

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه
گاوزنگ - زنجان



طراحی، ساخت، شناسایی و کاربردهای نانوذرات
پالادیوم بر پایه مایعات یونی تثبیت شده در SBA-15

رساله دکتری

اصغرزمانی

استاد راهنما: دکتر بابک کریمی

شهریور 1391

چکیده

هدف اصلی این رساله، تهیه و شناسایی نانوذرات پالادیوم بر پایه مایعات یونی تثبیت شده در ساختار مزوحفره منظم SBA-15 و بررسی برخی از کاربردهای مهم این دسته از مواد در تبدیلات آلی می-باشد. مطالعات انجام شده در این رساله در چهار فصل تقسیم‌بندی شده است.

در فصل اول، مقدمه‌ای کلی در مورد تاریخچه نانوذرات فلزی و روش‌های سنتز آنها آورده شده است. علاوه بر این تکنیک‌های مختلف جهت پایدار کردن نانوذرات به ویژه توسط مایعات یونی و ترکیبات مزوحفره به همراه کاربردهای کاتالیزوری آنها مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه توضیحی کلی در باب واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن که با پالادیوم کاتالیز می‌شوند داده شده است.

در فصل دوم، تهیه و آنالیز ساختاری نانوذرات پالادیوم بر پایه مایعات یونی آلکیل ایمیدازولیم تثبیت شده در SBA-15 (IL@SBA-15-Pd)، مورد بررسی قرار خواهد گرفت. همچنین، ویژگی‌های ساختاری و پایداری این مواد از طریق آنالیز تخلخل سنجی، وزن‌سنجی دمایی و طیف سنجی مادون قرمز انعکاسی بررسی شده است. در ادامه این فصل کاربرد کاتالیزوری IL@SBA-15-Pd در واکنش جفت شدن سوزوکی آریل هالیدها با آریل‌بورونیک اسیدها، و تاثیر زنجیره‌های آلکیلی و همچنین میزان این مایعات یونی در کارایی این سیستم کاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت. این فرآیند با در نظر گرفتن اهداف شیمی سبز در ارتباط با استفاده از حلال‌های کم‌ضررتر، در حلال آب انجام شد.

در واکنش جفت شدن سوزوکی انواع مختلف آریل پدیدها، برومیدها و کلریدهای فعال و همچنین هتروآریل برومیدها با آریل‌بورونیک اسیدها واکنش داده و بازده‌های مطلوبی نیز بدست آمد. این مطالعه نشان داد که IL@SBA-15-Pd می‌تواند چهار مرتبه بدون کاهش قابل‌ملاحظه‌ای در فعالیت و انتخابگری، بازیافت و مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

آزمایش صاف کردن در دمایی بالا و آزمایش‌های سه فازی شامل تاثیر عوامل سمی نشان داد که گونه فعال کاتالیزوری گونه محلول پالادیوم می‌باشد و IL@SBA-15-Pd صرفاً نقش منبع تامین این گونه-های محلول پالادیوم را به عهده دارد ولی در واقع به عنوان یک نانوقالب جهت گرفتن و آزاد کردن مجدد نانوذرات پالادیوم در درون مزوحفرات و در نتیجه جلوگیری از تجمع آنها عمل می‌کند. تصویر TEM کاتالیزور بازیافتی نمایانگر پایداری نظم بالای نانوحفرات در طول فرآیند واکنش و حضور نانوذرات پالادیوم که به صورت یکنواخت در مزوحفرات SBA-15 توزیع شده‌اند می‌باشد. کاتالیزور بازیافتی تحت آنالیزهای تخلخل سنجی و وزن‌سنجی دمایی قرار گرفت و مشخص شد که فقط حدود ۶٪ از مایع یونی تثبیت شده، در طول واکنش فروشسته شده و بیشتر آن در داخل کاتالیزور باقی مانده است.

در فصل سوم نیز کاربرد نانوکاتالیزور IL@SBA-15-Pd در سیانه کردن آریل هالیدها توسط $K_4[Fe(CN)_6]$ که ارزان‌ترین، کم‌خطرترین و در دسترس‌ترین عامل سیانه کننده است بررسی شده

است. نتایج نشان دادند که آریل یدیدها و برومیدهای گوناگون بصورت موفقیت‌آمیزی در حضور مقدارهای کم از نانوکاتالیزور به مشتقات بنزونیتریل تبدیل می‌شوند. این مطالعه همچنین نشان داد که این کاتالیزور می‌تواند حداقل ۴ بار به آسانی بازیافت و مورد استفاده مجدد قرار گیرد و محصول مربوطه را بازده عالی تولید کند. علاوه بر این، آزمایش جذب فوآجذب نیتروژن و آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری و وزن‌سنجی دمایی کاتالیزور بازیافتی، کارایی بالای نانو ساختار IL@SBA-15-Pd را در تثبیت موفق نانوذرات فعال و پایدار پالادیم تایید کردند.

در فصل چهارم، کاربرد نانوکاتالیزور IL@SBA-15-Pd در فرآیند هک بررسی شده است. نتایج نشان دادند که آریل یدیدها و برومیدهای گوناگون، آریل کلریدهای فعال و ۳-هالو پیریدین‌ها بصورت موفقیت‌آمیزی در حضور مقدارهای کم از نانوکاتالیزور به مشتقات بنزونیتریل تبدیل می‌شوند. این مطالعه همچنین نشان داد که کاتالیزور می‌تواند حداقل ۴ بار به آسانی بازیافت و مورد استفاده مجدد قرار گیرد و محصول مربوطه را بازده عالی تولید کند. آنالیزهای مشابهی روی کاتالیزور بازیافتی از این فرآیند نیز انجام شد که کارایی بالای نانو ساختار IL@SBA-15-Pd را در تثبیت موفق نانوذرات فعال و پایدار پالادیم تایید کردند. در انتهای این فصل کارایی کاتالیزور فوق در دیگر واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن مانند اولمن، سونوگاشیرا، واکنش آریل دار کردن کتون‌ها در موقعیت آلفا و تشکیل پیوند کربن-نیتروژن مورد بررسی قرار گرفت.

