی

آیین‌نامه حق مالکیت مادی و معنوی در مورد نتایج پژوهش‌های علمی دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه: با عنایت به سیاست‌های پژوهشی و فناوری دانشگاه در راستای تحقق عدالت و کرامت انسانها که لازمه شکوفایی علمی و فنی است و رعایت حقوق مادی و معنوی دانشگاه و پژوهشگران، لازم است اعضای هیأت علمی، دانشجویان، دانش‌آموختگان و دیگر همکاران طرح، در مورد نتایج پژوهش‌های علمی که تحت عناوین پایان‌نامه، رساله و طرح‌های تحقیقاتی با هماهنگی دانشگاه انجام شده است، موارد زیر را رعایت نمایند:

ماده ۱- حق نشر و تکثیر پایان‌نامه/ رساله و درآمدهای حاصل از آنها متعلق به دانشگاه می باشد ولی حقوق معنوی پدید آورندگان محفوظ خواهد بود.

ماده ۲- انتشار مقاله یا مقالات مستخرج از پایان‌نامه/ رساله به صورت چاپ در نشریات علمی و یا ارائه در مجامع علمی باید به نام دانشگاه بوده و با تایید استاد راهنمای اصلی، یکی از اساتید راهنما، مشاور و یا دانشجو مسئول مکاتبات مقاله باشد. ولی مسئولیت علمی مقاله مستخرج از پایان‌نامه و رساله به عهده اساتید راهنما و دانشجو می باشد.

تبصره: در مقالاتی که پس از دانش‌آموختگی بصورت ترکیبی از اطلاعات جدید و نتایج حاصل از پایان‌نامه/ رساله نیز منتشر می‌شود نیز باید نام دانشگاه درج شود.

ماده ۳- انتشار کتاب، نرم افزار و یا آثار ویژه (اثری هنری مانند فیلم، عکس، نقاشی و نمایشنامه) حاصل از نتایج پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی کلیه واحدهای دانشگاه اعم از دانشکده ها، مراکز تحقیقاتی، پژوهشکده ها، پارک علم و فناوری و دیگر واحدها باید با مجوز کتبی صادره از معاونت پژوهشی دانشگاه و براساس آئین نامه های مصوب انجام شود.

ماده ۴- ثبت اختراع و تدوین دانش فنی و یا ارائه یافته ها در جشنواره‌های ملی، منطقه‌ای و بین‌المللی که حاصل نتایج مستخرج از پایان‌نامه/ رساله و تمامی طرح‌های تحقیقاتی دانشگاه باید با هماهنگی استاد راهنما یا مجری طرح از طریق معاونت پژوهشی دانشگاه انجام گیرد.

ماده ۵- این آیین‌نامه در ۵ ماده و یک تبصره در تاریخ ۸۷/۴/۱ شورای پژوهشی و در تاریخ ۸۷/۴/۲۳ در هیأت رئیسه دانشگاه به تایید رسید و در جلسه مورخ ۸۷/۷/۱۵ شورای دانشگاه به تصویب رسیده و از تاریخ تصویب در شورای دانشگاه لازم‌الاجرا است.

«اینجانب..... دانشجوی رشته.....
مقطع..... دانشکده.....
و معنوی در مورد نتایج پژوهش های علمی دانشگاه تربیت مدرس را در انتشار یافته های علمی مستخرج از پایان نامه / رساله تحصیلی خود رعایت نمایم. در صورت تخلف از مفاد آئین نامه فوق الاشعار به دانشگاه وکالت و نمایندگی می دهم که از طرف اینجانب نسبت به لغو امتیاز اختراع بنام بنده و یا هر گونه امتیاز دیگر و تغییر آن به نام دانشگاه اقدام نماید. ضمناً نسبت به جبران فوری ضرر و زیان حاصله بر اساس برآورد دانشگاه اقدام خواهم نمود و بدینوسیله حق هر گونه اعتراض را از خود سلب نمودم»

امضا:.....
تاریخ: ۹۲/۹/۲

آیین نامه چاپ پایان نامه (رساله) های دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس

نظر به اینکه چاپ و انتشار پایان نامه (رساله) های تحصیلی دانشجویان دانشگاه تربیت مدرس، مبین بخشی از فعالیتهای علمی - پژوهشی دانشگاه است بنابراین به منظور آگاهی و رعایت حقوق دانشگاه، دانش آموختگان این دانشگاه نسبت به رعایت موارد ذیل متعهد می شوند:

ماده ۱: در صورت اقدام به چاپ پایان نامه (رساله) ی خود، مراتب را قبلاً به طور کتبی به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اطلاع دهد.

