



دانشگاه یزد

دانشکده علوم

گروه شیمی

پایان نامه

برای دریافت کارشناسی ارشد

شیمی آلی

تهیه و کاربرد نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SO}_3\text{H}$ در سنتز بیس (ایندولیل) آلکانها

استاد راهنما:

دکتر عباسعلی جعفری

استاد مشاور:

دکتر فاطمه تمدن

پژوهش و نگارش:

سروش سعیدی

مهر ماه ۱۳۹۱

مست خدای را

که باران رحمت بی حسابش لریانه بر سرم بارید و حوان نعمت بی دریغش عاتقانه در برم کشید

درماندگی ام را دسلیر شد و تادی می م را هم آهنگ

در من نه به چشم بندگی که به دیده می دوستی نگر است

پدر را قوت جانم و مادر را قوت روانم آفرید

و از ابر و باد و مه و خورشید و فلک تایار و یگانه را بادل امیدوارم، مهربان کرد...

تقدیم به پدرم، مادرم

سارا و سینای عزیزم

باساس از

استاد بزرگوارم آقای دلشیر عباسعلی جعفری که مهربانی و لطفشان راد این مسیر پابه پای حویس

دیدم و از چشمه می داست و تواضع شان خشیدم. در زنگاری که جامه می سالردی ایشان رابه تن

داستم، آسمان زندگی ام آبی و سرای دلم آفتابی بود.

استاد مشاور عزیزم خانم دلشیر فاطمه تمدن که بهر ای مادرانه، نگاه مهربان و بخند پر مهر شان، همواره مایه می

دلگرمی من بود.

دوست بی نظیر و معلم دلسوزم خانم باجر محمودی که سادی، امید و زندگی راد چشمان روشن،

دستان لرم و سمی و لطف بی دریغش دیدم و سادی، امید و زندگی آموحتم.

چکیده

در این پایان نامه روشی موثر برای سنتز بیس ایندول متانها در دمای اتاق و در زمان کوتاه با استفاده از نانوکاتالیزور مغناطیسی $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SO}_3\text{H}$ به عنوان یک کاتالیست قابل بازیافت، ارزان و در دسترس ارائه شده است. واکنش تراکمی ایندولها و آلدهیدها در حلال استونیتریل و در حضور $0/07$ گرم از نانوکاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SO}_3\text{H}$ در دمای اتاق انجام شده و بیس ایندول متان مربوطه با بازده خوب تا عالی بدست آمد. کاتالیست به آسانی با استفاده از یک آهنربای خارجی جدا و پس از شستشو با استون در دمای 40 درجه سانتیگراد در آون خشک گردید. کاتالیست بازیابی شده بدون کاهش در فعالیت کاتالیزوریتا چهار مرتبه مورد استفاده ی مجدد قرار گرفت. پس از جداسازی کاتالیست به مخلوط واکنش آب اضافه شد و محصول جامد به آسانی صاف شد.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول: مقدمه و مروری بر روش‌های سنتز بیس (ایندول-۳)-
۱	ایل)متان‌ها
۲	۱-۱-مقدمه
۳	۲-۱- نانو کاتالیست‌ها و نانو کاتالیست‌های مغناطیسی
۵	۳-۱- سنتز نانوذرات مغناطیسی
۶	۴-۱- سنتز کلاسیک از طریق هم‌رسوبی
۷	۵-۱- مروری بر واکنش‌های کاتالیست شده توسط نانوذرات مغناطیسی
۱۲	۶-۱- ویژگی‌های بیس‌ایندول متان‌ها (BIMs)
۱۲	۷-۱- مروری بر روش‌های سنتز ۳، ۳- بیس‌ایندول متان‌ها (3, 3-BIMs)
۲۳	فصل دوم: بخش تجربی
۲۴	۱-۲- بخش عمومی
۲۴	۱-۱-۱- واکنشگرها و مواد مورد استفاده
۲۴	۲-۱-۱- دستگاه‌های مورد استفاده
۲۴	۳-۱-۱- شناسایی محصولات واکنش
۲۴	۲-۲- آزمایش‌ها
۲۴	۱-۲-۲- سنتز Fe_3O_4 در دمای محیط
۲۵	۲-۲-۲- سنتز $Fe_3O_4-SO_3H$ در دمای محیط
۲۵	۳-۲-۲- سنتز ۳، ۳- بیس‌ایندول متان در دمای محیط (روش عمومی)
۲۶	۱-۳-۲-۲- سنتز ۳ (۱- هیدروژن-ایندول-۳- ایل)(فنیل)متیل)-۱- هیدروژن-ایندول در حضور کاتالیزور $Fe_3O_4-SO_3H$ (یک روش نمونه)
۲۷	۲-۳-۲-۲- داده‌های طیفی و نقاط ذوب مشتقات ۳، ۳- بیس‌ایندول متان‌ها

