

دانشگاه پیام نور

پایان نامه کارشناسی ارشد

عنوان

ارائه یک سیستم کاتالیستی جدید در واکنشهای تراکمی آمین ها
با کتونها در حضور $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ نشانده شده بر روی مونت
موریلونیت

استاد راهنما

دکتر محمد رضا پور هروی

دکتر حسین رضا دارابی

استاد مشاور

مهندس کیومرث آقاپور

نگارش

یدالله بالاور

دی ماه ۱۳۸۸

همتم بدرقه راه کن ای طائر قدس

که دراز است ره مقصد و من نو سفرم

(حافظ)

تقدیم بہ خانوادہ عزیزم:

پدرم

کہ اسطورہ تلاش من است

مادرم

کہ الگوی صبر و گذشت من است

ہمسرم

کہ منظر شور و شوق و یاری من است

برادران و خواہر عزیزم

کہ نماد ہمراہ بودن من ہستند

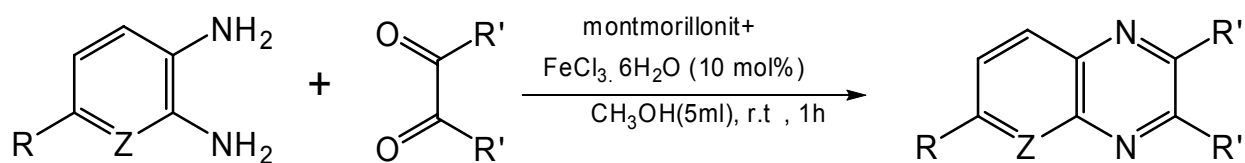
تقدیر و شکر از:

- ✓ استاد کراتقدر و بزرگوار جناب آقای دکتر حسین رضادار ابی و جناب آقای دکتر محمد رضا پورحروی که امر را بنامی این پروژه را به عمدہ داشتند و از ہمراہ ایشان نہایت شکر و سپاس رادارم کہ در تمامی مراحل انجام این پروژه از کمک و ہا و راہنمایی ہای ارزندہ شان بہرہ بردہ ام و پایان نامہ حاضر در سایہ بذل عنایتشان بہ ثمر رسیدہ است.
- ✓ استاد مشاور جناب آقای مهندس کیومرث آقا پور کہ زحمت مشاورہ این پروژه را بہ عمدہ داشتہ اند، کمال شکر و قدر دانی رادارم.
- ✓ استاد ارجمند جناب آقای دکتر خسرو جدیدی کہ زحمت داوری این پروژه را متقبل شدند.
- ✓ استاد ارجمند جناب آقای دکتر حسن کرمی کہ نایندگی تحصیلات تکمیلی را متقبل شدند.
- ✓ تمامی اساتید بزرگوار کہ در این دورہ در محضرشان کسب علم و معرفت نمودم
- ✓ ہمچنین از دوستان و ہمکاران عزیزم بہ ویژه آقایان مهندس سید مجتبی میر حسینی مقدم، مهندس فرید محسن زادہ، سید محمد ہاشمی کروبی، محمد جعفر تهرانی، مہدی برازندہ، مجتبی میرزایی، فاطمہ طہوری، فاطمہ تعالی، مرجان عظیم زادہ، ناز آفرین اسدالہ نژاد، آسیہ میرزایی، شیوا طالبیان و لیلیا عبادی نیا کہ در این مدت مراد تمام زمینہ یاری کردند، کمال شکر رادارم.
- ✓ در پایان از تمامی مسئولین محترم کتابخانہ، سایت، دستگاه ہا و تمامی دوستانی کہ در طول این مدت یاری گریختنہا بودہ اند، شکر می کنم.

چکیده

در این پایان نامه روشی مفید جهت کاربردی کردن سنتز مشتقات کوئین اکسالیل ارائه گردیده است. بدین صورت که ابتدا با بهینه کردن حلال، نسبت مولی از کاتالیزور، حجم حلال، زمان واکنش، نوع بستر و حالت بستر بهینه گردید سپس برخی از مشتقات کوئین اکسالیل با این روش سنتز شدند همچنین این روش نسبت به روش های گزارش شده قبلی از ویژگی هایی چون سادگی واکنش، امکان انجام واکنش در دمای محیط، عدم تشکیل محصولات جانبی و تکرارپذیری بوده که موجب برتری این روش به سایر روش ها گردید. همچنین نحوه عملکرد کاتالیست در زمان واکنش و اثرات مواد اولیه و حلال بر روی کاتالیست واکنش پرداخته شده است.

