

صلى الله عليه وسلم



دانشگاه الزهراء (س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی آلی

عنوان

سنتز ترکیبات آلی دارای فعالیت بیولوژیکی در حضور نانو راکتورها

استاد راهنما

دکتر قدسی محمدی زیارانی

استاد مشاور

دکتر علیرضا بدیعی

دانشجو

سمیه موسوی

شهریور ۱۳۹۰

کلیه دستاوردهای این تحقیق متعلق به  
دانشگاه الزهراء (س) است.

واکنش‌های چند جزئی، واکنش‌های تک ظرفی هستند که در آنها سه و یا تعداد بیشتری واکنشگر در یک مرحله با یکدیگر ترکیب شده به طوریکه محصولات ایجاد شده ترکیبی از بخش‌های مهم همه واکنشگرها باشند و یا به عبارت دیگر اکثر اتم‌های موجود در مواد اولیه را بتوان در محصول یافت.

مدت یک سنتز به میزان پیچیدگی مولکول تولید شده در هر مرحله مربوط می‌شود، و این خود به تعداد پیوندهای شیمیایی تشکیل شده در طی واکنش بستگی دارد. بنابراین انجام واکنش‌هایی که چندین پیوند در یک مرحله تشکیل می‌شوند، یکی از چالش‌های مهم در سنتز با حداقل مراحل می‌باشد.

واکنش‌های چند جزئی از اهمیت بسیاری در شیمی آلی و همچنین در شیمی دارویی برخوردار هستند. واکنش‌های چند جزئی مزایای زیادی از جمله اقتصادی بودن، سهولت عملکرد و کاربردهای وسیع در مقایسه با سنتزهای معمول دارند. این واکنش‌ها به خصوص برای تولید مجموعه‌های شیمیایی متنوع از ترکیبات دارویی گرفته تا مولکول‌های زیستی بسیار مفید می‌باشند. در سال‌های اخیر، کشف واکنش‌های چند جزئی جدید به یک زمینه تحقیقاتی در حال رشد تبدیل شده که منجر به تولید ساختارهای جدید برای کشف داروها شده است. بنابراین توسعه واکنش‌های چند جزئی جدید یک موضوع تحقیقاتی جالب در شیمی آلی امروزی است.

طراحی کاتالیزگرهای جدید و کشف فعالیت کاتالیستی آنها منجر به اثرات شگرفی در بهینه‌سازی راندمان بسیاری از سنتزهای آلی شده است. توسعه این کاتالیزگرها و جایگزین کردن آنها به جای کاتالیزگرهای سمی و ناپایدار باعث شده که سازگار با محیط زیست و از نظر اقتصادی مقرون به صرفه باشند.

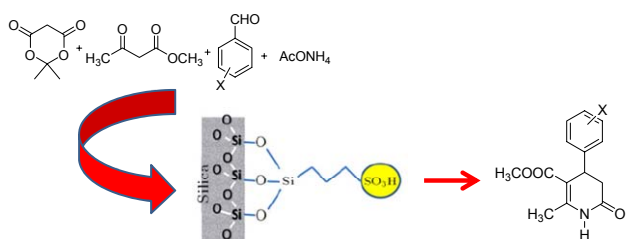
توجه زیادی به توسعه کاتالیزگرهای اسیدی جامد هتروژن و استفاده نکردن از سیستم‌های کاتالیستی اسیدی هموزن معمول شده است، چرا که این کاتالیزگرهای هموزن معایبی همچون خطر استعمال، خوردگی، تولید پسماندهای سمی، و مشکلات در جداسازی دارند. در سال‌های اخیر، کاتالیزگرهای هتروژن به طور موفقیت آمیزی در بسیاری از تبدیلات آلی به کار می‌روند و میزان پسماندهای نامطلوب که باعث آلودگی محیط می‌شوند را به حداقل می‌رسانند.

امروزه، کاتالیزگرهای اسیدی جامد مانند مواد مزوپور منظم توجه زیادی را در سنتز آلی به خود جلب کرده اند که این به دلیل سازگاری آنها با محیط زیست، سادگی عملکرد آنها، غیر خوردگی، و سهولت جداسازی از محصولات می‌باشد. مواد مزوپور یکی از انواع مواد متخلخل با قطر حفره‌های ۵۰-۲۰۰ nm می‌باشند. سیلیکات‌های مزوپور از شبکه‌هایی از این حفره‌ها تشکیل شده اند که از نظر کریستالوگرافی بی شکل هستند. این مواد نوع خاصی از مواد در مقیاس نانو هستند که دارای آرایش منظم از کانال‌های نانو یک اندازه می‌باشند. این مواد کاربردهای مهمی در زمینه‌های مختلف از جمله جداسازی، کاتالیزگرها، جاذب‌ها، استخراج در اندازه‌های میکرو و در دستگاه‌های مغناطیسی و نوری دارند. این مواد مزوپور مساحت سطح زیاد ( $600-1300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) و اندازه حفره بزرگ دارند که نشان دهنده کاربردهای گسترده آنها در واکنش‌های کاتالیستی صنعتی است.

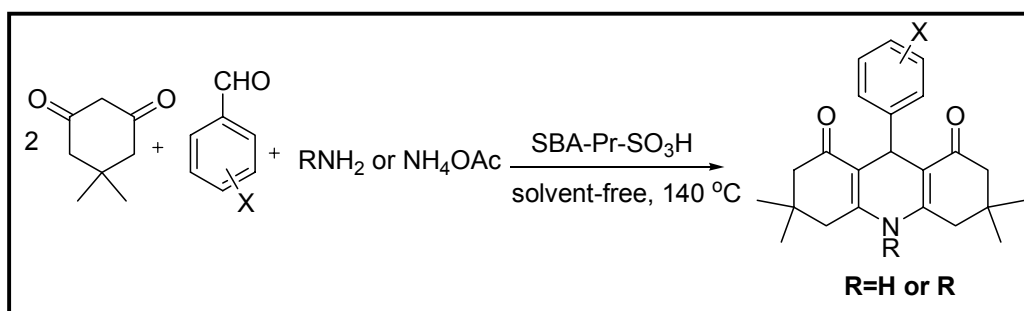
در سال‌های اخیر، اتصال مولکول‌های آلی به درون حفره‌های سیلیکات‌های مزوپور به دلیل کاربردهای آنها در تولید مواد عامل دار جدید توجه زیادی را جلب کرده اند. برخی خواص این مواد شامل ساختار پایدار، مساحت سطح زیاد، و حفره‌های منظم با توزیع اندازه یکنواخت هستند. بنابراین منطقی است که این مواد را مجراهایی با اندازه نانو با خواص یکسان در نظر بگیریم.

در حالیکه چندین نوع از اسیدهای سولفونیک جامد با پایه سیلیکات‌های مزوپور منظم در سال‌های اخیر تولید شده اند، اما فقط تعداد اندکی گزارش در مورد کاربرد آنها به عنوان کاتالیزگر در تبدیلات شیمیایی وجود دارد.

