



برستی



دانشگاه آزاد اسلامی

دانشکده علوم پایه

تاییدیه اعضای هیأت داوران حاضر در جلسه دفاع از رساله دکتری

آقای / خانم مهدی شیخان دانشجوی دکتری شیمی آلی رساله واحدی خود را با عنوان: « تهیه نانو کاتالیزورهای نشانده شده روی هسته ی مغناطیس از طریق ایجاد پیوند با سطح و استفاده آنها در واکنش های شیمی آلی » در تاریخ ۱۳۹۱/۰۶/۲۷ ارائه کردند. اعضای هیأت داوران نسخه نهایی این رساله را از نظر فرم و محتوا تایید کرده است و پذیرش آنرا برای تکمیل درجه دکتری پیشنهاد می کند.

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیأت داوران
	استاد	دکتر اکبر حیدری	۱- استاد راهنما
	استاد	دکتر علی مرسلی	۲- استاد مشاور
	استادیار	دکتر علی نقی پور	۳- استاد مشاور
	استاد	دکتر عیسی یآوری	۴- استاد ناظر داخلی
	دانشیار	دکتر عبد العلی علیزاده	۵- استاد ناظر داخلی
	استاد	دکتر فیروز مطلوبی مقدم	۶- استاد ناظر خارجی
	استاد	دکتر سعید بلالایی	۷- استاد ناظر خارجی
	استاد	دکتر عیسی یآوری	۸- 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 در 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..... ورودی سال تحصیلی.....
مقطع..... دانشکده..... متعهد می شوم کلیه نکات مندرج در آئین نامه حق مالکیت مادی 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:.....

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

است که در سال در دانشکده دانشگاه تربیت مدرس به

راهنمایی سرکار خانم/جناب آقای دکتر ، مشاوره سرکار خانم/جناب آقای دکتر

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 دانشجوی رشته مقطع

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

نام و نام خانوادگی:

تاریخ و امضا:



دانشگاه تربیت مدرس

دانشکده علوم پایه

رساله دوره دکتری شیمی (آلی)

تهیه نانو کاتالیزورهای نشانده شده روی هسته‌ی مغناطیسی از طریق
ایجاد پیوند با سطح و استفاده آن‌ها در واکنش‌های شیمی آلی

نگارش: مهدی شیخان

استاد راهنما: دکتر اکبر حیدری

اساتذ مشاور: دکتر علی مرسلی، دکتر علی نقی پور

شهریور ۱۳۹۱

حاصل این تحقیق را به برترین های زندگیم تقدیم می کنم. به آنها که جرعه جرعه هستی ام،
قطره قطره حیات آنهاست.

تقدیم به:

مادر مهربانم

که مفهوم بی دریغ مهربانی و صداقت است.
او که دلخوشی های امروزم را مدیون دلوپسی های همیشگی اش هستم.

پدر بزرگوالم

که لحظه لحظه زیستم را در سایه بزرگواری و دانایی اش آسودم، وجود پرافتخارش زیستنی است
جاودانه بر فراز سربلندیهای من

و

او که همیشه در قلبم است

من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق

سر بر آستان جلال پروردگار بی همتا می سایم که دگر بار توفیق اندوختن دانشی هر چند اندک را روزی ام
فرمود. در این لحظه سرشارم از سپاس و ستایش ایزدی که مرا عزت کسب علم عطا فرمود و او را به
خاطر تمام آنچه که به من عنایت فرموده شکر می کنم.

سزاوار است از تمامی عزیزانی که در انجام این پژوهش مرا یاری کردند سپاسگزاری نمایم.

از استاد راهنمای بزرگووارم 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 علی مرسلی استاد مشاور عزیزم که چه در زمینه‌های علمی و چه در سایر مشکلات همواره استادی مهربان برایم بوده‌اند کمال تشکر را دارم.
از استاد گرامی جناب آقای دکتر علی نقی پور استاد مشاور خوبم که همیشه از الطاف ایشان بهره‌مند بوده‌ام سپاسگزارم.

