

۸۷/۱/۱۰۷۶۱۸

۸۸/۱/۲۲



دانشگاه الزهراء (س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی آلی

عنوان

سنتر تک مرحله ای مشتقات بنزودی آزین ها، آکریدین ها، بنزایمیدازول ها

و دیگر واکنشهای چند جزئی در حضور نانو مواد متخلخل

استاد راهنما

دکتر قدسی محمدی زیارانی

استاد مشاور

دکتر علیرضا بدیعی

دانشجو

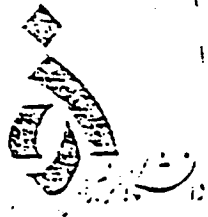
ملیحه حسن زاده

شهریور ۱۳۸۷

۱۱۰۱۶۸



۱۳۸۸ / ۱ / ۲۲



شماره پرونده: ۱۵۹۷۴
تاریخ: ۳/۷/۸۷
پرست

بسمه تعالی

بموجب نامه شماره ۱۵۹۷۴/ت مورخ ۳/۷/۸۷ جله دفاع از پایان نامه

خانم علیه مدرس زبان دانشجوی رشته شیمی دانشگاه علوم پایه

شماره دانشجویی ۵۵۱۴۷۴۷۴ در روز یکشنبه مورخ ۱۴/۷/۸۷ تحت عنوان سینتتیک

تولید کربن دیوکسید از گاز کربن دیوکسید و آب در محلول آب در حضور کاتالیزور سینتتیک

در اجلاس آکادمیک کتابخانه پایه ۱ بر گزار گردید.

ابتدا خانم علیه مدرس زبان گزارشی از کار پژوهشی خود را ارائه کردند و

سپس به سؤالات اعضاء حاضر در جله پاسخ دادند. در پایان هیات داوران رساله دانشجوی را با

نمره ۱۹/۵ و امتیاز عالی مورد قبول قرار دادند.

قرار ندادند.

هیات داوران:

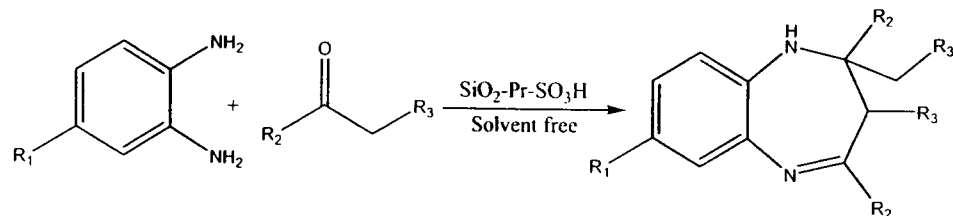
۱. استاد راجنا سرکار خانم دکتر محمد زارگان
۲. استاد مشاور حاج ابراهیم دکتر پور
۳. داور حاج ابراهیم دکتر پور
۴. داور حاج ابراهیم دکتر پور

نام و نام خانوادگی مدیر گروه خانم دکتر شازی زارگان

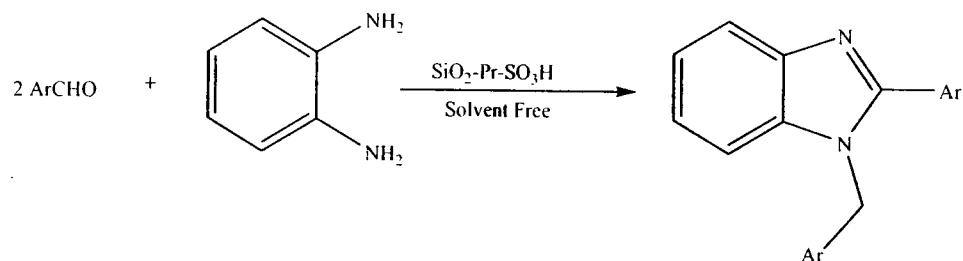
نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده علوم پایه
یا نماینده دانشکده در شورای تحصیلات تکمیلی دانشگاه
دکتر رضا شادمانی

چکیده

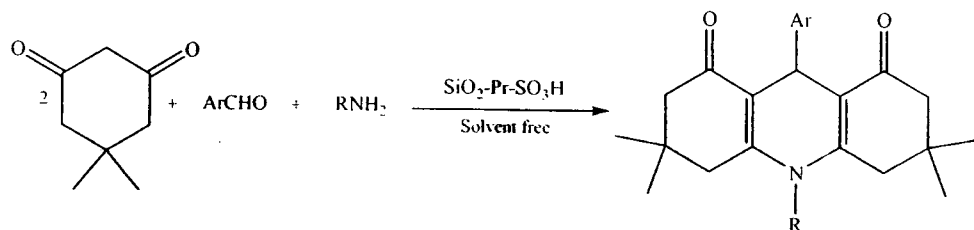
سیلیکا سولفونیک اسید کاتالیزور مناسبی جهت سنتز مشتقات ۲-و ۳-دی هیدرو-۱-۱-او-۵-بنزودی آزین ها در واکنش های تک مرحله ای می باشد. مشتقات بنزودی آزین ها از طریق واکنش تراکمی بین کتون های متنوع و ارتوفیلین دی آمین، در شرایط بدون حلال در حضور کاتالیزور $\text{SiO}_2\text{-Pr-SO}_3\text{H}$ سنتز شدند.



