

دانشگاه علوم پایه

گروه شیمی

گرایش معدنی

عنوان:

سنتز ترکیبات آلی با استفاده از کاتالیزگر ترکیبات روتنیوم

از:

حجت الله تکبیری بروجنی

استاد راهنما:

دکتر خلیل طباطبائیان

استاد مشاور:

دکتر زنجانیچی

دی ۱۳۹۱

پیش از همه و فراتر از همه، خداوند متعال را شکر گزارم که همواره بهترین ها را برای این
بنده حقیر در نظر داشته است

با شکر از همسر و خانواده عزیزم که همواره مشوق و حامی اینجانب در تمامی مراحل زندگی بوده اند و زحمات و
محبت هایشان فراتر از آن بوده که در قالب جملات امکان سپاسگزاری از ایشان برآیم فراهم باشد.

از استاد راهنمای ارجمند جناب آقای دکتر خلیل طباطباییان سپاسگزارم که همواره مورد لطف و محبت ایشان قرار
داشته ام و از راهنمایی های ارزنده ایشان بهره مند بوده ام.
از استاد مشاور گرامی جناب آقای دکتر محمد علی زنجبچی که از مساعدت ارزنده ایشان بهره مند بوده ام،
سپاسگزارم.

از داوران محترم این پایان نامه جناب آقایان دکتر فلاح شجاعی و دکتر خورشیدی که زحمت داوری این پایان
نامه را بر عهده گرفتند، سپاسگزارم
همچنین از دوستان عزیزم

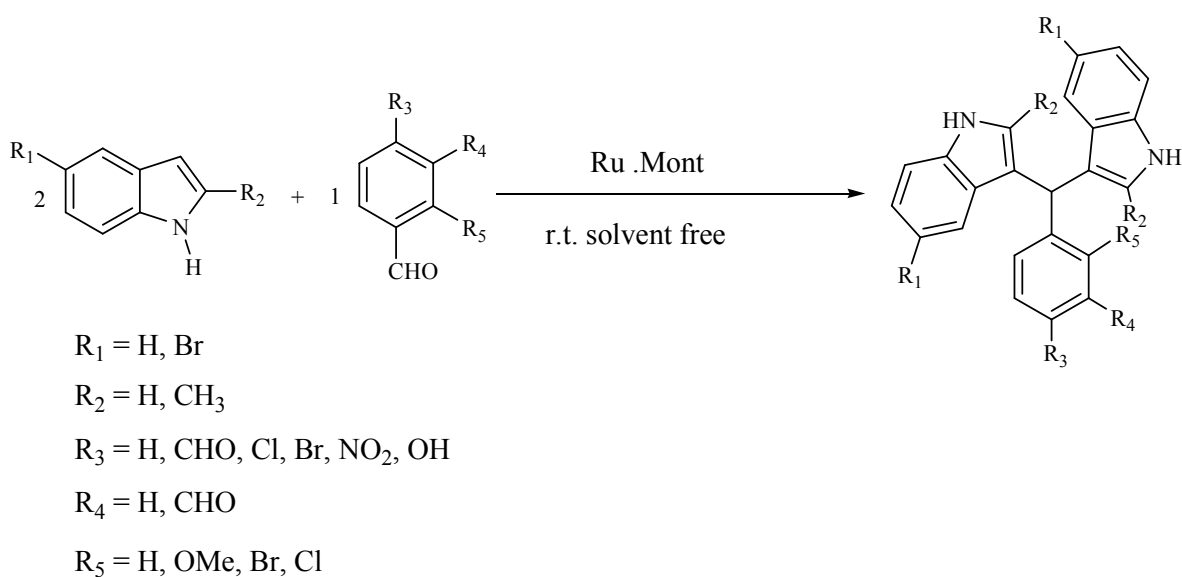
آقایان امیدگلی، پیمان حسین زاده، ادریس صدیقی، محمد اکبرزاده، علی ولیپور، محسن انواری، رضا وفائی
و خانم ها حدیثی نیا، اکبری و شجاع

که در طول دوره کارشناسی ارشد از مساعدت ها و محبت هایشان بهره مند بوده ام، سپاسگزارم.

چکیده:

سنتز ترکیبات آلی با استفاده از کاتالیزگر ترکیبات روتنیوم
حجت الله تکبیری بروجنی

ایندولها و مشتقات آنها بطور گسترده در متابولیسمهای فعال زیستی با منشا زمینی و آبی وجود دارند. تحقیقات اخیر نشان داده است که بیس(ایندولیل) متانها می‌توانند به عنوان حسگرهای مولکولی فلورسانس گزینشی برای کاتیونهای Cu^{2+} و همچنین به عنوان پیش‌گیری کننده از رشد سلولهای سرطانی روده بزرگ و تومور عمل کنند. بخاطر فعالیت‌های بیولوژیکی این ترکیبات، به‌ویژه فعالیت‌های دارویی، برای سنتز این ترکیبات روش‌های متعددی گزارش شده است. موقعیت ۳ ایندول یک موقعیت ترجیحی برای واکنش‌های جانشینی الکترون دوستی است. ۳ آلکیل یا آسیل ایندولها واسطه‌های خوبی برای سنتز بازه‌ی وسیعی از مشتقات بیس(ایندولیل) متانها هستند. در این پروژه یک روش کاملا ساده و موثر برای سنتز بیس(ایندولیل) متانها به وسیله جاشینی الکترون دوستی ایندول با ترکیبات کربونیل با استفاده از کاتالیزگر روتنیوم مونت موریلونیت ارائه گردید.