از اساتید عزیز جناب آقای دکتر عیسی یآوری و دکتر عبدالعلی علیزاده 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، بی‌نهایت سپاسگزارم.
لازم می‌دانم از تمامی اساتید خوب گروه شیمی که در طول دوران تحصیل از وجودشان بهره‌برده‌ام کمال تقدیر و تشکر را به عمل آورم.

از خواهر خوب و عزیزم و از همه دوستان خوبم به ویژه:

آقایان:

جعفر اکبری، داریوش صابری، علی ابراهیمی، امیر رضا عباسی، حمید اسماعیلی، وحید صابری، وحید صفری، مسعود صادقی و حمید پارسا

و خانم‌ها:

عباس نیا، نیکبخت، زیادی، عزیزی و مأمنی

که از لطف و مساعدت خود مرا بی‌نصیب نگذاشتند صمیمانه تشکر می‌کنم.

چکیده

هدف از انجام این رساله، تحقق استفاده از نانو ذرات مغناطیسی در مبحث پر اهمیت کاتالیز می باشد. اهمیت کارهای انجام شده با اهداف (الف) زیست محیطی و (ب) اقتصادی کاتالیزورها بوده و در جهت ادامه توسعه کاربردهای کاتالیزورها در شیمی سنتزی می باشد. استفاده از نانوذرات مغناطیسی به عنوان کاتالیزور، قابلیت بازیافت سریع، ساده، مؤثر و کارآمد کاتالیزور از مخلوط واکنش را بدون نیاز به فرایند صاف کردن، سانتریفیوژ، طاق فرسا و پرهزینه و با استفاده از یک آهنربای خارجی امکان پذیر می کند. علاوه بر سهولت در جداسازی، این روش با توجه به افزایش بازده فرآیند بازیافت کاتالیزور، سبب بهبود بخشیدن خلوص محصولات گشته و منافع اقتصادی و زیست محیطی بالایی را به ارمغان می آورد. این ویژگی ها سبب شده است که نانوذرات مغناطیسی، ابزار مفید و کاربردی در زمینه های دارویی، بیوتکنولوژی و کاتالیزوری باشند. با این هدف، تصمیم گرفته شد برخی از قابلیت ها برای تهیه کاتالیزورهای ناهمگن، نشان دادن کاتالیزورهای همگن بر روی بسترهای مغناطیسی با اشکال طراحی شده ویژه و همچنین استفاده از ساختارهای طراحی شده در واکنش های پراهمیت شیمی آلی مورد بررسی قرار گیرد.

ابتدا، یک سیستم کاتالیزوری مؤثر و سبز برای واکنش های شیمی آلی طراحی شد. n -پروپیل سولفامیک اسید نشانده شده با پیوند کووالانسی بر روی نانوذرات اکسید آهن گامای احاطه شده با نانوذرات هیدروکسی آپاتیت به عنوان یک کاتالیزور منحصر به فرد و دارای قدرت کاتالیزوری بسیار بالا همچنین قابلیت باز استفاده حداقل ۱۰ بار در تهیه کینولین های پراستخلاف و α -آمینوفسفونات ها معرفی شده است. ساختار کاتالیزور ساخته شده به طور کامل با روش های طیف سنجی، مغناطیسی و وزن سنجی تایید شد.

