

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه بیرجند

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی آلی

عنوان:

سنتز کمپلکس پیریدین-پالادیوم تثبیت شده بر روی بستر نانو ذرات مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و کاربرد آن به عنوان کاتالیزور در تشکیل پیوند کربن-کربن

استاد راهنما:

دکتر سارا سبحانی

نگارش:

سمیرا اسمعیل زاده سلیمانی

دی ماه ۱۳۹۳

کلیه مزایا اعم از چاپ، تکثیر، نسخه برداری، ترجمه،
اقتباس برای دانشگاه بیرجند محفوظ می باشد.
نقل مطالب با ذکر منبع بلامانع است.



صورتجلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

فرم شماره ۱۰


با تاربات خداوند متعال جلسه دفاع از پایان نامه تحصیلی کارشناسی ارشد خانم / آقای سمیرا اسماعیل زاده به شماره دانشجویی: ۹۱۱۳۱۲۸۰۰۱ رشته شیمی: گرایش: آلی دانشکده: علوم
تحت عنوان: سنتز کمپلکس پیریا-بن-پالادیوم تثبیت شده بر روی بستر نانو ذرات مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و به کارگیری آن به عنوان کاتالیزور در تشکیل پیوند کربن-کربن

به ارزش: ۶ واحد در ساعت ۱۰ روز: یکشنبه مورخ: ۱۳۹۳/۱۰/۲۱

با حضور اعضای محترم جلسه دفاع و نماینده تحصیلات تکمیلی به شرح ذیل تشکیل گردید:

| امضاء | رتبه علمی | نام و نام خانوادگی | سمت |
|---|-----------|----------------------|------------------------|
|  | دانشیار | دکتر سارا سبحانی | استاد راهنمای اول |
| | | | استاد راهنمای دوم |
| | | | استاد مشاور اول |
| | | | استاد مشاور دوم |
|  | دانشیار | دکتر محمدعلی ناصری | داور اول |
|  | استادیار | دکتر مهتری سلیمی طبس | داور دوم |
|  | مربی | مهندس احمد حاجی زاده | نماینده تحصیلات تکمیلی |

نتیجه ارزیابی دفاع که منوط به ارائه اصلاحات پیشنهادی توسط هیئت داوران حداکثر ظرف مدت یکماه پس از تاریخ دفاع می باشد، به شرح زیر مورد تایید قرار گرفت:

قبول (با درجه عالی) و امتیاز: 
 ۱- عالی (۲۰-۱۹) ۲- بسیار خوب (۱۸-۱۸/۹۹) ۳- خوب (۱۶-۱۷/۹۹) ۴- قابل قبول (۱۴-۱۵/۹۹) * غیر قابل قبول

(بدیهی است عواقب آموزشی ناشی از عدم ارائه به موقع اصلاحات مزبور به عهده دانشجو می باشد)

تقدیم به مادر عزیزم

که گرمی وجودش به سردی خاک سپرده شد

هر لحظه در برابر من اشک ریختی

از چشم پرملال تو خواندم شکایتی

بیچاره من، که به همه اسگهای تو

هرگز نداشت راه کناهم نیابتی

سپاسگزاری

سپاس و ستایش خداوندی را سزااست که کسوت هستی را بر اندام موزون آفرینش پویشاید و تجلیات قدرت لایزال را در مظاهر و آثار طبیعت نمایان گردانید. با الهامن باید توبه تو تقرب می جویم و تورا به پیشگاه تو شفیع میاورم و از تو خواستارم به کرمت مرا به خودت نزدیک گردانی و یاد خود را به من الهام کنی و بر من رحمت آوری و به آنچه بهره و نصیب من ساخته امی خسودم قرار دهی و در همه حال به فروتنی ام واداری.

اکنون که بایاری خداوند این پایان نامه به اتمام رسیده است، بر خود لازم میدانم که از تمامی اساتید و تمامی بزرگواران که به هر نحو در اجرای پروژه و پیشرفت آن یاری رسانند، نهایت تقدیر و تشکر را داشته باشم. بدین وسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را نسبت به استاد راهنمای عزیز و بزرگوارم، سرکار خانم دکتر سبحانی ابراز میدارم که بدون راهنمایی های ارزنده و سعی صدر فراوان ایشان در مراحل پژوهش انجام این پروژه میسر نبود. همچنین مراتب قدردانی و تشکر خود را نسبت به اساتید ارجمند سرکار خانم دکتر سلیمی، و جناب آقای دکتر ناصری که زحمات داوران این پایان نامه را بر عهده داشتند، ابراز میدارم. از حضور جناب آقای مهندس حاجی زاده به عنوان نماینده تحصیلات تکمیلی در جلسه دفاعیه تشکر می‌کنم.

