بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه اصفهان

دانشکده شیمی

گروه شیمی معدنی

پایان نامه‌ی کارشناسی ارشد

سنتز نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید اصلاح شده با پلیمرهای پرشاخه به عنوان بستر برای تثبیت نانوذرات پالادیم و بررسی فعالیت کاتالیستی آن در واکنش‌های جفت شدن کربن–کربن

استادان راهنما:

دکتر ولی‌اله میرخانی

دکتر مجید مقدم

استادان مشاور:

دکتر شهرام تنگستانی‌نژاد

دکتر ایرج محمد پوربلترک

پژوهشگر:

مینا امینی

آذر ماه ۱۳۹۱

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوری‌های ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به دانشگاه اصفهان است.

دانشگاه اصفهان

دانشکده‌ی شیمی

پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد رشته‌ی شیمی گرایش معدنی خانم

مینا امینی

تحت عنوان

سنتز نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید اصلاح شده با پلیمرهای پرشاخه به عنوان بستر برای تثبیت نانوذرات پالادیم و بررسی فعالیت کاتالیستی آن در واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن

در تاریخ ۱۳۹۱/۰۹/۱۹ توسط هیأت داوران زیر بررسی و با درجه عالی به تصویب رسید.

۱- استادان راهنمای پایان‌نامه:	دکتر ولی‌اله میرخانی	با مرتبه علمی استاد	امضا
	دکتر مجید مقدم	با مرتبه علمی استاد	امضا
۲- استادان مشاور پایان‌نامه:	دکتر شهرام تنگستانی نژاد	با مرتبه علمی استاد	امضا
	دکتر ایرج محمدپور بلترک	با مرتبه علمی استاد	امضا
۳- استاد داور داخل گروه:	دکتر بهرام یداللهی	با مرتبه علمی استادیار	امضا
۴- استاد داور خارج از گروه:	دکتر ناهید رسولی	با مرتبه علمی استادیار	امضا

امضای رئیس دانشکده شیمی

دکتر شهرام تنگستانی نژاد

سپاس بیکران من برای آن خالق عزیزی که عزیزم داشت و یاریم کرد در به سرانجام رساندن راهی که خود پیش پایم گشود،

برای او که داد به من هرچه را که باید و مهیا کرد برایم هرچه را که شاید.

بارالها شکر خالصانه‌ام نثار تو،

به پاس همراهی بندگان خوبت با من،

به خاطر قلب‌های مهربانی که در این راه همسفرم بودند و قوت دلم برای بهتر پیمودن این مسیر؛

به پاس حضور دلگرم کننده خانواده عزیزم.

دو فرشته‌ی آسمانیم؛ پدر و مادر عزیزم که بسان کوهی استوار و محکم پشتیبان لحظه‌های سخت زندگیم بودند و مهربانیشان نوازشگر چشم‌های خسته‌ام است.

برادر خوبم و دو خواهر عزیزم به پاس تعبیر عظیم شان از دوستی، عشق و محبت

و ستایشم از آن تو،

برای پاسداشت حضور موثر افکاری که روشنگر راهم بودند، آنانکه دلسوزانه دانش و تجربه‌شان را چراغ راهم کردند؛

به خاطر حضور امیدبخش اساتید راهنمای ارجمندم، جناب آقای دکتر ولی اله میرخانی و جناب آقای دکتر مجید مقدم، همچنین اساتید مشاور بزرگوارم

جناب آقای دکتر شهرام تنگستانی نژاد و جناب آقای دکتر ایرج محمدپور بلترک که صبورانه و متعهدانه همراهی ام کردند، از هیچگونه همکاری و همفکری

دریغ نداشتند و بارها همانی‌های ارزنده‌ی خویش مرا یاری نمودند.

و بیش از همه؛

استاد راهنمای ارجمندم جناب آقای دکتر ولی اله میرخانی؛

که جرعه نوش دریای بی کران علم و فرهیختگی ایشان بودم و اسرار نهفته ی راه را بر دانش آموخته ی خویش آشکار نمودند.