ماده ۲: در صفحه سوم کتاب (پس از برگ شناسنامه) عبارت ذیل را چاپ کند:
«کتاب حاضر، حاصل پایان نامه کارشناسی ارشد/ رساله دکتری نگارنده در رشته شیمی آلی است که در سال ۱۳۹۲ در دانشکده علوم پایه دانشگاه تربیت مدرس به راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر اکبر حدادی، مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر مهری شین و مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر _____ از آن دفاع شده است.»

ماده ۳: به منظور جبران بخشی از هزینه های انتشارات دانشگاه، تعداد یک درصد شمارگان کتاب (در هر نوبت چاپ) را به «دفتر نشر آثار علمی» دانشگاه اهدا کند. دانشگاه می تواند مازاد نیاز خود را به نفع مرکز نشر در معرض فروش قرار دهد.

ماده ۴: در صورت عدم رعایت ماده ۳، ۵۰٪ بهای شمارگان چاپ شده را به عنوان خسارت به دانشگاه تربیت مدرس، تأدیه کند.

ماده ۵: دانشجو تعهد و قبول می کند در صورت خودداری از پرداخت بهای خسارت، دانشگاه می تواند خسارت مذکور را از طریق مراجع قضایی مطالبه و وصول کند؛ به علاوه به دانشگاه حق می دهد به منظور استیفای حقوق خود، از طریق دادگاه، معادل وجه مذکور در ماده ۴ را از محل توقیف کتابهای عرضه شده نگارنده برای فروش، تامین نماید.

ماده ۶: اینجانب سماه محمدی دانشجوی رشته شیمی آلی مقطع کارشناسی ارشد

تعهد فوق و ضمانت اجرایی آن را قبول کرده، به آن ملتزم می شوم.

نام و نام خانوادگی: سماه محمدی

تاریخ و امضا: ۹۳، ۹، ۲



دانشگاه تربیت مدرس
دانشکده علوم پایه

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی

سنتز نانوذرات ابرپارامغناطیسی با پوشش برونستد اسید و کاربرد آن‌ها به

عنوان کاتالیست در واکنش‌های آمین‌دار کردن کربونیل‌ها

سمانه محدودی

استاد راهنما:

دکتر اکبر حیدری

آبان ۱۳۹۲

تقدیم به مهربان فرشتگانی که:

لحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه‌های یکتا و زیبای زندگیم، مدیون حضور سبز آنهاست.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم.

نمی‌توانم معنایی بالاتر از تقدیر و تشکر بر زبانم جاری سازم و سپاس خود را در وصف استادان خویش آشکار نمایم، که هر چه گویم و سراپم، کم گفته‌ام.

پروردگارا:

نه میتوانم موهایشان را که در راه عزت من سفید شد، سیاه کنم و نه برای دستهای پینه بسته‌شان که ثمره تلاش برای افتخار من است، مرهمی دارم. پس توفیقم ده که هر لحظه شکر گزارشان باشم و ثانیه های عمرم را در عصای دست بودنشان بگذرانم.

شکر و سپاس خدا را که بزرگترین امید و یاور در لحظه لحظه زندگیم است.

سپاس خدای را که هر چه دارم از اوست

به امید آنکه توفیق یابم جز خدمت به خلق او نکوشم.

تقدیر و تشکر

سزاوار است از تمامی عزیزانی که در انجام این پژوهش مرا یاری کردند سپاسگذاری نمایم.
از استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر **اکبر حیدری** که همواره از راهنمایی‌ها و محبت‌های ارزنده-
شان در مراحل انجام پژوهش و همچنین در طول دوران تحصیل برخوردار بوده‌ام، کسی که برای من
استاد علم و اخلاق و همچنین الگوی تواضع و فروتنی بوده‌اند صمیمانه تشکر می‌کنم.
از استاد گرامی جناب آقای دکتر **مهدی شیخان** استاد مشاور خوبم که همیشه از الطاف ایشان بهره‌مند
بوده‌ام سپاسگذارم.

از اساتید عزیز جناب آقای دکتر **عیسی یاوری** و خانم دکتر **فرحناز نورمحمدیان** که زحمت داوری این
رساله را به عهده داشته و با دقت و صرف وقت ارزشمندشان رساله اینجانب را مطالعه نموده و نظرات و
پیشنهادات ارزنده خود را در اختیارم قرار دادند، بی نهایت سپاسگذارم.

لازم می‌دانم از تمامی اساتید خوب گروه شیمی که در طول دروان تحصیل از وجودشان بهره برده‌ام کمال
تقدیر و تشکر را به عمل آورم.

از تمامی دوستان خوبم به ویژه:

آقایان:

داریوش صابری، علی ابراهیمی

و خانم‌ها:

چراغی، نیکبخت، عزیزی، زیادی

که از لطف و مساعدت خود مرا بی نصیب نگذاشته‌اند صمیمانه تشکر می‌نمایم.