چکیده :

در این تحقیق، کاتالیزور هتروژن جدید بوسیله تثبیت کردن کمپلکس پالادیوم-پیریدین تثبیت شده بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ سنتز و بوسیله تکنیک‌های مختلف نظیر (ICP، XRD، TEM، SEM، CHN، FT-IR، TGA) شناسایی شد. از کاتالیزور سنتز شده بعنوان یک کاتالیزور جدید قابل بازیافت و ناهمگن در واکنش جفت شدن هک-میزوروکی، سونوگاشیرا و سوزوکی استفاده شد. کاتالیزور براحتی با استفاده از یک آهن‌ربا از محیط واکنش جدا شده و ده مرتبه بدون کاهش فعالیت مورد استفاده مجدد قرار گرفت.

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|-------|--|
| ۱ | فصل اول (تاریخچه) |
| ۱-۱ | مقدمه‌ای بر کاتالیزورها : |
| ۲-۱ | انواع کاتالیزورها:..... |
| ۱-۲-۱ | کاتالیزورهای همگن:..... |
| ۲-۲-۱ | کاتالیزورهای ناهمگن : |
| ۳-۱ | خصوصیات کاتالیزور ناهمگن : |
| ۱-۳-۱ | گزینش پذیری..... |
| ۲-۳-۱ | پایداری |
| ۴-۱ | مروری بر تثبیت کردن کاتالیزورهای همگن بر روی بسترهای مختلف : |
| ۵-۱ | خاصیت کاتالیزوری پیریدین:..... |
| ۶-۱ | اکسیدهای آهن بعنوان نانو ذرات مغناطیسی:..... |
| ۷-۱ | نانو ذرات پالادیوم : |
| ۸-۱ | کاتالیزور ناهمگن پالادیوم :..... |
| ۹-۱ | مروری بر واکنشهای جفت شدن کربن-کربن : |
| ۱۰-۱ | بررسی تشکیل پیوند کربن-کربن با استفاده از واکنش جفت شدن هک-میزوروکی : |
| ۱۱-۱ | بررسی تشکیل پیوند کربن-کربن با استفاده از واکنش جفت شدن سوزوکی-مایرا : |
| ۱۲-۱ | بررسی تشکیل پیوند کربن-کربن با استفاده از واکنش جفت شدن سونوگاشیرا-هاگی هارا : |
| ۱۳-۱ | اهداف :..... |
| ۱۸ | فصل دوم بخش تجربی..... |
| ۱-۲ | مواد و دستگاه های مورد استفاده:..... |
| ۲-۲ | دستورکار خشک کردن حلال ها :..... |
| ۱-۲-۲ | خشک کردن تولوئن :..... |
| ۲-۲-۲ | خشک کردن استون :..... |
| ۳-۲ | سنتز کاتالیزور نانو مغناطیس پالادیوم دارعامل دار شده با پیریدین : |

