



دانشگاه علوم

گروه آموزشی شیمی

رساله برای دریافت درجه دکترا تخصصی
در رشته شیمی گرایش آلی

**طراحی، ساخت و مطالعه خواص کاتالیست‌های پالادیوم تثبیت
شده بر روی ذرات مغناطیسی شده SBA-15 و نانوپروس‌های
چهارچوب‌های فلز-آلی IRMOF-3 و MIL-101(AI) جهت
انجام واکنش‌های کوپلینگ سونوگاشیرا، میرزوروکی-هک و
هیاما**

پژوهشگر:

آیت نوری

استاد راهنما:

پروفسور یعقوب منصور

استاد مشاور:

دکتر ابوالفضل بضاعت‌پور

دی ۱۳۹۸

عنوان و نام پدیدآور:	طراحی، ساخت و مطالعه خواص کاتالیست‌های پالادیوم تثبیت شده بر روی ذرات مغناطیسی شده SBA-15 و نانوپروس‌های چهارچوب‌های فلز-آلی IRMOF-3 و MIL-101(Al) جهت انجام واکنش‌های کوپلینگ سونوگاشیرا، میزوروی-هک و هیاما / آیت نوری
استاد مشاور:	پروفیسور یعقوب منصوری
تاریخ دفاع:	دکتر ابوالفضل بضاعت‌پور ۱۳۹۸/۱۰/۳۰
تعداد صفحات:	۱۴۴ ص.
شماره پایان‌نامه:	گروه شیمی

چکیده:

هدف: هدف پروژه حاضر طراحی، ساخت و شناسایی کاتالیزورهایی از قبیل SBA-15 و چهارچوب‌های فلز-آلی از قبیل IRMOF-3 و MIL-101-NH₂ بر پایه پالادیوم و بر روی کرایبی آنها در واکنش‌های جفت شدن سونوگاشیرا، میزوروی-هک و هیاما می‌باشد.

روش‌شناسی پژوهش: در این مطالعه محصولات سنتز شده با روش‌های کمی و کیفی از قبیل روش‌های FT-IR، ¹H NMR، ¹³C NMR، TEM، SEM، Solid ¹³C NMR، EDAX، XPS، ICP و VSM بررسی و مطالعه شدند.

یافته‌ها: در این پروژه کاتالیزور مغناطیسی متخلخل کمپلکس داده شده با پالادیوم و چهارچوب فلز-آلی تثبیت شده با پالادیوم با تکنیک‌های FT-IR، ¹H NMR، ¹³C NMR، TEM، SEM، Solid ¹³C NMR، EDAX، XRD، ICP، VSM و XPS شناسایی شد. نانوکاتالیزور مغناطیسی پس از بهینه‌سازی شرایط، در واکنش‌های جفت شدن سونوگاشیرا، میزوروی-هک و هیاما استفاده شد. مشتقات مختلف از واکنش‌های هک و هیاما تهیه شدند. همچنین چهارچوب‌های فلز آلی تثبیت شده با پالادیوم در واکنش مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که آریل دیدها و آریل برمیدها نتایج بهتری نشان می‌دهند و کاتالیزورها فعالیت خوبی برای واکنش‌های مذکور دارند و چندین بار مورد استفاده قرار گرفتند و همچنین کاتالیزورهای سنتز شده TOF بالایی دارند.

نتیجه‌گیری: کاتالیزور متخلخل مغناطیسی عاملدار شده با کمپلکس NHC-Pd(II) به دلیل خاصیت مغناطیسی ذاتی، در پایان واکنش به راحتی و با کمک آهنربای قوی از محیط واکنش بازیابی و استفاده مجدد شد و پس از شست و شو و خشک شدن بدون اینکه کاهش محسوس در خاصیت کاتالیزوری آن دیده شود دوباره در چرخه واکنش مورد استفاده قرار گرفت. برای واکنش هک تا ۶ مرتبه، واکنش هیاما ۶ مرتبه و واکنش سونوگاشیرا ۵ مرتبه بازیابی شد بدون آن که کاهش محسوس در کرایبی آن دیده شود. همچنین چهارچوب‌های فلز-آلی IRMOF-3 و MIL-101-NH₂ تثبیت شده با پالادیوم با کمک سانتریفیوژ از محیط واکنش بازیابی و استفاده مجدد شدند و پس از شست و شو و خشک شدن بدون اینکه کاهش محسوس در خاصیت کاتالیزوری آن دیده شود دوباره در چرخه واکنش مورد آزمایش قرار گرفت. برای واکنش هک، کاتالیزور IRMOF-3-Pd(II) تا ۳ مرتبه و کاتالیزور MIL-101-NH₂-Pd(II) تا ۴ مرتبه بازیابی شد بدون آن که کاهش محسوس در کرایبی آن دیده شود، که از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است و مهمتر از آن از نظر زیست محیطی دارای اهمیت می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: کاتالیزور متخلخل مغناطیسی کمپلکس داده شده با پالادیوم، IRMOF-3-Pd(II)، MIL-101-NH₂-Pd(II)، واکنش‌های جفت شدن، واکنش هک، واکنش سونوگاشیرا، واکنش هیاما.