استاد عزیزم چگونه سپاس گویم مهربانی و لطف شما را که سرشار از عشق و یقین است. چگونه سپاس گویم تاثیر علم آموزی شما را که چراغ روشن هدایت را بر کلبه ی محقر وجودم فروزان ساخته است. آری در مقابل این همه عظمت و شکوه شما، مرا نه توان سپاس است و نه کلام وصف. . .

گفت استاد: مبر درس از یاد　　یاد باد آنچه به من گفت استاد

هر چه دانست، بیاموخت مرا　　غیر یک اصل که ناگفته نهاد

قدر استاد نکو دانستن　　حیف، استاد به من یاد نداد

در پایان از جناب آقای دکتر بهرام یداللهی و سرکار خانم دکتر ناهید رسولی که زحمت داوری این پایان نامه را عهده دار شدند،

کمال تشکر و قدردانی را دارم.

همچنین از تمام دوستان عزیزم به ویژه همکلاسی های خوبم و همینطور از جناب آقای دکتر داد خواه، آقای لندرانی و خانم مرضیه حجاری که در طی این

تحقیق، خالصانه مرا یاری نمودند تشکر و قدردانی نموده،

آرزوی موفقیت و سربلندی آنان را از خداوند متعال خواستارم.

دوستان عزیز و بزرگوارم،

نمی دانم کدامین جمله را برای توصیف محبت هایتان بنویسم

خیلی ساده میگویم

ممنون از لطفتان

احمقانه است که کسی موفقیت‌هایش را تمام و کمال محصول خویش بداند، همواره دست‌ها، قلب‌ها و افکار بسیاری در موفقیت‌های ما سهیم هستند.

(والت دیسنی)

این مجموعه تقدیم به:

تمام آن دست‌ها، قلب‌ها و افکاری که سخاوتمندانه یاریم کردند،

و پیشاپیش همه آن‌ها؛

پدر و مادر عزیزم

معبودا، باشد که ثمره این تلاش توشه‌ای باشد در راه کسب رضای تو، به حکم همه خوبیهایت!

چکیده:

در این پژوهش از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن (Fe_3O_4) اصلاح شده به عنوان بستری جهت تثبیت نانوذرات پالادیم استفاده شد. بدین منظور ابتدا نانوذرات مگنتیت توسط روش هم‌رسوبی از نمک‌های آهن (II) و (III) کلراید در محیط قلیایی سنتز شدند. در مرحله‌ی بعد به منظور حفظ پایداری و جلوگیری از اکسایش، سطح نانوذرات مغناطیسی تهیه شده سیلیکاپوش گردیدند. سپس نانوذرات پرشاخه از واکنش نانوذرات سیلیکاپوش با گلیسیدل به دست آمدند. در مرحله بعد تولوئن‌دی‌ایزوسیانات بر روی آن قرار گرفت و سپس گروه‌های ایزوسیانات آزاد انتهایی توسط سیتریک اسید به کربوکسیلیک اسید تبدیل شدند. جهت مشخصه‌یابی نانوذرات در مراحل مختلف سنتز و بعد از اصلاح، از روش‌های FT-IR، XRD، TGA، FE-SEM، HR-TEM، CHNS، ICP و AGFM استفاده شد. با استفاده از طیف‌های FT-IR مراحل مختلف سنتز و اصلاح نانوذرات مگنتیت تأیید شدند. همچنین با استفاده از طیف AGFM خاصیت مغناطیسی آن تأیید شد. الگوی XRD نیز نشان داد که طی فرآیند اصلاح، تغییری در فاز نانوذرات مگنتیت ایجاد نشده است. در ادامه فلز پالادیم را بر روی نانوذرات اصلاح شده قرار داده و فعالیت کاتالیکی کاتالیست سنتز شده را در واکنش‌های سوزوکی و هک مورد بررسی قرار دادیم. برای این کار ابتدا شرایط واکنش از جمله نوع باز، دما، حلال و مقدار کاتالیست بهینه شدند. از جمله مزایای این سیستم کاتالیستی می‌توان به جداسازی بسیار آسان کاتالیست توسط یک آهنربا و قابلیت بازیابی بالای آن اشاره کرد. همچنین واکنش‌های ذکر شده با بازده بالا و در زمان کوتاه انجام می‌شوند.