| | |
|----|---|
| ۲۰ | ۱-۳-۲ سنتز نانو ذرات مغناطیسی ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) |
| ۲۱ | ۲-۳-۲ سنتز نانو ذره مغناطیسی عامل دار شده با گوگرد |
| ۲۱ | ۳-۳-۲ سنتز نانوذره مغناطیسی عاملدار شده با پیریدین: |
| ۲۲ | ۴-۳-۲ تثبیت کمپلکس پالادیوم بر روی نانوذرات مغناطیسی: |
| ۲۲ | ۴-۲ روش عمومی تشکیل پیوند کربن-کربن با استفاده از واکنش هک در حضور کمپلکس پالادیوم تثبیت شده بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی: |
| ۲۲ | ۱-۴-۲ روش سنتز و اطلاعات طیفی E-ان- بوتیل سینامات: |
| ۲۲ | ۵-۲ روش عمومی تشکیل پیوند کربن-کربن با استفاده از واکنش سوزوکی مایرا در حضور کمپلکس پالادیوم تثبیت شده بر روی سطح نانوذرات مغناطیسی: |
| ۲۳ | ۱-۵-۲ روش سنتز و اطلاعات طیفی بی فنیل: |
| ۲۳ | ۶-۲ روش عمومی تشکیل پیوند کربن-کربن با استفاده از واکنش سونوگاشیرا هاگی-هارا در حضور کمپلکس پالادیوم تثبیت شده بر روی سطح نانو ذرات مغناطیسی: |
| ۲۴ | ۱-۶-۲ روش سنتز E-۱ و ۲-دی فنیل استیلن: |
| ۲۵ | فصل سوم: بحث و نتیجه گیری |
| ۲۵ | ۱-۳ مقدمه |
| ۲۶ | ۲-۳ سنتز کاتالیزور نانو مغناطیسی پالادیوم دار: |
| ۲۶ | ۳-۳ شناسایی کاتالیزور نانو مغناطیسی Pd-Pyridine- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| ۳۲ | ۴-۳ بهینه سازی شرایط واکنش در واکنش های جفت شدن کربن-کربن: |
| ۴۲ | ۵-۳ نتیجه گیری |
| ۴۴ | References |

فهرست جداول

صفحه

عنوان

| | |
|--|----|
| جدول ۱-۳: بهینه کردن شرایط واکنش جفت شدن هک-میزوروکی یدوبنزن، با نسبت مولی ۱ و N - | |
| بوتیل آکریلات با نسبت مولی (۱.۱) در شرایط مختلف..... | ۳۳ |
| جدول ۲-۳: سنتز پیوند کربن-کربن از طریق واکنش جفت شدن هک-میزوروکی در حضور کاتالیزور | |
| پالادیوم دار..... | ۳۴ |
| جدول ۳-۳: سنتز پیوند کربن-کربن از طریق واکنش جفت شدن سوزوکی مایرا در حضور کاتالیزور | |
| پالادیوم دار..... | ۳۷ |
| جدول ۴-۳: سنتز پیوند کربن-کربن از طریق واکنش جفت شدن سو نوگاشیرا هاگی هارا در | |
| حضور کاتالیزور پالادیوم دار..... | ۳۹ |

فهرست شکل ها

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| ۲۸ | شکل ۱-۳ : الگوی XRD مربوط به γ -Fe ₂ O ₃ و Pd-Pyridin- γ -Fe ₂ O ₃ |
| ۲۹ | شکل ۲-۳ : تصویر (الف و ب) SEM و (پ، ث، ت) HRTEM از کاتالیزور کاتالیزور Pd-Pyridine- γ -Fe ₂ O ₃ |
| ۳۰ | شکل ۳-۳: طیف FT-IR مربوط به mercapto-functionalized- γ -Fe ₂ O ₃ و Pd-Pyridin- γ -Fe ₂ O ₃ و Pyridine- γ -Fe ₂ O ₃ |
| ۳۱ | شکل ۴-۳ : نمودار TGA کاتالیزور Pd-Pyridine- γ -Fe ₂ O ₃ |
| ۳۱ | شکل ۵-۳ : نمودار XPS کاتالیزور Pd-Pyridine- γ -Fe ₂ O ₃ |
| ۳۲ | شکل ۶-۳ : نمودار VSM مربوط γ -Fe ₂ O ₃ و Pd-Pyridine- γ -Fe ₂ O ₃ |
| ۴۲ | شکل ۷-۳: جداسازی کاتالیزور از مخلوط واکنش بوسیله آهن ربا |
| ۴۳ | شکل ۸-۳ : قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور در سنتز ترکیب ۱ Pd-Pyridine- γ -Fe ₂ O ₃ |

