



دانشکده پردیس دانشگاهی

گروه شیمی

شیمی آلی

پایان نامه کارشناسی ارشد

معرفی نانوذرات بیسموت وانادات و یک کاتالیزور اسیدی جدید در واکنش های محافظت و محافظت زدایی

از :

سروناز کافی

استادان راهنما:

دکتر فرهاد شیرینی و دکتر منوچهر مامقانی

استاد مشاور:

دکتر معصومه عابدینی

آبان ۱۳۹۳



پردیس بین الملل

باسمه تعالی

صور تجلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد

با تأییدات الهی و با استعانت از حضرت ولی عصر "عج" دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد خانم سروناز کافی در رشته شیمی آلی تحت عنوان : معرفی نانو ذرات بیسموت وانادات و یک کاتالیزور اسیدی جدید در واکنش های محافظت و محافظت زدایی به ارزش ۶ واحد، رأس ساعت ۱۵ روز سه شنبه مورخ ۹۳/۸/۲۰ در محل سالن پردیس دانشگاهی دانشگاه گیلان تشکیل گردید . هیأت داوران به شرح زیر که قبلاً پایان نامه ایشان را مطالعه نموده اند ، پس از استماع دفاعیات و پرسشهای لازم در زمینه علمی و تحقیقاتی ایشان نتیجه را به شرح زیر اعلام می دارند:

-پایان نامه نامبرده با نمره و با امتیاز عالی بسیار خوب خوب قابل قبول مورد تأیید قرار گرفت.
-پایان نامه در وضع فعلی با تصحیحات جزئی مورد قبول است و نامبرده نمره ۱۹/۱۵ و امتیاز عالی بسیار خوب خوب قابل قبول دریافت نمود.
-پایان نامه و پروژه به شکل فعلی مورد تأیید قرار نگرفت و پیشنهاد شد که

امضا	تخصص	مرتبه دانشگاهی	اعضای هیأت داوران
	شیمی آلی	استاد	استاد(ان) واهنما : ۱- دکتر فرهاد شیرینی
	شیمی آلی	استاد	۲- دکتر منوچهر مامقانی
	شیمی آلی	استادیار	استاد(ان) مشاور : ۱- دکتر معصومه عابدینی
	شیمی آلی	استاد	استاد (ان داور) : ۱- دکتر نصرت ... محمودی (مدعو داخلی / خارجی)
	شیمی آلی	دانشیار	۲- دکتر آسیبه یحیی زاده (مدعو داخلی / خارجی)

	شیمی معدنی	استادیار	نماینده کمیته تحصیلات تکمیلی :
			دکتر زینب مرادی شوئیلی

***سه نسخه اصل از صور تجلسه توسط نماینده تحصیلات تکمیلی تنظیم و به مدیر گروه تسلیم می شود .
- یک نسخه در گروه آموزشی، یک نسخه در آموزش دانشکده و یک نسخه در اداره فارغ التحصیلان دانشگاه نگهداری خواهد شد

تقدیم به آنان که ناتوان شدند تا من به توانایی برسم

موهایشان سپید شد تا در اجتماع رو سپید شوم

وعاشقانه سوختند تا روشنگر راهم باشند و گرما بخش وجودم

پدر و مادر و خواهران عزیزم

تقدیر و تشکر :

پروردگارم . تو را می خوانم آن زمان که دیگر پاسخی نمی شنوم و با تو می مانم آن زمان که دیگری نمانده. یاری ام کن تا آن زمان که پاسخ هم می شنوم باز تنها تو را بخوانم و در آن هنگام که دیگران با من می مانند من با تو بمانم. زیرا تو مرا کفایت می کنی...

با تشکر فراوان:

از خانواده ام که همیشه حامیان اصلی من بوده اند.

از استاد عزیزم جناب آقای دکتر شیرینی که در این مدت در پیشبرد این پروژه من را صمیمانه همراهی کردند و همچنین تشکر صمیمانه از آقای دکتر منوچهر مامقانی.

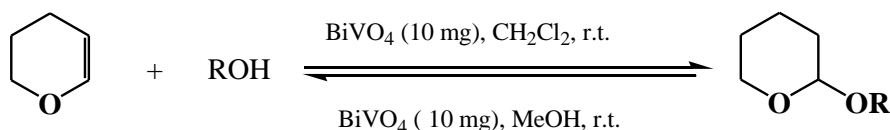
از استاد بزرگوار خانم دکتر معصومه عابدینی که زحمت مشاوره این پایان نامه را برعهده گرفته اند.

از داوران محترم و همچنین نمایندگی تحصیلات تکمیلی.

همچنین از کلیه دوستان و عزیزانی که در طول این دوره از مساعدت ها و محبت هایشان بهره برده ام به ویژه از دوستان خوبم در آزمایشگاه تحقیقاتی دکتر شیرینی علی الخصوص آقای گلی، خانم صفریپور و خانم صدیقی و دانشجویان ارشد شیمی پردیس که لحظات شیرین و به یاد ماندنی را در کنارشان گذراندم صمیمانه قدردانی می نمایم.

