

الله الرحمن الرحيم



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

استفاده از نانوذرات پالادیوم نشانده شده بر بستر پلی استایرن شبکه ای شده
به عنوان کاتالیست ناهمگن در واکنش های جفت شدن و اکسایش الکل؛ کاربرد
کمپلکس اورتوپالادیت به عنوان کاتالیست همگن در واکنش های جفت شدن

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی معدنی

مهديه قاسمی

استاد راهنما

دکتر کاظم کریمی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی معدنی خانم مهدیه قاسمی
تحت عنوان

استفاده از نانوذرات پالادیوم نشانده شده بر بستر پلی استایرن شبکه‌ای شده به عنوان کاتالیست ناهمگن در واکنش‌های جفت شدن و اکسایش الکل؛ کاربرد کمپلکس اورتوپالادیت به عنوان کاتالیست همگن در واکنش‌های جفت شدن

در تاریخ ۱۳۹۱/۹/۲۹ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

دکتر کاظم کرمی

۱- استاد راهنما پایان نامه

پروفسور شادپور ملک‌پور

۲- استاد مشاور پایان نامه

پروفسور حسن حدادزاده

۳- استاد داور

دکتر امیر عبدالملکی

۴- استاد داور

دکتر حسین توکل

سرپرست تحصیلات تکمیلی دانشکده

خدای بزرگ را شاکرم که قطره کوچکی از امتیازوس بیکران عالم خود ایستاده باشد تا چه نیر خود به امانت رسد. خدای
مهربان که ذنم بره سنجی است را شاکرم که هم روزهای تلخ و شیرین را و مونس بنوع خودش
است.

افتاد راهنمای ارجمندم، جناب آقای تیرکاظم کرمن و استاد مشاور بزرگوارم، جناب آقای پرو
شاد دور ملک پوشاک و شاکرم لطیف و محترم به توازم حق استاد بر شاکرم در ادا نمازم.
از پدر که در تمام عمر حال زندگی و تحصیل از نعمت حمایت بی نشان برخوردار بوده ام به همفکری با
و دکترین، همیشه امیدوارم زنده نگذشته، صمیمانه سپاسگزارم.
از تمام دولتتیم که یکی کنار این ترین دوران تحصیل را برای من رقم زد میزنم.

کلیه حقوق مادی مترتب بر نتایج مطالعات، ابتکارات و نوآوریهای
ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه متعلق به
دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم بہ

عزیزترین مخلوقات ہستی

پدر و مادر

ہمراہان ہی ہستی کہ روشناسگر از زندگی بنیاد ہونے پر ہونے اند

و تقدیم بہ

ہر آنکہ در این ریاست ہونے پر ہونے

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
هشت	فهرست مطالب
۱	چکیده
	فصل اول: مقدمه
۲	۱-۱- کاتالیست و اهمیت آن
۳	۱-۱-۱- تاریخچه
۵	۱-۱-۲- دسته بندی کاتالیست‌ها (همگن، ناهمگن و زیست کاتالیست‌ها)
۶	۱-۱-۳- برهم کنش کاتالیست/جزء مورد عمل، اصل ساباتیه
۷	۱-۱-۴- چگونگی عملکرد کاتالیست
۸	۱-۱-۵- مکانیسم عمل کاتالیست ناهمگن
۹	۱-۲- پالادیوم و خاصیت کاتالیستی آن
۱۰	۱-۲-۱- انواع مختلف پیش ماده‌های کاتالیستی پالادیوم
۱۲	۱-۲-۲- کاتالیست‌های پالادیوم تثبیت شده بر بستر پلیمر
۱۵	۱-۳- واکنش‌های تشکیل پیوند کربن - کربن
۱۵	۱-۳-۱- مروری بر واکنش سوزوکی
۱۷	۱-۳-۲- مکانیسم واکنش سوزوکی
۱۸	۱-۳-۳- مروری بر واکنش هک
۱۹	۱-۳-۴- مکانیسم واکنش هک
۲۰	۱-۴- خلاصه ای از فرآیندهای اکسایش
۲۱	۱-۵- نانو کاتالیست
۲۲	۱-۵-۱- مزایای نانو کاتالیست‌ها در صنایع شیمیایی
۲۲	۱-۶- هدف از انجام پروژه
	فصل دوم: بخش تجربی
۲۳	۱-۲- مواد و دستگاه‌های مورد استفاده
۲۳	۱-۲-۱- مواد و حلال‌ها