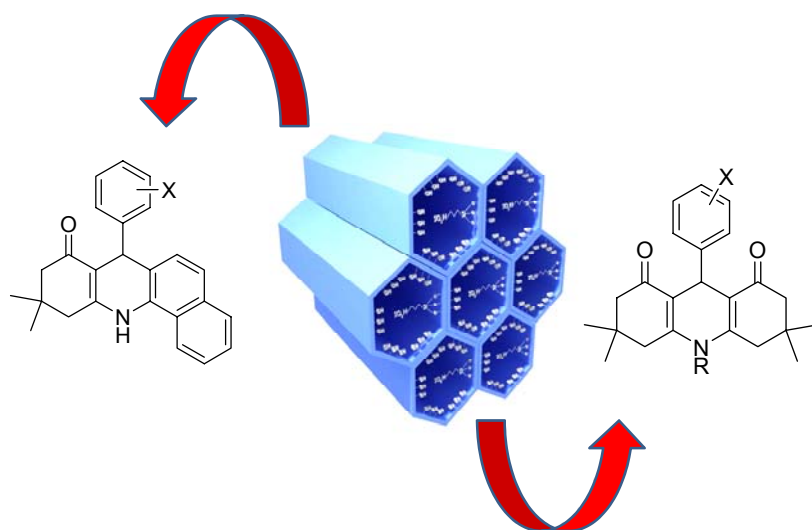
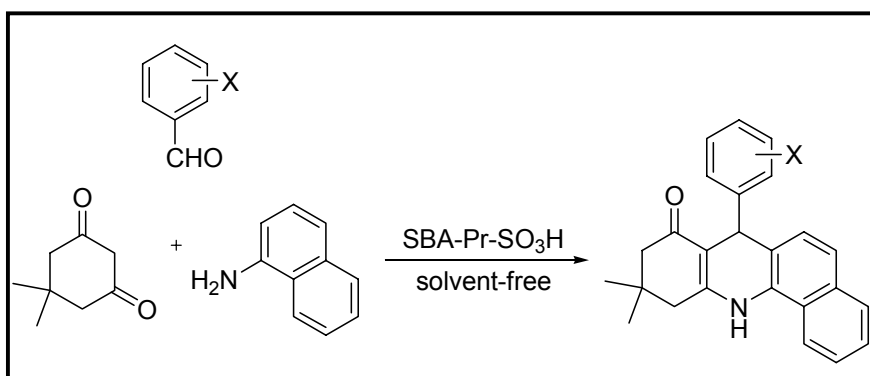
در این پروژه، یک روش سنتزی چهار جزئی تک ظرفی برای تولید مشتقات ۴-آریل-۵-متوکسی کربونیل-۶-متیل-۳-دی-هیدروپیریدون بوسیله واکنش آلدهیدهای آروماتیک، ملدروم اسید، آمونیوم استات و متیل استو استات تحت شرایط بدون حلال و با استفاده از کاتالیزگر  $\text{SiO}_2\text{-Pr-SO}_3\text{H}$  را نشان می دهیم.



همچنین در این پروژه، یک روش سنتزی سه جزئی تک ظرفی برای تولید ۸،۱-دی اکسو-دکاهیدروآکریدین بوسیله واکنش آلدهیدهای آروماتیک، دیمدون و آمونیوم استات و یا آمین‌های آروماتیک تحت شرایط بدون حلال و با استفاده از کاتالیزگر  $\text{SBA-Pr-SO}_3\text{H}$  را نشان می دهیم.



سرانجام برای سنتز مشتقات تتراهیدروبنزوآکریدین-۸-اون سنتز سه جزئی تک ظرفی بوسیله واکنش آلدهیدهای آروماتیک، دیمدون و ۱- نفتیل آمین تحت شرایط بدون حلال و با استفاده از کاتالیزگر  $\text{SBA-Pr-SO}_3\text{H}$  را نشان می دهیم.



از این روشی ساده برای سنتز این مشتقات با استفاده از SBA-Pr-SO<sub>3</sub>H و SiO<sub>2</sub>-Pr-SO<sub>3</sub>H به عنوان کاتالیزگرهایی کارآمد، دارای قابلیت استفاده مجدد، ارزان و سازگار با محیط زیست نشان دادیم. زمان‌های واکنش کوتاه، راندمان‌های زیاد و سهولت جداسازی محصول از ویژگی‌های این روش می‌باشند.

## فهرست مطالب

صفحه

عنوان

### بخش اول: نانوکاتالیزورها

۱	۱-۱ مقدمه
۱	۲-۱ چرا به نانوکاتالیزورها نیاز داریم؟
۲	۳-۱ نانوکاتالیزورها
۲	۴-۱ سیلیس
۴	۱-۴-۱ طبقه بندی سیلیسها
۴	۵-۱ توزیع اندازه حفرهها
۵	۶-۱ مواد مزوپور
۶	۱-۶-۱ انواع مواد مزوپور
۶	۷-۱ مواد فعال سطحی (surfactants) به عنوان عوامل ساختار دهنده در سنتز مواد مزوپور
۷	۸-۱ عامل دار کردن کاتالیزورها
۷	۹-۱ کاتالیزگرهای هیبرید آلی- معدنی
۷	۱۰-۱ کاتالیزگرهای اسیدی عامل دار مزوپور
۸	۱-۱۰-۱ پیوند زدن
۹	۲-۱۰-۱ روش هم تراکمی (سنتز مستقیم)
۹	۱۱-۱ اتصال گروههای آلی به سطح سیلیکا به وسیله تشکیل پیوند کووالانس
۹	۱-۱۱-۱ استفاده از واکنشگر گرینیارد
۱۰	۲-۱۱-۱ استفاده از سطوح حاوی سیلانول
۱۱	۱۲-۱ کاتالیزگر SBA-15 (Santa Barbara No.15)
۱۲	۱۳-۱ کاتالیزگر نانو حفره Silica-Based Sulfonic Acid
۱۵	۱۴-۱ کاتالیزگر اسیدی نانو حفره SBA-Pr-SO <sub>3</sub> H
۱۶	۱۵-۱ بخش تجربی (روش پژوهش، مواد و ابزار)
۱۶	۱-۱۵-۱ مشخصات دستگاهها
۱۶	۲-۱۵-۱ مواد شیمیایی
۱۶	۳-۱۵-۱ روش کلی تهیه SBA-15 عامل دار شده با سولفونیک اسید
۲۱	منابع ۱

