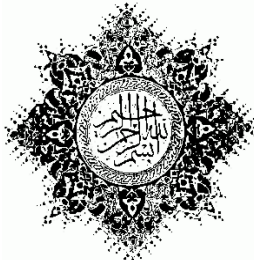
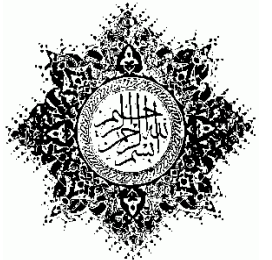
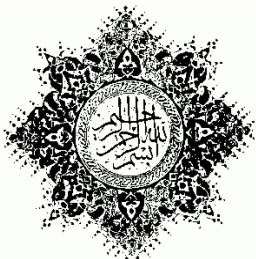


اللَّهُمَّ صَلِّ عَلَى مُحَمَّدٍ
 وَعَلَى آلِ مُحَمَّدٍ
 وَاجْعَلْهُمُ الْبَرَّةَ
 الْبَرَّةَ فِي الْأَرْضِ
 وَالسَّمَاءِ
 وَاجْعَلْهُمُ الْبَرَّةَ
 الْبَرَّةَ فِي الْأَرْضِ
 وَالسَّمَاءِ



فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول

- ۱-۱- مقدمه ۲
- ۲-۱- علوم نانو..... ۴
- ۱-۲-۱- نانو فناوری و بهبود خواص کاتالیزوری..... ۴
- ۲-۲-۱- نانوذرات مغناطیسی..... ۷
- ۱-۲-۲-۱- نانو ذرات اکسید آهن..... ۷
- ۲-۲-۲-۱- سنتز نانو ذرات اکسید آهن..... ۸
- ۳-۲-۲-۱- روش هم رسوبی..... ۱۰
- ۳-۱- اصلاح سطح نانو ذرات مغناطیسی اکسید آهن..... ۱۱
- ۱-۳-۱- پلیمرهای زیستی..... ۱۳
- ۱-۳-۱-۱- نشاسته..... ۱۴
- ۴-۱- برهم کنش نانوذرات مغناطیسی با پلی ساکاریدها..... ۱۶
- ۱-۴-۱- پوشش نشاسته نانوذرات مغناطیسی $Fe_2O_3@Starch$ ۱۶
- ۵-۱- واکنش‌های اکسیداسیون..... ۱۸
- ۱-۵-۱- انواع اکسندها در اکسیداسیون ترکیبات آلی..... ۱۸
- ۲-۵-۱- اکسیداسیون ترکیبات آلی بوسیله اکسیژن مولکولی..... ۱۹
- ۱-۲-۵-۱- فعالسازی مولکول اکسیژن بوسیله کمپلکس‌های فلزات واسطه..... ۲۰
- ۲-۲-۵-۱- اهمیت کمپلکس‌های فلز- اکسیژن..... ۲۴

- ۱-۵-۲-۳- اصول مکانیسمی واکنشهای اکسیداسیون بوسیله اکسیژن مولکولی.....۲۶
- ۱-۵-۳- اکسیداسیون ترکیبات آلی در حضور NHPI/Co (N-هیدروکسی فتالیمید).....۳۱
- ۱-۵-۴- واکنش های اکسیداسیون هوازی.....۳۸
- ۱-۵-۴-۱- اکسیداسیون هوازی الکل های بنزیلی.....۳۸
- ۱-۵-۴-۲- اکسیداسیون هوازی آلکیل بنزن ها ۴۰
- ۱-۵-۵- شواهد مکانیسم اکسیداسیون هوازی به وسیله سیستم NHPI/ Co(II).....۴۲

فصل دوم

- ۲-۱- مواد و دستگاه های مورد استفاده۴۷
- ۲-۲- سنتز کاتالیزور ۴۸
- ۲-۲-۱- روش کار سنتز نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با استفاده از روش هم رسوبی.....۴۸
- ۲-۲-۲- روش کار پوشش دادن نشاسته بر روی نانوذرات اکسید آهن (SMNP).....۴۹
- ۲-۲-۳- روش کار سنتز (۳-اکسوپروپیل تری متوکسی سیلان).....۴۹
- ۲-۲-۴- روش کار سنتز لیگاند شیف باز (H_2L).....۵۰
- ۲-۲-۵- روش کار سنتز کمپلکس شیف باز-کبالت (II) [CoL].....۵۰
- ۲-۲-۶- تثبیت کمپلکس شیف باز-کبالت بر بستر نانوذرات مغناطیسی [CoL@SMNP].....۵۱
- ۲-۳- مطالعه فعالیت کاتالیزوری کمپلکس [CoL] به صورت آزاد و تثبیت شده بر بستر نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با نشاسته در اکسیداسیون هوازی آلکان ها.....۵۳
- ۲-۳-۱- بررسی اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن در غیاب کاتالیزور.....۵۳

