



**دانشگاه بیرجند**

**دانشکده علوم**

**پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی**

**تثبیت کمپلکس‌های آهن (III) بر روی بسترهای نانو مغناطیسی  
و بررسی خواص کاتالیزوری آنها در واکنش‌های اکسایش**

**استاد راهنما:**

**دکتر ریحانه ملکوتی**

**استاد مشاور:**

**دکتر راحله حسین آبادی**

**نگارش:**

**منارجائی**

**شهریورماه ۱۳۹۲**

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

کلیه مزایا از چاپ و تکثیر، نسخه برداری، ترجمه، اقتباس و... از پایان نامه کارشناسی ارشد برای دانشگاه  
بیرجند محفوظ می باشد. نقل مطالب با ذکر منبع بلا مانع است.

## تقدیم

### تقدیم به همسر فداکارم

که سایه مهربانیش سایه سار زندگی می‌باشد، او که اسوه صبر و تحمل بوده و مشکلات مسیر را برایم تسهیل نمود. به پاس قدر دانی از قلبی آکنده از عشق و معرفت که محیطی سرشار از سلامت و امنیت و آرامش و آسایش برای من فراهم آورده است، همو که حس تعهد و مسئولیت را در زندگی‌مان تلالویی خدایی داده است.

### تقدیم به پدر بزرگوار و مادر مهربانم

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به آنان که مهر آسمانی شان آرام بخش آلام زمینی ام است به استوارترین تکیه گاهم، دستان پرمهر پدرم به مهربانترین نگاه زندگی‌م، چشمان مهربان مادرم که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بکوشم قطره‌ای از دریای بی‌کران مهربانیتان را سپاس نتوانم بگویم. امروز هستی ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشت‌م رضای شما، ره‌آوردی گران سنگ‌تر از این ارزان‌نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد که حاصل تلاش‌م نسیم‌گونه غبار خستگی‌تان را بزدايد.

### تقدیم به خواهران عزیزم

به همسفران مهربان زندگی‌م ندا و مینای نازنین که با هم آغاز کردیم، در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می‌دوزیم. قلبم لبریز از عشق به شماست و خوشبختی‌تان منتهای آرزویم.

### بوسه بر دستان پرمهرتان

## تشکر و قدردانی

سپاس از خدای مهربان، او که در ناتوانی دستم را گرفت او که در تاریکی مسیرم را روشن ساخت. خداوند بخشنده مهربان که با بخشش و لطفش مرا به این مرحله رساند، که هرچه دارم از اوست.

بدون شک مقام و جایگاه معلم بالاتر از آن است که با زبان قاصر و دستان ناتوان چیزی بنگارم. اما از آنجایی که بر خود لازم می‌دانم ، سپاس می‌گویم سرکار خانم دکتر ملکوتی را که زحمت راهنمایی این پایان‌نامه را بر عهده گرفتند و از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ نمودند و همچنین جناب آقای آتشین و آقای محمودی که همیشه در کنارمان بودند و یاریمان کردند.

از اساتید محترم جناب آقای دکتر رضائی فرد، جناب آقای دکتر فرخی و جناب آقای دکتر سندروس که در بازنگری و تدوین این پایان‌نامه قبول زحمت کردند، تشکر می‌کنم همچنین از همه دانشجویان آزمایشگاه تحقیقاتی نانوشیمی (مواد معدنی) که در این دو سال در کنارشان بودم از جمله خانم‌ها نوری، ابراهیمی، هادی زاده، فقهی و یعقوبی کمال تشکر را دارم.

جا دارد از استاد محترم سرکار خانم دکتر اسلامی مقدم که مشوق اینجانب در شرکت در مقطع کارشناسی ارشد بودند و علاوه بر این راهنمای همیشگی زندگیم هستند تشکر و قدردانی کنم.

باشد این سپاس ناچیز بخشی از زحمات بزرگواران را جبران کند.

## تثبیت کمپلکس‌های آهن (III) بر روی بسترهای نانو مغناطیسی و بررسی خواص کاتالیزوری آنها در واکنش‌های اکسایش

به وسیله‌ی:

منار جانی

### چکیده

در قسمت اول این تحقیق، نانوذرات  $Fe_3O_4$  به روش هم‌رسوبی سنتز شد و به روش میکرومولسیون معکوس سیلیکا دار شد سپس کمپلکس بازشیف آهن (III) را بر سطح بستر  $Fe_3O_4@SiO_2$  تثبیت گردید. این نانوکاتالیزور ( $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base) با تکنیک‌های XRD, TEM, VSM, FT-IR شناسایی شد. XRD نانوکاتالیزور فاز مکعبی خالص را نشان داد. ریخت شناسی کروی با اندازه ذره تقریباً  $60\text{ nm}$  با تصاویر TEM تأیید شد. خاصیت پارامغناطیسی نانوکاتالیزور با تکنیک VSM تشخیص داده شد و FT-IR تثبیت کمپلکس آهن بر بستر  $Fe_3O_4@SiO_2$  را ثابت کرد. این کاتالیزور در واکنش‌های اکسایش الکل و سولفید استفاده شد. شرایط اکسایش الکل‌ها در حضور  $H_2O_2$  در دمای  $80^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، با حلال آب و مقدار  $0.1$  میلی‌مول آهن موجود در کاتالیزور با راندمان  $80-100\%$  در مدت  $3$  ساعت و در حضور TBHP با شرایط دمای  $80^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد، حلال اتیل استات و  $2$  و  $1$  دی‌کلرومتان و  $0.3$  میلی‌مول آهن موجود در کاتالیزور با راندمان  $95-60\%$  در مدت  $1$  ساعت انجام شد. شرایط اکسایش سولفیدها در حضور  $H_2O_2$ ، در دمای محیط، بدون حلال و مقدار  $0.1$  میلی‌مول آهن موجود در کاتالیزور با درصد تبدیل  $90-100\%$  و انتخاب پذیری سولفوکسید  $90-100\%$  در مدت  $4$  ساعت انجام شد.

در قسمت دوم تحقیق، نانوکاتالیزور مزوحفره SBA-15/Fe(III) Schiff base، سنتز شد و در واکنش‌های اکسایش الکل در حضور TBHP با شرایط دمای محیط، بدون حلال و مقدار  $0.08$  میلی‌مول آهن موجود در کاتالیزور با راندمان  $90-60\%$  در مدت  $5$  ساعت و سولفید در حضور  $H_2O_2$  در شرایط دمای محیط، بدون حلال و  $0.1$  میلی‌مول آهن موجود در کاتالیزور با راندمان  $100-90\%$  و انتخاب پذیری سولفوکسید  $90-100\%$  در مدت  $90$  دقیقه انجام شد و با کاتالیزور مغناطیسی  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base مقایسه شد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات مغناطیسی، سیلیکا، واکنش‌های اکسایش، کمپلکس‌های آهن (III)

# فهرست مطالب

## چکیده

۱	فصل ۱: مقدمه
۱-۱	مقدمه ای بر کاتالیزور.....
۱-۱-۱	مروری بر کاتالیزورهای جامد.....
۲-۱	مقدمه ای بر نانوذرات.....
۳-۱	اهمیت غربال های مولکولی.....
۴-۱	ساختار و سنتز مواد مزوحفره.....
۵-۱	انواع نانوذرات اکسید آهن.....
۵-۱-۱	سنتز نانوذرات اکسید آهن.....
۵-۱-۲	پوشاندن سطح نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن.....
۶-۱	دارورسانی هدفمند.....
۷-۱	بازشیف.....
۸-۱	پیشینه تحقیق.....
۸-۱-۱	واکنش اکسایش الکلها.....
۸-۱-۲	ترکیبات آهن به عنوان کاتالیزور همگن.....
۸-۱-۳	ترکیبات آهن به عنوان کاتالیزور ناهمگن.....
۹-۱	هدف از پروژه.....
۲۷	فصل ۲: بخش تجربی
۲۸-۲	مواد و دستگاههای مورد استفاده.....
۲۸-۱-۲	مواد شیمیایی.....
۲۸-۱-۲	دستگاههای مورد استفاده.....
۳۰-۲	روش سنتز کمپلکس شیف باز آهن و تثبیت آن بر روی نانو بستر $Fe_3O_4@SiO_2$ .....
۳۰-۲-۱	سنتز $Fe_3O_4$ .....

