



دانشکده‌ی علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

سنتز پلی وینیل پیرولیدون متصل شده بر روی سطح سیلیکا و کاربرد آن به عنوان
یک کاتالیست کمک کننده حلال در واکنشهای آلی

و

سنتز نانو ذرات پالادیم روی سطح پلی وینیل ایمیدازول و پلی وینیل پیرولیدون
متصل شده به سطح سیلیکا و کاربرد آن به عنوان یک کاتالیست ناهمگن در انجام
واکنشهای جفت شدن کربن-کربن

به وسیله ی:

حامد الهیاری

استاد راهنما:

پروفسور بهمن تمامی

شهریور ۱۳۸۸

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

به نام خدا

اظهار نامه

اینجانب حامد الهیاری (۸۵۰۳۵۹) دانشجوی رشته شیمی گرایش آلی-پلیمر دانشکده ی علوم، اظهار می کنم که این پایان نامه حاصل پژوهش خودم بوده و در جا هایی که از منابع دیگران استفاده کرده ام، نشانی دقیق و مشخصات کامل آن را نوشته ام. همچنین اظهار می کنم که تحقیق و موضوع پایان نامه ام تکراری نیست و تعهد می نمایم که بدون مجوز دانشگاه دستاورد های آن را منتشر ننموده و یا در اختیار غیر قرار ندهم. کلیه حقوق این اثر مطابق با آیین نامه مالکیت فکری و معنوی متعلق به دانشگاه شیراز است.

نام و نام خانوادگی : حامد الهیاری
تاریخ و امضا : ۸۸/۱۲/۲۱

به نام خدا

سنتز پلی وینیل پیرولیدون متصل شده بر روی سطح سیلیکا و کاربرد آن به عنوان
یک کاتالیست کمک کننده حلال در واکنشهای آلی

و

سنتز نانو ذرات پالادیم روی سطح پلی وینیل ایمیدازول و پلی وینیل پیرولیدون
متصل شده به سطح سیلیکا و کاربرد آن به عنوان یک کاتالیست ناهمگن در انجام
واکنشهای جفت شدن کربن-کربن

به وسیله ی:

حامد الهیاری

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیتهای تحصیلی برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته

شیمی (پلیمر-آلی)

از

دانشگاه شیراز

شیراز- ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: عالی

دکتر بهمن تمامی، استاد بخش شیمی (رئیس کمیته و استاد راهنما).....
دکتر ناصر ایران پور، استاد بخش شیمی.....
دکتر علی خلفی نژاد، استاد بخش شیمی.....

شهریور ۱۳۸۸

تقدیم به بهترینهای زندگی:

پدر و مادر

و
نامزد عزیزم

سپاسگزاری

سپاس خدای قادر مطلق را که به من فرصت و توانایی داد تا یک مرحله دیگر از زندگیم را به پایان برسانم. از استاد گرامی و بزرگوایم جناب آقای دکتر تمامی متشکرم که با راهنمایی های ارزشمند خود در انجام هر چه بهتر این پژوهش مرا یاری کردند.

از اساتید ارجمند جناب آقای دکتر خلفی نژاد و جناب آقای دکتر ایرانپور که بعنوان اساتید مشاور در تصحیح این رساله مرا مساعدت نمودند کمال تشکر را دارم.

سپاس بی شائبه خود را از خانواده ام که بزرگوایان همواره مشوق اصلی من در تمام دوران تحصیل بوده اند، ابراز داشته و موفقیت خود را از آغاز دوران تحصیل تاکنون مرهون زحمات بی دریغ آنها می دانم از دوستانم که در این مدت صمیمانه نهایت همکاری و همراهی را با من داشتند، سپاسگزاری می کنم.

چکیده

سنتز پلی وینیل پیرولیدون متصل شده بر روی سطح سیلیکا و کاربرد آن به عنوان یک کاتالیست کمک کننده حلال در واکنشهای آلی

و

سنتز نانو ذرات پالادیم روی سطح پلی وینیل ایمیدازول و پلی وینیل پیرولیدون متصل شده به سطح سیلیکا و کاربرد آن به عنوان یک کاتالیست ناهمگن در انجام واکنشهای جفت شدن کربن-کربن

توسط :

حامد الهیاری

پلی وینیل ایمیدازول و پلی وینیل پیرولیدون متصل شده به سطح سیلیکا از طریق فرایند پلیمریزاسیون رادیکالی سنتز شدند. این دو کاتالیست هتروژن توسط روشهای FT-IR و TGA شناسایی شدند. پلی وینیل پیرولیدون متصل شده به سطح سیلیکا به عنوان یک کاتالیست ناهمگن کمک کننده حلال در انجام واکنشهای جایگزینی نوکلئوفیلی آلکیل هالیدها با یونهای تیوسیانات، سیانید، آزید و فنوکسید به کار برده شد.

این کاتالیزور واکنشهای را با راندمان بالا و در زمان کوتاه در محیط آبی تحت شرایط باز روانی تسریع می کنند. این کاتالیزورهای پلیمری می توانند چندین مرتبه بدون تغییر کارایی و یا از دست دادن ظرفیت مورد استفاده قرار گیرند.