۲-۳-۲- بررسی اثر حلال بر اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن کاتالیز شده بوسیله [CoL]

و [CoL@SMNP] ۵۳

۲-۳-۳- بررسی اثر مقدار حلال بر اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن کاتالیز شده بوسیله [CoL]

و [CoL@SMNP] ۵۴

۲-۳-۴- بررسی اثر دما بر اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن کاتالیز شده بوسیله [CoL]

و [CoL@SMNP] ۵۴

۲-۳-۵- بررسی اثر مقدار N-هیدروکسی فتالیمید بر اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن

کاتالیز شده به وسیله [CoL] و [CoL@SMNP] ۵۴

۲-۳-۶- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن کاتالیز شده به وسیله

[CoL] و [CoL@SMNP] ۵۵

۲-۳-۷- روش عمومی اکسیداسیون هوازی آلکان ها کاتالیز شده به وسیله [CoL] ۵۵

۲-۳-۸- روش عمومی اکسیداسیون هوازی آلکان ها کاتالیز شده به وسیله [CoL@SMNP] ۵۵

۲-۳-۹- بررسی امکان استفاده مجدد از کاتالیزور [CoL@SMNP] ۵۶

۲-۳-۱۰- تعیین تعداد چرخه‌های کاتالیزوری (TON) کمپلکس [CoL] ۵۶

۲-۴- مطالعه فعالیت کاتالیزوری کمپلکس [CoL] به صورت آزاد و تثبیت شده بر بستر

نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با نشاسته در اکسیداسیون هوازی الکل ها ۵۷

۲-۴-۱- بررسی اکسیداسیون هوازی بنزیل الکل در غیاب کاتالیزور ۵۷

۲-۴-۲- بررسی اثر حلال بر اکسیداسیون هوازی بنزیل الکل کاتالیز شده بوسیله

۵۷.....[CoL@SMNP] و [CoL]

۳-۴-۲- بررسی اثر مقدار حلال بر اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن کاتالیز شده بوسیله

۵۸.....[CoL@SMNP] و [CoL]

۴-۴-۲- بررسی اثر دما بر اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن کاتالیز شده بوسیله

۵۸.....[CoL@SMNP] و [CoL]

۵-۴-۲- بررسی اثر مقدار N-هیدروکسی فتالیمید بر اکسیداسیون هوازی بنزیل الکل

۵۸.....[CoL@SMNP] و [CoL] کاتالیز شده به وسیله

۶-۴-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر اکسیداسیون هوازی بنزیل الکل کاتالیز شده