کلید واژه‌ها: نانوذرات پر شاخه، پالادیم، واکنش‌های سوزوکی و هک، کاتالیست ناهمگن، نانوذرات مغناطیسی.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: مقدمه و تئوری

۱-۱- واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن ۱

۱-۲- واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن ۲

۱-۲-۱- واکنش هک ۳

۱-۲-۲- مروری بر تحقیقات انجام شده در واکنش هک ۶

۱-۲-۳- واکنش سوزوکی-میاورا ۹

۱-۲-۴- مروری بر تحقیقات انجام شده در واکنش سوزوکی ۹

۱-۳- کاتالیست همگن و ناهمگن ۱۱

۱-۳-۱- استفاده از نانوذرات پالادیم در واکنش¬های جفت شدن کربن-کربن ۱۲

۱-۴- نانوذرات مغناطیسی ۱۴

۱-۴-۱- پدیده سوپرپارامغناطیس در نانوذرات مغناطیسی ۱۴

۱-۴-۲- سنتز نانوذرات مغناطیسی ۱۵

۱-۴-۲-۱- هم‌رسوبی ۱۶

۱-۴-۲-۲- میکروامولسیون ۱۶

۱-۴-۲-۳- تجزیه گرمایی ۱۷

۱-۴-۲-۴- واکنش‌های هیدروترمال ۱۷

۱-۴-۲-۵- روش سل-ژل ۱۸

۱-۴-۲-۶- روش الکتروشیمیایی ۱۹

۱-۴-۳- روش‌های حفاظت سطح نانوذرات آهن ۱۹

۱-۴-۳-۱- سیلیکا ۲۰

۱-۴-۴- اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی به عنوان نگهدارنده‌ی کاتالیست ۲۰

۱-۴-۵- روش‌های شناسایی نانوذرات مغناطیسی ۲۸

۱-۴-۵-۱- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ۲۹

۱-۴-۵-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۲۹

۱-۴-۵-۳- پراش پرتو X (XRD) ۲۹

عنوان **صفحه**

۱-۴-۵-۴- طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) ۲۹
۱-۴-۵-۵- مغناطیس‌سنجی نیروی گرادیان متناوب (AGFM) ۳۰
۱-۵- مروری بر درخت‌سان ها و پلیمرهای پرشاخه ۳۰
۱-۵-۱- درخت‌سان‌ها، ابر مولکول‌های منحصر به فرد ۳۱
۱-۵-۲- جایگاه درخت‌سان‌ها در عرصه فن‌آوری نانو ۳۳
۱-۵-۲-۱- محبوس کردن فلزات و تهیه نانوذرات کاتالیستی ۳۴
۱-۵-۲-۱-۱- نانوکاتالیست‌ها ۳۴
۱-۵-۲-۱-۲- نانوکامپوزیت درخت‌سان/ نانوذره ۳۶
۱-۵-۲-۱-۲-۱- کامپوزیت¬های درخت¬سان/ نانوذره به¬عنوان کاتالیست همگن ۳۷
۱-۵-۲-۱-۲-۲- کاتالیست‌های همگن قابل جداسازی مغناطیسی ۳۸
۱-۵-۲-۱-۲-۳- کامپوزیت¬های درخت¬سان/ نانوذره به¬عنوان کاتالیست ناهمگن ۳۹
۱-۵-۲-۱-۲-۴- حذف قالب درخت‌سان بعد از قرارگیری روی سطح ۴۱
۱-۵-۳- پلیمرهای پرشاخه ۴۱
۱-۵-۴- کاربرد پلیمرهای پر شاخه در فن‌آوری نانو ۴۳
۱-۵-۴-۱- کاربردهای زیست شناختی (نانو حمل کننده دارو و ژن) ۴۳
۱-۵-۴-۲- پلیمرهای پر شاخه به عنوان پایدارکننده نانوکاتالیست‌ها ۴۴
۱-۶- کاربرد نانوکاتالیست‌های مغناطیسی ۴۴
۱-۶-۱- واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن ۴۴
۱-۷- اهداف تحقیق ۴۷