۳۰	۲-۲-۲- سنتز پوسته سیلیکایی بر روی هسته $Fe_3O_4$ .....
۳۱	۳-۲-۲- تثبیت کمپلکس باز شیف آهن(III) بر روی نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا.....
۳۱	۳-۲-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$ Schiff base (Fe= 0.5 mmol/gr) در اکسایش الکها در حضور $H_2O_2$ .....
۳۲	۲-۳-۲- تعیین ارزش حجمی آب اکسیژنه به روش تیتراسیون.....
۳۲	۲-۳-۲- بررسی اثر حلال بر اکسایش بنزیل الکل.....
۳۲	۳-۳-۲- بررسی اثر اکسید کننده بر اکسایش بنزیل الکل.....
۳۳	۴-۳-۲- بررسی اثر نسبت مولی بنزیل الکل / $H_2O_2$ .....
۳۳	۵-۳-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر اکسایش بنزیل الکل.....
۳۳	۶-۳-۲- بررسی اثر دما بر اکسایش بنزیل الکل.....
۳۳	۷-۳-۲- روش عمومی برای اکسایش الکل با استفاده از $H_2O_2$ کاتالیز شده به وسیله $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$ Schiff base.....
۳۴	۸-۳-۲- اکسایش الکل های مختلف با $H_2O_2$ کاتالیز شده به وسیله $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$ Schiff base.....
۳۴	۹-۳-۲- تعیین تعداد چرخه های کاتالیزور $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$ Schiff base در حضور $H_2O_2$ .....
۳۵	۱۰-۳-۲- بررسی اثر حلال شویی بر اکسایش بنزیل الکل.....
۳۵	۱۱-۳-۲- بررسی و قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور ناهمگن $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$ Schiff base در اکسایش الکها به وسیله $H_2O_2$ .....
۳۵	۴-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$ Schiff base (Fe= 0.5 mmol/gr) در اکسایش الکها در حضور TBHP.....
۳۶	۱-۴-۲- بررسی اثر حلال بر اکسایش بنزیل الکل.....
۳۶	۲-۴-۲- بررسی اثر نسبت مولی بنزیل الکل / TBHP.....
۳۶	۳-۴-۲- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر اکسایش بنزیل الکل.....
۳۷	۴-۴-۲- بررسی اثر دما بر اکسایش بنزیل الکل.....
۳۷	۵-۴-۲- اکسایش الکهای مختلف با TBHP کاتالیز شده به وسیله $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$ Schiff base.....
۳۷	۵-۲- بررسی فعالیت کاتالیزوری $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$ Schiff base (Fe= 0.5 mmol/gr) در اکسایش سولفید ها در حضور $H_2O_2$ .....
۳۷	۱-۵-۲- بررسی اثر حلال بر اکسایش تیوآیزول.....



۳۸	۲-۵-۲- بررسی اثر نسبت مولی تیوآنیزول / $H_2O_2$ .....
۳۸	۲-۵-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر اکسایش تیوآنیزول .....
۳۸	۲-۵-۴- بررسی اثر دما بر اکسایش تیوآنیزول .....
۳۸	۲-۵-۵- اکسایش سولفید های مختلف با $H_2O_2$ کاتالیز شده به وسیله Schiff base (Fe(III)@SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....
۳۹	۲-۶-۱- سنتز SBA-15 .....
۳۹	۲-۶-۱- سنتز کمپلکس شیف باز آهن و تثبیت آن بر بستر SBA-15 : [SBA-15/Fe(III) Schiff base] .....
۴۱	۲-۷-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری Schiff base (Fe= 0.14 mmol/gr) SBA-15/Fe(III) در اکسایش الکلها در حضور TBHP .....
۴۱	۲-۷-۱- بررسی اثر حلال بر اکسایش بنزیل الکل .....
۴۱	۲-۷-۲- بررسی اثر نسبت مولی بنزیل الکل / TBHP .....
۴۱	۲-۷-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر اکسایش بنزیل الکل .....
۴۲	۲-۷-۴- بررسی اثر دما بر اکسایش بنزیل الکل .....
۴۲	۲-۷-۵- اکسایش الکل های مختلف با TBHP کاتالیز شده به وسیله Schiff base (Fe(III)@SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....
۴۲	۲-۸-۱- بررسی فعالیت کاتالیزوری Schiff base (Fe= 0.14 mmol/gr) SBA-15/Fe(III) در اکسایش سولفیدها در حضور $H_2O_2$ .....
۴۲	۲-۸-۱- بررسی اثر حلال بر اکسایش تیوآنیزول .....
۴۳	۲-۸-۲- بررسی اثر نسبت مولی تیوآنیزول / $H_2O_2$ .....
۴۳	۲-۸-۳- بررسی اثر مقدار کاتالیزور بر اکسایش تیوآنیزول .....
۴۳	۲-۸-۴- بررسی اثر دما بر اکسایش تیوآنیزول .....
۴۳	۲-۸-۵- اکسایش سولفید های مختلف با $H_2O_2$ کاتالیز شده به وسیله Schiff base (Fe(III)@SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....
۴۴	<b>فصل ۳: بحث و نتیجه گیری</b>
۴۵	۳-۱- شناسایی نانو کاتالیزور Schiff base (Fe(III)@SiO <sub>2</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....
۴۵	۳-۱-۱- شناسایی بوسیله دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD) .....
۴۶	۳-۱-۲- شناسایی بوسیله میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) .....
۴۸	۳-۱-۳- بررسی خصوصیات مغناطیسی .....
۴۹	۳-۱-۴- شناسایی بوسیله طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) .....