با پیشرفت علم، محصولات صنایع شیمیایی جایگاه ویژه‌ای در زندگی روزمره جوامع بشری پیدا کرده‌اند. این محصولات شیمیایی طی روند رو به پیشرفت خود، سالانه میلیون‌ها تن مواد آلاینده محیط زیست را وارد محیط و طبیعت کرده و نگرانی و مشکلات زیست محیطی بی شماری را موجب شده‌اند. بنابراین محققان همواره جهت حذف و یا کاهش میزان این آلاینده‌ها، تدبیرهای متعددی در نظر گرفته و تحقیقات و پژوهش‌های گسترده‌ای را در این راستا انجام داده‌اند که موجب پیدایش و پیشرفت شاخه شیمی سبز شده است.

مطابق با تعاریف موجود، شیمی سبز طراحی و ارائه تکنیک‌های علمی و عملی برای فرایندهای شیمیایی، در جهت تداوم سلامتی موجودات زنده، بهینه کردن مصرف منابع اقتصادی و زیست محیطی بوده است. از جمله مهمترین این اصول جلوگیری از تولید پسماندهای شیمیایی و استفاده از کاتالیزورها است [۱].

۱-۲- کاتالیزور

کاتالیزورها ترکیباتی هستند که فرآیندهای شیمیایی را با کاهش میزان انرژی فعال سازی^۲ سرعت بخشیده و در بسیاری از موارد در انتهای واکنش بدون تغییر قابل توجه در ساختار آن باقی می‌مانند. اصطلاح کاتالیزور برای اولین بار در سال ۱۸۳۵ توسط برزیلیوس بیان شده و از آن پس به صورت وسیع در زمینه‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفت. کاتالیزورها را می‌توان به دو دسته کلی همگن^۳ و ناهمگن^۴ تقسیم کرد.

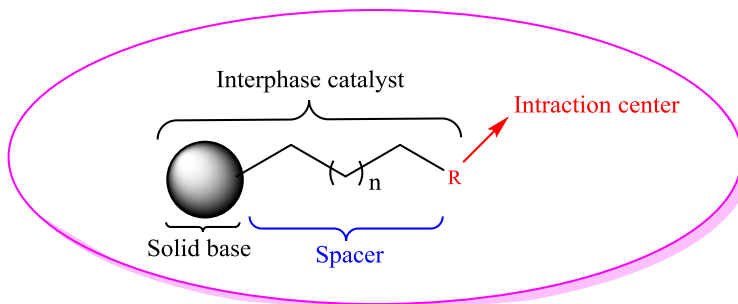
1. Green Chemistry
2. Activation Energy
3. Homogeneous
4. Heterogeneous

۱-۲-۱- کاتالیزورهای همگن

در واکنش‌های همگن، فاز مواد اولیه و کاتالیزور یکسان است و به همین خاطر این نوع واکنش‌ها بازده بالایی دارند. واکنش با کاتالیزور همگن معایبی را دارا می‌باشد که از جمله‌ی آنها می‌توان به مشکلاتی از قبیل جداسازی بسیار سخت، آلودگی محصولات به کاتالیزور و همچنین از بین رفتن یا تخریب کاتالیزور در مراحل جدا سازی اشاره کرد. بنابراین طبق اصول شیمی سبز استفاده از کاتالیزورهای همگن با محدودیت‌های نگران کننده‌ای همراه است [۲].