روش کلی و بهینه شده سنتز جهت تهیه مشتقات کوئین اکسالیل بصورت ذیل می باشد.



فهرست مطالب

فصل اول: سطوح جامد به عنوان بستر واکنشهای شیمیایی

۱	مقدمه
۲	۱-۱) مزایای استفاده از بسترها
۳	۲-۱) خواص شیمیایی جامدات و سطوح
۴	۳-۱) طبقه بندی جامدات و سطوح به عنوان بستر
۴	۱-۳-۱) پلیمرهای آلی
۵	۲-۳-۱) فلزات
۵	۳-۳-۱) کربن
۵	۴-۳-۱) اکسیدهای معدنی
۶	۵-۳-۱) زئولیت
۷	۶-۳-۱) مواد خاکی
۷	۴-۱) خصوصیات و ویژگیهای بسترهای جامد
۹	۵-۱) کاربرد بسترهای جامد در واکنشهای شیمیایی
۹	۱-۵-۱) اکسایش
۹	۲-۵-۱) احیای استوکیومتریک
۱۰	۳-۵-۱) نشان دادن اسیدها و بازهای لوئیس بر روی بستر
۱۰	۶-۱) بررسی مواد خاکی به عنوان بستر
۱۱	۷-۱) ساختار انواع خاک
۱۲	۸-۱) نشان دادن واکنشگر روی بستر
۱۵	۹-۱) خواص خاکها
۱۶	۱۰-۱) اسمکتیت ها، مهمترین خاک بعنوان بستر

- ۱۱-۱) مونت موریلونیت ----- ۱۸
- ۱۲-۱) کاتالیزورهای خاک در واکنش مواد آلی ----- ۲۲
- ۱۲-۱) کاربرد خاک در واکنش مواد آلی ----- ۲۳
- ۱-۱۳-۱) واکنش آزا دیلز- آلدز ----- ۲۳
- ۲-۱۳-۱) واکنش هک ----- ۲۴
- ۳-۱۳-۱) واکنش پچمن ----- ۲۴
- ۴-۱۳-۱) واکنش نیکلاس ----- ۲۴
- ۵-۱۳-۱) ایزومریزاسیون بلیس- هیلمن ----- ۲۵
- ۶-۱۳-۱) نوآرایی پیناکول- پیناکولون ----- ۲۵
- ۷-۱۳-۱) تهیه استال و کتال ----- ۲۶
- ۸-۱۳-۱) واکنش نیتراسیون ----- ۲۶
- ۹-۱۳-۱) واکنش اکسیداسیون ----- ۲۷
- ۱۰-۱۳-۱) افزایش به اولفین ها ----- ۲۸
- ۱۱-۱۳-۱) سنتز حلقه هتروسیکل ----- ۲۹

فصل دوم: بررسی سنتز کوئین اکسالیین ها در حضور کاتالیست

- مقدمه ----- ۳۱
- ۱-۲) ساختمان شیمیایی کوئینو کسالیین ها ----- ۳۲
- ۲-۲) خصوصیات طیفی کوئینو کسالیین ها ----- ۳۴
- ۳-۲) نحوه نامگذاری ----- ۳۵
- ۴-۲) روش های سنتز کوئینو کسالیین ها ----- ۳۶
- ۱-۴-۲) ترمولیز N - (فنیل هیدرازون انیلین) آنیلین ها ----- ۳۶
- ۲-۴-۲) تشکیل پیوند C_۲ و C_۳ ----- ۳۷