فصل دوم: بخش تجربی

۲-۱- مواد مصرفی ۴۸
۲-۲- تجهیزات مورد استفاده ۵۰
۲-۳- تهیه کاتالیست ۵۱
۲-۳-۱- روش سنتز نانوذرات آهن اکسید پوشش‌دار شده با سیلیکا ۵۱
۲-۳-۲- اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی سیلیکاپوش شده با پلی‌گلیسرول ($Fe_3O_4/SiO_2/HPG$) ۵۲
۲-۳-۳- سنتز $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI$ ۵۳

عنوان **صفحه**

۲-۳-۴- سنتز $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH$ ۵۳

۲-۳-۵- سنتز $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۵۴

۲-۴- انجام واکنش سوزوکی در شرایط مختلف با استفاده از نانوکاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۵۴

۲-۴-۱- بررسی اثر نوع حلال در واکنش سوزوکی در حضور کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۵۵

۲-۴-۲- بررسی اثر دما در واکنش سوزوکی در حضور کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۵۵

۲-۴-۳- بررسی اثر نوع باز در واکنش سوزوکی در حضور کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۵۵

۲-۴-۴- بررسی اثر مقدار کاتالیست در واکنش سوزوکی در حضور کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۵۶

۲-۴-۵- بررسی واکنش سوزوکی بر روی آریل‌هالیدهای مختلف در حضور کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۵۶

۲-۴-۶- بررسی قابلیت بازیابی کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ در واکنش سوزوکی ... ۵۷

۲-۵- انجام واکنش هک در شرایط مختلف با استفاده از نانوکاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۵۷

۲-۵-۱- بررسی اثر نوع حلال در واکنش هک در حضور کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۵۷

۲-۵-۲- بررسی اثر دما در واکنش هک در حضور کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۵۸

۲-۵-۳- بررسی اثر نوع باز در واکنش هک در حضور کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$. ۵۸

۲-۵-۴- بررسی اثر مقدار کاتالیست در واکنش هک در حضور کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۵۸

۲-۵-۵- بررسی واکنش هک بر روی آریل‌هالیدهای مختلف در حضور کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۵۹

۲-۵-۶- بررسی قابلیت بازیابی کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ در واکنش هک ۵۹

عنوان **صفحه**

فصل سوم: نتایج و بحث

۳-۱- مقدمه ۶۰

۳-۲- سنتز نانوذرات مغناطیسی آهن اکسید سیلیکاپوش شده ۶۲

۳-۲-۱- شناسایی و تعیین ساختار نانوذرات مغناطیسی سنتز شده ۶۴

۳-۲-۱-۱- طیف XRD نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4/SiO_2 ..... ۶۴

۳-۲-۱-۲- طیف FT-IR نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4/SiO_2 ..... ۶۵

۳-۲-۱-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تحت گسیل میدانی (FE-SEM) نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4/SiO_2 ..... ۶۷

۳-۲-۱-۴- بررسی رفتار مغناطیسی نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4/SiO_2 ..... ۶۹

۳-۲-۲- پلیمره کردن مونومر گلیسیدول بر روی سطح Fe_3O_4/SiO_2 ..... ۷۰

۳-۲-۲-۱- بررسی طیف FT-IR نمونه‌ی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG$ ۷۰

۳-۲-۲-۲- بررسی طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG$ ۷۲

۳-۲-۲-۳- بررسی نمودارهای تجزیه حرارتی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG$ ۷۳

۳-۲-۲-۴- بررسی نتایج آنالیز عنصری (CHNS) نمونه‌ی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG$ ۷۵

۳-۲-۳- عامل‌دار کردن $Fe_3O_4/SiO_2/HPG$ با گروه‌های ایزوسیانات ۷۶

۳-۲-۳-۱- بررسی طیف FT-IR نمونه‌ی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI$ ۷۷

۳-۲-۴- سنتز $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI\text{-}COOH$ ۷۸

۳-۲-۴-۱- بررسی طیف FT-IR نمونه‌ی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI\text{-}COOH$ ۷۹

۳-۲-۴-۲- بررسی طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI\text{-}COOH$ ۷۹

۳-۲-۴-۳- بررسی نمودارهای تجزیه حرارتی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI\text{-}COOH$ ۸۰

