



دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده علوم - گروه شیمی

پایان نامه دوره کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

روش‌های سبز سنتز ترکیبات هتروسیکل حاوی نیتروژن با استفاده
از کاتالیست‌های نانو

نگارش:

الیاس عیسی پور

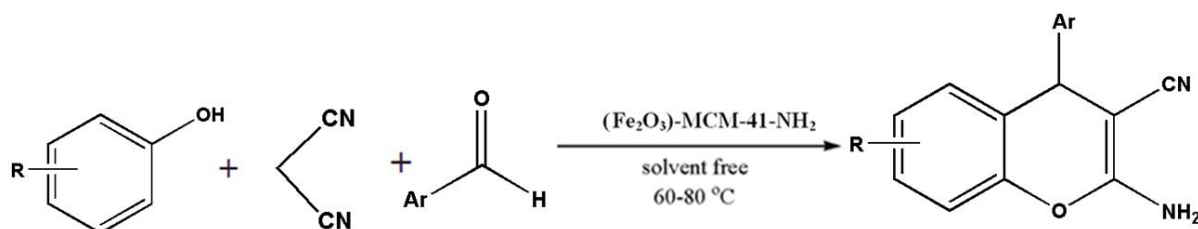
استاد راهنما:

دکتر شهناز رستمی زاده

شهریور ۹۱

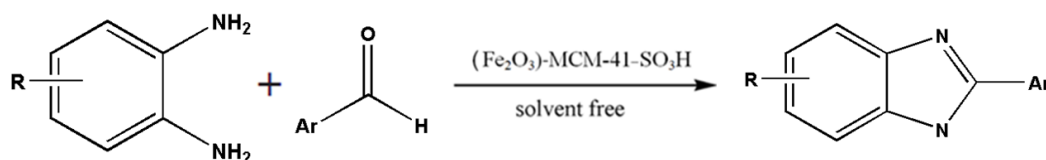
چکیده

در بخش اول این کار پژوهشی واکنش تراکمی آلدهیدهای آروماتیک ، مالونیتریل و مشتقات فنولی در حضور کاتالیست مغناطیسی $(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-MCM-41-NH}_2$ در شرایط بدون حلال و در دمای $60\text{--}80^\circ\text{C}$ ، منجر به تشکیل مشتقات ۴H-بنزوپیران می‌شود ، مهم‌ترین مزیت این واکنش تک ظرفی بودن، بهره بالای محصولات و زمان کوتاه واکنش می‌باشد (شمای ۱).



شمای - ۱

در بخش دوم از تراکم آلدهیدهای آروماتیک با مشتقات مختلف ارتوفنیلندی آمین در حضور کاتالیست مغناطیسی $(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-MCM-41-SO}_3\text{H}$ در شرایط بدون حلال و دمای 60°C ، بنزایمیدازولها سنتز شدند. از جمله مزیت‌های این واکنش به بهره بالای محصولات ، زمان کوتاه واکنش و استفاده از کاتالیست مغناطیسی با ساختار نانو می‌توان اشاره کرد (شمای ۲).



شمای - ۲

فهرست مطالب

فصل اول	۱
بخش اول / شیمی ترکیبات هتروسیکل، واکنش‌های چند جزئی، شیمی سبز	۲
۱-۱-۱- شیمی ترکیبات هتروسیکل	۳
۲-۱-۱- واکنش‌های چند جزئی	۴
۱-۲-۱- اهمیت واکنش‌های چند جزئی	۴
۳-۱-۱- مقدمه‌ای بر شیمی سبز	۵
بخش دوم / مروری بر کاتالیست‌های مورد استفاده در این پروژه	۹
۱-۲-۱- مقدمه	۱۰
۲-۲-۱- تاثیر فناوری نانو بر کاتالیست‌ها	۱۰
۳-۲-۱- کاتالیست‌های جذب سطحی شده	۱۱
۴-۲-۱- ترکیبات جامد متخلخل	۱۲
۵-۲-۱- ترکیب مزوپروس MCM-41	۱۴
۶-۲-۱- مزوپروس‌های سیلیکاتی عامل‌دار شده	۱۶
۱-۶-۲-۱- مقدمه	۱۶
۲-۶-۲-۱- عامل‌دار نمودن بعد از سنتز مزوپروس	۱۶
۳-۶-۲-۱- سنتز تک ظرفی مزوپروس‌های سیلیکاتی	۱۷
۴-۶-۲-۱- مزوپروس‌های دوره‌ای (PMOs)	۱۷
۷-۲-۱- نانو کاتالیست‌های مغناطیسی	۲۰
۸-۲-۱- روش‌های تهیه نانو ذرات مغناطیسی	۲۲
۱-۸-۲-۱- سنتز نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4	۲۲
۱-۱-۸-۲-۱- هم‌رسوبی	۲۲
۳-۱-۸-۲-۱- روش‌های میکروامولسیون	۲۵
۴-۱-۸-۲-۱- روش‌های سنتز حلال-حرارتی	۲۶
۵-۱-۸-۲-۱- روش‌های سنتزی پلی‌ال، حلال گرمایی و هیدروترمال	۲۷
۶-۱-۸-۲-۱- روش خود تجمعی	۲۸
۲-۸-۲-۱- روش‌های تهیه مزو حفره سیلیکای مغناطیسی	۲۹