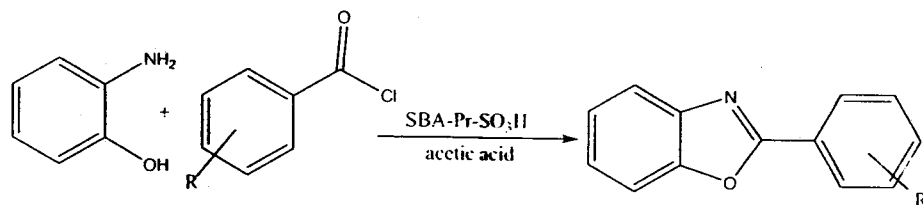
مشتقات ۲-آریل-۱-آریل-۱-متیل-۱-او-۳-بنزایمیدازول ها از مشتقات آلدهید های آروماتیک و ارتوفیلین دی آمین در حضور کاتالیزور $\text{SiO}_2\text{-R-SO}_3\text{H}$ در شرایط بدون حلال در دمای اتاق سنتز شدند.



مشتقات ۱-او-۸-دی اکسو-۸-کاهیدرواکریدین، از مشتقات آلدهید های آروماتیک و آمین آروماتیک و آلیفاتیک و دیمدون و در حضور کاتالیزور Silica-based sulfonic acid به عنوان نانوکاتالیست سنتز شدند. بازده واکنش ها بالا بود.



تعدادی از بنزوکسازول ها از واکنش تراکمی بین ارتوآمینوفنول و مشتقات بنزونیل کلرید با حضور کاتالیزور نانو حفره SBA-Pr-SO₃H سنتز شدند. واکنش ها در شرایط رفلاکس در حلال استیک اسید انجام شدند.



شماره صفحه	فهرست مطالب	عنوان
		فصل اول: نانوکاتالیست های اسیدی
۱	۱-۱-نانوتکنولوژی در دنیای امروز	
۱	۲-۱-کاتالیزورهای ناهمگن	
۳	۳-۱-اسید کاتالیست های مزوپور	
۵	۴-۱-ستتر نانو ذرات سیلیس به روش سل ژل	
۷	۵-۱-معرفی سیلیکا و ویژگی های آن	
۱۰	۶-۱-کاربردهای سیلیکازل	
۱۰	۷-۱-کاتالیست های هیبریدی آلی - معدنی	
۱۱	۸-۱-پیوند زدن ملکول های آلی به سطوح جامد	
۱۳	۹-۱-ادغام مستقیم مواد آلی: مواد مزوپور منظم	
۱۴	۱۰-۱-کاتالیست اسیدی	
۱۷	۱۱-۱-کاتالیست های انتقال فاز Silica-based	
۱۹	۱۲-۱-سیلیکا مزوپور SBA-15	
۲۴		منابع
		فصل دوم: واکنش های چند جزئی و تک ظرف
۲۶	۱-۲-مقدمه	
۲۶	۲-۲-واکنش های چند جزئی	
۳۲		منابع
		فصل سوم: ستتر تک مرحله ای مشتقات بنزودی آزین ها در حضور کاتالیست اسیدی
		SiO₂-Pr-SO₃H
۳۳		بخش اول: معرفی ملکول بنزودی آزین و مروری بر آن
۳۳	۱-۱-۳-مقدمه	
۳۳	۲-۱-۳-مروری بر کاربرد مشتقات بنزودی آزین ها	
۳۶	۳-۱-۳-روشهای ستتر ۲ و ۳-دی هیدرو-۱-H-۱-۵-بنزودی آزین ها	
۴۲	۴-۱-۳-واکنش های بنزودی آزین ها	
۴۵		بخش دوم: بخش تجربی
۴۵	۱-۲-۳-مشخصات دستگاه ها	
۴۵	۲-۲-۳-مواد شیمیایی	
۴۶	۳-۲-۳-روش کلی ستتر	
۴۶	۱-۳-۲-۳-فعال سازی کاتالیست	