فهرست

شماره صفحه	عنوان
1	فصل اول: مقدمه و تاریخچه.
1	1.1 فناوری نانو و کاتالیزورها

4	2.1 نانوذرات به عنوان کاتالیزور
6	3.1 روش های تهیه نانوذرات فلزی
9	4.1 پایدار کردن نانوذرات
11	1.4.1 انواع پایدارکننده های نانوذرات
14	5.1 مایعات یونی
15	1.5.1 مایعات یونی تثبیت شده.
31	2.5.1 مایعات یونی به عنوان پایدار کننده نانوذرات
34	6.1 ترکیبات مزوحفره
36	1.6.1 خانواده M41S و روش های تهیه آنها
39	2.6.1 خانواده SBA و روش های تهیه آنها
43	3.6.1 ترکیبات مزوساختار به عنوان پایدارکننده های نانوذرات
	4.6.1 مایعات یونی تثبیت شده در ترکیبات مزوساختار به عنوان پایدارکننده های نانوذرات
48	
50	7.1 واکنش های تشکیل پیوند کربن-کربن در حضور کاتالیزور پالادیوم
53	8.1 ارزیابی اهداف رساله و رئوس مطالب
55	9.1 مراجع
	فصل دوم: بررسی واکنش جفت شدن سوزوکی-میورا در حلال آب توسط نانوذرات پالادیوم بر پایه مایعات یونی تثبیت شده در SBA-15
60	
60	1.2 واکنش سوزوکی-میورا و اهمیت آن در سنتز
64	2.2 سیستم های همگن در واکنش سوزوکی
71	3.2 سیستم های ناهمگن در واکنش سوزوکی
73	1.3.2 استفاده از سیستم های ناهمگن بر پایه سیلیکای مزوحفره در واکنش سوزوکی
	2.3.2 سیستم های کاتالیزوری ناهمگن حاوی مایع یونی تثبیت شده به روش کووالانسی
79	مورد استفاده در واکنش سوزوکی
	3.3.2 سیستم های کاتالیزوری ناهمگن حاوی مایع یونی تثبیت شده به روش غیرکووالانسی
85	
	مورد استفاده در واکنش سوزوکی
90	4.2 بخش تجربی
90	1.4.2 کلیات مواد، دستگاه ها و روش های مورد استفاده
90	2.4.2 دستور کار جهت سنتز سیلیکای مزوحفره منظم SBA-15
91	3.4.2 دستور کار جهت تثبیت گروه آمینوپروپیل در SBA-15

- 91 4.4.2 دستور کار تیتراسیون برگشتی SBA-15-amine جهت تعیین میزان گروه
NH₂
- 91 5.4.2 دستور کار تثبیت لیگاند دو دندانه نیتروژنی در SBA-15-amine
- 91 6.4.2 دستور کار تثبیت پالادیوم استات در SBA-15-Lig
- 92 7.4.2 دستور کار تثبیت مایع یونی [BMIm][PF₆] در SBA-15-Pd
- 92 8.4.2 دستور کار جهت محاسبه میزان بارگیری پالادیوم در IL@SBA-15-Pd
- 92 9.4.2 دستور کار انجام واکنش سوزوکی توسط کاتالیزور IL@SBA-15-Pd
- 10.4.2 دستور کار جهت انجام واکنش سوزوکی فنیل بورونیک اسید با 4-برموبنزالدهید
- 93 در حضور کاتالیزور IL@SBA-15-Pd
- 93 11.4.2 دستور کار جهت انجام واکنش سوزوکی توسط کاتالیزور بازیافتی
- 93 12.4.2 دستور کار جهت تست فیلتر کردن در دمای بالا
- 13.4.2 دستور کار جهت بررسی اثرات عوامل سمی جیوه، پلی-(4-وینیل پیریدین)
(PVP)
- 94 و SBA-15-propyl-SH بر روی فعالیت کاتالیزور در فرآیند سوزوکی
- 94 14.4.2 داده‌های طیفی محصولات سوزوکی
- 96 5.2 نتایج و بحث
- 96 1.5.2 تهیه و شناسایی کاتالیزور پالادیوم تثبیت شده در SBA-15 حاوی مایع یونی
- 117 2.5.2 انجام واکنش سوزوکی توسط کاتالیزور تثبیت شده در SBA-15 حاوی مایع
یونی
- 124 3.5.2 بررسی تعداد مراحل بازیافت کاتالیزور IL@SBA-15-Pd در واکنش
سوزوکی
- 125 4.5.2 بررسی‌های تکمیلی جهت شناسایی نحوه عملکرد واقعی کاتالیزور
IL@SBA-15-Pd در واکنش سوزوکی
- 127 5.5.2 شناسایی کاتالیزور بازیافت شده R^sIL@SBA-15-Pd از واکنش سوزوکی
- 131 6.5.2 مقایسه فعالیت کاتالیزور IL@SBA-15-Pd در واکنش سوزوکی با دیگر
کاتالیزورهای حاوی مایع یونی تثبیت شده به روش فیزیکی
- 134 6.2 نتیجه گیری
- 136 7.2 مراجع
- فصل سوم: بررسی واکنش سیانه کردن توسط نانوذرات پالادیوم بر پایه مایعات یونی
- 140 تثبیت شده در SBA-15
- 140 1.3 واکنش سیانه کردن و اهمیت آن در سنتز
- 143 2.3 سیستم‌های همگن در واکنش سیانه کردن