کلید واژه‌ها: ایندول، بیس(ایندولیل) متانها، روتنیوم مونت موریلونیت

عنوان.....	صفحه
چکیده فارسی.....	
چکیده انگلیسی.....	

فصل اول مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه.....	۲
۲-۱- اسیدهای جامد.....	۳
۳-۱- روتنیم و نقش کاتالیزوری آن در سنتز ترکیبات آلی.....	۴
۱-۳-۱- واکنش های روتنیوم.....	۵
۴-۱- مطالعه و بررسی بستر مونت موریلونیت.....	۸
۵-۱- استفاده از بستر مونت موریلونیت برای تولید کاتالیزگر.....	۱۰
۶-۱- ساختار لایه‌ای مونت موریلونیت.....	۱۲
۷-۱- بیس (ایندولیل)متان‌ها.....	۱۴
۱-۷-۱- سنتز بیس (ایندولیل)متان‌ها.....	۱۴

فصل دوم بحث و نتیجه گیری

۱-۲- هدف تحقیق.....	۱۷
۲-۲- سنتز بیس (ایندولیل)متان‌ها.....	۱۸
۱-۲-۲- سنتز بیس (ایندولیل)متان‌ها توسط کاتالیزگر ناهمگن روتنیم.....	۱۸
۲-۲-۲- بررسی مکانیسمی واکنش تراکمی آلدهیدها با ایندول.....	۲۲
۳-۲- میزان تاثیرگذاری فلز روتنیم بر بهبود فعالیت کاتالیستی مونت موریلونیت.....	۲۳
۴-۲- اطلاعات مربوط به مشتقات سنتز شده‌ی بیس (ایندولیل)متان‌ها.....	۲۴
۵-۲- مقایسه شرایط و عملکرد کاتالیزگرهای مختلف در سنتز بیس (ایندولیل)متان‌ها.....	۲۷
۲-۲-۶- سنتز ۵- برم-۳- {۵- برم- H۱- ایندول-۳- ایل} [۳- (۵- برم- H۱- ایندول-۳- ایل) (۵- برم- a۳-b۷- دی هیدرو- H۱- ایندول-۳- ایل) متیل] فنیل) متیل { H۱- ایندول (واکنش ۴ جدول ۲-۲) }.....	۲۸
۲-۲-۷- سنتز ۵- برم-۳- [۵- برم- H۱- ایندول-۳- ایل] (۴- کلروفنیل) متیل- [H۱- ایندول (واکنش ۶ جدول ۲-۲).....	۳۴
۲-۲-۸- نتیجه‌گیری.....	۳۸
۲-۲-۹- پیشنهاد برای کارهای آینده.....	۳۹

فصل سوم کارهای تجربی

۳- کارهای تجربی.....	۴۱
۳-۱- تکنیک‌های عمومی.....	۴۱
۳-۲- سنتز [H۱- ایندول-۳- ایل] (فنیل) متیل- [H۱- ایندول.....	۴۱

- ۳-۳- سنتر ۲- (دی (H۱ - ایندول-۳- ایل) متیل) فنول..... ۴۲
- ۳-۴- سنتر ۳- { (۳- [b۷، a۳، دی هیدرو-۲- متیل- H۱ - ایندول-۳- ایل) فنیل] (۲- متیل- H۱ - ایندول-۳- ایل) }..... ۴۲
- ۳-۵- سنتر ۵- برم- ۳- { (۵- برم- H۱ - ایندول-۳- ایل) (۳- [(۵- برم- H۱ - ایندول-۳- ایل) (۵- برم- a۳-b۷ - ایل) متیل] (۲- متیل- H۱ - ایندول-۳- ایل) }..... ۴۲
- ۳-۶- سنتر ۳- { (۴- بیس (۵- برم- H۱ - ایندول-۳- ایل) متیل) فنیل] (۵- برم- H۱ - ایندول-۳- ایل) متیل}..... ۴۲
- ۳-۵- برم- H۱ - ایندول..... ۴۳
- ۳-۷- سنتر ۵- برم- ۳- [(۵- برم- H۱ - ایندول-۳- ایل) (۴- کلروفنیل) متیل] - H۱ - ایندول..... ۴۳
- ۳-۸- سنتر ۳- [(H۱ - ایندول-۳- ایل) (۴- نیترو فنیل) متیل] - H۱ - ایندول..... ۴۳
- ۳-۹- سنتر ۳- (۴- برموفنیل) (H۱ - ایندول-۳- ایل) متیل] - H۱ - ایندول..... ۴۴
- ۳-۱۰- سنتر ۳- (۴- دی (H۱ - ایندول-۳- ایل) متیل) فنیل (H۱ - ایندول-۳- ایل) متیل] - H۱ - ایندول..... ۴۴
- ۳-۱۱- سنتر ۳- [(H۱ - ایندول-۳- ایل) (۲- متوکسی فنیل) متیل] - H۱ - ایندول..... ۴۴
- ۳-۱۲- سنتر ۲- [(۲- برم فنیل) (H۱ - ایندول-۳- ایل) (متیل) - H۱ - ایندول..... ۴۴
- ۳-۱۳- سنتر ۳- [(۲- کلرو فنیل) (H۱ - ایندول-۳- ایل) (متیل) - H۱ - ایندول..... ۴۵
- ۳-۱۴- سنتر ۴- دی [(H۱ - ایندول-۳- ایل) متیل] فنول..... ۴۵
- ۳-۱۵- کاتالیزگر ناهمگن..... ۴۶
- ۳-۱۵-۱- تهیه کاتالیزگر روتنیم نشانده شده بر روی بستر مونت موریلونیت..... ۴۶
- ۳-۱۶- تأثیر حلال بر روی واکنش بین بنزآلدهید و ایندول در حضور کاتالیزگر روتنیم مونت موریلونیت..... ۴۶
- ۳-۱۷- تأثیر غلظت کاتالیزگر و زمان در واکنش پایه..... ۴۶
- مراجع..... ۶۴