۵۹.....[CoL@SMNP] و [CoL] به وسیله

۷-۴-۲- روش عمومی اکسیداسیون هوازی الکلها کاتالیز شده به وسیله [CoL]..... ۵۹

۸-۴-۲- روش عمومی اکسیداسیون هوازی الکلها کاتالیز شده به وسیله [CoL@SMNP]..... ۵۹

۹-۴-۲- بررسی امکان استفاده مجدد از کاتالیزور [CoL@SMNP]..... ۶۰

۱۰-۴-۲- تعیین تعداد چرخه های کاتالیزوری (TON) کمپلکس [CoL]..... ۶۱

فصل سوم

۱-۳- بررسی مرحله ای سنتز و شناسایی کمپلکس [CoL] به صورت آزاد و تثبیت شده بر

۶۲.....بستر نانوذرات مغناطیسی

- ۳-۱-۱-۱-سننتز و شناسایی بستر نانوذرات مغناطیسی.....۶۲
- ۳-۱-۱-۱-سننتز نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$۶۲
- ۳-۱-۱-۲- بررسی نتایج پراش اشعه X نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$۶۲
- ۳-۱-۱-۳- بررسی طیف سنجی FT-IR نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$۶۳
- ۳-۱-۲- پوشش دادن نشاسته بر روی نانوذرات اکسید آهن (SMNP).....۶۴
- ۳-۲-۱-۲- بررسی طیف سنجی (FT-IR SMNP).....۶۵
- ۳-۱-۳- سننتز و شناسایی کمپلکس شیف باز- کبالت (II) [CoL].....۶۷
- ۳-۱-۳-۱- سننتز (۳-اکسو پروپیل) تری متوکسی سیلان.....۶۷
- ۳-۱-۳-۱-۱- بررسی طیف سنجی FT-IR (۳-اکسو پروپیل) تری متوکسی سیلان.....۶۸
- ۳-۱-۳-۱-۲- بررسی طیف HNMR (۳-اکسو پروپیل) تری متوکسی سیلان.....۶۸
- ۳-۳-۱-۲- سننتز لیگاند شیف باز (H_2L).....۶۹
- ۳-۱-۲-۳-۱-۱- بررسی طیف سنجی FT-IR لیگاند شیف باز (H_2L).....۶۹
- ۳-۲-۳-۱-۲- بررسی طیف HNMR لیگاند شیف باز (H_2L).....۷۰
- ۳-۳-۱-۳- سننتز کمپلکس شیف باز-کبالت (II) [CoL].....۷۰
- ۳-۱-۳-۳-۱-۱- بررسی طیف سنجی FT-IR [CoL].....۷۰
- ۳-۳-۳-۱-۲- بررسی طیف HNMR [CoL].....۷۱
- ۳-۱-۴- تثبیت کمپلکس [CoL] بر بستر نانوذرات مغناطیسی (CoL@SMNP).....۷۲
-Mn(TPP)OAc@SMNP ۹۱
- ۳-۱-۴-۱- بررسی نتایج پراش اشعه X [CoL@SMNP].....۷۲
- ۳-۴-۱-۲- بررسی طیف سنجی FT-IR(CoL@SMNP).....۷۳
- ۳-۴-۱-۳- بررسی نتایج میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM).....۷۴

- ۳-۴-۴-۱- بررسی نتایج جذب اتمی [CoL@SMNP]..... ۷۵
- ۳-۲- مطالعه فعالیت کاتالیزوری کمپلکس [CoL] به صورت آزاد و تثبیت شده بر
- ۷۶..... بستر نانوذرات مغناطیسی در اکسیداسیون هوازی آلکان ها
- ۳-۲-۱- اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن در غیاب کاتالیزور..... ۷۶
- ۳-۲-۲- تعیین شرایط مناسب برای واکنش کاتالیزوری اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن ۷۶
- ۳-۲-۳- انتخاب مناسب ترین حلال برای اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن کاتالیز شده
- ۷۷..... به وسیله [CoL] و [CoL@SMNP].....
- ۳-۲-۴- انتخاب مناسب ترین مقدار حلال برای اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن کاتالیز شده
- ۷۸..... به وسیله [CoL] و [CoL@SMNP].....
- ۳-۲-۵- انتخاب مناسب ترین دما برای اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن کاتالیز شده
- ۷۹..... به وسیله [CoL] و [CoL@SMNP].....
- ۳-۲-۶- انتخاب مناسب ترین مقدار NHPI برای اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن کاتالیز شده
- ۸۰..... به وسیله [CoL] و [CoL@SMNP].....
- ۳-۲-۷- انتخاب مناسب ترین مقدار کاتالیزور برای اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن کاتالیز شده
- ۸۱..... به وسیله [CoL] و [CoL@SMNP].....
- ۳-۲-۸- اکسیداسیون هوازی انواع آلکان ها با استفاده از NHPI/O₂ کاتالیز شده
- ۸۲..... بوسیله [CoL] و [CoL @SMNP].....
- ۳-۲-۹- بررسی پایداری کاتالیزور [CoL @SMNP] در واکنش اکسیداسیون اتیل بنزن

- ۸۵..... با استفاده از سیستم NHPI/ O₂ در استیک‌اسید
- ۳-۲-۱۰- بررسی تعداد چرخه‌های کاتالیزوری [CoL] در اکسیداسیون اتیل بنزن
- ۸۶..... با استفاده از سیستم NHPI/ O₂
- ۳-۳- مطالعه فعالیت کاتالیزوری کمپلکس [CoL] به صورت آزاد و تثبیت‌شده
- ۸۸..... بر بستر نانوذرات مغناطیسی در اکسیداسیون هوازی الکل‌ها
- ۳-۳-۱- اکسیداسیون هوازی بنزیل الکل در غیاب کاتالیزور
- ۳-۳-۲- تعیین شرایط مناسب برای واکنش کاتالیزوری اکسیداسیون هوازی بنزیل الکل
- ۳-۳-۳- انتخاب مناسب‌ترین حلال برای اکسیداسیون هوازی بنزیل‌الکل کاتالیز شده
- ۸۹..... به‌وسیله [CoL] و [CoL@SMNP]
- ۳-۳-۴- انتخاب مناسب‌ترین مقدار حلال برای اکسیداسیون هوازی بنزیل الکل کاتالیز شده
- ۹۰..... به وسیله [CoL] و [CoL@SMNP]
- ۳-۳-۵- انتخاب مناسب‌ترین دما برای اکسیداسیون هوازی بنزیل الکل کاتالیز شده
- ۹۱..... به‌وسیله [CoL] و [CoL@SMNP]
- ۳-۳-۶- انتخاب مناسب‌ترین مقدار NHPI برای اکسیداسیون هوازی بنزیل الکل کاتالیز شده
- ۹۲..... به‌وسیله [CoL] و [CoL@SMNP]
- ۳-۳-۷- انتخاب مناسب‌ترین مقدار کاتالیزور برای اکسیداسیون هوازی بنزیل الکل کاتالیز شده
- ۹۳..... به‌وسیله [CoL] و [CoL@SMNP]
- ۳-۳-۸- اکسیداسیون هوازی انواع الکل‌ها کاتالیز شده
- ۹۴..... به‌وسیله [CoL] و [CoL @SMNP]

