

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع

این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه کردستان است.



دانشگاه کردستان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

عنوان:

کاربرد نانو کاتالیزگر مغناطیسی دابکو تری برمید در واکنش‌های تبدیل
گروه‌های عاملی

پژوهشگر:

یحیی نواسی

استاد راهنما:

دکتر امین رستمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی

دی ماه ۱۳۹۲

تعهد نامه

اینجانب یحیی نواسی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی دانشگاه کردستان، دانشکده علوم پایه گروه شیمی تعهد می نمایم که محتوای این پایان نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

یحیی نواسی

۱۳۹۲/۱۰/۱

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

و تمام عزیزانی که برای من زحمت کشیده‌اند

چکیده

در این پروژه، دابکو تری‌برمید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 (MNPs-DABCO tribromide) سنتز شد و ساختار آن با تکنیک‌های XRD، EDX، FT-IR، SEM و TGA شناسایی شد. نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-DABCO tribromide دارای مزایایی از جمله انتخاب‌گر بودن، پایدار بودن در حلال‌ها و شرایط سخت، سنتز آسان، فعالیت بالا، جداسازی آسان از مخلوط واکنش توسط یک آهنربای خارجی و قابلیت استفاده مجدد می‌باشد.

در مجاورت نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-DABCO tribromide واکنش‌های آلی زیر انجام شدند:

۱. اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها با استفاده از هیدروژن‌پراکسید به عنوان اکسیدکننده در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق با بازده‌های خوب تا عالی

۲. محافظت کردن گروه‌های هیدروکسی به صورت تری‌متیل سایللیل‌اتر به وسیله هگزامتیل‌دی‌سیلازان با بازده‌های خوب تا عالی در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق و محافظت‌زدایی از آن‌ها

۳. محافظت کردن گروه‌های هیدروکسی به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر به وسیله دی‌هیدروپیران با بازده‌های خوب تا عالی در حلال دی‌کلرومتان و در دمای اتاق و محافظت‌زدایی از آن‌ها

کلمات کلیدی: نانوکاتالیزگر مغناطیسی، سولفوکسیدها، محافظت کردن، هگزامتیل‌دی‌سیلازان، سولفیدها، دی‌هیدروپیران، هیدروژن‌پراکسید، دابکو تری‌برمید، تترا هیدروپیرانیل - اتر، تری‌متیل سایللیل‌اتر، گروه‌های هیدروکسی

فهرست

صفحه	عنوان
۱	فصل اول
۱	مقدمه و مروری بر پژوهش‌های پیشین
۱	بخش اول
۱	۱-۱-۱- کاتالیزگر
۲	۱-۱-۱-۱- نانوکاتالیزگر و نانوکاتالیزگر مغناطیسی
۳	۱-۱-۲- روش‌های مختلف سنتز نانوذرات
۴	۱-۱-۲-۱- هم رسوبی
۴	۱-۱-۲-۲- تجزیه حرارتی
۵	۱-۱-۳- میکروامولوسیون
۵	۱-۱-۴- هیدروترمال
۶	۱-۱-۳- کاربرد نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی در شیمی آلی
۱۰	بخش دوم
۱۰	۲-۱- واکنشگرهای آلی آمونیوم تری برمید
۱۵	۳-۱- اهداف پایان نامه
۱۷	فصل دوم
۱۷	کارهای تجربی
۱۷	۱-۱- اطلاعات عمومی دستگاه‌ها
۱۷	۲-۲- مراحل سنتز نانوکاتالیزگر دابکو تری برمید تثبیت‌شده بر روی نانوذرات مغناطیسی (MNPs-DABCO tribromide)
۱۷	۲-۲-۱- سنتز نانوذرات مغناطیسی (MNPs) Fe_3O_4
۱۸	۲-۲-۲- پوشش سطح نانوذرات Fe_3O_4 با استفاده از ۳-کلروپروپیل تری‌متوکسی سیلان (MNPs-CPTMS)
۱۹	۲-۲-۳- سنتز دابکو تثبیت‌شده بر روی نانوذرات MNPs-CPTMS
۱۹	۲-۲-۴- سنتز MNPs-DABCO tribromide
۱۹	۳-۲- روش عمومی اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها توسط هیدروژن پراکسید در مجاورت کاتالیزگر MNPs-DABCO tribromide
۲۰	۴-۲- محافظت‌کردن الکل‌ها و فنل‌ها به‌صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر و همچنین محافظت‌زدایی از مشتقات تری‌متیل‌سایلیل‌اتر
۲۰	۲-۴-۱- روش عمومی برای محافظت‌کردن الکل‌ها و فنل‌ها به‌صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر با استفاده از MNPs-DABCO tribromide
۲۱	۲-۴-۲- روش عمومی برای محافظت‌زدایی تری‌متیل‌سایلیل‌اترها به الکل‌ها یا فنل‌های مربوطه در مجاورت کاتالیزگر MNPs-DABCO tribromide