فهرست شما

| صفحه | عنوان |
|------|--|
| 6 | (شمای ۱-۱) |
| 7 | (شمای ۲-۱) |
| 7 | شمای ۱-۳: شمایی از ساختار $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Fe_3O_4 |
| 8 | (شمای ۴-۱) |
| 8 | (شمای ۵-۱) |
| 10 | شمای ۱-۶: کمپلکسهای تثبیت شده پالادیوم |
| 12 | شمای ۱-۷: واکنش جفت شدن هک-میزوروکی |
| 12 | شمای ۱-۸: مکانیسم تبدیل در واکنش جفت شدن هک-میزوروکی Pd(II) به Pd(0) |
| 13 | شمای ۱-۸: مکانیسم تبدیل در واکنش جفت شدن هک-میزوروکی Pd(IV) به Pd(II) |
| 14 | شمای ۱-۱۰: سنتز دی آریل ها توسط سوزوکی |
| 15 | شمای ۱-۱۱: مکانیسم واکنش سوزوکی |
| 15 | شمای ۱-۱۲: واکنش انجام شده توسط سونوگاشیرا |
| 16 | شمای ۱-۱۳: مکانیسم واکنش سونوگاشیرا در غیاب فلز مس |
| 17 | شمای ۱-۱۴: کاتالیزور نانو مغناطیس Pd-pyridine- $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ |
| 27 | شمای ۳-۱: سنتز کاتالیزور نانو مغناطیس پالادیوم دار |
| 33 | شمای ۳-۲: واکنش جفت شدن هک-میزوروکی یدوبنزن با n -بوتیل آکریلات |
| 34 | شمای ۳-۳: واکنش جفت شدن هک-میزوروکی آریل هالیدها با ترکیبات غیر اشباع |
| 37 | شمای ۳-۴: واکنش جفت شدن سوزوکی مایرا آریل هالیدها با ترکیبات غیر اشباع |
| 40 | شمای ۳-۵: واکنش جفت شدن سونوگاشیرا هاگی هارا آریل هالیدها با ترکیبات غیر اشباع |

اختصارات

| | |
|----------------------------------|--|
| XRD | X-Ray Diffraction |
| SEM | Scanning Electron Microscopy |
| TEM | Transmission Electron Microscopy |
| HRTEM | High Resolution Transmission Electron Microscopy |
| TGA | Thermo gravimetric Analysis |
| BET | Brunauer-Emmett-Teller |
| VSM | Vibrating Sample Magnetometer |
| ICP | Inductively Coupled Plasma |
| FT-IR | Fourier Transform Infrared |
| CHN | Carbon-Hydrogen-Nitrogen |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance |
| S.F. | Solvent free |
| TLC | Thin Layer Chromatography |
| DIPEA | N,N-di isopropyl ethyl amine |
| Ipy ₂ BF ₄ | Bis (Pyridine) iodonium tetra fluora borat |
| TFA | Trifluoro acetic acid |
| TEOS | Trietoxy silan |

فصل اول

(تاریخچه)

۱-۱ مقدمه‌ای بر کاتالیزورها :

کاتالیزور یک ترکیب شیمیایی است که سرعت انجام واکنشی که به لحاظ ترمودینامیکی قابل انجام است در حضور آن افزایش می‌یابد بدون آنکه در طول فرآیند مصرف شود. کاتالیزورها علاوه بر افزایش سرعت بر گزینش پذیری واکنش‌ها نیز موثرند. کاتالیزور مسیر یا به عبارت دیگر مکانیسم جدیدی را برای واکنش فراهم می‌کند. در واقع کاتالیزور با کاهش انرژی فعال‌سازی لازم برای انجام یک واکنش مسیر انجام واکنش‌ها را تغییر می‌دهد. با وجود این کاتالیزورها روی وضعیت ترمودینامیکی اثری نداشته و انرژی واکنشگرها و فرآورده‌ها و میزان اختلاف آنها همواره ثابت است [۱].

۱-۲ انواع کاتالیزورها:

۱-۲-۱ کاتالیزورهای همگن:

کاتالیزورهای همگن با واکنش دهنده‌ها هم فاز می‌باشند. به بیان دیگر، ذرات کاتالیزور همگن می‌توانند به راحتی در مخلوط واکنش حل شوند. کاتالیزورهای همگن دارای بازدهی و گزینش پذیری بالایی هستند، اما عدم امکان بازیابی کاتالیزور از محیط واکنش، ناپایداری در دماهای بالا، و خالص سازی محصولات از معایب این کاتالیزورها به شمار می‌آید [۲].

۱-۲-۲ کاتالیزورهای ناهمگن :

در کاتالیزورهای ناهمگن، مواد واکنش دهنده و کاتالیزور در دو فاز مختلف قرار دارند و واکنش در مرز بین دو فاز انجام می‌شود. بر خلاف کاتالیزورهای همگن، امکان جداسازی آسان کاتالیزور امکان انجام واکنش در دماهای بالا و قابلیت بازیابی از جمله مزایای کاتالیزورهای ناهمگن است [۳].