- ۹۳-۳-۹- بررسی پایداری کاتالیزور [CoL @SMNP] در واکنش اکسایش بنزیل الکل
 به وسیله NHPI / O_2 در استونیتریل..... ۹۵
- ۹۳-۳-۱۰- بررسی تعداد چرخه‌های کاتالیزوری [CoL] در اکسیداسیون بنزیل الکل
 با استفاده از سیستم NHPI / O_2 ۹۹
- ۹۳-۴- مکانیسم پیشنهادی واکنش اکسیداسیون اتیل بنزن با استفاده از
 سیستم کاتالیزوری $\text{NHPI} / \text{CoL} / \text{O}_2$ ۱۰۰
- ۹۳-۵- نتیجه گیری..... ۱۰۱

فهرست اشکال

- شکل ۱-۱ چرخه کاتالیزوری..... ۲
- شکل ۱-۲- واکنش‌های انجام شده در صنعت در حضور کاتالیزورهای همگن..... ۳
- شکل ۱-۳- نانوکاتالیزورها پل ارتباطی بین کاتالیزورهای همگن و ناهمگن..... ۶
- شکل ۱-۴- تصویر TEM مربوط به نانو ذرات اکسید آهن..... ۸
- شکل ۱-۵- فرآیندهای پایدارسازی نانوذرات مغناطیسی به واسطه‌ی
 (a) دافعه‌ی الکترواستاتیکی و (b) دافعه‌ی فضایی..... ۱۱
- شکل ۱-۶- انواع مواد محافظت کننده برای پوشاندن نانو ذرات اکسید آهن..... ۱۲
- شکل ۱-۷- فرمول ساختاری پلیمر خطی آمیلوز..... ۱۸
- شکل ۱-۸- فرمول ساختاری پلیمر آمیلوپکتین..... ۱۸
- شکل ۲-۱- سیستم هم رسوبی مورد استفاده برای سنتز نانوذرات مغناطیسی..... ۴۸

- شکل ۲-۲- جداسازی کاتالیزور پس از پایان مراحل سنتز با استفاده از یک آهنربا.....۵۲
- شکل ۳-۱- الگوی XRD نانوذرات مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$۶۳
- شکل ۳-۲- طیف FT-IR نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$۶۴
- شکل ۳-۳- ساختار آمیلوپکتین در نشاسته.....۶۶
- شکل ۳-۴- طیف FT-IR نانوذرات (SMNP).....۶۶
- شکل ۳-۵- طیف FT-IR (۳-اکسو پروپیل) تری متوکسی سیلان.....۶۸
- شکل ۳-۶- طیف FT-IR لیگاند شیف باز (H_2L).....۶۹
- شکل ۳-۷- طیف FT-IR لیگاند شیف باز (H_2L).....۷۱
- شکل ۳-۸- الگوی XRD کاتالیزور $[\text{CoL}@\text{SMNP}]$۷۳
- شکل ۳-۹- طیف FT-IR کاتالیزور $[\text{CoL}@\text{SMNP}]$۷۴
- شکل ۳-۱۰- تصویر TEM مربوط به کاتالیزور $[\text{CoL}@\text{SMNP}]$۷۴
- شکل ۳-۱۱- طیف FT-IR قبل (A) و بعد از پنج بار واکنش (B) اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن کاتالیز شده به وسیله $[\text{CoL}@\text{SMNP}]$۸۶
- شکل ۳-۱۲- طیف الکترونی UV-Vis نانوکاتالیزور $[\text{CoL}]$ ، قبل از واکنش و B بعد از پایان واکنش (۸ ساعت).....۸۷
- شکل ۳-۱۳- طیف الکترونی UV-Vis نانوکاتالیزور $[\text{CoL}]$ ، قبل از واکنش و B بعد از پایان واکنش (۱۴ ساعت).....۱۰۰