- ۵۰-۳-۱-۵ شناسایی بوسیله طیف سنجی جذب اتمی و پلاسما جفتشده القایی.....
- ۵۱-۳-۲-۲ فعالیت کاتالیزوری  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Fe-shiff base}$  در واکنش های اکسایش الکل بوسیله  $\text{H}_2\text{O}_2$ .....
- ۵۱-۳-۲-۱ اکسایش بنزیل الکل با  $\text{H}_2\text{O}_2$  در غیاب و در حضور کاتالیزور.....
- ۵۲-۳-۲-۲ بررسی تأثیر ماهیت حلال.....
- ۵۳-۳-۲-۳ بررسی تأثیر ماهیت اکسیدکننده.....
- ۵۴-۳-۲-۴ بررسی تأثیر مقدار اکسید کننده  $\text{H}_2\text{O}_2$ .....
- ۵۵-۳-۲-۵ بررسی تأثیر غلظت کاتالیزور.....
- ۵۶-۳-۲-۶ بررسی تأثیر دما.....
- ۵۷-۳-۲-۷ اکسایش انواع الکل ها با استفاده از  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Fe(III) Schiff base}$  در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$ .....
- ۶۰-۳-۲-۸ استفاده از تله رادیکال برای تعیین مکانیزم واکنش با  $\text{H}_2\text{O}_2$ .....
- ۶۱-۳-۲-۹ بررسی اثر حلال شویی بر اکسایش بنزیل الکل.....
- ۶۲-۳-۲-۱۰ بررسی استفاده مجدد کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Fe(III) Schiff base}$  در اکسایش بنزیل الکل.....
- ۳-۳-۳ مقایسه فعالیت کاتالیزوری دو کاتالیزور  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Fe(III) Schiff base}$  و  $\text{SBA-15/Fe(III) Schiff base}$  در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  در واکنش های اکسایش الکل.....
- ۶۳-۳-۳-۱ مقایسه فعالیت دو کاتالیزور در شرایط یکسان.....
- ۶۴-۳-۲-۴ فعالیت کاتالیزوری  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Fe-shiff base}$  در واکنش های اکسایش الکل بوسیله TBHP.....
- ۶۴-۳-۱-۱ اکسایش بنزیل الکل با TBHP در غیاب و در حضور کاتالیزور.....
- ۶۷-۳-۲-۲ بررسی تأثیر ماهیت حلال.....
- ۶۸-۳-۲-۳ بررسی تأثیر مقدار اکسید کننده TBHP.....
- ۶۹-۳-۲-۴ بررسی تأثیر غلظت کاتالیزور.....
- ۷۰-۳-۲-۵ بررسی تأثیر دما.....
- ۷۱-۳-۲-۶ اکسایش انواع الکلها با استفاده از TBHP کاتالیز شده بوسیله  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2/\text{Fe(III) Schiff base}$ .....
- ۷۴-۳-۲-۷ استفاده از تله رادیکال برای تعیین مکانیزم واکنش با TBHP.....
- ۷۴-۳-۵-۵ فعالیت کاتالیزوری  $\text{SBA-15/Fe(III) Schiff base}$  در اکسایش الکل ها بوسیله TBHP.....
- ۷۵-۳-۱-۱ اکسایش بنزیل الکل با TBHP در غیاب و در حضور کاتالیزور.....
- ۷۵-۳-۲-۲ بررسی تأثیر ماهیت حلال.....

۷۶	۳-۵-۳	بررسی تأثیر مقدار اکسید کننده TBHP
۷۷	۳-۵-۴	بررسی تأثیر غلظت کاتالیزور
۷۸	۳-۵-۵	بررسی تأثیر دما
۷۸	۳-۵-۶	اکسایش انواع الکلها با استفاده از TBHP کاتالیز شده بوسیله Schiff base SBA-15/Fe(III)
۸۱	۳-۶-۶	فعالیت کاتالیزوری Schiff base Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> /Fe(III) در واکنش های اکسایش سولفید بوسیله H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
۸۲	۳-۶-۱	بررسی تأثیر ماهیت حلال
۸۳	۳-۶-۲	بررسی تأثیر مقدار اکسید کننده H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
۸۳	۳-۶-۳	بررسی تأثیر غلظت کاتالیزور
۸۴	۳-۶-۴	بررسی تأثیر دما
۸۵	۳-۶-۵	اکسایش انواع سولفیدها با استفاده از H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> کاتالیز شده بوسیله Schiff base Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> /Fe(III)
۸۶	۳-۷-۷	فعالیت کاتالیزوری Schiff base SBA-15/Fe(III) در اکسایش سولفیدها بوسیله H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
۸۷	۳-۷-۱	بررسی تأثیر ماهیت حلال
۸۸	۳-۷-۲	بررسی تأثیر مقدار اکسید کننده H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
۸۸	۳-۷-۳	بررسی تأثیر غلظت کاتالیزور
۸۹	۳-۷-۴	بررسی تأثیر دما
۹۰	۳-۷-۵	اکسایش انواع سولفیدها با استفاده از H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> کاتالیز شده بوسیله Schiff base SBA-15/Fe(III)
۹۱	۳-۸-۸	مقایسه دو کاتالیزور Schiff base SBA-15/Fe(III) و Schiff base Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> /Fe(III) در واکنش اکسایش سولفیدها با حضور H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
۹۳	۳-۸-۱	مقایسه دو کاتالیزور Schiff base SBA-15/Fe(III) و Schiff base Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> /Fe(III) در واکنش اکسایش سولفیدها با حضور H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> در شرایط یکسان
۹۴	۳-۹	نتیجه گیری
۹۶		مراجع

## فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) الف) شکل گزینی محصول در واکنش متیل دار کردن بنزن و ب) شکل گزینی واکنشگر در واکنش آزدایی از الکل و تهیه اولفین [۶]..... ۵
- شکل (۲-۱) الگوی پراش اشعه ایکس مزوحفره MCM-41 [۷]..... ۷
- شکل (۳-۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه های MCM-41 تهیه شده با اندازه حفرات (a) ۲۰، (b) ۴۰، (c) ۶۵، (d) ۱۰۰ آنگستروم [۹]..... ۸
- شکل (۴-۱) طیف NMR سیلیسیم یک نمونه MCM-41 [۱۰]..... ۹
- شکل (۵-۱) انواع لیگاند شیف باز [۳۳]..... ۱۶
- شکل (۱-۲) روش تثبیت Fe(III) Schiff base بر بستر Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>..... ۳۱
- شکل (۲-۲) روش تهیه کمپلکس [Fe-Schiff base] و تثبیت آن در SBA-15..... ۴۰
- شکل (۱-۳) الگوی XRD (a) نانو بستر مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>) و (b) کاتالیزور نهایی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>@ Fe-Schiff base)..... ۴۶
- شکل (۲-۳) تصاویر TEM (a) نانو بستر مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>) و (b) کاتالیزور نهایی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>/Fe(III) Schiff base) (c) کاتالیزور بعد از ۵ مرتبه استفاده مجدد..... ۴۷
- شکل (۳-۳) نمودار منحنی پسماند مغناطیسی نانوذرات (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub> و (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>/Fe-Schiff base..... ۴۸
- شکل (۴-۳) طیف FT-IR (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>، (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>/Schiff base، (c) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ SiO<sub>2</sub>/Fe(III) Schiff base..... ۵۰
- شکل (۵-۳) اکسایش بنزین الکل در حضور کاتالیزور Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/Fe(III) Schiff base..... ۵۱
- شکل (۶-۳) بررسی درصد تبدیل واکنش اکسایش الکل نسبت به زمان واکنش در حضور دو کاتالیزور همگن و ناهمگن (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/Fe(III) Schiff base و (b) Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>..... ۵۲
- شکل (۷-۳) اثر ماهیت اکسید کننده بر واکنش اکسایش بنزین الکل کاتالیز شده بوسیله Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/Fe(III) Schiff base..... ۵۴
- شکل (۸-۳) اثر مقدار اکسید کننده بر واکنش اکسایش بنزین الکل با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> کاتالیز شده بوسیله Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/Fe(III) Schiff base..... ۵۵

- شکل (۹-۳) اثر دماهای مختلف بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با  $H_2O_2$  کاتالیز شده بوسیله  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base ..... ۵۶
- شکل (۱۰-۳) مکانیزم پیشنهادی غیر رادیکالی واکنش اکسایش الکل در حضور  $H_2O_2$  و  $Fe(III)$  ..... ۶۱
- شکل (۱۱-۳) استفاده مجدد کاتالیزور طی ۷ بار واکنش با  $H_2O_2$  ..... ۶۲
- شکل (۱۲-۳) اثر مقدار اکسید کننده بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با TBHP کاتالیز شده بوسیله  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base ..... ۶۹
- شکل (۱۳-۳) اثر دماهای مختلف بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با TBHP کاتالیز شده بوسیله  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base ..... ۷۰
- شکل (۱۴-۳) اکسایش تیوآنیزول در حضور کاتالیزور  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base ..... ۸۲
- شکل (۱۵-۳) اثر دماهای مختلف بر واکنش اکسایش تیوآنیزول با  $H_2O_2$  کاتالیز شده بوسیله  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base ، ستون a درصد تبدیل سولفید، ستون b درصد انتخاب پذیری سولفو کسید می باشد. .... ۸۴
- شکل (۱۶-۳) اکسایش تیوآنیزول در حضور کاتالیزور SBA-15/ $Fe(III)$  Schiff base ..... ۸۷
- شکل (۱۷-۳) اثر مقدار اکسید کننده بر واکنش اکسایش تیوآنیزول با  $H_2O_2$  کاتالیز شده بوسیله SBA-15/ $Fe(III)$  Schiff base ، ستون a درصد تبدیل سولفید و ستون b درصد انتخاب پذیری سولفو کسید را نشان می دهد. .... ۸۸
- شکل (۱۸-۳) اثر دماهای مختلف بر واکنش اکسایش تیوآنیزول با  $H_2O_2$  کاتالیز شده بوسیله SBA-15/ $Fe(III)$  Schiff base ، منحنی a درصد تبدیل سولفید و منحنی b درصد انتخاب پذیری سولفو کسید را نشان می دهد. .... ۸۹