در گام بعدی، با علم به توانایی کاتالیزوری سولفامیک اسید به عنوان برونستد اسید، تلاش ها در راستای طراحی و نشان دادن یک ترکیب طبیعی با قدرت لیگاند شونده با بالا برای فلزات دارای خصلت کاتالیزوری بر روی یک بستر نانولوله شکل مغناطیسی متمرکز شد. کورکومین، رنگدانه طبیعی زرد رنگی که آن را می توان از ریشه گیاه کورکوما (زرد چوبه) تهیه نمود و کاربردهای زیادی در ترکیبات آرایشی و بهداشتی همچنین در طب سنتی چینی داشته و دارد. از نظر ساختار شیمیایی این ترکیب $3,1$ -دی کتون مزدوج است. $3,1$ -دی کتون ها به عنوان لیگاندهای مناسب برای تشکیل کمپلکس با فلزات و شبه فلزات شناخته شده اند. با این هدف، برای نخستین بار کورکومین نشانده شده بر روی نانولوله های اکسید آهن α پوشش داده شده با لایه ای از هیدروکسی آپاتیت ساخته شد. ساختار ترکیب ساخته شده، با میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز پراش پرتو ایکس، آنالیز وزنی، طیف بینی رامان، طیف بینی مادون قرمز و آنالیز مغناطیس سنجی اثبات گردید.

نانو کره‌های منیزیم فریت از طریق هم رسوبی آهن (II) و (III) کلرید و منیزیم استات ($\text{Mg}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) در مجاورت نانولوله‌های کربن تهیه شد. این نانوذرات با استفاده از تکنیک‌های مختلف مانند TEM، SEM، XRD، BET، VSM و FTIR مورد تأیید ساختار قرار گرفت. تعیین ساختار نشان دهنده خلوص فازی منیزیم فریت همچنین خصلت ابرپارامغناطیسی آن می‌باشد. این نانوذرات، کاتالیزوری توانمند در واکنش تهیه α -آمینوفسفونات‌ها و α -هیدروکسی فسفونات‌ها بوده، علاوه بر این بررسی ویژگی کاتالیزوری آن-ها عایدی فعالیت بیشتر از ۴۵۰ را برای پنج واکنش متوالی نشان می‌دهد.

نانوذرات بیولوژیکی خالص و همگن فلئورآپاتیت با روشی نوین و با استفاده از تترا بوتیل آمونیوم فلئورید به عنوان یک منبع مخلول در آب یون فلورید بدون نیاز به اعمال دماهای بالا، فشار بالا و هرگونه خالص سازی تهیه گشت. نوشتن معادله براگ برای ۲ تا از قویترین سیگنال‌ها یعنی سیگنال‌های مرتبط با صفحات (۰۰۲) و (۳۰۰)، ۲ معادله جدید به دست می‌دهد که از حل آن دو معادله به مقادیر $a = 9/3531 \text{ \AA}$ و $c = 6/8841 \text{ \AA}$ به عنوان ثابت های سلول واحد خواهیم رسید که بسیار نزدیک به مقادیر گزارش شده در منابع علمی می‌باشند. این محاسبات دقیق ثابت می‌کند که ماده سنتزی دارای درجه بلوری همچنین خلوص فازی بسیار بالا می‌باشد. علاوه بر این وجود هرگونه ناخالصی از جمله کلسیم اکسید یا کربنات-هیدروکسی آپاتیت با پراش پرتو ایکس رد می‌شود. این نانوذرات با استفاده از تکنیک‌های مختلف مانند ICP، SEM، XRD، BET، VSM و FTIR مورد تأیید ساختار قرار گرفت. اهمیت ویژه این پژوهش، حذف نیاز به دماهای بسیار بالا در تهیه نانوذرات بسیار مهم فلئورآپاتیت می‌باشد.

در نهایت برای نخستین بار نقش پلیمرهای کئوردیناسیونی یون نقره (I) در به حداقل رساندن ضریب مخرب محیطی (نسبت وزن پسماندهای تولید شده به وزن محصول مطلوب) در تهیه N -هیدروکسیل آمین‌ها معرفی گشت. از میان چهار نوع پلیمر کئوردیناسیونی ساخته شده توسط رشیدی و همکاران، ترکیب حاوی آنیون آزید بهترین فعالیت کاتالیزوری را از خود نشان داد. با طراحی یک فرآیند پاک از نظر محیطی توانستیم روشی ارائه نماییم که کمترین میزان ضریب مخرب محیطی (ضریبی در محدوده محصولات پرتولید) را در مقایسه با تمامی روش‌های حاضر داراست.