فهرست جداول

- جدول ۱-۲ - مقایسه‌ی فعالیت کاتالیستی مونت‌موریلونیت و روتنیم مونت‌موریلونیت..... ۲۳
- جدول ۲-۲ - اطلاعات مربوط به مشتق سازی بیس(ایندولیل)متان‌ها در دمای اتاق..... ۲۴
- جدول ۲-۳ - مقایسه عملکرد کاتالیزگر روتنیم مونت‌موریلونیت با کاتالیزگرهای دیگر در سنتز بیس(ایندولیل)متان‌ها.... ۲۷

- طیف IR ترکیب سنتز ۳- [۴- برموفنیل)(H₁ - ایندول-۳- ایل) متیل]-H₁ - ایندول ۵۷
- طیف IR ترکیب سنتز ۳- [۴- دی (H₁ - ایندول-۳- ایل)متیل) فنیل] (H₁ - ایندول-۳- ایل) متیل)- H₁ - ایندول..... ۵۸
- طیف IR ترکیب سنتز ۳- (H₁ - ایندول-۳- ایل) (۲- متوکسی فنیل)متیل) H₁ - ایندول..... ۵۹
- طیف IR ترکیب سنتز ۲- [۲- برموفنیل) (H₁ - ایندول-۳- ایل) متیل]- H₁ - ایندول..... ۶۰
- طیف IR ترکیب سنتز ۳- [۲- کلروفنیل) (H₁ - ایندول-۳- ایل) متیل]- H₁ - ایندول..... ۶۱
- طیف IR ترکیب سنتز ۴- دی [H₁ - ایندول-۳- ایل) متیل] فنول..... ۶۲

Mont

مونت موريلونيت

tmtpa

تترا-۳،۴-پيريدينو پور فيرازيناتو

DMSO

دى متيل سولفوكسايد



فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- مقدمه

کاتالیزگر ماده‌ای است که بدون آنکه خود تغییری کند سبب افزایش سرعت یک واکنش شیمیایی می‌شود. کاتالیزگرها تاثیر خود را بر سرعت یک واکنش از طریق کاهش انرژی فعالسازی اعمال می‌کنند. به عبارت کامل‌تر کاتالیزگرها، راه تازه‌ای را برای انجام یک واکنش باز می‌کنند و آن را به مسیر و مکانیسمی متفاوت هدایت می‌کنند و از آنجائیکه انرژی فعالسازی با سرعت یک واکنش رابطه معکوس دارد به کارگیری کاتالیزگر سبب افزایش سرعت واکنش می‌شود.

در واکنش‌های صنعتی لازم است که سرعت واکنش به طریقی مثلاً استفاده از کاتالیزگرها افزایش داده شود تا تولید فرآورده‌های حاصل از آن از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشد، اگر چه می‌توان با افزایش دما سرعت واکنش را به مقدار قابل توجهی افزایش داد ولی از آن جا که افزایش دما با مصرف انرژی همراه است، چنین اقدامی صرفه‌ی اقتصادی نخواهد داشت، از سوی دیگر بسیاری از مواد نسبت به گرما حساس هستند و در اثر گرما تجزیه می‌شوند به همین دلیل، مناسب‌ترین راه برای سرعت دادن به واکنش‌های شیمیایی استفاده از کاتالیزگر می‌باشد.

واکنش‌های کاتالیزوری که در صنعت انجام می‌گیرند تقریباً همیشه از نوع ناهمگن (کاتالیزوری سطحی) هستند زیرا در این حالت جدا کردن فرآورده‌ها از کاتالیزگر آسان‌تر است.

کاتالیزگرها را به دو نوع همگن و ناهمگن تقسیم می‌کنند:

کاتالیزگر ناهمگن، با مواد واکنش دهنده در دو یا چند فاز جداگانه قرار دارد، این نوع از کاتالیزگرها، سطحی را برای انجام واکنش فراهم می‌کنند به طوریکه واکنش در حد فاصل فازها اتفاق می‌افتد [۱،۲]. نقش کاتالیزگرهای ناهمگن در واکنش‌های شیمیایی از طریق جذب سطحی مواد واکنش دهنده انجام می‌شود. در جذب سطحی فیزیکی معمولی، مولکول‌ها به وسیله نیروهای واندروالسی به سطح ماده جاذب، متصل می‌شوند اما در جذب سطحی شیمیایی، مولکول‌های جذب شده با پیوندهایی که قابل مقایسه با پیوندهای شیمیایی است، به سطح کاتالیزگر می‌چسبند. در فرایند تشکیل پیوند با ماده جاذب، مولکول‌هایی که به طور شیمیایی جذب می‌شوند دچار تغییر آرایش الکترونی شده و پیوندهای بعضی از مولکول‌ها کشیده و حتی پیوند بعضی از آن‌ها شکسته می‌شود، بنابراین لایه‌ای از مولکول‌ها که به طور شیمیایی جذب شده‌اند به صورت یک کمپلکس فعال عمل می‌کنند.