۱-۲-۲- کاتالیزورهای ناهمگن

در انجام واکنش با کاتالیزورهای ناهمگن، مواد واکنش دهنده و کاتالیزور در یک فاز نیستند و به خاطر مشکل نفوذ^۵ مواد اولیه به سطوح کاتالیزور، راندمان پایین‌تری نسبت به واکنش با کاتالیزور همگن دارند. اما مزیت عمده این کاتالیزورها، امکان جداسازی و بازیافت راحت آنها از محیط واکنش می‌باشد که از نقطه نظر زیست محیطی و اقتصادی بسیار مورد توجه است [۳]. با توجه به معایب کاتالیزورهای همگن و ناهمگن، در سال‌های اخیر در پژوهش‌های متعدد تلاش برای حذف این معایب و ارتقاء کیفیت کاتالیزورها، منجر به دستیابی به مفهوم جدیدی موسوم به کاتالیزورهای بین فازی^۶ (شکل ۱-۱) شده است. این کاتالیزورها به طور همزمان مزیت‌های کاتالیزورهای همگن (بازده و فعالیت بالا) و کاتالیزورهای ناهمگن (قابلیت بازیافت و استفاده مجدد) را دارا هستند [۴].



شکل ۱-۱. شمایی کلی از کاتالیزور بین فازی

کاتالیزورهای بین فازی همان‌طور که در شکل ۱-۱ مشاهده می‌شود، از سه بخش بستر

جامد^۷، فاصله دهنده^۸ و قسمت فعال کاتالیزوری^۹ تشکیل شده است. در این کاتالیزورها با استفاده از گروه فاصله دهنده یا لینکرهای آلی، بخش فعال کاتالیزوری از قسمت جامد فاصله می گیرد و در نتیجه ممانعت فضایی در سطح کاتالیزور به کمترین مقدار خود می رسد و تحرک قسمت فعال کاتالیزوری بیشتر می شود. با افزایش این تحرک، عملکرد سیستم کاتالیزوری ناهمگن به عملکرد سیستم همگن نزدیک تر می شود. از طرف دیگر با اتصال پیوندهای کووالانسی کاتالیزور به بستر جامد، امکان بازیافت مجدد کاتالیزور فراهم می شود.

برای این نوع کاتالیزورها بسترهای جامد متعددی مورد استفاده قرار گرفته است. انواع متنوعی از پلیمرها [۵] (رزین های تبادل یون، پلی استایرن ها^{۱۰} با پیوندها و اتصالات عرضی و رزین های تبادل یونی فلئوئوردار و ...) و مواد معدنی (سیلیکا^{۱۱}، اکسید آلومینیوم، زئولیت ها و ...) از جمله این بسترهای جامد هستند [۶، ۷]. در این میان نانوذرات مغناطیسی، مزو حفره های سیلیکایی و نانوذرات مغناطیسی پوشیده با سیلیکات های متخلخل، به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بیشتر نسبت به سطوح پلیمری و منظم بودن ساختار، توجه ویژه ای را به خود جلب کرده اند و در مطالعات بسیار زیادی مورد بحث و بررسی قرار گرفته اند.

۳-۱- مروری کلی بر نانوذرات مغناطیسی و سنتز آن

نانوذرات مغناطیسی یکی از موارد مورد مطالعه جالب برای تحقیق در محدوده وسیعی از زمینه ها از جمله سیالات مغناطیسی [۸]، کاتالیزورها [۹]، بیوتکنولوژی و بیوپزشکی، تصویربرداری رزونانس مغناطیسی [۱۰] و ذخیره داده ها [۱۱] می باشد. امروزه روش های مناسبی برای سنتز و تهیه نانوذرات مغناطیسی اعم از $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، Fe_3O_4 و نانوذرات کبالت و ... از مواد اولیه متنوع و گوناگون توسعه یافته است. کاربردهای نانوذرات مغناطیسی که در قسمت های بالا اشاره شد، به پایداری ذرات تحت شرایط گوناگون و اندازه ذرات بستگی بالایی دارد. چون این ذرات اگر در معرض اتمسفر هوا قرار گیرند اکسید می شوند و خاصیت مغناطیسی خود را از دست می دهند. لذا بایستی به صورت مناسب پوشش داده شوند تا از اکسایش مازاد آهن جلوگیری شود. همچنین عملکرد این ذرات به اندازه آنها بستگی دارد به طوری که در بیشتر موارد، بهترین کاربردهای عملی ذرات موقعی است که اندازه آنها حدود ۱۰ الی ۲۰ نانومتر باشد.