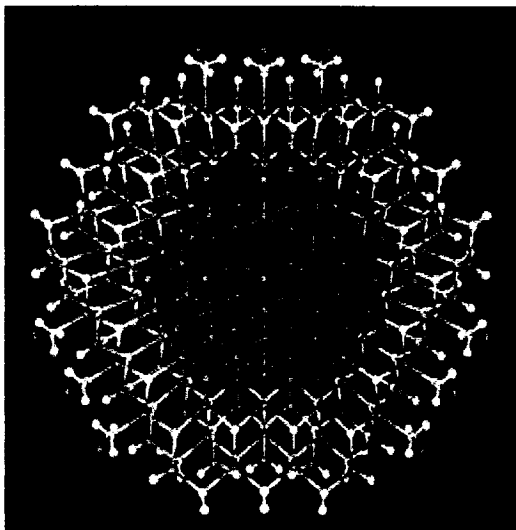
شماره صفحه	فهرست مطالب	عنوان
۷۶	۳-۲-۴-۲-استتر مشتقات ۲-آریل-۱-آریل متیل-H۱-۳-او-بنزایمیدازول	
۷۷	۳-۲-۴-۴-جدول نتایج مشتقات ۲-آریل-۱-آریل متیل-H۱-۳-او-بنزایمیدازول	
۸۰		بخش سوم: بحث و بررسی
۸۰		۳-۴-۱- بررسی روش پژوهش
۸۱		۳-۴-۲- بررسی اثر استخلاف
۸۱		۳-۴-۳- بررسی مکانیسم واکنش
۸۳		۳-۴-۴- تفسیر طیف
۸۳		۳-۴-۱- طیف IR
۸۳		۳-۴-۲- طیف ¹ HNMR
۸۴		۳-۴-۳- طیف Mass
۸۵		۳-۴-۵- جدول داده های اسپکتروسکوپی
۸۸		بخش چهارم: نتیجه گیری
۸۸		۳-۴-۱- نتیجه پژوهش
۸۹		منابع
۹۱		پیوست (۲)
	فصل پنجم: سنتز تک مرحله ای مشتقات آکریدین ها در حضور کاتالیست اسیدی SiO₂-Pr-SO₃H	
۹۶		بخش اول: معرفی ملکول آکریدین و مروری بر آن
۹۶		۵-۱-۱- مقدمه
۹۶		۵-۱-۲- مروری بر کاربردهای مشتقات آکریدین ها
۹۸		۵-۱-۳- روش های سنتز آکریدین ها
۱۰۲		۵-۱-۴- واکنش های آکریدین ها
۱۰۵		بخش دوم: بخش تجربی
۱۰۵		۵-۲-۱- مشخصات دستگاه ها
۱۰۵		۵-۲-۲- مواد شیمیایی
۱۰۶		۵-۲-۳- روش کلی سنتز
۱۰۶		۵-۲-۱- طریقه فعال سازی کاتالیست
۱۰۶		۵-۲-۲- سنتز مشتقات او ۸-دی اکسو-دکاهیدرواکریدین
۱۰۷		۵-۲-۴- جدول نتایج تهیه مشتقات او ۸-دی اکسو-دکاهیدرواکریدین
۱۱۱		بخش سوم: بحث و بررسی
۱۱۱		۵-۳-۱- بررسی روش پژوهش

شماره صفحه	فهرست مطالب	عنوان
۱۱۲	۲-۳-۵- بررسی اثر استخلاف	
۱۱۲	۳-۳-۵- بررسی مکانیسم واکنش	
۱۱۴	۴-۳-۵- تفسیر طیف	
۱۱۴	۱-۴-۳-۵- طیف IR	
۱۱۴	۲-۴-۳-۵- طیف $^1\text{HNMR}$	
۱۱۵	۳-۴-۳-۵- طیف Mass	
۱۱۶	۵-۳-۵- جدول داده های طیفی مشتقات ۸-دی اکسودکاهیدرواکریدین	
۱۲۰	بخش چهارم: نتیجه گیری	
۱۲۰	۱-۴-۵- نتیجه پژوهش	
۱۲۱	منابع	
۱۲۲	پیوست (۳)	
	فصل ششم: سنتز تک مرحله ای مشتقات بنزوکسازول ها در حضور کاتالیزور SBA-Pr-SO₃H	
۱۳۱	بخش اول: معرفی بنزوکسازول و مروری بر آن	
۱۳۱	۱-۱-۶- مقدمه	
۱۳۱	۲-۱-۶- مروری بر کاربردهای بنزوکسازول ها	
۱۳۲	۳-۱-۶- روش های سنتز بنزوکسازول ها	
۱۳۶	۴-۱-۶- واکنش های بنزوکسازول ها	
۱۳۶	۱-۴-۱-۶- واکنش هیدرولیز	
۱۳۷	۲-۴-۱-۶- واکنش اکسایش	
۱۳۷	۳-۴-۱-۶- واکنش کاهش	
۱۳۸	۴-۴-۱-۶- واکنش های جایگزینی	
۱۴۰	بخش دوم: بخش تجربی	
۱۴۰	۱-۲-۶- مشخصات دستگاه ها	
۱۴۰	۲-۲-۶- مواد شیمیایی	
۱۴۱	۳-۲-۶- روش کلی سنتز	
۱۴۱	۱-۳-۲-۶- طریقه فعال سازی کاتالیست	
۱۴۱	۲-۳-۲-۶- سنتز مشتقات ۲-آریل بنزوکسازول	
۱۴۲	۴-۲-۶- جدول نتایج تهیه مشتقات ۲-آریل بنزوکسازول	
۱۴۴	بخش سوم: بحث و بررسی	
۱۴۴	۱-۳-۶- بررسی روش پژوهش	

شماره صفحه	فهرست مطالب	عنوان
۱۴۵	۲-۳-۶- بررسی اثر استخلاف	
۱۴۵	۳-۳-۶- بررسی مکانیسم واکنش	
۱۴۷	۴-۳-۶- تفسیر طیف	
۱۴۷	۱-۴-۳-۶- طیف IR	
۱۴۷	۲-۴-۳-۶- طیف ¹ HNMR	
۱۴۷	۳-۴-۳-۶- طیف Mass	
۱۴۸	۵-۳-۶- جدول داده های اسپکتروسکوپی مشتقات بنزوکسازول	
۱۵۰	بخش چهارم: نتیجه گیری	
۱۵۰	۱-۴-۶- نتیجه پژوهش	
۱۵۱		منابع
۱۵۳		پیوست (۴)

فصل اول:

نانو کاتالیست های اسیدی



۱-۱- نانوتکنولوژی در دنیای امروز

نانو ذرات به علت کاربردهای متنوع و متعدد در صنایع مختلفی مانند صنایع آرایشی بهداشتی، صنایع اپتیکی و الکترونیکی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند. دانشمندان در ده گذشته نیز با فناوری نانو آشنا بودند، اما از آنجا که ابزارهای آزمایشگاهی لازم هنوز اختراع نشده بودند نمی توانستند به اقدامات عملی در این زمینه دست بزنند. در ده ۱۹۹۰ محققانی که ذرات میکرومتری را تهیه کردند در گزارش توزیع اندازه ذرات آزمایش شده به وجود ذرات نانومتری اشاره نمودند. ساختارهایی در مقیاس نانو مانند نانو ذرات و نانولایه ها دارای نسبت سطح به حجم بالایی هستند که آنها را برای استفاده در مواد کامپوزیت^۱، واکنش های شیمیایی، تهیه دارو و ذخیره انرژی ایده آل می سازد. سرامیک های نانو ساختاری غالباً سخت تر و غیرشکننده تر از مشابه مقیاس میکرونی خود هستند. وسایل الکترونیکی جدید، مدارهای کوچکتر و سریعتر و... با مصرف خیلی کمتر می توانند با کنترل واکنش ها در نانو ساختار بطور همزمان بدست آیند. اینها تنها اندکی از فواید و مزایای تهیه مواد در مقیاس نانومتر است. کاتالیزورهای مقیاس نانو راندمان واکنش های شیمیایی و احتراق را افزایش داده و به میزان چشمگیری از مواد زائد و آلودگی آن کم می کنند. در این میان نانو کاتالیست های اسیدی به دلیل برتری هایی که نسبت به کاتالیست های معدنی دارند از جایگاه ویژه ای برخوردارند. کاتالیزورهای اسیدی هتروژن به راحتی از محیط واکنش های شیمیایی جدا می شوند و همچنین مقادیر پس مانده های سمی تولیدی با استفاده از آنها به حداقل می رسد [۱].

۱-۲- کاتالیزورهای ناهمگن

در یک کاتالیزور ناهمگن یا کاتالیزور سطحی، مواد واکنش دهنده و کاتالیزور در دو فاز مجزا کنار هم هستند و واکنش در سطح کاتالیزور صورت می گیرد. هنگام استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن، مواد واکنش دهنده عمدتاً از طریق جذب سطحی شیمیایی بر سطح کاتالیزور متصل می شوند. جذب سطحی فرآیندی است که در جریان آن مولکول ها به سطح جسمی جامد می چسبند. در جذب سطحی فیزیکی معمولی، مولکول ها، بوسیله

^۱ Composite

نیروهای واندروالسی به سطح ماده جاذب، متصل می شوند. بنابراین مولکول هایی از گاز که جذب سطحی شده اند، تا همان حد تحت تاثیر قرار گرفته اند که گویی مایع شده باشند. در جذب سطحی شیمیایی، مولکول های جذب شده، با پیوندهایی که قابل مقایسه با پیوندهای شیمیایی است، به سطح ماده کاتالیزور نگه داشته می شوند. در فرآیند تشکیل پیوند با ماده جاذب، مولکول هایی که به طور شیمیایی جذب شده اند، دچار تغییر آرایش الکترونی درونی می شوند. پیوندهای درون بعضی از مولکول ها کشیده و ضعیف و حتی پیوند بعضی از آنها شکسته می شود. به طور کلی کاتالیست های هتروژن مزایای بسیاری را نسبت به کاتالیست های هموزن همتای خود دارند که از آن جمله می توان به موارد زیر اشاره کرد [۱۹]:

۱. دوستانار محیط زیست و مطابق اصول شیمی سبز هستند.
۲. گزینش پذیری نسبتاً بالایی در واکنش های شیمیایی دارند.
۳. پس از فعال سازی به دفعات می توان از آنها استفاده کرد.
۴. به سادگی و با یک صاف کردن از محیط واکنش جدا می شوند.

از عوامل موثر در فعالیت کاتالیزور می توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. سطح کاتالیزور

۲. قدرت و استحکام پیوند جذبی

به طرق مختلف می توان سطح کاتالیزور را افزایش داد که بطور مثال چند نمونه از آن ذکر می شود:

- پودر کردن یعنی افزایش سطح کاتالیزور بطریق فیزیکی
- ایجاد خلل و فرج و کانال های بسیار ظریف میکروسکوپی در بدنه کاتالیزور

- نشان دادن کاتالیزور روی بستری از آلومینا^۱ و زئولیت^۲
- متخلخل کردن سطح کاتالیزور

۱-۳-اسید کاتالیست های مزوپور^۳

مواد متخلخل بر اساس اندازه حفرات به سه دسته تقسیم می شوند:

- میکروپور با قطر حفرات کمتر از ۲ نانومتر
- مزوپور با قطر حفرات بین ۲-۵۰ نانومتر
- ماکروپور با قطر حفرات بیش از ۱۰۰ نانومتر