۳۰	۹-۲-۱- نانو کاتالیست (Fe ₂ O ₃)-MCM-41-SO ₃ H
۳۰	۱۰-۲-۱- نانو کاتالیست (Fe ₂ O ₃)-MCM-41-NH ₂
۳۲	منابع
۳۵	فصل دوم / سنتز پیران‌ها
۳۶	بخش اول / تئوری
۳۷	۱-۱-۲- معرفی ساختار پیران‌ها و بنزوپیران‌ها
۴۱	۲-۱-۲- خواص بیولوژیکی و دیگر کاربردهای پیران‌ها
۴۱	۱-۲-۱-۲- داروهای ضد مالاریا
۴۲	۲-۲-۱-۲- شناسایی یون Cu ²⁺ در سلول زنده
۴۳	۳-۲-۱-۲- ترکیب ایمینوکرومن با خواص نوری و فلورسانس
۴۴	۴-۲-۱-۲- واحدهای پیرانی که به مولکول خاصیت فتوکرومیک می‌دهند
۴۵	۵-۲-۱-۲- عوامل ضد آلرژی و ضد آسم
۴۶	۶-۲-۱-۲- دیگر کاربردهای پیران‌ها
۴۶	۳-۱-۲- بررسی روش‌های گزارش شده سنتز پیران‌ها
۴۶	۱-۳-۱-۲- از واکنش نفتول‌ها، آلدهید آروماتیک و فنیل استیلن
۴۷	۲-۳-۱-۲- سنتز تترا هیدروبنزوپیران با استفاده از مایع یونی بازی به عنوان کاتالیست
۴۷	۳-۳-۱-۲- سنتز تک ظرفی پیرانو (۳و۲- هیدرو) کومارین طی دو مرحله
۴۹	۴-۳-۱-۲- سنتز ۴H- نفتوپیران از واکنش مالونیتریل، فرمالدهید و نفتول‌ها
۴۹	۴-۱-۲- روش‌هایی برای سنتز ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-۷-هیدروکسو-کرومن
۵۰	۵-۱-۲- روش‌هایی برای سنتز ۴H- بنزوپیران
۵۲	بخش دوم / تجربی
۵۳	۱-۲-۲- سنتز مشتقات ۴H- بنزوپیران با استفاده از کاتالیست (Fe ₂ O ₃)-MCM-41-NH ₂
۵۳	۱-۱-۲-۲- اطلاعات عمومی
۵۳	۲-۱-۲-۲- تهیه (Fe ₂ O ₃)-MCM-41
۵۴	۳-۱-۲-۲- تهیه کاتالیست (Fe ₂ O ₃)-MCM-41-NH ₂
۵۵	۴-۱-۲-۲- روش عمومی سنتز ۲-آمینو-۳-سیانو-۴H-۷-هیدروکسو-کرومن
۵۷	بخش سوم / بحث و نتیجه گیری

