



دانشگاه صنعتی اربیل
دانشکده علوم
گروه آموزشی شیمی کاربردی

پایان نامه جهت دریافت پایان نامه کارشناسی ارشد
رشته شیمی گرایش آلی

بررسی واکنش‌های کوپلینگ با استفاده از یک کمپلکس پیریدینی پالادیوم (II)، تثبیت شده بر روی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{SBA-15}$

پژوهشگر:

لیلا رحیمی

استاد راهنما:

پروفسور یعقوب منصور

استاد مشاور:

آقای آیت نوری

تیر ۱۳۹۸

عنوان و نام پدیدآور:	بررسی واکنش‌های کوپلینگ با استفاده از یک کمپلکس پیریدینی پالادیوم (II)، تثبیت شده بر روی نانوذرات Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ @SBA-15 / لیلا رحیمی
استاد راهنما:	پروفیسور یعقوب منصوری
استادان مشاور:	آیت نوری
تاریخ دفاع:	۹۸/۴/۱۰
تعداد صفحات:	۸۳ ص.
شماره پایان‌نامه:	نام گروه / شماره پایان‌نامه

چکیده:

هدف: هدف از این پروژه پژوهشی ساخت یک نانوکاتالیزور مغناطیسی هتروژن بر پایه پالادیوم و استفاده از آن در واکنش‌های جفت شدن هک، هیاما و سوزوکی می‌باشد.

روش‌شناسی پژوهش: در ابتدا هسته نانو ذرات مغناطیسی Fe₃O₄ به کمک روش هم رسوبی سنتز شد، با پوشش سیلیکایی پوشانده شد و سپس در بین کانال‌های سیلیکای متخلخل SBA-15 قرار گرفت. سطح آن با لیگاند (TMSPCA=N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)picolinamide) سایلیله شد و با فلز Pd(II) در حلال اتانول کئوردینه شد.

یافته‌ها: در این پروژه کاتالیزور مغناطیسی سنتز شده با تکنیک‌های FT-IR، EDX، TGA، XRD، TEM، SEM، BET، VSM شناسایی شد نانو کاتالیزور مغناطیسی پس از بهینه‌سازی شرایط، در واکنش‌های جفت شدن هک و هیاما و سوزوکی استفاده شد. مشتقات مختلف تهیه شدند. در این بین آریل‌یدیدها و آریل‌برمیدها نتایج بهتری نشان دادند و کاتالیزور فعالیت خوبی از خود نشان داد و چندین بار مورد استفاده قرار گرفت.

نتیجه‌گیری: کاتالیزور سنتز شده به دلیل خاصیت مغناطیسی ذاتی، در پایان واکنش به راحتی و با کمک آهنربای قوی از محیط واکنش بازیابی شد و پس از شست و شو داده و خشک شدن بدون اینکه کاهش محسوسی در خاصیت کاتالیزوری آن دیده شود دوباره در چرخه واکنش قرار گرفت. برای واکنش هک و سوزوکی تا ۶ بار بازیابی تغییر محسوسی در بازده مشاهده نشد و برای واکنش هیاما این بازیابی تا ۵ مرتبه انجام گرفت که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است و مهمتر از آن از نظر زیست محیطی دارای اهمیت می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کاتالیزور مغناطیسی، هسته مگنتیت، واکنش‌های جفت شدن، واکنش هک، واکنش هیاما، واکنش سوزوکی.

۱- مقدمه و هدف

۱-۱. شیمی سبز^۱

در طول دهه گذشته، شیمی سبز نشان داده است که با شناسایی روش‌های علمی که از لحاظ اقتصادی هم مقرونه به صرفه باشند، می‌توان از سلامت انسان و محیط زیست محافظت کرد [۱]. واژه شیمی سبز در اوایل دهه ۱۹۹۰ در جامعه علمی پدیدار شد و به زودی در رسانه‌های جمعی به تصویب رسید [۲]. اولین بار آناستاس^۲ و وارنر^۳ از اعضای آژانس حفظ محیط زیست آمریکا، تعریف درستی از شیمی سبز را ارائه دادند. بر طبق تعریف آنان، شیمی سبز شامل طراحی و ارائه روش‌هایی برای فرآیندهای شیمیایی و تولید محصولات سازگار با محیط زیست و حذف و یا کاهش استفاده از مواد سمی و خطرناک و تولید آن‌ها است [۳، ۴].

مطابق با تعاریف موجود، شیمی سبز دارای دوازده اصل می‌باشد که عبارتند از:

- ۱- بهتر است پسماندها در فرایند تولید نشوند تا اینکه به فکر راهی برای از بین بردن آنها باشیم.
- ۲- روش‌های ساخت مواد باید به گونه ای طراحی شوند که بیشترین استفاده از مواد واکنش دهنده انجام شود و به صورت کامل به محصول تبدیل شوند.
- ۳- در صورت امکان، روش‌های سنتزی باید طوری طراحی شوند که آسیبی به انسان و محیط زیست وارد نشود.
- ۴- محصولات جدید باید طوری طراحی شوند که بیشترین کارایی و کمترین سمیت را داشته باشند.