یک کاتالیست جدید براساس نانو ذرات پالادیم سوار شده بر روی سطح پلی وینیل ایمیدازول و پلی وینیل پیرولیدون متصل شده به سطح سیلیکا سنتز شده. این دو کاتالیست توسط روشهای XRD و TEM شناسایی و حضور نانو ذرات با اندازه تقریبی ۱۰ نانو متر به اثبات رسید.

در ادامه ای کاتالیزورهای ناهمگن برای انجام واکنشهای هک و سونوگاشیرو بکار گرفته شد. این کاتالیزورها واکنشهای را با راندمان بالا و در زمان کوتاه در محیط آبی تسریع می کنند. این کاتالیزورهای سنتز شده می توانند چندین مرتبه بدون تغییر کارایی و یا از دست دادن ظرفیت مورد استفاده قرار گیرند.

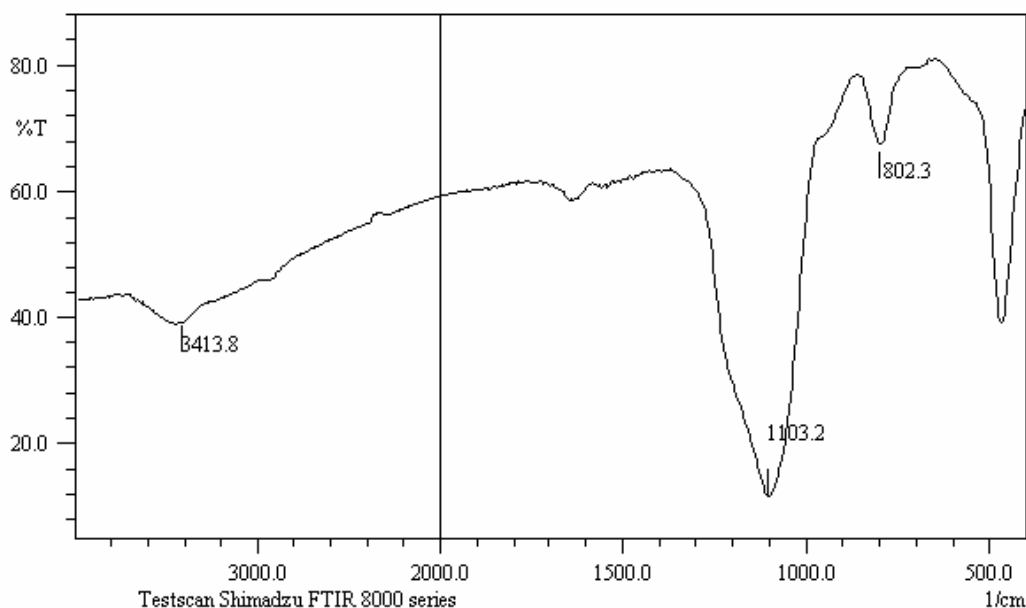
فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۲	۱,۲. سنتز پلی وینیل پیرولیدون و پلی وینیل امیدازول متصل شده به سیلیکا
۶	۱,۳. واکنش جایگزینی هسته دوستی الکیل هالیدها با یون تیو سیانات با استفاده از پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلیکا به عنوان یک کاتالیزور پلیمری در محیط آبی
۹	۱,۴. واکنش جایگزینی هسته دوستی الکیل هالیدها با یون سیانید با استفاده از پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلیکا به عنوان یک کاتالیزور پلیمری در محیط آبی
۱۱	۱,۵. واکنش جایگزینی هسته دوستی الکیل هالیدها با یون ازید با استفاده از پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلیکا به عنوان یک کاتالیزور پلیمری در محیط آبی
۱۳	۱,۶. واکنش جایگزینی هسته دوستی الکیل هالیدها با یون فن اکساید با استفاده از پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلیکا به عنوان یک کاتالیزور پلیمری در محیط آبی
۱۶	۱,۷. بررسی قابل بازیافت بودن کاتالیست
۱۶	۱,۸. نتیجه گیری
۱۷	۱,۹. کمپلکس کردن $PdCl_2$ با پلی وینیل پیرولیدون و پیل وینیل امیدازول سوار شده بر روی سطح سیلیکا
۱۸	۱,۱۰. شناسایی کاتالیستهای سنتز شده
۱۹	۱,۱۰,۲. بررسی طیف میکروسکوپ الکترونی کاتالیستهای مربوطه:
۲۰	۱,۱۱: کاربرد کاتالیستهای سنتزی مربوطه به عنوان کاتالیستهای ناهمگن در انجام واکنشهای جفت شدن کربن
۲۶	۱,۱۱,۱. واکنش هک بین بوتیل اکریلات و استایرن با اریل هالیدها در حضور کاتالیستهای ناهمگن سنتز شده
۲۹	۱,۱۲: نتیجه گیری:
۷	جدول ۱: واکنش انواع الکیل هالیده با یون تیو سانات در حضور کاتالیزور پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلیکا در محیط آبی