- ۳۸ ----- کاربرد دی آلدهید (گلی اکسال) یا دی کتون مشابه -----
- ۳۹ ----- مولکول هایی که دارای جزء N-Arene-N-C-C می باشند -----
- ۴۰ ----- واکنش تراکمی بین دو مولکول مجزا N-Arene-N و مولکول دارای گروه پیوندی کربن-کربن مولکول -----
- ۴۱ ----- نیتروزوآنیلین ----- از ۲ -----
- ۴۱ ----- اکسوایمینوها ----- از α -----
- ۴۱ ----- متیل سولفونیل کتون ها ----- از α -----
- ۴۲ ----- با استفاده از ۱,۲- دی کتون ها -----
- ۴۳ ----- سنتز از طریق مایکروویو (MAOS) -----
- ۴۴ ----- مولکولهایی که دارای جزء N-Ar -N-C-C می باشند. -----
- ۴۵ ----- واکنش تراکمی بین دو مولکول مجزا با استفاده از ید مولکولی -----
- ۴۶ ----- سنتز تراکمی دو مولکول مجزا با استفاده از ۲- پروپیلین -۱- اول ها -----
- ۴۶ ----- استفاده از α - آزیدو کربونیل ها -----

فصل سوم : کاتالیزور

- ۴۸ ----- مقدمه -----
- ۴۹ ----- افزایش سرعت در یک واکنش شیمیایی ----- (۱-۳) -----
- ۵۰ ----- کاتالیزور چیست ----- (۲-۳) -----
- ۵۲ ----- انواع کاتالیست ها ----- (۳-۳) -----
- ۵۳ ----- کاتالیزور همگن ----- (۱-۳-۳) -----
- ۵۳ ----- کاتالیزور ناهمگن ----- (۲-۳-۳) -----
- ۵۴ ----- کاتالیزورهای طبیعی یا آنزیمها ----- (۳-۳-۳) -----
- ۵۴ ----- اجزاء مهم کاتالیزور جامد ----- (۴-۳) -----
- ۵۶ ----- مراحل واکنش کاتالیستی ----- (۵-۳) -----

۵۹	غیرفعال شدن کاتالیست ها (۶-۳)
۶۳	آهن (۷-۳)
۶۴	کاتالیزور $FeCl_3$ (۸-۳)
۶۵	واکنشها در حضور کاتالیزور $FeCl_3$ (۸-۳)
۷۲	کاتالیزور $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۹-۳)
۷۲	واکنشها در حضور کاتالیزور $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۱۰-۳)

فصل چهارم: بخش تجربی

۷۹	مقدمه
۸۰	بهبود سازی شرایط سنتز ۶- نیترو ۲، ۳- دی فیل کوئینوکسالین (۱-۱)
۸۰	انتخاب کاتالیزور برتر (۱-۱-۱)
۸۱	بهبود کردن واکنش از نظر حلال (۲-۱-۱)
۸۳	اثر حجم حلال (۳-۱-۱)
۸۳	اثر درصد مولی کاتالیست بر راندمان واکنش (۴-۱-۱)
۸۴	اثر دما بر راندمان واکنش (۵-۱-۱)
۸۴	تاثیر زمان بر راندمان واکنش (۶-۱-۱)
۸۵	اثر بسترهای مختلف بر راندمان واکنش با کاتالیزور $FeCl_3$ (۲-۱)
۸۶	مقایسه بین $FeCl_3$ و $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (۳-۱)
۹۰	آیا کاتالیزور $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ با مونت موریلونیت در حالت بستر تکرار پذیری دارد (۴-۱)
۹۱	آیا کل $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ که در روش ساختن بستر بر روی مونت موریلونیت می ریزیم با مونت موریلونیت پیوند شیمیایی برقرار می کند یا فقط در سطح حفرات آن قرار می گیرد (۵-۱)
۹۱	آنالیز BET و BJH (۱-۵-۱)
۹۶	اندازه گیری میزان آهن پیوند یافته با مونت موریلونیت به روش جذب اتمی (۲-۵-۱)