1- Green Chemistry

2- Anastas

3- Warner

- ۵- استفاده از مواد کمکی مانند حلال به کمترین میزان برسد و در شرایط اضطراری از مواد کم خطر استفاده شود.
- ۶- انرژی مورد نیاز فرایندها با توجه به شرایط اقتصادی و محیطی فراهم شود و تا جایی که ممکن است فرایندهای شیمیایی در دما و فشار معمولی انجام گیرند.
- ۷- از مواد اولیه‌ای که قابلیت بازیافت در طبیعت دارند، استفاده شود (منابع تجدید پذیر).
- ۸- تا حد ممکن مراحل فیزیکی و شیمیایی واکنش‌ها کوتاه شود.
- ۹- استفاده از شناساگرهای کاتالیزوری (در صورت امکان انتخابی) به جای استفاده از مقادیر استوکیومتری واکنشگرها ارجحیت دارد.
- ۱۰- تلاش شود محصولات فرایندهای شیمیایی به صورت زیست تخریب پذیر باشد.
- ۱۱- روش‌های تجزیه‌ای برای کنترل لحظه به لحظه واکنش‌های شیمیایی طراحی و توسعه داده شوند تا بتوان در هر لحظه تولید مواد مضر را تشخیص داد.
- ۱۲- از مواد یا مسیری استفاده شود که کمترین قابلیت برای ایجاد حوادثی از قبیل نشت، انفجار و آتش‌سوزی را داشته باشند [۵].

۱-۲- کاتالیزور

کاتالیزورها ترکیباتی هستند که واکنش‌های شیمیایی را از طریق کاهش میزان انرژی فعالسازی^۱ تسریع می‌کنند و در طی واکنش به مصرف نمی‌رسند. استفاده از کاتالیزور باعث کارآمدی بهتر در مصرف انرژی و مواد اولیه و همچنین تولید مواد جانبی کمتر می‌شود و به عنوان ابزار مهمی در جلوگیری از ایجاد آلودگی شناخته شده‌اند. بنابراین کاتالیزورها علاوه بر نقش داشتن در افزایش سرعت، بهبود بازده و افزایش انتخاب‌پذیری، طیف گسترده‌ای از اهداف شیمی سبز را نیز دنبال می‌کنند [۶].

۱-۲-۱- انواع کاتالیزور

کاتالیزورهای همگن با محیط واکنش هم فاز هستند، مانند هیدرولیز استر با اسید (مایع-مایع)، اکسیداسیون SO_2 به وسیله NO_2 (بخار-بخار)، و تجزیه‌ی پتاسیم کلرات با MnO_2 (جامد-جامد). معمولاً فاز مایع رایج‌تر است، یعنی واکنشگر و کاتالیزور، هردو محلول باشند [۷]. کاتالیزورهای همگن معمولاً ترکیبات شیمیایی یا کمپلکس‌های

کتوردینه شونده معینی هستند که با واکنش دهنده‌ها در محیط واکنش به صورت یک فاز توزیع شده‌اند. این کاتالیزورها می‌توانند بسیار انتخاب‌پذیر عمل کرده و بازده بالایی داشته باشند. سختی جداسازی این نوع کاتالیزورها از محیط واکنش و زمان بر بودن آن، استفاده از کاتالیزورهای همگن را محدود کرده است. همچنین برخی از کاتالیزورها در حین جداسازی ممکن است آسیب دیده و یا از بین بروند. بنابراین حذف مرحله جداسازی یکی از اهداف محققان در زمینه کاتالیزور است [۸]. کاتالیزورهای ناهمگن فاز متفاوتی با محیط واکنش دارند. به طور معمول کاتالیزور جامد با واکنشگر فاز گازی یا مایع مورد استفاده قرار می‌گیرد. میزان نفوذ^۱ و جذب سطحی کاتالیزورهای ناهمگن نقش اساسی در تعیین سرعت واکنش بر عهده دارند. به طور کلی به دلیل متفاوت بودن فاز مواد اولیه و کاتالیزور، مواد اولیه به سختی در سطح کاتالیزور نفوذ می‌کنند و همچنین مراکز فعال کاتالیزور ناهمگن تحرک کمتری دارند، بنابراین بازده واکنش نسبت به زمانی که از کاتالیزور همگن استفاده می‌شود، کمتر می‌باشد. در عوض این کاتالیزورها به راحتی از محیط واکنش جدا می‌شوند که از نظر اقتصادی و زیست محیطی به صرفه‌تر است و همین ویژگی کاتالیزورهای ناهمگن را نسبت به کاتالیزورهای همگن ارجح کرده است. برای اینکه کمبود سطح فعال در کاتالیزورهای ناهمگن جبران شود از یک بستر که معمولاً یک ساختار متخلخل با سطح فعال بالا است، استفاده می‌شود [۶].