7. Matrix

8. Spacer

9. Active Site of Catalyst

10. Cross-linked Polystyrene

11. SiO_2

نانوذرات مغناطیسی را می‌توان بطور کلی به چهار نوع تقسیم بندی کرد:

۱) فلزات مثل Ni و Co, Fe

۲) آلیاژها مثل FePt₃ و FePt

۳) اکسید های فلزی مثل FeO, Fe₂O₃ و Fe₃O₄

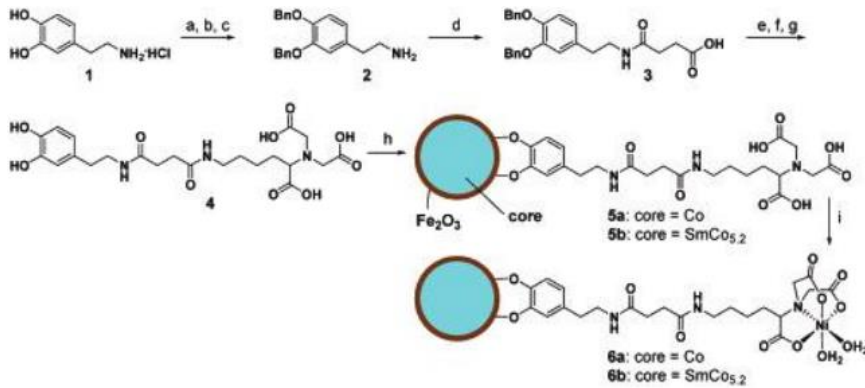
۴) فریت ها مثل MnFe₂O₄, CoFe₂O₄

در بین آنها، اکسید های فلزی بویژه اکسیدهای آهن بی شترین کاربرد و بی شترین خاصیت مغناطیسی را دارند، به همین دلیل اغلب مطالعات پیرامون ذرات مغناطیسی اکسیدهای آهن انجام شده‌اند. در میان اکسیدهای آهن نیز Fe₃O₄ (مگنتیت) و γ -Fe₂O₃ (مگمیت)، بیشتر مورد توجه هستند، زیرا نانوذرات کوچکتر FeO نسبت به اکسیژن بسیار حساس می‌باشند [۱۲]. کاهش دادن اندازه نانوذرات و همچنین حفره‌دار کردن سطح پوششی نانوذرات از مهم‌ترین روش‌ها برای افزایش سطح نانوکامپوزیت‌ها می‌باشد. افزایش سطح به حجم موجب افزایش تعداد گروه عاملی در نسبت سطح به حجم را فراهم می‌آورد که این امر موجب افزایش راندمان و بهبود عملکرد کاتالیزور می‌شود. پوشش سیلیکاتی به دلیل مقاومت حرارتی و مکانیکی بالا و همچنین فعالیت بسیار کم شیمیایی آن موجب شده است در زمینه پوشش دادن نانوذرات مغناطیسی بیشتر مورد استفاده قرار گیرد [۱۳].