## بخش دوم: معرفی واکنش های چند جزئی در شیمی آلی

۲۳	۱-۲ مقدمه
۲۴	۲-۲ تاریخچه واکنش های چند جزئی
۲۴	۱-۲-۲ سنتز استر کر
۲۵	۲-۲-۲ واکنش هانش
۲۵	۳-۲-۲ سنتز دی هیدروپیریمیدین بیگینلی
۲۶	۴-۲-۲ واکنش مانیک
۲۶	۵-۲-۲ واکنش پاسرینی
۲۶	۶-۲-۲ واکنش یوگی
۲۷	۷-۲-۲ واکنش پتاسیس
۲۷	۳-۲ کاربرد واکنش های چند جزئی
۲۷	۱-۳-۲ استفاده از واکنش های چند جزئی در سنتز ترکیبات دارویی
۳۰	۲-۳-۲ استفاده از واکنش های چند جزئی در سنتز ترکیبات طبیعی
۳۲	۴-۲ استفاده از کاتالیزگرها در واکنش های چند جزئی
۳۲	۱-۴-۲ استفاده از کاتالیزگرهای ارگانیک (طبیعی) در واکنش های چند جزئی
۳۳	۲-۴-۲ استفاده از کاتالیزگرهای اسیدی در واکنش های چند جزئی
۳۴	۳-۴-۲ استفاده از کاتالیزگرهای بازی در واکنش های چند جزئی
۳۵	۴-۴-۲ استفاده از کاتالیزگرهای فلزی در واکنش های چند جزئی
۳۵	۵-۴-۲ کاربرد نانوکاتالیزگرها در واکنش های چند جزئی
۳۵	۱-۵-۴-۲ سنتز ایمیدازول های چهار استخلافی
۳۶	۲-۵-۴-۲ تهیه مشتقات کوئینازولین
۳۶	۳-۵-۴-۲ سنتز مشتقات ۱،۴-دی هیدرو پیریدین
۳۶	۴-۵-۴-۲ سنتز مشتق های دی بنزوزانتن ها در حضور SBA-15-SO <sub>3</sub> H
۳۷	۵-۵-۴-۲ سنتز مشتق های بیس (ایندول) متان ها در حضور SBA-15-SO <sub>3</sub> H
۳۷	۵-۵-۴-۲ نو آرایبی بکمن
۳۸	۶-۵-۴-۲ واکنش استریفیکاسیون
۳۹	منابع ۲



## بخش سوم:

# سنتز مشتقات ۴-آریل-۴،۳-دی هیدرو پیریدون با حضور نانوکاتالیست $\text{SiO}_2\text{-Pr-SO}_3\text{H}$

## فصل اول: پیریدون و مشتق های آن

۴۱	۱-۳ مقدمه
۴۲	۲-۳ خواص بیولوژیکی دی هیدرو پیریدین ها
۴۴	۳-۳ تاریخچه واکنش هانش
۴۵	۴-۳ سنتز دی هیدرو پیریدین ها به روش هترو دیلز آلدز
۴۵	۵-۳ هیدروژناسیون به وسیله دی هیدرو پیریدین ها
۴۶	۶-۳ پیریدون ها
۴۶	۷-۳ خواص بیولوژیکی مشتقات پیریدون
۴۶	۱-۷-۳ سنتز پیریدوتیازین ها
۴۷	۲-۷-۳ سنتز فوروپیریدون ها
۴۸	۳-۷-۳ سنتز پیرازولو پیریدین ها
۴۹	۴-۷-۳ سنتز پیریدازین ها
۴۹	۵-۷-۳ سنتز پیریدوپیریمیدین ها
۵۰	۶-۷-۳ سنتز اکتا هیدرو کینولین ها
۵۱	۸-۳ سنتز مشتقات پیریدون
۵۱	۱-۸-۳ استفاده از مشتقات اسید استیک حاوی بنزوتتری آزول
۵۲	۲-۸-۳ سنتز پیریدون ها با استفاده از وینیل ایزوسیانات
۵۳	۳-۸-۳ استفاده از ۱-آزا دی ان ها
۵۵	۴-۸-۳ سنتز پیریدون ها با استفاده از متیلن اکسازول و مشتقات انامینو کربونیل
۵۵	۵-۸-۳ سنتز مشتقات پیریدون با استفاده از سیکلو پروپان کربوکسامید
۵۵	۶-۸-۳ سنتز ۴-آریل-۵-آلکوکسی کربونیل-۴،۳-دی هیدرو پیریدون ها

## فصل دوم: بخش تجربی (روش پژوهش و ابزار و مواد)

۵۷	۱-۲-۳ مشخصات دستگاه ها
۵۷	۲-۲-۳ مواد شیمیایی
۵۷	۱-۲-۲-۳ اسامی برخی مواد مورد نیاز
۵۸	۳-۲-۳ تهیه مشتق های ۴-آریل-۵-متوکسی کربونیل-۶-متیل-۴،۳-دی هیدرو پیریدون

۵۸	۱-۳-۲-۳ بهینه سازی شرایط واکنش
۵۹	۴-۲-۳ روش کلی سنتز مشتقات ۴-آریل-۵-متوکسی کربونیل-۶-متیل-۴،۳-دی هیدروپیریدون در حضور نانو کاتالیست $\text{SiO}_2\text{-Pr-SO}_3\text{H}$
۶۰	۵-۲-۳ نتایج حاصل از تهیه ۴-آریل-۵-متوکسی کربونیل-۶-متیل-۴،۳-دی هیدروپیریدون ها

## فصل سوم: بحث و بررسی

۶۲	۱-۳-۳ مقایسه کارایی تعدادی از شرایط متفاوت در سنتز ۴-آریل-۵-متوکسی کربونیل-۶-متیل-۴،۳-دی هیدروپیریدون ها
۶۲	۲-۳-۳ بررسی مکانیسم واکنش
۶۴	۳-۳-۳ بررسی و تفسیر طیف های محصولات
۶۴	الف) مشخصات فیزیکی
۶۴	ب) تفسیر داده های طیفی
۶۴	الف) بررسی طیف IR
۶۵	ب) بررسی طیف $^1\text{H NMR}$
۶۶	ج) بررسی طیف Mass
۶۸	۴-۳-۳ تفسیر طیف محصول ها
۷۰	۵-۳-۳ نتیجه گیری
۷۱	منابع ۳
۷۲	پیوست ۱ طیف های انتخابی بخش سوم

## بخش چهارم:

### سنتز مشتقات ۸،۱-دی اکسو-۶ کابیدروآکریدین با در حضور نانو کاتالیست $\text{SBA-Pr-SO}_3\text{H}$

## فصل اول: آکریدین و مشتق های آن

۸۲	۱-۴ مقدمه
۸۲	۲-۴ مشتقات آکریدین و خواص بیولوژیکی آنها
۸۳	۱-۲-۴ آکریدون ها
۸۴	۲-۲-۴ پیریدوآکریدین ها و پیریدوآکریدون ها
۸۶	۳-۲-۴ دی آمینوآکریدین ها
۸۶	۴-۲-۴ ایمیدازو آکریدین ها
۸۸	۵-۲-۴ مشتق جدیدی از آکریدین ها
۸۸	۳-۴ واکنش های آکریدین ها
۸۸	۱-۳-۴ اکسیداسیون آکریدین ها

