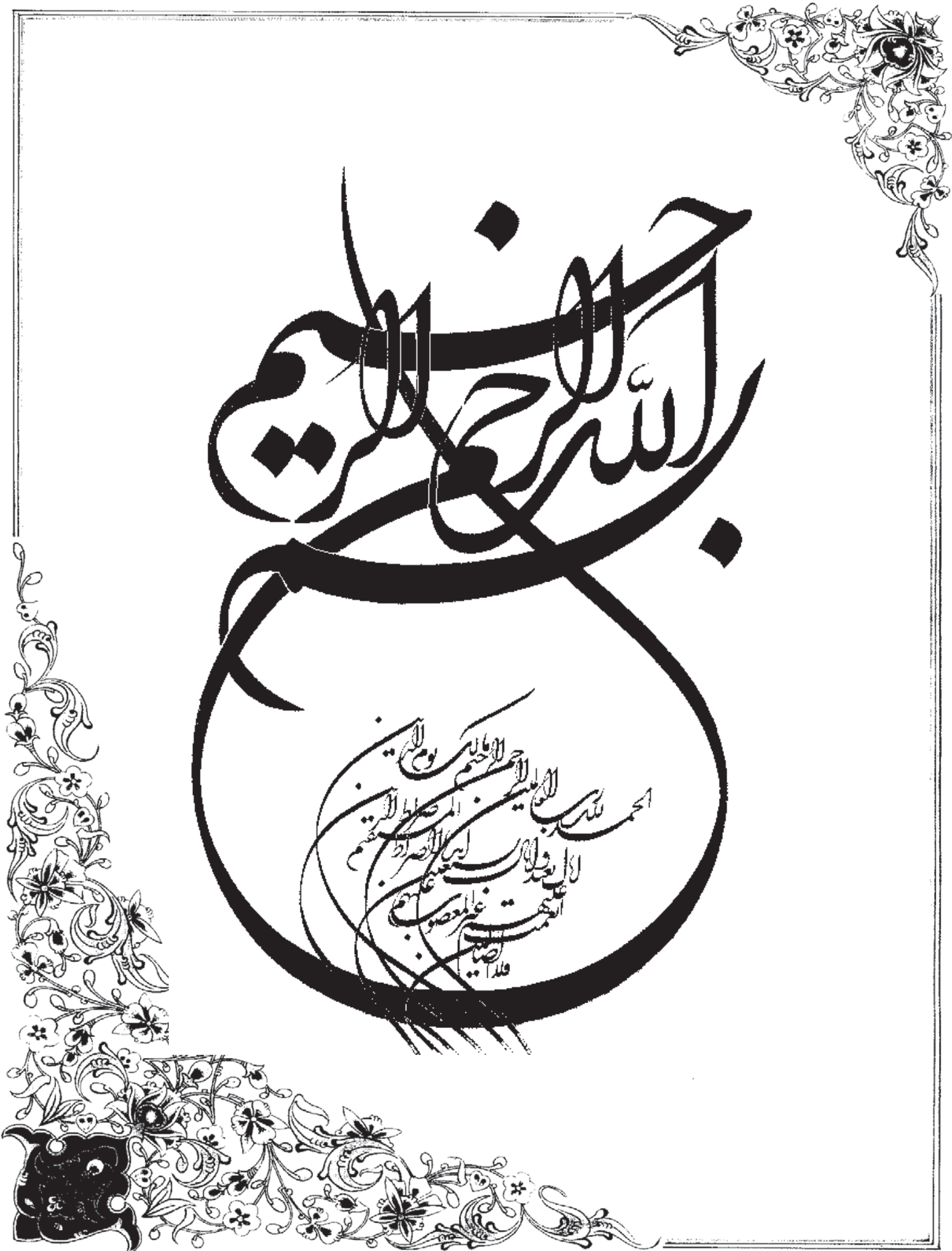


بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الحمد لله الذي هدانا لهذا
الذي كنا لنهتدي لولا
أن نعبد الله وحده
نستعبد ourselves
فلا حول ولا قوة
إلا بالله العظيم
المصطفى صلى الله عليه وسلم
الذي لا نبي بعده





دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

عنوان

سنتز و فعالیت کاتالیزوری اکسایشی یک نانو هیبرید آلی-
معدنی جدید شامل کمپلکس سیس دی اکسومولیدن (VI)

استاد راهنما

دکتر عبدالرضا رضایی فرد

استاد مشاور

دکتر آتنا نعیمی-باغینی

نگارش

تکتم وفاطرقی

مهر ۱۳۹۱

بنام خداوندی که داشتن او جبران همه نداشته‌های من است

... می‌تایم، چون لایق تایش است

تقدیم به همسر مهربانم

به پاس قدردانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت

که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش برای من فراهم آورده است.

همدی که با واژه‌های نجیب و مغرور تلاش آشنایی دارد و تلاش راستین را می‌شناسد

و عطر رویایی آن را استنمام می‌کند و مراد راه رسیدن به اهداف عالی یاری می‌رساند؛

همو که حس تعهد و مسئولیت را در زندگی مان تلا لویی خدایی داده است؛ این پایان نامه تقدیم به او می‌گردد.

تقدیم به پدر و مادر عزیزم و برادرانم

خدای راسبی شاکرم که از روی کرم پدر و مادری فداکار نصیبم ساخته تا سایه

درخت پر بار وجودشان بیایم و از ریشه آنها شاخ و برگ بگیرم و از سایه وجودشان

در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم.

والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم چرا

که این دو وجود پس از پروردگاریه هستی ام بوده اند و دستم را گرفتند و راه رفتن

را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند.

حال این برگ سبزی است تحفه دوش تقدیم آنان.....