۵۸	۱-۳-۲-ارائه روش نوین برای سنتز مشتقات ^4H -بنزوپیران
۵۹	۲-۳-۲-مکانیسم پیشنهاد شده برای سنتز مشتقات ^4H -بنزوپیران
۶۶	۳-۳-۲-شناسایی مشتقات ^4H - بنزوپیران
۶۶	۱-۳-۳-۲- بررسی طیف IR
۶۶	۲-۳-۳-۲- بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$
۶۷	۳-۳-۳-۲- خصوصیات فیزیکی و داده های طیفی مربوط به مشتقات ^4H - بنزوپیران
۷۲	پیوست ها
۸۲	منابع
۸۶	فصل سوم / سنتز ۲-آریل بنزایمیدازول ها
۸۷	بخش اول / تئوری
۸۸	۱-۱-۳- هسته های هتروسیکل بنزایمیدازول
۹۰	۲-۱-۳- روش های سنتز مشتقات بنزایمیدازول
۹۰	۱-۲-۱-۳- سنتز بنزایمیدازول ها با تشکیل دو پیوند N-C
۹۰	۱-۱-۲-۱-۳- واکنش با کربوکسیلیک اسیدها و مشتقات آنها
۹۲	۲-۱-۲-۱-۳- واکنش دی آمینوآرن ها با β -دی کتون ها یا β -کتواسترها
۹۲	۳-۱-۲-۱-۳- سنتز مشتقات بنزایمیدازول از طریق واکنش حلقه زایی مشتقات ۱،۲-دی آمینوآرن با ترکیبات دیگر
۹۳	۴-۱-۲-۱-۳- استفاده از ۲- نیتروآنیلین ها برای سنتز بنزایمیدازول ها
۹۴	۵-۱-۲-۱-۳- حلقوی شدن O-آروئیل-۲- آمینوبنزوآمیدوکسیم
۹۴	۶-۱-۲-۱-۳- حلقه ای شدن مشتقات آمیدین یا گوانیدین
۹۵	۷-۱-۲-۱-۳- تهیه بنزایمیدازول در زمان بسیار کوتاه و تحت تاثیر کاتالیست VO(acac) و تابش امواج ماکروویو
۹۵	۸-۱-۲-۱-۳- سنتز بنزایمیدازول ها به کمک کاتالیست هیدروکسید کبالت (II) و اکسید کبالت (II) در دمای اتاق
۹۶	۲-۲-۱-۳- سنتز بنزایمیدازول ها از طریق نوآرایی
۹۷	بخش دوم/ تجربی
۹۸	۱-۲-۳- تهیه کاتالیست $(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-MCM-41-SO}_3\text{H}$
	۲-۲-۳- سنز بنزایمیدازول ها با استفاده از کاتالیست نانو ساختار $(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-MCM-41-SO}_3\text{H}$ به عنوان مزوپرس سیلیکاتی
۹۸	عامل دار شده در شرایط بدون حلال
	۱-۲-۲-۳- روش عمومی تهیه بنزایمیدازول ها با استفاده از کاتالیست $(\text{Fe}_2\text{O}_3)\text{-MCM-41-SO}_3\text{H}$ در شرایط بدون حلال
۹۹	

۱۰۰	بخش سوم / بحث و نتیجه گیری.....
۱۰۱	۳-۳-۱- ارائه روش نوین برای سنتز مشتقات ۲-آریل بنزایمیدازول.....
۱۰۴	۳-۳-۲- بررسی شیمی گزینی فرایند.....
۱۰۵	۳-۳-۳- مکانیسم پیشنهاد شده برای سنتز مشتقات ۲-آریل بنزایمیدازول.....
۱۰۸	۳-۳-۵- خصوصیات فیزیکی و داده‌های طیفی مشتقات ۲-آریل بنزایمیدازول.....
۱۰۸	۳-۳-۵-۱- بررسی طیف IR.....
۱۰۹	۳-۳-۵-۲- بررسی طیف $^1\text{H-NMR}$
۱۱۰	۳-۳-۵-۳- بررسی طیف $^{13}\text{C-NMR}$
۱۱۱	۳-۳-۵-۴- خصوصیات فیزیکی و داده‌های طیفی مربوط به مشتقات ۲-آریل بنزایمیدازول.....
۱۱۶	پیوست‌ها.....
۱۳۰	منابع.....

فصل اول

بخش اول

شیمی ترکیبات هتروسیکل، واکنش‌های چند جزئی،

شیمی سبز

۱-۱-۱- شیمی ترکیبات هتروسیکل

ترکیبات هتروسیکل به عنوان یک دسته از ترکیبات شیمیایی، شیمی آلی مدرن را به سیطره خود در آورده‌اند و بیش از ۵۵٪ انتشارات علمی در حوزه شیمی آلی به این زمینه تحقیقاتی اختصاص دارد. گفته می‌شود یک دانشمند روسی به نام بکتوف^۱ یکبار مولکول‌های هتروسیکل را با حلقه‌های جواهر که با سنگ‌های با ارزش مزین شده‌اند مقایسه کرده است. به طور کلی، این عقیده وجود دارد که هترواتم (اتم غیر از کربن موجود در حلقه‌های هتروسیکل) خواص متمایز کننده و گاه برجسته‌ای را در مولکول هتروسیکل به وجود می‌آورند. تعداد بسیار زیادی از ترکیبات هتروسیکل شناخته شده‌اند که در اندازه حلقه، تعداد و نوع هترواتم موجود در حلقه با هم متفاوت هستند. همچنین، ترکیبات هتروسیکل در گستره‌ای وسیع از انواع واکنش‌ها درگیر هستند که از آن جمله می‌توان به فرایندهای زیستی و حیاتی اشاره کرد. فرایندهایی نظیر انتقال پیام‌های عصبی^۲، ایجاد انرژی، انتقال اطلاعات وراثتی و متابولیسم^۳ همگی بر مبنای واکنش‌های شیمیایی هستند که در آنها بسیاری از ترکیبات هتروسیکل شرکت دارند. ترکیبات هتروسیکل بر اساس نوع حلال، کاتالیت و pH ممکن است به شکل آنیون و یا کاتیون درآیند. بعضی از آنها به سادگی با گونه‌های الکترون‌دوست، برخی با گونه‌های هسته‌دوست و تعدادی با هر دو نوع گونه واکنش‌پذیر برهمکنش نشان می‌دهند. بعضی از ترکیبات هتروسیکل به سادگی اکسید می‌شوند در حالیکه برخی دیگر در برابر کاهش مقاومت می‌کنند. بسیاری از ترکیبات هتروسیکل از توانایی زیادی برای تشکیل کمپلکس با یون‌های فلزی که اهمیت زیست شیمیایی^۴ بالایی دارند، برخوردار می‌باشند.