143	1.2.3 واکنش با پتاسیم سیانید .
144	2.2.3 واکنش با روی سیانید
147	3.2.3 واکنش با پتاسیم فروسیانید $K_4[Fe(CN)_6]$
152	4.2.3 واکنش با دیگر منابع سیانید .
153	3.3 سیستم‌های ناهمگن در واکنش سیانه کردن
153	1.3.3 سیستم‌ها ناهمگن بر پایه بسپارهای آلی
155	2.3.3 پالادیوم تثبیت شده روی کربن (Pd/C)
157	3.3.3 پالادیوم تثبیت شده روی اکسیدهای فلزی
159	4.3 بخش تجربی
159	1.4.3 کلیات مواد، دستگاه‌ها و روش‌های مورد استفاده
159	2.4.3 دستور کار خشک کردن $K_4[Fe(CN)_6].3H_2O$
159	3.4.3 دستور کار انجام واکنش سیانه کردن آریل هالیدها توسط کاتالیزور IL@SBA-15-Pd
159	4.4.3 دستورکار جهت انجام واکنش سیانه کردن فنیل یدید با $K_4[Fe(CN)_6]$ در حضور
160	کاتالیزور IL@SBA-15-Pd
160	5.4.3 دستورکار جهت انجام واکنش سیانه کردن توسط کاتالیزور بازیافتی $R^cIL@SBA-15-Pd$
161	6.4.3 دستورکار جهت تست صاف کردن در دمای بالا
161	7.4.3 داده‌های طیفی محصولات سیانه کردن
163	5.3 نتایج و بحث
163	1.5.3 انجام واکنش سیانه کردن توسط پالادیوم تثبیت شده در SBA-15 حاوی مایع یونی
173	2.5.3 بررسی تعداد مراحل بازیافت کاتالیزور IL@SBA-15-Pd در واکنش سیانه کردن
174	3.5.3 تست صاف کردن در دمای بالا
174	4.5.3 شناسایی کاتالیزور بازیافت شده $R^cIL@SBA-15-Pd$ از واکنش سیانه کردن
178	5.5.3 مقایسه فعالیت کاتالیزور IL@SBA-15-Pd در واکنش سیانه کردن با دیگر کاتالیزورهای حاوی مایع یونی تثبیت شده به روش فیزیکی
181	6.3 نتیجه گیری
182	7.3 مراجع
185	فصل چهارم: بررسی واکنش میزورکی-هک توسط نانوذرات پالادیوم بر پایه مایعات

یونی تثبیت شده در SBA-15

- 188 1.4 واکنش میزورکی-هک و اهمیت آن در سنتز
- 186 2.4 سیستم‌های همگن در واکنش هک
- 190 3.4 سیستم‌های ناهمگن در واکنش هک
- 193 1.3.4 سیستم‌های ناهمگن بر پایه سیلیکای مزوحفره بکار رفته در واکنش هک
- 2.3.4 سیستم‌های ناهمگن حاوی مایع یونی تثبیت شده به روش کووالانسی بکار رفته
- 197 در واکنش هک
- 3.3.4 سیستم‌های ناهمگن حاوی مایع یونی تثبیت شده به روش غیر کووالانسی بکار
- 201 رفته در واکنش هک
- 206 4.4 بخش تجربی
- 206 1.4.4 کلیات مواد، دستگاه‌ها و روش‌های مورد استفاده
- 206 2.4.4 دستور کار انجام واکنش هک توسط کاتالیزور IL@SBA-15-Pd
- 3.4.4 دستور کار جهت انجام واکنش هک فنیل برومید با اتیل آکریلات در حضور
- 207 کاتالیزور IL@SBA-15-Pd
- 4.4.4 دستور کار جهت انجام واکنش سیانه کردن توسط کاتالیزور بازیافتی
- 207 R^hIL@SBA-15-Pd
- 207 5.4.4 دستور کار جهت تست صاف کردن در دمای بالا
- 6.4.4 دستور کار جهت بررسی اثرات عوامل سمی جیوه، پلی-(4-وینیل پیریدین)
- (PVP)
- SBA-15-propyl-SH و بر روی فعالیت کاتالیزور IL@SBA-15-Pd در
- 208 فرآیند هک
- 208 7.4.4 داده‌های طیفی محصولات سیانه کردن .
- 210 5.4 نتایج و بحث
- 1.5.4 انجام واکنش هک توسط کاتالیزور پالادیوم تثبیت شده در SBA-15
- حاوی مایع
- 210 یونی
- 2.5.4 بررسی تعداد مراحل بازیافت کاتالیزور IL@SBA-15-Pd در واکنش
- 219 هک
- 3.5.4 بررسی‌های تکمیلی جهت شناسایی نحوه عملکرد واقعی کاتالیزور
- 220 IL@SBA-15-Pd در واکنش هک
- 222 4.5.4 شناسایی کاتالیزور بازیافت شده R^hIL@SBA-15-Pd از واکنش هک

5.5.4 مقایسه فعالیت کاتالیزور IL@SBA-15-Pd در واکنش سوزوکی با

دیگر

226	کاتالیزورهای حاوی مایع یونی تثبیت شده به روش فیزیکی
230	6.4 بررسی کارایی IL@SBA-15-Pd در واکنش‌های مختلف دیگر
230	1.6.4 واکنش اولمن
234	2.6.4 واکنش سونوگاشیرا
238	3.6.4 واکنش آریل دار کردن کتون‌ها در موقعیت آلفا
238	4.6.4 واکنش جفت شدن کربن-نیتروژن
239	7.2 نتیجه گیری
241	8.2 مراجع
244	پیوست

