



دانشگاه الزهرا (س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه دکتری

شیمی آلی

عنوان

سنتز ترکیبات آلی با استفاده از نانو کاتالیزورها

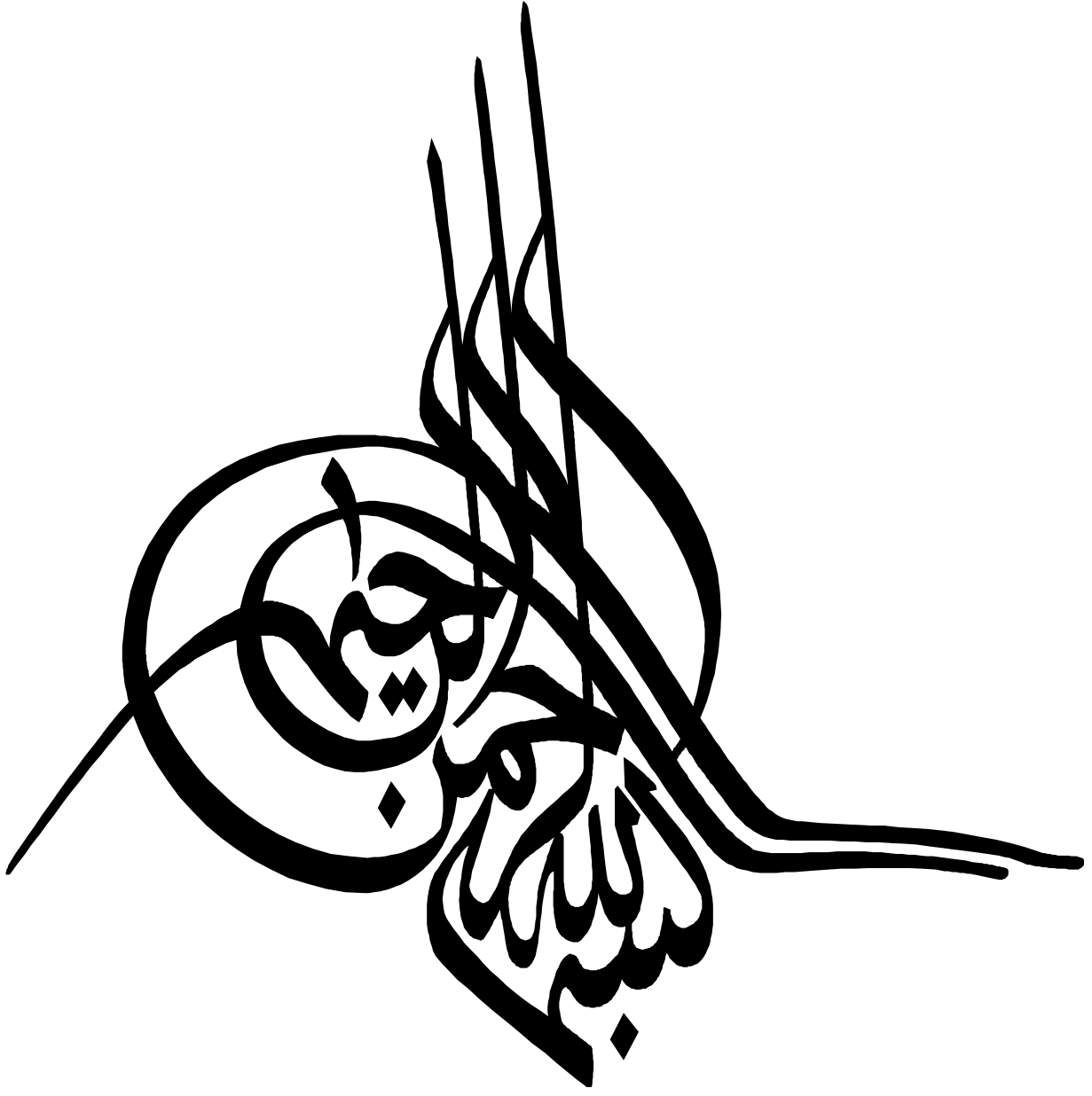
استاد راهنما

پروفسور مجید ممهد هروی

دانشجو

نسیم میلانی کلخورانی

آبان ماه سال ۱۳۹۱





دانشگاه الزهرا (س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه دکتری

شیمی آلی

عنوان

سنتز ترکیبات آلی با استفاده از نانو کاتالیزورها

استاد راهنما

پروفسور مجید ممهد هروی

اساتید مشاور

دکتر لیدا فتوحی - دکتر ریحانه ملکوتی

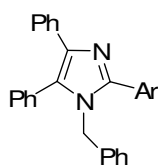
دانشجو

نسیم میلانی کلخورانی

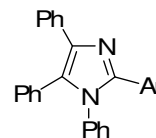
آبان ماه سال ۱۳۹۱

چکیده :

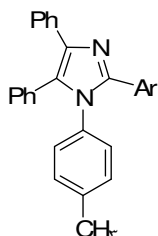
شیمی‌دانان آلی همواره در جستجوی روش های نوین سنتز ترکیبات آلی بوده اند. هدف آنها یافتن روش هایی است که سنتز را آسانتر نموده و در عین بالا بودن بازده واکنش، گزینش پذیری بیشتر در تولید ترکیب مورد نظر داشته باشد. در این میان نانو کاتالیزگرهای مزوپور سیلیکاتی برای دسترسی به این اهداف گزینه خوبی هستند. آنها به خاطر ویژگی هایی مانند دارا بودن سطح تماس بالا، پایداری حرارتی، قابلیت بازیافت و استفاده مجدد، مورد توجه شیمی‌دانان قرار گرفته اند. از سوئی دیگر دسته ای از ترکیبات هتروسیکل یعنی ایمیدازول های پر استخلاف به خاطر کاربردهای زیاد در صنایع داروئی و آرایشی مورد توجه هستند. ترکیبات ارزشمند دیگر، آلدئیدهای متنوعی هستند که مصارف گوناگون دارند. با توجه به این ضرورت ها، در این تحقیق از نانو کاتالیزگرهای مزوپور سیلیکاتی SBA-15-Pd-Al و نوعی هتروپولی اسید درسنتزهای دوستدار محیط زیست ایمیدازول های چهار استخلافی ۱-بنزیل-۲-آریل-۵،۴-دی فنیل-۱-ایمیدازول (I)، ۲-آریل-۱،۴،۵-تری فنیل-۱-ایمیدازول (II)، ۱-پارا متیل-۲-آریل-۵،۴-دی فنیل-۱-ایمیدازول (III) و نیز نانو کاتالیزگر مزوپور سیلیکاتی SBA-15-MOO₂ در اکسایش گزینشی الکل های نوع اول آروماتیک به آلدئیدهای مربوطه (IV) استفاده شده است. یافته های این تحقیق به خوبی توانائی این کاتالیزگرهای جدید را در سنتزهای ترکیبات آلی مختلف تایید می نماید.