این واکنش‌پذیری متنوع به توزیع الکترونی در ساختار مولکولی ترکیبات هتروسیکلی ارتباط دارد. هتروسیکل‌ها در انتقال اطلاعات وراثتی نیز نقش دارند. در ساختار آنزیم‌ها، کوانزیم‌ها و ویتامین‌ها مهمترین بخش که نقش و وظیفه اصلی این ترکیبات بر عهده دارند، بخشی است که دارای ساختار هتروسیکل

¹- Beketov

²- Neurotransmission

³- Metabolism

⁴- Biochemical

می باشد. فرایند بسیار با اهمیت فتوسنتز^۱ که توسط کلروفیل صورت می پذیرد، ساختاری پیچیده متشکل از یک کمپلکس فلز منیزیم دارد که بخش آلی آن از چهار حلقه هتروسیکل پیرول مانند تشکیل شده است. همچنین، ترکیبات هتروسیکل نقش قابل ملاحظه و ضروری در صنایع مختلف از صنایع دارویی گرفته تا صنایع کشاورزی و نظامی بازی می کنند [۱]. با توجه به آنچه گفته شد بر آن شدیم تا در این پروژه تحقیقاتی روش های نوین سنتزی را بر پایه شیمی سبز در سنتز دو دسته از ترکیبات هتروسیکل ۴H-بنزوپیران و بنزایمیدازول ارائه نماییم .

۱-۱-۲- واکنش های چند جزئی

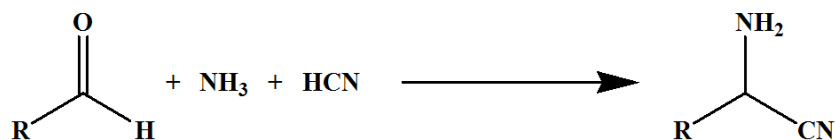
به طور کلی واکنش های چند جزئی واکنش هایی هستند که در آنها بیش از دو ماده اولیه برای تشکیل محصول شرکت می کنند. از مزیت های این واکنش ها افزایش هم زمان همه واکنش دهنده ها و کاتالیست ها در یک مرحله می باشد.

۱-۱-۲-۱- اهمیت واکنش های چند جزئی

واکنش های چند جزئی در مقابل سنتزهای چند مرحله ای با کاهش مراحل و استفاده از واکنشگرهای ساده و در دسترس، باعث کاهش فرایندهای خالص سازی، استخراج، تبلور، تقطیر و کروماتوگرافی شده و در نتیجه از نظر بازده و عدم استفاده از حلال های مختلف منجر به افزایش حفظ درجه سلامتی افراد و محیط زیست می گردند. از طرف دیگر، باعث کاهش هزینه و زمان نیز می شوند. امروزه نیز سنتز ترکیبات آلی به سطح بالایی از مهارت و فناوری رسیده است، به گونه ای که می توان ترکیبات طبیعی پیچیده را از سنتزهای اساسی چندین مرحله ای به دست آورد. واکنش هانش [۲]، پاسیرینی [۳] و مانیک [۴] از جمله واکنش های

¹ - Photosynthesis

چند جزئی معروف به حساب می آیند. اولین واکنش چند جزئی که به صورت رسمی گزارش شد، سنتز استرکر^۱ α -آمینو نیتریل ها در سال ۱۸۵۰ بود (شمای ۱-۱) [۵].



شمای (۱-۱): سنتز استرکر α -آمینو نیتریل ها

سنتز ایده آل، سنتزی است که طی آن در کمترین مراحل، با ساده ترین روش، به صورت تک ظرفی و با استفاده از واکنشگرهای ساده در دسترس، دوستدار محیط زیست، در کمترین زمان، با کمترین هزینه و با بیشترین درجه حفظ سلامتی، محصولاتی متنوع را با بازده مناسب فراهم آورد.