- ۹۸-۱) آیا با تکرار شستشو با حلال میزان آهن بیشتری از بستر خارج می شود یا فقط با بار اول کافی است؟ ---- ۹۸
- ۹۹-۱) آیا راندمان واکنش بعد از شستشو های مکرر ثابت است یا متغیر؟ ----- ۹۹
- ۱۰۰-۱) آیا مواد اولیه در راندمان واکنش و جدا کردن آهن از بستر موثر هستند یا خیر؟ ----- ۹۶
- ۱۰۱-۱) تکرار واکنش با بستر استفاده شده ----- ۱۰۰
- ۱۰۲-۱) آنالیز جذب اتمی آهن در حالتی که از مواد اولیه استفاده شود ----- ۱۰۱
- ۱۰۳-۱) تعمیم روش بهینه به سایر مشتقات کوئین اکسالیین ----- ۱۰۲
- ۱۰۴-۱) سنتز مشتقات کوئین اکسالیین ----- ۱۰۳
- ۱۰۵-۱) سنتز ۳ و ۲ دی فنیل کوئین اکسالیین ----- ۱۰۴
- ۱۰۶-۱) سنتز مشتقات d, c, b ----- ۱۰۵
- ۱۰۷-۱) سنتز مشتقات h, g, f, e ----- ۱۰۵
- ۱۰۸-۱) سنتز مشتقات L, K, J, i ----- ۱۰۶
- ۱۰۹-۱) بحث و نتیجه گیری ----- ۱۰۶
- ۱۱۰-۱) نتایج داده های طیفی ----- ۱۱۰

شکل ها و نمودارها :

فصل اول: سطوح جامد به عنوان بستر واکنشهای شیمیایی

- شکل (۱-۱) خاکهای ستونی دارای گروههای هیدروکسیل ----- ۱۴
- شکل (۲-۱): روش تهیه یک خاک ستونی آلومینا ----- ۱۴
- شکل (۳-۱): آرایش لایه ها در مونت موریلونیت (الف) و (ج) ترتیب لایه ها در ساختار TOT (ب) اتصال اتم ها در یک لایه TOT ----- ۱۹
- شکل (۴-۱) (الف) آلومینیوم هشت وجهی، (ب) سیلیکون چهاروجهی، (ج) ورقه چهاروجهی، (د) ورقه هشت وجهی از نوع گیب سایت ----- ۲۰
- شکل (۵-۱): واکنش آزا-دیلز آلدردر حضور $Mont.K_1$ ----- ۲۳
- شکل (۶-۱): واکنش هک در حضور $Mont-K_1$ ----- ۲۴

- شکل (۷-۱): واکنش پچمن در حضور Mont-k_1 ----- ۲۴
- شکل (۸-۱): واکنش نیکلاس در حضور Mont-k_1 ----- ۲۵
- شکل (۹-۱): واکنش ایزومریزاسیون بیلِس-هیلمن در حضور Mont-k_1 ----- ۲۵
- شکل (۱۰-۱): نوآرایی پیناکول-پیناکولین در حضور Mont-k_1 ----- ۲۶
- شکل (۱۱-۱): تهیه استال در حضور Mont-k_1 ----- ۲۶
- شکل (۱۲-۱): پروتون زدایی استال و کتال در حضور Mont-k_1 ----- ۲۶
- شکل (۱۳-۱): واکنش نیتراسیون در حضور Mont-k_1 ----- ۲۷
- شکل (۱۴-۱): واکنش اکسیداسیون دی تیان ها در حضور Mont-k_1 ----- ۲۷
- شکل (۱۵-۱): واکنش اکسیداسیون انتخابی آلکیل آرن در حضور Mont-k_1 ----- ۲۸
- شکل (۱۶-۱): اکسیداسیون آمین های آروماتیک در حضور Mont-k_1 ----- ۲۸
- شکل (۱۷-۱): واکنش افزایش الفین ها در حضور Mont-k_1 ----- ۲۹
- شکل (۱۸-۱): سنتز حلقه هتروسیکل در حضور Mont-k_1 ----- ۲۹
- شکل (۱۹-۱): واکنش محافظت و محافظت زدایی آمینوالکل ها در حضور Mont-k_1 ----- ۳۰