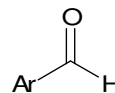
I : Ar = Ph, ۲-MeO-C₆H₄,
۴-Cl-C₆H₄, ۲-NO₂-C₆H₄,
۴-OH-C₆H₄, ۲-OH-C₆H₄



II : Ar = Ph, ۲-MeO-C₆H₄,
۴-Cl-C₆H₄, ۲-NO₂-C₆H₄,
۴-OH-C₆H₄, ۲-NO₂-C₆H₄



III : Ar = ۲-NO₂-C₆H₄,
۴-NO₂-C₆H₄,
۲-OH-C₆H₄



IV : Ar = Ph, ۴-MeO-C₆H₄,
۴-Cl-C₆H₄, benzyl, cinamyl,
۴-Me-C₆H₄, ۴-NO₂-C₆H₄, ۲,۲-Dichloro-C₆H₄

فهرست مطالب

۱	مقدمه
۳	فصل اول : نانوکاتالیزگرهای مزوپورسیلیکاتی و کاتالیزگرهای هترو پلی اسید
۴	۱-۱- نانوکاتالیزگرهای مزوپور سیلیکاتی
۵	۱-۱-۱- تهیه مواد مزوپورسیلیکاتی منظم تناوبی
۷	۱-۱-۲- روشهای تهیه سیلیکا مزوپورهای دارای گروههای آلی
۸	۱-۱-۳- کاربرد ترکیبات مزوپور
۱۲	۱-۱-۴- نکات قابل توجه در کاربرد کاتالیزگرها
۱۴	۲-۱- نانوکاتالیزگر مزوپور سیلیکاتی SBA-۱۵-Pd
۱۵	۳-۱- نانوکاتالیزگر مزوپورسیلیکاتی SBA-۱۵-MoO _۳
۱۷	۴-۱- هترو پلی اسیدها
۱۸	۱-۴-۱- هترو پلی آنیون ها
۱۸	۲-۴-۱- دسته بندی هترو پلی آنیون ها
۱۸	۱-۲-۴-۱- ساختار کگین
۲۱	۲-۲-۴-۱- ساختار اندرسون - اوانس
۲۱	۳-۲-۴-۱- ساختار ولز - داوسون
۲۲	۴-۲-۴-۱- ساختار پریسلر
۲۳	۵-۲-۴-۱- ساختار دکستر - سیلورتون
۲۴	۳-۴-۱- خواص عمومی هترو پلی اسیدها
۲۶	فصل دوم : ایمیدازول ها
۲۷	۱-۲- معرفی ایمیدازول ها
۲۸	۲-۲- اهمیت و کاربرد ایمیدازول ها
۳۰	۳-۲- روشهای سنتز ایمیدازول ها
۳۶	۴-۲- واکنشهای ایمیدازول ها
۳۷	۵-۲- کارهای تجربی

- ۳۷ SBA-۱۵-Pd نهمه برخی ایمیدازول های چهار استخلافی در حضور نانو کاتالیزگر مزوپور سیلیکاتی
- ۳۸ ۱-۱-۵-۲- بهینه سازی شرایط واکنش
- ۳۸ ۲-۱-۵-۲- بررسی اثر کاتالیزگر
- ۳۸ ۳-۱-۵-۲- بررسی شرایط واکنش
- ۳۹ ۴-۱-۵-۲- روش آزمایش
- ۴۱ ۵-۱-۵-۲- بررسی کارآئی مجدد کاتالیزگر
- ۴۱ ۶-۱-۵-۲- بحث و نتیجه گیری
- ۴۳ ۷-۱-۵-۲- اطلاعات فیزیکی و طیفی محصولات
- ۴۴ ۸-۱-۵-۲- بررسی طیف های محصولات
- ۴۴ ۲-۵-۲- تهیه برخی ایمیدازول های چهار استخلافی در حضور هتروپولی اسید $K_7Na_3P_7W_{18}Cu_4O_{68}$
- ۴۴ ۱-۲-۵-۲- روش تهیه کاتالیزگر هتروپولی اسید $K_7Na_3P_7W_{18}Cu_4O_{68}$
- ۴۵ ۲-۲-۵-۲- بهینه سازی شرایط واکنش
- ۴۵ ۳-۲-۵-۲- بررسی اثر کاتالیزگر
- ۴۵ ۴-۲-۵-۲- بررسی شرایط واکنش
- ۴۶ ۵-۲-۵-۲- روش آزمایش
- ۴۸ ۶-۲-۵-۲- بررسی کارآئی مجدد کاتالیزگر
- ۴۸ ۷-۲-۵-۲- بحث و نتیجه گیری
- ۴۹ ۸-۲-۵-۲- اطلاعات فیزیکی و طیفی محصولات
- ۵۰ ۹-۲-۵-۲- بررسی طیف های محصولات
- ۵۲ فصل سوم: اکسایش کاتالیتیکی الکل ها به آلدئیدها
- ۵۳ ۱-۳- بنزآلدئیدها
- ۵۳ ۱-۱-۳- روش های تهیه بنزآلدئیدها
- ۵۵ ۲-۳- کارهای تجربی
- ۵۵ ۱-۲-۳- اکسایش الکل های نوع اول آروماتیک توسط SBA-۱۵-MoO₃
- ۵۵ ۱-۱-۲-۳- بهینه سازی شرایط واکنش
- ۵۸ ۲-۱-۲-۳- روش آزمایش
- ۵۸ ۳-۱-۲-۳- بررسی کارآئی مجدد کاتالیزگر