۵-۲- محافظت کردن الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر و همچنین محافظت‌زدایی از مشتقات تتراهیدروپیرانیل‌اتر.....	۲۱
۲-۵-۱- روش عمومی برای محافظت کردن الکل‌ها یا فنل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر با استفاده از کاتالیزگر MNP _s -DABCO tribromide.....	۲۱
۲-۵-۲- روش عمومی برای محافظت‌زدایی تتراهیدروپیرانیل‌اترها به الکل‌ها یا فنل‌ها با استفاده از کاتالیزگر MNP _s -DABCO tribromide.....	۲۲
فصل سوم.....	۲۴
بحث و نتیجه‌گیری.....	۲۴
بخش اول.....	۲۴
۳-۱- شناسایی دابکوتری‌برمید تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی (MNP _s -DABCO tribromide).....	۲۴
بخش دوم.....	۲۶
۳-۲- کاربرد کاتالیزگر MNP _s -DABCO tribromide در واکنش اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها توسط هیدروژن پراکسید.....	۲۶
۳-۲-۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش.....	۲۶
۳-۲-۲- مکانیسم پیشنهادی اکسایش سولفیدها به سولفوکسیدها توسط هیدروژن پراکسید در مجاورت کاتالیزگر MNP _s -DABCO tribromide.....	۲۸
۳-۲-۳- بازیافت کاتالیزگر MNP _s -DABCO tribromide در واکنش اکسایش متیل‌فنیل‌سولفید با استفاده از هیدروژن پراکسید.....	۲۹
۳-۲-۴- مقایسه واکنش اکسایش سولفیدها توسط هیدروژن پراکسید در مجاورت کاتالیزگر MNP _s -DABCO tribromide با برخی روش‌های گزارش‌شده در منابع.....	۳۰
۳-۲-۵- بررسی طیفی محصولات حاصل از اکسایش سولفیدها توسط هیدروژن پراکسید در مجاورت کاتالیزگر MNP _s -DABCO tribromide.....	۳۱
بخش سوم.....	۳۲
۳-۳- کاربرد کاتالیزگر مغناطیسی MNP _s -DABCO tribromide به‌عنوان کاتالیزگر قابل بازیافت برای محافظت کردن/محافظت‌زدایی الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر.....	۳۲
۳-۳-۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش برای محافظت کردن الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر.....	۳۳
۳-۳-۲- مکانیسم پیشنهادی برای محافظت کردن/محافظت‌زدایی گروه‌های هیدروکسی به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر در مجاورت کاتالیزگر MNP _s -DABCO tribromide.....	۳۸
۳-۳-۳- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزگر.....	۳۹
۳-۳-۴- مقایسه واکنش‌پذیری MNP _s -DABCO tribromide در محافظت کردن الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر با کاتالیزگرهای مختلف.....	۴۰
۳-۳-۵- بررسی طیفی محصولات حاصل از محافظت کردن/محافظت‌زدایی گروه‌های هیدروکسی به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر در مجاورت کاتالیزگر MNP _s -DABCO tribromide.....	۴۱
بخش چهارم.....	۴۲
۳-۴- کاربرد کاتالیزگر MNP _s -DABCO tribromide به‌عنوان کاتالیزگر انتخابگر و قابل بازیافت برای محافظت کردن/محافظت‌زدایی الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر.....	۴۲

۳-۴-۱- مکانیسم پیشنهادی برای محافظت کردن گروه‌های هیدروکسی به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر و محافظت- زدایی از آن‌ها در مجاورت کاتالیزگر MNPs-DABCO tribromide.....	۴۷
۳-۴-۲- مقایسه واکنش‌پذیری MNPs-DABCO tribromide در محافظت کردن/محافظت‌زدایی الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر با کاتالیزگرهای مختلف.....	۴۸
۳-۴-۳- محافظت کردن گزینشی بنزیل‌الکل به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر در مجاورت الکل‌های نوع اول یا دوم یا فنل‌ها با استفاده از کاتالیزگر MNPs-DABCO tribromide.....	۴۹
۳-۴-۴- بررسی طیفی محصولات حاصل از محافظت کردن گروه‌های هیدروکسی به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر در مجاورت کاتالیزگر MNPs-DABCO tribromide.....	۵۰
۳-۵- نتیجه‌گیری.....	۵۱
منابع.....	۵۳
پیوست.....	۵۸

فهرست جدول‌ها

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱- کاربرد کاتالیزگرهای تثبیت‌شده بر روی نانوذرات مغناطیسی در واکنش‌های آلی	۶
جدول ۱-۳- اکسایش متیل‌فنیل‌سولفید توسط مقادیر مختلفی از هیدروژن‌پراکسید و کاتالیزگر در دمای اتاق	۲۷
جدول ۲-۳- اکسایش سولفیدها توسط هیدروژن‌پراکسید در مجاورت کاتالیزگر MNP-DABCO tribromide	۲۷
جدول ۳-۳- مقایسه واکنش اکسایش متیل‌فنیل‌سولفید توسط هیدروژن‌پراکسید در مجاورت کاتالیزگر MNP-DABCO tribromide با برخی روش‌های گزارش‌شده در منابع	۳۱
جدول ۴-۳- تعیین شرایط بهینه برای محافظت‌کردن بنزایل‌الکل (۱ میلی مول) به صورت تری‌متیل‌سایلیل‌اتر در مجاورت کاتالیزگر MNP-DABCO tribromide در دمای اتاق	۳۴
جدول ۵-۳- تری‌متیل‌سایلیل‌دار کردن الکل‌ها و فنل‌ها با استفاده از هگزامتیل‌دی‌سیلازان در مجاورت مقادیر کاتالیزگری MNP-DABCO tribromide	۳۴
جدول ۶-۳- محافظت‌زدایی مشتقات تری‌متیل‌سایلیل‌اتر به الکل‌ها و فنل‌های مربوطه در مجاورت مقادیر کاتالیزگری MNP-DABCO tribromide	۳۶
جدول ۷-۳- مقایسه‌ی محافظت‌کردن بنزایل‌الکل با HMDS در مجاورت کاتالیزگر MNP-DABCO tribromide با روش‌های گزارش‌شده در مقالات	۴۱
جدول ۸-۳- محافظت‌کردن الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر در مجاورت مقادیر کاتالیزگری از MNP-DABCO tribromide	۴۴
جدول ۹-۳- محافظت‌زدایی مشتقات تتراهیدروپیرانیل‌اتر به الکل‌ها و فنل‌های مربوطه در مجاورت مقادیر کاتالیزگری از MNP-DABCO tribromide	۴۶
جدول ۱۰-۳- مقایسه‌ی واکنش محافظت‌کردن بنزایل‌الکل با استفاده از DHP در مجاورت کاتالیزگر MNP-DABCO tribromide با روش‌های گزارش‌شده در مقالات	۴۸
جدول ۱۱-۳- محافظت‌کردن گزینشی بنزایل‌الکل به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر در مجاورت الکل‌های نوع اول یا دوم یا فنل با استفاده از کاتالیزگر MNP-DABCO tribromide	۴۹