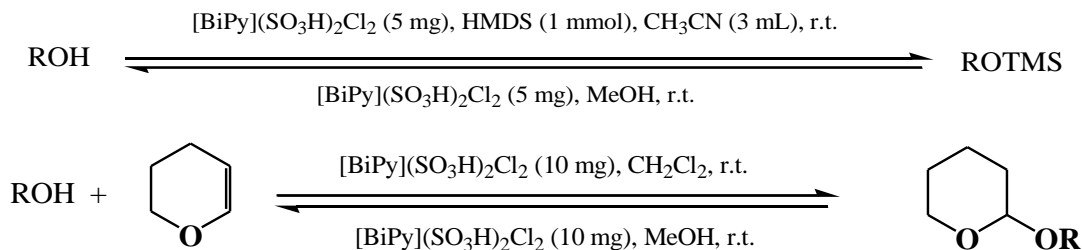
عنوان: معرفی نانوذرات بیسموت وانادات و یک کاتالیزور اسیدی جدید در واکنش های محافظت و محافظت زدایی سروناز کافی

در پروژه حاضر بیسموت وانادات، به عنوان یک نانو کاتالیزور موثر در تسریع تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها و نیز محافظت زدایی از محصولات به دست آمده معرفی شده است.

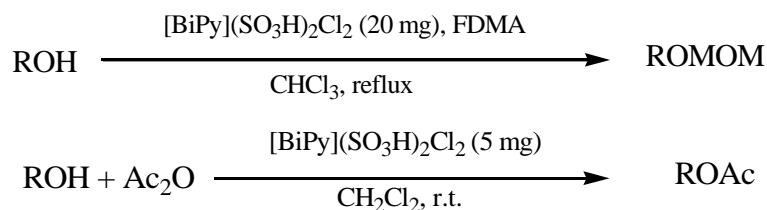


در ادامه از $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ به عنوان یک کاتالیزور موثر در واکنش های محافظت و محافظت زدایی از الکل ها و فنول ها استفاده شد.

در این راستا و در ابتدا تری متیل سایلبل دار کردن و تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و محافظت زدایی از آن ها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ مورد بررسی قرار گرفت.



همچنین، متوکسی متیله کردن و استیله کردن الکل ها و فنول ها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2(\text{Cl})_2$ با بازده خوب تا عالی انجام شد.



کلید واژه ها: محافظت، محافظت زدایی، بیسموت وانادات، $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$

فهرست مطالب

ث	چکیده فارسی
ج	چکیده انگلیسی
۱	فصل اول : مقدمه و تئوری
۱-۱	اهمیت محافظت و محافظت زدایی
۲	کاتالیزورها
۲-۱	کاتالیزورها
۳-۱	نانو کاتالیزورها
۱-۳-۱	بیسموت وانادات
۴-۱	مایعات یونی
۲-۴-۱	ساختار مولکولی مایعات یونی
۳-۴-۱	مزایای مایعات یونی
۹	فصل دوم : بحث و نتیجه گیری
۱-۲	تهیه ۱،۱-دی سولفو-[۲،۲-بی پیریدین]-۱،۱-دی ایوم کلراید
۲-۲	شناسایی $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$
۱-۲-۲	طیف مادون قرمز (IR)
۲-۲-۲	طیف $^1\text{H NMR}$
۳-۲-۲	آنالیز جرمی (Mass)
۴-۲-۲	اندازه گیری قدرت اسیدی کاتالیزور
۳-۲	محافظت گروه عاملی هیدروکسیل با هگزامتیل دی سیلان
۱-۳-۲	بهینه سازی شرایط واکنش سایلیله کردن گروه عاملی هیدروکسیل با HMDS در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$
۲-۳-۲	مکانیسم واکنش محافظت از گروه هیدروکسیل با استفاده از HMDS در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$
۴-۲	محافظت زدایی از تری متیل سایلیل اترها