فصل اول

مقدمه و تاریخچه

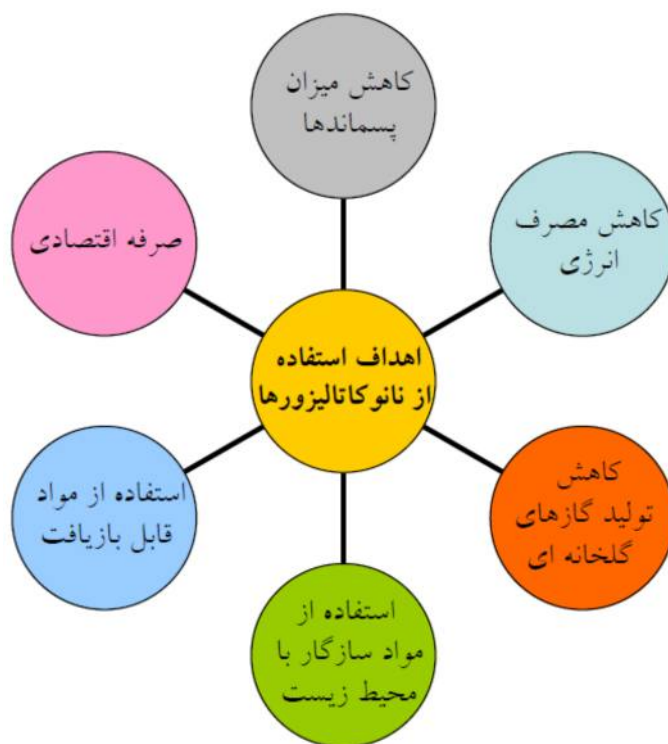
۱.۱ فناوری نانو و کاتالیزورها

از آنجا که در دنیای مدرن امروز تمایل به استفاده از سیستم‌های هرچه کوچکتر و در عین حال کاراتر رو به فزونی است، تحقیقات در حیطه علوم و فناوری نانو از پررونق‌ترین حوزه‌هایی است که دانشمندان شاخه‌های مختلف علمی از جمله شیمی را به سمت خود جلب کرده است. طبق تعریف موسسه ملی نانو فناوری ایالات متحده^۱ [۱] نانوفناوری عبارت است از "تحقیق و توسعه در باب سنتز، ساخت و کنترل ابزارها و سیستم‌هایی که به دلیل دارا بودن اندازه‌هایی در مقیاس طول ۱ تا ۱۰۰ نانومتر در سطح اتمی، مولکولی یا ماکرومولکولی^۲ دارای خواص و کاربردهای ویژه‌ای می‌باشند." این خواص و کاربردهای ناشی از مقیاس طول

¹ U.S. National Nanotechnology Institute

² Macromolecular

کاتالیزورها بوده است [۴]. استفاده از این کاتالیزورها موجب سهولت در بازیافت و استفاده مجدد از آنها می‌شود که این دو مزیت در کنار مزایایی مانند پایداری گرمایی و شیمیایی بیشتر کاتالیزورهای ناهمگن، موجب توسعه هر چه بیشتر این دسته از کاتالیزورها در صنعت شده است. اما در سال‌های اخیر آنچه تحقیقات در زمینه کاتالیزورهای ناهمگن را حساس‌تر و پرجاذبه‌تر کرده است کاربرد نانوفناوری در تهیه این نوع کاتالیزورها بوده است که منجر به تولید نانوکاتالیزورهای ناهمگن شده است [۵]. دستیابی به کاتالیزورهای ناهمگن با مساحت سطح هر چه بیشتر، آرزویی همیشگی برای محققینی است که در حوزه صنایع شیمیایی فعالیت دارند. دستیابی به این هدف زمانی محقق شد که از بسترهای نانو حفره در تهیه کاتالیزورهای ناهمگن استفاده شد و همچنان این حوزه در حال توسعه می‌باشد. اما اهداف عمده دیگری که در ساخت نانوکاتالیزورهای جامد دنبال می‌شوند عبارتند از افزایش فعالیت^۱ و گزینش‌پذیری^۲ کاتالیزور، مصرف انرژی کمتر و کاهش تولید پسماند در فرآیند کاتالیزوری، کاهش طول عمر بیشتر و سهولت در بازیافت کاتالیزور (شکل ۱-۲).



شکل ۱-۲: اهداف عمده تهیه نانوکاتالیزورهای ناهمگن

در مورد تهیه نانوکاتالیزورهای ناهمگن باید گفت این دسته از کاتالیزورها را مانند دیگر کاتالیزورهای جامد اغلب از طریق عامل‌دار کردن^۳ سطح ماده‌ای جامد، که آن نیز بسته به مورد کاربری می‌تواند ترکیبی نانوحفره باشد، و در ادامه افزایش دیگر ترکیبات لازم به این سطح تهیه می‌شوند [۶]. با اضافه کردن نمک فلزی مناسب به سطح مذکور و احیای این نمک

¹ Activity

² Selectivity

³ Functionalization

می‌توان نانوذرات فلزی و در صورت حرارت در دمای بالا می‌توان نانوذرات اکسید فلزی تثبیت شده را نیز تهیه کرد.

۲.۱ نانوذرات به عنوان کاتالیزور

نانوذرات به خصوص نانوذرات فلزی که از آنها به عنوان نانو خوشه^۱ و کلونید^۲ نیز نام برده می‌شود، نقشی کلیدی در تهیه نانوکاتالیزورها دارند. این مواد به علت داشتن مساحت سطح (یا نسبت سطح به حجم^۳) بالا نسبت به کاتالیزورهای ناهمگن سنتی تماس و برهمکنش بیشتری با واکنش دهنده داشته و در نتیجه فعالیت کاتالیزوری بیشتری شبیه کاتالیزورهای همگن ایجاد می‌کنند. از طرف دیگر به علت عدم انحلال در محیط واکنش و سهولت در جداسازی آن، رفتاری شبیه کاتالیزورهای ناهمگن دارد. از این رو نانوذرات را می‌توان کاتالیزورهای شبه ناهمگن^۴ دانست (شکل ۱-۳) [۷]. این خصلت جالب نانوذرات نشان می‌دهد که آنها پتانسیل بالایی برای جایگزین شدن بجای کاتالیزورهای مرسوم همگن یا ناهمگن دارند. البته برای دستیابی به نانوذراتی که دارای فعالیت و گزینش‌پذیری بهینه‌ای در محیط واکنش باشند توجه به خواص شیمیایی و فیزیکی آنها از جمله اندازه و شکل آنها حائز اهمیت است. همچنین دسترسی واکنشگرها به نانوذرات در محیط واکنش نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است.



¹ Nanoclusters

² Colloids

³ Surface-to-volume ratio

⁴ Semi-heterogeneous catalysts

پیشینه تاریخی استفاده از نانو ذرات فلزی در فرآیندهای کاتالیزوری به قرن ۱۹ بازمی‌گردد، زمانی که از نانوذرات نقره در عکاسی و از نانوذرات پلاتین در تجزیه^۱ پراکسید هیدروژن استفاده شده است [۸]. سالها بعد یعنی در سال ۱۹۴۱ از نانوذرات فلزی در احیای نیتروبنزن [۹] و در سال ۱۹۷۰ از نانوذرات طلا در انتقال اتم هیدروژن^۲ بین بنزن و سیکلوهگزان و انتقال اتم اکسیژن بین CO و CO₂ استفاده شد [۱۰].