فصل اول

مقدمه و مروری بر پژوهش‌های پیشین

فصل اول

مقدمه و مروری بر پژوهش‌های پیشین

بخش اول

۱-۱- کاتالیزگر

پرچالش‌ترین کار در شیمی، گسترش دادن روش‌های کاری، محیط واکنش، شرایط واکنش و مواد استفاده‌شده بر اساس اصول و قوانین شیمی سبز است [۱]. استفاده از کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن به عنوان یکی از اصول اساسی شیمی سبز می‌باشد. کاتالیزگرها می‌توانند دسترسی به تعدادی از اهداف شیمی سبز شامل کاهش استفاده از مواد، افزایش صرفه‌جویی اتمی و کاهش مصرف انرژی را ممکن سازند. زمانی که کاتالیزگر و واکنش‌دهنده‌ها در یک فاز باشند آن کاتالیزگر را همگن گویند [۲]. یکی از خواص جالب این کاتالیزگرها این است که تمام سایت‌های کاتالیزگری آنها در دسترس هستند، زیرا این کاتالیزگرها معمولاً کمپلکس فلزی محلول هستند. بنابراین، این امکان وجود دارد که شیمی‌گزینی، فضاگزینی و انانتیوگزینی این کاتالیزگرها تنظیم شود. کاتالیزگرهای همگن مزایای دیگری از قبیل گزینش‌پذیری بالا، بازده بهتر و بهینه‌سازی آسان سیستم‌های کاتالیستی با تغییر لیگاندها و فلزات، دارا هستند. به دلیل مشکل بودن جداسازی کاتالیزگر از محصول نهایی واکنش، برخی از سیستم‌های همگن تجاری نشده‌اند. حذف مقادیر ناچیز کاتالیزگر از محصول نهایی ضروری است چون آلودگی به وسیله فلز، به خصوص در صنایع دارویی به شدت کنترل می‌شود. با وجود استفاده گسترده و دقیق از روش‌های مختلف از قبیل تقطیر، کروماتوگرافی یا استخراج، اما حذف مقادیر کم کاتالیزگر همچنان یک چالش جدی برای این نوع کاتالیزگرها است. برای حل مشکل جداسازی

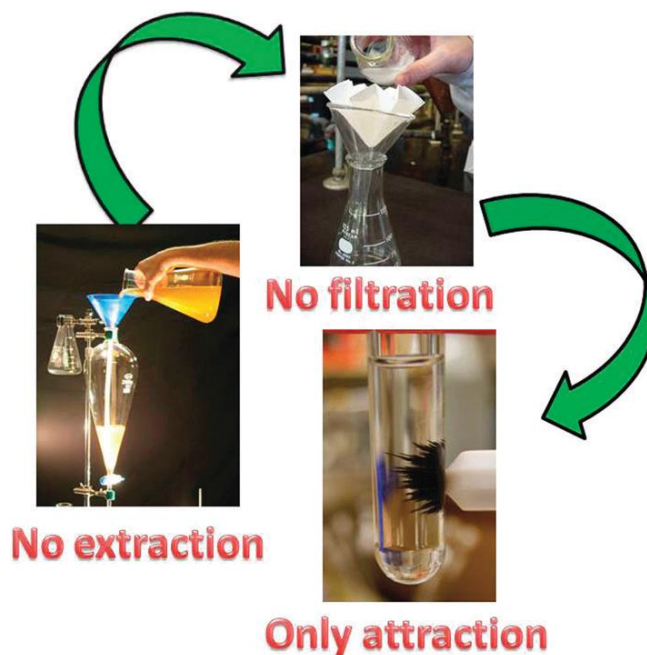
کاتالیزگرهای همگن، شیمییدان‌ها و مهندسان تحقیقات گسترده‌ای در زمینه استفاده از سیستم‌های کاتالیزگری ناهمگن که به‌عنوان بهترین راه حل منطقی مطرح شده است، انجام داده‌اند [۳]. بیشتر کاتالیزگرهای جدید ناهمگن بر روی بسترهای سیلیکایی ساخته شده‌اند، عمدتاً به علت خواص سودمند سیلیکا از قبیل پایداری عالی، دسترسی خوب، تخلخل و این قابلیت که گروه‌های آلی می‌توانند محکم به سطح آن اتصال پیدا کنند و مراکز کاتالیستی فراهم کنند [۴]. ویژگی‌های مشترک ساختاری این مواد، به دام انداختن یا اتصال مولکول‌های کاتالیستی در منافذ سیلیکا است. اما مشکل اساسی استفاده از این نوع کاتالیزگرها، کاهش فعالیت کاتالیستی و گزینش‌پذیری آن‌ها است.