۳-۲-۴-۴- بررسی نتایج آنالیز عنصری (CHNS) نمونه‌ی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI\text{-}COOH$ ۸۱

۳-۲-۴-۵- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تحت گسیل میدانی (FE-SEM) نمونه‌ی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI\text{-}COOH$ ۸۱

۳-۲-۵- تثبیت نانوذرات پالادیم بر روی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI\text{-}COOH$ ۸۳

۳-۲-۵-۱- بررسی طیف پراش پرتو ایکس نمونه‌ی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI\text{-}COOH/Pd$ ۸۴

۳-۲-۵-۲- بررسی رفتار مغناطیسی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI\text{-}COOH/Pd$ ۸۵

عنوان **صفحه**

۳-۲-۵-۳- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی تحت گسیل میدانی (FE-SEM) نمونه‌ی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۸۵

۳-۲-۵-۴- بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با وضوح بالا (HR-TEM) مربوط به نمونه‌ی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۸۷

۳-۳- بررسی و بهینه‌سازی فعالیت کاتالیستی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ در واکنش سوزوکی .. ۹۰

۳-۳-۱- بررسی تأثیر حلال بر فعالیت کاتالیستی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۹۰

۳-۳-۲- بررسی تأثیر دما بر فعالیت کاتالیستی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۹۱

۳-۳-۳- بررسی تأثیر باز بر فعالیت کاتالیستی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۹۲

۳-۳-۴- بررسی تأثیر مقدار کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ بر بازده واکنش سوزوکی . ۹۳

۳-۳-۵- بررسی کاربرد کاتالیستی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ در واکنش سوزوکی آریل هالیدهای مختلف ۹۴

۳-۳-۶- بررسی قابلیت بازیابی کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ در واکنش سوزوکی ... ۹۷

۳-۴- بررسی و بهینه سازی فعالیت کاتالیستی نانوهیبرید $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ در واکنش هک ۹۸

۳-۴-۱- بررسی تأثیر حلال بر فعالیت کاتالیستی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۹۹

۳-۴-۲- بررسی تأثیر دما بر فعالیت کاتالیستی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۹۹

۳-۴-۳- بررسی تأثیر باز بر فعالیت کاتالیستی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۱۰۰

۳-۴-۴- بررسی تاثیر مقدار کاتالیست بر بازده واکنش هک ۱۰۲

۳-۴-۵- بررسی کاربرد کاتالیستی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ در واکنش هک بر روی آریل هالیدهای مختلف

..... ۱۰۲

۳-۴-۶- بررسی قابلیت بازیابی کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ در واکنش هک ۱۰۴

۳-۵- جمع‌بندی نتایج حاصل از این تحقیق ۱۰۶

فصل چهارم:پیوست‌ها

۴-۱- داده‌های طیفی و نقاط ذوب برخی از محصولات واکنش‌های هک و سوزوکی ۱۰۸

عنوان **صفحه**

۴-۱-۱- بی فنیل (جدول ۳-۹، ردیف ۱، شکل ۴-۱) ۱۰۸
۴-۱-۲- ۴-متیل بی‌فنیل (جدول ۳-۹، ردیف ۵، شکل ۴-۲) ۱۰۸
۴-۱-۳- ۴-متوکسی بی‌فنیل (جدول ۳-۹، ردیف ۲، شکل ۴-۳) ۱۰۸
۴-۱-۴- ۴-فنیل استوفنون (جدول ۳-۹، ردیف ۶، شکل ۴-۴) ۱۰۸
۴-۱-۵- (E)-استیلبن (جدول ۳-۱۵، ردیف ۱، شکل ۴-۵) ۱۰۸
۴-۱-۶- (E)-۴-متیل استیلبن (جدول ۳-۱۵، ردیف۳، شکل ۴-۶) ۱۰۸
منابع و مآخذ ۱۱۵