۲۳.....	۲-۱-۲- دستگاه ها
۲۴	۲-۲- کاتالیست ناهمگن
۲۴	۲-۲-۱- سنتز لیگاند دی بنزیلیدن استون
۲۵	۲-۲-۲- سنتز کمپلکس تریس(دی بنزیلیدن استون) دی پالادیوم (0)
۲۵.....	۲-۲-۳- سنتز نانو کاتالیست پالادیوم بر بستر پلیمر استایرن-دی وینیل بنزن
۲۶	۲-۲-۴- واکنش ناهمگن جفت شدن سوزوکی
۲۷	۲-۲-۵- بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست در واکنش جفت شدن سوزوکی
۲۷	۲-۲-۶- واکنش ناهمگن اکسایش الکل ها
۲۷	۲-۲-۷- بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست در واکنش اکسایش الکل ها
۲۷	۲-۳- کاتالیست همگن
۲۷	۲-۳-۱- سنتز کمپلکس دایمر $[Pd(\mu-Cl)(P(OPh)_2(OC_6H_4))_2]$
۲۸	۲-۳-۲- واکنش همگن جفت شدن سوزوکی
۲۹	۲-۳-۳- واکنش همگن جفت شدن هک

فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

۳۰	۳-۱- مقدمه
۳۰	۳-۲- بررسی کاتالیست ناهمگن حاصل از تثبیت کمپلکس $[Pd_2(dba)_3]$ بر بستر پلیمر و فعالیت آن در واکنش سوزوکی و اکسایش الکل ها
۳۰	۳-۲-۱- طیف FT-IR لیگاند $[dba]$ در حالت آزاد و کوئوردینه
۳۱	۳-۲-۲- طیف ^1H-NMR کمپلکس $[Pd_2(dba)_3]$
۳۱	۳-۲-۳- طیف XRD حاصل از کاتالیست در حالت آزاد و تثبیت شده
۳۱	۳-۲-۴- تصاویر SEM و TEM حاصل از کاتالیست تثبیت شده
۳۱	۳-۲-۵- واکنش ناهمگن جفت شدن سوزوکی
۳۵	۳-۲-۶- بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست در واکنش جفت شدن سوزوکی
۳۵	۳-۲-۷- واکنش ناهمگن اکسایش الکل ها
۳۶	۳-۲-۸- بازیافت و استفاده مجدد کاتالیست در واکنش اکسایش الکل ها
۳۷.....	۳-۳- بررسی کاتالیست همگن دایمر $[Pd(\mu-Cl)(P(OPh)_2(OC_6H_4))_2]$ و فعالیت آن در واکنش سوزوکی و هک

۳۷	۳-۳-۱- طیف FT-IR کمپلکس دیمر
۳۷	۳-۳-۲- واکنش همگن جفت شدن سوزوکی
۴۱	۳-۳-۳- واکنش همگن جفت شدن هک
۴۳	۳-۴- بررسی کروماتوگرام‌های گازی
۴۴	۳-۵- نتیجه گیری
۴۴	۳-۶- آینده‌نگری
۴۶	ضمیمه
۷۴	مراجع
۸۲	چکیده انگلیسی

چکیده:

کاتالیست‌های بر پایه‌ی پالادیوم، به‌ویژه ذرات در سائز نانو اخیراً بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در این پایان‌نامه، نانوذرات پالادیوم قرار گرفته بر بستر پلیمر استایرن-دی‌وینیل بنزن (S-dvb) سنتز و به‌عنوان کاتالیست ناهمگن در سنتزهای آلی مورد استفاده قرار گرفت. به این منظور، ابتدا کمپلکس $Pd_2(dba)_3$ با استفاده از پالادیوم کلرید، لیگاند دی‌بنزیلیدن استون و سدیم استات در حلال متانول تهیه شد. نانوذرات پالادیوم توسط یک روش درجا که در آن $Pd_2(dba)_3$ ، بوتانول، استایرن و دی‌وینیل بنزن به‌عنوان پیش‌ماده استفاده شدند، سنتز شد. طیف‌سنجی XRD و تصاویر SEM و TEM نشان داد که ذرات پالادیوم بر روی پلیمر به‌خوبی پراکنده شده و دارای اندازه‌های حدود ۵۰ نانومتر هستند. کاتالیست به‌صورت پودر درآمده و برای واکنش جفت شدن فنیل برونیک اسید با آریل هالیدهای مختلف و همچنین در واکنش اکسایش هوازی الکل‌ها به‌کار رفت و بازده‌های خوبی نشان داد. قابلیت بازیافت کاتالیست تست شد و نتایج نشان داد نانوذرات Pd بر بستر S-dvb می‌توانند در چندین مرحله بدون اینکه تغییر چندانی در فعالیت آن‌ها ایجاد شود، مورد استفاده قرار گیرند که نشان از پایداری کاتالیست تهیه‌شده می‌باشد.

در این مطالعه همچنین کاربرد کمپلکس دیمر اورتوپالادیت $[Pd(\mu-C1)(P(OPh)_2(OC_6H_4))_2]$ به‌عنوان کاتالیستی برای واکنش هک بین استایرن و آریل هالیدهای مختلف و واکنش سوزوکی فنیل برونیک اسید با آریل هالیدهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. در واکنش‌های سوزوکی بازده محصولات بین ۴۰-۱۰۰٪ و برای واکنش هک ۲۵-۱۰۰٪ به‌دست آمد. مزیت این روش‌ها این بود که واکنش سوزوکی در دمای اتاق و واکنش هک در اتمسفر هوا انجام شد.