۳-۱- نانو کاتالیزور، کاتالیزورهای بین فازی^۲، نانو کاتالیزور مغناطیسی

فناوری نانو شامل کلیه تغییرات و تحقیقات روی مواد در سطح اتمی، مولکولی و یا ماکرومولکولی در ابعاد ۱۰۰-۱ نانومتر می‌باشد. مواد نانو دارای نسبت سطح به حجم بزرگی نسبت به مواد با مقیاس معمولی هستند و همین ویژگی سبب شده است که کاتالیزورهای با ابعاد نانو جایگزین کاتالیزورها با مقیاس معمولی شوند.

فن‌آوری نانو، کاتالیزورهایی را طراحی و ساخته است که دارای ویژگی‌های منحصر به فرد همانند فعالیت بالا، گزینش‌پذیری بالا و توان حرارتی بالا می‌باشند [۹]. یکی از معایبی که نانو کاتالیزورها دارند این است که این کاتالیزورها به دلیل ممانعت فضایی که

1- Diffusion
2- Interphase

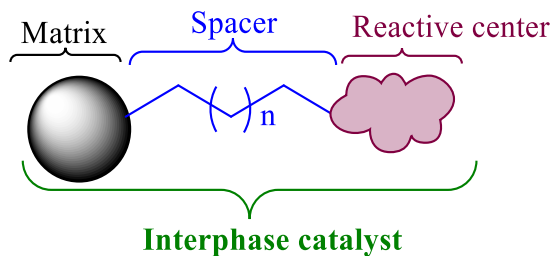
با مواد واکنش دهنده ایجاد می‌کنند، سرعت واکنش‌های شیمیایی را کاهش می‌دهند. برای حل این مشکل کاتالیزورهای بین فازی معرفی شده‌اند.

کاتالیزورهای بین فازی یک مدل از کاتالیزورهای همگن تثبیت شده می‌باشند. تعریف این نوع کاتالیزورها همانطور که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است بر این اساس استوار است که دو قسمت (فاز) متحرک و ثابت بر روی سطح مولکول در هم نفوذ می‌کنند [۱۰]. فاز ساکن از یک بستر (ماتریس) غیرفعال، یک اتصال دهنده^۲ انعطاف‌پذیر و یک مرکز فعال تشکیل شده است، در حالیکه فاز متحرک شامل حلال یا گونه گازی، مایع و یا واکنشگر حل شده می‌باشد.

ماتریس یا بستر، بخشی از کاتالیزور بین فازی است که امکان ایجاد پیوند متقاطع^۳ را فراهم می‌کند و به طور معمول پیوند عنصر-اکسیژن-عنصر (Si-O-Si, Si-O-Al) ستون پلی‌مری ماتریس را تشکیل می‌دهند.

اتصال دهنده یا لینکر، بخش فعال کاتالیزوری را از بستر جامد جدا کرده، در نتیجه ممانعت فضایی در سطح کاتالیزور به حداقل رسیده و فعالیت بخش فعال کاتالیزوری بیشتر می‌شود و معمولاً از زنجیرهای شیمیایی تشکیل شده است که همانند هیدروکربن-ها طول متفاوتی دارند و می‌توانند شامل هترواتم نیز باشند.

بخش فعال نیز حاوی گروه‌های فعال کاتالیزوری شامل بخش‌های آلی، کمپلکس‌های فلزی یا آنزیم‌ها هستند [۱۱].



شکل ۱-۱- شمای کلی یک گونه بین فاز

- 1- Matrix
- 2- Spacer
- 3- Cross-Linking

این نوع کاتالیزورها از نظر دارا بودن فعالیت و انتخاب پذیری بالا و تکرارپذیری، شبیه کاتالیزورهای همگن هستند و از نظر قابلیت بازیافت، استفاده مجدد و عدم تخریب همانند کاتالیزورهای ناهمگن عمل می‌کنند [۱۲].

امروزه از بستر سیلیکایی به عنوان فاز ساکن استفاده می‌شود که دارای خواص مفیدی می‌باشند، از جمله:

۱- دارا بودن پایداری شیمیایی و حرارتی بالا

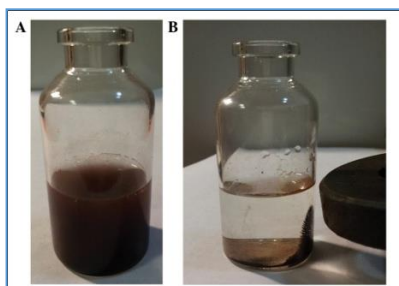
۲- قابلیت دسترسی آسان

۳- داشتن تخلخل

۴- توانایی اتصال گروه‌های آلی بر روی سطح، برای ایجاد مراکز کاتالیزوری جدید.