کاتالیزگر همگن، نوعی از کاتالیزگرها هستند که در واکنش درگیر می‌شوند، یعنی در مکانیسم چند مرحله‌ای، یک کاتالیزگر ابتدا وارد واکنش می‌شود ولی در پایان دوباره تولید می‌گردد، به طوریکه تغییر غلظت آنان صفر می‌شود.

مقررات سختگیرانه زیست محیطی، افزایش نگرانی عمومی و قوانین حاکم بر دفع زباله‌های خطرناک، تبدیل به یک موضوع بسیار مهم در صنایع شیمیایی مدرن شده است. محدودیت‌های شدیدی در استفاده از فرایند کاتالیست همگن وجود دارد زیرا این فرآیندها مشکلات اساسی نظیر، هزینه بالای جداسازی، حمل‌ونقل و دفع زباله‌ها را به دنبال دارد. این عوامل منجر به تغییر گرایش از کاتالیست همگن به سمت ناهمگن شده است، زیرا این کاتالیست‌ها دارای مزایایی از جمله جداسازی ساده، کاهش

زباله، حذف مواد شیمیایی خطرناک می‌باشند. افزایش سازگاری با محیط‌زیست و قابل بازیافت بودن کاتالیست ناهمگن برای تولید مواد شیمیایی، سنتز داروها و کشاورزی منجر به رشد این‌گونه کاتالیست‌ها شده است.

کاتالیزگرهای همگن دارای مزیت‌هایی [۳] هستند که در برخی موارد نسبت به کاتالیزگرهای ناهمگن برتری پیدا می‌کنند که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. معمولا واکنش‌های انجام شده توسط کاتالیزگرهای همگن با سرعت بیشتر و در نتیجه در مدت زمان کمتری انجام می‌شوند.

۲. کاتالیزگرهای همگن به این علت که با مواد واکنش‌دهنده در یک فاز هستند و درگیر واکنش می‌شوند دارای مراکز فعال بیشتری نسبت به کاتالیزگرهای ناهمگن می‌باشند.

۳. غالبا انجام واکنش با استفاده از کاتالیزگرهای همگن در شرایط ملایم، یعنی دمای کمتر انجام می‌شود.

۴- گزینش پذیری کاتالیزگرهای همگن بیشتر از کاتالیزگرهای ناهمگن است.

ولی عاملی که باعث افزایش کاربرد کاتالیزگرهای ناهمگن نسبت به کاتالیزگرهای همگن در واکنش‌های شیمیایی شده است، استخراج و بازیافت آسان‌تر آن‌ها می‌باشد.

۱-۲- اسیدهای جامد^۱

کاتالیزگرها هم از نظر مطالعات سینتیکی و هم از نظر مطالعات ترمودینامیکی در تمام انواع واکنش‌ها و برهم‌کنش‌ها نقش اساسی را ایفا می‌کنند [۴]. تولید بسیاری از مواد شیمیایی در صنعت، به کمک کاتالیزگرها انجام می‌شود. امروزه مطالعه روی کاتالیزگرها و به طور کلی سیستم‌های کاتالیزوری، شاخه جدیدی از مطالعات و پژوهش‌ها را به خود اختصاص داده است. کاتالیزگرهای اسیدی به صورت گسترده در صنعت شیمی به عنوان اسیدهای برونستد^۲ و یا به جای اسیدهای لوئیس^۳ مورد استفاده قرار می‌گیرند. در بین کاتالیست‌های اسیدی، اسیدهای جامد دارای مزیت‌های [۵] فراوانی نسبت به اسیدهای مایع هستند.

مزیت‌های اسیدهای جامد عبارتند از :

۱- کم خطر بودن برای محیط زیست

۲- عدم خوردگی توسط کاتالیزگر

۳- قابلیت بازیافت کاتالیزگر و محصولات

۴- قابلیت استفاده مجدد

1 -Solid acid

2 -Brønsted acid

3 -Lewis acids

کاتالیزگرهای اسیدی جامد، از برهم کنش بین یک کاتالیزگر اسیدی بر روی سطح بستر به وجود می‌آیند.

۳-۱- روتنیم و نقش کاتالیزوری آن در سنتز ترکیبات آلی

اسیدهای لوئیس در بسیاری از واکنش‌ها نقش کلیدی دارند و کاربرد آن‌ها در سنتزهای آلی به‌ویژه در زمینه کاتالیز سنتزهای بی‌تقارن رشد سریعی را نشان می‌دهد [۶]. از جمله این اسیدهای لوئیس، کمپلکس‌های فلز روتنیم می‌باشد که به طور گسترده در واکنش‌های هیدرژناسیون [۷] اکسیداسیون الکل‌ها، الکن‌ها، آمین‌ها [۸] و غیره مورد استفاده قرار گرفته‌اند. روتنیم (Ru)، فلزی با آرایش الکترونی $[Kr] 4d^7 5s^1$ ، از فلزات واسطه گروه ۸ جدول تناوبی با عدد اتمی ۴۴ می‌باشد. این فلز در کمپلکس‌هایی که عمدتاً دارای لیگاندهای نظیر کربونیل‌ها، فسفین‌ها، سیکلوپنتادی‌ان‌ها، دی‌ان‌ها و کاربن‌ها هستند به وفور یافت می‌شود. عمدتاً کمپلکس‌های روتنیم از پیش ماده ترکیب روتنیم(III) کلرید هیدرات ($RuCl_3 \cdot nH_2O$) تهیه می‌شوند [۹].