چکیده

هدف از انجام این رساله، تحقق استفاده از نانوذرات مغناطیسی در مبحث پراهمیت کاتالیز می‌باشد. اهمیت کارهای انجام شده با اهداف (الف) زیست محیطی و (ب) اقتصادی کاتالیزورها بوده و در جهت ادامه کاربرد کاتالیزورها در شیمی سنتزی می‌باشد. استفاده از نانوذرات مغناطیسی به عنوان بستر که خود قابلیت بازیافت آسان کاتالیزور از مخلوط واکنش را بدون نیاز به فرآیند صاف کردن، سانتریفوژ طاقت فرسا و پرهزینه، با استفاده از یک آهنربای خارجی امکان‌پذیر می‌سازد. علاوه بر این، بازیافت مؤثر کاتالیزور سبب بهبود بخشیدن خلوص محصولات گشته و منابع اقتصادی و زیست‌محیطی بالایی را به ارمغان می‌آورد. این ویژگی‌ها سبب شده است که نانوذرات مغناطیسی، ابزار مفید و کاربردی در زمینه‌های دارویی، بیوتکنولوژی و کاتالیزوری باشند. با این هدف، تصمیم گرفته شد از این ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذرات مغناطیسی به عنوان بستری برای هتروژن کردن کاتالیزورهای همگن بهره گرفته شود. کاتالیزورهای اسیدی به طور گسترده در صنایع متنوع به خصوص صنایع شیمیایی استفاده می‌شوند و ماده اصلی در سنتز بیش از یکصد میلیون کیلوگرم ماده شیمیایی در جهان می‌باشند. به عنوان مثال فسفریک اسید، سولفوریک اسید، پرکلریک اسید و هیدروکلریدریک اسید معمول‌ترین کاتالیزورهای اسیدی در صنایع می‌باشند. وقتی اسیدها بصورت همگن به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شوند مشکلاتی را به همراه دارند از جمله اینکه به سادگی قابل بازیافت نیستند، معمولاً نیاز است که از چندین برابر اکی والان از آنها استفاده شود و در نتیجه جداسازی هیدرلیتیکی^۱ آنها منجر به تولید نمک‌های معدنی گوناگونی شده که منبع اصلی تولید پسماند در صنایع شیمیایی می‌باشند. لذا جایگزینی این دسته از ترکیبات با اسیدهای جامد قابل بازیافت به منظور کاهش تولید پساب‌های شیمیایی امری غیرقابل اجتناب به نظر می‌رسد تا جایی که بیش از ۱۰۰ فرآیند صنعتی با استفاده از بالغ بر ۱۰۰ کاتالیزور اسیدی جامد در اواخر قرن گذشته گزارش شده است. از این رو، سنتز نیتروانامین‌ها به عنوان حدواسط-های سنتزی با خواص مهم بیودارویی در مجاورت اسید سولفوریک نشانده شده بر روی نانوذرات

^۱ Hydrolytic Work-Up

مغناطیسی اکسید آهن گاما ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$) به عنوان یک اسید جامد مورد بررسی قرار گرفت و به طور مطلوبی مشاهده گردید که محصولات با بازده بسیار خوبی سنتز، خالص سازی و جداسازی محصولات نیز به راحتی انجام گردید. با توجه به خاصیت اسیدی بسیار خوب مشاهده شده در این کاتالیزور، خاصیت کاتالیزوری آن در واکنش N -متیل دار کردن مشتقات آنیلین نیز مورد بررسی قرار گرفت. برخلاف کاتالیزور هموزن رایج مورد استفاده برای این واکنش، مشاهده گشت که بازده تشکیل محصولات افزایش یافته و خالص سازی و جداسازی محصولات بسیار راحت تر امکان پذیر می باشد. در ادامه سنتز کاتالیزورهای اسیدی، کاتالیزور پاراستایرن سولفونیک اسید تثبیت شده بر روی بستر مغناطیسی اکسید آهن اصلاح شده با پروپیل آمین ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2@ \text{PSSA}$) سنتز و ساختار کاتالیزور با استفاده از طیف بینی مادون قرمز، آنالیز پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تأیید شد. خاصیت کاتالیزوری کاتالیزور سنتز شده در سنتز داروی کلپیدوگرل مورد بررسی قرار گرفت. علی رغم اینکه کاتالیزور مورد نظر نسبت به کاتالیزورهای دیگر کارایی بسیار خوبی را نشان داده و میزان بارگیری بیشتری داشته است اما در تهیه مشتقات داروی کلپیدوگرل نتیجه مورد نظر حاصل نشد.