۱-۱-۳- مقدمه ای بر شیمی سبز

همراه با رشد صنعتی کشورها که صنایع شیمیایی نقش برجسته ای در آن دارند، اثرات سوء فرایندهای صنعتی روز به روز بیشتر نمایان می گردند. از این رو از سال ۱۹۸۵ میلادی توجه به محیط زیست جایگاه ویژه ای در محافل علمی، توده مردم و به طبع آن در مجامع سیاسی و اقتصادی پیدا کرده است. چنین توجهاتی منجر به پیدایش رویه شیمی سبز^۲ در محافل علمی دنیا شد.

شیمی سبز دارای دوازده اصل می باشد:

اصل اول: جلوگیری از تولید فرآورده های بیهوده

بهتر است به جای اینکه بعد از تولید مواد زائد راهی را برای از بین بردن آنها یا تمیز کردنشان پیدا کنیم، سعی کنیم از تولید آنها جلوگیری کنیم.

^۱ - Strecker

^۲ - green chemistry

اصل دوم: اقتصاد اتمی، افزایش بهره وری اتمی

روش های سنتزی بایستی به گونه ای طراحی شوند تا حضور مواد اولیه به کار برده شده در فرایند در محصولات نهایی به حداکثر میزان برسد.

اصل سوم: طراحی فرایندهای شیمیایی کم آسیب تر

شیمیدان ها در جایی که امکان دارد باید شیوه ای را طراحی کنند تا موادی را بکار برند یا تولید کنند که اثرات نامطلوب کمتری برای آدمی یا محیط زیست داشته باشند. اغلب برای یک واکنش شیمیایی مواد اولیه ی گوناگونی وجود دارد که از میان آنها می توان مناسب ترین را برگزید.

اصل چهارم: طراحی مواد و فراورده های شیمیایی ایمن تر

مواد شیمیایی باید طوری طراحی شوند که بهترین عملکرد مورد نظر و در عین حال حداقل سمیت را داشته باشند.

اصل پنجم: بهره گیری از حلال ها و شرایط واکنشی سالم تر

مواد کمکی نظیر حلال ها و عوامل جدا کننده، هر زمان که نیاز باشد بایستی مورد استفاده قرار گیرند و ضمناً هنگام بکار گیری بی ضرر باشند.

اصل ششم: افزایش بازده انرژی

در فرآیندهای شیمیایی، روش های ساخت و جداسازی تا جایی که امکان دارد به گونه ای طراحی شده اند که نیاز به انرژی را کاهش دهند تا بتوان انتهای واکنش به انرژی بیشتری دست یافت.

اصل هفتم: بهره گیری از مواد اولیه تجدید پذیر

مواد اولیه باید از منابع تجدید پذیر باشند، نه اینکه هر زمان که از نظر فنی و اقتصادی مصرف شدند از مقدار منابع آنها کاسته شود.

اصل هشتم: پرهیز از مشتقات شیمیایی غیر ضروری

مشتقات غیر ضروری (استفاده از گروه‌های محافظت کننده یا تغییرات فیزیکی و شیمیایی حد واسط) باید به حداقل برسند یا در صورت امکان از انجام آنها پرهیز شود، چون چنین مراحل واکنش‌های اضافی نیاز دارند که ممکن است باعث تولید مواد زائد شوند.

اصل نهم: بهره‌گیری از کاتالیزگر

کاتالیزگرها گزینشی بودن یک واکنش را افزایش می‌دهند، دمای مورد نیاز را کاهش می‌دهند، واکنش‌های جانبی را به کمترین اندازه می‌رسانند و میزان تبدیل شدن واکنش‌گرها به فراورده‌های نهایی را افزایش می‌دهند.

اصل دهم: طراحی برای تخریب پذیر نمودن محصولات

مواد شیمیایی را باید طوری طراحی کرد که در انتهای عملکردشان به محصولات تخریبی بی ضرر تجزیه شوند و در محیط باقی نمانند.

اصل یازدهم: روش‌های تجزیه‌ای برای نظارت بر واکنش‌های شیمیایی.

لزوم طراحی و توسعه روش‌های تجزیه‌ای به گونه‌ای که بتوان در هر لحظه تولید مواد مضر و سمی را تشخیص داد.

اصل دوازدهم: کاهش احتمالی رویدادهای ناگوار

مواد و شکل ماده‌ی مورد استفاده در فرایند شیمیایی باید طوری انتخاب شود که امکان برخوردهای شیمیایی شامل رها سازی، انفجار و آتش گرفتن را به حداقل برساند. آسیب‌های مرتبط به این رویدادها را می‌توان با تغییر حالت (جامد، مایع، گاز) یا ترکیب واکنش‌گرها کاهش داد.

این تلاش‌های علمی را می‌توان در سه محور زیر خلاصه کرد:

الف _ استفاده از مواد اولیه جایگزین: یکی از اقداماتی که انجام شده استفاده از مواد زاید یک فرایند به

عنوان ماده اولیه برای فرایند دیگر است.