## فهرست جداول

- جدول (۱-۱) برخی ویژگیهای نانوذرات..... ۳
- جدول (۱-۳) مشخصات سلول واحد  $Fe_3O_4$ ..... ۴۵
- جدول (۲-۳) اثر ماهیت کاتالیزور بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با  $H_2O_2$  کاتالیز شده بوسیله  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base الف..... ۵۲
- جدول (۳-۳) اثر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با  $H_2O_2$  کاتالیز شده بوسیله  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base الف..... ۵۳
- جدول (۴-۳) اثر مقدار کاتالیزور بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با  $H_2O_2$  کاتالیز شده بوسیله  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base الف..... ۵۶
- جدول (۵-۳) اکسایش الکلهاى مختلف با  $H_2O_2$  کاتالیز شده بوسیله  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base الف..... ۵۸
- جدول (۶-۳) اکسایش الکل های مختلف با  $H_2O_2$  الف..... ۶۳
- جدول (۷-۳) اکسایش بنزیل الکل در شرایط یکسان برای هر دو کاتالیزور الف..... ۶۵
- جدول (۸-۳) اکسایش بنزیل الکل در شرایط یکسان برای هر دو کاتالیزور الف..... ۶۶
- جدول (۹-۳) اثر ماهیت کاتالیزور بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با TBHP کاتالیز شده بوسیله  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base الف..... ۶۷
- جدول (۱۰-۳) اثر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با TBHP کاتالیز شده بوسیله  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base الف..... ۶۸
- جدول (۱۱-۳) اثر مقدار کاتالیزور بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با TBHP کاتالیز شده بوسیله  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base الف..... ۷۰
- جدول (۱۲-۳) اکسایش الکلهاى مختلف با TBHP کاتالیز شده بوسیله  $Fe_3O_4@SiO_2/Fe(III)$  Schiff base الف..... ۷۲
- جدول (۱۳-۳) اثر ماهیت کاتالیزور بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با TBHP کاتالیز شده بوسیله SBA-15/Fe(III) Schiff base الف..... ۷۵
- جدول (۱۴-۳) اثر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با TBHP کاتالیز شده بوسیله SBA-15/Fe(III) Schiff base الف..... ۷۶

- جدول (۱۵-۳) اثر مقدار اکسید کننده بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با TBHP کاتالیز شده بوسیله SBA-15/Fe(III) Schiff base الف ..... ۷۷
- جدول (۱۶-۳) اثر مقدار کاتالیزور بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با TBHP کاتالیز شده بوسیله SBA-15/Fe(III) Schiff base الف ..... ۷۷
- جدول (۱۷-۳) اثر دماهای مختلف بر واکنش اکسایش بنزیل الکل با TBHP کاتالیز شده بوسیله SBA-15/Fe(III) Schiff base الف ..... ۷۸
- جدول (۱۸-۳) اکسایش الکل‌های مختلف با TBHP کاتالیز شده بوسیله SBA-15/Fe(III) Schiff base الف ..... ۷۹
- جدول (۱۹-۳) اثر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش تیوآنیزول با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> کاتالیز شده بوسیله Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/Fe(III) Schiff base الف ..... ۸۲
- جدول (۲۰-۳) اثر مقدار اکسید کننده بر واکنش اکسایش تیوآنیزول با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> کاتالیز شده بوسیله Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/Fe(III) Schiff base الف ..... ۸۳
- جدول (۲۱-۳) اثر مقدار کاتالیزور بر واکنش اکسایش تیوآنیزول با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> کاتالیز شده بوسیله Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/Fe(III) Schiff base الف ..... ۸۴
- جدول (۲۲-۳) اکسایش سولفیدهای مختلف با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> کاتالیز شده بوسیله Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>/Fe(III) Schiff base الف ..... ۸۵
- جدول (۲۳-۳) اثر ماهیت حلال بر واکنش اکسایش تیوآنیزول با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> کاتالیز شده بوسیله SBA-15/Fe(III) Schiff base الف ..... ۸۷
- جدول (۲۴-۳) اثر مقدار کاتالیزور بر واکنش اکسایش تیوآنیزول با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> کاتالیز شده بوسیله SBA-15/Fe(III) Schiff base الف ..... ۸۹
- جدول (۲۵-۳) اکسایش سولفیدهای مختلف با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> کاتالیز شده بوسیله SBA-15/Fe(III) Schiff base الف ..... ۹۰
- جدول (۲۶-۳) اکسایش سولفیدهای مختلف با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> الف ..... ۹۲
- جدول (۲۷-۳) اکسایش تیوآنیزول با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در شرایط یکسان الف ..... ۹۳
- جدول (۲۸-۳) اکسایش تیوآنیزول با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در شرایط یکسان الف ..... ۹۴

