

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

**تهیه و شناسایی کمپلکس ارتو پالادیت دو هسته‌ای ۴-نیترو بنزوئیل تری فنیل  
فسفوران با پل ید و کاربرد آن جهت تهیهی نانوکاتالیست پالادیوم روی  
بستر پلی وینیل پیرولیدین (PVP) برای واکنش‌های هک و سوزوکی**

پایان‌نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

ام‌البنین وحیدنیا

استاد راهنما

دکتر کاظم کریمی

## فهرست مطالب

شماره صفحه

عنوان

۱.....	چکیده
۲.....	فصل ۱ فصل اول
۲.....	۱-۱- پالادیوم
۲.....	۱-۱-۱- کشف
۲.....	۲-۱-۱- مشخصات
۴.....	۳-۱-۱- ایزوتوپ های پالادیوم
۴.....	۴-۱-۱- کاربردها
۵.....	۵-۱-۱- منابع
۵.....	1-2- کاتالیست
۵.....	۱-۲-۱- اهمیت کاتالیست
۵.....	۲-۲-۱- تاریخچه
۹.....	۳-۲-۱- طبقه بندی کاتالیستها
۹.....	۴-۲-۱- کاتالیستهای ناهمگن
۹.....	۵-۲-۱- کاتالیستهای همگن
۱۰.....	۶-۲-۱- بیو کاتالیست ها
۱۰.....	۳-۱- مکانیسم عمل کاتالیست ناهمگن
۱۱.....	۴-۱- پالاداسایکل
۱۱.....	۱-۴-۱- تعریف
۱۲.....	۵-۱- واکنشهای تشکیل پیوند کربن-کربن
۱۲.....	۱-۵-۱- مروری بر واکنش سوزوکی
۱۴.....	۲-۵-۱- مکانیسم واکنش سوزوکی
۱۷.....	۳-۵-۱- مروری بر واکنش هک
۱۸.....	۴-۵-۱- مکانیسم واکنش هک
۱۹.....	۶-۱- نانو کاتالیست

۲۰	۷-۱- مزایای نانو کاتالیستها در صنایع شیمیایی
۲۰	۸-۱- هدف از انجام پروژه
۲۱	فصل ۲
۲۱	۱-۲- مواد و دستگاههای مورد استفاده
۲۱	۲-۱-۱- مواد و حلالها
۲۲	۲-۱-۲- دستگاهها
۲۲	۲-۲- کاتالیست ناهمگن
۲۲	۲-۲-۱- سنتز لیگاند ۴-نیترو، بنزوئیل متیلن تری فنیل فسفوران [NO <sub>2</sub> -BPPY]
۲۴	2-2-2- سنتز کمپلکس [Pd(μ-I)(NO <sub>2</sub> -BPPY) <sub>2</sub> ]
۲۴	2-3- سنتز نانو کاتالیست پالادیوم بر بستر PVP (Pd @ PVP)
۲۴	۲-۳-۱- واکنش ناهمگن جفت شدن سوزوکی
۲۵	۲-۳-۲- بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست (Pd @ PVP) در واکنش جفت شدن سوزوکی
۲۵	۳-۳-۲- واکنش ناهمگن جفت شدن هک
۲۶	۴-۳-۲- بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست (Pd @ PVP) در واکنش جفت شدن هک
۲۷	فصل سوم
۲۷	فصل ۳
۲۷	۳-۱- طیف FT-IR
۲۸	۳-۲- طیف <sup>1</sup> H NMR ایلید [NO <sub>2</sub> -BPPY]
۲۸	۳-۳- طیف <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} NMR ایلید [NO <sub>2</sub> -BPPY]
۲۸	۳-۴- طیف <sup>1</sup> H NMR کمپلکس ([Pd(μ-I)(NO <sub>2</sub> -BPPY) <sub>2</sub> ])
۲۹	۳-۵- طیف <sup>31</sup> P{ <sup>1</sup> H} NMR کمپلکس [(Pd(μ-I)(NO <sub>2</sub> -BPPY) <sub>2</sub> )]
۲۹	۳-۶- طیف XRD حاصل از کاتالیست (Pd @ PVP)
۳۰	۳-۷- تصاویر SEM حاصل از کاتالیست (Pd @ PVP)
۳۰	۳-۸- تصاویر TEM حاصل از کاتالیست (Pd @ PVP)
۳۱	۳-۹- واکنش ناهمگن جفت شدن سوزوکی
۳۶	۳-۹-۲- بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست در واکنش جفت شدن سوزوکی
۳۷	۳-۱۰- واکنش ناهمگن جفت شدن هک
۴۱	۳-۱۰-۲- بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست در واکنش جفت شدن هک
۴۱	۳-۱۱- نتیجه گیری