در میان زئولیت ها و به طور کلی کاتالیزورهای ناهمگن دسترسی به مکان های فعال کاتالیزوری بوسیله اندازه حفره های کاتالیزور کنترل می شود. مزوپورها که پس از زئولیت ها شناسایی شدند، دارای مساحت سطح و حجم حفره بالاتری نسبت به زئولیت ها هستند، در نتیجه کاربردهای فراوان تری دارند. مزوپورها مواد معدنی هستند که اجازه می دهند ملکول های کوچکتر از یک اندازه مشخص به داخل فضاهای وسیع آنها وارد شوند که این امر، آنها را به عنوان کاتالیزورهای قابل توجه و جالب مطرح کرده است. مزوپورهایی که منحصراً از جنس سیلیس تشکیل شده اند از نظر بار الکتریکی خنثی بوده و در نتیجه فاقد اسیدیته برونستد می باشند. مواد MCM-41 از سیلیکای بی شکل ساخته شده اند و دارای ساختار منظم با حفرات متوسط و یکنواخت به شکل لانه زنبور هستند. این حفرات توسط لایه های نازک سیلیسی از هم جدا شده اند که ضخامت این لایه ها تقریباً ۱-۱/۵ نانومتر است. این مواد دارای تخلخل و سطح مخصوص بسیار بالا (1000 gr/m^2) هستند. چگالی این مواد نسبتاً پائین است و اندازه

¹ Alumina

² Zeolite

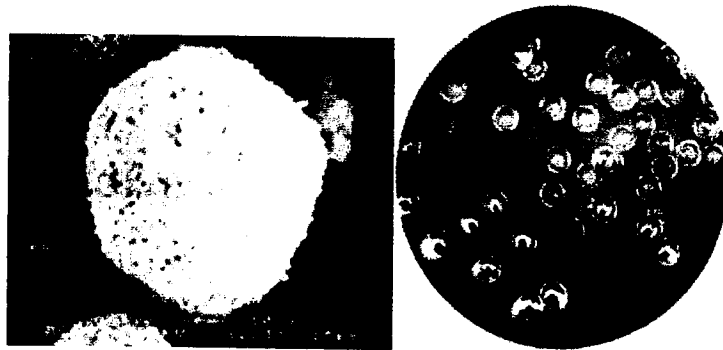
³ Mesopore

حفرات آن به صورت یکسان توزیع شده است. روش سنتز این مواد سل ژل¹ است و برای ساخت آنها از یک منبع سیلیسی و یک عامل قالب گیر استفاده می شود که عامل قالب گیر، عمدتاً یون های آمین چهارتایی با طول زنجیر بلند و قطر محصول به دست آمده، تابع طول زنجیر قالب گیر است. از این مواد می توان در کاربردهای بیوتکنولوژی و نانوتکنولوژی و در کاربردهای کاتالیستی به عنوان پایه کاتالیست استفاده کرد [۲]. مواد مزوپور عامل دار شده مکان های مناسبی برای جذب سطحی جهت واکنش بین سطوح جامد و ملکول های آلی را فراهم می کند. گروه های سیلانول MCM-41 گرمادهی شده از طریق سیلیلاسیون با ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) در فرایند عامل دار کردن جامد شرکت می کنند. این سیستم های هیبریدی می توانند به صورت شناساگر و عامل کی لیت ساز انتخابی عمل کنند. جامدات مزوپور منظم (مانند MCM-41 و SBA-15) با ساختار بسیار منظم و با قطر منافذ در حدود (۲-۳۰) نانومتر و حجم حفرات بزرگ و مساحت سطح بالا می توانند بستر مناسبی برای تثبیت انواع کاتالیزورها باشند. این خصیصه مزیت مهمی نسبت به جامدات بی شکل محسوب می شود. همچنین جامدات مزوپور منظم نسبت به پلیمرهای آلی نیز مزیت قابل توجهی دارند زیرا هم ارزان قیمت ترند و هم پایداری حرارتی و شیمیایی بالاتری نسبت به بسترهای پلیمری دارند. از مزایای بستر SBA-15 می توان به بزرگ بودن اندازه حفرات و پایداری بالای حرارتی و هیدرو حرارتی آن نسبت به دسته دیگر این جامدات مانند MCM-41 اشاره کرد.

¹ Sol gel

۴-۱- سنتز نانو ذرات سیلیس به روش سل ژل

سیلیس در ایران به وفور یافت می شود، این ماده از دو عنصر سیلیسیوم و اکسیژن تشکیل شده و از لحاظ ساختاری شبیه ساختار ملکول آب است. ذرات سیلیس در صنایعی چون الکترونیک، کاتالیزورها، پوشش و رنگدانه کاربرد وسیعی دارند. روش شیمیایی سنتز نانو ذرات سیلیس پر هزینه اند، بنابراین دانشمندان تلاش می کنند تا روش ها و منابع مقرون به صرفه بیابند. در سال ۲۰۰۴ زونگ هرنگ لیو^۱ پژوهشگر تایوانی برای اولین بار این ذرات را از شلتوک برنج سنتز کرد که از روش های بسیار ارزان قیمت محسوب می شود.