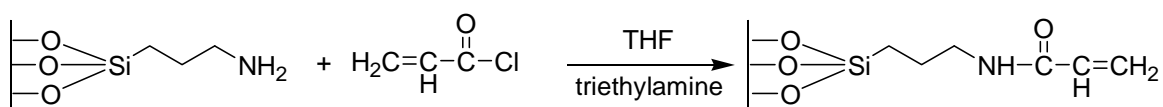
- ۸ جدول ۲: واکنش بوتیل برماید با یون تیو سیانات در حضور کاتالیزورهای ناهمگن مختلف که در نوشتجات گزارش شده است
- ۹ جدول ۳: واکنش انواع الکیل هالیده با یون سیانید در حضور کاتالیزور پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلکا در محیط آبی
- ۱۰ جدول ۴: واکنش بوتیل برماید با یون سانید در حضور کاتالیزورهای ناهمگن مختلف که در نوشتجات گزارش شده است
- ۱۲ جدول ۵: واکنش انواع الکیل هالیده با یون ازید در حضور کاتالیزور پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلکا در محیط آبی
- ۱۳ جدول ۶: واکنش بوتیل برماید با یون سانید در حضور کاتالیزورهای ناهمگن مختلف که در نوشتجات گزارش شده است
- ۱۴ جدول ۷: واکنش انواع الکیل هالیده با یون فن اکساید در حضور کاتالیزور پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلکا در محیط آبی
- ۱۵ جدول ۸: واکنش بوتیل برماید با یون سانید در حضور کاتالیزورهای ناهمگن مختلف که در نوشتجات گزارش شده است
- ۱۶ جدول ۹: واکنش بین پارا نیترو بنزیل کلراید با یون ازید در حلال آب با استفاده از کاتالیست بازیافت شده.
- ۲۱ جدول ۱۰: واکنش هک بین بوتیل اکریلات و اریل هالیده‌های مختلف
- ۲۲ جدول ۱۱: واکنش هک بین استایرن و اریل هالیده‌های مختلف
- ۲۴ جدول ۱۲: بررسی قابلیت بازیافت کاتالیست در واکنش هک بین بوتیل اکریلات و استایرن
- ۲۵ جدول ۱۳: مقایسه کارای کاتالست سنتز شده را با سایر کاتالیستهای مورد استفاده در انجام واکنش هک
- ۲۷ جدول ۱۴: واکنش سونوگاشیرو بین فنیل استیلن و اریل هالیده‌های مختلف
- ۲۸ جدول ۱۵: بررسی قابلیت بازیافت کاتالیست در واکنش سونوگاشیرو.

۱,۱ . سنتز اکریل امیدو پروپیل سیلیکا:

اکریل امیدو پروپیل سیلیکا بوسیله واکنش بین امینو پروپیل سیلیکا ژل (طیف ۱) و اکریل کلراید در حضور حلال THF تهیه میشود (شکل ۱).