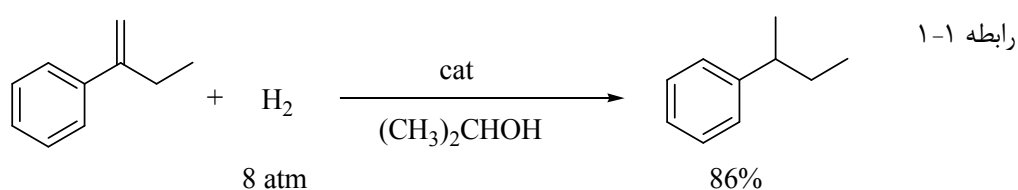
کمپلکس‌های روتنیم به دلیل داشتن خواص ویژه‌ای، بیشتر از کمپلکس‌های سایر فلزات واسطه مورد توجه محققین شیمی آلی قرار گرفته‌اند که این خواص به طور خلاصه در زیر بیان شده است:

- ۱- پتانسیل‌های ردوکس^۱ پایین
- ۲- قابلیت بالای کئوردینه شدن کمپلکس‌های روتنیم به هترو اتم‌ها
- ۳- داشتن خاصیت اسید لوئیس
- ۴- توانایی زیاد این کمپلکس‌ها در انتقال الکترون
- ۵- واکنش پذیری منحصر به فرد کمپلکس‌های روتنیم با گونه‌های فلزی و حدواسطه‌هایی مثل اکسو- فلزات

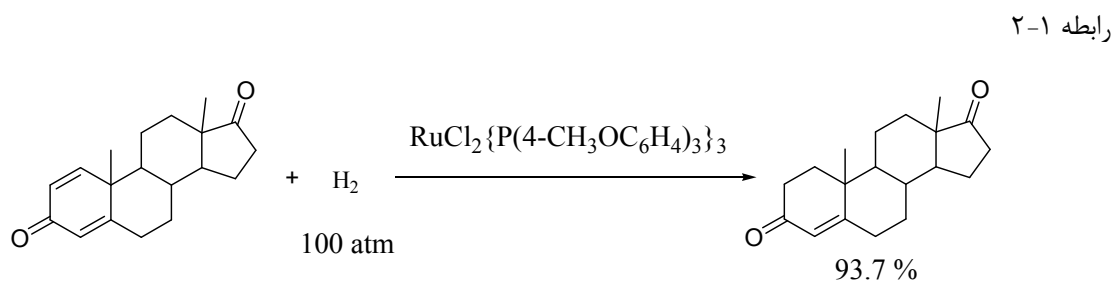
۱-۳-۱- واکنش های روتنیوم

۱-۳-۱-۱- هیدروژندار کردن^۱۱-۳-۱-۱-۱- اولفین های غیر عاملی^۲

$\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3$ یک کاتالیزگر فعال برای هیدروژندار کردن ترکیبات الکلی در حضور متانول، اتانول و تری اتیل آمین می باشد. فعالیت کاتالیزگر نسبت به آلکن های داخلی و سیکلو آلکن ها کمتر از آلکن های انتهایی است که این نوع فعالیت کاتالیزگر، نشان دهنده ی گزینش پذیری این کاتالیزگر در واکنش های هیدروژناسیون است [۱۰].

۱-۳-۱-۱-۲- اولفین های عاملی (عامل دار)^۳

یکی از اولین مثال های واکنش هیدروژناسیون اولفین های عامل دار واکنش زیر می باشد [۱۱].

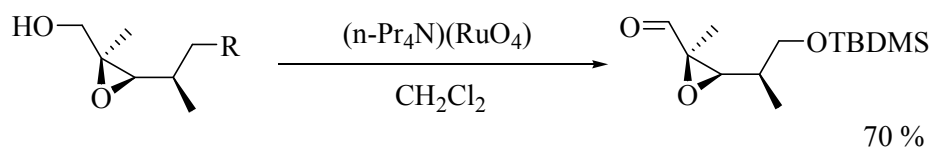
۱-۳-۱-۲- واکنش های اکسایش^۴

قدرت اکسایش کمپلکس های روتنیوم به وسیله عامل های اکسایش گوناگون می تواند بهبود یابد.

اکسایش الکل های نوع اول توسط کاتالیزگر $(n\text{-Pr}_4\text{N})(\text{RuO}_4)$ انجام می شود [۱۲].

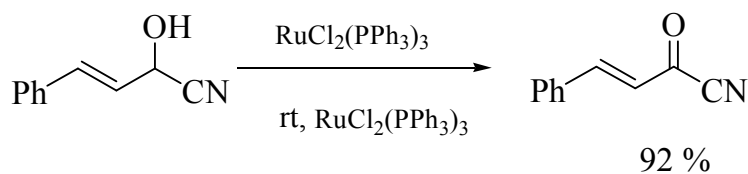
1 - Hydrogenation
 2 - Unfunctionalized Olefins
 3 - Functionalized Olefins
 4 - Oxidation

رابطه ۱-۳



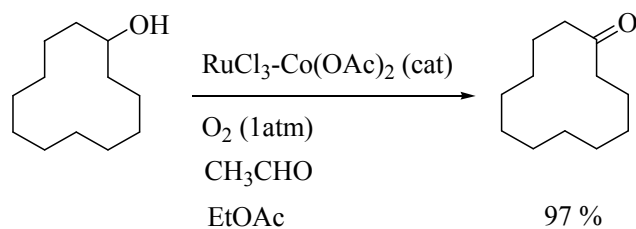
اکسیداسیون الکل‌های آروماتیک و آلیفاتیک گوناگون می‌تواند در دمای اتاق، در حضور گاز اکسیژن ۱ atm، استالدهید و $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ کاتالیزگری است که واکنش تبدیل الکل‌های نوع دوم را در حضور $t\text{-BuOOH}$ تحت شرایط ملایم، در دمای اتاق و با راندمان مطلوب کاتالیزگر می‌کند [۱۳، ۱۴].

