



دانشگاه کردستان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

عنوان:

سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  به عنوان  
نانوکاتالیزگر قابل بازیافت در سنتزهای آلی

پژوهشگر:

بهمن طهماسبی

استاد راهنما:

دکتر امین رستمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی

تیر ماه ۱۳۹۱



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه کردستان  
دانشکده علوم پایه  
گروه شیمی

عنوان:

سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  به عنوان  
نانوکاتالیزگر قابل بازیافت در سنتزهای آلی

پژوهشگر:

بهمن طهماسبی

استاد راهنما:

دکتر امین رستمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش آلی

تیر ماه ۱۳۹۱

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.

## \*\*\*تعهد نامه\*\*\*

اینجانب بهمن طهماسبی 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

بهمن طهماسبی

۱۳۹۱/۰۴/۲۱



تقدیم به اسطوره‌های تلاش و ایثار: پدرم،

عظوفت و مهربانی: مادرم،

و برادران و خواهران عزیزم،

تقدیم به اساتید ارجمندم:

جناب آقای دکتر امین رستمی و جناب آقای دکتر آرش قربانی

که استاد بودن، شایسته و برازنده ایشان است.

و تقدیم به همه آنانکه از فیض وجودشان بهره‌ایافته‌ام، همه آنان که سخاوتمندانه سرمایه علم و معرفتشان را در اختیارم قرار داده‌اند.

تختین پاس به پیشگاه حضرت دوست که هر چه هست از اوست.

از استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای دکتر امین رستمی، که همواره راهنما و یاورم بوده‌اند صمیمانه سپاسگزارم. همچنین از جناب آقای

دکتر آرش قربانی، که استاد علم و اخلاق بنده بوده‌اند صمیمانه کمال تشکر و قدردانی را دارم. از جناب آقای دکتر کمال امانی که زحمت

دوایری پایان نامه را به عهده گرفتند بی‌نیات سپاسگزارم.

از همه دوستان، اعضای هیأت علمی گروه شیمی، کارمندان دانشکده علوم و تمام دانشجویان آزمایشگاه‌های تحقیقاتی شیمی، صمیمانه تقدیر

و تشکر بی‌نیات به عمل می‌آورم.

با تشکر از همه عزیزانی که ذکر نامشان مقدور نیست.

نشان زفرمه نیمه شبستان باد تا نگویند که از یاد فراموشانند.

بهمن طماسبی

تیرماه ۱۳۹۱



## چکیده

در این پروژه، *N*-پروپیل سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  (MNPs-PSA) سنتز شد و ساختار آن با تکنیک‌های XRD، FT-IR، SEM و TEM شناسایی شد. نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA دارای مزایایی از جمله غیر سمی بودن، پایدار بودن در حلال‌ها و شرایط سخت، سنتز آسان، فعالیت بالا، جداسازی آسان توسط یک آهنربای خارجی از مخلوط واکنش و قابلیت استفاده مجدد می‌باشد.

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

۱. سنتز مشتقات فتالازین با استفاده از واکنش سه‌جزئی فتال‌هیدرازید، ۱،۳-دی‌کربونیل‌های حلقوی و آلدهیدهای آروماتیک با بازده‌های خوب تا عالی در شرایط بدون حلال و دمای  $100^\circ C$

۲. محافظت کردن/محافظت‌زدایی گروه‌های هیدروکسی به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر (THP) با راندمان‌های خوب تا عالی در هر دو شرایط حلال و بدون حلال در دمای اتاق

کلمات کلیدی: نانوذرات مغناطیسی، نانوکاتالیزگر قابل بازیافت، فتالازین، محافظت کردن، محافظت-زدایی، تتراهیدروپیرانیل‌اتر، *N*-پروپیل سولفامیک اسید، واکنش سه‌جزئی، بدون حلال

## فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱	فصل اول: مقدمه و مروری بر کارهای گذشته
۲	۱-۱- کاتالیزورها
۲	۱-۱-۱- کاتالیزگرهای همگن
۲	۲-۱-۱- کاتالیزگرهای ناهمگن
۳	۳-۱-۱- نانو کاتالیزورها و نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی
۵	۲-۱- سنتز نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی
۶	۱-۲-۱- تغییر سطح نانوذرات مغناطیسی برای تثبیت کردن گونه‌های کاتالیزگری
۶	۲-۲-۱- پوشش سطح نانوذرات مغناطیسی با لایه‌های پلیمری
۶	۳-۲-۱- پوشش دادن سطح نانوذرات مغناطیسی با مولکول‌های کوچک
۷	۱-۳-۲-۱- پوشش دادن سطح نانوذرات مغناطیسی با سیلیکا
۸	۴-۲-۱- اتصال مستقیم گونه‌های کاتالیزگری بر روی نانوذرات مغناطیسی
۸	۳-۱- کاربرد نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی در شیمی آلی
۱۰	۴-۱- مشتقات فتالازین
۱۱	۱-۴-۱- کاربردهای مشتقات فتالازین
۱۲	۵-۱- روش‌های تهیه مشتقات فتالازین
۱۶	۶-۱- محافظت گروه‌های عاملی هیدروکسی
۱۷	۱-۶-۱- محافظت کردن/محافظت‌زدایی گروه‌های عاملی هیدروکسی به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر
۲۰	۷-۱- اهداف پایان نامه
۲۲	فصل دوم: بخش تجربی
۲۳	۱-۲- مقدمه
۲۳	۱-۱-۲- اطلاعات عمومی
۲۴	۲-۱-۲- ورقه‌های TLC، حلال‌ها و مواد اولیه واکنش‌دهنده
۲۴	۲-۲- مراحل سنتز نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA
۲۴	۱-۲-۲- سنتز نانوذرات Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
۲۵	۲-۲-۲- پوشش سطح نانوذرات Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> با استفاده از APTES
۲۶	۳-۲-۲- سنتز نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA
۲۷	۳-۲- تعیین مقدار میلی‌مول یون‌های H <sup>+</sup> تثبیت شده بر روی هر میلی‌گرم از نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA
۲۷	۴-۲- سنتز مشتقات ایندازولوفتالازین تری‌اون

- ۲۷ ۲-۴-۱- روش عمومی سنتز ۲-H-ایندازولو، [۱،۲-b] فتالازین تری‌اون‌ها با استفاده از واکنش سه‌جزئی فتال‌هیدرازید، ۱،۳-دی‌کربونیل حلقوی و آلدئیدهای آروماتیک در مجاورت نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA و در شرایط بدون حلال
- ۲۸ ۲-۴-۲- روش اختصاصی سنتز ۳،۴-دی‌هیدرو-۳،۳-دی‌متیل-۱۳-(۳-متوکسی-فنیل)-۲-H-ایندازولو، [۱،۲-b] فتالازین-۱،۶،۱۱(H۱۳)-تری‌اون با استفاده از واکنش سه‌جزئی فتال‌هیدرازید، دیمدون و ۳-متوکسی-بنزآلدئید در مجاورت نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA و شرایط بدون حلال
- ۲۸ ۲-۵-۵- محافظت‌کردن الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر و همچنین محافظت‌زدایی از مشتقات تتراهیدروپیرانیل‌اتر
- ۲۸ ۲-۵-۱- روش عمومی برای محافظت‌کردن الکل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر با استفاده از واکنش DHP و الکل در مجاورت نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA و در حلال دی‌کلرومتان و در دمای اتاق
- ۲۹ ۲-۵-۲- روش عمومی برای محافظت‌کردن الکل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر با استفاده از واکنش DHP و الکل در مجاورت نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق
- ۳۰ ۲-۵-۳- روش عمومی برای محافظت‌کردن فنل‌ها با استفاده از واکنش DHP و فنل در مجاورت نانوکاتالیزگر MNPs-PSA در حلال دی‌کلرومتان و در دمای اتاق
- ۳۰ ۲-۵-۴- روش عمومی محافظت‌کردن فنل‌ها به تتراهیدروپیرانیل‌اتر با استفاده از واکنش DHP و فنل‌ها در مجاورت نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق
- ۳۱ ۲-۵-۵- روش عمومی برای محافظت‌زدایی تتراهیدروپیرانیل‌اترها به الکل‌ها یا فنل‌ها در مجاورت نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA در حلال متانول و در دمای اتاق
- ۳۱ ۲-۶- جداسازی نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA و خالص‌سازی محصولات
- ۳۳ **فصل سوم: نتایج و بحث**
- ۳۴ ۳-۱- کاربرد MNPs-PSA به عنوان کاتالیزگر سبز و قابل بازیافت در تهیه مشتقات ایندازولو و فتالازین تری‌اون در شرایط بدون حلال
- ۳۵ ۳-۱-۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش
- ۴۰ ۳-۱-۲- مکانیسم پیشنهادی سنتز مشتقات ایندازولو و فتالازین تری‌اون در مجاورت کاتالیزگر اسیدی