یا هو

ای، هستی، بخش، وجودم بر نعمت بی کرانت توان شکر نیست ذره ذره وجودم برای تو نزدیک شدن به تومی تپد.
الهی مراد دکن تادانش اندکم نه نزد بانی باشد برای فزونی تکبر و غرور، نه حلقه ای برای اسارت و نه دست یاب ای برای تجارت، بلکه گامی
باشد برای بجلیل از تو و متعالی ساختن زندگی خود و دیگران

بسی شایسته است از استاد فریخته و فرزانه جناب آقای دکتر رضایی فرد که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشید و گلشن
سرای علم و دانش را بار اهنایی های کار ساز و سازنده بارور ساختند؛ تقدیر و شکر نمایم.

از استاد مشاور کرامی سرکار خانم دکتر نعیمی، بنظر کجک های فراوانشان کمال شکر را دارم و برای ایشان از خداوند متعال، تندرستی و موفقیت
خواستارم. از اساتید کرامی سرکار خانم دکتر جعفر پور و سرکار خانم دکتر ملکوتی که در بازنگری و تدوین این پایان نامه قبول زحمت کردند نهایت شکر را
دارم. از کلیه اساتید که افتخار کرده که در دوران تحصیل از محضرشان کسب فیض نمودم، شکر می نمایم.

و در نهایت از دوستان و هم آزمایه گاهای های خوبم که در طول این مدت افتخار آشنایی و مصاحبت با آنها را داشتم، به پاس محبت های بی دریغشان

پاسکزارم.



چکیده:

در این مطالعه، سنتز، شناسایی و خواص کاتالیزوری کمپلکس باز شیف جدید از سیس دی اکسو مولیبدن (VI) به صورت آزاد و تثبیت شده بر بستر نانوذرات مغناطیسی در اکسایش آلکن‌ها، الکل‌ها و سولفیدها در شرایط همگن و ناهمگن بررسی شده است.

شناسایی اولیه لیگاند و کمپلکس باز شیف بوسیله طیف سنجی IR، NMR و MS انجام شد. ساختار نانوکاتالیزور بوسیله تکنیک‌های XRD، SEM، TEM، FT-IR، ICP و آنالیز حرارتی TGA مورد تأیید قرار گرفت. تصاویر TEM نانوذرات کاتالیزوری را به صورت کروی با اندازه‌ای حدود ۱۰ nm نشان می‌دهد. نتایج TGA علاوه بر پایداری حرارتی مناسب کاتالیزور، مقدار ۱۰٪ کاتالیزور تثبیت شده بر بستر نانومغناطیسی را نشان می‌دهد.

اکسایش همگن و ناهمگن ترکیبات آلی با استفاده از ترشیوبوتیل هیدروپرواکسید در دی کلرواتان به خوبی در زمان‌های مطلوب پیش می‌رود، در حالیکه استفاده از آب اکسیژنه در اتانول که یک شرایط سبز را فراهم می‌سازد به زمان‌های واکنش طولانی‌تری نیاز دارد. هر دو سیستم همگن و ناهمگن گزینش‌پذیری نسبتاً بالایی از نظر شیمیایی و فضایی در اکسایش آلکن‌ها از خود نشان می‌دهند. پایداری کاتالیزور در شرایط واکنش امکان استفاده مجدد آن را فراهم کرد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲	۱-۱-مقدمه.....
۳	۱-۲-طبقه بندی کاتالیزورها.....
۳	۱-۲-۱-کاتالیزورهای همگن.....
۴	۱-۲-۲-کاتالیزورهای ناهمگن.....
۵	۱-۳-نانوفناوری و بهبود خواص کاتالیزوری.....
۷	۱-۴-نانو ذرات مغناطیسی.....
۷	۱-۴-۱-تاریخچه نانوذرات.....
۸	۱-۴-۲-ماهیت نانوذرات مغناطیسی.....
۹	۱-۴-۲-۱-دیا مغناطیس.....
۱۰	۱-۴-۲-۲-پارامغناطیس.....
۱۰	۱-۴-۲-۳-فرومغناطیس.....
۱۳	۱-۴-۳-مقایسه خواص مغناطیسی در نمونه توده‌ای و نانوذرات مغناطیسی.....
۱۴	۱-۴-۴- Fe_3O_4 (مگنتیت).....
۱۵	۱-۴-۵-پوشش سیلیکا نانوذرات مغناطیسی.....
۱۸	۱-۴-۶-کاربردهای پزشکی نانو ذرات مغناطیسی.....
۲۰	۱-۵-بازشیف ها.....
۲۲	۱-۶-اکسو متالاتها.....
۲۳	۱-۷-مولیبدن.....
۲۳	۱-۷-۱-نقش زیست شناختی مولیبدن.....
۲۸	۱-۸-کمپلکس‌های باز شیف مولیبدن.....
۲۸	۱-۸-۱-کمپلکس‌های باز شیف سه دندانده دی‌اکسو مولیبدن(VI).....
۲۸	۱-۸-۲-جنبه‌های مکانیسمی کاتالیزورهای دی‌اکسو مولیبدن.....

۳۴۹-۱-واکنش های اکسایش
۳۶۱-۹-۱-اپوکسایش آلکن ها
۴۰۲-۹-۱-اکسایش سولفیدها
۴۱هدف از این پروژه