۳۵	فصل سوم: بحث و نتیجه گیری
۳۶	۳-۱- مقدمه
۳۶	۳-۲-۱- تهیه نانوذرات $Fe_3O_4-SO_3H$
۳۷	۳-۲-۲- شناسایی و تعیین خصوصیات ساختاری $Fe_3O_4-SO_3H$ با استفاده از SEM، XRD و FT-IR
۴۱	۳-۳- بررسی منحنی تیتراسیون پتانسیومتری Fe_3O_4 و $Fe_3O_4-SO_3H$
۴۲	۳-۴- سنتز ۳، ۳- بیس ایندول متانها
۴۲	۳-۴-۱- تعیین شرایط بهینه واکنش ایندول با آلدهید، در حلالهای مختلف
۴۳	۳-۴-۲- بررسی واکنش ایندول با بنزآلدهید در حضور مقادیر مختلف $Fe_3O_4-SO_3H$
۴۴	۳-۴-۳- بررسی واکنش ایندول با بنزآلدهید در حلال استونیتریل، در حضور $Fe_3O_4-SO_3H$
۴۸	۳-۴-۴- قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست $Fe_3O_4-SO_3H$ در واکنش مدل
۴۹	۳-۴-۵- تفسیر طیف یکی از مشتقات ۳، ۳- بیس ایندول متان
۵۰	۳-۴-۶- مقایسه فعالیت کاتالیستی $Fe_3O_4-SO_3H$ با سایر کاتالیزورها در سنتز بیس ایندول متانها
۵۱	۳-۴-۷- نتیجه گیری
۵۲	طیفهای $FT-IR$ ، ^{13}C NMR، 1H NMR محصولات واکنش
۶۷	مراجع

فهرست جداول

صفحه	عنوان
۴۳	جدول ۱-۳- بررسی واکنش ایندول با بنزآلدهید با حلال‌های مختلف در دمای محیط
۴۴	جدول ۲-۳- بررسی واکنش ایندول و بنزآلدهید در حضور مقادیر مختلف Fe_3O_4 در حلال استونیتریل و در دمای محیط SO_3H
۴۵	جدول ۳-۳- بررسی واکنش ایندول با آلدهیدهای مختلف در حضور ۰/۰۷ گرم Fe_3O_4 - SO_3H در حلال استونیتریل و در دمای محیط
۴۸	جدول ۴-۳- بررسی قابلیت بازیافت Fe_3O_4 - SO_3H
۵۰	جدول ۵-۳- مقایسه فعالیت کاتالیزوری Fe_3O_4 - SO_3H با سایر کاتالیزورها در واکنش ایندول با آلدهید