- ۲-۴-۱) محافظت زدایی از تری سایلایل اترها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ در حلال متانول و دمای اتاق ۲۲
- ۲-۵-۵) محافظت از گروه هیدروکسیل با استفاده از ۳،۴-دی هیدرو-۲H-پیران (DHP) ۲۴
- ۲-۵-۱) بهینه کردن شرایط واکنش محافظت از گروه هیدروکسی در الکل ها و فنلها با ۳،۴-دی هیدرو-۲H-پیران (DHP) در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ ۲۴
- ۲-۵-۲) محافظت زدایی از تتراهیدروپیرانیل اترها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ ۲۸
- ۲-۵-۳) مکانیسم پیشنهادی برای تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنل ها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ ۳۰
- ۲-۶-۶) محافظت از گروه های هیدروکسیل به صورت متوکسی متیل اترهای مربوطه ۳۲
- ۲-۶-۱) بهینه سازی شرایط واکنش متوکسی متیله کردن گروه هیدروکسیل در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ ۳۲
- ۲-۶-۲) مکانیسم پیشنهادی واکنش محافظت گروه هیدروکسیل با FDMA در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلاکس ۳۵
- ۲-۷-۷) استیله کردن الکلها و فنل ها با استیک انیدرید ۳۷
- ۲-۷-۱) بهینه سازی استیله کردن گروه هیدروکسیل با استیک انیدرید در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ ۳۷
- ۲-۷-۳) مکانیسم پیشنهادی استیله کردن الکلها و فنل ها با استیک انیدرید در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ ۴۱
- ۲-۸-۸) محافظت از گروه هیدروکسی با ۳،۴-دی هیدرو-۲H-پیران (DHP) در حضور BiVO_4 ۴۲
- ۲-۹-۹) نتیجه گیری ۴۹
- ۲-۱۰-۱۰) پیشنهاد برای کارهای آینده ۴۹
- فصل سوم: کارهای تجربی ۴۹
- ۳-۱-۱) تکنیک های عمومی ۵۱
- ۳-۲-۲) روش عمومی تهیه تری متیل سایلایل اترها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ در حلال استونیتریل ۵۲
- ۳-۳-۳) روش عمومی محافظت زدایی از تری متیل سایلایل اترها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ در حلال متانول در دمای اتاق ۵۲
- ۳-۴-۴) روش عمومی تهیه تتراهیدروپیرانیل اترها با DHP در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ در حلال دی کلرو متان ۵۲
- ۳-۵-۵) روش عمومی محافظت زدایی از تتراهیدروپیرانیل اترها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ در حلال متانول ۵۳
- ۳-۶-۶) روش عمومی تهیه متوکسی متیل اترها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ در حلال کلروفرم تحت شرایط رفلاکس ۵۳

۷-۳) روش عمومی استیله کردن گروه هیدروکسی در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ در حلال دی کلرو متان	۵۳
۸-۳) تهیه بیسموت و نادات	۵۴
۹-۳) روش عمومی تهیه تترا هیدرو پیرانیل اترها با DHP در حضور بیسموت و نادات در حلال دی کلرو متان	۵۴
۱۰-۳) روش عمومی محافظت زدایی از تترا هیدرو پیرانیل اترها در حضور بیسموت و نادات در حلال متانول	۵۵
منابع	۵۶
ضمائم	۶۱

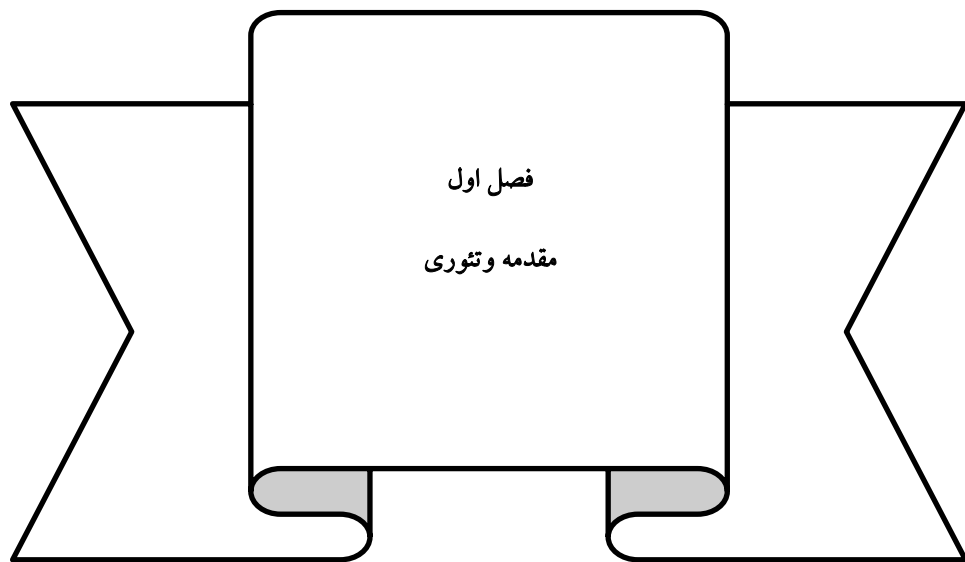
فهرست جداول :