فصل دوم: بخش تجربی

۴۳۱-۲ مواد و دستگاههای مورد استفاده
۴۴۲-۲ سنتز و فعالیت کاتالیزوری
۴۴۱-۲-۲- سنتز نمک دی اکسومولیدن (VI) استیل استونات $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$
۴۴۲-۲-۲- سنتز لیگاند باز شیف (H_2L)
۴۴۳-۲-۲- سنتز کمپلکس باز شیف سیس دی اکسو-مولیدن (VI) $[\text{MoL}]$
۴۵۴-۲-۲- روش تهیه نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 (MNP)
۴۶۵-۲-۲- پوشاندن نانوذرات مغناطیسی با سیلیکا (SMNP)
۴۶۶-۲-۲- تثبیت کمپلکس مولیدن باز شیف بر بستر نانوذرات مغناطیسی
۴۷۳-۲-۲- فعالیت کاتالیزوری کمپلکس $[\text{MoL}]$ به صورت آزاد و تثبیت شده بر بستر نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با سیلیکا بوسیله TBHP
۴۷۱-۳-۲- اپوکسایش اولفین ها
۴۷۱-۱-۳-۲- بررسی اثر حلال
۴۷۲-۱-۳-۲- بررسی اثر دما
۴۷۳-۱-۳-۲- بررسی اثر مقدار اکسید کننده TBHP
۴۷۴-۱-۳-۲- بررسی اثر غلظت کاتالیزور $[\text{MoL}]$
۴۸۵-۱-۳-۲- بررسی اثر غلظت کاتالیزور بر اپوکسایش سیکلواکتن بوسیله TBHP کاتالیز شده به وسیله MoL@SMNP
۴۸۶-۱-۳-۲- روش عمومی برای اپوکسایش اولفین TBHP کاتالیز شده به وسیله کمپلکس $[\text{MoL}]$
۴۸۷-۱-۳-۲- روش عمومی برای اپوکسایش اولفین با استفاده از TBHP کاتالیز شده به وسیله کمپلکس MoL@SMNP
۴۸۸-۱-۳-۲- بررسی امکان استفاده مجدد از کاتالیزو
۴۹۲-۳-۲- اپوکسایش الکل ها

۴۹ ۱-۲-۳-۲- بررسی اثر دما
۴۹ ۲-۲-۳-۲- بررسی اثر حلال
۴۹ ۳-۲-۳-۲- بررسی اثر مقدار اکسیدکننده TBHP
۴۹ ۴-۲-۳-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزور [MoL]
۴۹ ۵-۲-۳-۲- روش عمومی برای اکسایش الکل‌ها با TBHP کاتالیز شده به وسیله [MoL]
۵۰ ۶-۲-۳-۲- روش عمومی برای اکسایش الکل‌ها با TBHP کاتالیز شده به وسیله SMNP @ MoL
۵۰ ۴-۲-۴-۲- فعالیت کاتالیزوری کمپلکس [MoL] به صورت آزاد و تثبیت شده بر نانوذرات مغناطیسی بوسیله H ₂ O ₂
۵۰ ۱-۴-۲- اپوکسایش اولفین‌ها
۵۰ ۱-۱-۴-۲- تعیین ارزش حجمی آب اکسیژنه به روش تیتراسیون
۵۰ ۲-۱-۴-۲- بررسی اثر حلال
۵۱ ۳-۱-۴-۲- بررسی اثر دما
۵۱ ۴-۱-۴-۲- بررسی اثر مقدار کسیدان H ₂ O ₂
۵۱ ۵-۱-۴-۲- بررسی اثر غلظت کاتالیزور [MoL]
۵۱ ۶-۱-۴-۲- اپوکسایش آلکن‌های مختلف با H ₂ O ₂ کاتالیز شده به وسیله کمپلکس [MoL]
۵۱ ۷-۱-۴-۲- روش عمومی برای اپوکسایش اولفین با H ₂ O ₂ کاتالیز شده به وسیله کمپلکس SMNP @ MoL
۵۲ ۲-۴-۲- اکسایش سولفیدها
۵۲ ۱-۲-۴-۲- بررسی اثر حلال
۵۲ ۲-۲-۴-۲- بررسی اثر مقدار اکسیدان H ₂ O ₂
۵۲ ۳-۲-۴-۲- بررسی اثر غلظت کاتالیزور [MoL]
۵۲ ۴-۲-۴-۲- اکسایش سولفیدهای مختلف با H ₂ O ₂ کاتالیز شده به وسیله [MoL]
۵۳ ۵-۲-۴-۲- روش عمومی برای اکسایش سولفیدها با H ₂ O ₂ کاتالیز شده به وسیله کمپلکس SMNP @ MoL

فصل سوم: نتیجه گیری

۵۵	۱-۳-شناسایی لیگاند و کمپلکس باز شیف سیس دی اکسومولیدن (VI) -.....
۵۵	۱-۱-۳-مطالعات طیف سنجی مادون قرمز (IR).....
۵۸	۲-۱-۳- مطالعه ترموگراویمتری (TGA).....
۵۹	۳-۱-۳- مطالعه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM).....
۶۰	۴-۱-۳- مطالعه الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD).....
۶۱	۲-۳-مطالعه فعالیت کاتالیزوری کمپلکس [MoL] به صورت آزاد و تثبیت شده بر بسترهای نانومغناطیس با استفاده از TBHP.....
۶۱	۱-۲-۳-پوکسایش اولفین ها بوسیله TBHP.....
۶۱	۱-۱-۲-۳-انتخاب مناسبترین حلال.....
۶۲	۲-۱-۲-۳-انتخاب مناسبترین دما.....
۶۲	۳-۱-۲-۳-انتخاب مقدار اکسیدان / TBHP.....
۶۳	۴-۱-۲-۳-انتخاب مناسب ترین غلظت کاتالیزور MoL.....
۶۳	۵-۱-۲-۳-انتخاب مناسبترین غلظت کاتالیزور MoL @SMNP.....
۶۴	۶-۱-۲-۳-اکسایش انواع اولفین ها با استفاده از TBHP کاتالیز شده به وسیله [MoL], (MoL @SMNP), ..
۶۶	۷-۱-۲-۳-بررسی امکان استفاده مجدد از کاتالیزور.....
۶۸	۲-۲-۳-پوکسایش الکلها به وسیله TBHP.....
۶۸	۱-۲-۲-۳-انتخاب مناسبترین حلال.....
۶۸	۲-۲-۲-۳-انتخاب مناسبترین دما.....
۶۹	۳-۲-۲-۳-انتخاب مناسبترین مقدار اکسید کننده TBHP.....
۶۹	۴-۲-۲-۳-انتخاب مناسب ترین غلظت کاتالیزور [MoL].....
۷۲	۵-۲-۲-۳-اکسایش انواع الکل ها با استفاده از TBHP کاتالیز شده به وسیله MoL و MoL@SMNP.....
۷۲	۳-۳-مطالعه فعالیت کاتالیزوری کمپلکس [MoL] به صورت آزاد و تثبیت شده بر بسترهای نانومغناطیس با استفاده از H ₂ O ₂
۷۲	۱-۳-۳-پوکسایش اولفین ها به وسیله H ₂ O ₂