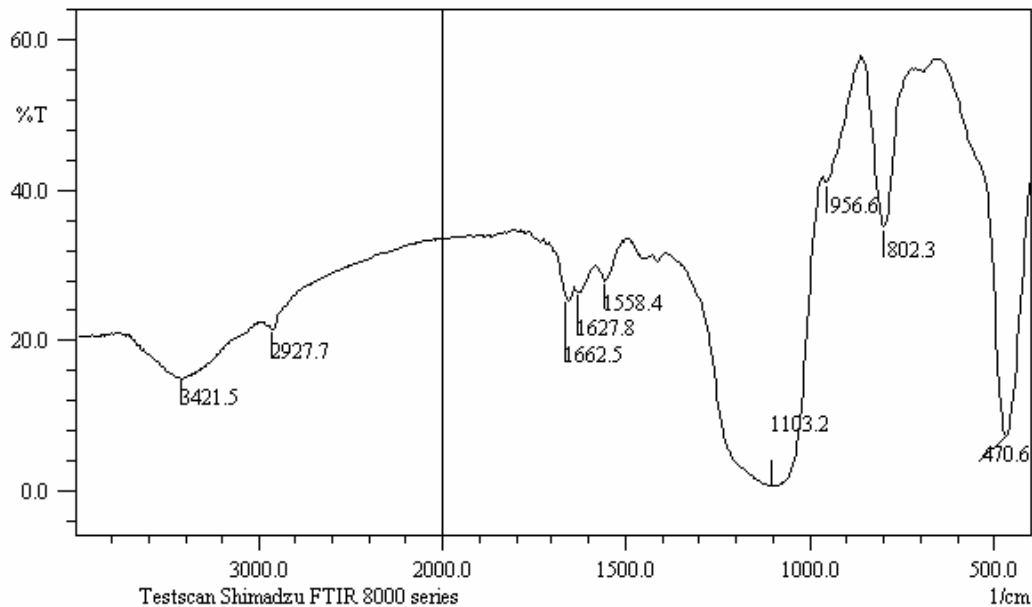


طیف ۱: FT-IR آمینو پروپیل سیلیکا ژل



شکل ۱

برای شناسایی سیلیکای عامل دار شده از تکنیک FT-IR استفاده کردیم (طیف ۲)،

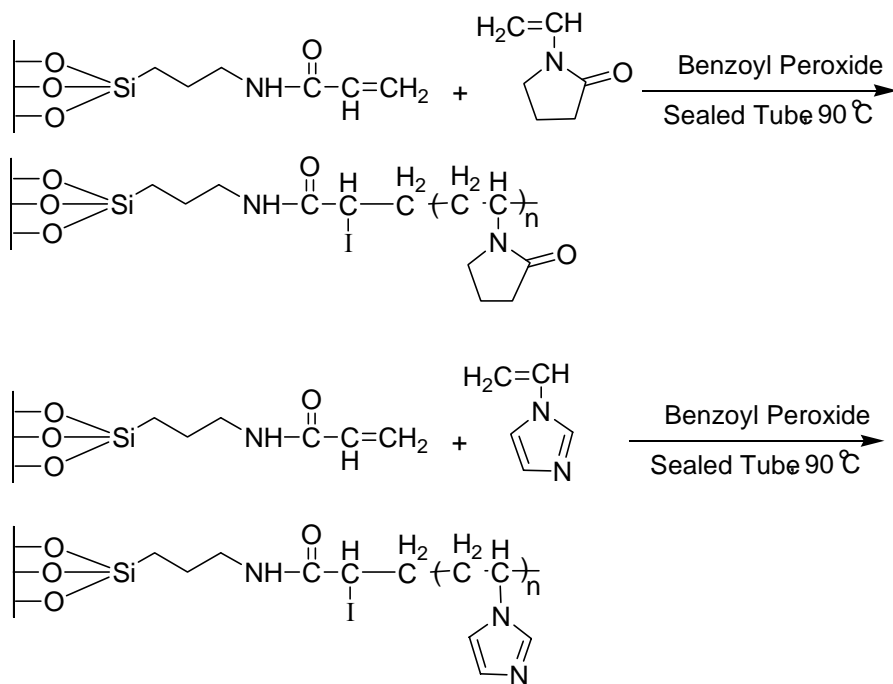


طیف FT-IR: ۲ اکریل امیدو پروپیل سیلیکا

مقدار گروه اکریلات متصل شده به سیلیکا از طریق روش وزن سنجی بدست آمد ۰,۹ میلی مول گروه اکریلات بر هر گرم از سیلیکا.

۱,۲. سنتز پلی وینیل پیرولیدون و پلی وینیل امیدازول متصل شده به سیلیکا.

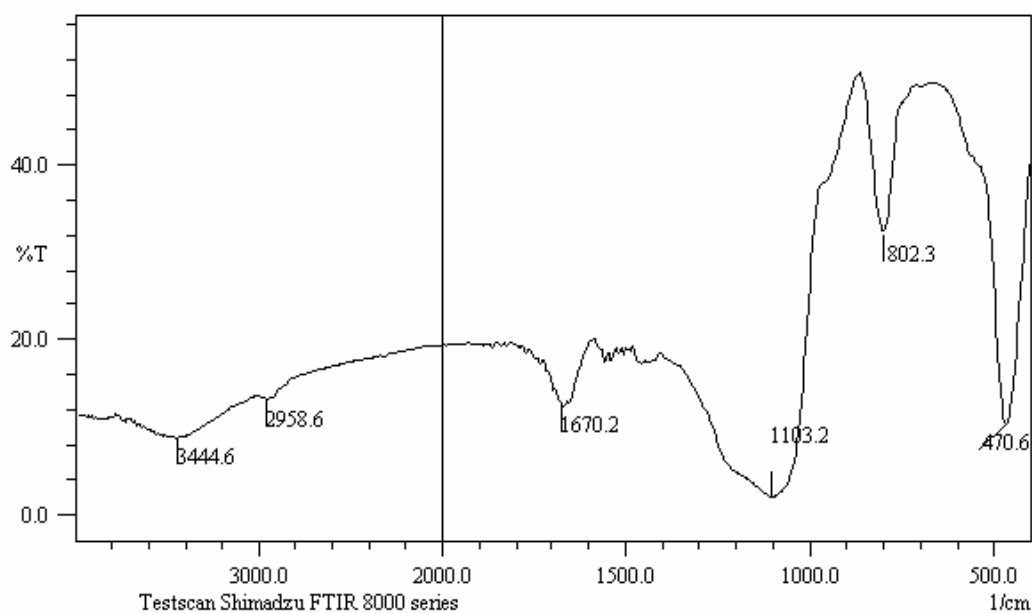
پلی وینیل پیرولیدون و پلی وینیل امیدازول از طریق فرایند پلیمریزاسیون رادیکالی در حضور آغاز گر بنزوئیل پراکساید بر روی سطح سیلیکا سوار میشوند (شکل ۲).