۵۹	۳-۲-۱-۴- بحث و نتیجه گیری
۶۰	۳-۳- اکسایش ژرانیول توسط SBA-۱۵-MoO _۳
۶۰	۳-۳-۱- معرفی ژرانیول
۶۵	۳-۳-۲- روش انجام کار
۶۵	۳-۳-۳- بحث و نتیجه گیری
۶۷	فصل چهارم : پیوست
۶۸	۴-۱- طیف ^۱ H NMR ۱-بنزیل-۲،۴،۵- تری فنیل -H-۱- ایمیدازول
۶۹	۴-۲- طیف FTIR ۱-بنزیل-۲،۴،۵- تری فنیل -H-۱- ایمیدازول
۷۰	۴-۳- طیف ^۱ H NMR ۱-بنزیل-۲- (۲-متوکسی فنیل)-۵،۴- دی فنیل -H-۱- ایمیدازول
۷۱	۴-۴- طیف FTIR ۱-بنزیل-۲- (۲-متوکسی فنیل)-۵،۴- دی فنیل -H-۱- ایمیدازول
۷۲	۴-۵- طیف ^۱ H NMR ۲- (۲-متوکسی فنیل)-۵،۴،۱- تری فنیل -H-۱- ایمیدازول
۷۴	۴-۶- طیف ^۱ H NMR ۲- (۲-هیدروکسی فنیل)-۵،۴- دی فنیل-۱-پاراتولیل-H-۱- ایمیدازول
۷۵	۴-۷- طیف GC-Mass محصول اکسایش بنزیل الکل بوسیله کاتالیزگر SBA-۱۵-MoO _۳
۸۰	۴-۸- طیف GC-Mass محصول اکسایش ژرانیول بوسیله کاتالیزگر SBA-۱۵-MoO _۳
۸۷	منابع و مراجع

مقدمه:

بسیاری از سنتزهای آلی که منجر به تولید مواد شیمیایی با ارزشی می گردند قدمتی طولانی دارند. اما با توجه به نیاز برای تولید هرچه بیشتر و نیز زمان کمتر یعنی دو عامل ایجاد رقابت در بازار مواد شیمیایی شیمییدانان همیشه به دنبال راهکارهای نو برای انجام واکنشها می باشند. با نگاهی به اصول شیمی سبز و لزوم رعایت آنها مانند کاهش زمان واکنش، بازده بالا، کاهش انرژی، کاهش مواد مصرفی و کاهش پسماندها، به کارگیری متدهایی که این اهداف را پوشش دهد موضوع تحقیقات بسیاری می باشد. استفاده از کاتالیزگرها یکی از آنها است که با کاهش انرژی فعالسازی و عدم لزوم بکارگیری مقادیر استوکیومتری واکنشگرها اهداف یاد شده را عملی می نماید. امروزه نانو کاتالیزگرها به علت اندازه سطح بالا و ویژگی های ساختاری به شکل مؤثرتری این کار را انجام می دهند.

نانوکاتالیزگرهای مزوپور سیلیکاتی دسته ای از نانو کاتالیزگرها هستند و همانطور که از نامشان پیداست ترکیبات سیلیکاتی هستند که در سایز نانو تهیه شده و دارای حفراتی با قطر قابل کنترل می باشند که سطح گسترده بالایی را برایشان به ارمغان می آورد. این امر باعث برخورد زیاد مولکولهای آلی با سطح واکنشگر می شود. آنها مشکلات کاتالیزگرهایی چون ژئولیت را که محدودیت پذیرش مولکولهای بزرگ آلی واکنشگر را دارند نداشته دارای یکنواختی خوبی در توزیع حفرات و پایداری حرارتی بالایی بوده و به خوبی قابل بازیافت و استفاده مجدد می باشند. دو خانواده SBA و MCM از انواع مشهور این کاتالیزگرها می باشند.

در این تحقیق با توجه به اهمیتی که ترکیبات هتروسیکل آروماتیک نیتروژن دار در شیمی آلی دارند از کاتالیزگرهای معرفی شده برای سنتز آنها استفاده خواهیم کرد. این ترکیبات دسته مهمی از ترکیبات آلی هستند و مطالعات نشان می دهد بزرگترین و پر تنوعترین بخش این خانواده را حلقه های پنج عضوی با بیش از یک هترواتم تشکیل می دهند. از خانواده ایمیدازول ها که ترکیباتی آروماتیک با دو اتم نیتروژن هستند، ایمیدازول های پر استخلاف از پرمصرف ترین ترکیباتی می باشند که در صنایع داروسازی جایگاه ویژه ای دارند. آنها در طیف وسیعی از داروها مانند آنتی بیوتیکها، داروهای شیمی درمانی، ضد قارچها، داروهای ضد فشارخون بالا و آنتی هیستامین ها و ... حضور دارند. آنچه که در بازار رقابت بین شرکتهای داروسازی ضروری است، یافتن روش های بهینه برای تولید محصولاتی مانند ایمیدازول های پر استخلاف می باشد. لذا همانگونه که قبلاً نیز اشاره شد، در بخشی از این تحقیق سنتز ایمیدازول های چهاراستخلافی از طریق واکنش تراکمی چهارجزیی آلدئیدها، بنزیل، آمینهای نوع اول و استات آمونیوم در حضور نانوکاتالیزگر مزوپور سیلیکاتی ۱۵-Pd-Al-SBA با در صد تبدیل بالا و زمان بسیار کم، انجام شده است .

در ادامه، سنتز این دسته از ترکیبات با استفاده از نوع دیگری کاتالیزگرها به نام هتروپولی اسیدها نیز مورد مطالعه و بررسی قرار گرفت. هتروپولی اسیدها اکسیدهای فلزات واسطه هستند که در محلول آبی اسیدها به آسانی از طریق فرایند خود تجمعی، تشکیل شده و با یونهای فلزات قلیایی، H^+ و NH_4^+ به صورت نمک جدا می شوند. آنها همچنین به خوبی قابلیت ورود ترکیبات آلی را دارا می باشند.

ترکیب $K_7Na_2P_2W_{18}Cu_4O_{68}$ هتروپولی اسیدی است که به آسانی تهیه می شود و قابلیت بازیافت داشته و تکرارپذیری خوبی دارد و در سنتز بدون حلال مشتقات ایمیدازول های ۱،۲،۴،۵- چهار استخلافی بکار می رود. عدم استفاده از حلالهای آلی و بازده بالا از امتیازات این متد می باشد.