اکسایش CO به CO₂ کاتالیز شده با نانوذرات طلا در دمای پایین که توسط هاروتا^۳ گزارش شده است از جمله تلاش‌های قابل ذکر در این زمینه است [۱۱]. همچنین در ۱۹۸۶ لوئیس^۴ نشان داد که هیدروسایلیله کردن^۵ اولفین‌ها توسط کمپلکس‌هایی از فلزات واسطه که تا آن زمان تصور می‌شد از طریق مکانیزم تک فلزی^۶ پیش می‌رود، از مکانیزم کلوئیدی پیروی می‌کند [۱۲]. می‌توان گفت دهه ۸۰ میلادی شروعی بود برای مطالعات جدی در زمینه واکنش‌های اکسایش-کاهش^۷ و فتوکاتالیز^۸ توسط نانوذرات فلزی [۱۳]. در اواسط دهه ۹۰ نیز ریتز^۹ گزارشاتی را مبنی بر انجام واکنش هک^{۱۰} بین بوتیل آکریلات و یدو بنزن و همچنین آریل برمیدها و استایرن کاتالیز شده توسط نانوذرات پالادیوم ارائه داد (شکل ۱-۴) [۱۴].

در راستای تلاش‌های فوق، با شروع قرن ۲۱ شاهد رشد روز افزون مقالات و گزارشات در این زمینه هستیم که همچنان دو هدف عمده را تعقیب می‌کنند: (۱) افزایش فعالیت و گزینش پذیری نانوذرات به عنوان کاتالیزور و (۲) درک مکانیزم این کاتالیزورها در محیط واکنش.

۳.۱ روش‌های تهیه نانوذرات فلزی

نانوذرات فلزی را به دو روش عمده تهیه می‌کنند: (۱) روش فیزیکی یا "بالا به پایین"^{۱۱} که در آن توده بزرگ فلز^{۱۲} را خرد کرده و به ذرات ریز در اندازه نانو تبدیل می‌کنند (شکل ۱-۵) [۱۵]. از مزایای این روش تولید مقادیر زیاد نانوذرات می‌باشد اما توزیع زیاد اندازه ذرات در عین بزرگ بودن آنها (> ۱۰ nm) از معایب این روش محسوب می‌شود.

¹ Decomposition

² Hydrogen-atom transfer

³ Haruta

⁴ Lewis

⁵ Hydrosilylation

⁶ Monometallic

⁷ Redox

⁸ Photocatalysis

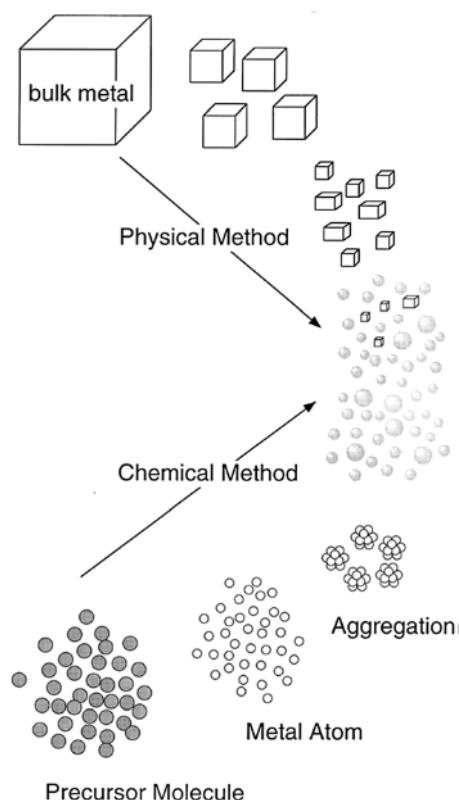
⁹ Reetz

¹⁰ Heck reaction

¹¹ Top-down method

¹² Bulk metal

۲) روش شیمیایی یا "پایین به بالا"^۱ که در آن با کاهش نمکهای فلزات واسطه در حضور پایدارکننده^۲ می‌توان نانوذرات فلزی با اندازه‌های یکسان^۳ و کمتر از ۱۰ nm بدست آورد (شکل ۱-۵) [۱۶]. در این روش کنترل روی اندازه و شکل نانوذرات بسیار بیشتر از روش اول است. اما روش شیمیایی خود می‌تواند به سه طریق عمده انجام پذیرد.



شکل ۱-۵: روشهای فیزیکی و شیمیایی تهیه نانوذرات فلزی

الف- کاهش نمکهای فلزات واسطه توسط کاهنده مناسب مانند سدیم، هیدروژن، الکل، هیدرازین و انواع بورهیدریدها در حضور پایدارکننده‌ها (شکل ۱-۶) که در ادامه توضیحاتی در باب آنها نیز داده خواهد شد. NaBH_4 از متداول‌ترین کاهنده‌ها در این روش است [۱۷] اما حلالیت آن در بسیاری از حلال‌های آلی پایین است از این رو کاهنده‌هایی مانند تترا آلکیل هیدرو تری‌اورگانوبور آنها^۴ ابداع شدند که حلالیت خوبی در فاز آلی دارند و همچنین همزمان خود نقش پایدارکننده را نیز دارند (شکل ۱-۷) [۱۸].

از معایب این روش باقی ماندن آلودگی‌های ناشی از احیاکننده است زمانی که از ترکیبات بورهیدرید استفاده می‌شود و همچنین خطر انفجار در مورد استفاده از گاز هیدروژن [۱۹] اما این معایب را می‌توان با استفاده از هیدرازین به عنوان احیا کننده مرتفع ساخت [۲۰]. لازم به ذکر است که موارد متعددی نیز گزارش شده است که در آنها نانوذرات فلزی در حین واکنش،