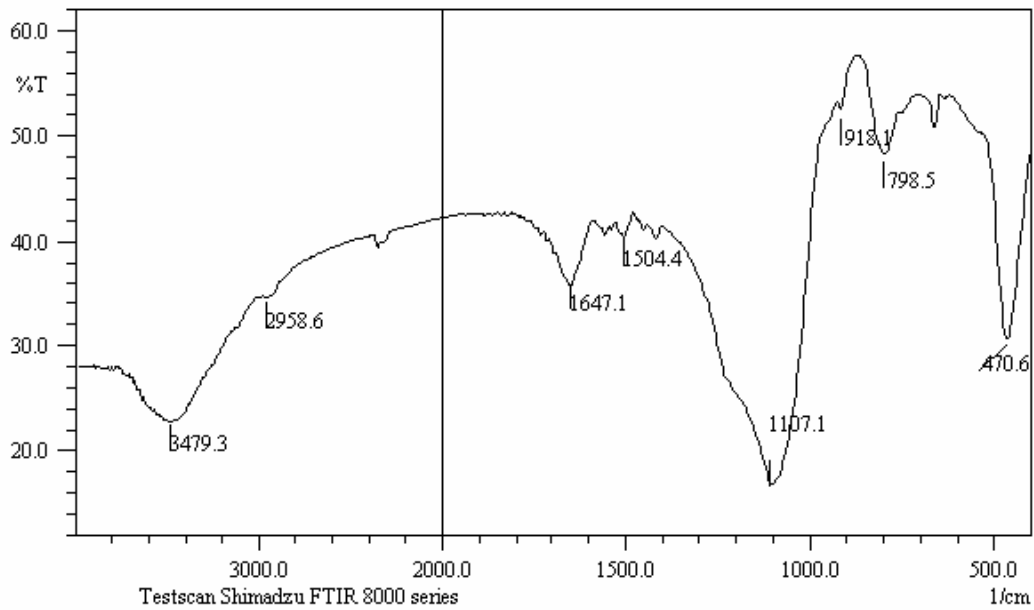
I= initiator fragment

شکل ۲

برای شناسایی محصولات مرد نظر از تکنیک FT-IR استفاده کردیم (طیف ۳،۴).



طیف ۳: FT-IR پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سیلیکا



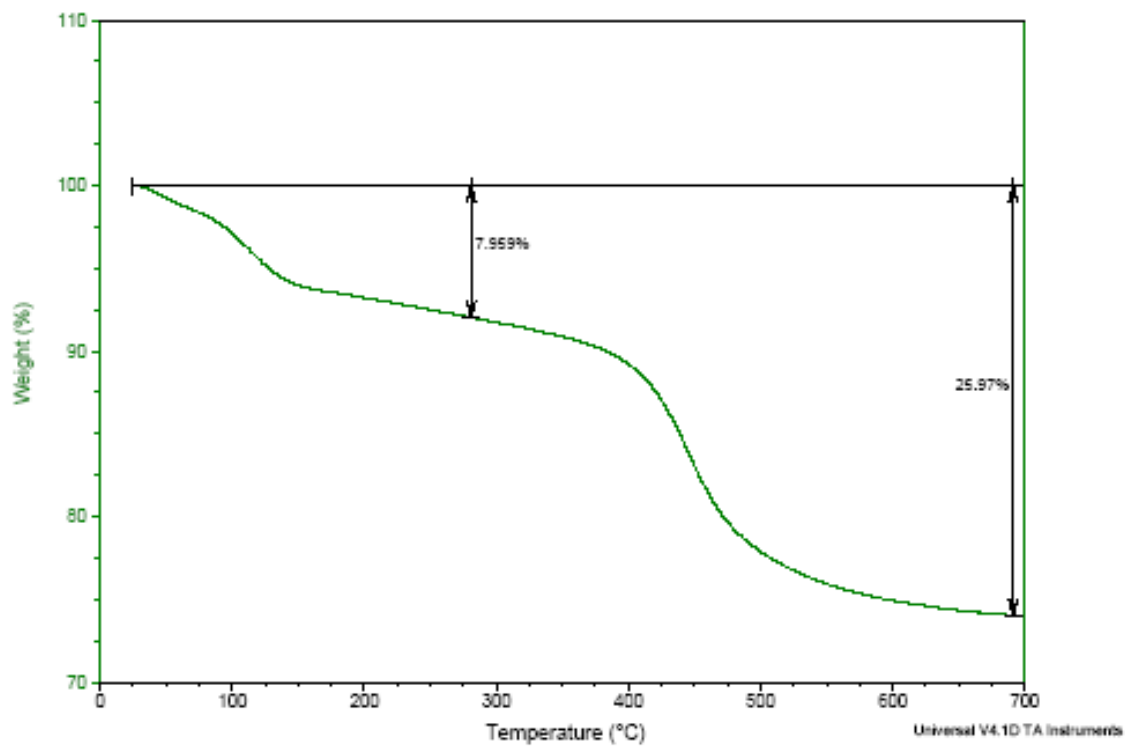
طیف FT-IR: ۴ پلی وینیل ایمیدازول سوار شده بر روی سیلیکا