یکی دیگر از واکنش های مهم در شیمی آلی، واکنش اکسایش می باشد که اغلب به صورت از دست دادن اتمهای هیدروژن یا به دست آوردن اتمهای اکسیژن نمایش داده می شود. هردو واکنش را در اکسایش الکلها نیز می توان مشاهده نمود. الکل های نوع اول با از دست دادن دو اتم هیدروژن به آلدئید مربوطه و در مرحله بعد با افزایش اکسیژن، اسید تولید می کنند. آلدئیدها حد واسط های شیمیایی ارزشمندی در فرایندهای صنعتی به شمار می روند. به عنوان مثال آلدئیدی به نام سیترال که اسانس لیمو ترش است و در بسیاری از روغن های خوشبوی گیاهی وجود دارد و نیز فرمون زنبور عسل می باشد، در صنایع غذایی و آرایشی کاربرد زیادی دارد یا مشتقات کلردار بنزآلدئید که حدواسط های مهم دارویی هستند، ترکیبات بسیار ارزشمندی می باشند که شیمیدانان همواره در جستجوی روش های جدید تر برای سنتز آنها هستند. مشتقات بنزآلدئیدها که در مواد معطر و حدواسط های دارویی مهمی چون آملودیپین، بکلوفن و ... وجود دارند، دارای اهمیت ویژه هستند. از روش های تولید آنها اکسیداسیون الکل های بنزیلی است. معمولاً کنترل واکنش در مرحله آلدئید مشکل بوده واکسایش تا تولید اسید مربوطه پیش می رود. در این تحقیق با استفاده از نوعی نانوکاتالیزگر مزوپورسیلیکاتی یعنی $SBA-15-MoO_3$ و آب اکسیژنه به عنوان اکسنده پاک و دوستدار محیط زیست، واکنش اکسیداسیون الکل های بنزیلی به صورت گزینشی برای تولید آلدئید انجام گرفت.

فصل اول

نانوکاتالیزگرهای مزوپور سیلیکاتی

و

کاتالیزگرهای هترو پلی اسید

۱-۱- نانو کاتالیزگرهای مزوپور سیلیکاتی

نانو کاتالیزگرها دسته ای از کاتالیزگرها می باشند که در سایز نانو تهیه شده و ویژگی ها و مزایای خاصی نسبت به کاتالیزگرهای مشابه خود دارند. ذرات نانو سایزی بین ۱-۱۰۰ نانومتر داشته و تفاوت های اساسی با ذرات ریز که اندازه های بین ۲۵۰۰-۱۰۰ نانومتر و بعد ۱۰-۱ نانومتری دارند نشان می دهند [۱]. ذرات نانو در انواع پودری، شاخه ای یا بلورهای مجزا و کریستال ها تهیه می شوند. در این میان موادی در سایز نانو و دارای حفرات به قطر ۲-۵۰ تحت عنوان مواد حفره دار وجود دارند و بر اساس سایز حفره به سه دسته تقسیم می شوند. میکروپورها قطر حفره ای زیر ۲ نانومتر، مزوپورها بین ۲-۵۰ نانومتر و ماکروپورها بیش از ۵۰ نانومتر دارند. مواد مزوپور شامل انواع سیلیکا و آلومینا می باشند و در انواع منظم و نامنظم تهیه می شوند [۲]. قبلاً استفاده از زئولیت های دوستدار محیط زیست به عنوان کاتالیزگر بسیار مرسوم بود ولی وقتی واکنش گر مورد استفاده بزرگ تر از قطر حفره باشد استفاده از زئولیت که قطر سینتیکی زیر ۱ نانومتر دارد مناسب نیست. اما مواد حفره دار به دلیل سطح گسترده بیرونی و قابلیت کنترل قطر حفره کارایی بسیار بالایی دارند. سطح بزرگ این مواد احتمال برخورد مولکول واکنش گر با سطح کاتالیزگر را افزایش می دهد. رایج ترین ذرات مزوپور سیلیکاتی MCM-۴۱ و SBA-۱۵ می باشد [۳]. آنها کاربردهای فراوانی به عنوان کاتالیزگر و حامل دارویی و غیره دارند [۴]. ساخت این مواد مزوپور از سال ۱۹۷۴ شروع و تا سال ۱۹۹۷ ادامه یافت [۵-۸]. بالاخره این ذرات نانو سیلیکاتی مزوپور MSN در سال ۱۹۹۰ در ژاپن مستقلاً تولید شد [۹]. شرکت موبیل نام آنها را ماده کریستالین موبیل MCM-۴۱ گذاشت [۱۰, ۱۱]. ذرات دارای حفرات بزرگتر از ۴.۶ تا ۳۰ نانومتر در دانشگاه کالیفرنیا به نام سانتاباربارای بی شکل یا SBA-۱۵ ساخته شد که دارای آرایش شش ضلعی از حفرات است [۱۲]. این سیلیکاهای حفره ای منظم دارای ساختار شش وجهی، مکعبی و لایه ای می باشند. از ویژگی های منحصر به فرد این ترکیبات، پایداری حرارتی بالا، افزایش سطح قابل دسترس، یکنواختی در توزیع حفرات و همچنین اندازه مناسب حفرات جهت ورود و خروج ترکیبات آلی است [۱۳].

سیلیکاهای مزوپور بر اساس تفاوت هایی در فرایند سنتز مانند دما، اسیدیته، زمان واکنش یا سورفکتانت های مورد استفاده، به سه دسته تقسیم می شوند [۱۴, ۱۵].

الف) سیلیکاهای مزوپور خانواده MCM

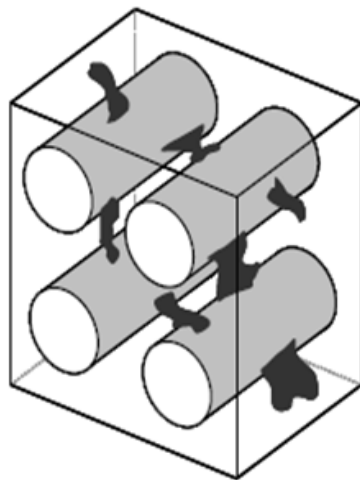
این دسته شامل سیلیکاهایی با ساختار هگزاگونال با نامهای MCM-۴۱، MCM-۴۸، MCM-۵۰ می باشد.