مولکول های آلی بدون عنصر معدنی به عنوان کاتالیزور واکنش های آلی شاخه پویایی در تحقیقات شیمی را به خود اختصاص داده اند. در چند سال اخیر توجه زیادی به طراحی و استفاده از اورگانوکاتالیزورها به عنوان ابزاری نیرومند برای تهیه ترکیبات فعال نوری شده است به طوری که می توان گفت عصر حاضر دوران طلایی اورگانوکاتالیزور می باشد. از این رو در ادامه، دهیدروکسی آسکوربیک اسید نشانده شده بر روی نانوذرات مغناطیسی مگنتیت ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{DHAA}$) به عنوان یک اورگانوکاتالیزور مغناطیسی منحصر به فرد و سازگار بیولوژیکی، سنتز و قابلیت کاتالیزوری آن در تهیه α -آمینوفسفونات ها مورد بررسی قرار گرفت و خاصیت کاتالیزوری و امکان بازیابی آن به خوبی مشاهده گشت. ساختار کاتالیزور سنتز شده با روش های طیف بینی مادون قرمز، آنالیز پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تایید شد.

واژه های کلیدی: اسیدهای برونستد، نانوذرات مغناطیسی، مگمیت، مگنتیت، نیتروانامین، کلپیدوگرل

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فهرست شماها.....	د.....
فهرست جداول.....	ز.....
فهرست اشکال.....	ه.....
فصل ۱.....	۱.....
۱-۱- معرفی.....	۱.....
۲-۱- نانوذرات مغناطیسی.....	۳.....
۳-۱- نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن.....	۶.....
۱-۳-۱- مگنتیت.....	۷.....
۲-۳-۱- مگمیت.....	۹.....
۴-۱- سنتز نانوذرات مغناطیسی.....	۱۰.....
۱-۴-۱- روش سل-ژل.....	۱۱.....
۲-۴-۱- روش هم رسوبی.....	۱۲.....
۳-۴-۱- روش هیدروترمال.....	۱۴.....
۴-۴-۱- تکنیک تجزیه گرمایی.....	۱۴.....
۵-۴-۱- روش میکرومولسیون.....	۱۵.....
۶-۴-۱- روش های پلی آل.....	۱۷.....
۵-۱- محافظت/ پایدارسازی نانوذرات مغناطیسی.....	۱۸.....
۱-۵-۱- نانوذرات مغناطیسی پراکنده شده در ماتریکس.....	۱۹.....
۲-۵-۱- پایدارکننده های مونومری.....	۲۱.....
۱-۲-۵-۱- کربوکسیلاتها.....	۲۱.....
۲-۲-۵-۱- فسفاتها.....	۲۲.....
۳-۵-۱- پایدارکننده های معدنی.....	۲۳.....
۱-۳-۵-۱- پوششهای فلزی گرانبها.....	۲۴.....
۲-۳-۵-۱- پوشش سیلیکا.....	۲۴.....
۳-۳-۵-۱- پوشش کربن.....	۲۵.....
۶-۱- شناسایی نانوذرات مغناطیسی.....	۲۶.....
۱-۶-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی.....	۲۶.....

۲۷ میکروسکوپ الکترونی عبوری	۲-۶-۱
۲۸ دستگاه مغناطیس سنج نمونه لرزان	۳-۶-۱
۳۰ پراش پرتو ایکس پودری	۴-۶-۱
۳۱ عامل دار کردن نانوذرات مغناطیسی محافظت شده	۷-۱
۳۲ اسیدهای جامد	۱-۷-۱
۳۳ اورگانوکاتالیزورها	۲-۷-۱
۳۵ واکنش‌های چند جزئی و اهمیت آنها	۸-۱
۳۶ هدف از این تحقیق	۹-۱

فصل ۲ ۳۷

۳۸ واکنش‌های کاتالیز شده با اورگانوکاتالیزورها	۱-۲
۴۵ ویتامین ث	۲-۲
۴۷ آمینوفسفوناتها	۳-۲- α
۵۱ بحث و نتیجه‌گیری	۴-۲
۶۱ بخش تجربی	۵-۲
۶۱ ۱-۵-۲- دستگاهها و مواد لازم	
 ۲-۵-۲- روش تهیه کاتالیزور دهیدروکسی آسکوربیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات اکسید آهن	
۶۲ ($Fe_3O_4 @ DHAA$)	
۶۲ ۳-۵-۲- روش عمومی تهیه α - آمینوفسفوناتها	
۶۳ ۶-۲- ارائه نتایج و مشخصات طیفی محصولات	

فصل ۳ ۶۷

 ۱-۳- سنتز یک مرحله‌ای نیتروانامینها در مجاورت سولفونیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن گاما	
۶۸	
۶۸ ۱-۱-۳- نیتروانامینها	
۷۱ ۲-۳- N - متیله کردن مشتقات آنیلینی	
۷۱ ۱-۲-۳- مقدمه	
۷۲ ۲-۲-۳- سنتز آمینها	
۷۲ ۱-۲-۲-۳- سنتز آمینهای نوع اول	
۷۲ ۲-۲-۲-۳- سنتز آمینهای نوع دوم و سوم	
۷۵ ۳-۲-۳- معرفهای احیاگر	
۷۷ ۳-۳- بحث و نتیجه‌گیری	