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل ۱-۱- شمایی از انواع واکنش¬های جفت شدن کربن-کربن ۳
شکل ۱-۲- واکنش هک ۴
شکل ۱-۳- مکانیسم واکنش هک ۵
شکل ۱-۴- واکنش هک با استفاده از کمپلکس پالادیم پلی‌اتردی‌فسفینیت ۶
شکل ۱-۵- واکنش هک در حضور لیگاند فسفیت ۷
شکل ۱-۶- واکنش جفت شدن متقاطع هک به وسیله کمپلکس پالادیم ۸
شکل ۱-۷- واکنش هک کاتالیست شده با پالادیم-لیگاند فسفیت ۸
شکل ۱-۸- واکنش هک با استفاده از کمپلکس پلی‌یون ۹
شکل ۱-۹- واکنش سوزوکی در حضور کاتالیست پالادیم ۹
شکل ۱-۱۰- واکنش سوزوکی در شرایط بدون لیگاند ۱۰
شکل ۱-۱۱- واکنش سوزوکی با کاتالیست Pd/SiO_2-TiO_2 ..... ۱۰
شکل ۱-۱۲- واکنش سوزوکی با استفاده از نانوکامپوزیت Pd-Polyaniline ۱۱
شکل ۱-۱۳- مکانیسم¬های پیشنهادی برای چرخه کاتالیتیکی نانوذرات Pd ۱۳
شکل ۱-۱۴- هیدرولیز و تراکم تترا اتوکسی ارتوسیلان ۲۰
شکل ۱-۱۵- شمای اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی ۲۳
شکل ۱-۱۶- سنتز Fe_3O_4-DA-Pd ۲۷
شکل ۱-۱۷- اصلاح نانوذرات مغناطیسی با گروه¬های آمین و تثبیت نانوذرات طلا بر روی بستر اصلاح شده ۲۷
شکل ۱-۱۸- تثبیت نانوذرات پالادیم بر روی نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با گروه¬های تیول ۲۸
شکل ۱-۱۹- طبقه بندی پلیمرها با توجه به ساختار آن¬ها ۳۰
شکل ۱-۲۰- ساختار عمومی یک درخت¬سان ۳۲
شکل ۱-۲۱- سنتز درخت¬سان¬ها به روش همگرا (الف) و واگرا (ب) ۳۳
شکل ۱-۲۲- شکل¬های مختلف جایگاه کاتالیست بر پایه درخت¬سان ۳۶
شکل ۱-۲۳- انواع نانوکامپوزیت¬های درخت¬سان/ نانوذره ۳۷
شکل ۱-۲۴- انتخابگری اندازه در نسل¬های مختلف درخت¬سان ۳۸

عنوان **صفحه**

شکل۱-۲۵- شمایی از تهیه کاتالیست¬های قابل جداسازی مغناطیسی و استفاده از آن¬ها در واکنش هیدروفرمیله کردن. ۴۰
شکل۱-۲۶- مراحل تشکیل کاتالیست ناهمگن از طریق الحاقDENs درون سیلیکای مزومتخلخل SBA-15 ..... ۴۱
شکل۱-۲۷- شمایی از قرارگیری نانوذرات کاتالیستی بر روی بستر با استفاده از قالب درخت¬سان¬ها ۴۲
شکل۱-۲۸- مقایسه ساختار درخت¬سان-ها (الف) و پلیمرهای پرشاخه (ب). ۴۳
شکل۱-۲۹- سنتز کاتالیست پالادیم تثبیت شده بر روی نانوذره مغناطیسی ۴۵
شکل۱-۳۰- بررسی فعالیت کاتالیستی در جفت شدن سوزوکی ۴۶
شکل۳-۱- شمای کلی سنتز نانوهیبرید $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۶۱
شکل۳-۲- مراحل تشکیل پلیمر سیلان ۶۲
شکل۳-۳- شمای کلی مرحله دوم سیلیکاپوش شدن نانوذرات مگنتیت ۶۳
شکل۳-۴- طیف XRD مربوط به الف) Fe_3O_4، ب) Fe_3O_4/SiO_2 ..... ۶۵
شکل۳-۵- طیف FT-IR مربوط به Fe_3O_4 ..... ۶۶
شکل۳-۶- طیف FT-IR مربوط به الف) Fe_3O_4 ب) Fe_3O_4/SiO_2 ..... ۶۷
شکل۳-۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی Fe_3O_4/SiO_2 (الف) بزرگنمایی kx ۷۰/۰۰ (ب) بزرگنمایی kx ۳۰/۰۰ ..... ۶۸
شکل۳-۸- نمودارهای AGFM مربوط به الف) Fe_3O_4 و ب) Fe_3O_4/SiO_2 ..... ۷۰
شکل۳-۹- روش سنتز Fe_3O_4/SiO_2 عامل¬دار شده توسط پلی¬گلیسرول ۷۱
شکل۳-۱۰- طیف FT-IR مربوط به $Fe_3O_4/SiO_2/HPG$ ۷۱
شکل۳-۱۱- مقایسه طیف FT-IR مربوط به الف) Fe_3O_4/SiO_2 و ب) $Fe_3O_4/SiO_2/HPG$ ۷۲
شکل۳-۱۲- طیف پراش پرتو ایکس مربوط به $Fe_3O_4/SiO_2/HPG$ ۷۳
شکل۳-۱۳- ترموگرام TGA مربوط به الف) $Fe_3O_4/SiO_2/HPG$ 2، ب) $Fe_3O_4/SiO_2/HPG$ 4، ج) $Fe_3O_4/SiO_2/HPG$ 6 ..... ۷۴
شکل۳-۱۴- مقایسه نمودار TGA مربوط به الف) Fe_3O_4/SiO_2، ب)$Fe_3O_4/SiO_2/HPG$ ۷۵
شکل۳-۱۵- شمای قرارگیری گروه¬های ایزوسیانات بر روی بستر $Fe_3O_4/SiO_2/HPG$ ۷۷
شکل۳-۱۶- طیف FT-IR مربوط به $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI$ ۷۸