جدول (۱-۱): ساختار برخی از معروف ترین مایعات یونی	۸
جدول (۱-۲): محاسبه اسیدیته هامت (H_0) برای $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$	۱۵
جدول (۲-۲): سایلیله کردن ۴- کلروبنزیل الکل (۱ میلی مول) در حلال های مختلف	۱۷
جدول (۳-۲): تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور در سایلیله کردن ۴- کلروبنزیل الکل (۱ میلی مول) در دمای اتاق	۱۷
جدول (۴-۲): سایلیله کردن الکل ها توسط HMDS در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ در حلال استونیتریل در دمای اتاق	۱۸
جدول (۵-۲): مقایسه نتایج حاصل از سایلیله کردن بنزیل الکل در حضور کاتالیزور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ در دمای اتاق با برخی از کاتالیزورهای گزارش شده در منابع	۲۰
جدول (۶-۲): محافظت زدایی از سایلیله اترها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$	۲۲
جدول (۷-۲): تتراهیدروپیرانیل دار کردن ۴- کلرو بنزیل الکل در حلال های مختلف	۲۵
جدول (۸-۲): تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور در تتراهیدروپیرانیل دار کردن ۴- کلرو بنزیل الکل در دمای اتاق	۲۵
جدول (۹-۲): تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها و فنلها توسط DHP در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$	۲۶
جدول (۱۰-۲): محافظت زدایی از تتراهیدروپیرانیل اترها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$	۲۸
جدول (۱۱-۲): مقایسه نتایج حاصل از تتراپیرانیل دار کردن بنزیل الکل در حضور کاتالیزور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ در دمای اتاق با برخی از کاتالیزورهای گزارش شده در منابع	۳۱

- جدول (۲-۱۲): متوکسی متیله کردن ۴-کلروبنزیل الکل در حلال های مختلف ۳۳
- جدول (۲-۱۴): تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور در متوکسی متیله کردن ۴-کلروبنزیل الکل ۳۳
- جدول (۲-۱۵): تبدیل الکل ها و فنل ها به متوکسی متیل اترهای مربوطه در حضور $[\text{Bipy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ در حلال کلروفرم ۳۴
- جدول (۲-۱۶): مقایسه نتایج حاصل از متوکسی متیله کردن بنزیل الکل در حضور کاتالیزور $[\text{Bipy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ با برخی از کاتالیزورهای گزارش شده در منابع ۳۶
- جدول (۲-۱۷): تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور در استیله کردن ۴-کلروبنزیل الکل ۳۸
- جدول (۲-۱۸): استیله کردن ۴-کلروبنزیل الکل در حلال های مختلف ۳۸
- جدول (۲-۱۹): استیله کردن الکلها و فنل ها با استیک انیدرید در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ ۳۹
- جدول (۲-۲۰): مقایسه نتایج حاصل از استیله کردن بنزیل الکل در حضور کاتالیزور $[\text{Bipy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ با برخی از کاتالیزورهای گزارش شده در منابع ۴۲
- جدول (۲-۲۱): تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور در تتراهیدروپیرانیل دار کردن ۴-کلروبنزیل الکل در دمای اتاق ۴۳
- جدول (۲-۲۲): تتراهیدروپیرانیل دار کردن ۴-کلروبنزیل الکل در حلال های مختلف ۴۳
- جدول (۲-۲۲): تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها در حضور BiVO_4 ۴۴
- جدول (۲-۲۳): محافظت زدایی تتراهیدروپیرانیل اترها در حضور BiVO_4 ۴۵
- جدول (۲-۲۴): مقایسه عملکرد $\text{BiVO}_4\text{-NPs}$ با تعدادی از کاتالیزورهای مختلف در تتراهیدروپیرانیل کردن بنزیل الکل ۴۷

فهرست اشکال

- شکل (۱-۲): تهیه کاتالیزور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ ۱۰
- شکل (۲-۲): طیف مادون قرمز BiPy (A) و $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ (B) ۱۱
- شکل (۳-۲): طیف $^1\text{H NMR}$ ترکیب $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ ۱۲
- شکل (۴-۲): طیف گسترده $^1\text{H NMR}$ ترکیب $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ ۱۳
- شکل (۵-۲): طیف Mass مربوط به کاتالیزور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ ۱۴
- شکل (۶-۲): طیف جذبی ۴-نیتروآنیلین (شناساگر) (A) و $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ (کاتالیزور) (B) در CCl_4 ۱۵
- شکل (۷-۲): واکنش سایلبله کردن الکل ها ۱۸
- شکل (۸-۲): مکانیسم احتمالی تهیه سایلبل اترها در حضور $[\text{BiPy}](\text{SO}_3\text{H})_2\text{Cl}_2$ ۲۱
- شکل (۹-۲): محافظت زدایی از سایلبل اترها ۲۲
- شکل (۱۰-۲): تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکلها ۲۶
- شکل (۱۱-۲): محافظت زدایی از تتراپیرانیل اترها ۲۸
- شکل (۱۲-۲): مکانیسم احتمالی تتراهیدروپیرانیل دار کردن الکل ها ۳۰
- شکل (۱۳-۲): واکنش متوکسی متیله کردن الکل ها ۳۳
- شکل (۱۴-۲): مکانیسم احتمالی تهیه متوکسی متیل اترها ۳۶
- شکل (۱۵-۲): شرایط بهینه استیله کردن الکل ها ۳۹
- شکل (۱۶-۲): مکانیسم احتمالی استیله کردن گروه هیدروکسیل با استیک انیدرید ۴۱
- شکل (۱۷-۲): واکنش محافظت و محافظت زدایی از THP اترها ۴۴
- شکل (۱۸-۲): استفاده از کاتالیزور بازیابی شده نانو ذرات BiVO_4 در واکنش های تتراهیدروپیرانیل دار کردن بنزیل الکل ۴۷



فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱) اهمیت محافظت و محافظت زدایی

در اکثر موارد، زمانی که بخواهیم یک واکنش شیمیایی را به طور گزینشی در یک محل فعال از ترکیبی که دارای چند گروه عاملی است به انجام برسانیم، لازم است سایر مکان های فعال موجود در ساختمان ترکیب مورد نظر به طور موقت محافظت شوند. به همین دلیل به طور روز افزون روش های متنوعی برای محافظت از گروه های عاملی مختلف ارائه می شوند. یک گروه محافظ لزوماً می بایست برخی از انتظارها را برآورده سازد. به عنوان مثال باید انتخابی عمل کرده و ماده محافظت شده مورد نظر را با بازده بالا، به گونه ای ایجاد نماید که در شرایط واکنش طراحی شده پایدار باشد. همچنین باید بتوان گروه محافظ را، ترجیحاً بوسیله واکنشگری غیرسمی و در دسترس که به گروه عاملی بازبازی شده آسیبی نرساند، به طور گزینشی و با بازده بالا، محافظت زدایی کرد [۱].

باتوجه به اهمیت گروه هیدروکسیل و موارد متعدد استفاده از ترکیبات حامل این گروه در واکنش های آلی، روش های متنوعی برای محافظت از این گروه معرفی شده اند [۲،۳] که از میان آنها می توان به استیله کردن، متوکسی متیله کردن، تترا هیدروپیرانیل دار کردن و سایلبله کردن اشاره کرد .

۲-۱) کاتالیزورها

کاتالیزورها موادی هستند که سرعت واکنش های شیمیایی را افزایش می دهند ولی در پایان واکنش دست نخورده باقی می مانند. به طور کلی بسیاری از واکنش های آلی در حضور کاتالیزورهای مناسب در شرایط ملایم، با سرعت و بازده بالا و گزینش پذیری مناسب به آسانی قابل انجام هستند و این در حالی است که کوشش برای انجام همان واکنش ها به تنهایی بی نتیجه می ماند و یا منجر به تولید مخلوطی از محصولات می شود. در واقع کاتالیزور، واکنش را از مسیر دارای انرژی فعال سازی کمتر پیش می برد، در نتیجه سرعت واکنش را افزایش می دهد.

با توجه به نوع فاز کاتالیزور و مواد واکنش دهنده، واکنش های کاتالیز شده به دو گروه همگن و ناهمگن تقسیم می شوند. چنانچه کاتالیزور و مواد واکنش دهنده در یک فاز قرار داشته باشند (در یک واکنش یک طرفه) واکنش از نوع کاتالیز شده همگن خواهد بود و اگر در دو یا چند فاز متفاوت قرار داشته باشند و یا واکنش دهنده ها و کاتالیزور جامد باشند واکنش از نوع کاتالیز شده ناهمگن می باشد. با توجه به وجود حلال در اکثر واکنش های آلی و حتی در واکنش های بدون حلال، کاتالیزور های ناهمگن در اینگونه واکنش ها غالباً به صورت جامداتی هستند که در حلال مورد نظر حل نمی شوند و یا قابل امتزاج با سایر مواد آلی موجود در واکنش

نیستند. در این روش ها علیرغم اینکه واکنشگر و محصولی که قرار است تشکیل شود روی سطح کاتالیزور جذب شده و یا در تماس با آن هستند، بی اثر بودن کاتالیزور از نظر شیمیایی، استفاده از کاتالیزور به عنوان بستر واکنش (در نتیجه استفاده نکردن از حلال) وجداسازی وخالص سازی نهایی آسان محصولات از جمله برتری هایی است که امروزه توجه زیادی را در استفاده از این سیستم ها (کاتالیزور ناهمگن) به خود معطوف کرده است. از دیگر جنبه های مهم استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن این است که این کاتالیزورها در اغلب موارد به دفعات قابل بازیافت هستند، همچنین به طور تجاری در دسترس بوده یا مواد اولیه مورد استفاده در تهیه آنها بسیار ارزان است.