فهرست جداول

- جدول ۱-۱- مقایسه مختصری از رایج‌ترین روش‌های سنتز نانوذرات مغناطیسی۹
- جدول ۱-۲- تنوعی از پلیمرهای طبیعی و مصنوعی مورد استفاده برای اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی.....۱۳

- جدول ۱-۳- اکسنده های رایج برای واکنش های اکسایشی ترکیبات آلی..... ۱۹
- جدول ۱-۴- انواع روش اتصال اکسیژن به فلز..... ۲۳
- جدول ۱-۳- بررسی مقدار نسبت وزنی نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ به نشاسته..... ۶۵
- جدول ۲-۳- اثر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش اتیل بنزن با NHPI/O_2 کاتالیز شده بوسیله $[\text{CoL}]$ و $[\text{CoL@SMNP}]$ ۷۷
- جدول ۳-۳- اثر ماهیت مقدار حلال بر واکنش اکسایش اتیل بنزن با NHPI/O_2 کاتالیز شده بوسیله $[\text{CoL}]$ و $[\text{CoL@SMNP}]$ ۷۸
- جدول ۳-۴- اثر ماهیت دما بر واکنش اکسایش اتیل بنزن با NHPI/O_2 کاتالیز شده بوسیله $[\text{CoL}]$ و $[\text{CoL@SMNP}]$ ۷۹
- جدول ۳-۵- اثر ماهیت مقدار NHPI بر واکنش اکسایش اتیل بنزن با NHPI/O_2 کاتالیز شده بوسیله $[\text{CoL}]$ و $[\text{CoL@SMNP}]$ ۸۰
- جدول ۳-۶- اثر ماهیت مقدار کاتالیزور بر واکنش اکسایش اتیل بنزن با NHPI/O_2 کاتالیز شده بوسیله $[\text{CoL}]$ و $[\text{CoL@SMNP}]$ ۸۱
- جدول ۳-۷- اکسیداسیون انواع آلکان ها با استفاده از NHPI/O_2 کاتالیز شده بوسیله $[\text{CoL}]$ و $[\text{CoL@SMNP}]$ ۸۳
- جدول ۳-۸- بررسی امکان استفاده مجدد از کاتالیزور CoL@SMNP ۸۵
- جدول ۳-۹- اثر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش بنزین الکل با NHPI/O_2 کاتالیز شده بوسیله $[\text{CoL}]$ و $[\text{CoL@SMNP}]$ ۸۹
- جدول ۳-۱۰- اثر ماهیت مقدار حلال بر واکنش اکسایش بنزین الکل با NHPI/O_2 کاتالیز شده بوسیله $[\text{CoL}]$ و $[\text{CoL@SMNP}]$ ۹۰

جدول ۳-۱۱- اثر ماهیت دما بر واکنش اکسایش اتیل بنزن با $NHPI/O_2$ کاتالیز شده

بوسیله $[CoL]$ و $[CoL@SMNP]$ ۹۱.....

جدول ۳-۱۲- اثر ماهیت مقدار $NHPI$ بر واکنش اکسایش بنزین الکل

با $NHPI/O_2$ کاتالیز شده بوسیله $[CoL]$ و $[CoL@SMNP]$ ۹۲.....

جدول ۳-۱۳- اثر ماهیت مقدار کاتالیزور بر واکنش اکسایش بنزین الکل

با $NHPI/O_2$ کاتالیز شده بوسیله $[CoL]$ و $[CoL@SMNP]$ ۹۳.....

جدول ۳-۱۴- اکسیداسیون انواع الکلها با استفاده از $NHPI/O_2$ کاتالیز شده

بوسیله $[CoL]$ و $[CoL@SMNP]$ ۹۵.....

جدول ۳-۱۵- بررسی امکان استفاده مجدد از کاتالیزور $CoL@SMNP$ ۹۹.....

فهرست شماها

شما ۱-۱- سنتز کاتالیزور هویدا-گراس تثبیت شده بر بسترنانوذرات مغناطیس..... ۱۷.....

شما ۱-۲- نمایی از گونه های مختلف اکسیژن..... ۲۴.....

شما ۱-۳- احیای گونه حدواسط سوپراکسو..... ۲۵.....

شما ۱-۴- برهم کنش کمپلکس های فلزی با اکسیژن..... ۲۶.....

شما ۱-۵- تخریب تتروکسیدهای مشتق شده از رادیکال های آلکیل پروکسی..... ۳۰.....

شما ۱-۶- استفاده از $NHPI$ در اکسیداسیون الکتروشیمیایی الکل های نوع دوم..... ۳۲.....