۴۱	۳-۱-۳- بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزگر MNPs-PSA در سنتز مشتقات فتالازین
۴۲	۳-۱-۴- مقایسه‌ی واکنش‌پذیری MNPs-PSA در تهیه‌ی مشتقات ایندازولوفتالازین تری‌اون با کاتالیزگرهای مختلف
۴۳	۳-۱-۵- بررسی طیفی محصولات مشتقات ایندازولوفتالازین تری‌اون
۴۳	۳-۱-۶- اطلاعات طیفی تعدادی از محصولات
۴۷	۳-۲- کاربرد نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA به عنوان کاتالیزگر سبز و قابل بازیافت برای محافظت کردن/محافظت‌زدایی الکل‌ها و فنل‌ها
۴۷	۳-۲-۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش
۴۷	۳-۲-۱-۱- بهینه‌سازی شرایط واکنش برای محافظت کردن الکل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر
۴۸	۳-۲-۱-۲- بهینه‌سازی شرایط واکنش برای محافظت کردن فنل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر
۵۳	۳-۲-۱-۳- بهینه‌سازی شرایط واکنش برای محافظت‌زدایی تتراهیدروپیرانیل‌اترها به الکل‌ها و فنل‌های مربوطه
۵۵	۳-۲-۲- مکانیسم پیشنهادی برای محافظت کردن گروه‌های هیدروکسی به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر
۵۶	۳-۲-۳- مکانیسم پیشنهادی برای محافظت‌زدایی از مشتقات تتراهیدروپیرانیل-اتر
۵۶	۳-۲-۴- مقایسه واکنش‌پذیری MNPs-PSA در محافظت کردن الکل‌ها و فنل‌ها و همچنین محافظت‌زدایی از تتراهیدروپیرانیل‌اترها با کاتالیزگرهای مختلف
۵۸	۳-۲-۵- بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیزگر MNPs-PSA در محافظت کردن گروه‌های هیدروکسی
۵۹	۳-۲-۶- بررسی طیفی محصولات حاصل از واکنش محافظت گروه‌های هیدروکسی با استفاده از MNPs-PSA
۵۹	۳-۲-۷- اطلاعات طیفی تعدادی از محصولات حاصل از محافظت کردن گروه‌های هیدروکسی
۵۹	۳-۲-۸- بررسی طیفی محصولات حاصل از واکنش محافظت‌زدایی تتراهیدروپیرانیل‌اترها با استفاده از کاتالیزگر MNPs-PSA
۶۰	۳-۳- نتیجه‌گیری
۶۱	منابع
۶۶	ضمیمه