ب _ استفاده از حلال‌های جایگزین و یا بهتر از آن، عدم استفاده از حلال

حلال های آلی با توجه به استفاده زیاد از آنها، اصلی ترین منابع آلودگی های شیمیایی هستند و کنترل موثر آنها می تواند پیشرفت های اساسی در مسائل زیست محیطی به همراه داشته باشد. بهترین راه برای خلاص شدن از مشکلاتی که حلال ها به همراه دارند، استفاده نکردن از آنها است. در سال های اخیر، شرایط بدون حلال در سنتزهای آلی اهمیت زیادی یافته است. مهمترین هدف در شیمی سبز، حذف حلال های فرار آلی در سنتز ترکیبات آلی می باشد. واکنش های آلی بدون حلال موجب سادگی روش سنتز، صرفه جویی در مصرف انرژی و کاهش آلودگی محیط زیست حاصل از انجام واکنش، کاهش هزینه تولید و افزایش سرعت واکنش های آلی می گردد. انجام واکنش در شرایط بدون حلال با استفاده از واکنشگرها به تنهایی و یا به کمک خاک ها، زئولیت ها، سیلیکا، آلومینا و یا ماتریس های دیگر صورت می گیرد.

ج _ روش های سنتزی جایگزین: هر جا که از سیستم های کاتالیستی برای تهیه مواد استفاده شده، شرایط بهتری برای تولید مواد فراهم شده است. اگرچه از یک قرن پیش استفاده زیادی از کاتالیست ها در صنعت بعمل نمی آمده است، اما امروز هیچ شرکت شیمیایی نمی تواند بدون استفاده از آنها در بازار رقابت دوام بیاورد.

بخش دوم

مروری بر کاتالیست‌های مورد استفاده در این پروژه

۱-۲-۱- مقدمه

در واکنش های استیوکیومتری^۱ مقدار زیادی از معرف برای پیش بردن واکنش مطلوب مورد نیاز است و به این ترتیب، بعد از اتمام واکنش مقدار زیادی ضایعات به همراه محصولات تشکیل می شود. در روش های کاتالیتیکی، کاتالیست می تواند منجر به کاهش ضایعات و کاهش انرژی فعال سازی شود، در نتیجه واکنش ها می توانند در دمای پایین تر و زمان کوتاه تری انجام شوند که به این ترتیب، به طور قابل توجهی باعث ابقا انرژی می شود [۶].

در سال های اخیر، هتروژنه کردن^۲ سیستم های هموزن کاتالیستی به عنوان یک زمینه تحقیقاتی مورد توجه قرار گرفته است. سیستم های هتروژن مزایایی را نسبت به سیستم های هموزن^۳ از جمله سازگاری با محیط زیست، بازیافت آسان و قابلیت استفاده مجدد از گونه های فعال را دارا هستند [۷]. تلاش های گسترده ای برای طرح و سنتز سیستم های کاتالیستی هتروژن و همچنین، راهبردهای بسیاری برای تثبیت گونه های فعال آلی یا معدنی در یک شبکه معدنی صورت گرفته است. این روش ها شامل عامل دار کردن^۴ سطح، کپسول دار کردن^۵ کمپلکس های فلزی و اتصال^۶ پیش ماده آلی فلزی و معدنی به سطح داخلی است [۸].

۱-۲-۲- تاثیر فناوری نانو بر کاتالیست ها

مهمترین دستاورد فناوری نانو در علم کاتالیست، یکسان سازی اندازه و توزیع حفرات و منافذ فعال کاتالیست است. در صورت دستیابی به توزیع یکسان از اندازه و خواص مراکز فعال، به ازای مواد اولیه یکسان و یکنواخت، با واکنش های متفاوت روبرو نخواهیم بود. این بدان معنی است که دیگر محصولات جانبی

¹-Stoichiometric

²-Heterogenization

³-Homogeneous

⁴-Functionalization

⁵-Encapsulation

⁶-Grafting

تشکیل نشده و متحمل هزینه های طراحی و ساخت واحدهای جداسازی نیز نخواهیم شد. همچنین، مسائل و مشکلات زیست محیطی که عمدتاً ناشی از محصولات جانبی است، نیز حل خواهد شد [۹].

۱-۲-۳- کاتالیست های جذب سطحی شده

در سال های اخیر استفاده از کاتالیست های اسیدی یا بازی جذب شده بر روی بسترهای جامد، در شیمی آلی گسترش یافته است. این کاتالیست ها به دلیل افزایش سطح فعال و موثر برای واکنش و همچنین، کاهش انرژی فعالسازی در سرعت و بازده محصولات اثر می گذارند.