۱-۱-۱- نانوکاتالیزگر و نانوکاتالیزگر مغناطیسی

چون توسعه پایدار شامل استفاده از کاتالیزگرهای با قابلیت استفاده مجدد است، تحقیقات برای سیستم‌های کاتالیستی جدید برای جایگزینی به‌جای کاتالیزگرهای ناهمگن/همگن از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. استفاده از نانوذرات فلزی به‌عنوان کاتالیزگر یا کاتالیزگر فلزی تثبیت‌شده بر روی بسترهای نانو به‌عنوان یکی از امیدوارکننده‌ترین راه‌حل‌های پیشنهادی، مطرح است. این کاتالیزگرها، به دلیل نانو بودن کاتالیزگر، شبه‌همگن هستند و به‌عنوان پل بین کاتالیزگرهای ناهمگن و همگن عمل می‌کنند. امروزه، استفاده از نانوذرات در به‌طور چشمگیری در حال افزایش است. نانوکاتالیزگرها می‌توانند محققان را در طراحی کاتالیزگرهایی با فعالیت، پایداری، گزینش‌پذیری خوب به‌وسیله مشخص کردن اشکال، اندازه و فرم آنها، کمک کنند [۵]. سیستم‌های نانو کاتالیستی به دلایل زیر فعال هستند:

- همان‌طور که اندازه کاهش می‌یابد، نسبت سطح به حجم افزایش پیدا می‌کند. بنابراین نانوکاتالیزگرها اندازه‌ای کوچک و نسبت سطح به حجم بزرگی دارند.
 - سطح در دسترس اجزا فعال نانوکاتالیزگر زیاد است و به‌میزان قابل توجهی باعث افزایش ارتباط بین مولکول‌های واکنش‌دهنده و کاتالیزگر می‌شود که این افزایش برخورد و باعث افزایش سرعت واکنش در سیستم کاتالیستی ناهمگن می‌شود.
 - کنترل آسان نانوکاتالیزگرها از طریق اندازه، شکل و فرم، شیمیست‌ها را قادر می‌سازد این مواد را به‌صورت دقیق‌تری برای یک کاربرد کاتالیستی دقیق طراحی کنند.
- بنابراین، نانوکاتالیزگرها دارای چندین مزیت نسبت به سیستم‌های کاتالیستی معمولی هستند. اما به - هر حال، جداسازی و بازیافت نانوکاتالیزگرها از مخلوط واکنش چندان ساده نیست. صاف کردن ساده به علت اندازه نانوذرات کاتالیزگر، موثر نیست. برای چیره شدن بر این مشکل، استفاده از نانو بسترهای مغناطیسی به‌عنوان یکی از بهترین راه‌حل‌ها مطرح شده است. نامحلول بودن و خواص پارامغناطیسی،

جداسازی کاتالیزگر از مخلوط واکنش را به وسیله آهنربای خارجی آسان می‌سازد. علاوه بر آن، کنترل خواص آنها که شامل اندازه، شکل، فرم و پخش‌شدگی^۱ است، به دانشمندان این امکان را می‌دهد که به‌دقت موادی را که برای یک کاربرد خاص هستند طراحی کنند [۶]. بازیافت و استفاده مجدد از کاتالیزگر دو مؤلفه مهم برای بسیاری از فرآیندهای کاتالیزگری است. بیشتر سیستم‌های هتروژن به مرحله صاف کردن یا سانتریفوژ یا خالص‌سازی مخلوط نهایی واکنش برای بازیافت کاتالیزگر نیاز دارند، درحالی‌که کاتالیزگرهای تثبیت‌شده بر روی نانوبسترهای مغناطیسی به این مراحل نیاز ندارند (شکل ۱).



۱-۲-۱- روش‌های مختلف سنتز نانوذرات

نانوذرات می‌توانند از محدوده وسیعی از مواد تولید شوند که متداول‌ترین آنها سرامیک‌های اکسید فلزی، فلزات، سیلیکات‌ها و سرامیک‌های غیر اکسیدی هستند [۷].

نانوذرات ساختارهای متفاوتی (ورقه‌ای، کروی، درخت سان و...) دارند. نانوذرات فلزی و اکسید فلزی به‌کاربرده شده معمولاً کروی و نانوذرات سیلیکات دارای اشکال ورقه‌ای هستند.

رفتار مغناطیسی مواد عمدتاً به ساختار الکترونی آنها بستگی خواهد داشت که می‌تواند دو قطبی‌های مغناطیسی را ارائه دهند. تأثیرات متقابل بین این دو قطبی‌ها نوع رفتار مغناطیسی را مشخص می‌کند و ناشی از حرکت الکترون‌ها است. هر الکترون در اتم دو گشتاور مغناطیسی دارد. یک گشتاور مغناطیسی از چرخش (اسپین) الکترون حول محور خود و دیگری از حرکت اوربیتالی الکترون

¹ Disperse

حول هسته اتم ایجاد می‌شود. وجود تک الکترون‌ها در لایه‌های الکترونی داخلی می‌تواند گشتاورهای دو قطبی مثبت کوچکی داشته باشد مانند الکترون‌های اوربیتال‌های ۳d در Fe، Co و Ni [۸]. کاهش اندازه ذرات در حد نانومتر معمولاً باعث توسعه رفتارهای مغناطیسی می‌شود. نانوذرات مغناطیسی با ترکیبات و فازهای مختلفی سنتز می‌شوند که شامل: اکسیدهای فلزی، فلزات خالص، مواد فرومغناطیس نوع اسپینلی^۱ و آلیاژها می‌شود. بسته به نوع روش سنتزی و نوع پیش ماده‌ها، نانوذرات مغناطیسی^۲ سنتز شده شامل یکی از این مواد می‌گردد.