۴-۳-بخش تجربی.....	۸۵
۴-۳-۱-روش تهیه کاتالیزور.....	۸۵
۴-۳-۱-۱- سنتز نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا.....	۸۵
۴-۳-۱-۲- تهیه نانوذرات مغناطیسی سولفونیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن گاما $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2 @ \text{OSO}_3\text{H}]$	۸۶
۴-۳-۲- روش عمومی تهیه نیتروانامین‌ها.....	۸۷
۴-۳-۳- روش عمومی N -متیل دار کردن مشتقات آنیلین.....	۸۷
۴-۳-۵- ارائه نتایج و مشخصات طیفی محصولات.....	۸۸
فصل ۴	۹۵
۴-۱- پاراستایرن سولفونیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات اکسید آهن گامای اصلاح شده با آمینوپروپیل ..	۹۶
۴-۲- شناسایی نانوذرات سنتز شده.....	۹۷
۴-۳- کلوپیدوگرل.....	۱۰۰
۴-۴- بحث و نتیجه‌گیری.....	۱۰۵
فصل ۵	۱۱۰
۵-۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش سنتز حدواسط داروی کلوپیدوگرل.....	۱۱۰
۵-۲- سنتز مشتق متامفتامین جهت آماده‌سازی برای کانژوگاسیون با BSA.....	۱۱۴
فهرست مراجع	۱۱۸

شمای ۱-۱: ساختار بلوری مگنتیت.....	۸
شمای ۲-۱: ساختاری بلوری مگمیت.....	۱۰
شمای ۳-۱: لایه مرزی در میکرومولسیون های W/O و O/W.....	۱۶
شمای ۴-۱: (a) ذرات پایدار شده از طریق لایه الکترواستاتیک (b): ذرات پایدار شده از طریق دافعه فضایی.....	۱۹
شمای ۵-۱: تهیه نانوذرات مغناطیسی سه لایه‌ای.....	۲۰
شمای ۶-۱: حلقه پسماندزاد مغناطیسی برای مواد مغناطیسی متفاوت.....	۲۹
شمای ۷-۱: منحنی نیروی پسماندزاد مغناطیسی بر مبنای قدرت میدان مغناطیسی خارجی در ذرات با اندازه های متفاوت.....	۲۹
شمای ۸-۱: نحوه تعیین پهنای کل در نصف شدت بیشینه.....	۳۰
شمای ۹-۱: نحوه تعیین پهنای مستطیلی با ارتفاع و سطحی برابر با قله پراش.....	۳۰
شمای ۱۰-۱: تعداد مقالات منتشر شده در زمینه اورگانوکاتالیزور از سال ۲۰۰۰ تا ۲۰۰۷.....	۳۴
شمای ۱۱-۱: واکنش مستقیم آمینو نوکلئوفیل دار کردن کربونیل ها.....	۳۵
شمای ۱۲-۱: ایزومریزه شدن ایمین به انامین مربوطه.....	۳۶
شمای ۱-۲: واکنش باز شدن حلقه اپوکسید در مجاورت بی فنیلن دی آل محافظت شده.....	۳۸
شمای ۲-۲: نوآرایی کلایزن کاتالیز شده با اوره غیر کایرال.....	۳۹
شمای ۳-۲: افزایش تراکمی تیول، کاتالیز شده با سینکونیدین.....	۴۰
شمای ۴-۲: سیانیشن نامتقارن آلدهیدها با اورگانوکاتالیست نامتقارن.....	۴۱
شمای ۵-۲: آلکیلاسیون انولات در مجاورت کاتالیزور انتقال فاز نامتقارن.....	۴۱
شمای ۶-۲: واکنش استریکر کاتالیز شده با تیواوره نامتقارن.....	۴۲
شمای ۷-۲: برهم کنش پیوند هیدروژنی دوگانه در واکنش استریکر انانتیوگزمین کاتالیز شده با تیواوره.....	۴۲
شمای ۸-۲: حلقه زایی آلدولی، کاتالیز شده با پرولین.....	۴۳
شمای ۹-۲: مکانیسم پیشنهادی برای واکنش کاتالیز شده با پرولین.....	۴۴
شمای ۱۰-۲: برخی از کاتالیزورهای دهنده پیوند هیدروژنی.....	۴۴
شمای ۱۱-۲: کاتالیست پرولین تترازول برای واکنش مانیک انانتیوگزمین.....	۴۵
شمای ۱۲-۲: ساختار ویتامین C.....	۴۶
شمای ۱۳-۲: واکنش آربازوف برای تهیه آلکیل فسفونات.....	۴۹
شمای ۱۴-۲: واکنش تری آلکیل فسفیت.....	۴۹
شمای ۱۵-۲: نمایش شماتیک آماده سازی نانوذرات مغناطیسی مگنتیت پوشش داده شده با دهیدروکسی آسکوربیک اسید.....	۵۲