برای اندازه گیری مقدار پلیمر سوار شده بر روی سیلیکا از تکنیک وزن سنجی و TGA استفاده کردی و مقدار ۱,۲ میلی مول بر گرم سیلیکا برای پلی وینیل پیرولیدون و مقدار ۱,۳ میلی مول بر گرم سیلیکا برای پلی وینیل ایمیدازول بدست آمد (طیف ۵,۶)

Sample: PVP.G.SI-3
Size: 4.9210 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...TGA\Fotouhi\brown\pvp-g-sl.001
Operator: Fotouhi
Run Date: 2008-02-04 14:03
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189

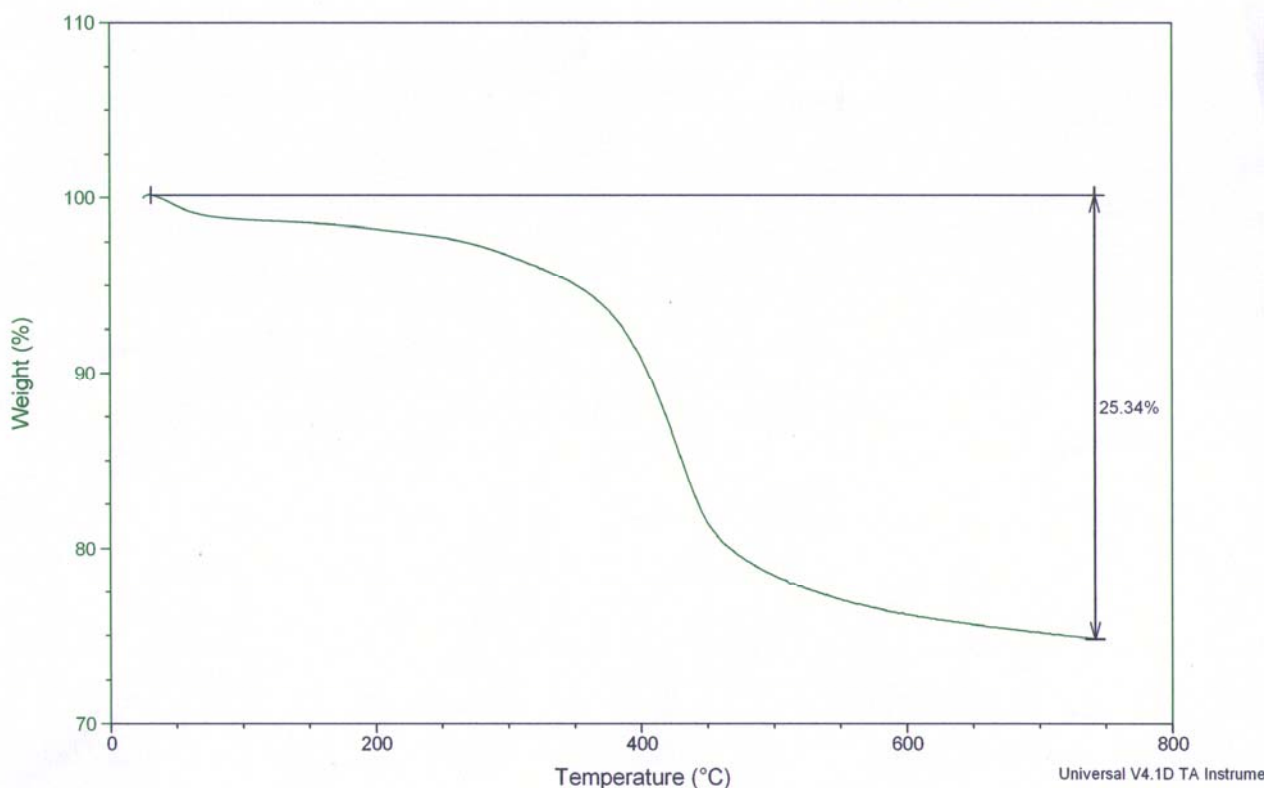


طیف ۵ TGA: پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سیلیکا

Sample: SI-imidazol
Size: 3.5120 mg
Method: Ramp

TGA

File: C:\...Fotouhi\chemistry\SI-imidazol.001
Operator: Fotouhi
Run Date: 2008-07-13 23:24
Instrument: TGA Q50 V6.3 Build 189

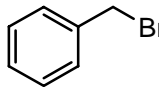
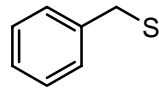
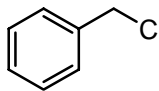
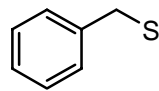
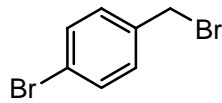
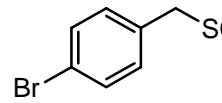
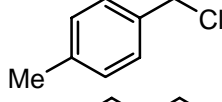
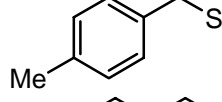
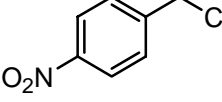
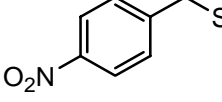
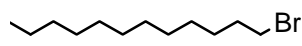
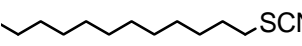
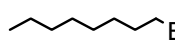
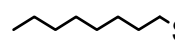
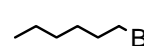
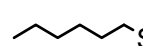
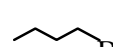
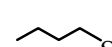
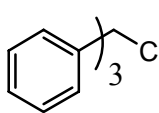
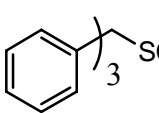
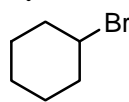
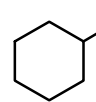
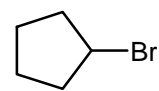
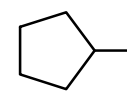