در سال‌های اخیر روش‌های زیادی جهت سنتز کارآمد نانوذرات با شکل کنترل‌شده، پایداری بالا و قابلیت پخش‌شدگی یکسان پیشنهاد شده است، چهار روش اصلی در ذیل بیان شده است:

- روش هم رسوبی^۳

- روش تجزیه گرمایی^۴

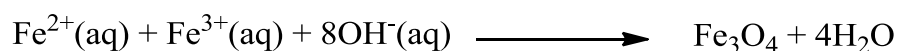
- روش میکروامولسیون^۵

- سنتز هیدروترمال^۶

هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارند و هیچ یک از آنها یک روش جامع را جهت سنتز انواع نانوذرات ارائه نمی‌دهد [۹].

۱-۱-۲-۱- روش هم رسوبی

هم رسوبی یک روش ساده و مناسب جهت سنتز اکسیدهای فلزی از محلول آبی آن‌ها با استفاده از اضافه کردن یک باز تحت شرایط اتمسفر بی‌اثر در دمای اتاق و یا در دمای بالا است. در این روش اگر بتوان شرایط را ثابت نگه داشت، کیفیت نانوذرات به صورت کامل قابل تولید مجدد هست. با کنترل دقیق pH در این روش می‌توان نانوذرات ریزی حتی تا ۵ نانومتر را سنتز نمود. این روش ساده است و نیاز به دستگاه خاصی ندارد. نانوذرات سنتزی دارای توزیع اندازه و شکل گسترده‌ای هستند [۹].



۱-۱-۲-۲- روش تجزیه حرارتی

زمانی که نمک‌های اکسیدی فلزات، مانند نیترات‌ها تا یک دمای مشخص حرارت داده شود، آن‌ها به یک فرم از اکسیدهای فلزی تبدیل می‌شوند. برای مثال، آهن(III) نیترات در یک دمای خاص طبق معادله زیر به اکسید آهن تجزیه می‌گردد [۱۰].

¹ Spinel

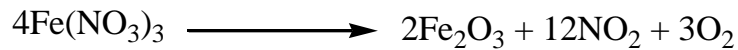
² Magnetic Nano Particles (MNPs)

³ Co-Precipitation

⁴ Thermal Decomposition

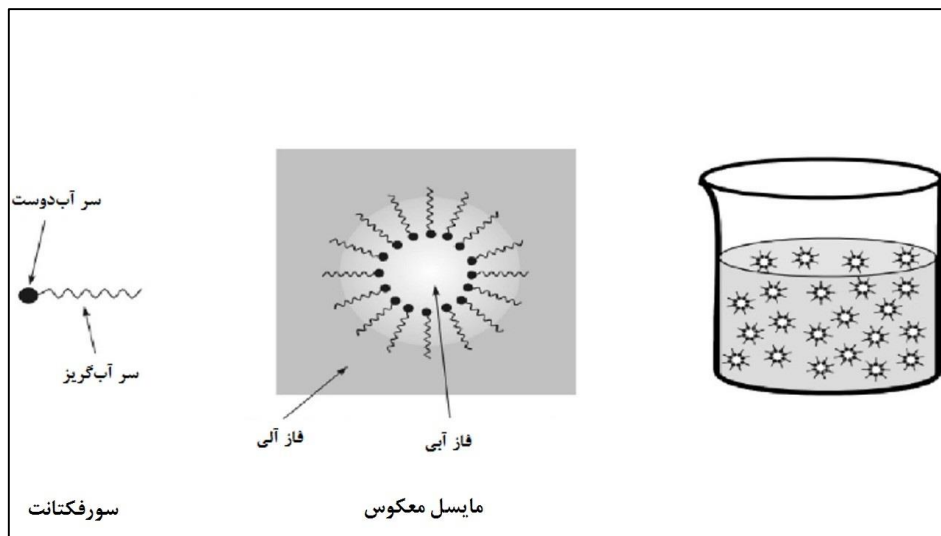
⁵ Micro Emulsion

⁶ Hydrothermal Synthesis



۱-۲-۳- روش میکروامولوسیون

با استفاده از تکنیک میکروامولوسیون کبات فلزی، آلیاژ کبات/پلاتین و چندین نوع دیگر از نانوذرات را می‌توان با استفاده از مایسل معکوس^۱ سنتز نمود. در مایسل معکوس بر خلاف نوع نرمال، سورفکتانت^۲ در یک محیط آلی قرار داده شده و به صورتی جهت‌گیری می‌کند که سر آب‌دوست آن به سمت داخل قرار گرفته و می‌تواند مخلوط غیر آلی ترکیبات واکنش‌دهنده را در خود نگه دارد. به عنوان مثال نانوذرات MnFe_2O_4 با یک سایز قابل کنترل در حدود ۴ تا ۱۵ نانومتر را از طریق ایجاد مایسل معکوس آب در تولوئن با سدیم دودسیل بنزن سولفونات^۳ به عنوان سورفکتانت می‌توان سنتز نمود. سنتز با یک محلول آبی که شامل $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ و $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ آغاز می‌گردد، یک محلول آبی از سدیم دودسیل بنزن سولفونات نیز به محلول نمک فلزات اضافه شده و سپس مقدار زیادی تولوئن به عنوان فاز آلی جهت تشکیل مایسل‌های معکوس اضافه می‌شود. نسبت آب به تولوئن اندازه نانوذرات سنتز شده را تعیین می‌کند [۱۱].