رابطه ۱-۴



اکسیداسیون الکل‌های آروماتیک و آلیفاتیک گوناگون می‌تواند در دمای اتاق، در حضور گاز اکسیژن ۱ atm، استالدهید و $\text{RuCl}_3\text{-Co(OAc)}_2$ (کاتالیزگر دو فلزی) انجام شود [۱۵]. این روشی مناسب و راحت است، زیرا محصولات می‌توانند به راحتی بوسیله شستشو با مقداری آب جداسازی شوند.

رابطه ۱-۵

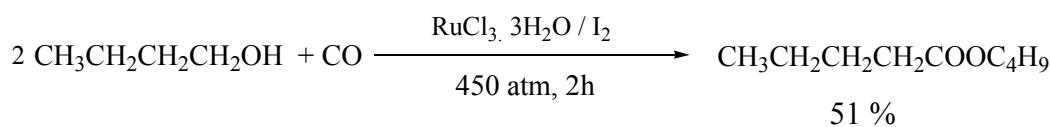


۱-۳-۳-۱-۳-۱ واکنش‌های کربونیل‌دار کردن

۱-۳-۳-۱-۳-۱ کربونیل‌دار کردن الکل‌ها

در زیر کربونیل‌دار کردن الکل‌های نوع اول به استر به وسیله کاتالیزگر روتنیوم، نشان داده شده است [۱۶، ۱۷].

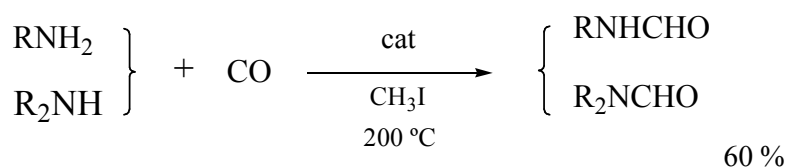
رابطه ۱-۶



۱-۳-۱-۲- کربونیل دار کردن آمین‌ها

آمین‌های نوع اول و آمین‌های نوع دوم در حضور کاتالیزگرهای $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$ [۱۸] و $[\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ [۱۹] با CO واکنش داده و محصولات متناظر را به وجود می‌آورند.

رابطه ۱-۷

Ru catal : $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

۱-۳-۱-۴- کاتالیز واکنش حلقه‌زایی از طریق CO

واکنش حلقه‌زایی ترکیبات غیراشباع با CO یک واکنش جذاب در سنتز ترکیبات آلی است. اخیراً ترکیبات Ru نشان داده‌اند که پتانسیل کاتالیز کردن این نوع واکنش‌ها را دارا هستند.

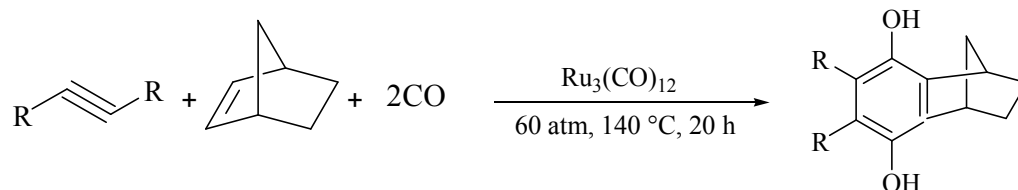
در سال ۱۹۹۷ موری^۱ [۲۰] و میسودو^۲ [۲۱] و همکارانش کمپلکسی از روتنیوم را معرفی کردند که واکنش‌های درون مولکولی حلقه‌زایی را به خوبی کاتالیز می‌کند.

این واکنش‌ها دریچه‌ای برای کاربرد کاتالیزگرهای فلزی خصوصاً روتنیوم به وجود آورده است.

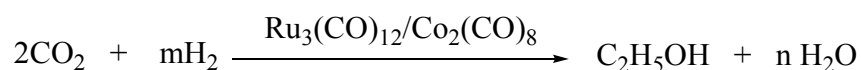
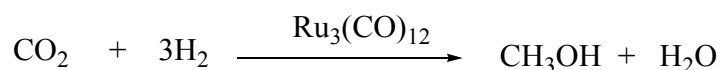
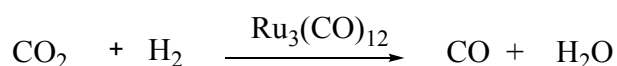
1 - Muria

2 - Misudo

رابطه ۱-۸

۱-۳-۱-۵- کاهش CO₂ به CO

کاهش CO₂ به CO با هیدروژن درون مولکولی برای تولید گاز CO از طریق CO₂ بسیار با اهمیت است. متانول و اتانول نیز می‌توانند بوسیله کاتالیزگر روتنیوم از طریق این واکنش‌ها سنتز شوند [۲۲،۲۳،۲۴].