۷۳انتخاب مناسب‌ترین حلال ۱-۳-۳
۷۳انتخاب مناسب‌ترین دما ۲-۳-۳
۷۴انتخاب مناسب‌ترین مقدار اکسیدان / H_2O_2 ۳-۱-۳-۳
۷۴انتخاب مناسب‌ترین مقدار کاتالیزور MoL ۴-۱-۳-۳
۷۶اکسایش انواع اولفین‌ها با استفاده از H_2O_2 کاتالیز شده به وسیله [MoL] و (MoL @SMNP) ۵-۱-۳-۳
۷۶اکسایش سولفیدها به وسیله H_2O_2 ۲-۳-۳
۷۷انتخاب مناسب‌ترین حلال ۱-۲-۳-۳
۷۷انتخاب مناسب‌ترین مقدار اکسیدکننده / H_2O_2 ۲-۲-۳-۳
۷۸انتخاب مناسب‌ترین غلظت کاتالیزور [MoL] ۳-۲-۳-۳
۷۸اکسایش انواع سولفیدها با استفاده از H_2O_2 کاتالیز شده به وسیله [MoL] و (MoL @SMNP) ۴-۲-۳-۳
۸۰نتیجه‌گیری

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴۰	جدول ۱-۲۶: انواع اکسیدکننده و محصول بدست آمده بعد از اتمام واکنش اکسایش.....
۶۱	جدول ۳-۱: مشخصات سلول واحد.....
۶۱	جدول ۳-۲: اثر ماهیت حلال بر واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با TBHP کاتالیز شده بوسیله [MoL] و MoL@SMNP
۶۲	جدول ۳-۳: اثر دما بر سرعت واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با TBHP کاتالیز شده به وسیله [MoL] در
۶۲	جدول ۳-۴: اثر مقدار اکسیدان TBHP بر اکسایش سیکلواکتن کاتالیز شده توسط [MoL] در DCE
۶۳	جدول ۳-۵: اثر مقدار کاتالیزور بر اکسایش سیکلواکتن با TBHP کاتالیز شده توسط [MoL] در DCE
۶۳	جدول ۳-۶: اثر مقدار کاتالیزور MoL @SMNP بر اکسایش سیکلواکتن با TBHP در DCE.....
۶۴	جدول ۳-۷: اپوکسایش اولفین های مختلف با TBHP کاتالیز شده به وسیله کمپلکس [MoL] و MoL@ SMNP.....
۶۶	جدول ۳-۸: بررسی امکان استفاده مجدد از کاتالیزور MoL@SMNP.....
۶۸	جدول ۳-۹: اثر ماهیت حلال بر واکنش اپوکسایش ۱-فنیل اتانول با TBHP کاتالیز شده بوسیله MoL.....
۶۸	جدول ۳-۱۰: اثر دما بر سرعت واکنش اپوکسایش ۱-فنیل اتانول با TBHP کاتالیز شده به وسیله [MoL] در DCE
۶۹	جدول ۳-۱۱: اثر مقدار اکسیدان TBHP بر اکسایش ۱-فنیل اتانول با TBHP کاتالیز شده به وسیله [MoL] در DCE.....
۶۹	جدول ۳-۱۲: اثر مقدار کاتالیزور بر اکسایش ۱-فنیل اتانول با TBHP کاتالیز شده به وسیله [MoL] در DCE.....
۷۰	جدول ۳-۱۳: اپوکسایش الکل های مختلف با TBHP کاتالیز شده بوسیله کمپلکس [MoL] و MoL@SMNP در DCE
۷۳	جدول (۳-۱۴): اثر ماهیت حلال بر واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با H ₂ O ₂ کاتالیز شده بوسیله [MoL].....
۷۳	جدول ۳-۱۵: اثر دما بر سرعت واکنش اپوکسایش سیکلواکتن با H ₂ O ₂ کاتالیز شده به وسیله [MoL] در حلال اتانول.....
۷۴	جدول ۳-۱۶: اثر مقدار اکسیدان H ₂ O ₂ بر اکسایش سیکلواکتن با H ₂ O ₂ کاتالیز شده بوسیله [MoL] در اتانول.....
۷۴	جدول ۳-۱۷: اثر مقدار کاتالیزور بر اکسایش سیکلواکتن با H ₂ O ₂ کاتالیز شده بوسیله [MoL] در اتانول.....
۷۵	جدول ۳-۱۸: اپوکسایش اولفین های مختلف با H ₂ O ₂ کاتالیز شده به وسیله کمپلکس [MoL] و MoL@SMNP در اتانول.
۷۶	جدول ۳-۱۹: اثر ماهیت حلال بر واکنش اپوکسایش تیوآنیزول با H ₂ O ₂ کاتالیز شده بوسیله [MoL].....
۷۷	جدول ۳-۲۰: اثر مقدار H ₂ O ₂ بر اکسایش تیوآنیزول با H ₂ O ₂ کاتالیز شده بوسیله [MoL] در مخلوط آب و اتانول.....
۷۷	جدول ۳-۲۱: اثر غلظت کاتالیزور بر اکسایش تیوآنیزول با H ₂ O ₂ کاتالیز شده به وسیله [MoL] در مخلوط آب و اتانول.....
۷۸	جدول ۳-۲۲: اکسایش سولفیدها با H ₂ O ₂ کاتالیز شده به وسیله [MoL] و MoL@SMNP در مخلوط آب و اتانول.....