۱-۲-۴- روش هیدروترمال

تحت شرایط هیدروترمال محدوده وسیعی از مواد نانو ساختار را می‌توان سنتز نمود. لی^۴ و همکارانش یک روش عمومی جهت سنتز گستره مختلفی از نانوبلورها با استفاده از یک واکنش مایع-جامد-محلول پیشنهاد کردند. سیستم شامل لینولئات فلزی (جامد)، اتانول-لینولئیک اسید فاز مایع و

¹ Reverse Micelles

² Surfactant

³ Sodium Dodecylbenzenesulfonate

⁴ Lee

یک محلول آب و اتانول در دماهای واکنش مختلف و تحت شرایط هیدروترمال است. مراحل این فرایند بر پایه انتقال فاز و مکانیسم جداسازی که در بین فازهای محلول، مایع و جامد که در خلال سنتز اتفاق می‌افتد، می‌باشد [۱۲].

مقایسه مختصری بین این روش‌ها مزایای هریک از آن‌ها را مشخص می‌کند که بدین شرح می‌باشد:

- از لحاظ سادگی روش، هم رسوبی روشی بهتر است.
- از لحاظ کنترل شکل و اندازه، به نظر می‌رسد روش تجزیه‌ی حرارتی بهترین روش است
- از لحاظ سنتز نانوذرات پخش‌شدگی یکسان روش میکروامولسیون بهتر است
- از لحاظ سنتز نانوذرات باکیفیت بالا روش هیدروترمال مناسب‌تر است

اگر چه گسترش قابل توجهی در سنتز نانوذرات مغناطیسی به وجود آمده است، حفظ پایداری این ذرات برای مدت‌زمان طولانی بدون کلوخه‌ای شدن و یا رسوب دادن یک موضوع مهم و اساسی است. پایداری یک پارامتر اساسی برای تقریباً هر نوع استفاده‌ای از نانوذرات مغناطیسی است. بنابراین لازم است راهکارهای موثری جهت بهبود پایداری شیمیایی نانوذرات توسعه یابد.

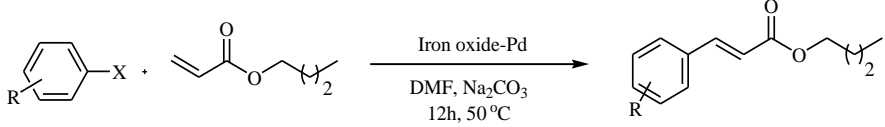
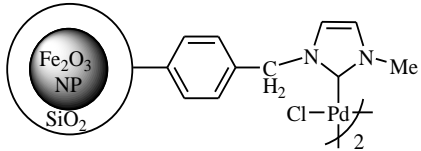
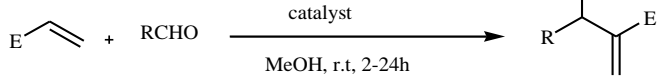
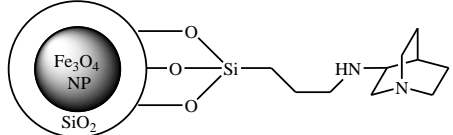
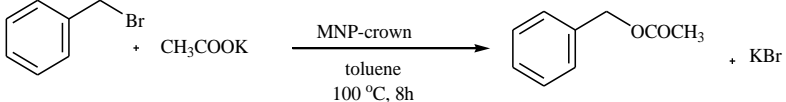
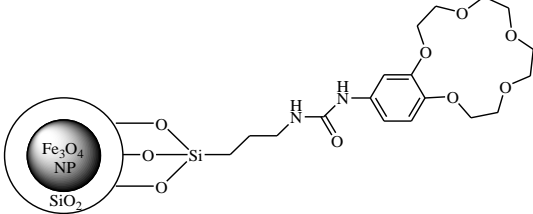
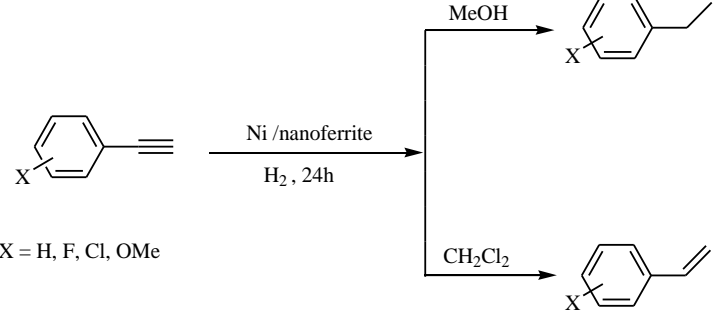
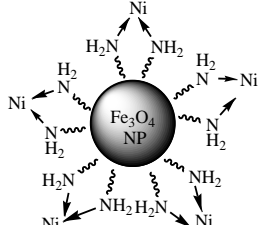
۱-۱-۳- کاربرد نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی در شیمی آلی

نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی به طور گسترده توسعه پیدا کرده‌اند. در علم شیمی برای کاتالیز کردن بسیاری از تبدیلات و واکنش‌ها به کار گرفته شده‌اند که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: واکنش‌های اکسایش، واکنش‌های هیدروژن‌دار کردن، واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن، سنتز-های نامتقارن، واکنش آسیل‌دار کردن، واکنش هیدروفورمیل‌دار کردن، واکنش‌های سنتز هتروسیکل، واکنش اپوکسیددار کردن و سنتز ترکیبات آلی دیگر. کاربرد کاتالیزگرهای تثبیت‌شده بر روی نانوذرات مغناطیسی در واکنش‌های متفاوت به طور خلاصه در جدول ۱-۱ نشان داده شده است.

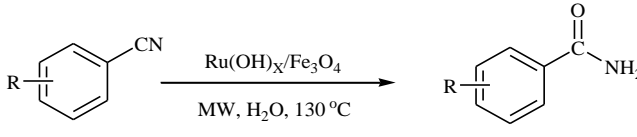
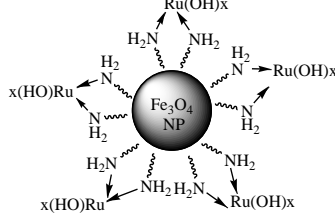
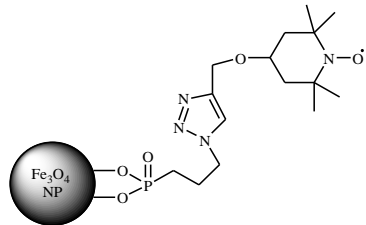
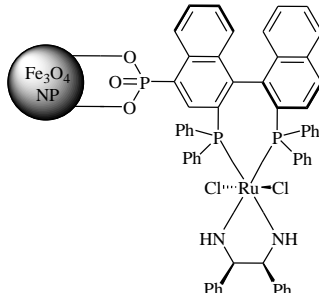
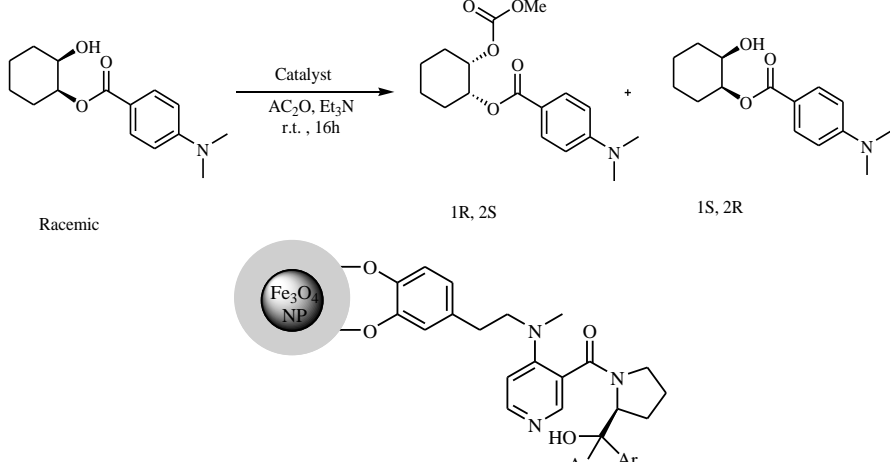
جدول ۱-۱: کاربرد کاتالیزگرهای تثبیت‌شده بر روی نانوذرات مغناطیسی در واکنش‌های آلی