اتصال بر روی سطح می‌تواند توسط پیوند کووالانسی و یا جذب ساده انجام گیرد. معمولاً اتصال کووالانسی به اندازه کافی قوی است و تحت شرایط واکنش‌های سخت می‌تواند پایدار باشد و کاتالیزور می‌تواند چندین بار مورد استفاده قرار گیرد. معمولاً از فرایند سل-ژل برای ایجاد بستر سیلیکایی استفاده می‌شود [۱۳].

هرچند نانوکاتالیزورها و کاتالیزورهای بین‌فازی مزایای زیادی دارند اما به دلیل سایز کوچکی که دارند، جداسازی آن‌ها از مخلوط واکنش، پس از اتمام واکنش با روش‌های معمول جداسازی مانند صاف کردن امکان‌پذیر نمی‌باشد. بنابراین برای حل این مشکل از نانوذره با خاصیت مغناطیسی استفاده می‌کنند. نانوکاتالیزورهای مغناطیسی به راحتی به وسیله میدان مغناطیسی خارجی از مخلوط واکنش جداسازی و بازیابی می‌شوند و به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالایی که دارند، بدون اینکه تخریب شوند دوباره در واکنش مورد استفاده قرار می‌گیرند، (شکل ۱-۲) [۱۴].

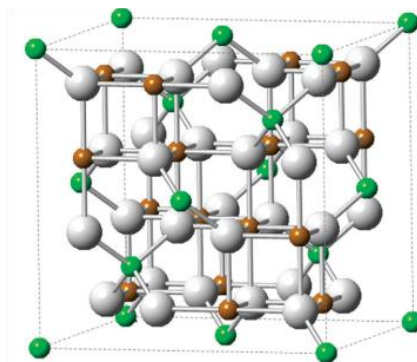


شکل ۱-۲- جداسازی نانوکاتالیزور مغناطیسی توسط میدان مغناطیسی خارجی

۱-۳-۱- نانو ذرات مغناطیسی^۱

نانوذره‌های مغناطیسی در سال‌های اخیر به دلیل خاصیت ذاتی مغناطیسی به مقدار زیادی توسعه یافته‌اند. اندازه نانوذرات مغناطیسی با توجه به ماده تشکیل دهنده آن متفاوت است، اما این اندازه معمولا بین ۲۰-۱۰ نانومتر می‌باشد. هسته نانوذرات مغناطیسی می‌تواند شامل آهن، نیکل، کبالت و اکسیدهای آن‌ها باشد. در این بین اکسیدهای آهن شامل ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3, \text{Fe}_3\text{O}_4$) به دلیل خاصیت مغناطیسی بالا و پایداری بیولوژی، بیشترین کاربرد را دارند. بیشترین استفاده از (Fe_3O_4) در صنعت به صورت رنگدانه بوده و با نام رنگدانه (C.I Pigment)blackII شناخته می‌شود. مگنتیت به دلیل تهیه آسان، سطح بسیار فعال برای جذب و قابلیت اتصال به فلزات و لیگاندها به عنوان یک هسته مناسب شناخته شده است.

Fe_3O_4 دارای ساختار اسپینل معکوس مکعبی است که واحدهای آن به دلیل داشتن کاتیون‌های غیر هم ارز Fe^{2+} و Fe^{3+} در ساختار کریستالی خود، منجر به تشکیل ساختار مغناطیسی منحصر به فردی می‌شود (شکل ۱-۳). به طور کلی کریستال‌های مگنتیت (Fe_3O_4) دارای لایه‌های هشت وجهی^۲ و مخلوط چهاروجهی^۳ / هشت وجهی می‌باشند [۱۵].



شکل ۱-۳- ساختار کریستالی مگنتیت

به دلیل خصلت مغناطیسی، ذرات اکسید آهن خالص تمایل دارند به همدیگر متصل شوند که این امر سبب کاهش خاصیت مغناطیسی آن‌ها می‌شود. علاوه بر این داشتن اندازه نانومتری، به دلیل کوچک بودن، امکان جداسازی از یک نمونه با حجم بزرگ را با مشکل مواجه می‌سازد.

برای برطرف کردن این مشکل سطح هسته مغناطیسی به وسیله مواد معدنی مناسب مانند (سیلیکا، آلومینا، اکسید منگنز یا گرافن^۱) و مواد آلی مانند (پلی‌مرهای قالب‌گیری شده با مولکول^۲، کیتوسان، دی‌وینیل بنزن، پلی‌آمیدوآمین‌ها^۳ یا سورفکتانت‌ها) پوشانده می‌شود [۱۶]. پوشش مناسب هسته، پایداری آن را افزایش داده و از اکسید شدن آن جلوگیری می‌کند. علاوه بر این اصلاح سطح آلی یا معدنی هسته توسط گروه‌های عاملی مناسب خواص جذبی آن را بهبود می‌بخشد [۱۷].