۹۰	۲-۳-۴ کاهش آکریدین‌ها
۹۱	۳-۳-۴ سنتز یک نوع chemosensor با استفاده از آکریدین
۹۲	۴-۳-۴ هالوژناسیون و نیتراسیون آکریدون‌ها
۹۲	۴-۴ سنتز مشتقات آکریدین
۹۳	۱-۴-۴ روش اولمن
۹۴	۲-۴-۴ روش کلر
۹۴	۳-۴-۴ آنولاسیون
۹۵	۴-۴-۴ سنتز آکریدین‌ها با استفاده از زانتن‌ها
۹۶	۵-۴-۴ سنتز اسپایروآکریدین‌ها
۹۷	۳-۴-۶ سنتز آکریدین‌ها به وسیله واکنش هانش
۹۷	۴-۴-۷ سنتز مشتقات ۸،۱-دی اکسودکاهیدروآکریدین‌ها به وسیله واکنش سه جزئی از آلدهیدها، دیمدون و آمین‌ها

## فصل دوم: بخش تجربی (روش پژوهش و ابزار و مواد)

۱۰۰	۴-۲-۱ مشخصات دستگاه‌ها
۱۰۰	۴-۲-۲ مواد شیمیایی
۱۰۰	۴-۲-۲-۱ اسامی برخی مواد مورد نیاز
۱۰۱	۴-۲-۳ تهیه مشتق‌های ۸،۱-دی اکسو-دکاهیدروآکریدین
۱۰۱	۴-۲-۳-۱ بهینه سازی شرایط واکنش
۱۰۲	۴-۲-۴ روش کلی سنتز مشتقات ۸،۱-دی اکسو-دکاهیدروآکریدین در حضور نانو کاتالیست SBA-Pr-SO <sub>3</sub> H
۱۰۲	۴-۲-۱ سنتز مشتقات ۳،۳،۶،۶-تترامتیل-۹-آریل-۱۰،۹،۸،۷،۶،۵،۴،۳،۲،۱-دی آریل-۱۰،۹،۸،۷،۶،۵،۴،۳،۲،۱-دکا هیدروآکریدین-۸،۱-دی اون و مشتقات ۳،۳،۶،۶-تترامتیل-۹-آریل-۱۰،۹،۸،۷،۶،۵،۴،۳،۲،۱-دکا هیدروآکریدین-۸،۱-دی اون
۱۰۳	۴-۲-۵ نتایج حاصل از تهیه مشتق‌های ۸،۱-دی اکسو-دکاهیدروآکریدین

## فصل سوم: بحث و بررسی

۱۰۷	۴-۳-۱ مقایسه کارایی چند کاتالیست متفاوت در سنتز ۸،۱-دی اکسو-دکاهیدروآکریدین
۱۰۸	۳-۳-۲ بررسی مکانیسم واکنش
۱۱۰	۴-۳-۳ بررسی و تفسیر طیف‌های محصولات
۱۱۰	الف) مشخصات فیزیکی
۱۱۰	ب) تفسیر داده‌های طیفی
۱۱۰	الف) بررسی طیف IR
۱۱۱	ب) بررسی طیف <sup>1</sup> H NMR
۱۱۲	ج) بررسی طیف Mass
۱۱۴	۴-۳-۴ تفسیر طیف محصولات

۱۱۸  
۱۱۹  
۱۲۱

۴-۳-۵ نتیجه گیری  
منابع ۴  
پیوست ۲ طیف های انتخابی بخش چهارم

بخش پنجم

## سنتز مشتقات تتراهیدروبنزوآکریدین-۸-اون در حضور نانوکاتالیست $SBA-Pr-SO_3H$

### فصل اول: بنزوآکریدین ها

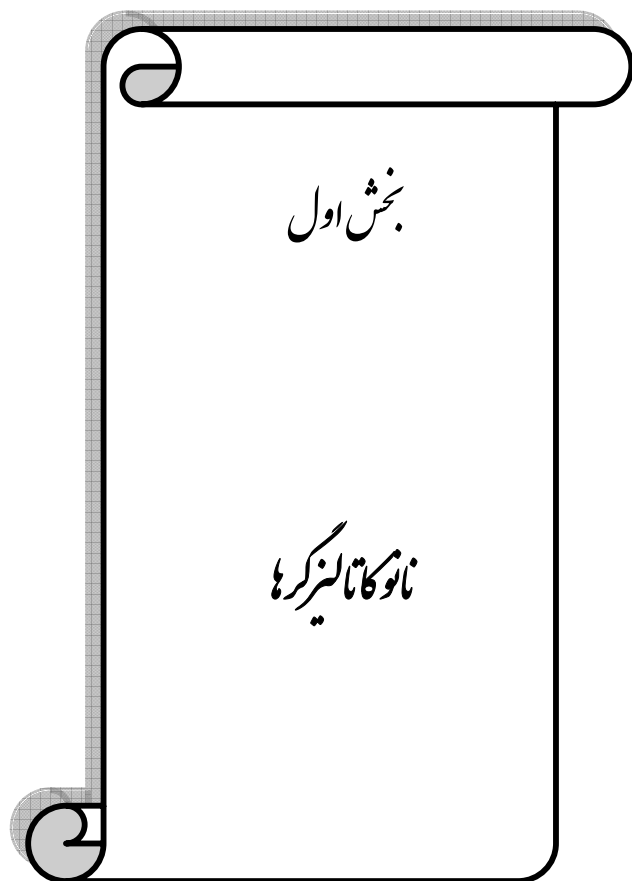
۱۳۳	۵-۱ مقدمه
۱۳۵	۵-۲ روش های سنتز مشتقات بنزوآکریدین
۱۳۵	۵-۲-۱ سنتز بنزوآکریدین ها با استفاده از $N,N$ -دی متیل-۱-نفتیل آمین
۱۳۷	۵-۲-۲ سنتز بنزوآکریدین ها بوسیله $\alpha$ -تترا لون ها و $\beta$ -تترا لون ها
۱۳۹	۵-۲-۳ سنتز مشتقات بنزوآکریدین با استفاده از نفتوکینون ها و مشتق های آنیلین
۱۴۱	۵-۲-۴ سنتز تک مرحله ای مشتقات بنزوآکریدین
۱۴۲	۵-۲-۵ سنتز بنزوآکریدین ها به روش فرید لندر
۱۴۳	۵-۲-۶ سنتز بنزوآکریدین ها با استفاده از ۲-نفتیل آمین و نفتوکینون ها
۱۴۴	۵-۲-۷ سنتز بنزوآکریدین ها با استفاده از بازهای شیف و ۱،۳-دی کربونیل ها
۱۴۶	۵-۲-۸ سنتز مشتق های تتراهیدروبنزوآکریدین-۸-اون