علیرغم مزایای ذکر شده، اغلب به کارگیری این دسته از کاتالیزورها دارای معایبی از قبیل: حساس بودن به رطوبت هوا، بازده کم، عدم شیمی گزینی، نیاز به شرایط واکنشی بدون آب، ناسازگاری با محیط زیست و نیازمند بودن به حلال آلی در مسیر واکنش است. اگر چه تعداد روش های گزارش شده در استفاده از این دسته از کاتالیزورها قابل ملاحظه است اما اهمیت موضوع باعث می شود تلاش برای ارائه روش های نوین که در آن ها با استفاده از این کاتالیزورها، واکنش در زمان های کوتاه تری محصولات مورد نظر را با بازده های بالا به دست بدهند و حداقل معایب پیش گفته را دارا باشند، همچنان ادامه داشته باشند .

۱-۳) نانو کاتالیزورها

همان طور که اشاره شده، کاتالیزور، گونه ای است که سرعت واکنش را افزایش می دهد. هدف شیمی دانان، تولید کاتالیزورهایی با فعالیت و بازده بالا، گزینش پذیری قابل ملاحظه ، قابلیت جداسازی و بازیابی از مخلوط واکنش، مصرف انرژی کم و طول عمر بالا است. عملکرد کاتالیزور با کنترل متغیرهایی همچون اندازه، ساختار، توزیع فضایی و الکترونی، ترکیب سطح، پایداری گرمایی و شیمیایی تعیین می شود. بازده بالا، صرفه ی اقتصادی، هدر رفت کم مواد شیمیایی ، مصرف گرما و انرژی پایین، ایمنی بالا و استفاده ی بهینه از مواد شیمیایی اولیه، از مزایای مهم نانو کاتالیزور ها است. برای صرفه جویی اقتصادی و استفاده ی بهینه از نانو کاتالیزور ها، معمولاً آن ها را به صورت کامپوزیت می سازند و سطح آن ها را مورد اصلاح شیمیایی قرار می دهند. به همین علت تحقیقات در حوزه نانو کاتالیزور، همواره یکی از بحث های جذاب در نانوشیمی و شیمی سبز^۱ بوده است. شیمی سبز به واکنش های شیمیایی سالم با

¹ . Green Chemistry

فصل اول: مقدمه و تئوری

محصولات بی خطر و با حداکثر بازده (حداقل مصرف ماده و انرژی) می پردازد و نانوکاتالیزور می تواند ما را به سوی این آرمان سوق دهد.

ابعاد نانو، شرایطی عالی برای علم کاتالیزورها مهیا کرده است. همانگونه که اشاره شد سطح فعال بالا و گزینش پذیری عالی در نانوکاتالیزورها باعث افزایش سرعت و بازده واکنش می شود. این ترکیبات، محاسن کاتالیزورهای همگن (سطح بالا) و ناهمگن (قابلیت جداسازی) را در خود جمع کرده اند. ساختارهای آنها بسیار متنوع است. همچنین جداسازی و تغییر در عملکرد آن ها توسط اصلاح شیمیایی آسان است. هرچند روند تحقیقات در زمینه سازوکار واکنش های نانوکاتالیزورها، کند و پراکنده بوده است اما تحقیقات در سایر جنبه های این علم، به سرعت ادامه دارد و بر جذابیت آن روز به روز افزوده می شود [۴-۶].

نانوکاتالیزورها می توانند در گروه های زیر طبقه بندی شوند:

۱) نانوذرات فلزی (MNPs)

۲) نانو ذرات فلزی حفاظت شده (SMNPs)

۳) نانو اکسیدهای فلزی (NMOs)

۴) مخلوطی از دو یا تعداد بیشتر نانو اکسیدهای فلزی

۵) سیستم های نانو پروس

اکسیدهای فلزی در کنار فعالیت شیمیایی بالا، دارای ساختار فیزیکی نامناسب هستند که استفاده از آن ها را با مشکلاتی رو به رو کرده است. به سبب افزایش فعالیت کاتالیزوری و بهبود خصوصیات فیزیکی و شیمیایی و الکترونیکی تولید نانو کریستال های اکسید فلزات به عنوان کاتالیزور در واکنش های آلی بسیار مورد توجه قرار گرفته اند.

در بین نانوکاتالیزورهای مختلف، نانو کریستال های اکسیدهای فلزی به طور وسیع در واکنش های چند جزئی استفاده می شوند. تعدادی از اکسیدهای فلزی که به طور معمول مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از: MgO ، TiO_2 ، ZnO ، Fe_2O_3 ، Fe_3O_4 ، Al_2O_3 ، CeO_2 ، In_2O_3 ، ZrO_2 ، CuO که از میان آن ها ZnO ، Fe_3O_4 و TiO_2 بیشتر مورد استفاده قرار گرفته اند.

علت استفاده از این دسته از اکسید های فلزی این است که دارای همان خواص اسید و باز لوویس بوده و مساحت سطح بالایی دارند که باعث افزایش فعالیت کاتالیزوری آنها می شود. دلیل دیگر استفاده از اکسیدهای فلزی به عنوان کاتالیزور اسیدی جامد پرهیز کردن از محیط های ناملایم اسیدی و بازی است [۷].