## علائم اختصاری

معادل انگلیسی	معادل فارسی	نماد	ردیف
Turnover Number	عدد تبدیل	TON	۱
Turnover Frequency	فرکانس تبدیل	TOF	۲
parts per million	قسمت در میلیون	ppm	۳
Parts per billion	قسمت در بیلیون	ppb	۴
3-(Aminopropyl)-Triethoxysilan	۳-(آمینوپروپیل)-تری اتوکسی سیلان	APTES	۵
3-(Mercaptopropyl)-Triethoxysilan	۳-(مرکاپتوپروپیل)-تری اتوکسی سیلان	MPTES	۶
3-(Chloropropyl)-Triethoxysilan	۳-(کلرو پروپیل)-تری اتوکسی سیلان	CPTES	۷
Tetraethyl orthosilicate	تترا اتیل اُرتوسیلیکات	TEOS	۸
Nanoparticle	نانوذرات	NP	۹
poly(phthalazinone ether sulfone ketone)	پلی فتالازین اتر سولفون کتون	PPESK	۱۲
N-Bromosuccinimide	<i>N</i> -برو موسوکسین آمید	NBS	۱۴
Room Temperature	دمای اتاق	r.t.	۱۵
degree Centigrade	درجه سانتی گراد	°C	۱۶
hour	ساعت	h	۱۷
Solvent-Free	شرایط بدون حلال	SF	۲۰
Dimethylformamide	دی متیل فرمامید	DMF	۲۳
Tetrahydrofuran	تترا هیدرو فوران	THF	۲۴
3,4-Dihydro-2H-pyran	۳،۴-دی هیدرو -H <sub>2</sub> -پیران	DHP	۲۵
Magnetic nanoparticle Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> immobilized	<i>N</i> -پروپیل سولفامیک اسید تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MNPs-PSA	۲۸
N-propylsulfamic acid			
infrared spectroscopy	طیف سنجی زیر قرمز	IR	۲۹
Fourier transform infrared spectroscopy	طیف سنجی زیر قرمز تبدیل فوریه	FT-IR	۳۰
Nuclear magnetic resonance	رزونانس مغناطیسی هسته	NMR	۳۱
X-ray diffraction	انکسار پرتو ایکس	XRD	۳۲
scanning electron microscope	میکروسکوپ اسکن الکترونی	SEM	۳۳
Transmission electron microscope	میکروسکوپ انتقال الکترونی	TEM	۳۴
Tetramethylsilan	تترا متیل سیلان	TMS	۳۵
nanometre	نانومتر	nm	۴۲
Thin layer chromatography	کروماتوگرافی لایه نازک	TLC	۴۳
catalyst	کاتالیزگر	Cat.	۴۶
Tetrahydropyran	تترا هیدرو پیران	THP	۴۷