کاتالیزورهای ناهمگن را می‌توان به دو دسته مجزا تقسیم بندی کرد:

(۱) کاتالیزورهای جامدی که در محیط واکنش نامحلولند مانند اکسیدهای فلزی، تریفلیت‌ها، هتروپلی

اسیدها، لوئیس اسیدها مانند $FeCl_3$ ، $Al(Otf)_3$ و غیره.

(۲) کاتالیزورهای همگنی که از طریق تثبیت کردن می‌توان آنها را به کاتالیزور ناهمگن تبدیل کرد.

۳-۱ خصوصیات کاتالیزور ناهمگن :

در صنایع امروز کاتالیزورها جایگاه ویژه‌ای به خود اختصاص داده‌اند. بخصوص در صنعت نفت و پتروشیمی بخش اعظمی از فرآیندها بصورت کاتالیزوری بویژه با کاتالیزورهای ناهمگن انجام می‌شود. بنابراین شناخت خصوصیات این نوع کاتالیزورها حائز اهمیت است.

۱-۳-۱-۱ گزینش پذیری^۱

همواره در انجام یک واکنش شیمیایی جدا از محصول‌های اصلی واکنش یکسری محصول‌های جانبی تولید می‌شوند که مطلوب نبوده و حذف این سری ترکیب‌ها از مخلوط واکنش به سختی انجام می‌شود. کاتالیزورها با گزینش پذیری بالا این توانایی را دارند که منجر به تولید محصول اصلی باراندمان بالاتری نسبت به محصولات فرعی شوند. گزینش پذیری معمولاً به شرایط انجام فرایند شیمیایی نظیر فشار، دما و ترکیب‌های شرکت کننده در واکنش بستگی دارد. همچنین طبیعت کاتالیزور نیز بر گزینش پذیری نوع محصول‌های تولیدی موثر است.

در برابری گزینش و فعالیت در صورتی که در یک فعل و انفعال تنوع محصولات زیاد باشد گزینش-پذیری کاتالیزور بر فعالیت آن ترجیح داده می‌شود. در این گونه واکنش‌ها با تغییر سایر شرایط واکنش مثلاً افزایش دما میزان فعالیت کاتالیزور را نیز افزایش می‌دهند هر چند که معمولاً افزایش دما باعث کاهش عمر کاتالیزور می‌شود.

۱-۳-۲ پایداری^۲

حفظ میزان فعالیت و گزینش‌پذیری یک کاتالیزور در طول زمان و طی انجام فرآیندهای مختلف شیمیایی پایداری کاتالیزور تعریف می‌شود. اکثر کاتالیزورهای ناهمگن هنگامی که در آزمایشگاه یا صنعت مورد استفاده قرار می‌گیرند با گذشت زمان از میزان فعالیتشان کم می‌شود. در واقع پایداری یک کاتالیزور ارتباط مستقیم با فعالیت آن دارد. عواملی که فعالیت کاتالیزور را تحت تاثیر قرار می‌دهند پایداری

¹ Selectivity

² Stability

کاتالیزور را هم به مرور زمان تحت تاثیر خود قرار می‌دهند. امروزه تکنیک‌های فراوانی در جهت سنتز کاتالیزورهایی که دارای طول عمر بالا با حفظ قدرت فعالیت خود هستند ارائه شده‌اند و تلاش برای ساخت چنین کاتالیزورهایی و کاربرد آنها در صنعت ادامه دارد. در ساخت کاتالیزور ناهمگن دو مسئله مهم فعالیت کاتالیزور و خواص مکانیکی فیزیکی و شیمیایی حتما باید مورد توجه قرار داد. علاوه بر این باید در نظر گرفت که کاتالیزور در دما و فشار عملی بتواند بر سرعت واکنش تا حد قابل قبولی تاثیر گذار باشد [۴].