### فصل دوم: بخش تجربی (روش پژوهش و ابزار و مواد)

۱۴۸	۵-۲-۱ مشخصات دستگاه ها
۱۴۸	۵-۲-۲ مواد شیمیایی
۱۴۸	۵-۲-۲-۱ اسامی برخی مواد مورد نیاز
۱۴۹	۵-۲-۳ تهیه مشتق های تتراهیدرو بنزوآکریدین-۸-اون
۱۴۹	۵-۳-۲ بهینه سازی شرایط واکنش
۱۵۰	۵-۲-۴ روش کلی سنتز مشتقات تتراهیدرو بنزوآکریدین-۸-اون در حضور نانو کاتالیست $SBA-Pr-SO_3H$
۱۵۱	۵-۲-۵ نتایج حاصل از تهیه مشتق های تتراهیدروبنزوآکریدین-۸-اون

## فصل سوم: بحث و بررسی

۱۵۴	۱-۳-۵ مقایسه کارایی چند کاتالیزست متفاوت در سنتز مشتق‌های تترا هیدروبنزوآکریدین-۸-اون
۱۵۴	۲-۳-۵ بررسی مکانیسم واکنش
۱۵۶	۳-۳-۵ بررسی و تفسیر طیف محصول‌ها
۱۵۶	الف) مشخصات فیزیکی
۱۵۶	ب) تفسیر داده‌های طیفی
۱۵۶	الف) بررسی طیف IR
۱۵۷	ب) بررسی طیف $^1\text{H NMR}$
۱۵۸	ج) بررسی طیف Mass
۱۶۰	۴-۳-۵ تفسیر طیف محصولات
۱۶۳	۵-۳-۵ نتیجه‌گیری
۱۶۴	منابع ۵
۱۶۵	پیوست ۳ طیف‌های انتخابی بخش پنجم



## ۱-۱ مقدمه

نقطه شروع و توسعه اولیه فناوری نانو به طور دقیق مشخص نیست. شاید بتوان گفت که اولین نانوتکنولوژیست‌ها شیشه‌گران قرون وسطایی بوده‌اند که از قالب‌های قدیمی<sup>۱</sup> برای شکل‌دادن شیشه‌هایشان استفاده می‌کردند. البته این شیشه‌گران نمی‌دانستند که چرا با اضافه کردن طلا به شیشه رنگ آن تغییر می‌کند. در آن زمان برای ساخت شیشه‌های کلیساهای قرون وسطایی از ذرات نانومتری طلا استفاده می‌شده است و با این کار شیشه‌های رنگی بسیار جذابی تولید شده است. این قبیل شیشه‌ها هم اکنون در بین شیشه‌های بسیار قدیمی یافت می‌شوند. رنگ به وجود آمده در این شیشه‌ها بر پایه این حقیقت استوار است که مواد با ابعاد نانو دارای همان خواص مواد با ابعاد میکرو نمی‌باشند.

در سال ۱۹۵۹ ریچارد فاینمن<sup>۲</sup> مقاله‌ای را درباره قابلیت‌های فناوری نانو در آینده منتشر ساخت. با وجود موقعیت‌هایی که توسط بسیاری تا آن زمان کسب شده بود، ریچارد. پی. فاینمن را به عنوان پایه گذار این علم می‌شناسند. فاینمن که بعدها جایزه نوبل را در فیزیک دریافت کرد در آن سال در یک مهمانی که در انجمن فیزیک آمریکا برگزار شده بود، سخنرانی کرد و ایده فناوری نانو را برای عموم مردم آشکار ساخت. عنوان سخنرانی وی "فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد" بود. سخنرانی او شامل این مطلب بود که می‌توان تمام دایره‌المعارف بریتانیا را بر روی یک سنجاق نگارش کرد. یعنی ابعاد آن به اندازه ۱/۲۵۰۰۰ ابعاد واقعیش کوچک می‌شود. او همچنین از دوتایی کردن اتم‌ها برای کاهش ابعاد کامپیوترها سخن گفت (در آن زمان ابعاد کامپیوترها بسیار بزرگتر از ابعاد کنونی بودند اما او احتمال می‌داد که ابعاد آنها را بتوان حتی از ابعاد کامپیوترهای کنونی نیز کوچکتر کرد. او همچنین در آن سخنرانی توسعه بیشتر فناوری نانو را پیش‌بینی نمود [۱].

کاتالیزورها در قلب پروتکل‌های شیمیایی بی‌شماری، از آزمایشگاه‌های تحقیقاتی دانشگاهی گرفته تا صنایع شیمیایی، قرار گرفته‌اند. سنتز گسترده‌ای از محصولات، از جمله داروها، مواد شیمیایی، پلیمرها، لیاف، سوخت، رنگ، روان‌کننده‌ها، و هزاران محصول با ارزش دیگر که برای انسان ضروری می‌باشند، بدون کاتالیزورها امکان پذیر نخواهند بود. این ترکیبات فعال مکانیسم تبدیلات شیمیایی را کنترل می‌کنند، بنابراین قادرند محصولات مطلوب از نظر اقتصادی را فراهم کنند. با طراحی و استفاده هوشمندانه از کاتالیزورها می‌توان پروتکل‌های ساخت را بیشتر اقتصادی، سبز و پایدار کرد.

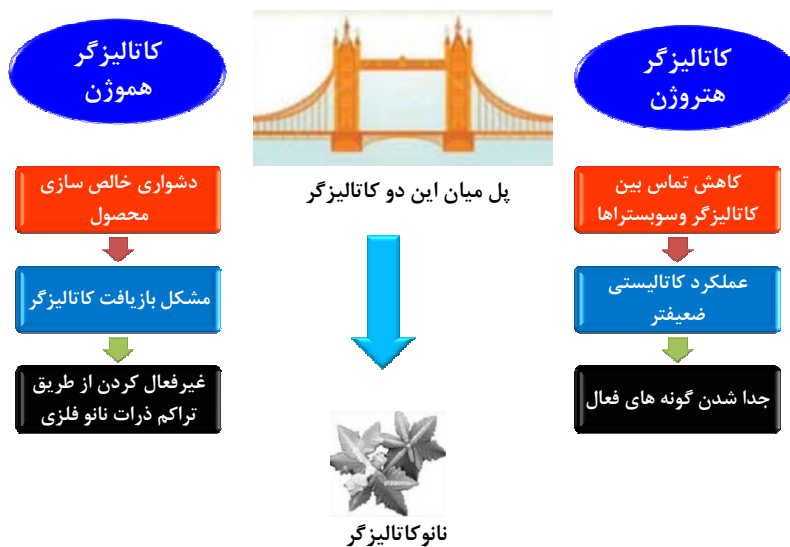
## ۱-۲ چرا به نانو کاتالیزورها نیاز داریم؟