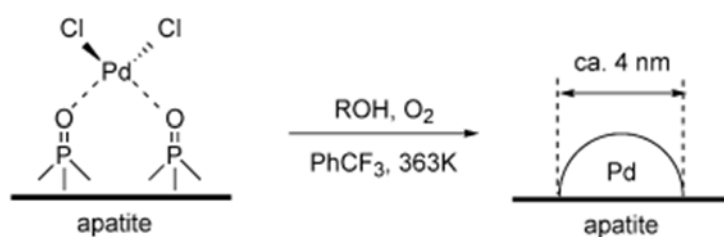
¹ Bottom-up method

² Stabilizer

³ Uniform nanoparticles

⁴ Tetraalkylammonium hydrotriorganoborates

و به واسطه واکنشگرهایی که می‌بایست در حضور این نانوذرات به محصولات تبدیل شوند، تولید می‌شوند. به عبارت بهتر در این فرآیندها، کاتالیزور اولیه که وارد واکنش می‌شود فاقد نانوذرات می‌باشد. برای نمونه، کاندا^۱ و همکارانش با تثبیت PdCl_2 روی هیدروکسی‌آپاتیت^۲ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (از مواد اصلی تشکیل دهنده استخوان و دندان) کاتالیزوری بسیار کارا را برای اکسایش هوازی الکل‌ها در حلال تری‌فلوئوروتولون و آب و همچنین شرایط عاری از حلال تهیه کردند [۲۱]. تصاویر میکروسکوپ الکترونی کاتالیزور بازیافتی تشکیل نانوذرات پالادیوم با ابعاد ۴ نانومتر در طی واکنش در حلال تری‌فلوئوروتولون را اثبات می‌کند (شکل ۸-۱).



شکل ۸-۱: تشکیل نانوذرات پالادیوم در حین واکنش اکسایش هوازی الکل‌ها [۲۱]

ب- روش الکتروشیمیایی، که در این روش آند فناشونده^۳ به عنوان منبع فلز مورد نظر است. این آند در حضور نمک‌های آمونیوم که علاوه بر پایدار کنندگی نقش الکترولیت را هم ایفا می‌کنند اکسید شده و در مقابل و در اثر کاهش در مجاورت کاتد، احیا شده، نانوذرات فلزی تولید می‌شوند (شکل ۹-۱) [۲۲]. از مزایای این روش عدم آلودگی نانوذرات تشکیل شده به مواد جانبی حاصل از کاهنده‌ها و سهولت جداسازی محصول می‌باشد. همچنین در این روش با تغییر در فاصله آند و کاتد، زمان واکنش، دما و قطبیت حلال می‌توان کنترل خوبی روی اندازه نانوذرات فلزی بدست آمده داشت.

ج- روش دیگر تهیه نانوذرات فلزی، روش تجزیه گرمایی^۴ است. در این روش با تجزیه گرمایی کمپلکس‌های فلزات واسطه با عدد اکسایش صفر مانند کربونیل‌های فلزات مختلف

^۱ Kaneda

^۲ Hydroxyapatites

^۳ Sacrificial

^۴ Thermal decomposition

مانند $[^{23}]$ Ir و Rh، Ni، Ru، Co، Fe و یا کمپلکس‌های $M_2(dba)_3$ (M= Pd, Pt) $[^{24}]$ در حضور پایدارکننده مناسب می‌توان نانوذرات فلزی مناسب را تهیه کرد. همچنین از تجزیه گرمایی کمپلکس‌های Π فلزات واسطه مانند Co در حضور پایدارکننده‌ای مانند استئاریک اسید می‌توان نانوذرات فلز مورد نظر را تهیه کرد $[^{25}]$.

۴.۱ پایدار کردن نانوذرات

نانوذرات عریان^۱ در محلول ناپایدارند و به علت مساحت سطح بسیار بالا و وجود برهمکنش‌های واندروالس^۲ بین نانوذرات، تمایل زیادی به تجمع^۳ و تشکیل توده‌های بزرگ دارند. به طور خاص می‌توان گفت که تجمع نانوذرات فلزی که به عنوان کاتالیزور مورد استفاده قرار می‌گیرند موجب کاهش فعالیت کاتالیزور و قابلیت بازیافت آن می‌شود. بنابراین پایدار کردن نانوذرات در محیط واکنش از اهمیت بسیار بالایی در عرصه نانوکاتالیزورها برخوردار است $[^{26}]$.

اما قبل از پرداختن به شناخت انواع پایدارکننده‌ها لازم به ذکر است که پایدارکننده‌ها توسط سه مکانیزم می‌توانند نانوذرات را پایدار کنند:

§ مکانیزم الکترواستاتیک^۴: پایدارکننده‌هایی مانند یون‌های هالید، کربوکسیلاتها و

پلی‌اکسو آنیونها (مانند $P_2W_{15}Nb_3O_{62}^{-9}$) در محیط آبی می‌توانند از طریق مکانیزم

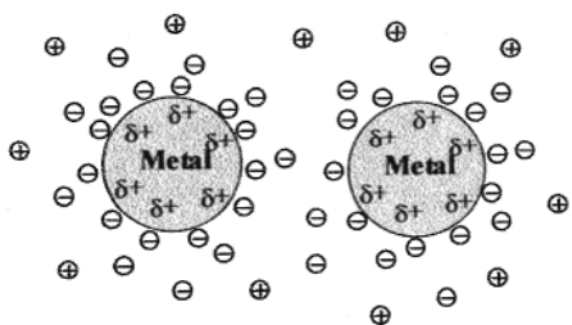
الکترواستاتیک نانوذرات را پایدار کنند. جذب آنیون‌های فوق (به همراه کاتیون‌های

همراه) روی نانوذرات باعث تشکیل لایه‌ای الکتریکی اطراف نانوذرات می‌شود.

دافعه کولومبی^۵ بین آنیون‌های جذب شده باعث دور شدن نانوذرات از هم و نهایتاً

پایدار شدن آنها می‌شود (شکل ۱-۱۰). بدیهی است که پایداری در این روش شدیداً به

قدرت یونی و دمای محیط وابسته است.