کلمات کلیدی: کاتالیست ناهمگن، کاتالیست همگن، واکنش سوزوکی، اکسایش الکل‌ها، واکنش هک

فصل اول

اصول مقدماتی

۱-۱- کاتالیست و اهمیت آن

سرعت یک واکنش شیمیایی عامل بسیار با اهمیتی است که کارایی ابزار و وسایل شیمیایی را تعیین می‌کند. با این وجود، یکی از مسائل پایه‌ای که در شرایط انقلاب علمی و تکنولوژی در برابر شیمی قرار دارد جستجوی راه‌های جدید برای سرعت بخشیدن به واکنش‌های شیمیایی است. مسئله حیاتی دیگر در شیمی نوین که ناشی از رشد روزافزون صنایع شیمیایی است، بهبود گزینش‌پذیری فرایندهاست که در آن‌ها مواد اولیه به فرآورده‌ها تبدیل شوند و مقدار ضایعات کاهش پذیرد. همین ضایعات، به‌ویژه از نظر حفظ محیط زیست و بهره‌گیری عاقلانه از منابع طبیعی که متأسفانه محدود هستند، بسیار اهمیت دارد [۱]. یکی از اهداف شیمی سبز به حداقل رساندن مواد زائد است. علاوه بر این، استفاده از منابع به‌طور بهینه با هدف باقی ماندن برای نسل آینده قابل تأمل است [۲]. دستیابی به این اهداف تنها با وسایل کارآمد امکان‌پذیر است که نخستین و موثرترین آن‌ها کاتالیست‌ها هستند. اساساً، کاتالیست به‌عنوان یک ترکیب شیمیایی در نظر گرفته می‌شود که قادر به سرعت‌بخشی و جهت‌دهی بر پیشرفت واکنشی باشد که از نظر ترمودینامیک امکان‌پذیر است، علاوه بر این باید بدون تغییر در پایان واکنش باقی بماند [۳].

عمل یک کاتالیست را کاتالیز کردن می‌گویند. "کاتا" کلمه‌ای یونانی و به معنی پایین و "لیزین" به معنی بیدار کردن میل ترکیبی خفته است. قدمت استفاده از کاتالیست به گذشته‌های دور باز می‌گردد. به عنوان مثال می‌توان از کاربرد آن در تولید سرکه و همچنین استفاده از آن در تهیه صابون نام برد [۴]. نخستین اندیشه‌های علمی درباره کاتالیست در قرن نوزدهم میلادی مطرح شد. کیرشهف^۱ با بررسی هیدرولیز نشاسته در مجاورت اسید و تبدیل آن به گلوکز در سال ۱۸۱۴ اولین مطالعات تجربی را در زمینه کاتالیست انجام داد و بدین ترتیب کاتالیست‌ها عرصه‌ی جدیدی را در شیمی ایجاد کردند. سال ۱۸۱۷ هامفری داوی^۲ گزارش‌های جدیدی را در زمینه 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 این‌گونه توجیه کرد که بدون اینکه ماهیت شیمیایی سیم پلاتین تغییر کند یک واکنش اکسایش در حال انجام است. در سال ۱۸۲۰ ادmond داوی^۳ ذرات پلاتین را جایگزین سیم پلاتین کرد و متوجه شد که اکسایش به راحتی در دمای اتاق انجام می‌گیرد. در ادامه‌ی فعالیت‌ها، دوبراینر^۴ در سال ۱۸۲۳ با بررسی‌های بیشتر متوجه شد بخار اتانول با اکسیژن در حضور پلاتین واکنش داده و استیک اسید حاصل می‌شود. هنری^۵ در سال ۱۸۲۴ نشان داد در فعل و انفعال هیدروژن و اکسیژن ترکیبی مانند اتیلن می‌تواند به عنوان بازدارنده و خنثی کننده نقش پلاتین عمل کرده و از این فعل و انفعال جلوگیری کند. فعالیت‌ها در زمینه‌ی کاتالیست پلاتین ادامه پیدا کرد تا این که پرگرین فیلیپس^۶ در سال ۱۸۳۱ اکسایش SO_2 به SO_3 را توسط این کاتالیست و هم چنین مسموم شدن پلاتین توسط هیدروژن سولفید را گزارش کرد [۵].

در سال ۱۸۳۶ برزیلیوس^۷، کسی که نخستین بار کلمه «کاتالیز» را به کار گرفت، به بررسی اکتشافات انجام شده پرداخت. وی با مطالعه 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 توان کاتالیستی انجام می‌شود. در واقع توان کاتالیستی به این معناست که کاتالیست‌ها موادی هستند که بدون شرکت در واکنش قادر به فعال ساختن واکنش‌دهنده در دمایی هستند که بدون حضور کاتالیست انجام واکنش در آن دما به کندی انجام می‌گیرد» [۴].