فهرست شکل‌ها

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱: طبقه بندی کاتالیزورها.....
۶	شکل ۱-۲.....
۱۱	شکل ۱-۳: وابستگی اندازه ذرات و خواص مغناطیسی آنها.....
۱۱	شکل ۱-۴: اثر دما و زمان واکنش بر روی اندازه، شکل و خواص مغناطیسی نانو ذرات.....
۱۱	شکل ۱-۵: پایداری حرارتی نانوذرات.....
۱۲	شکل ۱-۶: نسبت سطح به حجم نانوذرات مغناطیسی.....
۱۲	شکل ۱-۷: بازیافت سریع نانوذرات مغناطیسی.....
۱۳	شکل ۱-۸: پایداری شیمیایی نانو ذرات مغناطیسی.....
۱۴	شکل (۱-۹): اثرات میدان مغناطیسی خارجی روی مگنتیت توده‌ای (بالا)، یون های آهن (وسط) و SPIONها (پایین).....
۱۵	شکل ۱-۱۰: ساختار کریستالی (الف) تصاویر میکروسکوپی و آنالیز عنصری (ب) خاصیت مغناطیسی (ج) و طیف ارتعاشی (د) Fe_3O_4 تهیه شده به روش هم رسوبی.....
۱۷	شکل ۱-۱۱: نحوه پیوند سیلیکا.....
۱۸	شکل ۱-۱۲: اثر پوشش سیلیکا نانوذرات مغناطیسی بر طیف موزبار ترکیب.....
۱۹	شکل ۱-۱۳: هدفمندسازی دارو.....
۲۰	شکل ۱-۱۴: کاربرد بیوزیستی نانوذرات مغناطیسی در درمان سرطان.....
۲۱	شکل ۱-۱۵: مکانیسم تراکم آمین و کربونیل و تشکیل ایمین.....
۲۱	شکل ۱-۱۶: انواع لیگاندهای باز شیف.....
۲۲	شکل ۱-۱۷: انواع لیگاندهای باز شیف فعال بیوزیستی.....
۲۳	شکل ۱-۱۸: اکسومتالات و گونه هیدروکسو مربوطه.....
۲۴	شکل ۱-۱۹: کوفاکتورهای شامل مولیبدن - Fe-Mo-co- آنزیم نیتروژناز.....
۲۵	شکل ۱-۲۰: (الف) ساختار پیشنهاد شده برای کوفاکتور پترین توسط راجاگوپالان و همکارانش.....
۲۵	شکل ۱-۲۱: مرکز فعال برای سه خانواده آنزیم‌های شامل مولیبدن.....
۲۷	شکل ۱-۲۲: مدل $MoO_2(LNS_2)$ و اکسایش کاتالیزوری تری فنیل فسفین در DMF.....
۲۷	شکل ۱-۲۳: مکانیسم پیشنهادی برای تبدیل سولفیت به سولفات در حضور آنزیم سولفیت اکسیداز.....
۲۸	شکل ۱-۲۴: کمپلکس دی اکسومولیبدن با لیگاند شیف باز سه دندانه ۳-متوکسی سالیسیل آلدهید ایزو نیکوتینویل

- شکل ۱-۲۵: لیگاندهای سه دندانه به کار گرفته شده در سنتز کمپلکس‌های مولیبدن..... ۲۹
- شکل ۱-۲۶: مکانیسم‌های ممکن در اپوکسایش اولفین‌ها کاتالیز شده به وسیله کمپلکس‌های مولیبدن..... ۳۱
- شکل ۱-۲۷: انواع روش‌های کثوردینه شدن ترشیو-بوتیل هیدرو پراکسید..... ۳۲
- شکل ۱-۲۸: کمپلکس بی پیریدین دی اکسو مولیبدن (VI)..... ۳۲
- شکل ۱-۲۹: مکانیسم پیشنهادی سوبزاک برای اپوکسایش اولفین‌ها کاتالیز شده به وسیله کمپلکس‌های مولیبدن..... ۳۴
- شکل ۳۰-۱: تثبیت فتالوسیانین، پورفیرین بر روی بستر آمین دار شده نانوذرات مغناطیسی..... ۳۵
- شکل ۱-۳۱: مراحل سنتز مولیبدن باز شیف تثبیت شده بر بستر مزوپور..... ۳۵
- شکل ۱-۳۲: مکانیسم اپوکسایش اولفین‌ها در حضور کاتالیزور تثبیت شده..... ۳۷
- شکل ۱-۳۳: کاتالیزور ناهمگن $\text{MoO}_2 \text{ pyprMCM-41}$ ۳۷
- شکل ۱-۳۴: مراحل سنتز کمپلکس مولیبدن تثبیت شده بر بستر نانو مغناطیس..... ۳۸
- شکل ۱-۳۵: مراحل سنتز مولیبدن باز شف دو دندانه تثبیت شده بر بستر نانومغناطیسی..... ۳۸
- شکل ۱-۳۶..... ۳۹
- شکل ۱-۳۷: اکسایش سولفید با H_2O_2 در حضور آمونیوم مولیبدات..... ۳۹
- شکل ۱-۲..... ۴۴
- شکل ۲-۲: مراحل سنتز کمپلکس مولیبدن باز شیف..... ۴۵
- شمای ۲-۳: مراحل تثبیت کمپلکس مولیبدن شیف باز بر بستر نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا..... ۴۶
- شکل ۱-۳: طیف IR لیگاند باز شیف (A) و کمپلکس مولیبدن (B)..... ۵۵
- شمای ۱-۳: نحوه پیوند شدن کمپلکس اکسو مولیبدن (VI) باز شیف بر بستر نانوذرات مغناطیسی..... ۵۶
- شکل ۲-۳: طیف FT-IR $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{MNP})$ و $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2(\text{SMNP})$ و $[\text{MoL}]$ تثبیت شده بر بستر نانوذرات مغناطیسی..... ۵۶
- شکل ۳-۳: تفسیر طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب MoL ۵۸
- شکل ۳-۴: تفسیر طیف جرمی MASS ترکیب MoL ۵۸
- شکل ۳-۵: آنالیز TGA کمپلکس $[\text{MoL}]$ تثبیت شده بر نانوذرات مغناطیسی..... ۵۹
- شکل ۳-۶: تصویر TEM کمپلکس مولیبدن تثبیت شده بر نانوذرات مغناطیسی..... ۵۹
- شکل ۳-۷: تصویر SEM کمپلکس مولیبدن تثبیت شده بر نانوذرات مغناطیسی..... ۶۰
- شکل ۳-۸: الگوی XRD کمپلکس مولیبدن تثبیت شده بر نانوذرات مغناطیسی..... ۶۰
- شکل ۳-۹: مقایسه طیف FT-IR کمپلکس MoL@SMNP قبل از واکنش (A) و بعد از پنج بار استفاده مجدد (B)..... ۶۷