شما ۱-۷- حدواسط هیدروپراکسید به عنوان اکسنده در اکسیداسیون هوازی..... ۳۶.....

شما ۱-۸- مکانیسم پیشنهادی برای اپوکسیداسیون آلکنها با بکارگیری

هگزافلورو استن به عنوان کاتالیز..... ۳۷.....

شما ۱-۹- اکسایش الکلها بوسیله دی اکسیژن در حضور کاتالیزورهای کبالت-شیف باز..... ۳۹.....

- شمای ۱-۱۰-۱- مکانیسم اکسایش الکلها در محیط قلیایی در حضور
 کمپلکس سوپر اکسو کبالت-شیف باز.....۴۰.....
- شمای ۱-۱۱- نمایی از بار مثبت جزئی در حالت گذار برای
 کندن هیدروژن بنزیلیک به وسیله رادیکال PINO.....۴۱.....
- شمای ۱-۱۲- نمودار وابستگی زمانی جذب اکسیژن برای اکسیداسیون اتیل بنزن.....۴۲.....
- شمای ۱-۱۳- مکانیزم پیشنهادی برای اکسیداسیون هوازی تولوئن
 با استفاده از سیستم NHPI / Co(II).....۴۴.....
- شمای ۱-۱۴- مکانیزم پیشنهادی برای اکسیداسیون هوازی اتیل بنزن
 با استفاده از سیستم NHPI / Co(II).....۴۵.....
- شمای ۱-۲- نانوذرات مغناطیسی پوشیده شده با نشاسته.....۴۹.....
- شمای ۲-۲- سنتز (۳-اکسو پروپیل تری متوکسی سیلان).....۵۰.....
- شمای ۲-۳- سنتز لیگاند شیف باز.....۵۰.....
- شمای ۲-۴- سنتز کاتالیزور شیف باز-کبالت.....۵۱.....
- شمای ۲-۵- مراحل تثبیت کاتالیزور [CoL] بر روی بستر نانوذرات مغناطیسی
 پوشش داده شده با نشاسته.....۵۲.....
- شمای ۳-۱- سنتز نانوذرات $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$۶۲.....
- شمای ۳-۲- سنتز نانوذرات (SMNP).....۶۴.....
- شمای ۳-۳- سنتز (۳-اکسو پروپیل) تری متوکسی سیلان.....۶۷.....
- شمای ۳-۴- مکانیزم پیشنهادی سنتز (۳-اکسو پروپیل) تری متوکسی سیلان.....۶۷.....
- شمای ۳-۵- سنتز لیگاند شیف باز.....۶۹.....
- شمای ۳-۶- سنتز کاتالیزور شیف باز کبالت [CoL].....۷۰.....
- شمای ۳-۷- مراحل تثبیت کمپلکس شیف باز کبالت بر روی بستر نانوذرات مغناطیسی.....۷۲.....

اختصارات

MNP	نانوذرات مغناطیسی
SMNP	نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با نشاسته
@SMNP	تثبیت شده روی نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با نشاسته
TON	تعداد چرخه‌های کاتالیزوری
CoL	کمپلکس کبالت - شیف باز
NHPI	N-هیدروکسی فتالیمید
DMSO	دی‌متیل سولفوکسید
TEM	میکروسکوپ الکترونی عبوری
XRD	پراش اشعه X
GC	کروماتوگرافی گازی
MCPBA	متاکلرو پربنزوئیک اسید

فصل اول

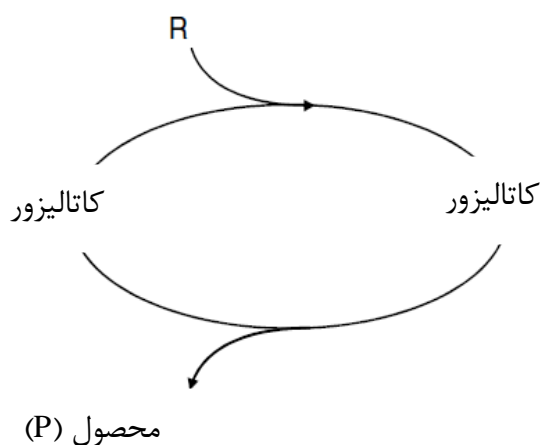
مقدمه

۱-۱-مقدمه:

کاتالیزور کلید نقل و انتقالات شیمیایی است، بیشتر سنتزهای صنعتی و تقریباً تمام واکنش‌های زیست‌شناختی به کاتالیزور نیاز دارند. مفهوم کاتالیزور توسط برزیلیوس^۱ در سال ۱۸۳۶ بر اساس توضیح چندین واکنش انتقالی و تجزیه‌ای معرفی شد. او فرض می‌کرد که کاتالیزور دارای توان خاصی است که بر مواد شیمیایی تأثیر می‌گذارد.