۴۲ ..... ۱۲-۳- آینده نگری

۴۳ ..... فصل ۴ پیوست

## چکیده

کاتالیست‌های بر پایه‌ی پالادیوم به ویژه ذرات در سایز نانو اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پایان نامه ذرات پالادیوم قرار گرفته بر بستر پلی وینیل پیرولیدین (PVP) به عنوان کاتالیست ناهمگن در سنتزهای آلی مورد استفاده قرار گرفته است. به این منظور، با توجه به مطالعات پیشین، کمپلکس  $[Pd(\mu-I)(NO_2-BPPY)]_2$  با استفاده از پالادیوم کلرید و لیگاند ۴-نیتروبنزوئیل متیلن تری فنیل فسفوران (BPPY) سنتز شد. پس از سنتز کمپلکس  $[Pd(\mu-I)(NO_2-BPPY)]_2$ ، نانو کاتالیست پالادیوم بر بستر PVP طی رفلاکس کمپلکس ساخته شده و بستر PVP (Pd:PVP, 1:5) در حلال اتانول:آب به نسبت (۴:۱) به مدت ۳ ساعت و با حضور ترکیب کاهنده  $NaBH_4$  سنتز شد. طیف سنجی XRD و تصاویر SEM و TEM نشان داد که ذرات پالادیوم بر روی پلیمر به خوبی پراکنده شده و دارای اندازه‌های کمتر از ۱۰ نانومتر هستند. کاتالیست تهیه شده، جهت انجام واکنش جفت شدن فنیل برونیک اسید با آریل هالیدهای گوناگون (واکنش جفت شدن سوزوکی) و همچنین جفت شدن استایرن با آریل هالیدهای مختلف (واکنش جفت شدن هک) به کار گرفته شد و بازده‌های خوبی بدست آمد. قابلیت بازیافت کاتالیست تست شد و نتایج نشان داد نانو ذرات پالادیوم بر بستر PVP می‌توانند در چندین مرحله بدون اینکه تغییر چندانی در فعالیت آن‌ها ایجاد شود، مورد استفاده قرار گیرند که نشان از پایداری کاتالیست تهیه شده می‌باشد.

**کلمات کلیدی:** نانو کاتالیست، کاتالیست ناهمگن، واکنش جفت شدن سوزوکی، واکنش جفت شدن هک

## فصل اول

### اصول مقدماتی

#### ۱-۱- پالادیوم

##### ۱-۱-۱- کشف

پالادیوم در سال ۱۸۰۳ میلادی توسط ویلیام هاید ولاستن<sup>۱</sup> کشف شد. او پالادیوم را با حل کردن یک سنگ معدن خام پلاتین در تیزاب سلطانی<sup>۲</sup> و خنثی سازی محلول با سدیم هیدروکسید و سپس رسوب دادن پلاتین در فرم آمونیوم کلرو پلاتینات به وسیله آمونیوم کلرید یافت. با افزودن جیوه سیانید برای تشکیل ترکیب پالادیوم سیانید و حرارت دادن آن پالادیوم فلزی استخراج شد [۱].

##### ۱-۱-۲- مشخصات

پالادیوم یک عنصر شیمیایی با نشانه Pd و عدد اتمی ۴۶ است. پالادیوم فلزی کمیاب و سفید نقره‌ای درخشان است که به پلاتین شباهت دارد و به گروه ۱۰ جدول تناوبی تعلق دارد.

عدد اتمی	عنصر	تعداد الکترون / لایه
۲۸	نیکل	۲/۸/۱۶/۲
۴۶	پالادیوم	۲/۸/۱۸/۱۸
۷۸	پلاتین	۲/۸/۱۸/۳۲/۱۷/۱
۱۱۰	دارمستادیوم	۲/۸/۱۸/۳۲/۳۲/۱۷/۱

<sup>1</sup> William Hyde Wollaston<sup>1</sup>

<sup>2</sup> Aqua Regia

این فلز به همراه رودیوم، روتنیوم و اسمیوم فلزهای گروه پلاتین را تشکیل می‌دهند. فلزات این گروه در برخی ویژگی‌های شیمیایی مشترک اند، اما پالادیوم دارای پایین‌ترین نقطه ذوب و کمترین تراکم در آن‌هاست و یک آرایش بسیار بی‌قاعده در بیرونی‌ترین لایه‌های الکترونی خود در مقایسه با بقیه‌ی اعضای گروه ۱۰ دارد. این فلز نرم و رساناست و زمانی که حرارت داده شود استحکام و سختی آن افزایش می‌یابد. پالادیوم به آرامی در هیدروکلریک اسید، سولفوریک اسید و نیتریک اسید حل می‌گردد [۲]. این فلز با اکسیژن در دماهای معمولی واکنش نمی‌دهد و بنابر این در هوا کدر نمی‌شود. پالادیوم حرارت داده شده تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، یک لایه از پالادیوم (II) اکسید PdO را تولید می‌کند و در جو مرطوب حاوی سولفور به آهستگی کدر می‌گردد. اوزون و آب اثری روی پالادیوم ندارد و حتی هالوژن‌ها تنها در حضور حرارت با آن واکنش می‌دهند. مویسان<sup>۱</sup> واکنش فلئور با پالادیوم در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد که منجر به تشکیل PdF<sub>2</sub> قرمز رنگ می‌شود را گزارش کرد [۳].

این فلز توانایی غیر معمولی برای جذب هیدروژن تا ۹۰۰ برابر ظرفیتش را در دمای اتاق دارد. چنین تصور می‌شود که این ترکیب، پالادیوم هیدرید PdH<sub>2</sub> است اما هنوز روشن نیست که این ترکیب شیمیایی، واقعی باشد [۲]. این ویژگی برای جداسازی هیدروژن از گازهای دیگر بسیار مناسب است. هیدروژن رها شده توسط پالادیوم بسیار واکنش پذیر است که برای مثال با Cl<sub>2</sub> یا I<sub>2</sub> در سرما و با NO در ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد برای تولید آمونیاک و آب واکنش می‌دهد. این موضوع شاید دلیلی بر مفید بودن فلز در هیدروژن‌دار کردن کاتالیستی اولفین‌ها باشد. حالت‌های اکسایش معمول پالادیوم ۰، +۱، +۲، +۴ هستند. اگرچه پالادیوم (III) به عنوان یکی از حالات اکسایش پایه‌ای آن تصور می‌شود، اما هیچ گواهی برای پالادیوم (III) وجود ندارد. پالادیوم (VI) نیز برای اولین بار در سال ۲۰۰۲ گزارش شد [۴ و ۵]. فلز پالادیوم در شبکه‌ی ccp متبلور می‌شود.