ب) سیلیکاهای مزوپور مانند HMS با ساختار هگزاگونال که دارای حفره هایی با دیواره ضخیم و چگالی بالا هستند.

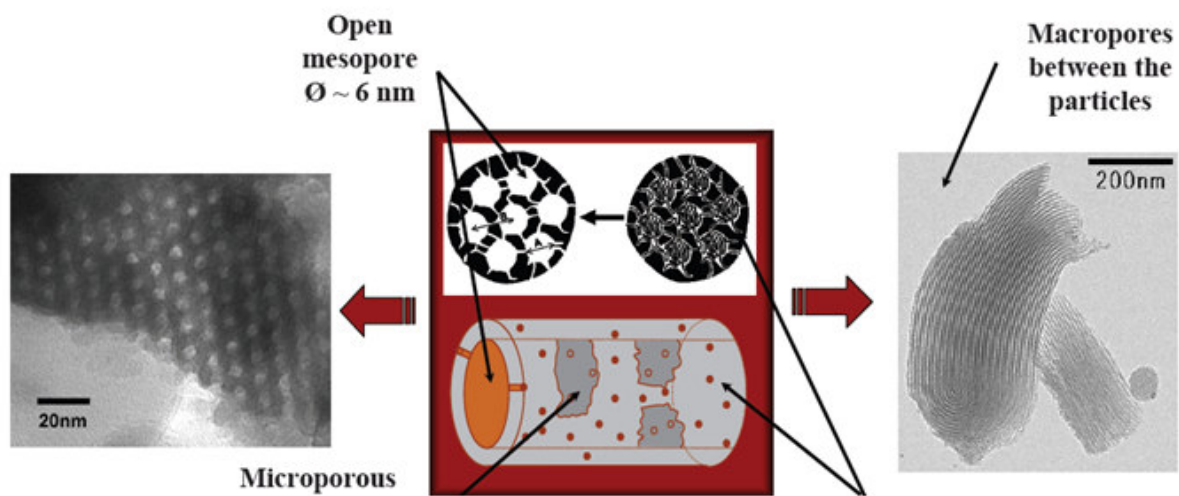
ج) سیلیکاهای مزوپور با ساختار هگزاگونال که در گروه SBA قرار می گیرند (مانند SBA11 و SBA-12 و SBA-14 و SBA-15 و SBA-16) قطر حفرات ۳۰-۵ نانومتر و سطح فعالی به وسعت ۱۰۰۰-۶۰۰ متر مربع بر گرم دارند. مزیت این دسته نسبت به گروه های قبلی، طرز ساخت آسان است. نیاز به دمای بالا در حین تهیه سیلیکا و غلظت بالای سورفکتانت نبوده و سورفکتانت به کار رفته در آنها قابل بازیافت و غیر سمی بوده و از طرف دیگر ساختار منظم داشته و پایداری حرارتی و هیدرولیتیکی بالا و قابلیت بارگیری بالایی دارند و از خصوصیات مناسب ریخت شناسی از جمله اندازه مناسب حفرات و یکنواختی آنها، مساحت و حجم بالا برخوردارند [۱۶-۱۸].

۱-۱-۱- تهیه مواد مزوپور سیلیکاتی منظم تناوبی

برای سنتز این ترکیبات از سورفکتانت های مختلف به عنوان قالب استفاده می شود. از مهمترین این سورفکتانت ها کopolymerهای غیر یونی هستند که در مقایسه با انواع یونی یا آمینی خنثی نسبتاً گران و سمی هستند. ضمناً در مقایسه با سورفکتانت های مولکولی کوچک معمول این آمفیفیلیک کopolymerها هم در کیفیت و هم در خواصی مانند خواص تجمع غنی ترند. اینها با دو بخش آب دوست PEO و آب گریز مثل پروپیلن اکسید (PO)، ۲،۱- بوتیلن اکسید (BO) یا استیرن اکسید (SO) و بوسیله پلیمریزاسیون آنیونی سنتز می شوند و به طور تجاری قابل تهیه هستند. این مواد به علت اشکال مختلف معماریشان مانند دی بلوک، تری بلوک و انواع حلقوی در تنوع زیادی دیده می شوند. در نامگذاری آنها حرف F جامد، حرف P خمیری و L مایع می باشد. شماره های همراه این حروف نشانه گستره وزنی گروه های آب گریز (پروپیلن اکسید) در مقابل گروه های آبدوست (اتیلن اکسید) در هر مولکول است. مثلاً در یک عدد سه رقمی حاصل ضرب دو عدد اول در ۳۰۰ بیانگر وزن تقریبی گروه آب گریز و حاصل ضرب عدد آخر در ۱۰ مقدار تقریبی اتیلن اکسید در مولکول را نشان می دهد. F۱۲۷ سورفکتانتی خمیری شکل با وزن مولکولی ۳۶۰۰ برای بخش آب گریز و ۷۰ درصد وزن سورفکتانت بخش آبدوست می باشد. مواد مزوپور منظم سیلیکاتی تحت شرایط اسیدی سنتز می شوند. این به دلیل خصوصیات تجمع آمفیفیلیک بلوک کopolymerهای غیر یونی PEO و در نتیجه بر هم کنش آن با گونه های سیلیس دار معدنی و از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی است. در PH پایین یونهای کلرید (آنیون اسید) به تجمع واحدهای EO که گروه های هیدروفیلی هستند و گونه های سیلیکا کمک کرده و قالب مورد نظر ایجاد می شود. با تغییر اندازه گروه های EO ترکیبات با قطر حفرات متفاوت و با افزایش به دو حجم گروه EO ساختار مزوپور از لایه ای دو بعدی هگزاگونال، سه بعدی هگزاگونال و مکعبی تغییر می یابد. SBA-15 در سال ۱۹۹۶ بوسیله گروه استاکی و همکاران سنتز شد. این نانو حفره منظم هگزاگونالی با قطر حفراتی در حد ۳۰-۲۰ آنگستروم و ضخامت دیواره ۳/۱ نانومتر می باشد. سطح تجربی ۸۵۰ متر مربع بر گرم دارد. اشکال ۱ و ۲ تصاویری از SBA-15 را نشان می دهد.