فصل دوم: بررسی سنتز کوئین اکسالیین ها در حضور کاتالیست

- شکل (۲-۱) کوئین اکسالیین ها یا بنزوپیرازین ها ----- ۳۱
- شکل (۲-۲): ساختمان کلی کوئینو اکسالیین ها ----- ۳۲
- شکل (۳-۲): دانسیته الکترون \bar{O} و \bar{I} در کوئین اکسالیین ها ----- ۳۳
- شکل (۴-۲): داده های جابجائی شیمیایی کوئین اکسالیین ----- ۳۵
- شکل (۵-۲): نحوه شماره گذاری در سیستم های ناجور حلقه جوش خورده ----- ۳۶
- شکل (۶-۲): واکنش ترمولیز N - (فنیل هیدرازون آنیلیدین) آنیلین ها----- ۳۷
- شکل (۷-۲): واکنش ترمولیز N - (فنیل هیدرازینو آنیلیدین) - m - تولوئیدین----- ۳۷
- شکل (۸-۲): سنتز کوئین اکسالیین با تشکیل پیوند C_2 و C_3 ----- ۳۸
- شکل (۹-۲): کاربرد دی آلدئیدها در سنتز کوئین اکسالیین ها----- ۳۹

- شکل (۲-۱۰): عمل حلقه سازی درون مولکولی توسط گروه سیانیدی برای تشکیل کوئین اکسالیین ----- ۳۹
- شکل (۲-۱۱): عمل حلقه سازی درون مولکولی توسط گروه استیلین برای تشکیل کوئین اکسالیین ها ----- ۴۰
- شکل (۲-۱۲): تهیه کوئین اکسالیین ها از ۲-نیتروزوآتیلین ----- ۴۱
- شکل (۲-۱۳): تهیه مشتق کوئین اکسالیین از α -اکسوآیمینو ----- ۴۱
- شکل (۲-۱۴): تهیه مشتق کوئین اکسالیین از α -متیل سولفونیل کتون ----- ۴۲
- شکل (۲-۱۵): تهیه مشتق کوئین اکسالیین با استفاده از ۱,۲-دی کتون ها ----- ۴۲
- شکل (۲-۱۶): سنتز ۳,۲ دی فنیل کوئین اکسالیین از طریق مایکروویو ----- ۴۴
- شکل (۲-۱۷): عمل حلقه سازی درون مولکول ----- ۴۴
- شکل (۲-۱۸): سنتز کوئینو کسالیین ها با استفاده از I_2 ----- ۴۵
- شکل (۲-۱۹): سنتز تراکمی دو مولکول مجزا با استفاده از ۲-پروپیلین -۱-اول ها ----- ۴۶
- شکل (۲-۲۰): سنتز کوئین اکسالیین ها از α -آزیدو کربونیل ----- ۴۷

فصل سوم: کاتالیزور

- شکل (۳-۱): تفاوت انرژی فعالسازی در حضور و عدم حضور کاتالیست ----- ۵۲
- شکل (۳-۲): نحوه انجام واکنش سطحی بر روی سطح ----- ۵۹

فصل چهارم: بخش تجربی

- شکل (۱-۱): لایه های چند گانه در تئوری BET ----- ۹۲
- شکل (۲-۱)، شکل استوانه ای خلل و فرج در روش BJH ----- ۹۳
- نمودار BET بستر مونت موریلونیت با کاتالیزر $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ----- ۹۴
- نمودار BET مونت موریلونیت ----- ۹۵
- نمودار BJH بستر مونت موریلونیت با $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ----- ۹۵
- نمودار BJH مونت موریلونیت ----- ۹۶
- شکل (۳-۱): روش کلی سنتز مشتقات کوئین اکسالیین ----- ۱۰۴

جدول ها

بخش تئوری

- جدول (۱-۱): فرمول انواع خاکهای با نسبت ۲:۱ ----- ۱۲
- جدول (۱-۲): مشخصات اشعه ایکس تک بلور ۳,۲- دی ترشیوبوتیل کوئین اکسالیل ----- ۳۳
- جدول (۲-۲): داده های طیف NMR بعضی از ترکیبات کوئین اکسالیل ----- ۳۴
- جدول (۳-۲): بازده تهیه مشتق های کوئین اکسالیل با استفاده از ۱,۲- دی کتون ها ----- ۴۳
- جدول (۴-۲): بازده واکنش سنتز ۲ و ۳- دی فنیل - کوئینو کسالیل با استفاده از I_۲ در حلالهای مختلف --- ۴۵