یک کاتالیزگر هموژن<sup>۳</sup>، که کاتالیزگر و واکنش دهنده‌ها در یک فاز هستند، کاملاً مورد قبول شیمی‌دانان است [۲]. یک خاصیت جالب کاتالیزگر هموژن این است که تمام سایت‌های کاتالیزوری در دسترس هستند زیرا کاتالیزگر اساساً یک کمپلکس فلزی محلول می‌باشد. همچنین امکان تنظیم گزینش انانتیومری، مکان‌گزینی و شیمی‌گزینی این کاتالیزورها وجود دارد. کاتالیزگرهای هموژن مزایای دیگری از جمله گزینش پذیری بالا، بازده بهتر و بهینه‌سازی سیستم‌های کاتالیزگری بوسیله اصلاح لیگاند و فلزات دارند. این کاتالیزورها یک سری کاربردهای تجاری دارند، اما دشواری جداسازی آنها از محصول نهایی موانع اقتصادی و زیست‌محیطی را در گسترش کاربرد آنها فراهم کرده است. حذف مقادیر بسیار کم از آنها از محصول نهایی، به دلیل آلودگی ناشی از فلز،

- 
- 1- Forges medieval
  - 2- Feynman, R
  - 3- Homogeneous catalyst

به خصوص در صنایع داروسازی بسیار مهم است. حتی با وجود استفاده گسترده و دقیق از روش‌های مختلف از قبیل تقطیر، کروماتوگرافی، یا استخراج، برداشت مقدار بسیار کم از کاتالیزگر هنوز به عنوان یک چالش باقی مانده است. برای غلبه بر مشکلات جداسازی کاتالیزگر هموزن، شیمیدان‌ها و مهندسين طيف گسترده ای از استراتژی‌ها را بررسی کردند و به نظر می‌رسد استفاده از سیستم کاتالیزگر هتروژن<sup>۱</sup> بهترین راه حل منطقی است [۳]. اکثر کاتالیزگرهای هتروژن جدید بر پایه بستر سیلیسی استوار هستند، زیرا سیلیس برخی خواص مفید از جمله پایداری عالی (شیمیایی و حرارتی)، دسترسی خوب و تخلخل دارند، و در ضمن گروه‌های آلی را می‌توان به طور محکم به سطح سیلیس متصل کرده و مراکز کاتالیزوری به وجود آورد [۴]. یک ویژگی ساختاری معمول این ترکیبات، اتصال محکم مولکول به حفره‌های سیلیس است، این ویژگی، خواص فیزیکی و شیمیایی بی نظیری برای هیبرید سیلیسی تولید شده فراهم می‌کند. این اتصال می‌تواند به وسیله پیوند کووالانس مولکول‌ها یا جذب سطحی ساده ایجاد شود اما اتصال کووالانس به اندازه کافی محکم نیست تا در برابر شرایط واکنش سخت مقاومت کرده و کاتالیزگر چندین بار مورد استفاده مجدد قرار گیرد. اکثر کاتالیزگرهای هتروژن صنعتی جامداتی با منطقه سطحی زیاد هستند، که جزء فعال بر روی آن پراکنده و یا متصل شده است.

اگرچه تلاش‌های بسیاری انجام شده تا تمام سایت‌های فعال بر روی ساپورت‌های جامد برای واکنش در دسترس باشند، اما فقط سایت‌های روی سطح برای کاتالیز کردن در دسترس هستند که واکنش پذیری کلی سیستم کاتالیستی را کاهش می‌دهد. مشکل دیگر شستن یا جدا کردن کمپلکس یا مولکول فعال از ساپورت‌های جامد به دلیل شکست پیوندهای بین فلز و لیگاند در طی واکنش‌های کاتالیتیکی است، که دوباره مستلزم جدایی فلز از محصول نهایی است. در نتیجه، سیستم کاتالیستی جدیدی که تبدیلات شیمیایی سریع، گزینشی و محصول با راندمان زیاد را فراهم کند و به سهولت قابل جداسازی باشد، برای فرآیندهای شیمی سبز بسیار مطلوب است (شماي ۱-۱).



شماي (۱-۱): چرا به نانو کاتالیزگر نیاز داریم؟ [۷]



## ۱-۳ نانو کاتالیزورها

ذرات نانو به عنوان جایگزین‌های پایدار مواد معمول به وجود آمده اند، به طوری که به عنوان ساپورت‌های کاتالیستی و کاتالیزگرهای هتروژن مستحکم با منطقه سطحی زیاد به کار می‌روند [۵-۶]. ذرات با اندازه نانو، منطقه سطحی جزء فعال کاتالیزگر را افزایش داده، و بنابراین تماس بین واکنشگرها و کاتالیزگر را به طور چشمگیری افزایش می‌دهند و از این لحاظ شبیه کاتالیزگرهای هموزن هستند. اما نامحلول بودن آنها در حلال‌های واکنش موجب می‌شود که آنها به راحتی از مخلوط واکنش جدا شده و مشابه کاتالیزگرهای هتروژن عمل کرده و در نتیجه مرحله جداسازی محصول به راحتی انجام می‌شود. همچنین گزینش پذیری و فعالیت نانو کاتالیزگرها را می‌توان به وسیله تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی مانند اندازه، شکل، ترکیب و مورفولوژی کنترل کرد. چالش اصلی، سنتز کاتالیزگرهای نانو با اندازه و شکل خاص است به طوری که امکان حرکت مواد در فاز واکنش را فراهم کرده و همچنین امکان کنترل مورفولوژی ساختارهای نانو و کنترل تغییرات فیزیکی و شیمیایی وجود داشته باشد. به هر حال، پیشرفت سریع فناوری نانو، تولید طیفی از ذرات نانو با اندازه، شکل، مورفولوژی و ترکیب کنترل شده را امکان پذیر خواهد کرد [۷].

## ۱-۴ سیلیس

نام سیلیس دربرگیرنده یک طبقه بسیار بزرگی از ترکیبات با فرمول کلی  $\text{SiO}_2$  یا  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  است. سیلیس یک ماده موجود در طبیعت است که در مواد معدنی مانند کوارتز، سنگ چخماق و همچنین در گیاهانی مانند خیزران و برنج وجود دارد. بسیاری از سیلیس‌ها که کاربردهای شیمیایی دارند دارای یک منشا سنتزی هستند. شکل طبیعی آنها اغلب به صورت فاز کریستالی است. اما سیلیس‌های سنتزی معمولاً به صورت آمورف و بی شکل وجود دارند. این سیلیس‌ها به صورت شیشه‌ای، و یا بی شکل، با چگالی پایین، مانند سیلیکاژل دیده می‌شوند. در واکنش‌های شیمیایی بیشتر از سیلیس‌های سنتزی بی شکل با چگالی پایین، به عنوان کاتالیزگرهای جاذب با نفوذپذیری بالا استفاده می‌شود [۸].