کلید واژه: شیمی سبز، کاتالیزورهای مغناطیسی، نانوذرات مغناطیسی، نانوذرات مغناطیسی گاما اکسید آهن با پوشش هیدروکسی آپاتیت، سولفامیک اسید، کورکومین، منیزیم فریت، فلئورآپاتیت و پلیمرهای کئوردیناسیونی یون نقره (I)

فصل اول

۱-مقدمه‌ای بر کاتالیزورها	۱
۱-۱-تعریف کاتالیزور	۲
۲-۱-تاریخچه	۲
۳-۱-اهمیت اقتصادی کاتالیزورها	۴
۴-۱-کاربردهای کاتالیزورها: کاتالیزورها برای سود انسانها	۵
۵-۱-انواع کاتالیزورها	۷
۱-۵-۱-مقایسه کاتالیزورهای همگن و ناهمگن	۹
۶-۱-تقاضای جهانی	۱۰
۷-۱-نانوشیمی	۱۲
۸-۱-انواع نانوذرات	۱۳
۱-۸-۱-نانوذرات فلزی	۱۳
۲-۸-۱-نانوذرات شبه فلزی	۱۴
۳-۸-۱-نانوذرات اکسید فلزی	۱۴
۴-۸-۱-نانوذرات مغناطیسی	۱۵
۹-۱-روش‌های پایدارسازی نانوذرات	۱۷
۱-۹-۱-پایدارکننده‌های آلی غیر پلیمری	۱۷
۲-۹-۱-پایدارکننده‌های پلیمری	۱۷
۳-۹-۱-مولکول‌های معدنی	۱۸
۱۰-۱-نقش کاتالیزورها در شیمی سبز	۱۸
۱۱-۱-نتیجه‌گیری	۱۹
مراجع	۲۱

فصل دوم

- ۲-سولفامیک اسید نشانده شده روی اکسید آهن احاطه شده با نانوذرات هیدروکسی آپاتیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAp-Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-NHSO}_3\text{H}$) ۲۳
- ۱-۲-واکنش‌های کاتالیز شده با سولفامیک اسید ۲۴
- ۲-۲-واکنش فریدلندر در حضور کاتالیزور سولفامیک اسید نشانده شده روی اکسید آهن گامای احاطه شده با نانوذرات هیدروکسی آپاتیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAp-Si-((CH}_2\text{)}_3\text{-NHSO}_3\text{H}$) ۳۰
- ۱-۲-۲-روش‌های مختلف تهیه کینولین‌ها ۳۰
- ۳-۲-واکنش تهیه α -آمینو فسفونات‌ها در حضور کاتالیزور سولفامیک اسید نشانده شده روی اکسید آهن گامای احاطه شده با نانوذرات هیدروکسی آپاتیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAp-Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-NHSO}_3\text{H}$) ۳۵
- ۱-۳-۲-روش‌های تهیه α -آمینو فسفونات‌ها ۳۵
- ۴-۲-۴-بحث و نتیجه‌گیری ۳۸
- ۵-۲-۵-بخش تجربی ۵۴
- ۱-۵-۲-دستگاه‌ها و مواد لازم ۵۴
- ۲-۵-۲-روش تهیه کاتالیزور ۵۵
- ۱-۲-۵-۲-روش تهیه اکسید آهن احاطه شده با نانوذرات هیدروکسی آپاتیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAp}$) ۵۵
- ۲-۲-۵-۲-سنتز n -پروپیل آمین نشانده شده به طریقه کووالانسی بر روی نانوذرات اکسید آهن احاطه شده با هیدروکسی آپاتیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAp-Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-NH}_2$) ۵۶
- ۳-۲-۵-۲-سنتز آمینوسولفونیک اسید نشانده شده بر روی نانوذرات اکسید آهن احاطه شده با هیدروکسی آپاتیت ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAp-Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-NHSO}_3\text{H}$) ۵۷
- ۳-۵-۲-آنالیز pH و همچنین تیتراسیون برگشتی بر روی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAp-Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-NHSO}_3\text{H}$ برای اندازه‌گیری میزان بارگذاری ۵۷
- ۴-۵-۲-آنالیز عنصری $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAp-Si-(CH}_2\text{)}_3\text{-NHSO}_3\text{H}$ ۵۸
- ۵-۵-۲-روش عمومی تهیه کینولین‌ها ۵۸
- ۶-۵-۲-روش عمومی تهیه α -آمینو فسفونات‌ها ۵۸
- مراجع ۶۰