1- Kirchoff

2- Hamfry Davy

3- Edmond Davy

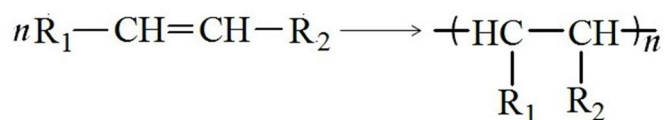
4- Dobreiner

5- Hanry

6- Pergreen Philips

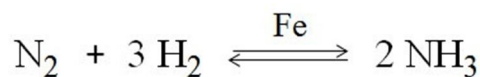
7- Berzelius

بعد از آن کشف کاتالیست‌های جدید صرفاً با شانس و تصادف همراه بود. به گونه‌ای که بسیاری از کاتالیست‌های مؤثر به‌طور تصادفی و از میان موادی که حتی به‌طور بالقوه انتظار بروز خاصیت کاتالیستی از آن‌ها نمی‌رفت و توسط کسانی که هدف آن‌ها پیدا کردن کاتالیست جدید نبوده است، کشف شده‌اند. به‌عنوان مثال، دماسنجی در مخلوط گرم سولفوریک اسید و نفتالین تصادفاً توسط گروپ^۱ 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 کاتالیست‌های زیگلر^۲ که پدیده‌ی پلیمر شدن (شمای ۱-۱) را به روش ویژه‌ی انجام می‌دهند نیز بطور کاملاً غیرمنتظره کشف شدند. ماجرا چنین بود که واکنش را در ظرفی که از ته‌مانده مواد واکنش پیشین پاک نشده بود انجام دادند و نتیجه‌ی این غفلت و نیز تأمل اندیشمندانه‌ی پژوهشگرانی که اثرهای غیرمنتظره از دیدشان مخفی نمی‌ماند، راه‌گشای کشف کاتالیست جدیدی شد که تأثیری شگرف در پیشرفت دانش پلیمر گذاشت [۱].



شمای ۱-۱ پلیمر شدن آلکن [۱]

در سال ۱۸۸۸ لودویگ^۳ تبدیل هیدروکربن در فاز بخار را به مخلوط هیدروژن و کربن منواکسید در حضور نیکل گزارش کرد. در همان سال مطالعات جیمز دیوئر^۴ 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^۵ در اوایل قرن بیستم فعالیت‌های نوینی را در زمینه واکنش‌های آلی انجام دادند. در اولین دهه قرن بیستم هابر و میتاش^۶ از هیدروژناسیون کاتالیستی نیتروژن، موفق به سنتز آمونیاک شدند (شمای ۱-۲).



شمای ۱-۲ هیدروژناسیون کاتالیستی نیتروژن [۵]

1- Grobe

2- Ziegler

3- Ludwig

4- James Dewar

5- Sabatieh and Ipatief

6- Habber and Mitasch

با پیشرفت در عرصه‌ی کاتالیست‌ها و تفکیک آن‌ها به همگن و ناهمگن، اولین کاربردهای صنعتی کاتالیست‌ها در سال ۱۹۲۳ با هیدروژن‌دار کردن کربن‌منواکسید، به وسیله کاتالیست ناهمگن $ZnO-Cr_2O_3$ به منظور تولید صنعتی متانول توسط یک شرکت آلمانی با ظرفیت روزانه بین ۱۰ تا ۲۰ تن آغاز شد [۵].

بعد از گذشت بیش از یک قرن از مشاهده‌ی واکنش‌های شیمیایی کاتالیزشده، دوران کاربرد گسترده روش‌های کاتالیستی در تکنولوژی شیمیایی فرا رسید. اکنون تردیدی باقی نمانده است که پدیده کاتالیز را می‌توان بر اساس اصول شیمی تفسیر کرد. دانش امروزه‌ی ما درباره‌ی کاتالیز را بورسکف^۱ به خوبی بیان کرده است. وی در سال ۱۹۶۸ چنین بیان کرد «زمانی پدیده کاتالیز را چیزی پر راز و رمز و اسرار آمیز می‌دانستند که قوانین ویژه‌ی خود را داشت و کشف آن، به طور ناگهانی و غیر منتظره، سبب گشوده شدن گره کارها می‌شد. اما اکنون می‌دانیم که چنین نیست. کاتالیز پدیده‌ای با ماهیت و جوهر شیمیایی است. تغییری که به سبب کاتالیست در سرعت واکنش‌ها مشاهده می‌شود نتیجه برهم‌کنش‌های شیمیایی بین مواد آغازین و کاتالیست است» [۱].