## فهرست اختصارات

TBHP	ترشیو بوتیل هیدرو پراکسید
TEOS	Tetraethyl orthosilicate
TLC	کروماتوگرافی لایه نازک
MNP	نانوذرات مغناطیسی $Fe_3O_4$
NP	نانوذرات
SMNP	نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا
TOF	تعداد چرخه‌های کاتالیزور در دقیقه
TON	تعداد کل چرخه‌های کاتالیزوری
TEM	میکروسکوپ الکترونی عبوری
XRD	پراش اشعه X
SEM	میکروسکوپ الکترونی روبشی
TGA	آنالیز وزن سنجی حرارتی
ICP	پلاسمای کوپل شده القایی
BPMEN	N,N'-bis(6-R-2-pyridylmethyl)-1,2-diaminoethane
TEMPO	(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxidanyl
TMEDA	Tetramethylethylenediamine
HPPn	hydroxy acetophenone 1,2 propylenediamine



**فصل ١:**

**مقدمه**

## ۱-۱-۱- مقدمه ای بر کاتالیزور

کاتالیزور ماده‌ای است که سرعت یک واکنش شیمیایی را زیاد می‌کند، بدین معنی که، سرعتی که در آن تعادل برقرار می‌شود را افزایش می‌دهد بدون آنکه خود در جریان واکنش مصرف شود. بدین ترتیب اجازه می‌دهد که واکنش دهنده‌ها و محصولات از مسیر جدیدی که دارای انرژی فعالسازی کمتری در مقایسه با انرژی فعالسازی واکنش بدون حضور کاتالیزور می‌باشد، بگذرد. در حالت ایده آل کاتالیزور را می‌توان بدون تغییر، در پایان واکنش بازیابی کرد. حضور کاتالیزور اجازه می‌دهد که اکثر تبدیلات در درجه حرارت پایین‌تر و تحت شرایط ملایم‌تر انجام شود. اما کاتالیزورها بر روی آنتالپی واکنش اثری ندارند و در واکنش‌های برگشت پذیر، اثر کاتالیزور بر واکنش‌های مستقیم و معکوس یکسان می‌باشد.

### ۱-۱-۱-۱- مروری بر کاتالیزورهای جامد

مشکل مهم و اساسی که در طی واکنش‌های شیمیایی ایجاد می‌شود، تولید مواد زائدی است که برای طبیعت مضر می‌باشند [۱] بنابراین در سال‌های اخیر تحقیقات فراوانی در زمینه‌ی فرآیندهای شیمیایی بی خطر برای طبیعت انجام گرفته است. این تحقیقات نه تنها در مورد واکنش دهنده‌ها، بلکه در مورد کاتالیزورهای به کار گرفته شده برای واکنش‌ها نیز انجام شده است. به طور کلی کاتالیزورها را می‌توان به دو دسته تقسیم کرد:

۱- کاتالیزور همگن<sup>۱</sup> شامل کاتالیزور و اجزای واکنش در یک فاز می‌باشند.

۲- کاتالیزورهای ناهمگن<sup>۲</sup> شامل کاتالیزور و اجزای واکنش در فازهای مختلف بوده و برای انجام واکنش، ابتدا واکنش دهنده‌ها روی سطح کاتالیزور جذب سطحی<sup>۳</sup> شده و واکنش در سطح کاتالیزور انجام

---

<sup>1</sup> Homogeneous

<sup>2</sup> Heterogeneous

<sup>3</sup> Adsorption

گرفته، سپس محصولات از سطح کاتالیزور واجذب<sup>۱</sup> می‌شوند.