فصل اول

مقدمه و مروری بر روش‌های سنتز بیس (ایندول-۳-ایل) متان‌ها

کاتالیست‌ها راه جدیدی برای مواجهه با بحران انرژی و بحران پایداری به شمار می‌روند و بنابراین شاخه‌ای استراتژیک از علم محسوب می‌شوند. انرژی و پایداری دو مسئله چالش‌برانگیز از دیدگاه اجتماعی و اقتصاد جهانی هستند که به مفهوم شیمی سبز^۱ متصل شده و علم کاتالیست را خلاقانه‌تر می‌کنند. فلسفه نام‌گذاری شیمی سبز، تشویق تحقیقات شیمیایی و مهندسی به طراحی محصولات و فرایندهایی با حداقل استفاده و تولید مواد مضر است و بر همین اساس کاتالیست‌های سبز، به‌عنوان زیرمجموعه‌ای از مهمترین بخش‌های شیمی سبز می‌باشند. سنتزهای سبز و دوستدار محیط زیست در سال‌های اخیر نقش محوری را در افزایش بازده، عدم استفاده از حلال‌های فرار یا واکنش‌گرهای سمی و صرفه‌جویی در زمان واکنش بازی می‌کنند [۶-۱]. استفاده از منابع انرژی ریزموج و خورشیدی، حلال‌های با نقطه جوش بالا و فشار بخار کم مانند آب، مایعات یونی و سیال فوق بحرانی CO₂ [۷ و ۸] و همچنین کاتالیست‌های قابل بازیافت‌مؤثر به توسعه روش‌های سنتز سبز برای طیف وسیعی از ترکیبات کمک کرده است که به کاتالیست‌ها محدود نمی‌شوند بلکه شامل کاربردهای پزشکی، محیط زیستی و علم نانو نیز می‌شوند [۱۲-۶].

کاتالیست‌ها به دو شاخه گسترده همگن و ناهمگن تقسیم می‌شوند. در کاتالیست‌های همگن جایگاه فعال کاتالیست و واکنش‌گرها در یک فاز هستند. این سیستم‌ها اجازه برهمکنش بهتر بین ترکیبات را فراهم می‌کنند و نتایج بهتری را نیز در پی دارند. کاتالیست‌های همگن دارای مزایایی از جمله انتخاب پذیری بالا، TON^۲ بالا و بهینه‌سازی فعالیت کاتالیست هستند. همچنین با اصلاح ملکول‌های فعال کاتالیست، امکان شیمی‌گزینی و انانتیوگزینی کاتالیست فراهم می‌شود. اگرچه این کاتالیست‌ها به طور گسترده‌ای در صنایع مختلف استفاده می‌شوند ولی اغلب جدا کردن آن‌ها از محصول بعد از کامل شدن واکنش دشوار است. حتی زمانی که امکان جدا کردن آن از مخلوط واکنش باشد نیز احتمالاً مقدار کمی از کاتالیست (در حد ppm یا حتی ppb) در محصول نهایی باقی می‌ماند و خارج کردن کاتالیست از محصول ضروری است، زیرا آلودگی ناشی از فلزات به ویژه در داروها و صنایع دارویی به شدت کنترل می‌شود. یک راه غلبه بر این مشکل، ناهمگن

^۱Green chemistry

^۲Turn over number

کردن کاتالیست و ایجاد یک سیستم ناهمگن برای واکنش می‌باشد [۹-۱۲]. ناهمگن کردن کاتالیست‌ها عموماً شامل به تله انداختن یا اتصال کاتالیست‌ها با سطح یا خلل و فرج بستر جامدی مانند سیلیکات آلومینا است. اتصال کاتالیست با سطح می‌تواند بوسیله پیوندهای کووالانسی یا جذب ساده ملکول‌های فعال کاتالیست به وجود آید در حالی که اتصال کووالانسی کاتالیست با سطح مهم‌تر است. چون در این صورت اتصال کاتالیست به سطح به اندازه کافی محکم است تا در شرایط سخت واکنش شستشوی کاتالیست از سطح جدا نشود و دفعات استفاده‌ی مجدد از کاتالیست را چند برابر کند. با این حال مراکز فعال در کاتالیست‌های ناهمگن به اندازه کاتالیست‌های همگن در دسترس نیست و در نتیجه فعالیت کاتالیست‌های ناهمگن کمتر است. برای یکسان کردن فعالیت کاتالیست‌های ناهمگن، تلاش شد تا تمام مراکز بستر جامد متخلخل فعال شود ولی در اغلب موارد تنها مراکز فعال روی سطح خارجی بستر جامد متخلخل برای واکنش در دسترس هستند. هر چه یک سیستم کاتالیستی از نظر تعداد مراکز فعال شبیه یک سیستم همگن و از نظر سهولت جداسازی و بازیافت شبیه یک سیستم ناهمگن باشد مطلوب‌تر است. این هدف دوگانه با استفاده از نانوکاتالیست‌ها امکان‌پذیر است. نانو کاتالیست‌ها شکاف بین کاتالیست‌های همگن و ناهمگن را پر کرده و خواص مطلوب هر دو کاتالیست را دارا هستند.