طیف ۶ TGA: پلی وینیل ایمیدازول سوار شده بر روی سیلیکا

۱,۳. واکنش جایگزینی هسته دوستی الکیل هالیده با یون تیو سیانات با استفاده از پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلیکا به عنوان یک کاتالیزور پلیمری در محیط آبی

واکنش انواع الکیل هالیده با یون تیو سیانات در حضور کاتالیزور پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلیکا در محیط آبی در شرایط رفلاکس انجام گرفت. محصولات مورد نظر در زمانهای کوتاه با بازدهی خوبی بدست آمد. نتایج مربوطه در زیر آورده شده است (جدول ۱).

جدول ۱: واکنش انواع الکیل هالیده با یون تیو سانات در حضور کاتلیزور پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلکا در محیط آبی:

				(%)
۱			۸ دقیقه	۹۵
۲			۱۵ دقیقه	۹۰
۳			۸ دقیقه	۹۵
۴			۱۵ دقیقه	۹۰
۵			۲۰ دقیقه	۹۳
۶			۱۷ ساعت	۷۰
۷			۱۶ ساعت	۸۰
۸			۱۵ ساعت	۸۰
۹			۱۰ ساعت	۷۵
۱۰			۱ ساعت	۹۵ (۸۵، ۱۵)
۱۱			۱۲ ساعت	۸۰
۱۲			۱۲ ساعت	۸۵

گروه‌های بنزیلی در مدت زمان کوتاه‌تری واکنش می‌دهند. واکنشگرهای شامل گروه‌های الکترون کشنده دارای واکنش پذیری کمتری نسبت به گروه‌های الکترون دهنده می‌باشند. جدول ۲ نتایج حاصل از سایر روش‌های گزارش شده با نتایج حاصل از کار ما را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌کنید کار در این تحقیق دارای مزیت‌های زیادی نسبت به سایر کارهای انجام گرفته می‌باشد که از جمله آن میتوان به زمان کم انجام واکنش، بازده بالا و استفاده از آب به عنوان محیط سبز در انجام واکنش ذکر کرد.

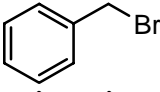
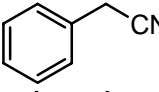
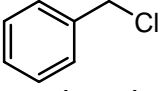
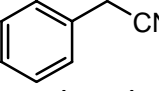
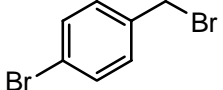
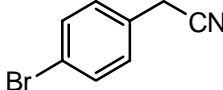
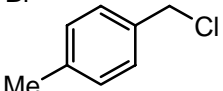
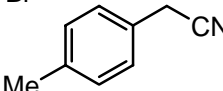
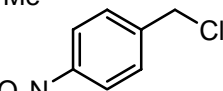
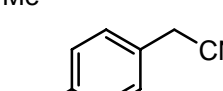
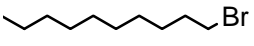
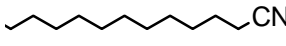
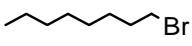
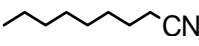
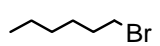
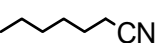
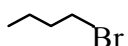
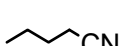
جدول ۲: واکنش بوتیل برماید با یون تیو سیانات در حضور کاتالیزورهای ناهمگن مختلف که در نوشتجات گزارش شده است

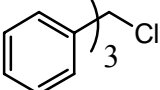
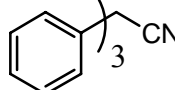
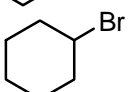
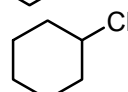
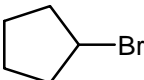
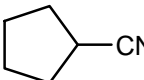
ردیف	کاتالیستها	شرایط	منبع
۱	Lauryl-N۶۶(۱۹) ^a	H ₂ O, T ^b /۱۰۰°C/۲۴h/۹۲٪	۱۱۶
۲	Octyl-N۶۶(۲۵) ^a	H ₂ O, T/۱۰۰°C/۲۴h/۷۵٪	۱۱۶
۳	$(\text{Ps})-\text{S}^+(\text{Me}_3)_2, \text{CH}_3\text{SO}_4^-$	H ₂ O, T/۱۰۰°C/۲۴h/۸۰٪	۱۷۱
۴	$(\text{Ps})-\text{S}(=\text{O})-\text{CH}_3$	H ₂ O, T/۱۰۰°C/۲۴h/۷۸٪	۱۷۵b
۵	$(\text{Ps})-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	H ₂ O, T/۱۰۰°C/۲۴h/۸۷٪	۱۷۵c
۶	$(\text{Py})-\text{S}(\text{CH}_2)_6\text{S}$	H ₂ O, T/۱۰۰°C/۲۴h/۶۴٪	۱۷۷
۷	$(\text{Ps})-\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_7\text{O})$	H ₂ O, T/۱۰۰°C/۲۴h/۳۶-۹۸٪	۱۴۴
۸	$(\text{Ps})-\text{CH}_2\text{NHCN}(\text{CH}_3)_2$	H ₂ O, T/۱۰۰°C/۲۴h/۶۷٪	۱۴۲
۹	$(\text{Ps})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{H})=\text{C}(\text{Me})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}((\text{CH}_2)_2\text{O})_n\text{Me}$	H ₂ O, T/۱۰۰°C/۲۴h/۹۹٪	۱۴۵
۱۰	$(\text{Ps})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{Me})_3, \text{Cl}^-$	H ₂ O/reflux/۴h/۸۵٪	۶۷a
۱۱	poly (vinylpyrrolidone)-grafted silica	H ₂ O/reflux/۱۶h/۸۰٪	-