به خاطر وجود ویژگی‌های جالب و منحصر به فردی هم‌چون خواص سوپر پارامغناطیسی، غیرسمی بودن، دمای کوریه پائین^۴ و سازگاری بالا برای اتصال به مواد زیستی، استفاده از این ماده در حوزه‌های مختلف علوم از جمله ساخت نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی، سیستم‌های تحویل دارو در حضور میدان‌های مغناطیسی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی (MRI)، خالص‌سازی DNA و RNA، جداسازی مغناطیسی سلول‌ها و ... به صورت گسترده‌ای گزارش شده است [۱۸].

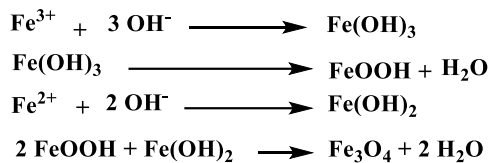
مقالات مختلفی در مورد ساخت نانو ذرات مغناطیسی گزارش شده است که با بررسی روش‌های مختلف، ساخت نانوذرات با شکل مطلوب و پایدار و اندازه مناسب میسر شده است. چند روش ساخت نانوذرات عبارتند از [۱۹]:

- ۱- هم رسوبی^۵
- ۲- تجزیه حرارتی^۶
- ۳- سنتز گرمایی^۷
- ۴- میکروامولسیون^۱

-
- 1- Graphene
 - 2- Molecularly-Imprinted Polymers
 - 3- Polyamidoamines
 - 4- Coriolis Temperature
 - 5- Co-precipitation
 - 6- Thermal Decomposition
 - 7- Hydrothermal Synthesis

۱-۳-۱-۱- روش هم رسوبی

برای تهیه رسوب Fe_3O_4 آمونیوم هیدروکسید را به مخلوط نمک‌های Fe^{2+} و Fe^{3+} اضافه می‌کنند که در دو واکنش جداگانه منجر به تشکیل نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 می‌شوند. در واقع $Fe(OH)_2$ و $Fe(OH)_3$ با هیدروکسیلاسیون یون‌های فروس و فریک و تحت شرایط اتمسفر خنثی تشکیل می‌شوند. سپس رسوب سیاه رنگ نانوذره‌های مغناطیسی Fe_3O_4 تشکیل می‌شوند، (شمای ۱-۱).



شمای ۱-۱- واکنش‌های تهیهی نانوذرات اکسید آهن

این واکنش‌ها به سرعت انجام می‌گیرند، بازده بالایی دارند و کریستال‌های مگنتیت به محض افزودن منابع آهن مشاهده می‌شوند. pH در طی سنتز نانوذرات اکسید آهن باید در محدوده‌ی ۸-۱۱ باشد و نسبت مولی Fe^{3+}/Fe^{2+} (۲:۱) رعایت شود. همچنین محیط واکنش باید عاری از اکسیژن باشد در غیر این صورت مگنتیت به فریک هیدروکسید ($\gamma-Fe_2O_3$) تبدیل می‌شود. نانوذرات بزرگتر در اثر تجمع ذرات کریستالی ریز پس از ساخته شدن مشاهده می‌شوند [۲۰].

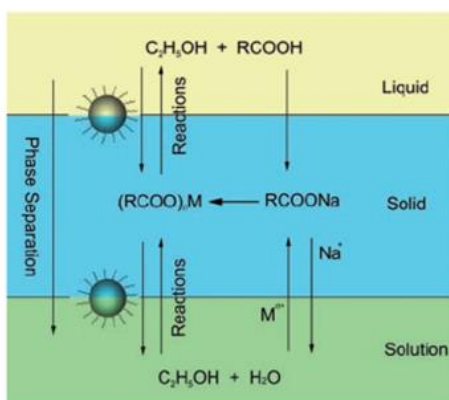
۱-۳-۱-۲- روش تجزیه‌ی حرارتی

در این روش از پیش ماده‌های آلی فلزی نظیر استیل استات‌های فلزی ($M^{n+}(acac)$) $M^X(cup)$ یا $(M=Fe, Mn, Ni, Cr; n= 2 \text{ or } 3, acac= acetylacetonate)$ (cup= N-nitrosophenylhydroxylamine) و یا ترکیبات کربونیل دار نظیر $Fe(CO)_5$ در دماهای بالا استفاده می‌شود که نسبت واکنش‌گرهای آغازی مانند ترکیبات آلی فلزی، سورفکتانت‌ها و حلال از پارامترهای کلیدی برای کنترل اندازه و مورفولوژی نانوذره‌های مغناطیسی می‌باشند. زمان و دمای واکنش نیز از عوامل تعیین کننده در سنتز نانوذرات

محسوب می‌شوند. روش تجزیه‌ی حرارتی روش مناسبی برای کنترل مورفولوژی و اندازه نانوذره‌ها می‌باشد و بازده بالایی دارد اما یکی از مشکلات این روش محلول بودن نانوذره-های سنتز شده در حلال آلی است که کاربرد آن را در زمینه‌های بیولوژیکی با محدودیت روبرو می‌کند [۲۱].