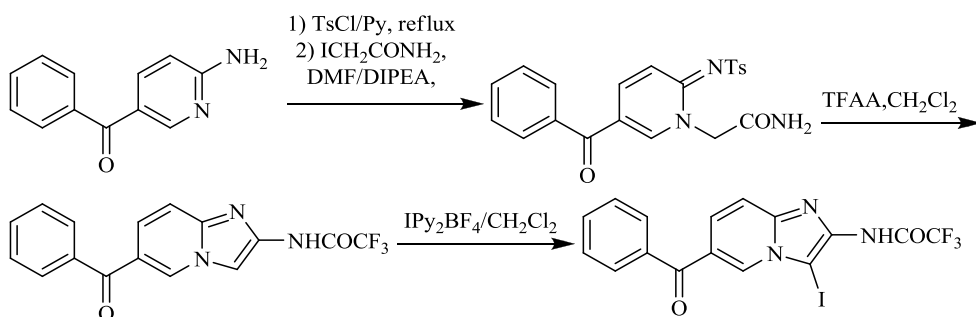
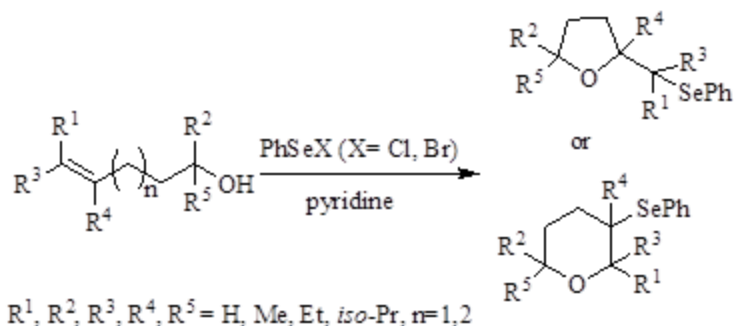
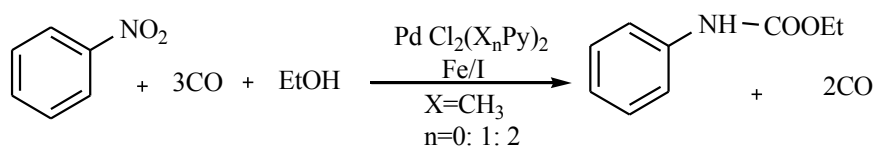
۴-۱ مروری بر تثبیت کردن کاتالیزورهای همگن بر روی بسترهای مختلف :

عمل تثبیت کردن، روشی جهت تبدیل کردن کاتالیزور همگن به ناهمگن می‌باشد. این عمل علاوه بر اینکه امکان جداسازی راحت و بازیافت مجدد کاتالیزورهای همگن را فراهم می‌کند، باعث تعدیل عملکرد کاتالیزورهای همگن از نظر انتخاب‌پذیری و فعالیت کاتالیزوری می‌شود [۵]. تثبیت کردن کاتالیزورهای گران قیمت بر روی سطوح جامد، علاوه بر اینکه منجر به بهبود روشهای جداسازی و بازیافت این کاتالیزورها شده، استفاده آنها را از نظر اقتصادی و صنعتی مقرون به صرفه می‌کند. عمل تثبیت کردن کاتالیزور بر روی بستر، می‌تواند هم به صورت جذب سطحی و هم به صورت پیوند شیمیایی انجام شود. زمانی که کاتالیزور به صورت جذب سطحی [۶] روی بستر قرار می‌گیرد، امکان بازیافت کاتالیزور با حفظ کارایی اولیه پس از انجام واکنش کاهش پیدا می‌کند. درحالیکه امکان بازیافت کاتالیزورهایی که با پیوند شیمیایی به بستر متصل می‌شوند تا چندین بار در واکنش‌های بعدی امکان‌پذیر است. پیوند شیمیایی بین بستر و کاتالیزور ناهمگن می‌تواند از طریق گروه‌های هیدروکسیل آزادی که بر روی سطح وجود دارد انجام شود [۷]. بسترهایی که به طور معمول مورد استفاده قرار می‌گیرند عبارتند از: آلومینا، سیلیکاژل، بسترهای طبیعی معدنی مانند خاک رس، زئولیت‌ها و بسترهای پلیمری مانند رزین‌ها [۶]. در بین بسترهای موجود، سطوح نانو بدلیل داشتن مزایایی از قبیل اندازه‌ی بسیار کوچک آنها که نسبت سطح به حجم بالایی را تولید می‌کند، کاندید بهتری برای تثبیت کردن کاتالیزورهای همگن است. با ورود فناوری نانو به عرصه صنعت و تهیه نانو کاتالیزورهای کارآمد که با وجود ناهمگن بودن، رفتاری نزدیک به کاتالیزورهای همگن دارند سرعت تولید محصولات شیمیایی افزایش یافته است [۸]. جداسازی و بازیافت کاتالیزورهای ناهمگن با صاف کردن و یا سانتریفیوژ صورت می‌گیرد که این روش‌ها باعث هدر رفت کاتالیزور به ویژه در مورد کاتالیزورهای نانو می‌شود. اما جداسازی نانو ذرات مغناطیسی مثل اکسید آهن به راحتی با یک میدان مغناطیسی خارجی صورت می‌گیرد که مانع از هدر رفت کاتالیزور می‌شود [۹].