شکل ۱- تصویر سه بعدی SBA-۱۵ [۱۹]



شکل ۲- تصاویری از SBA-۱۵ [۱۹]

عوامل فعال سطحی بکار رفته در این سنتز زنجیره سه قسمتی پلیمره شامل ۳۰ واحد اتیلن، ۷۰ واحد پروپیلن و ۲۰ واحد اتیلن اکسید می باشد که به ترتیب به هم وصل شده اند. SBA-۱۵ نسبت به سایر نانو حفرات این مزایا را دارد. سورفکتانت ها بعد از بکار گیری به عنوان عوامل جهت دهنده ساختار قابل باز یافت و

به کار گیری مجدد هستند. حفرات سطح جامد توزیع یکنواختی داشته و به صورت شش وجهی بوده و قابلیت دسترسی بالا دارند. دیواره حفرات ضخیم تر از سایر مزو حفره ای هاست. پایداری بیشتری داشته و قطر حفرات در حین فرایند ساخت قابل کنترل است [۲۰]. مزوپوره‌های سیلیکاتی به تنهایی محدودیت هایی از جمله پایداری گرمایی و فعالیت پایین دارند. که با تکنیک هایی چون ضخیم تر کردن دیواره یا افزایش نمک به مخلوط سنتزی پایداری افزایش می یابد. از مهمترین راه های اصلاح خواص فیزیکی و شیمیایی آنها پیوند دادن گروه های آلی به سطح داخلی یا خارجی این ترکیبات یا حتی دیواره ها می باشد [۲۱-۲۳]. عامل دار شدن ترکیبات مزوپور منجر به بهبود خواص سطحی از جمله آب دوستی، آب گریزی، پیوند با مولکول های مهمان و نیز تغییر فعالیت سطح، حفاظت از سطح در برابر حمله و اصلاح خواص آن از جمله خواص نوری می شود. مهمترین کاربردهای سیلیکاهای مزوپور هیبریدی شامل کاتالیزگر، جاذب فلزات، آنیون ها یا گروه های آلی مزاحم، حامل های دارویی می باشد.

۱-۱-۲- روش های تهیه مزوپوره‌های سیلیکاتی دارای گروه های آلی

سطح سیلیکا مزوپورها دارای غلظت بالای گروه های سیلانول SiOH میباشد. که قابلیت عامل دار شدن با گروه های آلی را دارد [۲۴, ۲۵]. روش های متفاوتی برای تهیه سیلیکا مزوپورهایی که سیلانولات سطح با گروه های آلی عامل دار شده وجود دارد که روش پیوند زدن و روش پوششی و واکنش های هم تراکی می از آن جمله اند.

در روش های پیوند زدن پس از خروج سورفکتانت، سطح مزوپور با پیوستن گروه های آلی به سیلانولات سطح اصلاح می شود. اصلاح سطح معمولاً با سیلیل دار شدن و به سه شکل صورت می گیرد. پیوند با گروه های سطحی غیر فعال، پیوند با گروه های سطحی واکنش پذیر و پیوند زدن مکان گزین [۲۶].

در روش پوششی سیلیل دار شدن در شرایط خشک انجام می گیرد تا هیدرولیز و تراکم در دیواره صورت نگیرد لذا موقعیت هیدروفیلی سطح سیلیکا در طول سیلیل دار شدن حفظ می شود. با بکارگیری مقدار کافی آب و با تشکیل تک لایه پوشش های متوالی از اورگانوسیلان ها به دست آمده و منجر به داشتن غلظت بالایی از گروه های آلی در محصول میشود [۲۷].

واکنش های هم تراکی روش دیگر برای تولید شبکه هیبرید آلی- معدنی به وسیله شیمی سل، ژل روش هم تراکی بین تترا آلکوکسی سیلان و یک یا چند ارگانوسیلان با پیوند Si-C می باشد [۲۸].

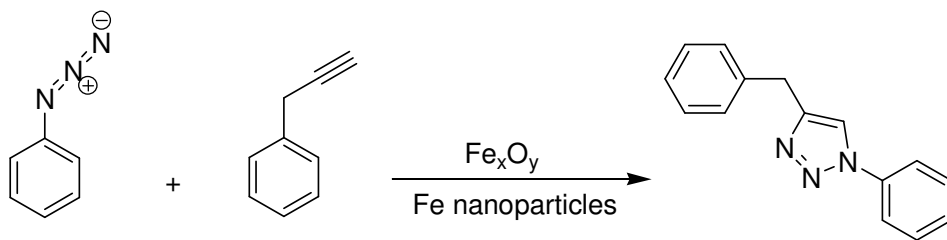
۱-۱-۳- کاربرد ترکیبات مزوپور

از این مواد در موارد زیر استفاده شده است :

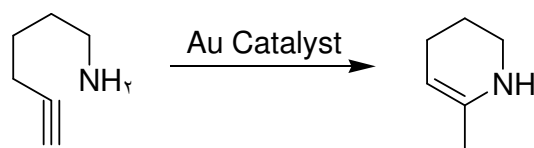
حضور در واکنش ها به عنوان کاتالیزگرهای اسیدی ، کاتالیزگرهای بازی، کاتالیزگرهای اکسایش-کاهش ، کاتالیزگرهای انانتیوگزین، کاتالیزگرهای فضا ویژه و به عنوان حامل در سیستم های نوین دارورسانی، برای فیلتراسیون و کروماتوگرافی و در بیو سرامیک ها و ... [۲۹-۳۱]، همچنین نقش نانوکاتالیزگرها در سنتز ترکیبات هتروسیکل از جمله ایمیدازول ها چشمگیر بوده است [۳۲].