۱-۳-۱) بیسموت وانادات

در سالهای اخیر مطالعات فراوانی درباره ترکیبات فوتوکاتالیزور جایگزین TiO_2 برای تخریب آلاینده ها صورت گرفته است. از جمله راهکارهای مطرح شده، توسعه نسل جدیدی از کاتالیزورهای اکسیدی فعال تحت تابش نور مرئی است. بیسموت وانادات ($BiVO_4$) در زمره ترکیبات مطرح شده در این زمینه است. خصوصیات فوتوکاتالیزوری و نیز حسگری این ترکیب طی دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است.

از بیسموت وانادات خالص برای ساختن لایه حساس حسگر گازی و نیز برای کنترل اتانول در فاز بخار استفاده شده است.

نانو ذرات $BiVO_4$ علاوه بر غیر سمی بودن و سازگاری با محیط زیست دارای مزایای زیادی نیز است که عبارتند از: اسیدیته مناسب، پایدار بودن در برابر خوردگی و پایداری شیمیایی و حرارتی بالا. همچنین، $BiVO_4$ به عنوان فوتوکاتالیزوری مؤثر در ناحیه طیفی UV شناخته شده است و در سالهای اخیر، به طور گسترده ای در حل مشکلات زیست محیطی مورد استفاده قرار گرفته است [۸].

۱-۴) مایعات یونی

استفاده گسترده از حلال های سمی و فرار^۱ در صنایع شیمیایی منجر به آسیب دیدگی جدی محیط زیست می شود. بنابراین یافتن جایگزین مناسبی برای این حلال ها به شدت در صنایع دارویی و شیمیایی مورد نیاز است. دی اکسید کربن فوق بحرانی^۲ و مایعات یونی^۳ از مواد جدیدی هستند که امروزه به عنوان حلال و همچنین کاتالیزور سبز شناخته می شوند. مایعات یونی شامل ترکیباتی آلی

1 . Volatile

2 . Supercritical CO_2

3 . Ionic Liquids

هستند که تماما از یون ها تشکیل شده اند. معمولا این ترکیبات در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد مایع هستند و چون فشار بخار^۱ قابل ملاحظه ای ندارند، غیر فرار^۲ بوده و مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی کنند.

مایعات یونی در چند سال اخیر انقلابی در علم شیمی و صنایع دارویی به پا کرده اند [۹-۱۱]. استفاده از این ترکیبات به عنوان حلال، نقش بسیار مهمی در کاهش استفاده از ترکیبات خطرناک، سمی و آلوده کننده محیط زیست را دارد.

همچنین مایعات یونی می توانند جایگزین بسیاری از حلال های معمول در صنایع دارویی باشند. حلال های آلی فرار مهمترین منبع ایجاد آلودگی زیست محیطی هستند. البته این بدین معنی نیست که مایعات یونی تماما جزء حلال های سبز محسوب می شوند، چرا که بعضی از آنها شدیداً سمی هستند. مایعات یونی به چند دسته تقسیم می شوند که عبارتند از: مایعات یونی در دمای اتاق^۳، مایعات یونی کایرال^۴، مایعات یونی آب گریز و غیره که از میان انواع مختلف آنها، مایعات یونی در دمای اتاق کاربرد بسیار گسترده ای در واکنش های شیمیایی یافته اند.

۱-۴-۲) ساختار مولکولی مایعات یونی

ساختار مولکولی مایعات یونی متشکل از کاتیون ها و آنیون های مختلف است. در این ترکیبات معمولا نقش کاتیون را یک ترکیب آلی حجیم (با بار مثبت) ایفا می کند اما آنیون ها (با بار منفی) از لحاظ حجم بسیار کوچک تر هستند و ساختار آنها معدنی است. به دلیل تفاوت اندازه بین آنیون ها و کاتیون ها، پیوند میان دو جزء تشکیل دهنده ضعیف است و این ترکیبات در دمای زیر ۱۰۰ درجه سانتی گراد به صورت مایع وجود دارند.

ساختار مایع یونی مانند ساختار نمک طعام است ولی نمک طعام به علت پیوند قوی بین کاتیون و آنیون آن (شبهات بالای آنیون و کاتیون از نظر اندازه، بار و ماهیت) ساختار بلورین مستحکم دارد و در دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد به صورت مذاب در می آید. دسته بندی مایعات یونی بر اساس دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شده است. به گروهی از مایعات یونی که در دمایی بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد مایع هستند، مایعات مذاب و دسته ای که در پایین تر از این دما حالت مایع دارند، مایعات یونی گفته می شود. بعضی از مایعات یونی نیز در دمای اتاق مایع هستند که به آنها مایعات یونی در دمای اتاق گفته می شود.