## فهرست جداول

صفحه	عنوان
۸	جدول ۱-۱- کاربرد تعدادی از کاتالیزگرهای تثبیت شده بر روی نانوذرات مغناطیسی در واکنش‌های آلی
۱۰	جدول ۲-۱- خواص فیزیکی فتالازین
۱۵	جدول ۳-۱- تهیه تک‌ظرفی مشتقات ایندازولوفتالازین تری‌اون‌ها با استفاده از کاتالیزگرها و شرایط مختلف
۲۰	جدول ۴-۱- محافظت کردن/محافظت‌زدایی گروه‌های هیدروکسی با کاتالیزگرها و شرایط متفاوت
۳۵	جدول ۱-۳- بهینه‌سازی مقدار کاتالیزگر و دما در سنتز مشتقات ایندازولو فتالازین تری‌اون جدول ۲-۳- سنتز مشتقات ایندازولو فتالازین تری‌اون از واکنش سه‌جزیی آلدئیدهای آروماتیک (۱ میلی‌مول) با فتال‌هیدرازید (۱ میلی‌مول) و دیمدون یا ۱،۳-سیکلو‌هگزادی‌اون (۱ میلی‌مول) در مجاورت مقادیر کاتالیزگری از MNPs-PSA (۳۰ میلی‌گرم)، بدون استفاده از حلال و در دمای ۱۰۰ °C
۳۶	جدول ۳-۳- بازیابی و استفاده مجدد از نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA برای سنتز مشتقات ایندازولو فتالازین تری‌اون در واکنش بنزآلدئید، فتال‌هیدرازید و دیمدون به عنوان واکنش نمونه
۴۱	جدول ۴-۳- مقایسه‌ی سنتز ۳،۴-دی‌هیدرو-۱۳-فنیل -H <sub>2</sub> - ایندازولو، [b-۱،۲] فتالازین ۱،۶،۱(H <sub>13</sub> )- تری‌اون از واکنش سه‌جزیی بنزآلدئید، فتال‌هیدرازید و دیمدون توسط MNPs-PSA و بدون استفاده از حلال، با روش‌های گزارش شده در مقالات
۴۳	جدول ۵-۳- تعیین شرایط بهینه برای محافظت کردن الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر با نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA در دمای اتاق
۴۸	جدول ۶-۳- محافظت کردن الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر در مجاورت مقادیر کاتالیزگری از MNPs-PSA (۵ میلی‌گرم) در حلال دی‌کلرومتان و در دمای اتاق
۴۹	جدول ۷-۳- محافظت کردن الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر در مجاورت مقادیر کاتالیزگری از MNPs-PSA (۲۰ میلی‌گرم) در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق
۵۱	جدول ۸-۳- تعیین شرایط بهینه برای محافظت‌زدایی مشتقات تتراهیدروپیرانیل‌اتر به الکل‌ها و فنل‌های با نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA در دمای اتاق
۵۳	جدول ۹-۳- محافظت‌زدایی مشتقات تتراهیدروپیرانیل‌اتر به الکل‌ها و فنل‌های مربوطه در مجاورت مقادیر کاتالیزگری از MNPs-PSA (۲۰ میلی‌گرم) در حلال متانول و
۵۴	

در دمای اتاق

- جدول ۳-۱۰- مقایسه‌ی محافظت کردن گروه‌های هیدروکسی از واکنش بنزیل‌الکل با DHP  
توسط MNPs-PSA با روش‌های گزارش شده در مقالات  
۵۷
- جدول ۳-۱۱- مقایسه‌ی محافظت‌زدایی تتراهیدروپیرانیل‌اترها از واکنش ۲-(بنزیلوکسی)-  
تتراهیدرو- $H_2$  پیران با متانول توسط MNPs-PSA با روش‌های گزارش شده  
در مقالات  
۵۸
- جدول ۳-۱۲- بازیابی و استفاده مجدد از نانوکاتالیزگر مغناطیسی MNPs-PSA برای  
محافظت کردن الکل‌ها و فنل‌ها به صورت تتراهیدروپیرانیل‌اتر در واکنش  
بنزیل‌الکل و DHP به عنوان واکنش نمونه  
۵۸

# فصل اول

مقدمه

و مروری بر کارهای گذشته



### ۱-۱- کاتالیزگرها

در چند دهه گذشته، کاتالیزگرها نقش عمده‌ای در علم و صنعت ایفا کرده‌اند. چون اکثر کاتالیزگرها علاوه بر کاهش انرژی فعالسازی و افزایش سرعت واکنش، بازیافت و استفاده مجدد می‌شوند، بنابراین، منجر به کاهش هزینه و صرفه‌جویی اقتصادی می‌شوند، علاوه بر آن، کاتالیزگرها، واکنش‌ها را به سمت شیمی سبز و سازگار با محیط زیست سوق می‌دهند [۱].