فصل سوم

- ۳- کورکومین نشانده شده بر روی بستر نانولوله هایی مغناطیسی از جنس هیدروکسی
آپاتیت احاطه شده بر اکسید آهن آلفا ۶۵
- ۱-۳- اهمیت کورکومین ۶۶
- ۲-۳- بحث و نتیجه گیری ۶۹
- ۳-۳- بخش تجربی ۷۴
- ۱-۳-۳- سنتز کامپوزیت نانولوله های کربنی احاطه شده با اکسید آهن آلفا ۷۴
- ۲-۳-۳- احاطه کردن کامپوزیت نانولوله های کربنی شده احاطه شده با اکسید آهن
آلفا توسط هیدروکسی آپاتیت ۷۵
- ۳-۳-۳- تهیه نانولوله های اکسید آهن آلفای احاطه شده با هیدروکسی آپاتیت ۷۶
- ۴-۳-۳- سنتز کورکومین نشانده شده بر روی نانولوله های اکسید آهن آلفای احاطه
شده با هیدروکسی آپاتیت ۷۶
- مراجع ۷۷

فصل چهارم

- ۴- سنتز نانوکره های منیزیم فریت ۷۹
- ۱-۴- منیزیم فریت: جنبه های اهمیت و کاربردها ۸۰
- ۲-۴- واکنش تهیه α -آمینو و α -هیدروکسی فسفونات ها در حضور کاتالیزور منیزیم
فریت نانوکروی ۸۲
- ۱-۲-۴- روشهای مختلف تهیه α -آمینو فسفونات ها ۸۲
- ۲-۲-۴- روشهای مختلف تهیه α -هیدروکسی فسفونات ها ۸۲
- ۳-۴- بحث و نتیجه گیری ۸۶
- ۴-۴- بخش تجربی ۹۶
- ۱-۴-۴- روش تهیه کاتالیزور ۹۶
- ۲-۴-۴- روش تهیه α -هیدروکسی فسفونات ها ۹۷
- ۳-۴-۴- روش تهیه α -آمینو فسفونات ۹۸
- مراجع ۹۹

فصل پنجم

۵- ابداع روشی نوین برای سنتز نانوذرات فلئورآپاتیت بدون ناخالصی و نیاز به اعمال حرارت‌های بالا	۱۰۲
۱-۵- کاربردهای مختلف فلئورآپاتیت	۱۰۳
۲-۵- استفاده از فلئورآپاتیت به عنوان کاتالیزور	۱۰۵
۳-۵- روش‌های مختلف تهیه فلئورآپاتیت	۱۰۹
۴-۵- بحث و نتیجه‌گیری	۱۱۰
۵-۵- بخش تجربی	۱۱۹
۱-۵-۵- دستگاه‌ها و مواد لازم	۱۱۹
۲-۵-۵- روش تهیه نانوذرات فلئورآپاتیت	۱۲۰
مراجع	۱۲۱