در سال‌های اخیر کالاهای گوناگون شیمیایی با ارزش سالانه بیش از ۳/۲ تریلیون دلار با استفاده از کاتالیست‌ها و روش‌های گوناگون تهیه می‌شوند. تولید این حجم از مواد بدون استفاده از کاتالیست‌های مختلف ممکن نیست و بی‌شک بدون کاتالیست‌ها بشر در تهیه مواد مختلف مورد نیاز خود مانند کود شیمیایی، دارو، ایاف، پلیمر و... با کمبود شدید روبرو می‌شود. در واقع ۹۰ درصد همه مواد شیمیایی در مرحله‌ای از تولید مواد اولیه خود به استفاده از کاتالیست نیاز دارند. امروزه استفاده از کاتالیست‌های مختلف در آگروز اتومبیل‌ها، در دودکش کارخانه‌ها و پساب‌های صنعتی و حتی خانگی در جهت حذف مواد سمی و آلوده‌کننده و یا تبدیل آن‌ها به مواد قابل تجزیه در طبیعت به شکل روز افزونی گسترش یافته است.

۱-۱-۲- دسته بندی کاتالیست‌ها (همگن، ناهمگن و زیست کاتالیست‌ها)

در کاتالیست همگن، کاتالیست در فاز یکسان با واکنش دهنده‌ها و محصولات است و در واقع کاتالیست به صورت محلول در محیط واکنش می‌باشد. این نوع از کاتالیست‌ها به دلیل هم‌فاز بودن با واکنشگرها باعث سهولت واکنش می‌شوند. مبنای کاتالیست‌های همگن فلزات واسطه، یک اتم فلزی است که توسط لیگاندها^۲ پایدار شده‌اند. لیگاندها معمولاً یک مولکول آلی است که به اتم فلزی متصل می‌شود. انتخاب بجای و درست فلز و لیگاندها می‌تواند فعالیت، گزینش‌پذیری و پایداری کاتالیست را بهبود بخشد [۲].

1- Borekov

2- Ligand

کاتالیست ناهمگن، تمامی مواردی که در آن کاتالیست و واکنش دهنده‌ها در فازهای متعددی هستند را در بر می‌گیرد. به‌هرحال، زمانی که یک شیمیدان در مورد کاتالیست‌های ناهمگن صحبت می‌کند، منظور کاتالیست جامدی است که از تماس با آن واکنشگرهای گازی یا مایع، متحول می‌شوند [۳].

یکی از مزیت‌های مهم کاتالیست‌های ناهمگن سهولت جداسازی آن است. در سیستم‌های گاز/جامد کاتالیست به‌راحتی جدا شده و تمیز می‌شود و در سیستم‌های مایع/جامد کاتالیست می‌تواند به‌راحتی تصفیه و جدا شود.

اگرچه کاتالیست ناهمگن برای بیش از ۹۰٪ فرآیندهای کاتالیستی صنعتی استفاده می‌شود، کاتالیست‌های همگن نیز به کار برده می‌شوند. کاتالیست‌های همگن فعالیت و گزینش‌پذیری بالاتری نسبت به سیستم‌های ناهمگن نشان می‌دهند ولی عیب اصلی آن‌ها، مشکل جداسازی و بازیافت کاتالیست است. این موضوع اغلب از تجاری شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند [۶, ۷].

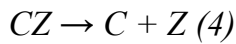
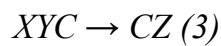
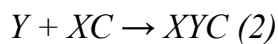
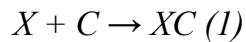
زیست کاتالیست‌ها، یک مورد نسبتاً ویژه هستند که بین کاتالیست‌های همگن و ناهمگن قرار می‌گیرند. در بیشتر موارد، زیست کاتالیست یک آنزیم است "یک کمپلکس پروتئینی که واکنش‌ها را در سلول‌های زنده کاتالیز می‌کند". آنزیم‌ها کاتالیست‌های به‌شدت موثری هستند و یک نمونه از آن‌ها می‌تواند ۱۰۰۰ چرخه‌ی کاتالیستی را در یک ثانیه کامل کند. در مقایسه با آنزیم‌ها کاتالیست‌های همگن و ناهمگن کندتر و کم‌بازده ترند (۱۰۰ تا ۱۰۰۰۰ چرخه در ساعت). به‌هرحال، سرعت تنها مزیت آن‌ها نیست و آنزیم‌ها در تبدیل یک واکنشگر ویژه، به محصول ویژه دیگری کاملاً "گزینش‌پذیر عمل می‌کنند که چنین ویژگی‌ای در صنایع دارویی و غذایی بسیار مهم‌اند [۲]. مزیت دیگر زیست کاتالیست‌ها نسبت به کاتالیست‌های شیمیایی، مسیر سنتز کوتاه‌تر و شرایط واکنش ملایم‌تر آن‌ها است. باوجود این مزیت‌ها، فعالیت و پایداری آنزیم‌ها به‌گونه‌ای نیست که مورد تقاضای فرایندهای صنعتی باشد [۸].