در سال ۱۸۹۵ استوالد^۲ تعریفی از کاتالیزور ارائه داد که اعتبار آن تا به امروز هم‌چنان پابرجاست: «یک کاتالیزور بدون تغییر و تأثیر بر تعادل‌های شیمیایی، شتاب‌دهنده واکنش‌های شیمیایی است». در حالی که در گذشته فرض می‌شد که کاتالیزور بدون تغییر در جریان واکنش‌ها باقی می‌ماند.

برخلاف واکنشگرها در پایان واکنش، کاتالیزور توانایی انجام دوباره همان واکنش را داراست، بنابراین کاتالیز کردن یک فرآیند چرخه‌ای است و کاتالیزور ماده‌ای است که می‌تواند بیش از یک بار در این چرخه شرکت کند و هر چه تعداد بیشتری از این چرخه‌ها (TON)^۳ را در برگیرد از اهمیت بیشتری برخوردار است. در یک بیان ساده چرخه کاتالیزوری در شمای ۱-۱ بیان شده است.



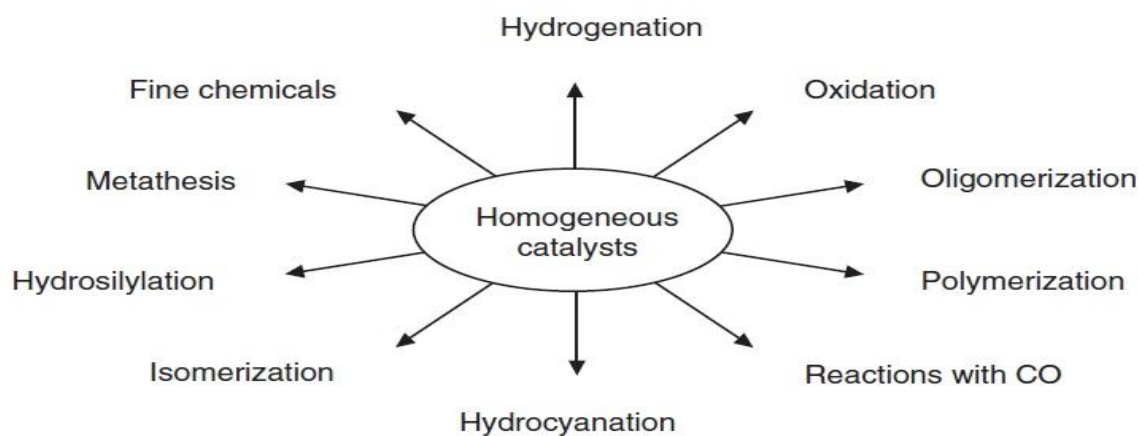
شکل ۱-۱ چرخه کاتالیزوری

^۱ Berzelius

^۲ Ostwald

^۳ Turnover number

توسعه فرایندهای شیمیایی جدید با استفاده از کاتالیزورهای فلزات واسطه منجر به تولید محصولات با ارزشی شده است. در این راستا کاتالیزورهای ناهمگن در فرایندهای صنعتی اهمیت اقتصادی بالاتری دارند؛ اما با این وجود کاتالیزورهای همگن نیز رشد فزاینده‌ای داشته‌اند. واکنش‌های کاتالیز شده در صنعت به وسیله فلزات واسطه در فاز همگن در شمای ۱-۲ نشان داده شده‌است. مهم‌ترین این واکنش‌ها اکسایش هیدروکربن‌ها به وسیله اکسیژن یا پراکسیدهاست [۱].



شکل ۱-۲-واکنش‌های انجام شده در صنعت در حضور کاتالیزورهای همگن

امروزه به دلیل مشکلات تهیه اولیه و نیز گران بودن مواد مورد نیاز برای سنتز کاتالیزورها و همچنین کاهش اثرات زیست محیطی، تلاش برای تهیه و استفاده از کاتالیزورهای قابل بازیافت می‌تواند بسیار حائز اهمیت باشد. یکی از روش‌های موثر، تثبیت کاتالیزورهای همگن بر بسترهای جامد و بکارگیری آن‌ها به صورت ناهمگن است که به دلیل مخلوط نشدن در فاز واکنش به راحتی جدا شده و می‌توانند مجدداً مورد استفاده قرار گیرند [۳-۲]. اما مطالعات نشان داده است که نفوذ مواد اولیه و محصولات به درون حفره‌های بستر باعث کاهش قابل ملاحظه سرعت واکنش، کاهش انتخاب پذیری، رفتار سینتیکی غیرخطی و عدم بازیابی کامل کاتالیزور می‌گردد [۴].