تمامی دیگر فلزهای واسطه در انتهای سری d نیز به همین گونه هستند (Ni, Co, Au, Pt, Ir, Ag, Pd, Rh, Cu) [۶]. فاصله‌ی فلز-فلز در حالت جامد ۲/۷۵۱ آنگستروم است که با ۲/۴۹۲ آنگستروم (نیکل)، ۲/۷۷۵ آنگستروم (پلاتین)،

<sup>1</sup> moissan



$^{229}\text{Th}$  (رادیوم) و  $^{228}\text{Ac}$  (آنگستروم) (نقره) مقایسه می‌شود. در مشابهت فواصل پیوند فلز-فلز برای پالادیوم و پلاتین اثر انقباض لانتانیدی<sup>۱</sup> بطور واضحی مشاهده می‌شود. همچنین این ویژگی در طول پیوند Pd-X و Pt-X برای یک اتم X در یک محیط و شرایط یکسان بسیار نزدیک و مشابه است.

### ۱-۱-۳- ایزوتوپ های پالادیوم

پالادیوم هفت ایزوتوپ طبیعی دارد که شش ایزوتوپ آن پایدار است. پایدارترین رادیو ایزوتوپها Pd<sup>۱۰۷</sup> با نیمه عمر ۶/۵ میلیون سال، Pd<sup>۱۰۳</sup> با نیمه عمر ۱۷ روز و Pd<sup>۱۰۰</sup> با نیمه عمر ۳/۶۳ روز هستند. از ایزوتوپ های طبیعی آن تنها Pd<sup>۱۰۵</sup> گشتاور مغناطیسی هسته دارد (I=۵/۲). هجده ایزوتوپ دیگر با وزن اتمی از (Pd<sup>۹۱</sup>)u(۶۴)/۹۴۹۴۸ تا (Pd<sup>۱۳۳</sup>)u(۶۴)/۹۳۴۲۶ شناسایی شده اند [۷]. به جز Pd<sup>۱۱۱</sup> (بازمان نیمه عمر ۸/۴۷ ساعت)، Pd<sup>۱۰۹</sup> (با زمان نیمه عمر ۱۳/۷ ساعت) و Pd<sup>۱۱۲</sup> (بازمان نیمه عمر ۲۱ ساعت) اغلب آنها دارای نیمه عمر کمتر از نیم ساعت هستند.

### ۱-۱-۴- کاربردها

خواص منحصر به فرد پالادیوم و دیگر فلزات گروه پلاتین در استفاده گسترده آنها نقش مهمی دارد. یک چهارم کالاهای تولید شده امروزی شامل فلزهای این گروه است و یا نقش کلیدی در فرایند ساخت آنها به عهده دارند. بیش از نیمی از تولید پالادیوم به مصرف مبدل های کاتالیستی می‌رسد که تا بیش از ۹۰٪ گازهای مضر خروجی (کربن مونوکسید، نیتروژن مونوکسید و هیدروکربن‌ها) از آگروز اتومبیل‌ها را به ذرات با خطر کمتر (کربن دی اکسید، نیتروژن و بخار آب) تبدیل می‌کند. پالادیوم در بسیاری از لوازم الکترونیکی شامل کامپیوترها، تلفن‌های همراه، خازن‌های سرامیکی چند لایه، آب کاری فلزی اجزای تشکیل دهنده، تماس‌های الکتریکی با ولتاژ پایین و تلویزیون‌های<sup>۲</sup> LCD/<sup>۳</sup> OLED/<sup>۴</sup> SED کاربرد دارد. همچنین در دندانپزشکی، پزشکی، پالایش هیدروژن، استفاده‌های شیمیایی و تصفیه آب‌های زیرزمینی استفاده می‌شود. پالادیوم یک نقش کلیدی را در تکنولوژی مورد استفاده در پیل‌های سوختی ایفا می‌کند که هیدروژن را با اکسیژن برای تولید جریان برق، حرارت و آب تولید می‌کند [۸].

<sup>۱</sup> Lanthanide contraction

<sup>۲</sup> Liquid crystal display

<sup>۳</sup> Organic light-emitting diode

<sup>۴</sup> Surface- conduction electron-emotter display

### ۱-۱-۵- منابع

سنگ معدن پالادیوم و دیگر فلزات گروه پلاتین کمیاب هستند و بیشترین آن در آفریقای جنوبی، روسیه، کانادا و ایالات متحده است. در سال ۲۰۰۷ روسیه بزرگترین تولید کننده پالادیوم به میزان ۴۴٪، آفریقای جنوبی ۴۰٪، کانادا ۶٪ و ایالت متحده ۵٪ از تولید جهانی را دارا بوده اند [۹ و ۱۰]. به علاوه بازیافت به طور عمده از مبدل های کاتالیستی از کار افتاده نیز یک منبع پالادیوم است، همچنین در رآکتورهای شکاف هسته ای تولید شده و می تواند از سوخت هسته ای مصرف شده استخراج شود، اگرچه مقدار تولید شده آن قابل ملاحظه نیست [۱۱].

### ۱-۲-۲- کاتالیست

#### ۱-۲-۱- اهمیت کاتالیست

سرعت یک واکنش شیمیایی عامل بسیار با اهمیتی است که کارایی ابزار و وسایل شیمیایی را تعیین می کند. با این وجود یکی از مسایل پایه ای که در شرایط انقلاب علمی و تکنولوژی در برابر شیمی قرار دارد جستجوی راه های جدید برای سرعت بخشیدن به واکنش های شیمیایی است. مسئله ای حیاتی دیگر در شیمی نوین که ناشی از رشد روزافزون صنایع شیمیایی است، بهبود گزینش پذیری فرایندهاست که در آن ها مواد اولیه به فرآورده ها تبدیل شوند و مقدار ضایعات کاهش پذیرد. همین ضایعات، به ویژه از نظر حفظ محیط زیست و بهره گیری عاقلانه از منابع طبیعی که متأسفانه محدود هستند، بسیار اهمیت دارد [۱۲]. یکی از اهداف شیمی سبز به حداقل رساندن مواد زائد است. علاوه بر این استفاده از منابع به طور بهینه با هدف باقیماندن برای نسل آینده قابل تامل است [۱۳]. دستیابی به این اهداف تنها با وسایل کارآمد امکان پذیر است که نخستین و موثرترین آن ها کاتالیست ها هستند. اساساً، کاتالیست به عنوان یک ترکیب شیمیایی در نظر گرفته می شود که قادر به سرعت بخشی و جهت دهی بر پیشرفت واکنشی باشد که از نظر ترمودینامیک امکان پذیر است، علاوه بر این باید بدون تغییر در پایان واکنش باقی بماند [۱۴].