۳-۱-۳-۱- روش سنتز گرمایی

طیف گسترده‌ای از مواد با ساختار نانو می‌توانند تحت شرایط هیدروترمال برای سنتز نانو کریستال‌های مختلف با واکنش فاز مایع- جامد- محلول به کار گرفته شوند. به عنوان مثال سیستم شامل نمک فلزی لینولئیک اسید (فاز جامد)، محلول لینولئیک اسید در اتانول (فاز مایع) و یک محلول آب- اتانول در دماهای مختلف تحت شرایط هیدروترمال می‌باشد، (شکل ۱-۴).



شکل ۱-۴- شمای کلی از روش سنتزی انتقال فاز مایع- جامد- محلول برای سنتز نانو اکسید آهن

این روش برپایه انتقال فاز عمومی و مکانیسم جداسازی می‌باشد که سنتز در حد فاصل فازهای جامد و مایع و محلول رخ می‌دهد. برای مثال نانوذرات Fe_3O_4 و CoFe_2O_4 با سایزهای یکنواخت به ترتیب حدود ۹ و ۱۲ نانومتر می‌توانند سنتز شوند. در جدول (۱-۱) ویژگی‌های هر کدام از روش‌های سنتزی به طور مختصر آورده شده است. روش هم رسوبی روش ساده‌ای است. از نظر کنترل اندازه و مورفولوژی نانوذرات، روش تجزیه

حرارتی بهتر می‌باشد. از طرف دیگر در روش میکرومولسیون نانوذرات یکنواخت با مورفولوژی‌های مختلف سنتز می‌شود ولی این روش نیازمند حلال زیاد می‌باشد. استفاده از روش هیدروترمال برای سنتز نانوذرات مغناطیسی (Fe_3O_4) کمتر متداول است اما نانوذره‌های ساخته شده با این روش کیفیت بالایی دارند. به طور کلی در ساخت نانوذرات، روش‌های هم‌رسوبی و تجزیه حرارتی ترجیح داده می‌شوند و می‌توان با این دو روش نانو ذرت را در مقیاس بالا تولید کرد [۱۸].

جدول ۱-۱- مقایسه روش‌های سنتز نانو ذرات

روش سنتزی	شرایط سنتزی	دما	دوره زمانی	حلال	توزیع اندازه	کنترل شکل	بازده
هم رسوبی	بسیار ساده، شرایط محیطی	۲۰-۹۰	دقیقه	آب	نسبتا باریک	بد	بالا/مقیاس پذیر
تجزیه حرارتی	پیچیده، اتمسفر خنثی	۳۲۰-۱۰۰	ساعت-روز	حلال آلی	بسیار باریک	بسیار خوب	بالا/مقیاس پذیر
میکرومولسیون	پیچیده، شرایط محیطی	۲۰-۵۰	ساعت	حلال آلی	نسبتا باریک	خوب	پایین
سنتز گرمایی	ساده، فشار بالا	۲۲۰	ساعت-روز	آب-اتانول	بسیار باریک	بسیار خوب	متوسط

۴-۱-۳-۱- روش میکرومولسیون

میکرومولسیون پراکندگی یکنواخت و پایدار ترمودینامیکی دو مایع امتزاج ناپذیر است که محدوده‌ی بین دو فاز یک یا هردو مایع، بایک فیلم از مولکول‌های سورفکتانت پایدار شده‌اند. در میکرومولسیون آب در روغن، فاز آبی فراگرفته شده با یک لایه از مولکول‌های سورفکتانت به صورت ریزقطرات (۵۰-۱ نانومتر) در فاز هیدروکربن پراکنده می‌شوند. اندازه مایسل معکوس، با نسبت مولی آب به سورفکتانت تعیین می‌شود. ریز قطرات مدام کلوئیدی و منعقد می‌شوند و می‌شکنند و در نهایت به شکل رسوب در مایسل در می‌آیند. با افزودن حلال‌هایی هم‌چون اتانول یا استون به میکرومولسیون، رسوب را از طریق فیلتراسیون یا سانتریفوژ از مخلوط جدا می‌کنند [۲۲].