از حلقه های نیتروژن دار که به کمک نانوکاتالیزگرهای هتروژن سنتز شده اند می توان به موارد زیر

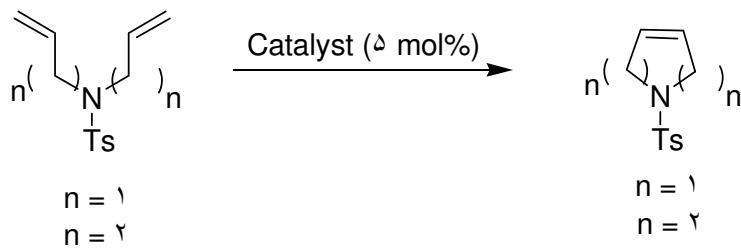
اشاره نمود (شمای ۱ تا ۱۴) :



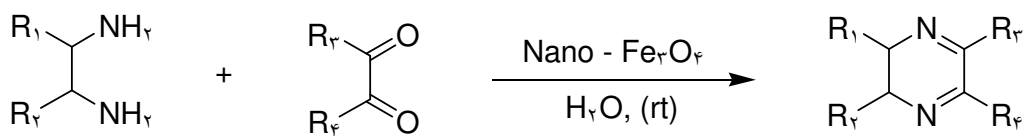
شمای ۱ سنتز ۱،۲،۳-تری آزول ها و واکنش کلیک در حضور نانو ذرات اکسید فلزات مختلف [۳۳،۳۴]



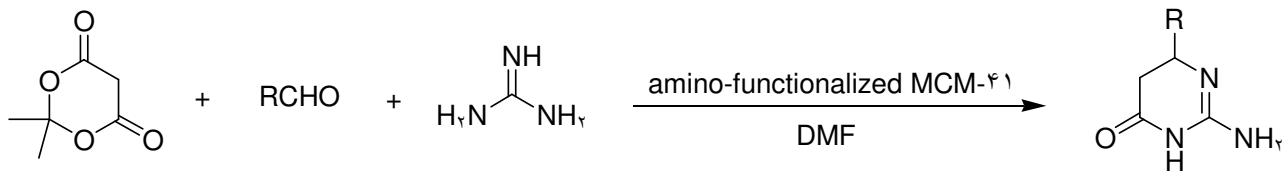
شمای ۲ سنتز تترا هیدرو پیریدین ها در حضور نانوذرات طلا [۳۵،۳۶]



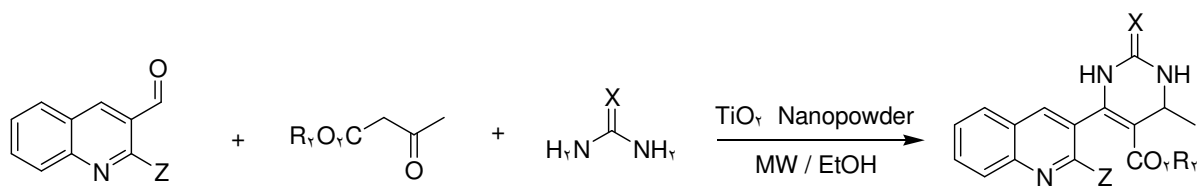
شمای ۳ حلقوی شدن اولفین های نیتروژن دار در حضور نانوکاتالیزگر روبیدیوم [۳۷]



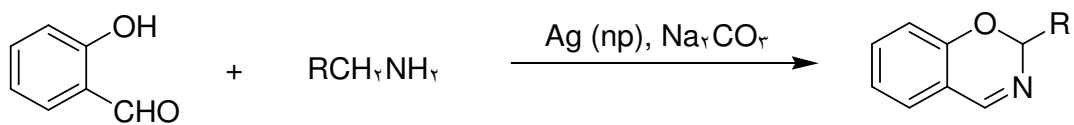
شمای ۴ تهیه کوپینوکسالین ها در حضور نانو کاتالیزگر اکسید آهن [۳۸]



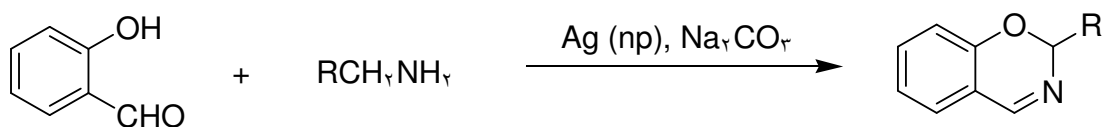
شمای ۵ واکنش بیگینلی برای تهیه پیریمیدین ها در حضور MCM-۴۱ [۳۹]



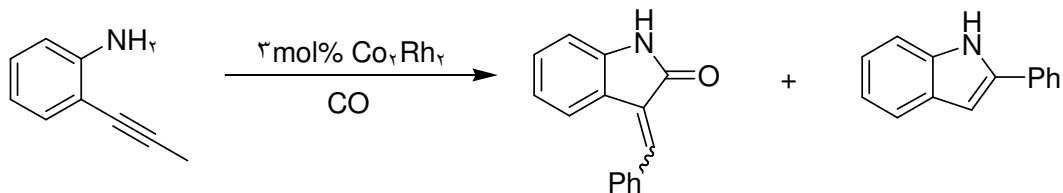
شمای ۶ واکنش بیگینلی برای تهیه دی هیدروپیریمیدین ها در حضور اکسید تیتان [۴۰]



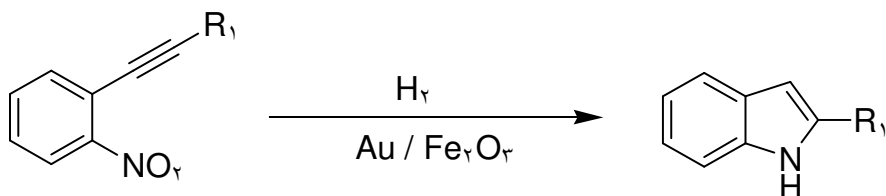
شماي ۷ تهيه بنزواكسازين ها بوسيله نانوكاتاليزگر نقره [۴۱]



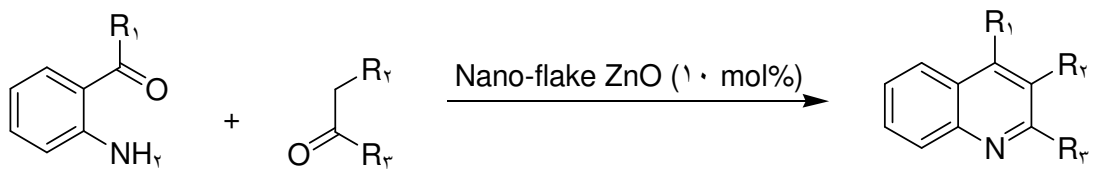
شماي ۸ تهيه بنزايמידازول ها بوسيله نانوكاتاليزگر اكسيد مس [۴۲]