۱-۳-۱- پیشینه‌ای بر کاربردهای اخیر نانوذرات مغناطیسی

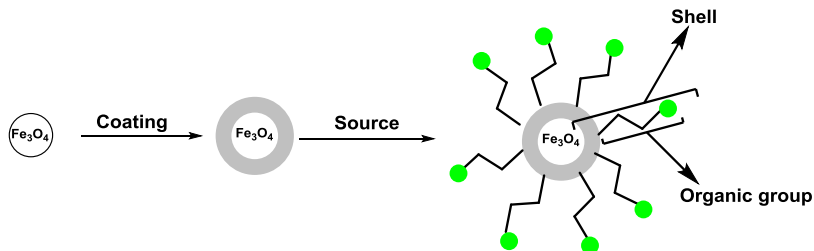
در صنعت بیوتکنولوژی و بیودارویی از جداسازی مغناطیسی نانوذرات برای دستیابی و به دام اندازی قابل اطمینان پروتئین‌های خاص یا دیگر بیومولکول‌ها که از نظر کاربردهای صنعتی و آزمایشگاهی از ارزش بالایی برخوردار هستند، استفاده می‌شود چون برای استفاده در این زمینه‌های تحقیقاتی روشی سریع، ساده و با صرفه می‌باشد. نانوذرات مغناطیسی معمولاً به صورت سوپر پارامغناطیس مورد استفاده قرار می‌گیرند، به این معنی که نانوذرات مغناطیسی می‌توانند با میدان خارجی یا آهنربا مغناطیسی شده و به سرعت از محیط مورد مطالعه جمع‌آوری گردند. مثالی از کاربردهای مهم نانوذرات مغناطیسی در صنعت بیوتکنولوژی و زیست‌شناسی جداسازی پروتئین می‌باشد، در یک مطالعه‌ای دوپامین به سهولت به سطح نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن پیوند داده شد و برای جداسازی پروتئین‌ها مورد استفاده قرار گرفت. مولکول دوپامین لیگاند ایندول لیگاند دندانه‌داری است که می‌تواند با سطح نانوذرات اندرکنش دهد (شکل ۱-۲) و به ساختار شبکه‌ای حباب‌مانند با یک هندسه اکتاهدرال با مرکزهای آهن که با اکسیژن کئوردینه شده تبدیل شود و یک پیوند محکم دوپامین با اکسید

آهن را نتیجه می‌دهد [۱۴].



شکل ۱-۲. شمایی کلی از نانوذرات مغناطیسی پوشیده با دوپامین

در مطالعه کاربردهای نانوذرات مغناطیسی در بسیاری از زمینه‌های پژوهشی مشکل عمده تجمع یافتن یا کلوخه‌ای شدن نانوذرات مغناطیسی می‌باشد. عملاً این نانوذرات تمایل دارند برای کاهش انرژی سطحی، به صورت کلوخه‌ای تجمع یابند. نانوذرات مغناطیسی بدون پوشش مناسب یا غیر فعال، فعالیت شیمیایی بالایی دارند در نتیجه این رفتارها موجب کاهش پراکندگی مناسب و همچنین کاهش خاصیت مغناطیسی کلی نانوذرات می‌شوند. روش‌های پیوندزنی یا پوشش با گونه‌های آلی شامل مواد فعال سطحی، پلیمرها یا پوشش با لایه‌های غیرآلی از قبیل سیلیکا یا کربن از جمله روش‌هایی هستند که برای محافظت سطح نانوذرات مغناطیسی به کار می‌روند و کارایی آنها را به صورت قابل توجهی افزایش می‌دهند. بسیاری از روش‌های محافظت لایه‌ای علاوه بر محافظت، شرایط را برای عامل‌دار کردن بعدی فراهم می‌کنند (شکل ۱-۳).

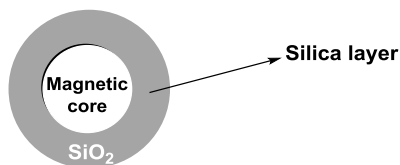


شکل ۱-۳. نانوذره مغناطیسی پوشیده شده با سیلیکا و عامل‌دار شده با ترکیبات آلی

نانوذرات مغناطیسی عاملدار شده برای کاربردهای کاتالیزوری، بیونشاندار کردن سطح و بیوجدا سازی امیدوار کننده هستند [۱۲].

۱-۳-۲- پوشش دار کردن سطح نانوذرات مغناطیسی

عوامل سطحی می‌تواند موجب کاهش مغناطیس پذیری تک تک نانوذرات مغناطیسی شود که این عوامل از طریق پوشش‌دهی کردن سطح نانوذرات به سادگی قابل کنترل بوده و همچنین مقاومت شیمیایی نانوذرات را به مقدار قابل توجهی تحت تاثیر قرار می‌دهد. کاهش گشتاور مغناطیسی نانوذرات به مکانیسم‌های مختلفی بستگی دارد که از آن جمله می‌توان به وجود یک لایه مرده (بی اثر) یا غیرفعال مغناطیسی بر روی سطح نانوذرات اشاره کرد [۱۵]. همچنین، گزارش شده است که گشتاور مغناطیسی با کاهش اندازه نانوذرات مغناطیسی افزایش می‌یابد [۱۶]. ساده‌ترین و مقرون به صرفه‌ترین روش برای کاهش دادن تاثیرات عوامل محیطی و بیرونی بر روی نانوذرات مغناطیسی، پوشش دادن سطح با یک لایه غیرفعال می‌باشد، که سیلیکات بهترین عملکرد را در این زمینه از خود نشان داده است (شکل ۱-۴). مقداری از برهمکنش‌های دوقطبی-دوقطبی به فاصله بین نانوذرات مربوط است بنابراین می‌توان با کنترل ضخامت لایه پوششی سیلیکاتی، این برهمکنش را تا حد امکان کنترل کرد. به این ترکیب مغناطیسی جدید که با لایه‌ای غیرفعال پوشش داده شده است، نانوذره هسته-پوسته گفته می‌شود [۱۲].