۴-۱- مواد متخلخل^۱

مواد متخلخل در سال‌های اخیر نقش بسیار مهمی در تجارت یافته‌اند. این مواد کاربردهای فراوانی دارند که می‌توان به استفاده از آن‌ها به عنوان کاتالیزور، بستر کاتالیزور و مواد جاذب اشاره کرد. اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی^۲ مواد متخلخل را براساس قطر حفرات آن‌ها به سه دسته طبقه بندی می‌کنند [۲۳]: مواد میکروحفره^۳، مواد مزوحفره^۴ و مواد ماکروحفره^۵ (جدول ۱-۲).

جدول ۱-۲- طبقه‌بندی مواد متخلخل براساس قطر حفرات آن‌ها

ردیف	نوع ماده متخلخل	اندازه حفره	مثال
۱	میکروحفره	کمتر از ۲ نانومتر	زئولیت‌ها و برخی از پلی‌مرها
۲	مزوحفره	بین ۲ تا ۵۰ نانومتر	خانواده SBA و M41S
۳	ماکروحفره	بزرگتر از ۵۰ نانومتر	پلی‌مرها

۴-۱-۱- مواد میکروحفره

در مواد میکروحفره مانند زئولیت‌ها قطر حفرات مابین ۱-۰/۱ نانومتر می‌باشد و به عنوان کاتالیزور هتروژن یا بستر کاتالیزوری مورد استفاده قرار می‌گیرند. از ویژگی‌های این مواد می‌توان به داشتن ساختار کریستالی خوب، سطوح داخلی بالا ($700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)، منظم بودن قطر حفرات، پایداری حرارتی خوب و قابلیت کنترل غلظت و قدرت محل‌های اسیدی اشاره کرد.

کاربرد زئولیت‌ها به واسطه داشتن قطر حفرات نسبتاً کوچک محدود شده است و بنابراین تنها در مورد مولکول‌های کوچک به کار گرفته می‌شوند [۲۴].

1-Porous Materials

2-International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

3- Microporous Materials

4-Mesoporous Materials

5-Macroporous Materials

۲-۴-۱- مواد ماکروحفره

قطر حفرات این دسته از ترکیبات بیشتر از ۵۰ نانومتر می‌باشد. توانایی کنترل اندازه حفرات در مواد ماکروحفره خواص آن را بهبود بخشیده و کاربردهای زیادی را برای آن فراهم کرده است. از مواد ماکروحفره می‌توان به عنوان بستر کاتالیزور، جاذب، مواد کروماتوگرافی، فیلترها و.. استفاده کرد [۲۵]. از مهمترین اعضای این خانواده می‌توان به پلی‌مرها اشاره کرد. از پیشگامان در زمینه ساخت پلی‌مرهای متخلخل می‌توان از آلفری^۱ و آلین^۲ نام برد. آن‌ها پلی‌مریزاسیون را در حضور پروژن به انجام رساندند. پروژن ماده‌ای است که در مونومر مربوطه به صورت محلول است ولی در پلی‌مر شکل گرفته به صورت نامحلول می‌باشد. بنابراین در حین فرایند پلی‌مریزاسیون، حفرات در قسمت‌هایی که پروژن حضور دارد تشکیل می‌شوند. عموماً قطر حفراتی که با این روش تهیه می‌شوند بین ۴۰۰-۲۰۰ نانومتر می‌باشد. در پلی‌مرهای متخلخل هر چه اتصال‌های عرضی بین رشته‌های پلی‌مری بیشتر باشد، پایداری پلی‌مر افزایش می‌یابد. ضمن اینکه باید به این مسئله توجه کرد که در پلی‌مرها افزایش اتصال‌های عرضی موجب کاهش اندازه قطر حفرات ترکیبات متخلخل می‌شود.

۳-۴-۱- مواد مزوحفره

اولین بار در سال ۱۹۶۹ مواد مزوحفره شناسایی شدند. قطر حفرات در مواد مزوحفره ما بین ۵۰-۲ نانومتر می‌باشد. این ترکیبات از نظر خواص فیزیکی شبیه ژئولیت‌ها هستند اما قطر حفرات در مواد مزوحفره بزرگتر است. این دسته از مواد متخلخل با توجه به اندازه مناسب حفره‌ها، نفوذ مواد واکنش دهنده و خروج محصولات را به آسانی فراهم می‌سازد. بنابراین به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیزور برای مولکول‌های بزرگ مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲۶]. این ترکیبات با قطر حفرات بزرگ و ساختار حفرات خوب زمینه تحقیقاتی را برای محققان فراهم کرده است. مزوحفره‌های سیلیکا مانند M41S^۳، SBA^۴ که پیکر آن‌ها متشکل از ساختار سیلیکایی است، به دلیل بی‌اثر بودن، داشتن