۱-۲- نانوکاتالیست‌ها و نانوکاتالیست‌های مغناطیسی

یکی از خصوصیات تکنولوژی نانو، قابلیت استفاده آن تقریباً در تمام زمینه‌ها است. کشف نانوذرات (NPs)^۱ با اندازه، شکل و ترکیبات متنوع، مرزهای تکنولوژی را به جایی رسانده که دانشمندان در قرون گذشته حتی در رویا نیز تصور نمی‌کردند. امروزه کاربردهای زیادی از نانوذرات در زندگی روزانه ما معمول شده است، از نانو داروها و الکترونیک گرفته تا نانورنگ‌ها و دیگر نانومواد و نانوذرات. کارآیی یک کاتالیست به سطح آن بستگی دارد و چون نانو بهذرات بسیار کوچک با سطح بسیار زیاد اطلاق می‌شود، کاتالیست‌های خانواده‌ی نانو ویژگی‌های جالب جدیدی را نسبت به کاتالیست‌های معمولی دارند [۱۳ و ۱۴]. نانو کاتالیست‌ها به شدت در حال گسترش هستند و

^۱Nanoparticles

تلاش در این زمینه به طراحی کاتالیست‌هایی با فعالیت عالی، انتخاب‌پذیری زیاد و پایداری بالا کمک کرده‌است. رسیدن به این ویژگی‌ها با تغییرات اندازه، شکل، ترکیب، ساختار الکترونیکی، گرمایی و پایداری شیمیایی نانومواد مخصوص امکان‌پذیر است.

برای درک بهتر از توانایی نانوکاتالیست‌ها سه نکته کلیدی وجود دارد:

اول اینکه برای انجام یک واکنش شیمیایی نیاز است که مراکز فعال کاتالیست و واکنش‌دهنده‌ها در تماس با هم باشند. با توجه به اندازه نانوذرات، ترکیبات فعال (گروه‌های عاملی) که در سطح قرار می‌گیرند زیاد هستند و به طرز قابل ملاحظه‌ای تماس بین کاتالیست و واکنش‌دهنده‌ها زیاد شده و این ویژگی به نوبه خود، سیستم کاتالیستی ناهمگرا از نظر تعداد مراکز فعال به کاتالیست همگن نزدیک می‌کند.

ویژگی کلیدی دوم، نسبت سطح به حجم در نانوکاتالیست‌ها است. زمانی که جسمی را کوچک می‌کنیم، نسبت سطح به حجم آن افزایش می‌یابد. بنابراین با توجه به سایز بسیار کوچک نانوکاتالیست‌ها، آنها سطح عظیمی نسبت به حجم خود دارند. این ویژگی به نوبه خود فعالیت کاتالیست را افزایش می‌دهد.

مسئله سوم در مورد نانوکاتالیست این است که زمانی که مواد در مقیاس نانو تهیه می‌شوند به خواص جدیدی دست می‌یابند که در همتای ماکروسکوپی آنها وجود ندارد و این خواص به کارایی و شایستگی نانوکاتالیست‌ها کمک می‌کند.

با توجه به این سه مسئله، نانوکاتالیست‌ها دارای مزایایی نسبت به سیستم‌های کاتالیستی معمولی هستند. با این حال جداسازی و بازیافت نانوکاتالیست‌های کوچک از مخلوط واکنش آسان نیست. روش‌های معمولی صاف کردن نیز به دلیل اندازه ذرات نانوکاتالیست چندان کارآمد نیست. برای غلبه بر این مشکل استفاده از نانوذرات مغناطیسی راه حل مناسبی به نظر می‌رسد. طبیعت غیر محلول و پارامغناطیسی نانوذرات مغناطیسی، جداسازی آسان و کافی کاتالیست از مخلوط واکنش را توسط یک آهن‌ربای خارجی میسر می‌کند [۱۷-۱۵]. یکی از ویژگی‌های نانوکاتالیست‌های مغناطیسی قابلیت جداسازی راحت و ساده آنها است. در بسیاری از فرآیندهای کاتالیستی و اغلب سیستم‌های ناهمگن برای جداسازی کاتالیست به مراحل صاف کردن یا سانتریفوژ نیاز است