شمای ۲-۱۶: سنتز α -آمینوفسفونات‌ها با استفاده از کاتالیزور دهیدروکسی آسکوربیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی مگنتیت ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{DHAA}$)..... ۵۵

شمای ۲-۱۷: قابلیت کاتالیزور دهیدروکسی آسکوربیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات اکسید آهن ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{DHAA}$) در جداسازی و کاربرد مجدد در ۱۰ واکنش..... ۵۸

شمای ۲-۱۸: مکانیسم پیشنهادی برای سنتز یک مرحله ای α -آمینوفسفونات‌ها، کاتالیز شده با دهیدروکسی آسکوربیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات اکسید آهن ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{DHAA}$)..... ۵۹

شمای ۳-۱: تراکم اتیل اتوکسی متیلن مالونات با نیترومتان در مجاورت مورفولین..... ۶۸

شمای ۳-۲: واکنش دی نیتروالفین‌ها با آمین‌های آروماتیک..... ۶۹

شمای ۳-۳: تراکم آمین‌های آروماتیک با α -نیتروکتون‌ها..... ۶۹

شمای ۳-۴: تراکم سه جزئی نیترواستونیتریل و تری اتیل اورتوفرمات و آمین..... ۶۹

شمای ۳-۵: واکنش آمین‌های آلیفاتیک با نیترواستیک استر..... ۷۰

شمای ۳-۶: واکنش تک مرحله ای تهیه نیتروانامینها در مجاورت کاتالیزور اسیدی هموژن..... ۷۰

شمای ۳-۷: بعضی از آمین‌های رایج و مهم در طبیعت..... ۷۱

شمای ۳-۸: روش‌های سنتزی مختلف برای سنتز آمین‌های نوع دوم..... ۷۳

شمای ۳-۹: آمیناسیون کاهشی به روش میگنوماک..... ۷۴

شمای ۳-۱۰: مکانیسم واکنش آمیناسیون کاهشی..... ۷۴

شمای ۳-۱۱: آمیناسیون کاهشی به روش مستقیم و غیرمستقیم..... ۷۵

شمای ۳-۱۲: تشکیل N و N -دی فنیل فرم‌آمیدین و N -فنیل فرم‌امیدات در واکنش آنیلین با تری اتیل اورتوفرمات..... ۷۶

شمای ۳-۱۳: احیای حدواسط ایمینی به آمین موردنظر در مجاورت عامل احیاکننده..... ۷۶

شمای ۳-۱۴: سنتز مشتقات نیتروانامین در مجاورت سولفونیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن گاما ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$)..... ۷۹

شمای ۳-۱۵: بازیابی کاتالیزور سولفونیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن گاما ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$) در واکنش آنیلین، تری اتیل اورتوفرمات و نیترومتان..... ۸۱

شمای ۳-۱۶: مکانیسم پیشنهادی برای سنتز یک مرحله‌ای نیتروانامین‌ها، کاتالیز شده با سولفونیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن گاما ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$)..... ۸۲

شمای ۳-۱۷: N -متیلاسیون مشتقات آنیلین در مجاورت سولفونیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن گاما ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$)..... ۸۴

شمای ۴-۱: مکانیسم پلیمریزاسیون پاراستایرن سولفونیک اسید در سطح نانوذرات اکسید آهن گاما اصلاح شده با آمینو پروپیل از طریق سیستم اکسایشی - کاهشی (Ce (IV))..... ۹۷

شمای ۴-۲: (S) - (+) - کلوپیدوگرل بی سولفات..... ۱۰۱

- شمای ۳-۴: روش سنتز کلوپیدوگرل از طریق واکنش استریکر..... ۱۰۲
- شمای ۴-۴: روش سنتز صنعتی کلوپیدوگرل..... ۱۰۲
- شمای ۵-۴: سنتز حدواسط آمینی با واکنش مشتق اکسیران و ۲- کلروفنیل آلانین..... ۱۰۴
- شمای ۶-۴: سنتز کلوپیدوگرل از طریق تشکیل حدواسط ایمینی..... ۱۰۴
- شمای ۷-۴: سنتز کلوپیدوگرل از طریق تراکم ترکیب آمینی جدید..... ۱۰۵
- شمای ۸-۴: سنتز مشتقات داروی کلوپیدوگرل در مجاورت کاتالیزور اسیدی..... ۱۰۵
- شمای ۹-۴: واکنش مدل جهت بهینه سازی شرایط واکنش سنتز مشتق کلوپیدوگرل..... ۱۰۶
- شمای ۱۰-۴: سنتز مشتقات کلوپیدوگرل در مجاورت پاراستایرن سولفونیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات اکسید آهن گامای اصلاح شده با آمینوپروپیل ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3@ \text{SiO}_2@ (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2@ \text{PSSA}$)..... ۱۰۸
- شمای ۱-۵: ساختار حدواسط داروی کلوپیدوگرل..... ۱۱۰
- شمای ۲-۵: واکنش مدل برای سنتز حدواسط داروی کلوپیدوگرل..... ۱۱۰
- شمای ۳-۵: ساختار مشتق متافمتامین مورد نیاز..... ۱۱۴
- شمای ۴-۵: مراحل سنتز مشتق متافمتامین..... ۱۱۵