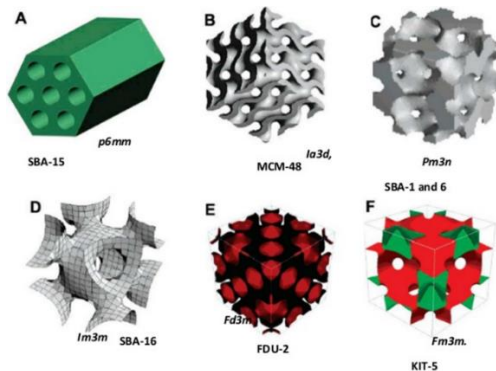
1-Alfery

2-Alien

3-Mobil Scientists

4-Santa Barbara Amorphous

تخلخل قابل تنظیم و امکان اصلاح سطح، کاربرهای وسیعی را برای آن‌ها بوجود می‌آورد و توجه زیادی را به خود معطوف کرده‌اند، (شکل ۱-۵) [۲۷].



شکل ۱-۵- انواع مزوحفره متخلخل

۱-۳-۴-۱- خانواده‌ی M41S

در سال ۱۹۹۲ اولین خانواده M41S از مواد متخلخل مزوحفره منظم کشف شد. این مواد جایگزین بسیار مناسبی برای زئولیت‌ها که اندازه حفره‌های آن‌ها به حدود 15\AA محدود می‌شد، هستند. برخلاف زئولیت‌ها قطر حفره‌های این گروه ۱۰-۲ نانومتر می‌باشد و دیواره‌ی بی شکل دارند. مهمترین اعضای این خانواده شامل جامدات سیلیکایی^{۳۰} MCM-41 (شش وجهی حفره‌ها^{۳۱})، MCM-48 (مکعبی^{۳۲} حفره‌ها) و MCM-50 (ساختار لایه‌ای^{۳۳}) می‌باشند (شکل ۱-۶). این گروه از مواد متخلخل دارای مساحت بالا ($>1000\text{ mg}^{-1}$)، حجم حفرات بالا و حفرات منظم متحدالشکل می‌باشند. MCM ساخته شده با حفرات شش وجهی دو بعدی تحت عنوان MCM-41 مهمترین عضو این خانواده به حساب می‌آید. این گروه از مواد متخلخل به صورت هیدروگرمایی^{۳۴} در حضور کاتیون آلکیل تری متیل آمونیوم به عنوان سورفکتانت ساخته می‌شوند و در آن یک سایت زنجیری آلکیلی وجود دارد که تعداد اتم کربن آن بیشتر از ۶ می‌باشد [۲۸]. مواد

30- Mobil Composition of Matter

31- Hexagonal

32- Cubic

33- Laminar structure

34- Hydrothermally

Title and Author: Supervisor: Graduation date: Number of pages:	Investigation of coupling reactions using a supported Pd(II) pyridine-type complex on Fe₃O₄@SiO₂@SBA-15 nanoparticles / Leila Rahimi Prof. Yagoub Mansoori 2019.7.1 83
<p>Abstract</p> <p>Research Aim: Synthesis of a supported heterogeneous magnetic catalyst based on Pd(II) for using in Heck, Suzuki and Hiyama coupling reactions is the main goal of the present work .</p> <p>Research method: Magnetite nanoparticles (MNPs) were prepared by a co-precipitation method, covered by a silica layer and then incorporated between the channels of mesoporous silica (SBA-15). Magnetic mesoporous silica composite (MNP@SiO₂-SBA) was obtained via embedding magnetite nanoparticles (MNPs) between SBA-15 channels. It was silylated with N-(3-(trimethoxysilyl)propyl)picolinamide (TMSPCA) and then complexed with Pd(II) in EtOH .</p> <p>Findings: The obtained supported Pd(II) catalyst (MNP@SiO₂-SBA-PCA) was characterized by FT-IR, EDX, TGA, XRD, VSM, BET, SEM, and TEM. The prepared magnetic catalyst was then used in the Heck, Hiyama, and Suzuki coupling reactions after optimization of the reaction conditions. Different derivatives were synthesized. Aryl bromides and iodides showed better results than those of aryl chloride.</p> <p>Conclusion: The prepared catalyst was retrieved magnetically at the end of each reaction with an external magnet, dried and reused several times without significant loss of its reactivity. and the catalyst exhibited noticeable stability and re-used several times. The catalyst was recycled 6 times in the Heck and Suzuki reactions and 5 times in the Hiyama reaction, which are important from economical and environmental points of view.</p> <p>Keywords: Magnetic catalyst, magnetite core, coupling reactions.</p>	



University of Mohagheh Ardabili
Faculty of Applied Chemistry
Department of Basic Science

Thesis submitted in partial fulfillment for the degree of
M.Sc. in organic chemistry

**Investigation of coupling reactions using a
supported Pd(II) pyridine-type complex on
Fe₃O₄@SiO₂@SBA-15 nanoparticles**

By:
Leila Rahimi

Supervisor:
Prof. Yagoub Mansoori

Advisor:
Mr. Ayat Nuri