فعالیت بالا، گزینش‌پذیری، پایداری، بازیابی آسان، کم‌هزینه بودن و سازگاری با محیط زیست از مهمترین پارامترهای تعیین‌کننده کاربرد یک کاتالیزگر هستند. همچنین کمیت‌های  $TON^1$  و  $TOF^2$  دو پارامتر مهم جهت ارزش‌گذاری بر روی کاتالیزگرها در صنعت و شیمی سبز به‌شمار می‌آیند که هر چه این مقادیر بیشتر باشند، کاتالیزگر اهمیت و کارایی بیشتری دارد [۲].  
به‌طور کلی کاتالیزگرها به دو دسته تقسیم می‌شوند:

۱. کاتالیزگرهای همگن
۲. کاتالیزگرهای ناهمگن

#### ۱-۱-۱- کاتالیزگرهای همگن

در یک سیستم کاتالیزگری همگن، گونه‌های کاتالیزگر و مواد واکنش‌دهنده در یک فاز هستند. بنابراین در این سیستم، برهمکنش بین مولکول‌ها و ذرات کاتالیزگر سریع و آسان می‌باشد که منجر به گزینش‌پذیری و فعالیت بیشتر کاتالیزگرهای همگن می‌شود. در سیستم‌های کاتالیزگری همگن خالص‌سازی محصولات، جداسازی و بازیابی کاتالیزگر در پایان واکنش بسیار دشوار، پرهزینه و وقت‌گیر است، با توجه به اینکه در بسیاری موارد، از قبیل صنایع غذایی و دارویی، جداسازی مقادیر بسیار کم کاتالیزگر و محصولات جانبی ناخواسته (در حد ppm یا حتی ppb) از محصولات نهایی بسیار حائز اهمیت است، بنابراین، این محدودیت‌ها کاربرد کاتالیزگرهای همگن را با وجود فعالیت و گزینش‌پذیری بالا محدود کرده است [۳].

#### ۱-۱-۲- کاتالیزگرهای ناهمگن

با توجه به محدودیت‌های ذکر شده، کاتالیزگرهای اسیدی جامد و ناهمگن، که غیر فرار و سازگار با محیط زیست هستند، به صورت گسترده جایگزین اسیدهای همگن و مایع شده‌اند [۴].

<sup>1</sup> Turnover Number

<sup>2</sup> Turnover Frequency

با به کار بردن کاتالیزگرهای ناهمگن که می‌توانند از مخلوط واکنش جداسازی و استفاده مجدد شوند و محصولات خالص‌تری به دست می‌دهند، می‌توان بر این مشکل‌ها غلبه کرد. بنابراین، تلاش‌های زیادی در جهت ناهمگن کردن کاتالیزگرهای همگن صورت گرفته است و با استفاده از روش‌های متفاوتی کاتالیزگرهای همگن را بر سطح جامدات مختلف مانند: سیلیکا، آلومینا، کربن فعال، نانوذرات، مولکولارسیو (الک‌مولکولی)، پلیمرها، خاک رس، اکسید فلزات و غیره تثبیت کرده‌اند [۵] که این امر به دو صورت امکان‌پذیر است:

۱. اتصال کاتالیزگر بر روی سطح جامد از طریق ایجاد پیوندهای کووالانسی

۲. جذب کاتالیزگر به صورت فیزیکی بر روی سطح جامدات

چون اتصال از طریق پیوندهای کووالانسی شرایط سخت‌تری را تحمل می‌کنند و امکان چندین بار استفاده مجدد کاتالیزگر بدون کاهش فعالیت طی فرایندهای شستشو را فراهم می‌کنند، بر اتصال از طریق جذب سطحی ترجیح داده می‌شوند [۶].