کاتالیزورهای تثبیت شده روی سطح نانو ذره، انجام واکنش‌های چند مرحله‌ای را در یک مرحله ممکن می‌سازد که امتیازی مهم در واکنش‌های چند مرحله‌ای برای حذف واسطه‌های ناپایدار و کاهش محصولات جانبی به شمار می‌رود [۱۰]. با وجود مزایای بسیار این گونه بسترها، بازیابی دشوار کاتالیزورهای نانو ذره از مخلوط واکنش، به دلیل اندازه کوچک این ذرات، کاربرد آن‌ها را محدود کرده است [۱۱].

۵-۱ خاصیت کاتالیزوری پیریدین:

پیریدین به عنوان یک باز در واکنش‌های مختلف نظیر کربونیل‌دار کردن نیتروبنزن، حلقه‌زایی درون مولکولی آلکنول‌ها، متوکسی کربونیل‌دار کردن اکت-۱-ان، واکنش ناوناگل^۱ بین کتون‌های آروماتیک با سیانواستامید، آسیل‌دار کردن ترکیبات آکریلیک اسید کلراید و واکنش جفت شدگی اولمان^۲ مورد استفاده قرار گرفته است (شمای ۱-۱) [۱۲].

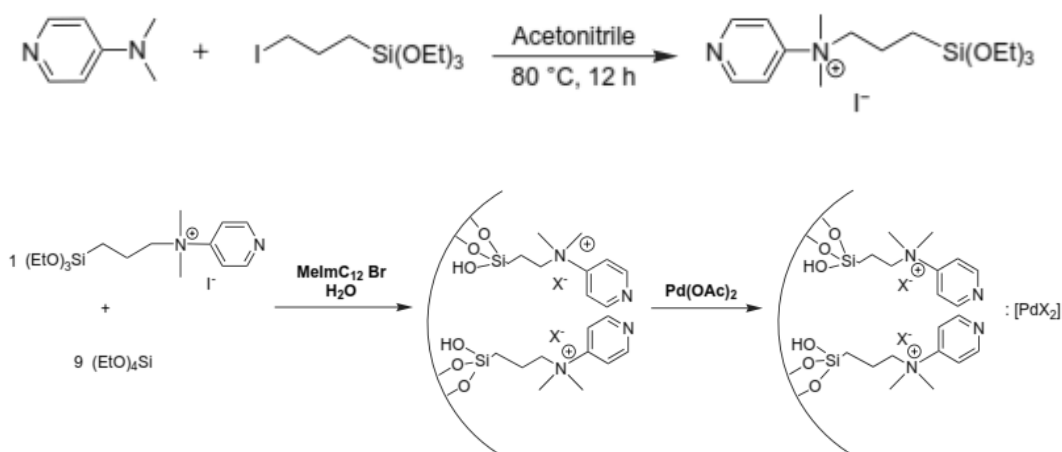


¹ Reaction Navnagl

² Ullmann Coupling Reaction

(شماى ۱-۱)

به دليل سميت و بوى بد پيريدين كار كردن با آن سخت است. از اين رو با استفاده از تثبيت كردن پيريدين بر روى بستر جامد مى توان از آن به عنوان يك كاتاليزور بى بو و قابل استفاده ي مجدد بهره برد. به عنوان مثال پس از هيدروليز TEOS با N و Nدى متيل پيريدين-۴-يل (۳-ترى اتوكسى سيلان-پروپيل)-آمونيم يديد و واكنش با پالاديوم استات نانوساختار هيبريدي سيليكاي عامل دار شده با پيريدين به عنوان كاتاليزور ناهمگن سنتز شده است. با استفاده از اين كاتاليزور در واكنش هك^۱ نتايج قابل قبولي گزارش شده است (شماى ۲-۱) [۱۳].