۱-۳- برهم‌کنش کاتالیست/جزء مورد عمل، اصل ساباتیه

برهم‌کنش بین کاتالیست و سوبسترا، حد واسط‌ها و محصولات مسائل بسیار مهمی هستند. اگر این برهم‌کنش بسیار ضعیف باشد، به‌طوری‌که تنها کسر کوچکی از سطح را پوشش دهد، سرعت فرایند کاتالیستی کمترین مقدار خود را خواهد داشت و غالباً هیچ واکنشی رخ نخواهد داد. بالعکس، اگر واکنشگر به‌صورت قوی جذب سطح شود واضح است که سطح غیرفعال خواهد شد، زیرا پیوند حاصل از جذب شیمیایی بسیار قوی خواهد بود و سوبسترا یا محصول هرگز کاتالیست را ترک نخواهد کرد. در نتیجه باعث مسموم شدن کاتالیست خواهد شد. بنابراین بدون معادله‌ی پیچیده‌ای، ما می‌بینیم که بعضی برهم‌کنش‌های کاتالیست/سوبسترا باید نه بسیار قوی و نه بسیار ضعیف باشند. این مفهوم کیفی به‌عنوان قاعده ساباتیه شناخته شده است [۹].

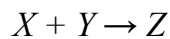
۴-۱-۱- چگونگی عملکرد کاتالیست

کاتالیست‌ها عموماً با یک یا تعداد بیشتری از واکنش‌دهنده‌ها، ترکیب می‌شوند تا حد واسطه‌هایی را ایجاد کنند که بتوانند به تشکیل محصول نهایی منجر شوند و در پایان فرایند مجدداً کاتالیست را تولید کنند. در زیر شمای کلی یک واکنش در حضور کاتالیست نشان داده شده است. C نشانگر کاتالیست، X و Y مواد واکنش‌دهنده و Z نشان دهنده‌ی محصول واکنش X و Y است.



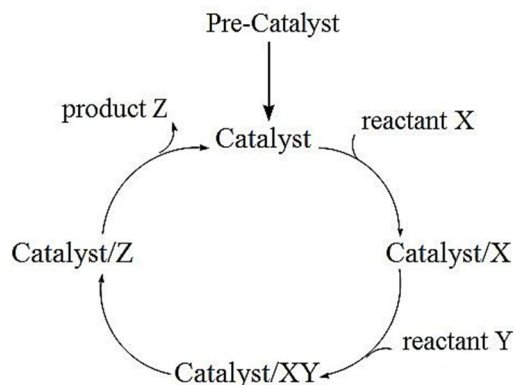
اگرچه کاتالیست در واکنش (۱) مصرف می‌شود، مجدد در واکنش (۴) تولید می‌شود بنابراین برای کل واکنش

خواهیم داشت:



از آنجاکه کاتالیست در یکی از واکنش‌ها مجدد تولید می‌شود، اغلب مقادیر کمی از آن برای افزایش سرعت واکنش کافی است و هر مولکول کاتالیست می‌تواند در چرخه‌های متوالی زیادی نقش پیدا کند، بنابراین ما فقط مقدار کمی از کاتالیست مربوطه را نیاز داریم. هرچند در عمل گاهی اوقات کاتالیست‌ها در فرایندهای ثانویه مصرف می‌شوند.

به‌طورکلی می‌توان چرخه کاتالیستی را به صورت زیر نمایش داد (شکل ۱-۱) [۱۰]:



شکل ۱-۱ چرخه کاتالیستی [۱۰]

۱-۱-۵- مکانیسم عمل کاتالیست ناهمگن

فرایند کلی کاتالیست را می‌توان به پنج مرحله اساسی زیر تفکیک کرد، که هر کدام از آن‌ها می‌تواند تعیین کننده‌ی سرعت باشد:

۱- انتقال واکنش گر‌ها به سطح کاتالیست

۲- جذب سطحی واکنش گر‌ها روی کاتالیست

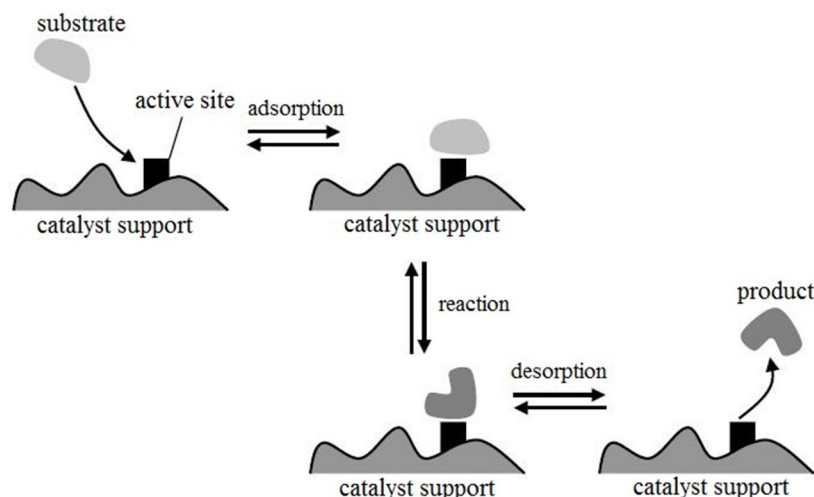
۳- برهمکنش سطحی واکنش گر‌های جذب شده سطح