## ۱-۴-۱ طبقه بندی سیلیس‌ها

سیلیس‌های طبیعی؛ همانطور که گفته شد در مواد معدنی مانند کوارتز وجود دارند. سیلیس‌های سنتزی؛ اغلب آمورف هستند و مساحت سطح، حجم حفره، اندازه حفره و اندازه ذره تا حدود زیادی قابل کنترل می‌باشند. این دسته از سیلیکاها عبارتند از:

۱. سیلیکات‌های کلئیدی که توزیع پایدار از ذرات سیلیکای آمورف دارند.
  ۲. سیلیکاژل‌ها که شبکه‌های سه بعدی محکم و منسجم از ذرات سیلیکای کلئیدی پیوسته هستند.
  ۳. سیلیکات‌های پیروژنیک که در دماهای بسیار بالا تولید می‌شوند، معمولاً محصولات هیدرولیز  $\text{SiCl}_4$  هستند.
  ۴. سیلیکات‌های رسوبی که به وسیله محلول اسید سیلیکیک تولید می‌شوند [۹].
- با تغییر خواص فیزیکی و شیمیایی قابل کنترل سیلیکاها مثل اندازه حفره، حجم حفره و... روش‌های مختلفی برای تولید سیلیس-های آمورف وجود دارد. روشی که اغلب برای تولید این سیلیس‌ها به کار گرفته می‌شود روش سل-ژل<sup>۱</sup> است. در این روش تراکم مولکول‌های  $\text{Si(OH)}_4$  منجر به تشکیل شبکه سیلوکسان می‌شود. ترکیب اولیه مورد استفاده در این روش عمدتاً یک سیلیکات محلول (سدیم سیلیکات) می‌باشد. اما در سال‌های اخیر از آلکوکسی سیلان‌ها  $\text{Si(OR)}_4$  که R در آن متیل، اتیل و یا پروپیل می

باشد به طور گسترده استفاده می شود. در محلول آبی آلکوکسید گروه آلکوکسی هیدرولیز شده و سپس با گروه سیلانول همسایه متراکم می شود. بنابراین سیلیکاژل‌ها بوسیله واکنش نمک سیلیکات با یک اسید و یا آلکوکسید مایع با آب تولید می شوند. در نتیجه تراکم، ابتدا ذرات پایدار با اندازه کلوفیدی تشکیل شده و به تدریج شبکه‌های سیلوکسان سه بعدی کوچک ایجاد می شوند [۹].

## ۱-۵ توزیع اندازه حفرات

ترکیبات متخلخل بر اساس اندازه حفرات به سه دسته تقسیم می شوند [۹]:

۱- میکروپورها با اندازه حفرات کوچکتر از ۲ نانومتر

۲- مزوپورها با اندازه حفرات ۲-۵۰ نانومتر

۳- ماکروپورها با اندازه حفرات بزرگتر از ۵۰ نانومتر.

## ۱-۶ مواد مزوپور

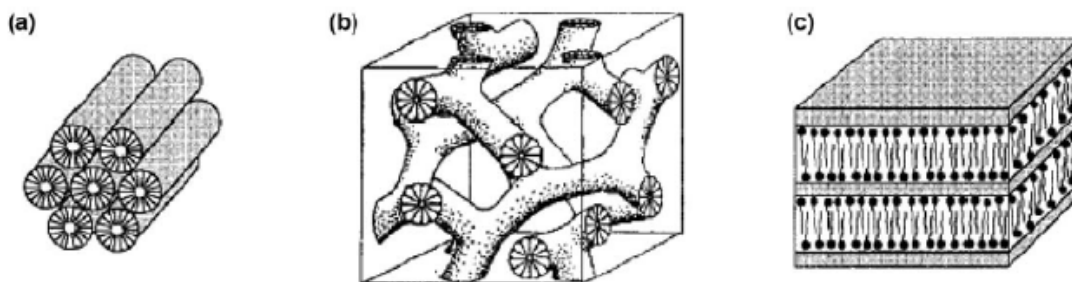
مواد مزوپور<sup>۱</sup> یکی از انواع مواد نانو متخلخل با قطرهای حفره ۲-۵۰ نانومتر می باشند. مزوپورهای سیلیکاتی از شبکه‌هایی که از نظر کریستالوگرافی آمورف<sup>۲</sup> یا بی شکل هستند تشکیل شده اند [۱۰]. این مواد انواع خاصی از مواد نانو با آرایش منظم از حفره-های نانو یک شکل هستند. آنها کاربردهای مختلفی در زمینه‌های گوناگون از جمله جداسازی، کاتالیز کردن، جذب سطحی و نانو مواد پیشرفته دارند [۱۱]. این مواد مزوپور بخش سطحی زیاد ( $600-1300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) و اندازه حفره بزرگ دارند که نشان دهنده کاربردهای این ترکیبات در واکنش‌های کاتالیتیکی صنعتی است [۱۲].

در واقع این جامدات مزوپور منظم، که در سال ۱۹۹۲ کشف شدند و دارای حفره‌های یکنواخت با اندازه‌های مشخص هستند، هم خواص غربال مولکولی زئولیت (با حفره‌های بزرگتر از آلومینو سیلیکات‌های میکروپور معمول) و هم واکنش پذیری شیمیایی سطح سیلیکاتی آمورف (به عنوان مثال، آنها می توانند به طور کووالانسی به گروه‌های آلی متصل شوند، یا فرم‌های هیبرید آلی- معدنی آنها می توانند در یک مرحله طبق فرآیند سل-زل در حضور یک عامل ساختار دهنده تولید شوند) را از خود نشان می دهند [۱۳].

از زمان کشف مواد مزوپور هگزاگونال<sup>۳</sup> (خانواده M41S توسط بکر<sup>۴</sup> و همکارانش [۱۴]، SBA-15 به وسیله استاکی<sup>۵</sup> و همکارانش [۱۵]) تلاش‌های بسیاری برای فهم ساختار آنها و کنترل مورفولوژی آنها یا به عبارت دیگر اندازه حفره (در محدوده ۳-۳۰ nm)، ضخامت دیواره (در حدود ۴-۱ nm) و بافت (در حد میکرون و حتی میلی متر از اندازه ذره) انجام شده است. تمام این خواص برای کاربرد این مواد بسیار مهم هستند [۱۶].

- 
- 1- Mesoporous materials
  - 2- Amorphous
  - 3- Hexagonal mesoporous materials
  - 4- Bakker, M.
  - 5- Stucky, G. D.

مزوپورهای سیلیکاتی چندین ساختار دارند که سه نوع مهم آن عبارتند از: (a) هگزاگونال (تراکم هگزاگونال منظم یک بعدی از کانال‌های مزوپور)، (b) مکعبی<sup>۱</sup> (سیستم‌های پیوسته سه بعدی از حفره‌ها)، (c) لایه لایه<sup>۲</sup> (سیستم دو بعدی از صفحه‌های سیلیکا که مواد فعال سطحی به صورت دو لایه ای در بین آنها قرار گرفته اند). این ساختارها در شمای (۱-۲) نشان داده شده است [۱۶].



شمای (۱-۲): سه نوع ساختار مزوپورهای سیلیکا؛ (a) هگزاگونال؛ (b) مکعبی؛ (c) لایه لایه [۱۶]

### ۱-۶-۱ انواع مواد مزوپور

سه نوع ماده مزوپور وجود دارد که هر کدام از آنها با روش سنتزی مختلفی به دست آمده اند. نوع اول خانواده M41S است که آلومینوسیلیکات‌های معرفی شده توسط گروه موبیل<sup>۳</sup> هستند که شامل پایه‌های MCM-41 هگزاگونال، MCM-48 مکعبی، MCM-50 لایه لایه می باشند.