از مزایای این کاتالیست ها می توان به موارد ذیل اشاره نمود:

- ۱) پخش گسترده مکان های فعال در کاتالیست سبب بهبود فعالیت آن می شود.
- ۲) ساختار متخلخل و خصلت جذب سطحی بسترها منجر به بهبود گزینش پذیری واکنش می گردد.
- ۳) کاتالیست های جذب شده روی بسترها در مرحله پایانی با عمل ساده ی صاف کردن حذف می شوند.
- ۴) بسیاری از کاتالیست ها براحتی بازیابی شده و بدون از دست دادن فعالیت خود دوباره مورد استفاده قرار می گیرند.
- ۵) بطور کلی، مهمترین عامل در استفاده روز افزون این کاتالیست ها، مسائل زیست محیطی و جنبه های اقتصادی می باشد.

استفاده از کاتالیست های ناهمگن روز به روز در حال افزایش است. در این میان کاتالیست های ارزشمندترند که کارایی قابل توجه و گزینش پذیری بالایی داشته باشند. این دو ویژگی با طراحی و ساخت ساختارهای نانو و توزیع سایت های فعال در این مواد به دست خواهد آمد.

۱-۲-۴- ترکیبات جامد متخلخل

مواد متخلخل با توجه به اندازه حفره‌شان به سه دسته میکروپروس (قطر حفرات کمتر از ۲ نانومتر) مزوپروس (قطر حفرات بین ۲-۵۰ نانومتر) و ماکروپروس (قطر حفرات بزرگتر از ۵۰ نانومتر) تقسیم‌بندی می‌شوند [۱۰]. از بین این سه دسته، ترکیباتی که ساختار زئولیت مانند و قطر کمتر از ۱۵ نانومتر دارند می‌توانند به عنوان جاذب و یا کاتالیست در فرآیندهای شیمیایی یا فیزیکی مورد استفاده قرار بگیرند. ساختار متخلخل و اندازه ویژه این حفره‌ها سبب می‌شود که فقط دسته خاصی از مولکول‌ها را در درون خود جای دهند. با توجه به حجیم بودن مولکول‌های موجود در واکنش‌های آلی، ترکیباتی به عنوان کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند که سایز حفرات آنها در مقیاس مزوپروس باشد. مواد سیلیکاتی و آلومینو سیلیکاتی مزوپروس محدودیت اندازه حفره زئولیت‌های میکروپروس را از بین برده‌اند. سطح تماس بسیار بالا ($>700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) و کنترل اندازه حفره از جمله ویژگی‌های بسیار مهمی است که این مواد را بسیار جالب توجه می‌سازد. سنتز این مواد امکانات جدیدی را برای تهیه جاذب‌ها و کاتالیست‌ها با حفرات یک شکل مزوپروس فراهم می‌آورد، که به این ترتیب، اجازه ورود و خروج مولکول‌های نسبتاً بزرگ در حفره‌های مزوپروسی آنها سبب جداسازی انتخابی و تبدیلات کاتالیستی می‌شود. از این رو، افزایش سریع فعالیت‌های تحقیقاتی در چند سال اخیر امری بدیهی است.

تولید ترکیبات مزوپروس سیلیکاتی برای اولین بار در سال ۱۹۷۰ گزارش شده [۱۱] که مورد توجه قرار گرفت و در سال ۱۹۹۷ مجدداً تولید شد. چندی بعد این ترکیبات در آزمایشگاه‌های شرکت موبیل ساخته و به عنوان مواد کریستالی موبیل^۱ یا MCM-41 نامگذاری شدند [۱۲]. در ادامه این موفقیت سنتز ترکیبات جامد متخلخل دیگر نیز انجام شد. انواع ترکیبات متخلخل بر پایه سیلیکا در جدول ۱-۱ آمده است [۱۰].

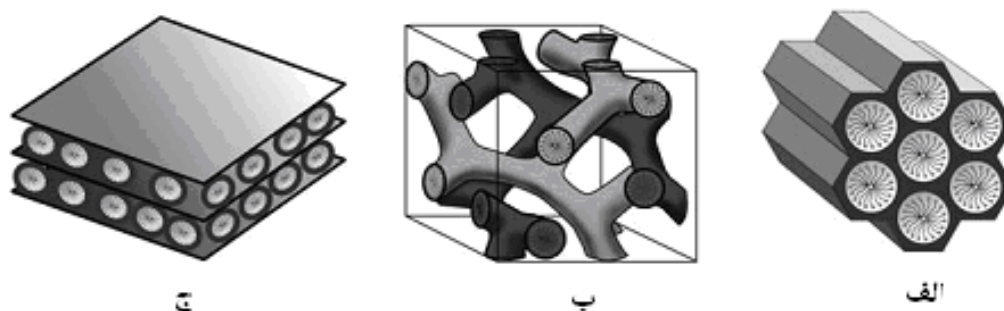
^۱-Mobil Crystalline Materials -No 41

جدول (۱-۱) طبقه بندی مواد مزوپروس

سنتز مزوپروس ها معروف به M41S یکی از کشف های بسیار مهم در زمینه سنتز مواد در دهه های