#### ۱-۲-۲- تاریخچه

"کاتا" کلمه یونانی و به معنی پایین و "لیزین" به معنای بیدار کردن میل ترکیبی خفته است. قدمت استفاده از کاتالیست به گذشته های دور باز می گردد. به عنوان مثال می توان به کاربرد آن در تولید سرکه و همچنین استفاده از آن در تهیه صابون نام برد [۱۵]. نخستین اندیشه های علمی درباره ی کاتالیست در قرن نوزدهم میلادی مطرح شد. کیرشهف<sup>۱</sup>

<sup>۱</sup> Kirchhoff

با بررسی هیدرولیز نشاسته در مجاورت اسید و تبدیل آن به گلوکز در سال ۱۸۱۴ اولین مطالعه‌ی تجربی را در زمینه‌ی کاتالیست انجام داد و به این ترتیب کاتالیست‌ها عرصه‌ی جدیدی را در شیمی ایجاد کردند. در سال ۱۸۱۸ هامفری داوی<sup>۱</sup> گزارش‌های جدیدی را در زمینه‌ی فعالیت کاتالیست‌ها ارائه کرد. وی متوجه شد که با وارد کردن یک قطعه سیم پلاتین در مخلوطی از هوا و گاز ذغال، پلاتین گرم می‌شود و این پدیده را این گونه توجیه کرد که بدون این که ماهیت سیم پلاتین تغییر کند یک واکنش اکسایش در حال انجام است. در سال ۱۸۲۰ ادmond داوی<sup>۲</sup> ذرات پلاتین را جایگزین سیم پلاتین کرد و متوجه شد که اکسایش به راحتی در دمای اتاق انجام می‌گیرد. در ادامه‌ی فعالیت‌ها، دوبراینر<sup>۳</sup> در سال ۱۸۲۳ با بررسی‌های بیشتر متوجه شد بخار اتانول با اکسیژن در حضور پلاتین واکنش داده و استیک اسید حاصل می‌شود. هنری<sup>۴</sup> در سال ۱۸۲۴ نشان داد در فعل و انفعال هیدروژن و اکسیژن ترکیبی مانند اتیلن می‌تواند به عنوان بازده و خنثی کننده نقش پلاتین عمل کرده و از این فعل و انفعالات جلوگیری کند. فعالیت‌ها در زمینه‌ی کاتالیست پلاتین اهمیت پیدا کرد تا این که پرگرین فیلیپس<sup>۵</sup> در سال ۱۸۳۱ اکسایش  $SO_2$  به  $SO_3$  را توسط این کاتالیست و همچنین مسموم شدن پلاتین توسط هیدروژن سولفید را گزارش کرد [۱۶].

در سال ۱۸۳۶ برزیلیوس<sup>۶</sup> کسی که نخستین بار کلمه‌ی "کاتالیز" را به کار گرفت، به بررسی اکتشافات انجام شده پرداخت. وی با مطالعه‌ی کارهای انجام شده طی ۳۰ تا ۴۰ سال متوجه وجوه مشترکی در واکنش‌های شیمیایی گزارش شده گردید و چنین اظهار نظر کرد که "من باید آن را توان کاتالیستی مواد بنامم که واکنش‌ها توسط این واکنش کاتالیستی انجام می‌شود." در واقع توان کاتالیستی به این معناست که کاتالیست‌ها موادی هستند که بدون شرکت در واکنش قادر به فعال ساختن واکنش دهنده در دمایی هستند که بدون حضور کاتالیست انجام واکنش در آن دما به کندی انجام می‌گیرد [۱۵].

---

<sup>1</sup> Hamfry Davy

<sup>2</sup> Edmond Davy

<sup>3</sup> Dobreiner

<sup>4</sup> Hanry

<sup>5</sup> Pergreen Philips

<sup>6</sup> Berzelius

بعد از آن کشف کاتالیست های جدید صرفاً با شانس و تصادف همراه بود. به گونه‌ای که بسیاری از کاتالیست های موثر به طور تصادفی و از میان موادی که حتی به طور بالقوه انتظار بروز خاصیت کاتالیستی از آن‌ها نمی رفت و توسط کسانی که هدف آن‌ها پیدا کردن کاتالیست جدید نبوده است، کشف شده اند. برای نمونه، دماسنجی در مخلوط گرم سولفوریک اسید و نفتالین تصادفاً توسط گروب<sup>۱</sup> شکسته شد و جیوه آزاد شده از آن نفتالین را اکسید و آن را به انیدرید فتالیک تبدیل کرد و بدین صورت جیوه به عنوان کاتالیست در این فرایند شناخته شد. علاوه بر این کاتالیست های زیگلر<sup>۲</sup> که پدیده‌ی پلیمر شدن (شمای ۱-۱) را به روش ویژه ای انجام می دهند نیز به طور کاملاً غیر منتظره کشف شدند.