۱,۴. واکنش جایگزینی هسته دوستی الکیل هالیدها با یون سیانید با استفاده از پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلکا به عنوان یک کاتالیزور پلیمری در محیط آبی

واکنش انواع الکیل هالیدها با یون سیانید در حضور کاتالیزور پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلکا در محیط آبی در شرایط رفلاکس انجام گرفت. محصولات مورد نظر در زمانهای کوتاه با بازدهی خوبی بدست آمد. نتایج مربوطه در زیر آورده شده است (جدول ۳).

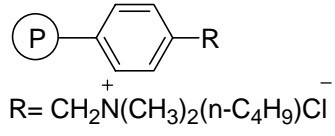
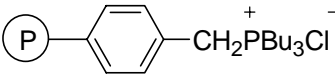
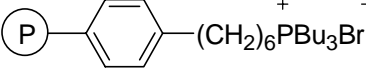
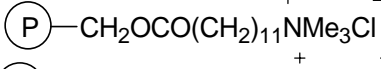
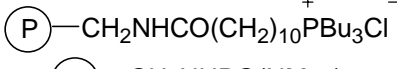
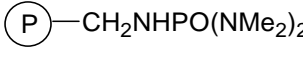
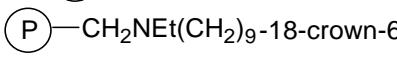
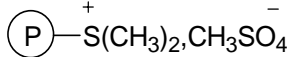
جدول ۳: واکنش انواع الکیل هالیدها با یون سیانید در حضور کاتالیزور پلی وینیل پیرولیدون سوار شده بر روی سطح سیلکا در محیط آبی

				(%)
۱			۴۰ دقیقه	۹۵
۲			۹۰ دقیقه	۹۶
۳			۴۰ دقیقه	۹۵
۴			۲ ساعت	۹۳
۵			۷۰ دقیقه	مخاوط
۶			۱۶ ساعت	۷۰
۷			۱۴ ساعت	۷۵
۸			۱۴ ساعت	۷۵
۹			۱۳ ساعت	۷۰

۱۰			۱ ساعت	۹۵
۱۱			۱۲ ساعت	۸۰
۱۲			۱۲ ساعت	۸۷

گروه‌های بنزیلی در مدت زمان کوتاه‌تری واکنش می‌دهند. واکنشگرهای شامل گروه‌های الکترون کشنده دارای واکنش پذیری کمتری نسبت به گروه‌های الکترون دهنده می‌باشند. جدول ۴ نتایج حاصل از سایر روش‌های گزارش شده با نتایج حاصل از کار ما را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌کنید کار در این تحقیق دارای مزیت‌های زیادی نسبت به سایر کارهای انجام گرفته می‌باشد که از جمله آن می‌توان به زمان کم انجام واکنش، بازده بالا و استفاده از آب به عنوان محیط سبز در انجام واکنش ذکر کرد.

جدول ۴: واکنش بوتیل برماید با یون سانید در حضور کاتالیزورهای ناهمگن مختلف که در نوشتجات گزارش شده است

ردیف	کاتالیستها	شرایط	منبع
۱		Benzene, H ₂ O/۱۱۰°C/۴h/۹۲% or T ^b , H ₂ O/۱۱۰°C/۱۵h/۹۸%.	۱۸۵
۲		T, H ₂ O/۱۱۰°C/۸h/۹۰%.	۱۹۰
۳		T, H ₂ O/۹۰°C/۲h/۸۰%.	۱۸۸
۴		H ₂ O/۱۰۰°C/۴h/۱۰۰%.	۱۹۶
۵		H ₂ O/۹۰°C/۹h/۱۰۰%.	۱۸۶
۶		H ₂ O/۸۰°C/۱h/۹۵%.	۱۸۷
۷		H ₂ O, T/۹۰°C/۷h/۹۵%.	۱۸۹
۸		T, H ₂ O/۱۰۰°C/۲۴h/۹۸%.	۱۷۱ ^a