نوع دوم که توسط گروه پیناوایا<sup>۴</sup> معرفی شده اند، این افراد MMS (غریبال‌های مولکولی مزوپور) را با استفاده از دو روش خنثی بر پایه پیوند هیدروژنی از آمین‌های غیر یونی نوع اول مانند هگزا دسیل آمین یا سطوح فعال پلی اتیلن اکسید (EO) و پیش ماده‌های سیلیکاتی الیگومریک<sup>۵</sup> خنثی تولید کردند. سیلیکای مزوپور هگزاگونال (HMS و MSU) تولید شده بوسیله این تکنیک نظم کمتری نسبت به MMS‌های تولید شده بوسیله سطوح فعال یونی دارند. با این حال، این نوع از مزوپورها قطر حفره کوچک، دیواره‌های حفره ضخیمتر، میزان تراکم بیشتر، و بنابراین پایداری گرمایی بیشتری دارند. علاوه بر این، مزوپورهای HMS کوتاهتر بوده و در نتیجه باعث نفوذ سریعتر واکنشگرها می شوند.

استاکی و همکارانش یک روش سنتزی جدید شامل کopolymerهای دی و تری- بلاک آمفیفیلیک<sup>۶</sup> به عنوان عوامل ساختار دهنده را ارائه کردند. به عنوان مثال می توان SBA- 15 هگزاگونال را که دارای نظم بیشتر، حفره‌های بزرگتر (تا ۵۰ nm) و دیواره‌های ضخیم تر ( به عنوان نمونه بین ۹-۳ nm) است را نام برد، این خواص باعث می شوند که این ترکیبات پایداری گرمایی بیشتری از مواد قبلی داشته باشند. یکی از فواید این دیواره‌های ضخیم تر توانایی تشکیل هسته‌های بلوری پایدار از اکسید تشکیل دهنده درون دیواره‌ها است [۱۷].

- 1- Cubic
- 2- Lamellar
- 3- Mobil
- 4- Pinnavaia
- 5- Oligomeric silica precursors
- 6- Amphiphilic Di- and Tri-block copolymers

## ۱-۷ مواد فعال سطحی (surfactants) به عنوان عوامل ساختار دهنده در سنتز مواد مزوپور

در کارهای اولیه برای سنتز غربال‌های مولکولی سیلیسی مزوپور<sup>۱</sup> مشخص شد که قطر مزوپورها را می‌توان بوسیله سطوح فعال مختلف با اندازه‌های متفاوت، ساختارهای آلی مختلف مانند کاتیون‌های ۵،۳،۱- تری اتیل بنزن، تری ایزوپروپیل بنزن، آلکان‌ها، آمین‌ها و تترا آلکیل آمونیوم کنترل کرد [۱۸]. سطوح فعال غیر یونی آلکیل پلی(اکسی اتیلن) و کوپلیمرهای پلی(اکسی آلکیلن) مهمترین سطوح فعالی هستند که به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. این ترکیبات خواصی همچون پایداری عالی، قیمت کم، غیر سمی و تجزیه پذیری را دارا هستند [۱۵]. یکی از مفیدترین گروه‌های سطوح فعال، کوپلیمرهای تری بلاک هستند که دارای نام تجاری پلونوریکس‌ها<sup>۲</sup> (پلی(اتیلن اکسید)-x - پلی(پروپیلن اکسید)-y - پلی(اتیلن اکسید)-x، (PEO)<sub>x</sub>(PPO)<sub>y</sub>(PEO)<sub>x</sub>) می‌باشند، این ترکیبات توانایی تشکیل ساختارهای کریستال-مایع را دارند. این نوع سطوح فعال می‌توانند برای سنتز گستره‌ای از مواد مزوپور مختلف با حفره‌های نسبتاً بزرگ در ترکیبات مختلف، تحت شرایط اسیدی به کار روند [۱۹].

## ۱-۸ عامل دار کردن کاتالیزورها

مواد سیلیکایی مزوپور از نظر کاتالیتیکی به خودی خود فعال نیستند. این مواد باید بوسیله برخی روش‌ها عامل دار شده تا به عنوان کاتالیزگر به کار روند.

چندین روش مختلف برای عامل‌دار کردن کاتالیزورها وجود دارد، در میان آنها دو روش که معمولاً برای مواد مزوپور استفاده می‌شود یکی عامل دار کردن مستقیم بوسیله اتصال فلز و دیگری از ابتدا اشباع کردن<sup>۳</sup> هستند [۱۹].

روش مستقیم یک روش تک ظرفی است، که پیش ماده‌های فلزی در طی سنتز اضافه شده و به درون شبکه اتصال می‌یابند. این روش تک ظرفی نسبتاً ساده است و امکان کنترل اندازه حفره، ساختار حفره و مقدار فلز در طی سنتز وجود دارد. اما شبکه به دلیل فلزات متصل شده پایداری حرارتی کمتری دارد [۲۰] و چون ضخامت دیواره مواد مزوپور در حدود ۱nm است، بخش عمده‌ای از فلزات اتصالی درون دیواره‌ها قرار گرفته‌اند و بنابراین سایت‌های کاتالیتیکی غیر قابل دسترس هستند.

روش دیگر (اشباع کردن) یک روش عامل دار کردن است که به طور گسترده برای تولید کاتالیزورهای ساپورت شده استفاده می‌شود و همچنین این روش در صنعت کاربرد دارد. در این روش یک محلول نمکی فلز به مقداری که حجم حفره را پر کند به ساپورت اضافه می‌شود سپس مواد خشک شده و به صورت پودر در می‌آیند [۲۱]. اگر ذرات فعال در سطح خارجی قرار نگیرند ممکن است برخی از فواید داشتن یک ساپورت مزوپور با ساختار حفره‌ای منظم و مشخص از دست بروند. بنابراین ممکن است این روش برای عامل دار کردن مواد مزوپور چندان مناسب نباشد.

به منظور اصلاح فعالیت کاتالیتیکی مواد مزوپور، به خصوص ایجاد سایت‌های فعال، برخی یون‌های فلزی به درون شبکه سیلیسی متصل یا بر روی سطح پیوند داده می‌شوند. پایداری کاتالیزگر در برخی فرآیندهای کاتالیتیکی کلاسیک مانند هیدروژن دار کردن و کراکینگ مهم است. هیدرولیز پل‌های Si-O-Si منجر به فروپاشی شبکه حفره‌ای می‌شود. بنابراین پایداری ساختاری بستگی به سطح تراکم در دیواره‌ها (مربوط به ضخامت دیواره) و همچنین تراکم سطحی گروه‌های سینالول دارد. این نشان می‌دهد که چرا

- 
- 1- Mesoporous silica molecular sieves
  - 2- Pluronics
  - 3- Incipient wetness impregnation