شکل ۱-۱۰: پایداری نانوذرات به روش الکترواستاتیک [۲۶d]

¹ Naked nanoparticles

² Van der Waals forces

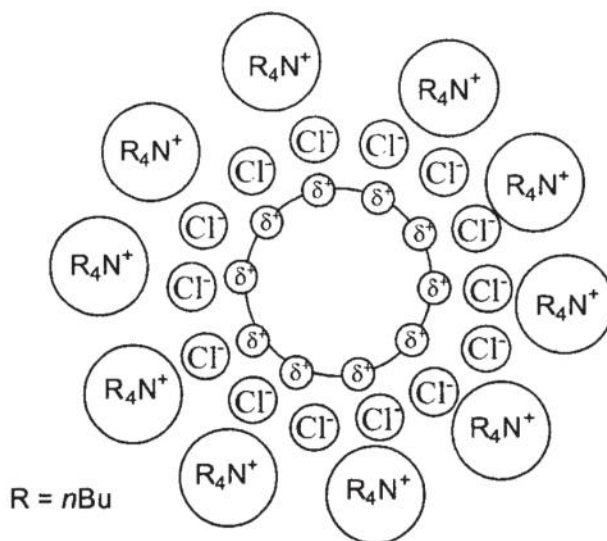
³ Agglomeration or aggregation

⁴ Electrostatic

⁵ Coulombic repulsion

§ ۲) مکانیزم فضایی^۱: پایدار کننده‌هایی مانند بسپارها^۲، الیگومرها و مواد موثر سطحی^۳ می‌توانند توسط این مکانیزم نانوذرات را پایدار کنند. نزدیک شدن دو نانوذره‌ای که این نوع پایدارکننده‌ها روی سطح آنها جذب شده‌اند به علت محدود شدن حرکت زنجیره‌های بلند پلیمری موجب کاهش بی‌نظمی و افزایش انرژی آزاد می‌شود. همین امر موجب دور شدن دو نانوذره و پایداری آنها می‌شود (شکل ۱-۱۱). این نوع پایداری هم در محیط‌های آبی و هم آلی می‌تواند محقق شود. طول زنجیره‌های بسپار در ضخامت لایه پایدارکننده و نهایتاً در پایداری نانوذرات بسیار موثر است.

§ ۳) مکانیزم الکترو-فضایی^۴: این نوع پایداری مخلوطی از دو مکانیزم قبلی است و بیشتر در مورد پایدارکننده‌هایی مانند مواد موثر سطح یونی صادق است. این نوع ترکیبات حاوی یک سر قطبی و یک یا چند زنجیره چربی دوست^۵ می‌باشند. Bu_4N^+ از جمله پایدارکننده‌هایی است که از این مکانیزم پیروی می‌کنند. Bu_4N^+ وظیفه پایدار کردن فضایی و کلرید پایدار کردن الکترونی را به عهده دارد (شکل ۱-۱۲).



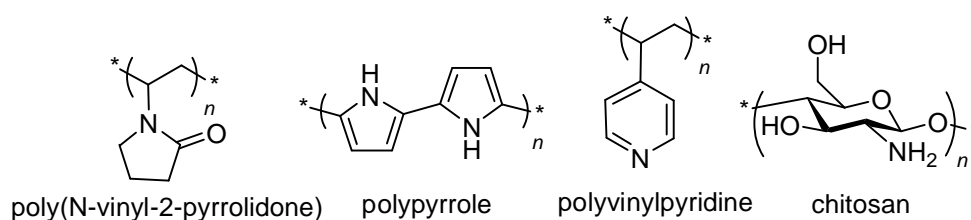
شکل ۱-۱۲: پایداری نانوذرات به روش الکترو-فضایی [۲۶e]

۱.۴.۱ انواع پایدارکننده‌های نانوذرات

N بسپارها: این ترکیبات اغلب می‌توانند نانوذرات را از طریق مکانیزم فضایی پایدار کنند. اما بسپارهایی حاوی هترواتم مانند پلی(N-وینیل-۲-پیرولیدون) علاوه بر این

¹ Steric
² Polymers
³ Surfactants
⁴ Electrosteric
⁵ Lypophilic

مکانیزم به عنوان لیگاند نیز عمل می‌کنند و از این رو به عنوان پایدارکننده‌های قویتری عمل می‌کنند. از نانوذرات پالادیوم، پلاتین و رودیوم پایدار شده با پلی(N-وینیل-۲-پیرولیدون) در هیدروژنه کردن^۱ بنزن [۲۷] و بازکردن حلقه^۲ اپوکسیدها [۲۸] استفاده شده است. همچنین بسپارهای مختلف دیگری مانند پلی پیرول، پلی(۴-وینیل پیریدین)، کیتوزان^۳ و دیگر بسپارها برای پایدار کردن نانوذرات بکار رفته‌اند (شکل ۱-۱۳) [۲۹].



شکل ۱-۱۳: انواع پلیمرهایی که در پایدار کردن نانوذرات به کار رفته‌اند

ü دندرایمرها^۴: این ترکیبات می‌توانند مانند جعبه‌هایی عمل کنند که نانوذرات را به دام بیندازند و از تجمع آنها جلوگیری کنند و به این نحو باعث پایداری آنها می‌شوند. هترواتمهای موجود در دندرایمرها می‌توانند نقش مهمی در پایداری نانوذرات ایفا کنند. همچنین نوع گروه‌های عاملی روی این دندرایمرها حلالیت آنها را در محیط‌های مختلف آبی، آلی یا فلئوره تعیین می‌کنند (شکل ۱-۱۴) [۳۰].

ü لیگاندها^۵: اهمیت پایداری نانوذرات توسط لیگاندها زمانی مشخص می‌شود که از لیگاندهای کایرال^۶ به عنوان پایدارکننده استفاده شود و در نهایت در سنتزهای نامتقارن^۷ مورد استفاده قرار گیرند. به عنوان مثال از نانوذرات رودیوم که با R-دی اکتیل سیکلو هگزیل-۱-اتیل آمین پایدار شده‌اند در هیدروژنه کردن حلقه‌های آروماتیک استفاده شده است [۳۱]. همچنین نانوذرات پالادیوم پایدار شده با سینچونیدین^۸ می‌تواند در هیدروژنه کردن آنانتیوگزین^۹ اتیل پیرووات استفاده شود (شکل ۱-۱۵) [۳۲].