شمای (۱-۱): ذرات سیلیس

فرآیند سل - ژل روش جدیدی نیست. در سال ۱۸۰۰ «ابل من»^۲ به طور اتفاقی مشاهده کرد که تتراکلرید سیلیکون - که در ظرف رها شده بود- ابتدا هیدرولیز و سپس به ژل تبدیل شد. در سال ۱۹۵۰ باب مطالعات گسترده ای در سنتز سرامیک ها و ساختارهای شیشه ای با استفاده از این روش آغاز شد. شایان ذکر است که با این روش، بسیاری از اکسیدهای غیرآلی مانند TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 سنتز شدند. در این فرآیند با استفاده از مواد اولیه، ابتدا سل تشکیل می شود. سل محلولی کلونیدی، حاوی ذرات معلق است. بعد از این واکنش، ژل تشکیل می شود. ژل سوسپانسیونی است که شکل ظرف را به خود می گیرد و خواص کشسانی از خود نشان می دهد. ماده اولیه ای که در این روش مورد استفاده قرار می گیرد، الکوکی سیلان نام دارد. این ماده از تأثیر شبه

^۱ Tzong Horng Liou

^۲ Ebelmen

فلزات بر الکل تهیه می‌شود. تهیه این ماده بسیار مشکل است و در دنیا دو کمپانی صنایع شیمیایی قادر به تهیه آن هستند. الکوکی سیلان ماده‌ای گران قیمت به شمار می‌رود. در عوض، با استفاده از این ماده اولیه می‌توان به محصولاتی با خلوص بالا در مدت زمان کوتاه دست یافت. از سیلیسیت سدیم نیز می‌توان برای تهیه ذرات نانومتری سیلیس استفاده کرد. مشکل این است که خلوص محصولات حاصل از این ماده اولیه بالا نیست و نیاز به شست و شوی طولانی مدت دارد تا ناخالصی‌ها از محصول نهایی خارج شود. برای سنتز نانوذرات سیلیس، به الکوکی سیلان، آب و الکل نیاز است. از آنجا که الکوکی سیلان در آب حل نمی‌شود، بنابراین، باید از ماده‌ای استفاده کرد که هم الکوکی سیلان در آن حل شود و هم خود این ماده محلول در آب باشد. به این منظور، از الکل استفاده می‌کنیم. از طرف دیگر، واکنش دو ماده آب و الکوکی سیلان بسیار کند است و با افزودن الکل، سیستم رقیق‌تر هم می‌شود. در نتیجه سرعت واکنش باز هم کاهش می‌یابد. برای افزایش سرعت واکنش، می‌توان از کاتالیزور استفاده کرد. کاتالیزوری را که برای انجام سریع این واکنش مورد استفاده قرار می‌دهیم باید به گونه‌ای باشد که بعد از انجام واکنش بتوان آن را به راحتی از سیستم خارج کرد.

در گزارش محققان، هم از اسیدها و هم از بازها به عنوان کاتالیزور در سنتز ذرات سیلیس استفاده شده است که هر کدام مزایا و معایب خود را دارند. در محیطی با خاصیت بازی، ذرات تا اندازه ۱۰۰ تا ۲۰۰ نانومتر به سرعت رشد می‌کنند و نیروی دافعه جرمی باعث می‌شود که ذرات جدا از هم باقی بمانند. در محیط اسیدی اندازه ذرات تا ۲ الی ۴ نانومتر متوقف می‌شوند، ولی در ادامه فرآیند به سرعت به هم می‌پیوندند و ذرات بزرگتر را تشکیل می‌دهند. برای سنتز نانوذرات سیلیس، از کاتالیزور آمونیاک استفاده می‌شود. از مزایای آمونیاک این است که نقطه جوش پایین دارد و به سرعت از سیستم بیرون می‌رود، ولی از اسیدهایی چون اسید کلریدریک، اسید نیتریک و اسید استیک نیز می‌توان استفاده کرد که نقطه جوش بالایی دارند. بنابراین، خارج کردن آنها از سیستم کار راحتی نیست. از معایب دیگر این کاتالیزورها این است که باعث ایجاد لیگاندی‌های با محصولاتی می‌شوند که دیگر نمی‌توان محصول را با همان پیوندهای شیمیایی مورد نظر تهیه کرد. در محیط اسیدی به علت وجود H^+ در محیط،

گروه الکوکسی به سرعت پروتون های H^+ را جذب می کند و چگالی ابرالکترونی سیلیکون کاهش خواهد یافت. بنابراین، برای مورد حمله قرار گرفتن بوسیله مولکول های آب مستعد خواهند شد. بعد از فرآیند هیدرولیز، مونومرها و دی مرهای تشکیل شده به هم می پیوندند. با افزایش پیوندهای سیلوکسان، مولکول های منفرد به یکدیگر ملحق شده و تشکیل سُل می دهند. سپس دانه های تشکیل شده به یکدیگر می پیوندند و یک شبکه سه بُعدی را که همان ژل است، ایجاد می کنند.

با خشک کردن این محلول، می توان ذرات نانومتری سیلیس را تهیه کرد [۳].

۱-۵- معرفی سیلیس و ویژگی های آن

نگهدارنده های معدنی زیادی وجود دارند، که شامل سیلیس، آلومینا، کربن (به طور قابل توجه زغال چوب)، مونت موریلونیت، زئولیت، آلومینوسیلیکات ها، آلومینو فسفات ها و مواد خیلی پیچیده مانند هتروپلی اسیدها می باشند. این مواد می توانند به اشکالی با سطح مؤثر بالا ($1000-100 \text{ g/m}^2$) و با خلل و فرج معمولی با قطر متوسط منفذ از زئولیت های با خلل و فرج کوچکتر از 0.3 نانومتر تا تعدادی از سیلیکات هایی با خلل و فرج بزرگتر تا حداقل 100 نانومتر وجود داشته باشند. اندازه های کوچک چنین موادی از درشت تا خیلی ریز (کوچکتر از 1 میکرومتر) مرتب می شوند. مواد فوق می توانند براساس منشأ تشکیل به صورت زیر طبقه بندی شوند:

۱) متبلور با ساختمان منفذ منظم و خیلی باریک (مانند زئولیت)

۲) مواد بی شکل با یک محدوده وسیع از ساختارهای منفذدار و توزیع اندازه منفذ گسترده که می توانند تا

چندین نانومتر مرتب شوند (مانند سیلیکاژل)

۳) ساختارهای لایه ای اعطاف پذیر (مانند خاک مونت موریلونیت)

یک دلیل مهم برای انتخاب یک نگهدارنده (بستر) به دست آوردن گزینش پذیری است. بر هم کنش این

نگهدارنده ها با مکان های فعال در سطح یا داخل منافذ یک جامد-ساختار یا شکل مولکول ها را تغییر می دهد، به

طوری که انرژی های فعالسازی مسیرهای یک واکنش خاص پایین آورده می شود و به عنوان مثال از طریق پروتونه کردن، جذب شیمیایی تفکیکی و همچنین تغییر خواص هندسی و الکترونیکی جامد (مانند منافذ داخل میکروپورزئولیت) می تواند فشارهایی را روی نفوذ به مکان های فعال و شکل حالت گذار وارد کند، چنین فشارهایی باعث کنترل سینتیکی بر مسیرهای واکنش و در نتیجه توزیع محصول غیر ترمودینامیکی یعنی انتخابگری کاتالیزوری می شود [۴].

اصطلاح سیلیکا برای توصیف اشکال پلیمری دی اکسید سیلیسیم (SiO_2)، فرم های کریستالی هیدراته و بدون آب، میکروکریستال و بی شکل می باشد. سیلیکا از جمله فراوانترین مواد معدنی است که به فرم های کریستالی خاص مانند کوارتز و کریستوبالیت) به عنوان سیلیکات در ترکیب با تعدادی دیگر از اکسیدها یافت می شود. سیلیکاهای بی شکل ممکن است یا به صورت سیلیکاهای شیشه ای با دانسیته بالا (مانند شیشه) یا سیلیکاهای بی شکل با دانسیته پایین (مانند سیلیکاژل، اسید سیلیسیک و غیره) موجود باشند.

سیلیکاهای بی شکل با دانسیته پایین عموماً به خاطر سطح موثر و نفوذپذیری زیادشان، بیشترین استفاده را به عنوان جاذب و تثبیت کننده های کاتالیزوری دارند.

سطح سیلیکای بی شکل شامل سیلوکسان (Si-O-Si)، گروه های سیلانول Si-OH می باشد. گروه های سیلانول هیدروفیل هستند و سیلیکاژل هایی می دهند که خاصیت ویژه آنها جذب آب می باشد. به علاوه گروه های سیلانول اسیدهای ضعیفی هستند، بنابراین سیلیکاهای بی شکل می توانند جهت کاتالیز کردن واکنش های اسیدی استفاده شوند. در بیشتر موارد سطح سیلیکات خاصیت اسیدی خیلی ضعیفی دارد تا به طور شیمیایی در عمل کاتالیزوری شرکت کند (یعنی سیلیکا روی ثابت سرعت واکنش با کاهش انرژی فعالسازی اثری ندارد)، اگر چه جذب فیزیکی واکنش دهنده ها از فاز گازی یا محلول به سطوح سیلیکا، باعث افزایش موضعی در غلظت می شود که این خود سرعت واکنش را افزایش می دهد. سیلیکاهای بی شکل به مقدار زیادی به عنوان نگهدارنده کاتالیزورها (مانند فلزهای گروه پلاتین و غیره) استفاده می شوند. سطح موثر و فضای خالی بزرگ آنها، کاتالیزورها را قادر می

سازد که به شکل های خیلی پراکنده تثبیت شوند. به علاوه بر هم کنش های کاتالیزور نگهدارنده مانع متخلخل شدن شده و بدین وسیله طول عمر کاتالیزور را بهبود می بخشد. لازم به ذکر است که سیلیکا آلومیناهای اسیدی بی شکل در مقیاس وسیع به عنوان کاتالیزورهای کراکینگ قبل از معرفی کاتالیزورهای زئولیت استفاده می شدند [5]. طبیعت کاتالیزور جامد، تعداد مکان های فعال کاتالیزوری، نحوه توزیع آنها روی سطح جامد و دسترسی آنها به مولکول های واکنش دهنده و فعالیت آنها، خواص اساسی است که می توان به وسیله طبیعت و هر نوع عملکرد ماده نگهدارنده، روش تهیه کاتالیزور، فعالیت و استفاده مجدد آن در سیستم واکنش تحت تأثیر قرار می گیرد. طبیعت سطح نگهدارنده در یک معرف تثبیت شده نیز خیلی مهم است چون تأثیر کلی بر قطبیت سطح و بنابراین خواص جذب سطحی و سرعت های بازیافت کاتالیزوری دارد. تعداد کانال های فعال مستقیماً وابسته به سطوح قابل دسترسی جامد، کارائی و عملکرد سطوح می باشد. قاعده اصلی نهفته در تهیه نخستین معرف های تثبیت شده، افزایش سطح مؤثر معرف بود. این افزایش وابسته به موارد زیر می باشد:

۱- سطح مؤثر ماده نگهدارنده

۲- پراکندگی معرف

۳- تغییرات ساختمانی متج شده از واکنش بین نگهدارنده و معرف

سیلیکاژل و آلومینا مثال هایی از اکسیدهای معدنی بی شکل هستند، ساختمان سطح این مواد است که به طور ویژه مورد توجه می باشد و شیمیدان ها به خصوص شیمیدان های آلی به کشف روش های جدید برای انجام تبدیل های شیمیایی روی این سطوح ادامه می دهند. لازم است به این نکته اشاره شود که استفاده از مواد جامد معدنی بی شکل در واکنش ها عموماً به سه طبقه تقسیم می شوند:

الف) به عنوان نگهدارنده های غیرمحلول برای معرف های معدنی (مانند اکسیدکننده ها)

ب) به عنوان کاتالیزور یا نگهدارنده برای کاتالیزورها (مانند بنیان F) که می توانند واکنش ها را در یک فاز

هتروزن (ناهمگن) هدایت کنند. این مواد به طور قابل توجهی کاربردهای ویژه آن ها را ساده می کند.

ج) به عنوان محیط های بی نظیر برای واکنش های دو ملکولی (به ویژه در غیاب حلال) که می توانند روی جذب انتخابی و برای جهت گزینی واکنش های معین تأثیر بگذارند و تفاوت های ساختمانی را تشخیص دهند (مانند متوالکلیله کردن دی ال ها) [۶].

۱-۶- کاربرد های سیلیکاژل

مشکلات زیست محیطی، هزینه بر بودن برخی از این سیستم ها، گزینش پذیری کم، پایداری مکانیکی و گرمایی پایین، از معایب بسترهای معدنی می باشد. با الهام از این گزارشات و آگاهی از خصوصیات و مزایای انواع جامدات مزوپور منظم، ما را بر آن داشت تا از یک کاتالیزور جامد با یک بستر سیلیکایی منظم و مزوپور که از گزینش پذیری بالا و شرایط دوست دار محیط زیست نیز برخوردار باشد استفاده کنیم.

سیلیکاژل ها از لحاظ ظاهری به سه دسته تقسیم می شوند:

- سیلیکاژل گرانولی (پرک شده)
- سیلیکاژل کروی
- سیلیکاژل پودری هیدراته

در صورت داشتن مشخصات فیزیکی و شیمیایی یکسان، نوع شکل هیچگونه تأثیری در عملکرد ندارد فقط میزان افت فشار و مقدار فضای خالی در بسترهای سیلیکاژل دارای مقادیر متفاوتی خواهد بود. سیلیکاژل کروی کمترین میزان افت فشار فضای خالی را دارد. از سیلیکاژل گرانولی و کروی به عنوان ماده نگهدارنده استفاده می شود، اما سیلیکای پودری به دلیل دارا بودن ساختار حفره ای و فعال بودن سطح آن به عنوان بستر استفاده می شود [۴].

۱-۷- کاتالیست های هیبریدی آلی - معدنی

کاتالیست های جامد امکان بازیافت از محیط واکنش و به کارگیری دوباره را برای ما فراهم می کنند. این ویژگی یک فرایند صنعتی دوستدار محیط زیست را فراهم می کند و به پیشرفت مراحل پروژه از لحاظ اقتصادی

کمک می کند. کاتالیست های هتروژن معمول به لحاظ ساختاری دارای مکان های فعال نسبتاً محدودی هستند و بنابراین تعداد کمی از واکنش ها را می توانند کاتالیز کنند. کاتالیست های محلول آلی نسبت به این نوع کاتالیست ها تعداد بیشتری از انواع واکنش های مختلف را کاتالیز می کنند اما بندرت قابل بازیافت هستند. از آنجایی که کاتالیزورهای آلی شناخته شده تر هستند حرکت آنها به سمت جامدات برای تهیه کاتالیست های هیبریدی آلی- معدنی با بکارگیری تعدادی نظریه ها به نتایج خوبی می تواند برسد. هدف از بکارگیری مواد آلی در نیمی از ساختار این نوع کاتالیست ها، ایجاد سایت فعال می باشد، همچنین از جامدات برای تأمین طریقه بازیابی و امکان دو باره بکارگیری سایت فعال کاتالیست استفاده می شود. این هیبریدها از چندین روش قابل سنتز هستند:

- جذب سطحی گونه های آلی به داخل حفره های پوششی
- محبوس کردن ملکول های آلی در داخل حفره های پوششی
- اتصال گروه های عاملی مناسب با تشکیل پیوندهای کووالانسی
- سنتز مستقیم به داخل ماده کامپوزیت نهایی

پلیمرها از ترکیباتی هستند که می توانند در بخش آلی کاتالیست استفاده شوند و در بخش معدنی از سیلیسیم و یا آلومینیم می توانیم استفاده کنیم. بیشتر بحث ما بر روی کاتالیست هایی است که در ساختار آنها ذرات آلی از طریق پیوندهای کووالانسی به داخل حفرات جامد معدنی متصل شده اند.

۱-۸- پیوند زدن^۱ ملکول های آلی به سطوح جامد

روش های متعددی وجود دارند که در آنها گروه های آلی را به سطوح سیلیس با تشکیل پیوندهای کووالانسی متصل می کنند. تشکیل یک پیوند سیلیسیم- کربن میان بخش آلی و سطح جامد بدلیل پایداری پیوند سیلیسیم-

^۱ Grafting