شمای (۱-۱): پلیمر شدن الکن [۱۲]

ماجرای چنین بود که واکنش را در ظرفی که از ته مانده مواد واکنش پیشین پاک نشده بود انجام دادند و نتیجه‌ی این غفلت و نیز تامل اندیشمندانه‌ی پژوهشگرانی که اثرهای غیر منتظره از دیدشان مخفی نمی ماند، راه گشای کشف کاتالیست جدیدی شد و اثری شگرف در پیشرفت دانش پلیمر داشت [۱۲]. در سال ۱۸۸۸ لودویگ<sup>۳</sup> تبدیل هیدروکربن در فاز بخار را به مخلوط هیدروژن و کربن منواکسید در حضور نیکل گزارش کرد. در همان سال مطالعات جیمز دیوئر<sup>۴</sup> در زمینه جذب و واجذب اکسیژن روی ذغال منجر به پیدایش مفاهیم جدیدی مثل جذب شیمیایی و جذب فیزیکی در علم شیمی شد.

ساباتیه و ایپاتیف<sup>۵</sup> در اوایل قرن بیستم فعالیت های نوینی را در زمینه‌ی واکنش های آلی انجام دادند. در اولین دهه‌ی قرن بیستم هابر و میتا<sup>۶</sup> از

<sup>۱</sup> Grobe

<sup>۲</sup> Zigler

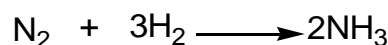
<sup>۳</sup> ludwing

<sup>۴</sup> james Dewar

<sup>۵</sup> sabatieh and Ipatief

<sup>۶</sup> Habber and Mitasch

هیدروژناسیون کاتالیستی نیتروژن، (شما۱-۲) موفق به سنتز آمونیاک شدند.



شما۱ (۲-۱): هیدروژناسیون کاتالیستی نیتروژن [۱۶]

با پیشرفت در عرصه ی کاتالیست ها و تفکیک آن‌ها به همگن و ناهمگن، اولین کاربردهای صنعتی کاتالیست ها در سال ۱۹۲۳ با هیدروژن دار کردن کربن مونواکسید، به وسیله ی کاتالیست ناهمگن  $\text{ZnO-Cr}_2\text{O}_3$  به منظور تولید صنعتی متانول توسط یک شرکت آلمانی با ظرفیت روزانه بین ۱۰ تا ۲۰ تن آغاز شد [۱۶].

بعد از گذشت بیش از یک قرن از مشاهده ی واکنش های شیمیایی کاتالیز شده، دوران کاربرد گسترده روش های کاتالیستی در تکنولوژی شیمیایی فرا رسید. اکنون تردیدی باقی نمانده است که پدیده ی کاتالیست را می توان بر اساس اصول شیمی تفسیر کرد. دانش امروزه ی ما در باره ی کاتالیز را بورسکوف<sup>۱</sup> به خوبی بیان کرده است. وی در سال ۱۹۶۸ چنین بیان کرد "زمانی پدیده ی کاتالیز را چیزی پر راز و رمز و اسرار آمیز می دانستند که قوانین ویژه ی خود را داشت و کشف آن، به طور ناگهانی و غیر منتظره، سبب گشوده شدن گره ی کارها می شد. اما اکنون می دانیم که چنین نیست. کاتالیز پدیده ای با ماهیت و جوهر شیمیایی است. تغییری که به سبب کاتالیست در سرعت واکنش ها مشاهده می - شود نتیجه ی بر هم کنش های شیمیایی بین مواد آغازین و کاتالیست است" [۱۲].

در سال های اخیر کالاهای گوناگون شیمیایی با ارزش سالانه بیش از ۳/۲ تریلیون دلار با استفاده از کاتالیست ها و روش های گوناگون تهیه می شوند. تولید این حجم از مواد بدون استفاده از کاتالیست های مختلف ممکن نیست و بی شک بدون کاتالیست ها، بشر در تهیه مواد مختلف مورد نیاز خود مانند کود شیمیایی، دارو، الیاف، پلیمر و مانند این ها با کمبود شدید رو برو می شود. در واقع ۹۰ درصد همه ی مواد شیمیایی در مرحله ای از تولید مواد اولیه خود به استفاده از کاتالیست نیاز دارند. امروزه استفاده از کاتالیست های مختلف در آگروز اتومبیل ها، در دودکش کارخانه ها و پساب های صنعتی و حتی خانگی در جهت حذف مواد سمی و آلوده کننده یا تبدیل آن ها به مواد آلوده کننده و یا تبدیل آن ها به مواد قابل تجزیه در طبیعت به شکل روز افزونی گسترش یافته است.

<sup>1</sup> Boreskov

### ۱-۲-۳- طبقه بندی کاتالیست‌ها

کاتالیست‌ها را با توجه به این که با مواد واکنش گر اولیه در یک فاز قرار دارند و یا این که در فاز های متفاوتی قرار دارند به دو دسته‌ی همگن<sup>۱</sup> و ناهمگن<sup>۲</sup> تقسیم می‌کنند. همچنین بیوکاتالیست‌ها<sup>۳</sup> و الکتروکاتالیست‌ها به عنوان گروه‌های مجزا در نظر گرفته می‌شوند.

### ۱-۲-۴- کاتالیست‌های ناهمگن

کاتالیست‌های ناهمگن در یک فاز متفاوت از واکنش دهنده‌ها عمل می‌کنند. اکثر کاتالیست‌های ناهمگن جامداتی هستند که در مخلوط محلول یا گاز با واکنش دهنده‌ها واکنش می‌دهند. مکانیسم‌های گوناگونی برای واکنش روی سطح کاتالیست‌های ناهمگن با توجه به نحوه‌ی جذب و جایگیری مواد شناخته شده است. سطح کلی جامد اثر مهمی بر سرعت واکنش دارد. قطعات کاتالیست با قطعات کوچک‌تر نسبت به ذرات بزرگ‌تر سطح وسیع‌تری را در واحد جرم دارند [۱۴]. یکی از مزیت‌های مهم کاتالیست‌های ناهمگن آسان بودن جداسازی آن است. در سیستم‌های گاز/جامد کاتالیست می‌تواند به راحتی تصفیه و جدا شود [۱۷]. کاتالیست‌های ناهمگن معمولاً روی یک ماده ثنویه به عنوان بستر<sup>۴</sup> نشاندۀ پراکنده می‌شوند.