فصل ششم

۶- اکسیداسیون انتخابی آمین‌های نوع اول به وسیله یک پلیمر کئوردیناسیونی	۱۲۳
۱-۶- کاربردهای شبکه‌های آلی-فلزی	۱۲۴
۲-۶- اوره-هیدروژن پراکسید	۱۲۶
۳-۶- واکنش‌های کاتالیزشده با یون نقره	۱۲۷
۱-۳-۶- واکنش مانیک وینیلی α -کتوایمین استرها به صورت دیاسترئومر و انانتیومر	گزین
گزین	۱۲۷
۲-۳-۶- فلئور دار کردن پیوند کربن-هیدروژن	۱۲۸
۳-۳-۶- واکنش مانیک انول اترها به صورت انانتیومرگزین	۱۲۹
۴-۳-۶- سنتز مشتقات ایزوکیولین با حلقوی شدن آلکینیل بنزیل آزیدها	۱۳۰
۵-۳-۶- واکنش مانیک و آزا-دیلز-آلدر انانتیومرگزین	۱۳۰
۶-۳-۶- حلقه‌افزایی بین آریل ایمین‌ها و دی‌ان دانیسفسکی	۱۳۱
۷-۳-۶- هیدروسایلیل دار کردن آلدهیدها	۱۳۲
۸-۳-۶- حلقه‌افزایی [۳+۲] ایلیدهای آزومتین	۱۳۲
۹-۳-۶- آلیل دار کردن آلدیمین‌ها	۱۳۳

۶-۴-واکنش N -هیدروکسیل دار کردن آمین‌های نوع اول با کمپلکس نقره-شبکه آلی-	
فلزی	۱۳۳
۶-۴-۱-روش‌های مختلف N -هیدروکسیل دار کردن آمین‌های نوع اول	۱۳۴
۶-۴-۲-بحث و نتیجه‌گیری	۱۴۰
۶-۵-بخش تجربی	۱۴۹
۶-۵-۱-روش تهیه N -هیدروکسیل آمین‌های تک‌آلکیل دار	۱۴۹
مراجع	۱۵۰

فصل اول: پیشگفتاری بر کاتالیزورها، مروری
بر اهمیت آنها در صنعت

۱-۱- تعریف کاتالیزور

کاتالیزور یا آسان گر ماده ای است که اگر به مخلوط واکنشی افزوده شود، سرعت رسیدن ماده به حالت تعادل در سیستم را، بدون آنکه خود دستخوش تغییر شیمیایی پایدار شود، تغییر می دهد. یک تعریف ساده از واکنش کاتالیزی می تواند این باشد: "واکنش کاتالیزی فرآیندی است که سریعتر از واکنش کاتالیز نشده انجام می پذیرد و چنین واکنشی با حضور کاتالیزور تسریع می شود." تسریع یک مرحله از واکنش توسط کاتالیزور انجام می شود و تعادل با افزایش کاتالیزور تغییر نمی کند. پس کاتالیزور ماده ای است که فرآیند کاتالیز را انجام می دهد، سرعت واکنش کاتالیزی را افزایش می دهد و در پایان واکنش باز سازی می شود [۱].

۱-۲- تاریخچه

به طور کلی هر چیزی که باعث افزایش سرعت واکنش بشود، یک کاتالیزور است، واژه ای که از واژه ای یونانی به معنای "برای مرتفع کردن" یا "برای حل کردن" اشتقاق یافته است. اصطلاح

"واکنش کاتالیز شده" اولین بار در سال ۱۸۳۶ توسط برزیلیوس^۱ به کار گرفته شد. او تصور می‌کرد کاتالیزورها نیروهای ویژه‌ای دارند که می‌تواند به تمایل مواد شیمیایی برای انجام واکنش تأثیر بگذارند. پیش از این شیمیدان‌های دیگری از جمله میشرلیخ^۲ و دوبرینر^۳ (کسی که اولین فنک را در سال ۱۸۲۳ با استفاده از یک اسفنج پلاتینی و گاز هیدروژن ابداع نمود، فنکی که البته بسیار خطرناک بود و تولیدش با پایان قرن نوزدهم متوقف شد) با به میان آوردن واژه "فرآیندهای در تماس" در زمینه کاتالیز قدم برداشته بودند. دیوی^۴ در سال ۱۸۸۰ نقش کاتالیزوری پلاتین را کشف نمود. یک تعریف که هم‌اکنون هم معتبر است توسط اسوالد^۵ در سال ۱۸۹۵ ارائه گشت. "یک کاتالیزور، واکنش شیمیایی را تسریع می‌کند بدون اینکه بر موقعیت ثابت تعادل تأثیر بگذارد." اسوالد در دانشگاه لپزیگ تحقیقات مدونی را در زمینه واکنشهایی که با اسیدها و بازهای مختلف کاتالیز می‌شدند انجام داد و دریافت که واکنشهای شیمیایی در سرعتهای محدودی انجام می‌شوند و تحقیقات وی سبب کشف قدرت اسیدی و بازی گشت. اسوالد به خاطر این تحقیقات جایزه نوبل شیمی سال ۱۹۰۹ را به خود اختصاص داد [۱].