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. مرحله ۱، یک فرایند فیزیکی است که طی آن واکنش دهنده‌ها از میان فاز گازی یا مایع احاطه کننده کاتالیست جامد به طرف محل‌های فعال سطح جابجا می‌شوند. این یک فرایند نفوذ است و پدیده انتقال جرم خوانده می‌شود. مرحله ۵ نیز همین فرایند است ولی برای دور کردن محصولات از سطح کاتالیست می‌باشد. چنان‌که هر کدام از دو مرحله‌ی فوق آهسته‌تر از سایر مراحل فرایند کاتالیست باشند، آنگاه یکی از دو عمل رسیدن مواد واکنش دهنده به سطح یا دور شدن محصولات از سطح تعیین کننده‌ی سرعت فرایند 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 فعال‌سازی 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 کووالانسی، از همان نوعی که اتم‌ها را در یک مولکول به هم می‌پیوندد، بین سطح جامد و مولکول جذب سطحی شده تشکیل می‌شود [۴].



شکل ۱-۲ مکانیسم عمل کاتالیست ناهمگن [۲]

۲-۱- پالادیوم و خاصیت کاتالیستی

پالادیوم^۱ از عناصر شیمیایی جدول تناوبی با نشانه‌ی شیمیایی Pd و عدد اتمی ۴۶ است. یک فلز سفید نقره‌ای درخشان و کمیاب که در سال ۱۸۰۳ توسط ویلیام هاید ولاستون^۲ دانشمند انگلیسی کشف شد. او این عنصر را در افریقای جنوبی کشف کرد و در ابتدا به افتخار کشف سیارک پالاس^۳ که دو سال قبل اتفاق افتاده بود، این فلز را پالاس نامید. کلمه پالاس از الهه یونانی که نماد حکمت و دانایی بود، گرفته شده است [۱۱].

پالادیوم در گروه عناصر موسوم به گروه پلاتین (PGMs) که شامل عنصرهای پالادیوم (Pd)، پلاتین (Pt)، رودیوم (Rh)، روتنیوم (Ru)، ایریدیوم (Ir) و اسمیوم (Os) است، می‌باشد. این عناصر ویژگی‌های شیمیایی مشابهی دارند و به دلیل خواص منحصر به فرد، در تولید یک چهارم کالاهای تولید شده‌ی امروزی نقش کلیدی دارند. بیش از نیمی از تولید پالادیوم به مصرف مبدل‌های کاتالیستی می‌رسد. این فلز به غیر از استفاده به‌عنوان کاتالیست، در دندانپزشکی، جواهرسازی، ساخت ابزار جراحی، اتصالات الکتریکی و تجهیزات سیستم‌های مخابراتی کاربرد دارد و به صورت عمده در روسیه و افریقای جنوبی تولید می‌گردد.

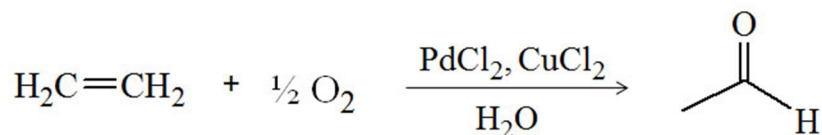
با کشف واکنش واکر^۴ (شماي ۱-۳) در سال ۱۹۵۹، کاربرد پالادیوم به‌صورت پیشرفته در شیمی آغاز گشت و معلوم شد که این فلز می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیست قدرتمند در صنعت به کار رود. پس از آن در اواسط قرن بیستم کاربرد پالادیوم به‌عنوان کاتالیست جذابیت بیشتری پیدا کرد (شکل ۱-۳) [۱۲، ۱۳].

1- Palladium

2- William Hyde Wollaston

3- Pallas

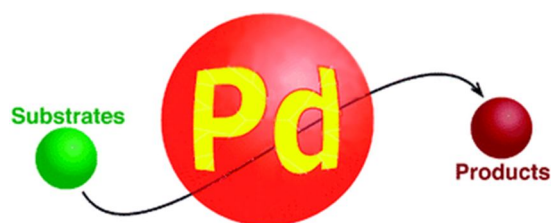
4- Wacker



شمای ۱-۳ واکنش واکر [۱۲]

پالادیوم در گروه عناصر واسطه و در قسمت میانی جدول قرار گرفته که لایه d در حال پر شدن دارند. توانایی تغییر حالت اکسایش به دلیل وجود لایه فرعی d در این فلز در طول چرخه کاتالیستی و تمایل آن به دو حالت اکسایش (0) و (II) و اختلاف انرژی بسیار پایین بین این دو حالت، تولید حدواسطه هایی با انرژی کمتر می کند و این ویژگی کاربرد این فلز را به عنوان کاتالیست حائز اهمیت کرده است. علاوه بر این پالادیوم دارای اوربیتال های HOMO¹ و LUMO² با انرژی مناسب است که باعث انجام واکنش با انرژی فعالسازی پایین تر می شود. کمپلکس های پالادیوم سمی نیستند و معمولاً به اکسیژن، رطوبت و اسید حساس نبوده و در نتیجه به راحتی قابل نگهداری اند [۱۴].