ردیف	واکنش	شماره
[۱۳]		۱

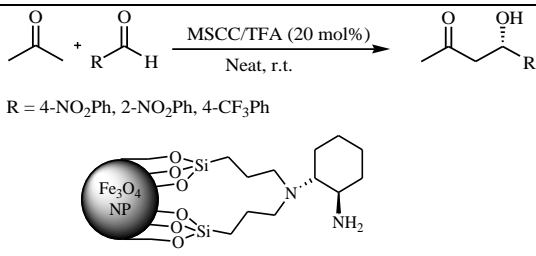
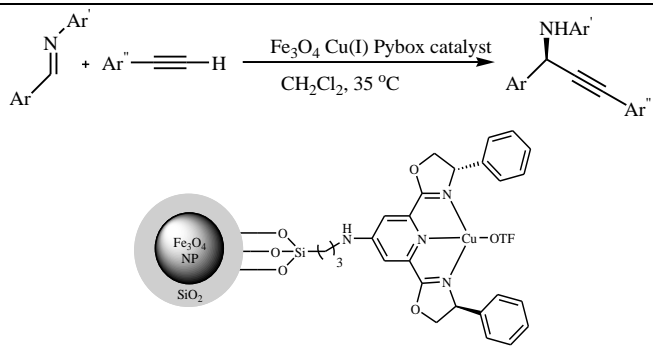
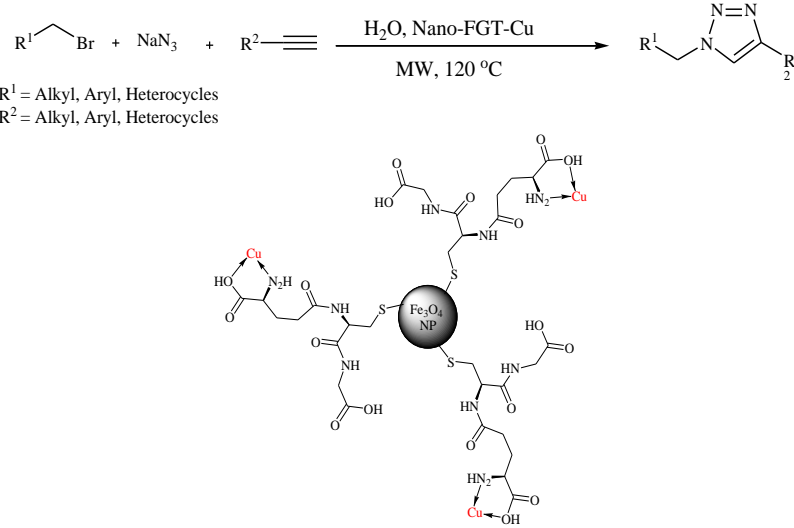
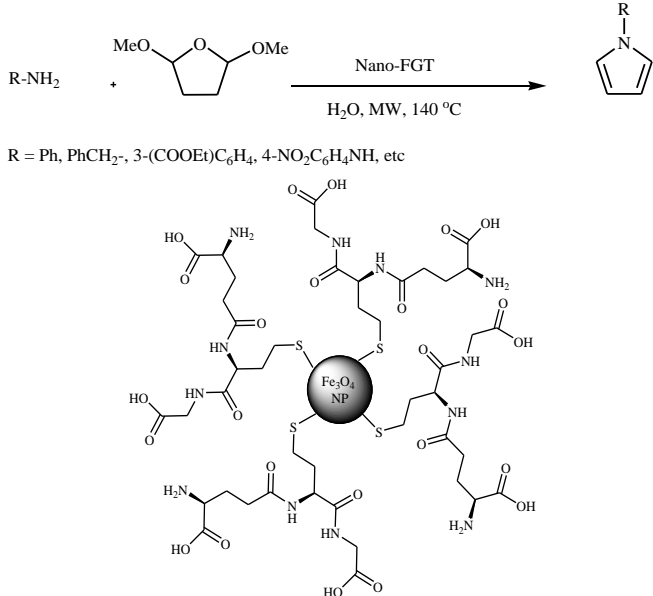
جدول ۱-۱: ادامه

<p>[۱۴]</p>	<p>  $\text{R} = \text{Me, OMe, OAc}$ $\text{X} = \text{I, Br}$ </p> <p>  </p>	<p>۲</p>
<p>[۱۵]</p>	<p>  $\text{E} = \text{COOMe, CN}$ $\text{R} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4, 4\text{-ClC}_6\text{H}_4, 2\text{C}_5\text{H}_4\text{N, 2-furyl}$ </p> <p>  quinuclidine catalyst supported on MNPs. </p>	<p>۳</p>
<p>[۱۶]</p>	<p>  </p> <p>  </p>	<p>۴</p>
<p>[۱۷]</p>	<p>  $\text{X} = \text{H, F, Cl, OMe}$ </p> <p>  </p>	<p>۵</p>

جدول ۱-۱: ادامه

<p>[۱۸]</p>	<p style="text-align: center;">  $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{-CN} \xrightarrow[\text{MW, H}_2\text{O, 130 }^\circ\text{C}]{\text{Ru(OH)}_x/\text{Fe}_3\text{O}_4} \text{R-C}_6\text{H}_4\text{-C(=O)NH}_2$ </p> <p style="text-align: center;">R = H, NO₂, NMe₂, OMe, Cl, aliphatic, etc.</p> <p style="text-align: center;">  </p>	<p style="text-align: center;">۶</p>
<p>[۱۹]</p>	<p style="text-align: center;"> $\text{R-CH}_2\text{-OH} \xrightarrow[\text{O}_2 \text{ or H}_2\text{O}_2]{\text{Mn(II) and Co(II) Cat}} \text{R-CHO}$ r.t. , p=1atm </p> <p style="text-align: center;">  </p>	<p style="text-align: center;">۷</p>
<p>[۲۰]</p>	<p style="text-align: center;"> $\text{Ar-C(=O)R} \xrightarrow[\text{iPrOH, r.t., 20h}]{\text{H}_2, \text{KO}t\text{Bu}} \text{Ar-CH(OH)R}$ </p> <p style="text-align: center;">Catalyst</p> <p style="text-align: center;">Ar = Ph, 4-ClPh, 1-naphtyl R = Me, Et</p> <p style="text-align: center;">  </p>	<p style="text-align: center;">۸</p>
<p>[۲۱]</p>	<p style="text-align: center;"> $\text{Racemic} \xrightarrow[\text{r.t., 16h}]{\text{AC}_2\text{O, Et}_3\text{N}} \text{1R, 2S} + \text{1S, 2R}$ </p> <p style="text-align: center;">  </p>	<p style="text-align: center;">۹</p>

جدول ۱-۱: ادامه

[۲۲]	 <p>R = 4-NO₂Ph, 2-NO₂Ph, 4-CF₃Ph</p> <p>MSCC= Magnetically Separable Chiral Primary Amino Catalyst</p>	۱۰
[۲۳]		۱۱
[۲۴]	 <p>R¹ = Alkyl, Aryl, Heterocycles R² = Alkyl, Aryl, Heterocycles</p>	۱۲
[۲۵]	 <p>R = Ph, PhCH₂-, 3-(COOEt)C₆H₄-, 4-NO₂C₆H₄NH-, etc</p>	۱۳