بخش تجربی

- جدول (۱-۱) انتخاب بهترین کاتالیزر در واکنش بنزیل با ۴-نیتر و ۱ و ۲- دی آمین بنزن ----- ۸۱
- جدول (۲-۱): انتخاب مناسب ترین حلال در واکنش بنزیل با ۴-نیتر و ۱ و ۲- دی آمین بنزن ----- ۸۲
- جدول (۳-۱): انتخاب مناسب ترین حجم برای واکنش در واکنش بنزیل با ۴-نیتر و ۱ و ۲- دی آمین بنزن -- ۸۳
- جدول (۴-۱): انتخاب بهترین درصد مولی کاتالیست در واکنش بنزیل با ۴-نیتر و ۱ و ۲- دی آمین بنزن --- ۸۴
- جدول (۵-۱): تاثیر زمان بر راندمان واکنش در واکنش بنزیل با ۴-نیتر و ۱ و ۲- دی آمین بنزن ---- ۸۵
- جدول (۶-۱) مطالعه اثر بسترهای مختلف بر راندمان واکنش با کاتالیزور FeCl_۳ در واکنش بنزیل با ۴-نیتر و ۱ و ۲- دی آمین بنزن ----- ۸۶
- جدول (۷-۱): مقایسه بین FeCl_۳ و ۶H_۲O ، همراه با مونت موریلونیت بصورت سیستم در واکنش بنزیل با ۴-نیتر و ۱ و ۲- دی آمین بنزن ----- ۸۶
- جدول (۸-۱): مقایسه بین FeCl_۳ و ۶H_۲O ، در حالات مختلفی از بستر و درصد مولی کاتالیست در واکنش بنزیل با ۴-نیتر و ۱ و ۲- دی آمین بنزن ----- ۸۷
- جدول (۹-۱): نتایج واکنش با کاتالیست های مختلف در شکل بستر با مونت موریلونیت در حالت ۱۰٪ مولی در واکنش بنزیل با ۴-نیتر و ۱ و ۲- دی آمین بنزن ----- ۸۹
- جدول (۱۰-۱): مطالعه حالت تکرار پذیری واکنش FeCl_۳.۶H_۲O با مونت موریلونیت در حالت بستر در واکنش بنزیل با ۴-نیتر و ۱ و ۲- دی آمین بنزن ----- ۹۰

- جدول (۱۱-۱): قابلیت تکرارپذیری کاتالیزور $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ با مونت موریلونیت در حالت بستر در واکنش بنزیل با ۱ و ۲-دی آمین بنزن ----- ۹۱
- جدول (۱۲-۱): داده های BET مونت موریلونیت و بستر مونت موریلونیت با $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ----- ۹۶
- جدول (۱۳-۱): اندازه گیری میزان آهن پیوند یافته با مونت موریلونیت به روش جذب اتمی ----- ۹۷
- جدول (۱۴-۱): مطالعه میزان خروج آهن از بستر با تکرار شستشو با حلال متانول ----- ۹۹
- جدول (۱۵-۱): بررسی اثر شستشو های مکرر بر راندمان واکنش در واکنش بنزیل با ۴-نیتر و ۱ و ۲-دی آمین بنزن ----- ۱۰۰
- جدول (۱۶-۱): تکرار واکنش با بستر استفاده شده در واکنش بنزیل با ۴-نیتر و ۱ و ۲-دی آمینو بنزن -- ۱۰۱
- جدول (۱۷-۱): مقایسه آنالیز جذب اتمی آهن در حالتی که از مواد اولیه استفاده شده و زمانی که ماده اولی نبوده است ----- ۱۰۲
- جدول (۱۶-۱): مشتقات کوئین اکسالیلین با بستر حاصل از کاتالیزور $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و مونت موریلونیت ---- ۱۰۳

فصل اول: سطوح جامد به عنوان بستر واکنشهای شیمیایی

مقدمه

ایجاد یک محیط همگن و یکنواخت برای انجام یک واکنش شیمیایی، روشی بسیار مؤثر و کارآمد برای پیشرفت واکنش و افزایش بازده آن می‌باشد. این محیط یکنواخت، غالباً با انحلال واکنشگرها در یک آلی مناسب صورت می‌گیرد.