اندازه حفره (nm)	محیط	شرایط واکنش	الگو (شکل دهنده)	منبع سیلیکاتی	نام ساختار
۲-۱۰	بازی	هیدروترمال	آلکیل تری متیل آمونیوم هالید	Fumed Silica	MCM-41
۲-۱۰	بازی	دمای محیط	آلکیل تری متیل آمونیوم هالید	Layered silicate	FSM-16
۲-۱۰	خنثی	دمای محیط	آمین های نوع اول	TEOS ²	HMS
۲-۱۵	خنثی	دمای محیط	پلی (اتیلن اکسید)	TEOS	MSU-1
۲-۱۰	بازی	هیدروترمال	پلی (اتیلن اکسید)	TEOS	LMU-1
۵-۳۰	اسیدی	حرارت	پلیمرهای بلوکه شده با اتیلن اکسید	TEOS	SBA-15
۲-۱۰	بازی	هیدروترمال	آلکیل تری متیل آمونیوم هالید	TEOS	HMA
۲-۱۰	بازی	هیدروترمال	آلکیل تری متیل آمونیوم هالید	TEOS	MCM-48
۵-۱۰	اسیدی	دمای محیط	پلیمرهای بلوکه شده با اتیلن اکسید	TEOS	SBA-16

گذشته بوده است [۱۳، ۱۴]. خانواده M41S به سه نوع طبقه بندی می شوند (شکل ۱-۱).

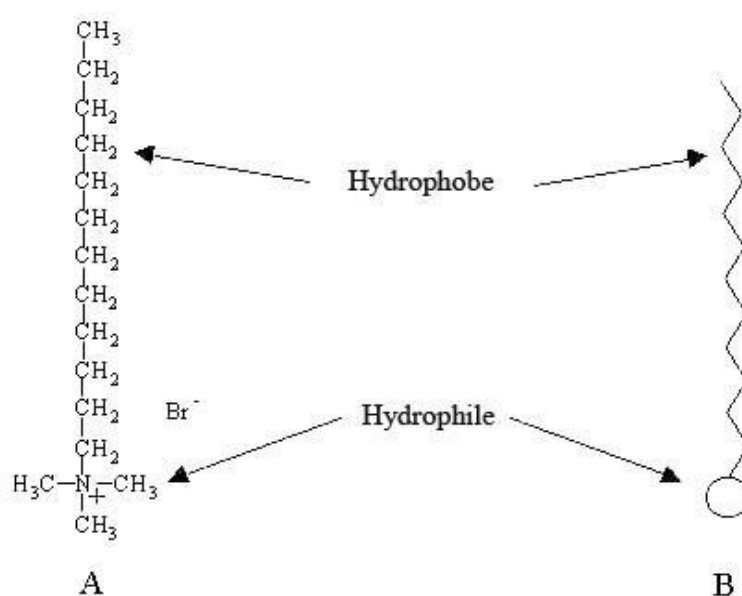


شکل (۱-۱) سه ساختار متفاوت از مواد M41S (الف) MCM-41 (هگزاگونال)، (ب) MCM-48 (مکعبی)، (ج)

MCM-50 (لایه ای).

۱-۲-۵- ترکیب مزوپروس MCM-41

مدل های متفاوتی برای توضیح مکانیسم تشکیل مواد مزوپروس با روش های سنتز مختلف پیشنهاد شده است. همه این مدل ها براساس حضور و نقش مواد فعال سطحی در محلول برای هدایت و تشکیل مزوساختار معدنی بنا شده است. مولکول های فعال سطحی کاتیونهای آلی بزرگی هستند که زنجیره، سر آبگریز و قسمت یونی، سر آبدوست آن است (شکل ۱-۲).



شکل (۱-۲) مولکولهای فعال سطحی

ترکیب MCM-41 به روش هیدروترمال از طریق مخلوط کردن ماده فعال سطحی آلکیل تری متیل آمونیوم هالید و یک منبع سیلیکاتی یا آلومینوسیلیکاتی سنتز می شود. مولکول های فعال سطحی به عنوان شکل دهنده در تشکیل کامپوزیت آلی- معدنی منظم عمل می کنند. این مواد به منظور کاهش سطح تماس سرهای مخالف در محلول خود تجمعی نموده و به آرایشی با کمترین سطح انرژی می رسند. ژل تشکیل شده در دمای بین 70°C - 150°C طی یک دوره زمانی مشخص کریستالیزه می شود. محصولات به