اختصارات

TBHP	ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید
H ₂ L	لیگاند باز شیف
MoL	کمپلکس باز شیف سیس دی اکسو مولیبدن (VI)
MNP	نانوذرات مغناطیسی Fe ₃ O ₄
SMNP	نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا
acac	استیل استونات
DCE	۱-۲ دی کلرو اتان
GC	کروماتوگرافی گازی
TOF	تعداد چرخه‌های کاتالیزور در دقیقه
TON	تعداد کل چرخه‌های کاتالیزوری
s	پیک یکتایی
m	پیک چندتایی
ArH	حلقه آروماتیک
TEM	میکروسکوپ الکترونی عبوری
XRD	پراش اشعه X
SEM	میکروسکوپ الکترونی روبشی
TGA	آنالیز وزن سنجی حرارتی
ICP	پلاسمای کوپل شده القایی
sSPION	نانو ذرات سوپراپارامغناطیس اکسید آهن

فصل اول

مقدمه

۱-۱-۱- مقدمه

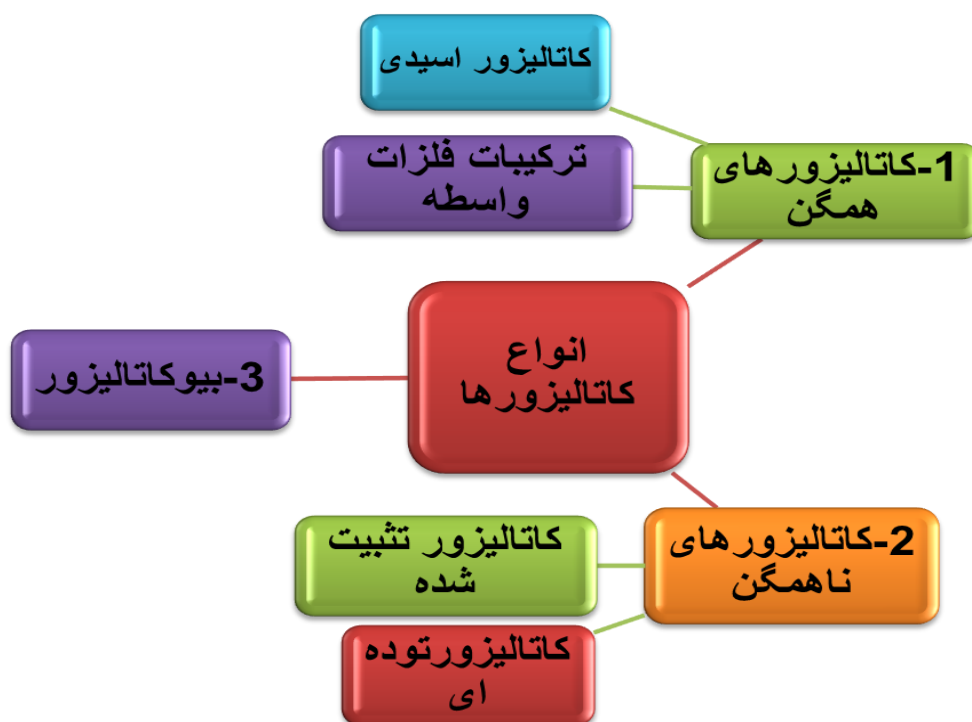
کاربرد گسترده کاتالیزورهای صنعتی محققان را به سوی تهیه مواد با خصوصیات کاتالیزوری بالا رهنمون کرده است. این امر با به کارگیری فناوری نانو در تولید ذرات کاتالیزوری، ابعاد تازه‌ای پیدا کرده است. این ذرات دارای ویژگی‌های بی‌نظیری هستند که ناشی از سطح بالا و مراکز فعال فراوان در این گونه نانوذرات می باشد که با وجود ناهمگن بودن، رفتاری نزدیک به کاتالیزورهای همگن دارند که نه تنها سرعت تولید محصولات شیمیایی را افزایش می دهند بلکه اثرات زیست محیطی و زیان‌های اقتصادی فرایندهای صنعتی را کاهش می دهند. کاتالیزور همانند واکنشگر در شکستن و یا تشکیل پیوندهای شیمیایی در طول فرآیند کاتالیزوری شرکت می کند اما برخلاف واکنشگرها در پایان واکنش، توانایی انجام دوباره همان واکنش را داراست بنابراین کاتالیز کردن، یک فرآیند چرخه‌ای است و کاتالیزور ماده‌ای است که می تواند بیش از یک بار در این چرخه شرکت کند و به همین دلیل امکان بازیابی و استفاده مجدد این کاتالیزورهای نسبتاً گران قیمت، یک چالش اساسی در صنایع شیمیایی محسوب می شود.

امروزه کاتالیزورها جزء جدایی ناپذیر فرایندهای شیمیایی می باشند و طراحی کاتالیزورها با خواص ویژه هم در شیمی صنعتی و هم در شیمی آزمایشگاهی از اهمیت زیادی برخوردار است. در شیمی صنعتی، کاتالیزورهای با کارایی بالا و با طول عمر زیاد مورد نیاز می باشند در حالیکه در شیمی آزمایشگاهی، کاتالیزورهای ناهمگن برای درک بهتر فرایندهای کاتالیزوری به کار می روند. باید توجه داشت که واکنشهای کاتالیزوری در سطح جامد حتی برای مولکولهای ساده تاحدی قابل توجه است که هدف عمومی کاتالیزورها بالا بردن سرعت واکنش شیمیایی می باشد. این عامل بواسطه مفاهیم سینتیکی حاصل شده و مستقیماً متأثر از خواص ترمودینامیکی یک سیستم شیمیایی نیست.