بر این اساس بسترهای نانو ساختاری که دارای اندازه ذرات ریز می باشند، تا حد زیادی به رفع مشکلات فوق کمک کرده اند [۵]. در عین حال ریز بودن ذرات نانومتری به دلیل عبور از منافذ صافی، امکان بازیابی آنها را از طریق صاف کردن با مشکل مواجه ساخته و نیاز به سانتریفوژ های بسیار قوی و گران قیمت را ضروری می سازد [۶]. بر این اساس در سال های اخیر بکارگیری نانو ذرات مغناطیسی به عنوان بستر کاتالیزورها که با اعمال یک میدان مغناطیسی خارجی به راحتی از واکنش جدا می شوند، به شدت مورد توجه شیمیدانان قرار گرفته است [۷-۹].

۱-۲- علم نانو

علوم نانو به سنتز موادی که ابعاد آنها کمتر از ۱۰۰ نانومتر باشد و بررسی مشخصات، خواص و کاربرد آنها می پردازد. بر خلاف نام آن علم نانو به اندازه ذرات وابسته نیست، بلکه به خواص جدیدی که از اندازه ناشی می شود می پردازد. این خواص از آن جهت جالب هستند که حد واسط مواد توده ای شکل و مواد در حد اتم های منفرد می باشند به طوری که در محدوده ۱-۱۰۰ نانومتر قابل سنتز هستند [۱۰-۱۱].

۱-۲-۱- نانو فناوری و بهبود خواص کاتالیزوری

با ظهور نانو فناوری، کاتالیزورها از جمله موادی بودند که تحولی شگرف در آنها به وجود آمده است. خواص نانو کاتالیزورها به علت داشتن نسبت سطح به حجم بالا، انواع نقص بیش تر و نیز اثرات کوانتومی به طور کلی دگرگون شده است به گونه ای که واکنش هایی که در شرایط عادی قادر به انجام نیستند، به راحتی انجام می شوند و نیز فرآیندهایی که سرعت کندی داشته اند به سرعت انجام می پذیرد. انتظار می رود پژوهش در نانوکاتالیزگری تأثیر مهمی در توسعه کاتالیزورهای جدید داشته باشد، زیرا درک دقیق شیمی نانو ساختارها و توانایی کنترل مواد در مقیاس نانو، توسعه منطقی و اقتصادی کاتالیزورهای جدید و توانا تر را برای صنایع شیمیایی، فراهم می آورد. نانوکاتالیزورها در زمره نخستین کاربردهای موفق نانوفناوری در مقیاس صنعتی بوده اند.

مشکل اصلی در فناوری کاتالیست‌های همگن در آنجاست که پس از اتمام واکنش، جداسازی کاتالیست حل شده از مخلوط نهایی کار ساده ای نیست. این مشکل به ویژه در زمانی که کاتالیست در مقادیر کم مصرف می شود، خود یک چالش بزرگ است.

استفاده از ذرات ریز در کاتالیزگری ناهمگن، حجم کاتالیزور را کم و استفاده بهینه از جز فعال (شمار بیشتر اتم-های فلزی سطحی) را میسر می کند.

در کاتالیزورهای همگن تثبیت شده بر بستر جامد متخلخل، به دلیل نفوذ مواد اولیه و محصول درون حفرات مواد بستر، کاهش سرعت واکنش نسبت به سیستم همگن قابل ملاحظه است. علاوه بر این کاتالیزورها ممکن است با مشکلات زیر نیز مواجه شوند [۱۲]:

۱- کاهش انتخابگری

۲- رفتار سینتیکی غیر خطی

۳- عدم امکان بازیابی کامل کاتالیزور

۴- مشکل انتقال شرایط فاز محلول به سیستم فاز جامد

یک روش برای غلبه بر این مشکلات کوچک نگه داشتن اندازه اجزای بستر به کوچکترین حد ممکن در حد نانومتر است، بطوریکه امکان نفوذ مواد به درون حفرات به سختی فراهم می شود، همچنین به دلیل افزایش نسبت سطح به حجم امکان بارگیری بیشتر کاتالیزور بر روی بستر فراهم می شود و بدین ترتیب شرایط به یک سیستم همگن نزدیک تر می شود و سرعت واکنش افزایش می یابد، در حالیکه سیستم ناهمگن بوده و به راحتی قابل جداسازی و استفاده مجدد است. بر این اساس نانوکاتالیزورها را پل ارتباطی بین کاتالیزورهای همگن و ناهمگن نامیده اند [۱۳].