پالادیم در گروه فلزات دارای خصوصیت کاتالیستی بالا قرار می گیرد، مخصوصاً در عمل تصفیه نفت، سرعت هیدروژن گیری و هیدروژن زدایی را زیاد می کند. تعداد زیادی از واکنش های تشکیل پیوند کربن-کربن^۳ در شیمی آلی توسط کاتالیز با ترکیبات پالادیوم تسهیل شده است. به علاوه زمانی که پالادیوم بر روی مواد رسانا قرار می گیرد، به عنوان یک الکتروکاتالیست عالی در اکسایش الکل ها می باشد [۱۵].



شکل ۱-۳ پالادیوم به عنوان کاتالیست

۱-۲-۱- انواع مختلف پیش ماده های کاتالیستی پالادیوم

خواص کاتالیستی ویژه ی پالادیوم در تشکیل پیوند کربن-کربن بسیار مورد توجه است. جفت شدن آریل هالیدها (به طور عمده برومو و یدو) به کمک کاتالیست پالادیوم به عنوان یک روش گسترده در سنتز ترکیب های

1- Highest Occupied Molecular Orbital

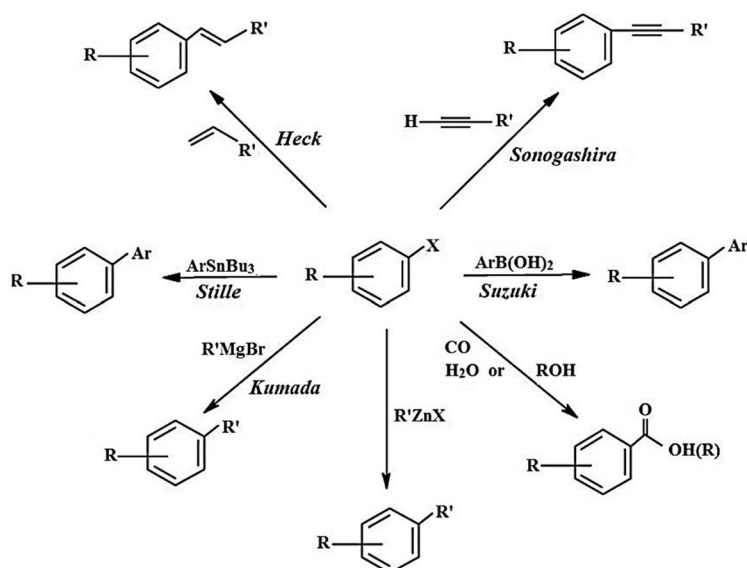
2- Lowest Unoccupied Molecular Orbital

3- C-C Cross Coupling Reaction

شیمیایی مطرح است. مکانیسم تشکیل پیوند کربن-کربن در فرایندهایی مانند واکنش هک^۱ [۱۶، ۱۷]، سوزوکی^۲ [۱۸، ۱۹]، سونوگاشیرا^۳ [۲۰] و جفت شدن استایل^۴ [۲۱] نشان داده شده در شمای ۱-۴ شامل دو مرحله معمول است:

الف) تشکیل گونه‌های فعال Pd(0) از طریق کاهش در جای^۵ پیش‌ماده‌های Pd(II)
 ب) فعال‌سازی سوپسترا که معمولاً ArX است، از طریق افزایش-اکسایشی به Pd(0) که منجر به تشکیل حدواسط [ArPd(II)X] می‌شود.

طی چنین واکنش‌هایی موقعیت‌های خاص اشغال شده با آریل هالید می‌تواند در واکنش کربونیل‌دار شدن به کربوکسیلیک اسید یا استر تبدیل شود [۲۲، ۲۳]، یا واکنش اولفین‌دار شدن را انجام دهد [۲۴، ۲۵].



شمای ۱-۴ واکنش‌های تشکیل پیوند کربن-کربن [۲۶]

این واکنش‌ها (شمای ۱-۴) به‌طور معمول به‌وسیله‌ی کاتالیست‌های همگن پالادیوم تولید شده به‌صورت درجا، در محلول واکنش کاتالیز می‌شوند. منبع تامین کننده‌ی این کاتالیست‌ها ممکن است کمپلکس‌های تک مولکولی Pd(0) یا Pd(II)، نانوذرات Pd(0) به فرم Pd(0) تثبیت شده بر روی پلیمر [۲۷] و یا گونه‌های Pd(0)/Pd(II) ناهمگن شده روی بسترهای معدنی همچون سیلیکا، آلومینا، سولفات منیزیم و ... باشند.

1-Heck

2-Suzuki

3-Sonogashira

4-Stillé

5-In situ