استفاده از کاتالیزور سرعت واکنش را به یکی از این سه روش افزایش می دهد:

۱. کاتالیزور می تواند انرژی فعال سازی واکنش را کاهش دهد.
۲. می تواند به عنوان یک تسهیل کننده عمل کند و گونه های واکنش دهنده را بطور مؤثرتر به هم برساند.

۳. می‌تواند بازده بیشتری از یک جزء را تولید کرده و حتی چند محصول تشکیل شده را بوجود آورد.



شمای ۱-۱: طبقه بندی کاتالیزورها

کاتالیزورهای زیادی امروزه شناخته شده‌اند که می‌توانند براساس معیارهای مختلفی مانند: ساختار، محدوده عمل، ترکیب و حالت تجمع (انباشتگی) طبقه‌بندی شوند. براساس حالت تجمع آن‌ها به دو گروه بزرگ: کاتالیزور همگن^۱ و کاتالیزور ناهمگن^۲ تقسیم‌بندی می‌شوند [۲]. (شمای ۱-۱)

۱-۲-۱- طبقه بندی کاتالیزورها:

۱-۲-۱-۱- کاتالیزورهای همگن^۱

در کاتالیزورهای همگن فاز مواد واکنش‌دهنده با فاز کاتالیزور یکسان و معمولاً در یک محلول گازی یا مایع قرار دارند. این نوع کاتالیزور واکنش را با یک یا چند واکنشگر آغاز کرده، باعث تشکیل حدواسط و در بعضی مواقع یک یا چند محصول و در مراحل بعدی سایر محصولات و تولید دوباره کاتالیزور می‌شود کاتالیزورهای همگن دارای بازدهی و گرینش‌پذیری بالایی هستند. اما عدم امکان بازیابی کاتالیزور از

^۱ Homogeneous

^۲ Heterogeneous

محیط واکنش، محدودیت پایداری در دماهای بالا، و خالص‌سازی محصولات از معایب این کاتالیزورها به شمار می‌آید.

۱-۲-۲- کاتالیزورهای ناهمگن^۲

در کاتالیزور ناهمگن، فاز مواد واکنش‌دهنده با فاز کاتالیزور متفاوت است و واکنش در مرز بین دو فاز انجام می‌شوند. کاتالیزورهای ناهمگن را می‌توان سطوحی در نظر گرفت که واکنش‌گر با سوبستراها به صورت موقت بر روی آن جذب سطحی می‌شوند. در آنجا پیوندهای بین سوبسترا ضعیف گشته، پیوندهای جدید ایجاد می‌شود و در نهایت به علت اینکه پیوند بین محصولات و کاتالیزور ضعیف است، محصولات آزاد می‌شوند. استفاده آسان و امکان بکارگیری در دماهای بالا و قابلیت بازیابی از جمله مزایای کاتالیزورهای ناهمگن می‌باشد. با وجود این، کاهش گزینش‌پذیری، عدم آگاهی از مکانیسم واکنش، و فعالیت کاتالیزوری کمتر نسبت به انواع همگن از جمله معایب این کاتالیزورها به شمار می‌روند. در کاتالیزورهای همگن هر اتم به طور انفرادی می‌تواند فعالیت کاتالیزوری از خود نشان دهد. در حالیکه در کاتالیزورهای ناهمگن فقط اتم‌های سطحی در دسترس می‌باشند. به همین دلیل کاتالیزورهای همگن فعالیت بیشتری از خود نشان می‌دهند. در واکنشهای کاتالیزوری ناهمگن با بالا رفتن مساحت سطح فعال، میزان پیشرفت واکنش افزایش می‌یابد. راه اول برای رسیدن به مساحت سطح ویژه بالا، استفاده از ذراتی با اندازه بسیار کوچک است. چون نسبت سطح ذره (A) به حجم ذره (V) با معکوس اندازه ذره (d) متناسب است، پس $(A/V=1/d)$ [۹۲].

در این نوع کاتالیزورها دو نکته حائز اهمیت است:

۱- انتخاب نوع بستر جامد:

نوع ماده‌ای که به عنوان بستر انتخاب می‌گردد، باید به گونه‌ای باشد که دارای بهترین کارایی بوده و قیمت مناسب داشته باشد، همچنین از نظر زیست محیطی کمترین آلودگی را ایجاد کند. در انتخاب بستر جامد، دو عامل باید مد نظر قرار گیرد:

الف) ماده مورد نظر باید در مدت زمان واکنش هم از نظر شیمیایی و هم از نظر حرارتی پایدار باشد.

ب) ساختار آن به گونه‌ای باشد که مراکز فعال به خوبی در سطح آن پراکنده بوده و به آسانی قابل دسترسی باشند [۱۰۴-۱۰۱].

۲- انتخاب نوع لیگاند که بر روی بستر جامد تثبیت می‌گردد:

لیگاندهایی که برای تثبیت بر روی بستر جامد انتخاب می‌گردند باید به سادگی سنتز شده و کمپلکس‌های آن‌ها به عنوان کاتالیزورهای عام، گستره وسیعی از واکنش‌ها را تحت پوشش قرار دهند. اگرچه در اغلب مواقع نوع لیگاند، نوع بستر و حتی فلز مرکزی نقش مهمی در کارایی کاتالیزور دارند ولی نوع بستر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است [۱۰۸-۱۰۴].