¹ Hydrogenation

² Ring-opening

³ Chitosan

⁴ Dendrimers

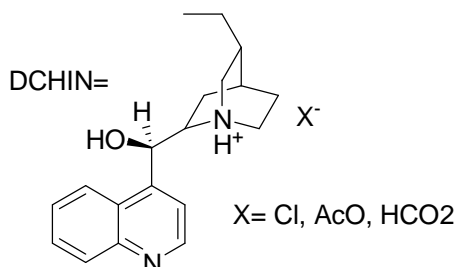
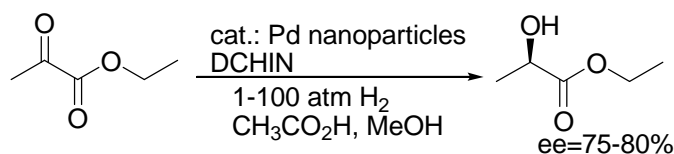
⁵ Ligands

⁶ Chiral

⁷ Asymmetric synthesis

⁸ Cinchonidine

⁹ Enantioselective



شکل ۱-۱۵: هیدروژناسیون اتیل پیرووات توسط نانوذرات پالادیوم پایدار شده با سینچونیدین

نمایسل‌ها^۱، میکروامولسیون‌ها^۲ و مواد موثر سطح: روش جالب دیگری که برای تهیه نانوذرات بکار می‌رود استفاده از نمایسل‌های معکوس^۳ و میکروامولسیون‌ها می‌باشد [۳۳]. مهمترین عامل در کنترل اندازه نانوذرات، نسبت آب به ماده موثر سطح مورد استفاده می‌باشد. به هر میزان که این نسبت بیشتر باشد اندازه ذره نیز بزرگتر خواهد بود. نانوذرات پالادیوم در نمایسل معکوس حاصل از AOT^۴ در مخلوط آب و هگزان می‌تواند در هیدروژنه کردن استایرن بکار رود (شکل ۱-۱۶) [۳۴].

نمایعات یونی^۵ و مواد نانو حفره دو پایدارکننده متفاوت برای نانوذرات به ویژه نانوذرات فلزی‌اند که در سالهای اخیر توجه زیادی را معطوف خود ساخته‌اند. از آنجا که موضوع تحقیق حاضر نیز پایدار کردن نانوذرات توسط همین دو پایدارکننده اخیر است لذا در بخشهایی جداگانه در باب نمایعات یونی، مواد نانوحفره و خصلت پادارکنندگی آنها توضیحات مبسوط ارائه می‌شود.

۵.۱ نمایعات یونی

نمایعات یونی در چند سال اخیر توجه فراوانی را به خود جلب کرده‌اند [۳۵]. این مواد را که با اندکی تسامح می‌توان "نمک‌های مذاب زیر دمای ۱۰۰ °C" تعریف کرد، از یک کاتیون آلی و یک آنیون معدنی/آلی تشکیل شده‌اند. در بیشتر موارد، به دلیل عدم تقارن بین اجزای تشکیل‌دهنده آنها، انرژی شبکه پایینی دارند، از این رو بسیاری از آنها حتی در دمای اتاق مایع‌اند.

¹ Micelles

² Microemulsions

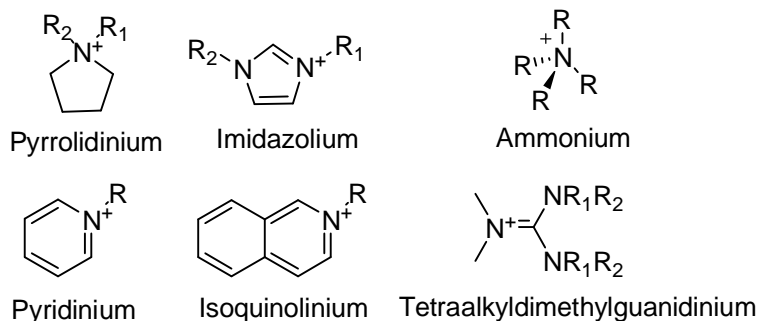
³ Reverse micelles

⁴ AOT = sodium-5-14-diethyl-8,11-dioxo-7,12-dioxaoctadecane-2-sulfonate

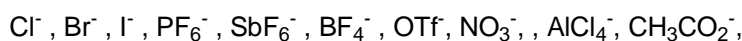
⁵ Ionic liquids

کاتیون‌های مایعات یونی می‌توانند گونه‌های آلی حاوی هترواتم (اغلب نیتروژن) نظیر پیریدینیوم، ایمیدازولیوم و آمونیم باشند. در حالی که آنیون‌های موجود در این ترکیبات گونه‌های مختلفی مانند کلرید، برمید، یدید، تترافلوئوربورات، هگزا فلوروفسفات، نیترات و استات را دربر می‌گیرند (شکل ۱-۱۷) [۳۶].

Cations



Anions



شکل ۱-۱۷: ساختار کاتیون‌ها و آنیون‌های معروف در مایعات یونی

مایعات یونی ویژگی‌های جالب توجهی دارند از جمله:

- مایعات یونی فشار بخار کمی دارند و در دمای اتاق و حتی در شرایط واکنش فرار نیستند.
 - مایعات یونی قادر به انحلال طیف وسیعی از ترکیبات آلی و معدنی و بسیاری می‌باشند و در اکثر حلال‌های آلی نامحلول‌اند از این رو می‌توان از آنها در سیستم‌های دو فازی غیر آبی استفاده کرد.
 - همانطور که ذکر شده مایعات یونی از دو جزء آنیون و کاتیون تشکیل می‌شوند و هر کدام از آنها می‌توانند ساختارهای متفاوت داشته باشند. از این رو می‌توان طیف وسیعی از مایعات یونی را تهیه کرد با ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی متفاوت (که البته لزوماً همه آنها از تعریف اولیه مایعات یونی پیروی نمی‌کنند).
 - مایعات یونی مقاومت گرمایی و شیمیایی بالایی دارند و عموماً غیر قابل اشتعال‌اند.
 - مایعات یونی را می‌توان از مواد شیمیایی در دسترس و نسبتاً ارزان تهیه کرد.
- این ویژگی‌ها باعث شده‌اند که مایعات یونی جایگزینی مناسب برای حلال‌های معمول آلی که اغلب سمی و آتش‌زا و مخرب محیط زیست می‌باشند، محسوب شوند. لازم به ذکر است که در بین انواع گوناگون مایعات یونی، مشتقات ایمیدازولیوم به دلیل دارا بودن مزایایی مانند روش سنتز آسان، پایداری بسیار خوب حرارتی و شیمیایی، مقاومت بالا در برابر هوا و همچنین