شکل ۱-۱. واکنش کاهش CO₂ به CO

۴-۱- مطالعه و بررسی بستر مونت موریلونیت

مونت موریلونیت از عناصری نظیر اکسیژن، سیلیسیم و آلومینیوم تشکیل شده است که بیش از ۸۲ درصد پوسته‌ی زمین را

این عناصر تشکیل می‌دهند [۲۵].

مونت موریلونیت دارای ویژگی‌هایی عمومی است که می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱- غیرسمی بودن ترکیب

۲- دوست‌دار محیط زیست

۳- قیمت مناسب

۴- کار کردن آسان با این ترکیب

۵- عدم خوردگی

۶- دارا بودن قابلیت بازیافت

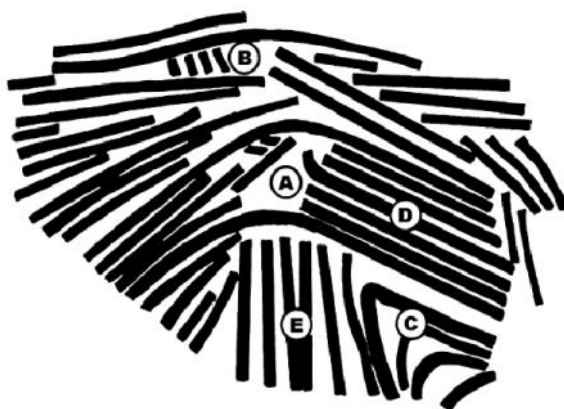
اما آنچه باعث شده است مونت موریلونیت به عنوان یک بستر مناسب برای برخی از فلزات واسطه، برای تولید کاتالیزگر در سنتز ترکیبات آلی و واکنش‌های معدنی قرار گیرد ویژگی‌هایی است که به اختصار در زیر اشاره شده است:

۱- این ترکیب می‌تواند خاصیت اسید لوئیس و اسید برنستد را بازی کند.

۲- دارای گونه‌های فعال ردوکس هستند.

۳- قابلیت پذیرش کاتیون‌های بزرگ را دارد [۲۶].

مونت موریلونیت دارای ویژگی ساختاری منحصر به فردی است که این ویژگی مربوط به لایه‌های قابل انعطاف این ترکیب می‌باشد، این ویژگی در شکل ۱-۲ نشان داده شده است. قابلیت انعطاف لایه‌های مونت موریلونیت، به آن در جذب کاتیون‌های بزرگ کمک شایانی می‌کند و این باعث شده است که این ترکیب به عنوان بستر مناسب برای جذب فلزات عناصر واسطه انتخاب شود [۲۷].



شکل ۱-۲. ساختار ذرات مونت موریلونیت

با توجه به شکل ۱-۲ مشاهده می‌کنیم که مونت موریلونیت از ۵ ناحیه تشکیل شده است:

ناحیه A = فضای خالی^۱

ناحیه B = فضای مربوط به لبه‌های پشته‌ها^۲

ناحیه C = فضای مربوط به لایه‌های تاخورد^۳

ناحیه D = فضای مربوط به قرارگیری لایه‌های منظم^۴ بر روی همدیگر

ناحیه E = فضای مربوط به لایه‌های نامنظم^۵ بر روی همدیگر

1 - Voids

2 - Edge to face stacking

3 - Gross folding region

4 - Ordered domain

5 - Disordered stacking

۱-۵- استفاده از بستر مونت موریلونیت^۱ برای تولید کاتالیزگر

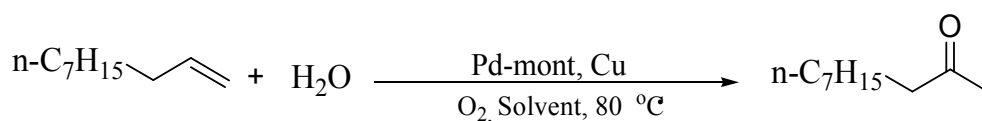
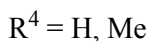
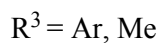
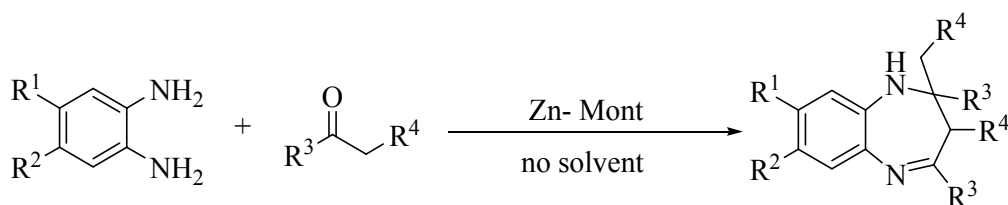
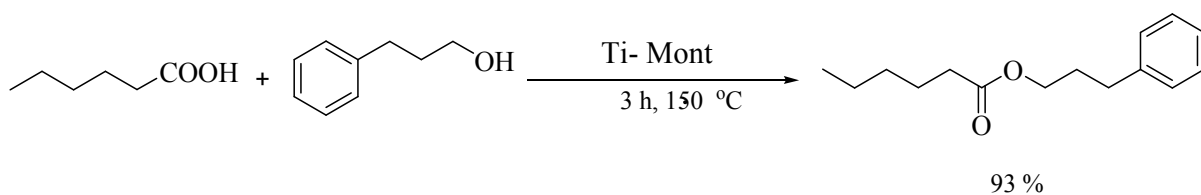
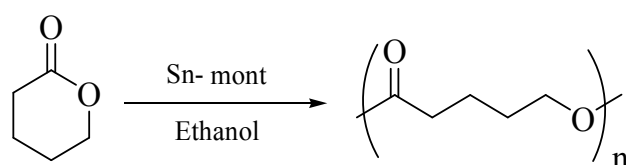
برتری کاتالیزگرهای ناهمگن در صنعت، منجر شده است تا دانشمندان درصدد تولید کاتالیزگرهای ناهمگن جدیدی باشند.