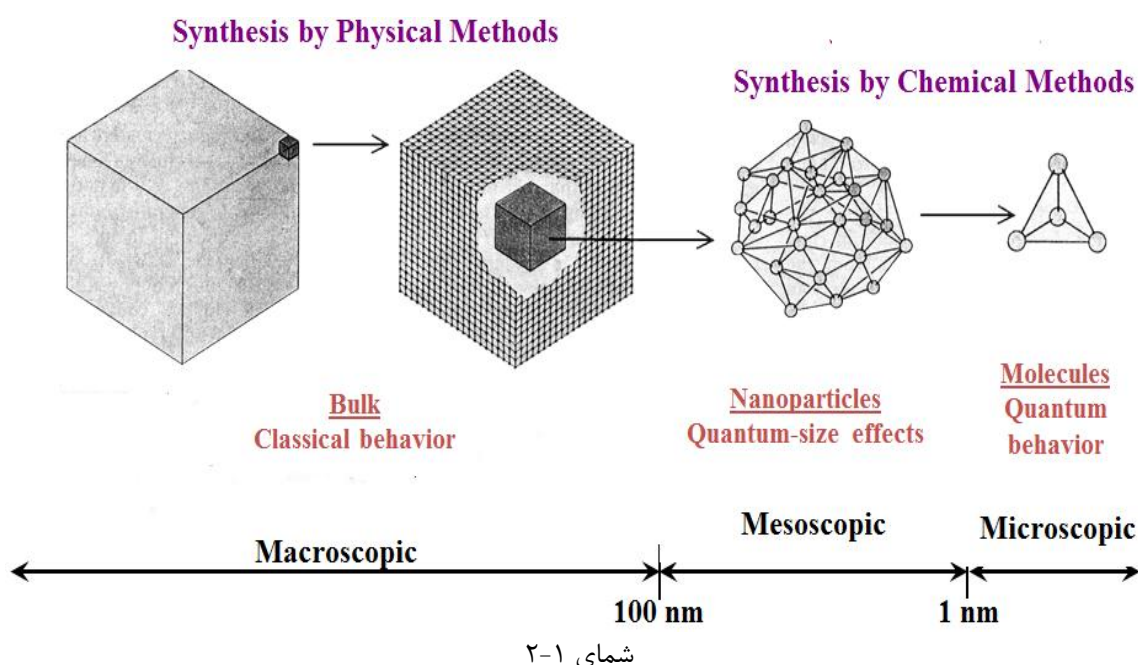
مهمترین عیب کاتالیزور همگن، مشکل جداسازی کاتالیزور از محصول است، در حالی که کاتالیزور ناهمگن به روش‌های ساده‌ای مانند صاف کردن یا سانتریفیوژ کردن جدا می‌شوند، برای جداسازی کاتالیزور همگن از مخلوط واکنش، از فرآیندهای پیچیده‌ای مانند تقطیر، استخراج و تعویض یون استفاده می‌شود که یا هزینه‌بر بودن و یا مشکلات زیست محیطی ایجاد می‌کنند [۳].

۱-۳- نانوفناوری و بهبود خواص کاتالیزوری

از آنجایی که بیشتر واکنش‌های کاتالیزوری در سطح کاتالیزورها اتفاق می‌افتد، نانوذرات با مساحت سطحی بالای خود می‌توانند گزینه‌های بسیار مناسبی برای این منظور باشند و به همین دلیل تحقیقات زیادی بر روی این ذرات جهت استفاده به عنوان کاتالیزور صورت گرفته است. مخصوصاً در کاتالیزورهای ناهمگن استفاده از کاتالیزورهای نانوذره‌ای امکان بهبود فعالیت و انتخابگری کاتالیزورها را افزایش می‌دهد. متأسفانه کاتالیزورهای ناهمگنی که روی یک حامل‌کننده تهیه شده توسط روش‌های معمول حمایت می‌شوند، با برخی مشکلات همانند توده‌ای شدن ذرات در حین فرایند تهیه کاتالیزور، پخت در حین استفاده (مخصوصاً در دماهای بالا)، و نشت کاتالیزور به دلیل وجود حلال یا افت فشار روبرو می‌شوند. این مسأله به ارتباط ضعیف میان کاتالیزور و سطح پایه آن مربوط می‌باشد [۴].

در واکنش‌های کاتالیزوری ناهمگن با بالا رفتن مساحت سطح فعال، میزان پیشرفت واکنش افزایش می‌یابد. راه اول برای رسیدن به مساحت سطح ویژه بالا، استفاده از ذراتی با اندازه بسیار کوچک است. بنابراین

هر چه اندازه ذرات کوچکتر شود، مساحت سطح ویژه بالاتر می‌رود. بر طبق مشاهدات ذرات کروی با چگالی ویژه 5 g/cm^3 و قطر 100 nm ، مساحت سطح ویژه حدود $12 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ دارند در حالیکه ذراتی با قطر 1 nm ، مساحت سطح ویژه $1200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ دارند. راه دوم برای رسیدن به مساحت سطح ویژه بالا، کوچک کردن منافذ بین ذرات و ارتباط دادن این منافذ کوچک به منافذ بزرگتر است که ایجاد شبکه‌ای متخلخل می‌نماید. براساس مقیاس IUPAC منافذ با سایز بزرگتر از 50 nm را به عنوان ماکروپور^۱ و منافذ با سایز $2-50 \text{ nm}$ را به عنوان مزوپور^۲ و منافذ با سایز کوچکتر از 2 nm را به عنوان میکروپور^۳ نامگذاری می‌کنند (شمای ۲-۱).



نانوساختارها با دارا بودن ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی مناسب مانند: دانسیته بالا، هدایت گرمایی پایین، بی‌اثر بودن شیمیایی، مقاومت حرارتی بالا، هدایت الکتریکی، مقاومت پوششی، سختی بالا و مقاومت در برابر شکستگی شرایط لازم را برای کاربرد کاتالیزوری موثر و یا بکارگیری به عنوان بستر مناسب جهت تثبیت کاتالیزورهای همگن دارا می‌باشند.

همان طوریکه اشاره شد نانوکاتالیزورها در زمره نخستین کاربردهای موفق نانوفناوری در مقیاس صنعتی

^۱Macropore

^۲Mesopore

^۳Micropor