بسیاری از سنتزهای صنعتی و تقریباً همه واکنش‌های زیستی به کاتالیزورها احتیاج دارند. علاوه بر این، کاتالیزها از مهمترین فناوری‌ها برای محافظت از محیط زیست به شمار می‌آید. به طور مثال در ممانعت از انتشار مواد مضر، به عنوان یک مثال خوب می‌توان به کاتالیزورهای تبدیل‌کننده در اتومبیل‌ها اشاره نمود. واکنش‌های کاتالیزوری از گذشته مورد توجه قرار داشته‌اند. اگر چه در آن

¹ Jöns Jakob Berzelius

² Alexander Mitscherlich

³ Johann Wolfgang Döbereiner

⁴ Humphry Davy

⁵ Wilhelm Ostwald

زمان مبانی کاتالیز هنوز شناخته نشده بود. به طور مثال از تخمیر قند به الکل (اتانول) و همچنین تبدیل اتانول به استیک اسید به وسیله آنزیم‌ها استفاده می‌شد. شناخت و پیشرفت علم کاتالیز به صورت مدون از حدود دویست سال پیش آغاز شده و تا به امروز ادامه دارد [۲].

۱-۳- اهمیت اقتصادی کاتالیزورها

اقتصاد امروزی بدون استفاده از کاتالیزورها کاملاً ناتوان خواهد بود. کاتالیزور بهترین روش برای برقراری ارتباط بین منافع اقتصادی و مسائل زیست محیطی است. به عنوان مثال می‌توان به تهیه ترکیبات دارویی به طریق فضاویژه، تهیه ترکیبات پلیمری پرکاربرد، حذف آلودگی‌ها از واحدهای تولیدی همچنین سیستم‌های احتراق اشاره کرد. موضوع بسیار مهم دیگر در قرن بیست و یکم، مساله تولید، نگهداری و تبدیل انرژی است که توسط کاتالیزور ارتقاء می‌یابد [۳]. بنابراین بدون شک استفاده از کاتالیزور، فناوری شماره یک در صنایع شیمیایی است. در واقع بیشتر از ۹۵ درصد کل محصولات شیمیایی (از نظر حجم تولید) توسط کاتالیزور سنتز می‌شوند. علاوه بر این بیش از ۷۰ درصد کل محصولات شیمیایی (از نظر فرآیند) با استفاده از کاتالیزور تهیه می‌گردند. بیشتر از ۷۰ درصد ارزش افزوده صنایع شیمیایی بر پایه استفاده از کاتالیزور بنا شده و در حدود ۲۰ درصد اقتصاد جهانی مرهون به کارگیری کاتالیزورهاست. در حدود ۸۰ درصد فرآیندهای شیمیایی توسط کاتالیزورهای هتروژن، ۱۵ درصد آنها توسط کاتالیزورهای همگن و ۵ درصد توسط کاتالیزورهای زیستی انجام می‌گیرد [۴].