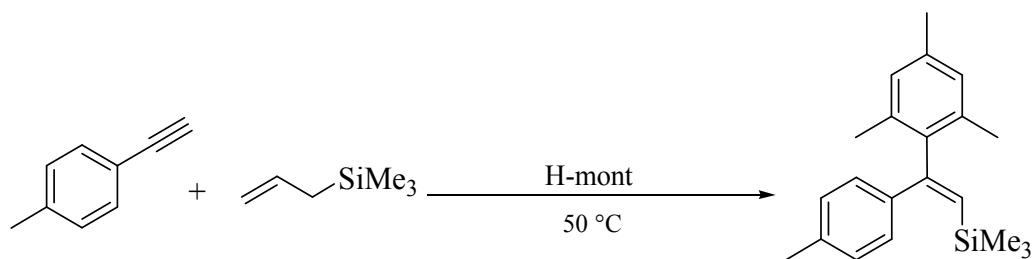
امروزه استفاده از بسترهای مختلف در تولید کاتالیزگر بسیار رایج است.

در سالهای اخیر دانشمندان برای تولید کاتالیزگرهای ناهمگن از مونت موریلونیت به عنوان بستر، برای فلزات گوناگونی

استفاده کرده‌اند. به عنوان مثال در واکنش‌های شکل ۱-۳ مونت موریلونیت نقش بستر را برای فلزاتی از جمله Sn [۲۸]، Ti

[۲۹]، Zn [۳۰] و Pd [۳۱] و همچنین نقش بستر را برای غیر فلزاتی مانند H [۳۲]، به منظور تولید کاتالیزگر، بازی می‌کند.

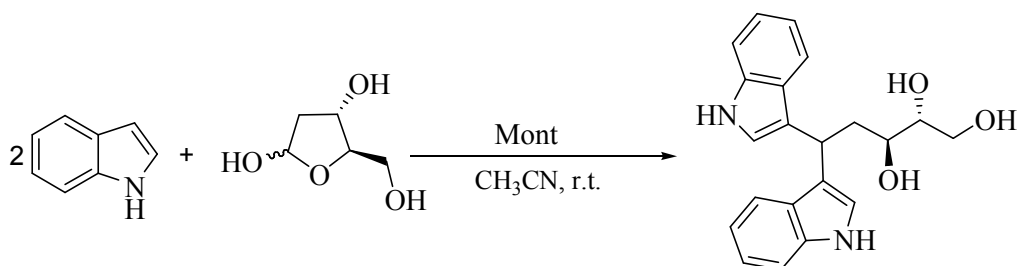
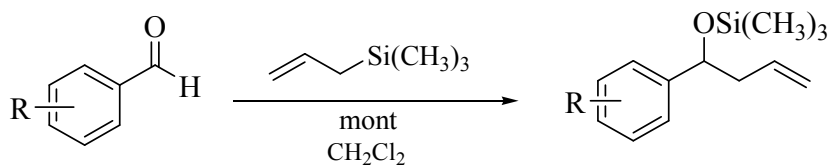
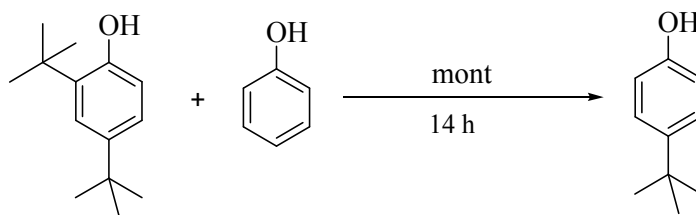
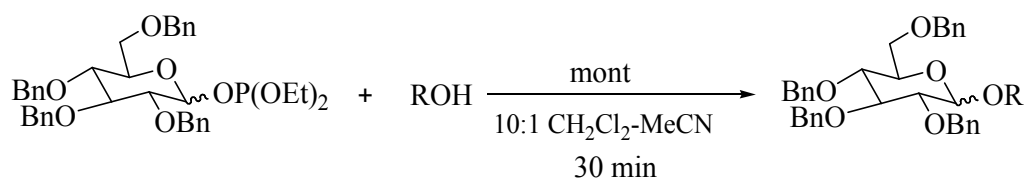




شکل ۱-۳. نقش مونت‌موریلونیت به عنوان بستر

در سال‌های اخیر دانشمندان در سنتز ترکیبات آلی از مونت‌موریلونیت به عنوان کاتالیزگر استفاده کرده‌اند، در واکنش‌های

نشان داده شده (شکل ۱-۴)، مونت‌موریلونیت به عنوان کاتالیزگر عمل می‌کند [۳۳،۳۴،۳۵،۳۶].



شکل ۱-۴. سنتز ترکیبات آلی با استفاده از کاتالیزگر مونت‌موریلونیت