جدول ۱-۱: انواع اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن	۶
جدول ۲-۱: خواص فیزیکی و شیمیایی مگنتیت و مگمیت	۱۰
جدول ۱-۲: بهینه سازی شرایط واکنش (بنزآلدهید، آنیلین، دی متیل فسفیت) در تهیه α -آمینوفسفونات در مجاورت کاتالیزور دهیدروکسی آسکوربیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات اکسید آهن	۵۶
جدول ۲-۲: سنتز مشتقات α -آمینوفسفوناتها در مجاورت $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{DHAA}$	۵۷
جدول ۳-۲: مقایسه کارایی دهیدروکسی آسکوربیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات اکسید آهن ($\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{DHAA}$) با چندین کاتالیزور گزارش شده قبلی در تراکم بین بنزآلدهید، آنیلین و دی متیل فسفیت	۶۰
جدول ۱-۳: بهینه کردن شرایط واکنش در سنتز نیتروانامینها از واکنش سه جزئی دی بنزیل آمین، تری اتیل اورتوفرمات و نیترومتان در مجاورت سولفونیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن گاما (γ - $\text{Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$) به عنوان کاتالیزور	۷۸
جدول ۲-۳: مشتقات نیتروانامینهای سنتز شده در مجاورت سولفونیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن گاما ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$)	۷۹
جدول ۳-۳: بهینه کردن شرایط واکنش تهیه N -متیل آنیلین در مجاورت سولفونیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن گاما ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$) به عنوان کاتالیزور	۸۳
جدول ۴-۳: N -متیلاسیون مشتقات آنیلین در مجاورت سولفونیک اسید تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن گاما ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2\text{-OSO}_3\text{H}$)	۸۴
جدول ۱-۴: بهینه کردن شرایط واکنش سنتز مشتق کلوپیدوگرل در مجاورت برونستد اسیدهای مختلف پوشش داده شده روی بستر نانوذرات مغناطیسی	۱۰۷
جدول ۱-۵: بررسی اثر باز و حلال در سنتز ترکیب حدواسط داروی کلوپیدوگرل	۱۱۳

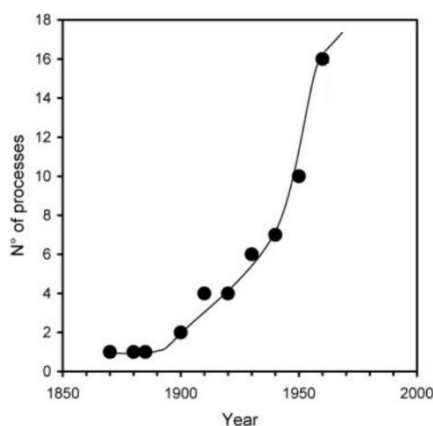
شکل ۱-۲: طیف مادون قرمز a: ویتامین ث b: نانوذرات مگنتیت پوشش داده شده با دِهیدروکسی آسکوربیک اسید.....	۵۳
شکل ۲-۲: الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات مگنتیت.....	۵۴
شکل ۳-۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با دِهیدروکسی آسکوربیک اسید.....	۵۴
شکل ۴-۲: نمودار هیستوگرام بدست آمده از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مربوط به نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با دِهیدروکسی آسکوربیک اسید.....	۵۵
شکل ۱-۴: طیف FTIR مربوط به: (a) $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2]$ (b) $[\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2 @ (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 @ \text{PSSA}]$ (c) $[(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 @ \text{PSSA}]$ از طریق پلیمریزاسیون اکسایشی سطح نانوذرات.....	۹۸
شکل ۲-۴: الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات اکسید آهن گاما پوشش داده شده با پارا استایرن سولفونیک اسید $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2 @ (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 @ \text{PSSA})$	۹۹
شکل ۳-۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نمودار توزیع اندازه نانوذرات اکسید آهن گاما پوشش داده شده با پارا استایرن سولفونیک اسید $(\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 @ \text{SiO}_2 @ (\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 @ \text{PSSA})$	۱۰۰