### ۱-۲-۵- کاتالیست‌های همگن

در کاتالیست‌های همگن، کاتالیست در فاز یکسان با واکنش دهنده‌ها و فرآورده‌هاست و در واقع کاتالیست به صورت محلول در محیط واکنش می‌باشد. این نوع از کاتالیست‌ها به دلیل هم فاز بودن با واکنش گر‌ها باعث سهولت واکنش می‌شوند. مبنای کاتالیست‌های همگن فلزهای واسطه، یک اتم فلزی است که توسط لیگاندها<sup>۵</sup> پایدار شده‌اند. لیگاندها معمولاً یک مولکول آلی است که به اتم فلزی پیوند می‌شود. انتخاب به جا و درست فلز و لیگاندها می‌تواند فعالیت، گزینش پذیری و پایداری کاتالیست را بهبود بخشد [۱۳].

<sup>1</sup> Homogeneous

<sup>2</sup> Hetrogeneous

<sup>3</sup> organocatalysis

<sup>4</sup> support

<sup>5</sup> Ligand

### ۱-۲-۶- بيو کاتالیست ها

یک مورد نسبتاً ویژه هستند که بین کاتالیست‌های همگن و ناهمگن قرار می‌گیرند. در بیشتر موارد، زیست کاتالیست یک آنزیم است، "یک کمپلکس پروتئینی که واکنش‌ها را در سلول‌های زنده کاتالیز می‌کند". آنزیم‌ها کاتالیست‌های به شدت موثری هستند و یک نمونه از آن‌ها می‌تواند ۱۰۰۰ چرخه‌ی کاتالیستی را در یک ثانیه کامل کند. در مقایسه با آنزیم‌ها کاتالیست‌های همگن و ناهمگن کندتر و کم بازده ترند (۱۰۰ تا ۱۰۰۰۰ چرخه در ساعت). به هر حال، سرعت تنها مزیت آن‌ها نیست و آنزیم‌ها در تبدیل یک واکنشگر ویژه، به محصول ویژه‌ی دیگری کاملاً گزینش پذیر عمل می‌کنند که چنین ویژگی‌ای در صنایع دارویی و غذایی بسیار مهم اند [۱۳]. مزیت دیگر زیست کاتالیست‌ها نسبت به کاتالیست‌های شیمیایی، مسیر سنتز کوتاه تر و شرایط ملایم تر آن‌ها است. با وجود این مزیت‌ها، فعالیت و پایداری آنزیم‌ها به گونه‌ای نیست که مورد تقاضای فرآیندهای صنعتی باشند [۱۸].

### ۱-۳- مکانیسم عمل کاتالیست ناهمگن

فرآیند کلی کاتالیست را می‌توان به پنج مرحله اساسی زیر تفکیک کرد، که هر کدام از آن می‌تواند تعیین کننده سرعت باشد:

- ۱- انتقال واکنشگرها به سطح کاتالیست
- ۲- جذب سطحی واکنش گرها روی کاتالیست
- ۳- برهمکنش سطحی واکنشگرها جذب شده‌ی سطح
- ۴- واجذب محصولات واکنش از سطح کاتالیست
- ۵- انتقال محصولات واکنش به محیط پیرامون کاتالیست

مراحل ۲، ۳ و ۴ ماهیت شیمیایی دارند و می‌توان آن‌ها را عامل تشکیل دهنده‌ی واکنش کاتالیستی دانست. مرحله‌ی ۱ فرآیند فیزیکی است که طی آن واکنش دهنده‌ها از میان فاز گازی یا مایع احاطه کننده‌ی کاتالیست جامد به طرف محل‌های فعال سطح جابجا می‌شوند. این یک فرآیند نفوذ است و پدیده‌ی انتقال جرم خوانده می‌شود. مرحله‌ی ۵ نیز همین فرآیند است ولی برای دور کردن محصولات از سطح کاتالیست می‌باشد. چنان که هر دو مرحله‌ی فوق آهسته تر از سایر مراحل فرآیند کاتالیست باشند، یکی از دو عمل رسیدن مواد واکنش دهنده به سطح یا دور شدن محصولات از

سطح، تعیین کننده‌ی سرعت فرآیند خواهد بود. سهولت جذب سطحی فیزیکی مولکول‌های مختلف بر روی تمام جامدات، با افزایش نقطه جوش آن‌ها افزایش می‌یابد. این نوع جذب، در جریان عمل کاتالیستی تنها از این نقطه نظر که کاهش قابل ملاحظه‌ای در انرژی فعال سازی جذب سطحی شیمیایی به دنبال دارد قابل توجه است. جذب سطحی شیمیایی دارای تمام خصوصیات یک واکنش شیمیایی حقیقی است. در این نوع جذب پیوندهای کوالانسی، از همان نوعی که اتم‌ها را که در یک نوع مولکول به هم می‌پیوندند، بین سطح جامد و مولکول جذب سطحی شده تشکیل می‌شود [۱۵]. پروژه‌ی انجام شده در این پایان نامه‌ی مربوط به یک کاتالیست ناهمگن است.