ارزش اقتصادی کل کاتالیزورها در جهان بیشتر از ۲۱ میلیارد یورو (در سال ۲۰۱۰) می‌باشد. در فرآیندهای تصفیه نفت خام قیمت کاتالیزورهای مصرفی تنها در حدود ۰/۱ درصد ارزش محصولات تولیدی و در فرآیندهای پتروشیمیایی این میزان حدود ۰/۲۲ درصد می‌باشد. کاتالیزورهای جامد در تهیه دسته وسیعی از مواد شیمیایی و سوختی استفاده شده و نقش مهمی در اقتصاد و تأمین استانداردهای بالای زندگی بشر ایفا می‌نمایند. کاتالیزورها در تهیه بیش از ۷۰۰۰ ترکیب با ارزش بیش از ۳ تریلیون دلار در سال استفاده می‌شوند. به خاطر فشار روز افزون در استفاده از فرآیندهای دوستدار محیط زیست، میزان استفاده از کاتالیزورها در آینده رشد چشمگیری خواهد داشت [۵].

۱-۴- کاربردهای کاتالیزورها: کاتالیزورها برای سود انسان‌ها [۶]

(الف) **تأثیرگذاری بر محیط زیست:** کاتالیزورها تبدیلات شیمیایی را در دماهای پایینتر و شرایط ملایم تر از حالت عادی انجام می‌دهند. در نتیجه آن فرآیندها میزان آلوده کنندگی کمتری دارند چون به خوبی کنترل می‌گردند که این امر خود منجر به کمتر هدر رفتن مواد خام و کم هزینه تر شدن فرآیند می‌شود.

(ب) **تأثیر بر اقتصاد:** بسیاری از کشورها به صنایع پتروشیمیایی به عنوان زیربنا برای منابع اقتصادی نوین خود وابسته‌اند. بسیاری از مواد در این راستا توسط صنایع شیمیایی تهیه می‌شوند. از پلاستیک‌ها گرفته تا مواد دارویی و در حدود ۹۰٪ کل فرآیندهای شیمیایی با کاتالیزورها در یک یا چند مرحله از مراحلشان انجام می‌شوند. بدون کاتالیزور، اقتصاد امروزی ما به طور کامل تغییر خواهد کرد.

کاتالیزورها برای اقتصاد صنعتی مدرن بوده بسیار مهم و بدون آن‌ها زندگی به شکلی که امروزه هست نخواهد بود. به عنوان یک مثال و شاید پرکاربردترین شکل مصرف کاتالیزور در دنیا می‌توان اتومبیل‌ها را نام برد که با تبدیل کننده‌های کاتالیزوری، آلودگی‌ها را (مثل نیتروژن اکسید NO) کاهش می‌دهند. بدون شک بدون این پیشرفت فناوری، شهرهای ما به مکان‌هایی شدیداً آلوده تر از این که هستند تبدیل می‌شوند. کاتالیز یک فناوری ضروری در دنیای امروز می‌باشد. تقریباً ۹۰ درصد مواد شیمیایی با استفاده از کاتالیزورها در یک یا چند مرحله از مراحل ساختشان تهیه می‌شوند. به عبارت دیگر بسیاری از کشورهای پیشرفته صادر کننده‌های این محصولات هستند بنابراین برای سلامت اقتصادشان به کاتالیزورها نیاز مبرم دارند. جدول ۱-۱ برخی تاریخ‌های مهم را در پیشرفت فرآیندهای شیمیایی نشان می‌دهد.

Reaction (Discoverer)	Catalyst (Date)
$2 \text{HCl} + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2$ (Deacon)	Copper (≈ 1860)
$\text{SO}_2 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_3$ (Phillips)	Platinum (1875)
$\text{CH}_4 + 0.5 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$ (Mond)	Nickel (1888)
$2 \text{NH}_3 + 2.5 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO} + 3 \text{H}_2\text{O}$ (Ostwald)	Pt foil (1901)
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ (Sabatier)	Pt (1902)
$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ (Haber)	Fe (≈ 1914)

جدول (۱-۱) برخی تاریخ‌های مهم در پیشرفت فرآیندهای شیمیایی