با وجود مزیت‌های ذکر شده برای کاتالیزگرهای ناهمگن، اما در سیستم‌های کاتالیزگری ناهمگن، به دلیل اینکه مراکز فعال کاتالیزگر همانند سیستم‌های همگن در دسترس نیستند، فعالیت کاتالیزگرهای ناهمگن کمتر از فعالیت کاتالیزگرهای همگن متناظر است بنابراین، تلاش شده است کاتالیزگرهای ناهمگن با سایت‌های فعال قابل دسترس تهیه کنند. به عنوان مثال، کاتالیزگرهای همگن را بر روی بسترهای جامد پرمفد و متخلخل تثبیت کرده‌اند یا از تثبیت زنجیرهای آلی عامل‌دار شده با گونه‌های کاتالیزگری بر روی بسترهای جامد استفاده شده است. به طور کلی، هرچند که کاتالیزگرهای ناهمگن فعالیت کمتری از کاتالیزگرهای همگن دارند، اما به علت قابلیت بازیافت و استفاده مجدد، کاربرد بیشتری دارند [۷].

### ۱-۱-۳- نانو کاتالیزگرها و نانو کاتالیزگرهای مغناطیسی

کاتالیزگرهای همگن و کاتالیزگرهای ناهمگن هر کدام با وجود ویژگی‌های سودمند، معایب نامطلوبی هم دارند که سبب محدودیت کاربرد آن‌ها می‌شود. در نتیجه، ما به یک سیستم کاتالیزگری احتیاج داریم که نه تنها همانند کاتالیزگرهای همگن فعالیت و گزینش‌پذیری بالایی داشته باشد، بلکه همانند کاتالیزگرهای ناهمگن قابل جداسازی و استفاده مجدد باشد. این هدف با به کارگیری نانوکاتالیزگرها فراهم می‌شود. نانوکاتالیزگرها پل ارتباطی بین کاتالیزگرهای همگن و کاتالیزگرهای ناهمگن می‌باشند یعنی ویژگی‌های مطلوب هر دو سیستم را حفظ کرده‌اند [۸].

با کشف نانوذرات با شکل، اندازه و ترکیب متفاوت، نانوتکنولوژی در بسیاری از علوم مورد استفاده قرار گرفته است. از جمله، نانوذرات به دلیل اندازه بسیار کوچک در مقیاس نانو، به صورت کاتالیزگر

مورد توجه قرار گرفته‌اند. برای انجام هر واکنش شیمیایی، باید گونه‌های واکنش دهنده با ذرات کاتالیزگر برهمکنش داشته باشند. چون نسبت سطح به حجم نانوذرات در مقایسه با ذرات حجیم متناظر بسیار زیاد است، سطح در دسترس بیشتری را تأمین می‌کنند و برهمکنش آن‌ها با مواد واکنش دهنده زیاد است، که باعث فعالیت بیشتر کاتالیزگری نانوکاتالیزگرها و افزایش سرعت واکنش می‌شود. بنابراین، نانوذرات نسبت به ماکرومولکول‌ها (مولکول‌های بزرگتر) کاتالیزگرهای مناسب‌تری هستند. پس نانوکاتالیزگرها، همانند کاتالیزگرهای همگن فعالیت و گزینش‌پذیری بالایی دارند. از طرف دیگر، چون نانوکاتالیزگرها به صورت نانوذرات جامد سنتز می‌شوند، بنابراین همانند کاتالیزگرهای ناهمگن قابل بازیافت و استفاده مجدد هستند و پایداری زیادی نیز دارند. علاوه بر اینکه، نانوکاتالیزگرها ویژگی‌های مطلوب هر دو سیستم کاتالیزگری همگن و ناهمگن را حفظ کرده‌اند، خواص نانوکاتالیزگرها به اندازه، شکل و خواص الکترونی نانوذرات بستگی دارد [۹].

هرچند نانوکاتالیزگرها همانند کاتالیزگرهای ناهمگن، قابل بازیافت و استفاده مجدد هستند، اما فرایند جداسازی آن‌ها از مخلوط واکنش چندان آسان و راحت نیست و مستلزم هزینه، صرف زمان و استفاده از تکنیک‌های خاص جداسازی از قبیل سانتریفیوژ یا کروماتوگرافی است. صاف کردن، که از تکنیک‌های ساده و عمومی برای جداسازی کاتالیزگرهای ناهمگن است، در مورد جداسازی نانوکاتالیزگرها کارآمد نیست، زیرا اندازه ذرات نانوکاتالیزگرها بسیار کوچک است و به آسانی از صافی عبور می‌کنند، که باعث می‌شود، کاتالیزگر به‌طور کامل بازیافت و جداسازی نشود و منجر به ایجاد ناخالصی در محصولات می‌شود که مطلوب صنایع شیمیایی، دارویی و غذایی نیست [۱۰].