عنوان **صفحه**

شکل۳-۱۷- شمای سنتز $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH$ ۷۸
شکل۳-۱۸- طیف FT-IR مربوط به $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH$ ۷۹
شکل۳-۱۹- طیف XRD نمونه $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH$ ۸۰
شکل۳-۲۰- نمودار TGA مربوط به $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH$ ۸۰
شکل۳-۲۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH$ (الف) بزرگنمایی ۱۰۰/۰۰ kx (ب) بزرگنمایی ۵۰/۰۰ kx ۸۲
شکل۳-۲۲- شمای سنتز و حمل نانوذرات پالادیم به وسیله $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH$ ۸۳
شکل۳-۲۳- الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۸۴
شکل۳-۲۴- نمودارهای AGFM مربوط به الف) Fe_3O_4/SiO_2 و ب) $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۸۵
شکل۳-۲۵- تصویر میکروسکوپ الکترونی $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ در بزرگنمایی الف) ۱۰۰/۰۰ kx و (ب) بزرگنمایی ۵۰/۰۰ kx ۸۶
شکل۳-۲۶- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ در مقیاس ۵۰ نانومتر ۸۸
شکل۳-۲۷- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ در مقیاس ۲۰ نانومتر ۸۹
شکل۳-۲۸- مکانیسم واکنش سوزوکی ۹۳
شکل۳-۲۹- شمای کلی واکنش سوزوکی در حضور نانوهیبرید $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۹۴
شکل۳-۳۰- بررسی قابلیت بازیابی کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ در واکنش سوزوکی ۹۸
شکل۳-۳۱- مکانیسم واکنش هک ۱۰۱
شکل۳-۳۲- طرح شماتیک واکنش هک در حضور نانوهیبرید $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ ۱۰۳
شکل۳-۳۳- بررسی قابلیت بازیابی کاتالیست $Fe_3O_4/SiO_2/HPG/TDI-COOH/Pd$ در واکنش هک ۱۰۵
شکل۴-۱- طیف ^1H NMR ترکیب بی فنیل ۱۰۹
شکل۴-۲- طیف ^1H NMR ترکیب ۴-متیل بی فنیل ۱۱۰
شکل۴-۳- طیف ^1H NMR ترکیب ۴-متوکسی بی فنیل ۱۱۱
شکل۴-۴- طیف ^1H NMR ترکیب ۴-فنیل استوفنون ۱۱۲
شکل۴-۵- طیف ^1H NMR ترکیب (E)-استیلبن ۱۱۳

شکل۴-۶- طیف ^1H NMR ترکیب (E)-۴-متیل استیلبن..... ۱۱۴