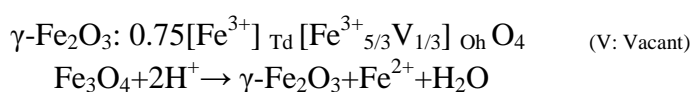
(شماى ۲-۱)

۱-۶ اكسيدهاى آهن بعنوان نانو ذرات مغناطيسي:

ماهيت مغناطيسي اكسيدهاى آهن روشى ساده براى بازيافت كاتاليزور از طريق اعمال يك ميدان مغناطيسي مناسب بوسيله يك آهن رباى خارجى ايجاد مى كند. اين روش جداسازى در مقايسه با روشهاى سانترifiوژ و صاف كردن، نياز به زمان و انرژى زيادى ندارد و از هدر رفتن كاتاليزور در حين فرآيند جداسازى جلوگیری مى كند. به علاوه اين روش باعث افزايش خلوص محصولات شده و هزينه ها را کاهش

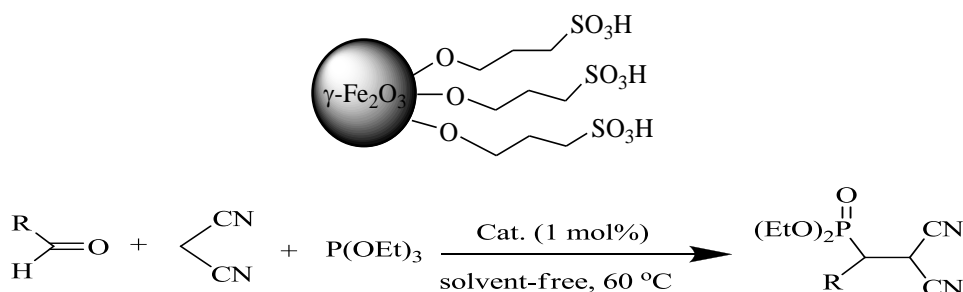
^۱ Heck Reaction

می‌دهد. از بین نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن یکی از پرکاربردترین اکسیدهای فلزی می‌باشد که در زمینه‌های علمی مورد استفاده قرار گرفته است. اکسید آهن شامل وستیت^۱، مگنتیت^۲ و (Fe₂O₃) است. وستیت خاصیت پارامغناطیس دارد، ساختار شیمیایی آن ناپایدار است [۱۴]. در دهه گذشته، تحقیقات با انواع مختلفی از اکسیدهای آهن افزایش یافته است. در این میان نانوذره‌های مغناطیسی مگمایت^۳ و مگنتیت به لحاظ سازگاری با محیط زیست، پایداری شیمیایی و گرمایی، مغناطیس‌پذیری بالا و همچنین سنتز آسان بیشتر مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۵]. در عین حال اکسید آهن به صورت مگنتیت پایدار نمی‌باشد و در حضور اکسیژن یا در محیط‌های اسیدی اکسید شده و به ماگمیت تبدیل می‌شود. شمایی از ساختار Fe₃O₄ و γ-Fe₂O₃ در زیر ارائه شده است [۱۶].



شمای ۱-۳: شمایی از ساختار Fe₃O₄ و γ-Fe₂O₃

با توجه به مزایای ذکر شده برای نانو ذرات مغناطیسی، از آنها برای تثبیت کردن کاتالیزورهای متعدد استفاده شده است. خواص سطحی کاتالیزورهای تهیه شده از قبیل آبدوستی، آبگریزی، واکنش‌پذیری سطح و خواص شیمیایی با توجه به نوع گروه عاملی ساپورت شده تغییر می‌کند. عامل‌دار کردن نانو ذرات مغناطیسی با گروه‌های عاملی متفاوت، قابلیت کاتالیز کردن واکنش‌های مختلف را برای این نوع کاتالیزورها فراهم می‌کند [۱۷]. به عنوان مثال عامل‌دار کردن γ-Fe₂O₃ با ۱-۳-پروپان سولتون منجر به تشکیل یک کاتالیزور اسیدی ناهمگن نانو مغناطیس عامل‌دار شده با *n*-پروپیل سولفونیت می‌شود. این کاتالیزور در واکنش افزایش مایکل برای سنتز بتا فسفونومالونیت‌ها در شرایط بدون حلال بکار گرفته شده است (شمای ۱-۴) [۱۸].



¹Wüstite

² Magnetite

³ Maghemite