#### ۴-۱- پالاداسایکل<sup>۱</sup>

از زمان کشف پالاداسایکل‌ها در اواسط دهه‌ی ۱۹۶۰، به عنوان موضوع بسیار جالبی مورد توجه محققین قرار گرفته است [۱۹ و ۲۰] به عنوان حدواسط‌های مهم در سنتز ترکیبات آلی به عنوان واسطه‌ی پالادیوم شناسایی شده‌اند [۲۱]. خواص فیزیکی منحصر به فرد این ترکیب‌ها باعث شده که در توسعه و پیشرفت کاتالیست‌های همگن نقش اساسی ایفا کنند، که به طور ویژه می‌توان به کاربرد آن‌ها در واکنش‌های جفت شدن متقاطع C-C<sup>۲</sup> اشاره کرد [۲۲-۲۴]. در کل، این ترکیبات می‌توانند در یک روش بسیار آسان سنتز شوند، که این روش تحت تاثیر عوامل فضایی و الکترونی است [۲۵ و ۲۶].

دیگر زمینه‌های مهم که از کاربردهای اخیر پالاداسایکل‌ها مشخص شده‌اند شامل استفاده‌ی آن‌ها به عنوان مزوجنیک<sup>۳</sup>، عامل‌های فوتولومینسانس استفاده می‌شود [۲۷].

#### ۴-۱-۱- تعریف

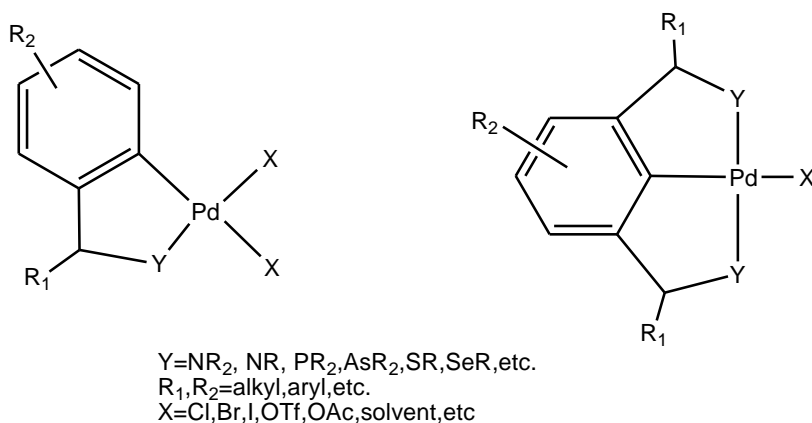
در حالت کلی یک پالاداسایکل (شکل ۱-۱) می‌توان به هر ترکیب پالادیوم شامل یک پیوند درون مولکولی پایدار شده‌ی Pd-C توسط یک یا دو اتم دهنده‌ی خنثی (Y)، در جایی که نیمه‌ی آلی به عنوان یک لیگاند کربن دهنده‌ی آنیونی چهار الکترونی یا شش الکترونی می‌باشد.

<sup>۱</sup> Palladacycle

<sup>۲</sup> Cross-coupling reaction

<sup>۳</sup> mesogenic





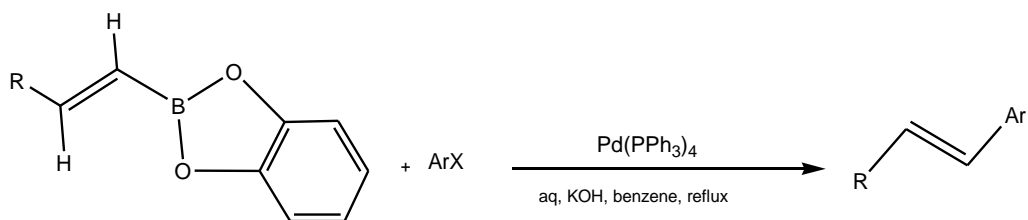
شکل (۱-۱): تعریف ساختاری پالاداسایکل

#### ۱-۵-۵- واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن

بیشتر فرآورده‌ها مشتق شده از فرایند کاتالیستی شامل پلیمرها، داروها و شوینده‌ها می‌باشند و سنتز آن‌ها غالباً با واکنش‌های جفت شدن کربن-کربن همراه‌اند. این نوع واکنش‌ها در شیمی از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند، زیرا موجب سنتز مولکول‌های جدید می‌شوند [۲۸]. از جمله این واکنش‌ها می‌توان به واکنش‌های هک [۲۹ و ۳۰] سوزوکی [۳۱ و ۳۲]، سونوگاشیرو [۳۳] و مانند این‌ها اشاره کرد. در میان روش‌های مختلف، پرکاربردترین واکنش‌ها هک و سوزوکی‌اند که توسط کمپلکس‌های پالادیوم کاتالیز می‌شوند [۳۴ و ۳۵].

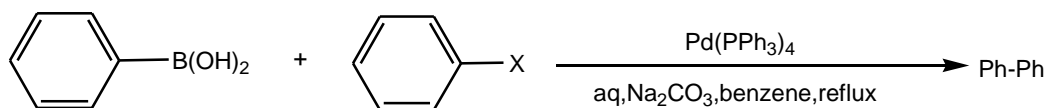
#### ۱-۵-۱- مروری بر واکنش سوزوکی

واکنش جفت شدن سوزوکی برای اولین بار در سال ۱۹۷۹ توسط سوزوکی و همکارانش با استفاده از کاتالیست‌های همگن فسفینی پالادیوم انجام گرفت (شماي ۱-۳).



شمای (۳-۱): واکنش سوزوکی با واکنشگر 9-BBN<sup>۱</sup>

دو سال بعد در سال ۱۹۸۱ سوزوکی این واکنش را در جهت سنتز ترکیب‌های دی آریل انجام داد و موفق شد این ترکیب-ها را بدین روش سنتز کند (شمای ۴-۱) [۳۶].