محققان دریافته‌اند که با استفاده از سطوح جامدات معدنی به عنوان یک بستر، توانایی تسریع بسیاری از واکنشهای شیمیایی را دارند [۱]. بحث ما، پیرامون بسترها و واکنشگرهای نشانده شده روی بستر می‌باشد. در اینگونه بسترها، کمپلکس‌های فلزی یا دیگر یونها به طور ویژه‌ای روی بستر قرار گرفته‌اند. درحقیقت، نقش یک بستر افزایش سطح تماس یک واکنشگر می‌باشد.

واکنشگرها در فرم خالص خیلی بیشتر مصرف می‌شوند تا زمانیکه روی یک بستر هستند. بنابراین با نشان دادن یک کاتالیست روی بستر، از کاتالیست استفاده مؤثرتری را می‌توان انتظار داشت (نسبت به سیستم کاتالیزوری خالص). همچنین انتشار کاتالیست‌های فلزی روی بستر، از تراکم آنها تحت شرایط واکنش جلوگیری می‌کند. مفهوم واکنشگرهای نشانده شده روی بستر^۱ به سال ۱۹۲۴ برمی‌گردد که طی آن برای رسیدن به واکنشهای انتخابی با شرایط ملایم، از واکنشگرهای شیمیایی روی جامدهای خلل و فرج دار استفاده شد [۲].

۱-۱) مزایای استفاده از بسترها:

مزایای متعددی در استفاده از بسترها در مقایسه با واکنشهای بدون بستر در سنتز آلی وجود دارد که به صورت زیر می‌توان آنها را بیان نمود [۳-۵]:

- ۱- مسائل و مشکلات زیست محیطی طی بازیابی محصول به حداقل می‌رسد.
- ۲- به علت جذب شیمیایی مواد سمی، کار با آنها دارای ایمنی بیشتری است.
- ۳- دارای پایداری مکانیکی و حرارتی خوبی هستند، بطوریکه در صورت لزوم با افزایش دما می‌توان به سرعت‌های بالاتر رسید.
- ۴- با وجود پیوند کامل واکنشگرها با بستر جامد، آلودگی محصول کاهش می‌یابد.
- ۵- واکنشگرها به خوبی روی بستر پخش شده‌اند. این امر سبب پیشرفت مهمی در واکنش پذیری می‌شود و دیگر به دماهای بالاتر نیازی نیست. چرا که واکنشگرها با جذب شیمیایی روی بستر (با توجه به شکست

^۱) Supported reagent

پیوند) فعال می‌شوند. همچنین عوامل فیزیکی همچون افزایش سرعت برخورد میان واکنش دهنده‌ها، می‌تواند باعث واکنش پذیری بیشتری شود.

۶- خیلی از مواد معدنی، اکسندادهای قوی هستند و گاهی اوقات باعث انفجار می‌شوند. فعالیت این مواد با جذب روی سطح جامد، کمتر می‌شود.

۷- با توجه به نوع خلل و فرج و جذب سطحی واکنشگرها، انتخابگری واکنش افزایش می‌یابد.

۱-۲) خواص شیمیایی جامدات و سطوح

بسترهای مختلفی وجود دارند که مانند پلیمرهای آلی نرم و یا نظیر سطوح فلزی و اکسیدهای فلزی، سخت می‌باشند [۳].

از آنجائیکه فقط اتمهای سطح مواد جامد می‌توانند با مولکولهای واکنشگر واکنش بدهند. بنابراین ایجاد فازهای فعال با پراکندگی بالا برای افزایش مساحت سطح از اهمیت بالایی برخوردار است. همچنین ما می‌توانیم با ساخت بلورهای کوچک و یا تولید لایه های نازک یا ایجاد ساختار خلل و فرج دار، سطح مورد نظر را برای واکنش زیاد کنیم. این امر باعث افزایش تعداد مکانهای فعال شده و در نتیجه جذب ترکیبات افزایش می‌یابد.

سطح تماس سیلیکاژل های تجاری و زئولیتها بالاست. درحالیکه خاک و آلومین سطح تماس کمتری دارند تقریباً ۸۰ درصد سطح تماس اکثر بسترها داخل حفره ها و خلل و فرجها است. با پرکردن خلل و فرج با یک واکنشگر قطبی، سطح تماس کاهش می‌یابد.