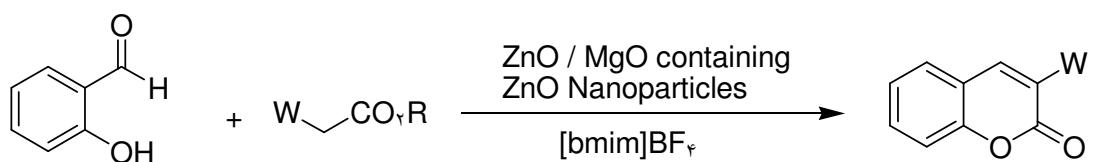
شماي ۹ سنتز اكسيندول بوسيله نانو كاتاليزگر روديوم [۴۳]



شماي ۱۰ سنتز ايندول در حضور نانوذرات اكسيد آهن [۴۴]

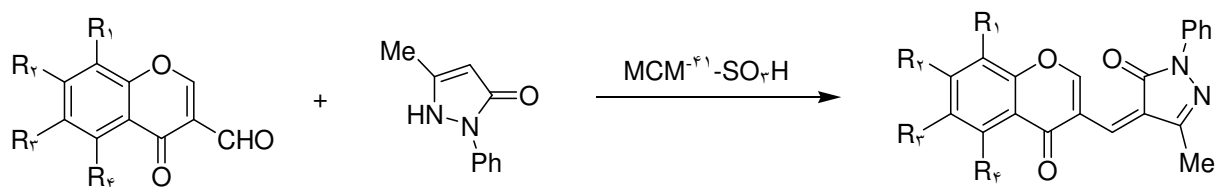


شماى ۱۱ سنتز کویینولین در حضور نانو کاتالیزگر اکسید روی [۴۵]

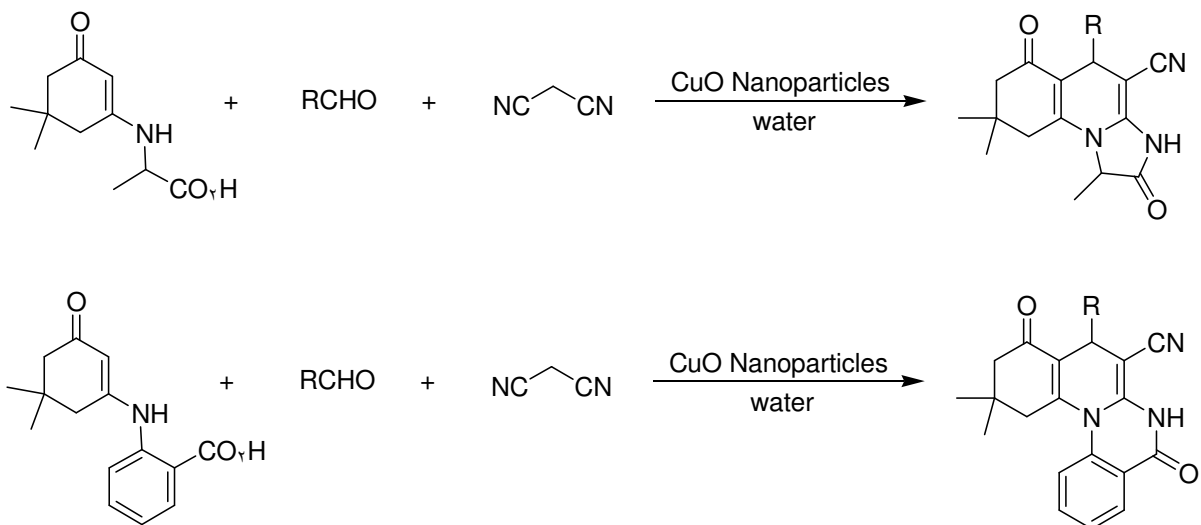


w= CN, CO²Me, CO²Et

شماى ۱۲ سنتز کومارین در حضور نانوکاتالیزگر مضاعف اکسید روی و منیزیم [۴۶]



شماى ۱۳ سنتز پیرازولین با استفاده از نانوکاتالیزگر MCM-۴۱ [۴۷]



شماي ۱۴ سنتز کویینولین و کویینازولین ها در حضور نانوکاتالیزگر اکسید مس [۴۸]

۱-۱-۴- نکات قابل توجه در کاربرد کاتالیزرها

درصد تبدیل^۱

مانند واکنش های معمولی می توان برای واکنش بازده محاسبه نمود. این کار بوسیله طیف GC و با فرمول زیر امکان پذیر است.

$$100 \times (\text{سطح زیر پیک محصولات} + \text{مواد اولیه} / \text{سطح زیر پیک محصول یا محصولات})$$

۱- Conversion

گزینش پذیری^۲

این پارامتر بسیار اهمیت دارد، چه بسا واکنش های زیادی که بازده خوبی داشته ولی از گزینش پذیری خوبی برخوردار نیستند. واکنش ارزشمند، گزینش پذیری بالایی دارد که با طیف های GC و با فرمول زیر قابل محاسبه است.

$$100 \times (\text{سطح زیر پیک محصولات/سطح زیر پیک اولین محصول})$$

کارایی کاتالیزگر^۳

از گویاترین فاکتورها برای قضاوت در مورد ارزش یک کاتالیزگر مصرف شده می باشد که با فرمول زیر به راحتی قابل محاسبه است.

$$TON = 100 \times (\text{میلی مول فلز/میلی مول محصولات})$$

$$TOF = TON / \text{time}$$

افت و ریزش کاتالیزگر به داخل واکنش^۴

همیشه امکان ریزش درصدی از کاتالیزگر به درون واکنش وجود دارد که می توان با انتخاب حلال مناسب آن را به حد اقل رسانید.

تکرار پذیری^۵

از مهمترین مزایای این کاتالیزگرها جداسازی آسان آنها از واکنش و امکان احیا و به کارگیری مجدد آنها با همان قابلیت بار اول تا چندین بار می باشد.

۲- Selectivity ۳- TON=Turn Over Number ,TOF=Turn Over Frequency ۴- Leaching
۵- Reusability