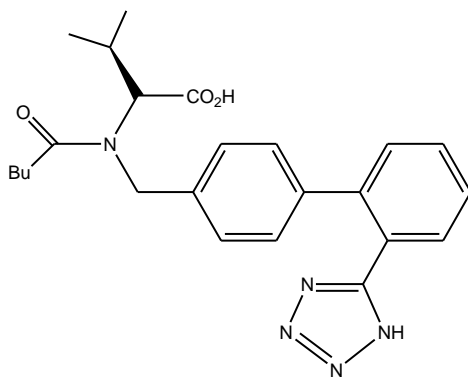
شمای (۴-۱): اولین واکنش سوزوکی در جهت سنتز ترکیب‌های دی آریل

واکنش سوزوکی یکی از قدرتمندترین واکنش‌ها در جهت تشکیل پیوند کربن-کربن محسوب می‌شود و در صنایع داروسازی، پلیمرها علف‌کش‌ها کاربرد زیادی دارد. به عنوان مثال نووارتیس<sup>۲</sup> در جهت تولید ترکیب والسارتان<sup>۳</sup> که برای درمان بیماری فشار خون و نقض انقباض قلب مناسب است استفاده کرد (شکل ۱-۲) [۳۷].

<sup>۱</sup> 9-Borabicyclo-[3,3,1] nonane

<sup>۲</sup> Novartis

<sup>۳</sup> Valsartan



شکل (۲-۱): ترکیب والسارتان [۳۷]

مطالعات زیادی از گذشته تا کنون بر روی واکنش سوزوکی انجام شده است و کاتالیست‌های همگن و ناهمگن زیادی با ویژگی‌های متفاوت برای انجام بهتر این واکنش گزارش شده‌اند. قدیمی‌ترین کاتالیست‌های مورد استفاده در این واکنش‌ها شامل  $[Pd(PPh_3)_4]$  یا مخلوطی از تری آریل فسفین و پالادیوم استات (Pd(II)) یا تریس دی‌بنزیلیدن استون دی پالادیوم (Pd(0)) می‌باشد [۳۸].

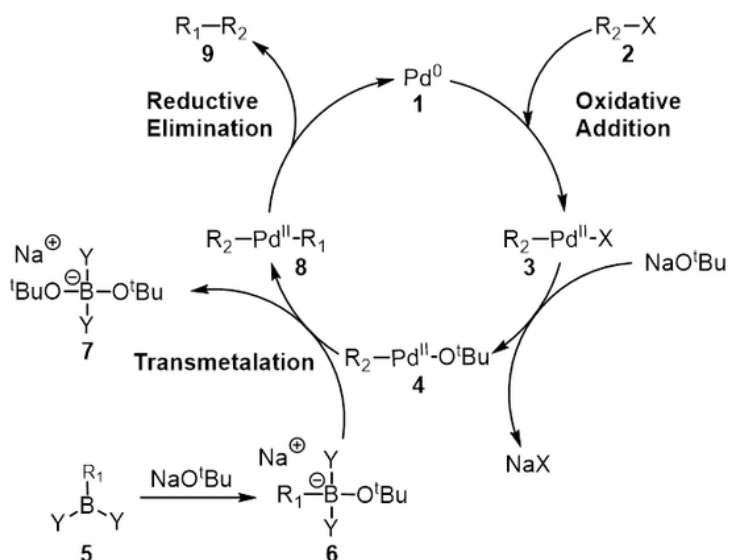
#### ۱-۵-۲- مکانیسم واکنش سوزوکی

چرخه کاتالیستی برای واکنش جفت شدن ترکیبات اورگانو بوران با هالیدهای آلی به صورت کلی شامل سه مرحله افزایشی-اکسایشی<sup>۱</sup>، تبادل فلز<sup>۲</sup>، و حذف-کاهش<sup>۳</sup> است (شکل ۱-۳). گونه‌ی فعال کاتالیستی در این واکنش فلز پالادیوم با عدد اکسایش صفر است.

<sup>1</sup> Oxidative addition

<sup>2</sup> Transmetalation

<sup>3</sup> Reductive elimination



شکل (۳-۱): مکانیسم واکنش سوزوکی

در مرحله‌ی افزایش-اکسایشی، ۱-آلکنیل، آلیل، بنزیل و آریل هالیدها به صورت ترانس به کمپلکس Pd(0) کتوردینه شده و یک کمپلکس پایدار تولید می‌کنند. طی این مرحله عدد اکسایش پالادیوم از (0) به (II) تغییر می‌کند. لازمه‌ی انجام این مرحله شکستن پیوند R-X می‌باشد. بنابر این هر چه X ترک کننده قوی‌تری باشد واکنش در این مرحله سریع‌تر پیش می‌رود. فعالیت هالوژن به صورت  $ArI > ArBr > ArCl$  تغییر می‌کند. همچنین حضور استخلاف‌های الکترون کشنده در ساختار آریل هالید منجر به افزایش سرعت واکنش می‌شوند.

در مرحله‌ی دوم که مرحله‌ی تبادل فلز می‌باشد، گروه R ترکیب اورگانو بوران به دلیل پایداری بالا نوکلئوفیل‌های ضعیفی محسوب می‌شود. بنابر این پیش از وارد شدن به مرحله‌ی تبادل فلز، ترکیب اورگانو بوران تحت تاثیر یک باز بار منفی پیدا می‌کند. بورانات تشکیل شده، با قدرت نوکلئوفیلی بالا وارد مرحله‌ی تبادل فلز می‌شود. لیگاندهای کتوردینه شده به فلز در دو فرم سیس و ترانس در تعادل هستند.

در مرحله‌ی حذف-کاهشی دو گروه R روی فلز در حالت سیس با یکدیگر جفت می‌شوند. طی این مرحله عدد اکسایش پالادیوم از (II) به (0) تغییر می‌کند و فلز پالادیوم با عدد اکسایش صفر مجدد وارد چرخه‌ی کاتالیستی