بسترهایی که تحت شرایط عادی به طور عمومی استفاده می‌شوند دارای سطوح کم و بیش هیدروکسیله شده با تعداد کمی از پل‌های سیلوکسان (Si-O-Si) هستند. پل‌های سیلوکسان تحت تأثیر کلریدریک اسید آبی می‌توانند به گروههای Si-OH تبدیل شوند سطوح هیدروکسیله شده با سیلیکا و دیگر مواد ننگه دارنده، شدیداً قطبی هستند. گروههای هیدروکسیل به اتصال مولکولها به سطح کمک کرده و بنابراین واکنش را تسهیل می‌کنند. متأسفانه آنها می‌توانند با مولکولهای محصول نیز اتصال برقرار کنند [۴].

۱-۳) طبقه بندی جامدات و سطوح به عنوان بستر

از لحاظ ساختاری، سطوح به دسته‌های مختلف طبقه بندی می‌شوند. مهمترین سطوح شناخته شده عبارتند از: پلیمرهای آلی، فلزات، کربن، اکسیدهای معدنی، زئولیت‌ها و مواد خاکی [۵].

۱-۳-۱) پلیمرهای آلی:

از بسترهای پلیمری، عمدتاً برای نشان دادن کاتالیستها و واکنش دهنده‌ها استفاده می‌شود ساختار و واکنش پذیری آنها، بیشتر شبیه مولکولهای آلی انحلال پذیر است. دامنه کاربرد آنها از پلیمرهای آلی خطی محلول تا پلیمرهای آلی با زنجیر جانبی نامحلول می‌باشد. مزیت پلیمرهای نامحلول جداسازی آسان آنها از مایع در هنگام صاف کردن است. پلیمرهای محلول را نیز می‌توان به آسانی رسوب داد. عامل‌های شیمیایی نظیر اسیدها و بازها و اکسندها و کاهنده‌ها که در شیمی محلول کاربرد دارند را می‌توان به پلیمر آلی چسباند. واکنشگرهای نشانده شده روی پلیمر، کاربردهای متعددی دارند، اما دارای معایبی چون پایداری حرارتی کم، قیمت بالا و تمایل به حجیم شدن در حلال هستند [۶,۷].

از بسترهای پلیمری برای به دام انداختن مولکولهای سمی، بدبو، واکنشگرهای ناپایدار و یا قابل انفجار نیز استفاده شده است. [۸] پلیمرهای آلی، با در نظر گرفتن خواص آنها به گروههای زیر تقسیم می‌شوند:

۱- پلیمرهای اسیدی (مانند رزین های پلی استایرن سولفات شده) [۹] پلیمرهای بازی (مانند رزین زوج یون پلی وینیل پیریدین و آمین نوع چهارم) [۱۰] پلیمرهای حاوی عوامل کاهنده (مانند بورهیدرید)، پلیمرهای حاوی عوامل اکسنده (مانند پراکسید، آمین هالوژن دار، ایمیدها) [۱۱]، و پلیمرهای حاوی هسته دوستها (مانند یونهاهای کلرید، فلورید) [۱۲].

۱-۳-۲) فلزات :

سطوح فلزی نیز به عنوان بستر واکنش بکار می‌روند. برای این منظور، سطح فلز باید تمیز باشد ولی در شرایط عادی، معمولاً فلز با لایه ای از اکسید پوشیده شده است و زمانی که فلز مورد استفاده قرار می‌گیرد، این لایه اکسید باید کنده شود. این عمل برای فلزات نجیب راحتتر بوده، برای فلزاتی نظیر آلومینیوم و منیزیم مشکل تر است [۴].

۱-۳-۳) کربن :

کربن فعال به صورت پودر با قطر ۱۰۰ میکرومتر و مساحت سطح $1500-800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ برای نشان دادن کاتالیست های فلزی بکار می‌رود. خواص فیزیکی و شیمیایی سطوح کربن نظیر پتانسیل جذب و رفتار اسیدی و اکسایش کاهشی، به گروه های عاملی چسبیده به آن بستگی دارد.

گرافیت که صورت دیگری از کربن در طبیعت می‌باشد نیز به عنوان کاتالیست و بعضی مواقع به عنوان بستر واکنش برای کاتالیستهای فلزی به کار می‌رود [۴].

۱-۳-۴) اکسیدهای معدنی :