فصل اول

نانو کاتالیزورها

۱-۱- معرفی

نانوشیمی یک شاخه تحقیقاتی به طور گسترده در حال رشد در علم مدرن می باشد که سنتز و کاربردهای نانومواد با اندازه و شکل های مختلف را در برمی گیرد. مواد در مقیاس نانو متفاوت از حالت توده ای خود بوده و خواص منحصر به فردی را نشان می دهند. به عنوان مثال یکی از خصوصیات جالب کادمیم سلنید، خاصیت فلورسانسی آن می باشد، در حالی که ذرات ۲۵ نانومتری در منطقه سبز، فلورسانس می کنند، ذرات ۷ نانومتری در ناحیه قرمز این اثر را از خود نشان می دهند (۱). از این رو با تغییر اندازه و افزایش نسبت سطح به حجم و اثر کوانتومی، مواد خواص متفاوتی از خود نشان می دهند. از آنجایی که کاتالیزورها به عنوان یک ماده صنعتی مهم از اوایل قرن هجدهم پا به عرصه تحقیقات گذاشتند و از آن زمان تا امروز بیشتر از ۹۵ درصد مواد شیمیایی با فرآیندی که حداقل شامل یک مرحله کاتالیتیکی باشد، تولید می شوند و در مطالعه ای که توسط کیبوم و همکارانش در سال ۱۹۹۹ بر روی توزیع فرآیندهای کاتالیتیکی صنعتی بر حسب تابعی از زمان انجام شد افزایش روزافزون استفاده از کاتالیزورها به وضوح قابل مشاهده است (۲) (نمودار ۱-۱). از این رو سیر تحولی کاربرد صنعتی بسیار کاتالیزورها باعث شد تا نانوشیمی بر روی کاتالیزورها متمرکز شده و نانوکاتالیزورها ظهور کنند.



نمودار ۱-۱: خلاصه پیشرفت تاریخی فرآیندهای کاتالیتیکی صنعتی در دهه (در قرن ۲۰ م) (کیبوم و همکاران

(۲) (۱۹۹۹)

مواد با ساختار نانو نسبت به همتای توده‌ای خود دارای مزایایی می‌باشند. تمام این مزیت‌ها نیز از کاهش اندازه ذرات و افزایش نسبت سطح به حجم آنها ناشی می‌شود. با کاهش اندازه یک ذره، سهم و مشارکت اتم‌های موجود در سطح آن افزایش پیدا می‌کند و این باعث افزایش تاثیر اثرات سطح در خصوصیات ماده می‌شود. این افزایش اثرات سطح در خصوصیات در حوزه کاتالیزورها از طرفی منجر به افزایش تعداد مکان‌های فعال کاتالیتیکی^۱ می‌شود و از سویی دیگر میزان بارگیری^۲ کاتالیزورها را افزایش می‌دهد. همچنین برخلاف ذرات در اندازه میکرو، نانو ذرات به آسانی در یک محیط مایع و در حلال‌های مختلف پراکنده^۳ شده و سوسپانسیون‌های^۴ پایدار ایجاد می‌کنند. این پراکندگی بالا موجب برهمکنش بیشتر کاتالیزور با مواد واکنشگر و افزایش کارایی کاتالیزور می‌شود (۳). تمرکز اصلی تحقیقات کاتالیتیکی در گذشته بر افزایش فعالیت و انتخاب‌گری بود و بازیابی کاتالیست واقعا یک نگرانی جدی نبود. اما، در رویکردهای شیمی سبز برای واکنش‌های کاتالیتیکی، بازیابی و استفاده از کاتالیست به دلیل سازگاری زیست محیطی و اقتصادی مهم شده است. کاتالیست‌های هموزن مزایایی دارند اینکه به راحتی در سطح مولکولی استفاده می‌شوند و به آسانی در محیط واکنش حل می‌شوند. چنین کاتالیست‌هایی به طور گسترده در دسترس هستند و انتخاب‌گری و فعالیت بالایی حتی در شرایط ملایم از خود نشان می‌دهند. در حالیکه خارج کردن آنها از محیط واکنش برای جلوگیری از آلوده کردن محصول، مراحل خالص‌سازی خسته‌کننده و پرهزینه‌ای را نیاز دارد و اغلب لیگاندها یا فلزات گران قیمتی را دربر می‌گیرند. بنابراین، علی‌رغم مزایای ذاتی‌شان، کاتالیست‌های هموزن در کمتر از ۲۰٪ فرآیندهای صنعتی مرتبط استفاده می‌شوند. با توجه به مطالب فوق عامل‌دار کردن مستقیم نانوذرات در مسیر پیوند دادن کاتالیزورهای همگن و ناهمگن و استفاده از مزایای این دو سیستم

¹ Catalytic active sites

² Loading

³ Disperse

⁴ Suspension