هر کدام از انواع کاتالیزورهای یاد شده، مزایا و معایبی دارند. از خصوصیات کاتالیزورهای همگن می‌توان به فعالیت بالا و گزینش پذیری زیادشان اشاره نمود. اما معمولا فرآیند جداسازی کاتالیزور از محصولات واکنش دشوار بوده و فعالیت کاتالیزور بازیابی شده پایین است. از طرف دیگر در کاتالیزورهای ناهمگن، امکان جداسازی آسان کاتالیزور فراهم است. این کاتالیزورها بدون از دست دادن فعالیت کاتالیزوری برای چندین بار قابل استفاده می‌باشند. بنابراین تلاش‌های زیادی در جهت ناهمگن نمودن کاتالیزورهای همگن از طریق اتصال گروه‌های آلی و معدنی بر روی بسترهای مختلف صورت گرفته است. اما از محدودیت‌های اینگونه کاتالیزورها می‌توان به جدا شدن کاتالیزور از بستر، کارایی ضعیف کاتالیزور و تخریب شدن بستر اشاره کرد.

## ۱-۲- مقدمه‌ای بر نانوذرات

علم نانو دلالت بر مقیاس اندازه‌گیری در سطح نانومتر دارد. یک نانومتر معادل یک میلیونیم میلی‌متر است. تحقیق و توسعه در سطوح اتمی، مولکولی و ماکرومولکولی در ابعاد تقریبی ۱۰۰-۱ نانومتر یک درک اصولی از پدیده‌ها و مواد را در مقیاس نانو فراهم کرده است [۲،۳]. واکنش نانوذرات با بیومولکول‌ها زمینه گسترش تحقیقات در علوم کاربردی و پایه است در نتیجه مواد نانو با ذرات کوچک‌تر در مقایسه با مواد نانو با ذرات بزرگ‌تر دارای سطح بیشتری در واحد جرم هستند. با توجه به ازدیاد سطح در این مواد، تماس ماده با سایر عناصر بیشتر شده و موجب افزایش واکنش با آنها می‌شود. این عمل منجر به تغییرات عمده در شرایط مکانیکی و الکترونیکی این مواد خواهد شد. برای مثال به دلیل افزایش سطح فعال، قدرت کاتالیزوری ماده افزایش می‌یابد. نکته مهم این است که مکانیزم تغییر شکل و خواص مکانیکی مواد نانو ساختار فقط به مبوسيله اندازه‌ی ذرات بستگی ندارد، بلکه بیشتر به توزیع اندازه در ذرات و ساختار مرز ذرات وابسته است [۴]. از زمان یونان باستان دانشمندان بر این باور بودند که مواد را می‌توان به اجزای کوچک تقسیم کرد تا آنجا که ذراتی به دست آیند که خرد نشدنی هستند. این ذرات

---

<sup>۱</sup> Desorption

بنیان مواد را تشکیل می‌دهند. شاید بتوان دموکریتوس<sup>۱</sup>، فیلسوف یونانی را پدر فناوری و علم نانو دانست، چرا که در حدود ۴۰۰ سال پیش از میلاد مسیح نخستین کسی بود که واژه‌ی اتم را که در زبان یونانی به معنای تجزیه ناپذیر است برای توصیف ذره‌های سازنده‌ی مواد بکار برد. در جدول ۱-۱ به برخی از ویژگی‌های نانوذرات اشاره شده است.

جدول (۱-۱) برخی ویژگی‌های نانوذرات

مثال	خصوصیات
اثر کاتالیستی بهتر به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا	کاتالیستی
افزایش هدایت الکتریکی در سرامیک‌ها، نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی، افزایش مقاومت الکتریکی در فلزات	الکتریکی
افزایش نفوذ پذیری از بین حصارهای بیولوژیکی غشاء	بیولوژیکی
خصوصیات فلونورسنسی، افزایش اثر کوانتومی کریستال‌های نیمه هادی	نوری

### ۱-۳- اهمیت غربال‌های مولکولی

مواد متخلخل با توجه به قابلیت‌هایی که در استفاده به عنوان کاتالیزگر و یا بستر کاتالیزگر دارند بطور گسترده‌ای مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته‌اند. بر طبق تعریف IUPAC مواد متخلخل به سه دسته تقسیم می‌شوند [۵]: میکروحفره<sup>۲</sup> (با اندازه حفره کمتر از ۲ نانومتر)، مزوحفره<sup>۳</sup> (با اندازه حفره بین ۲-۵۰ نانومتر) و ماکروحفره<sup>۴</sup> (با اندازه حفره بزرگتر از ۵۰ نانومتر).

البته اصطلاح نانوحفره نیز به تازگی بکار برده می‌شود ولی بطور صریح تعریف نشده است و می‌توان گفت به حفراتی اشاره دارد که در اندازه نانومتر می‌باشند. در خانواده مواد میکروحفره معروفترین

<sup>۱</sup> Demukrytus

<sup>۲</sup> Microporous

<sup>۳</sup> Mesoporous

<sup>۴</sup> Macroporous