با به‌کارگیری نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی و یا تغییر سطح نانوذرات مغناطیسی و تثبیت گونه‌های کاتالیزگری بر روی بسترهای مغناطیسی می‌توان بر تمام این مشکلات غلبه کرد. در غیاب میدان مغناطیسی خارجی نانوذرات مغناطیسی در مخلوط واکنش پراکنده و معلق می‌شوند و یک سطح تماس زیاد، در دسترس مولکول‌های واکنش دهنده قرار می‌دهند و باعث افزایش سرعت واکنش‌ها می‌شوند. بعد از اتمام واکنش، با استفاده از یک آهنربای خارجی به‌طور کامل از مخلوط واکنش جداسازی و بازیافت می‌شوند.

علاوه بر آن، بازیابی کامل کاتالیزگر با استفاده از آهنربا، منجر به افزایش تعداد دفعات استفاده مجدد کاتالیزگر می‌شود که از نظر اقتصادی مقرون به‌صرفه است و یکی از مهمترین پارامترهای تعیین‌کننده کاربرد کاتالیزگرهای ناهمگن است [۱۱]. به عنوان مثال بالاترین مقدار بازیابی و استفاده مجدد کاتالیزگر، مربوط به اکسایش الکتروکاتالیزوری آمونیوم‌بوران به وسیله پلاتین تثبیت شده بر روی آهن به عنوان کاتالیزگر است که ۱۰۰ مرتبه بازیافت و استفاده مجدد شده است [۱۲]. در شکل

۱-۱، روش‌های عمومی و معمول برای جداسازی کاتالیزگرهای ناهمگن و مقایسه آن با جداسازی به وسیله آهنربای خارجی نشان داده شده است.



شکل ۱-۱- مقایسه روش جداسازی نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی با کاتالیزگرهای ناهمگن متناظر به صورت شماتیک

از دیگر مزیت‌های نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی این است که با تغییر در اندازه ابعاد، شکل یا ترکیب نانوذرات مغناطیسی می‌توان خصوصیات و ویژگی‌های آن‌ها را کنترل کرد که این امر گستره‌ی کاربرد آن‌ها را برای علوم مختلف افزایش می‌دهد [۱۰].

## ۱-۲- سنتز نانوکاتالیزگرهای مغناطیسی

نانوذرات فلزات واسطه، مانند نانوذرات کبالت یا اکسید فلزات واسطه و آلیاژهای آن‌ها، مانند  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{FePt}$ ،  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ،  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  و غیره، به علت خصلت لوئیس اسیدی، می‌توانند در بسیاری از واکنش‌ها نقش کاتالیزگر داشته باشند [۲۰-۱۳]، اما کاربرد این ترکیبات به عنوان کاتالیزگر بسیار محدود است، بنابراین، خصلت مغناطیسی را با استفاده از روش‌های عامل‌دار کردن یا با تغییر سطح نانوذرات مغناطیسی، به کاتالیزگرهای دیگر القاء می‌کنند، که این کار معمولاً با تثبیت کردن یک لیگاند بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی یا با پوشش دادن سطح نانوذرات مغناطیسی با استفاده از یک لایه آلی، معدنی یا پلیمری انجام می‌شود. در این صورت گونه‌های کاتالیزگری مختلفی شامل کاتالیزگرهای آلی، معدنی، آلی فلزی، بیوکاتالیزگرها و غیره بر روی بسترهای مغناطیسی قرار داده می‌شوند [۲۱].