1. Vapor pressure

2. Nonevailable

3. (Room Temperature Ionic Liquids: RTILs)

4. Chiral ILs

۱-۴-۳) مزایای مایعات یونی

مهمترین ویژگی های مایعات یونی شامل موارد زیر است:

۱- این ترکیبات فشار بخار قابل ملاحظه ای ندارند، در نتیجه بر خلاف حلال های آلی معمولی غیر فرار هستند و مشکلی برای محیط زیست ایجاد نمی کنند.

۲- مایعات یونی بیش از ترکیبات آلی رسانا بوده و آنزیم های مختلف در آنها به راحتی محلول هستند.

۳- این مواد معمولاً با استفاده از روشهای بسیار ساده از محیط واکنش قابل جداسازی و استفاده مجدد هستند.

۴- مایعات یونی به راحتی تشکیل پلیمر و ژل می دهند و انواع مختلف واکنش آلی و معدنی در آنها انجام پذیر است.

۵- این ترکیبات یونی قادر هستند مواد مختلف از قبیل نمک ها، چربی ها، پروتئین ها، آمینواسیدها، قندها و پلی ساکاریدها را در خود حل کنند. همچنین مولکول های آلی مانند نفت خام، جوهرها، پلاستیک ها و حتی DNA نیز به راحتی در مایعات یونی مختلف محلول هستند.

۶- با تغییر کاتیون یا آنیون می توان مایعات یونی ساخت که خواص فیزیکی آنها نظیر حلالیت، ویسکوزیته و غیره متفاوت باشند.

۷- با انتخاب کاتیون یا آنیون خاص می توان مایعات یونی تهیه کرد که برای تسریع یک واکنش خاص یا استخراج گونه های فلزی به صورت گزینشی کاربرد داشته باشند. اینگونه ترکیبات را مایعات یونی با کاربری خاص می نامند.

همچنین مزیت مایعات یونی نسبت به حلال های معمولی مثل حلال های کلردار عبارتند از:

۱- مایعات یونی قادر به حل کردن گستره وسیعی از ترکیبات آلی، معدنی و آلی-فلزی هستند.

۲- به شدت قطبی بوده و فشار بخار ناچیز دارند.

۳- غیر فرارند.

۴- عموماً در مقابل حرارت تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد پایدار و مقاوم هستند.

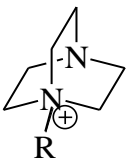
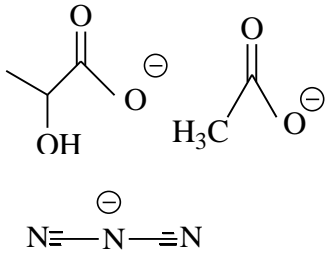
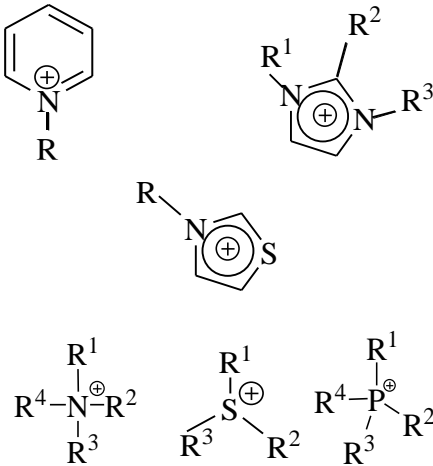
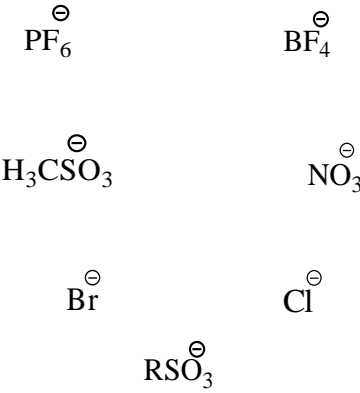
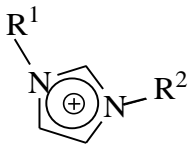
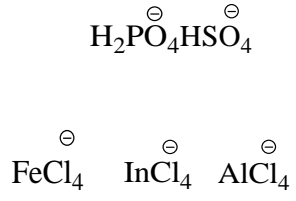
۵- در گستره وسیعی از دما (تا ۲۰۰ درجه سانتی گراد) به صورت مایع روان می باشند.

۶- هدایت الکتریکی بسیار بالایی دارند.

۷- با بسیاری از حلال های آلی غیر قابل امتزاج هستند.

در جدول ۱-۱- ساختار برخی از معروف ترین مایعات یونی آورده شده است [۱۲]

جدول (۱-۱): ساختار برخی از معروف ترین مایعات یونی

مایع یونی	کاتیون	آنیون
بازی		
خنثی		
اسیدی		

$R^1, R^2, R^3, R^4 = \text{alkyl, aryl, alkylacid, -ketone, -ester, -ether etc., including chiral.}$



فصل دوم

بحث و نتیجه گیری