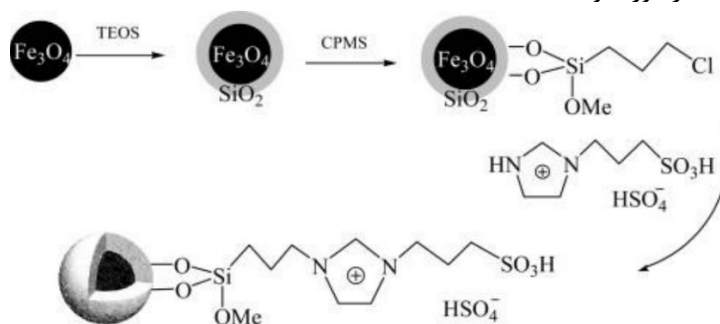


شکل ۱-۴. نانوذره پوشیده شده با سیلیکات (هسته-پوسته)

لایه پوششی سیلیکات ضخامت‌های مختلفی دارد که این ضخامت به تکنیک پوشش‌دهی کردن سطح وابسته است و موجب عدم تجمع و کلوخه‌ای شدن نانوذرات مغناطیسی می‌شود. لایه‌ای از فلزات قیمتی مختلف در اطراف نانوذرات نیز خواص مغناطیسی نانوذرات را تحت تاثیر خواهد گذاشت. برای مثال نانوذرات مغناطیسی کبالت که با ذرات طلا پوشش داده شده اند، آنیزوتروپی

مغناطیسی ضعیف‌تری را نسبت به نانوذرات مغناطیسی کبالت بدون پوشش دارند. لیگاندها یا گروه‌های عاملی آلی نیز برای پایدارسازی نانوذرات مغناطیسی مورد استفاده قرار می‌گیرند و روی خواص مغناطیسی و آنیزوتروپی نانوذرات تاثیرگذار هستند. چون که آنیزوتروپی یکی از عواملی است که موجب افزایش برهمکنش دوقطبی-دوقطبی در بین نانوذرات مغناطیسی می‌شود. پائولوس^{۱۲} و همکاران گزارش کردند ذرات کلئیدی کبالت پوشش داده شده با لیگاندهای آلی موجب پایین آمدن گشتاور مغناطیسی و آنیزوتروپی نانوذرات می‌شود [۱۷]. هورمز^{۱۳} و همکاران همچنین تاثیر پوشش‌های متنوع (مس، طلا و...) روی ذرات مغناطیسی کبالت را بررسی کردند و نتایج مطالعه نشان داد که نوع و اندازه ضخامت لایه پوششی روی سطح، موجب تغییر خواص نانوذرات می‌شود [۱۸]. ون لیوون^{۱۴} و همکاران مشاهده کردند لیگاندها با پیوندهای سطحی روی گشتاور مغناطیسی نانوذرات تاثیر می‌گذارند که نتیجه آن پایین آمدن مغناطیس‌پذیری است. همچنین نتایج حاصل از مطالعه آنها نشان داد که لیگاندهای الکترون‌دهنده از قبیل آمین‌ها بر روی خاصیت مغناطیسی نانوذرات نیکل تاثیری ندارند [۱۹]. به طور کلی پوشش دادن سطح نانوذرات مغناطیسی تاثیر مستقیم و سازنده‌ای بر روی خواص و عملکرد نانوذرات مغناطیسی دارد.

نانوذرات مغناطیسی به دلیل سهولت ساخت و همچنین داشتن خاصیت مغناطیسی در کاتالیزورها بسیار مورد توجه هستند.



شکل ۱-۵. نانوذرات مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی

اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با مایع یونی و اسید برونشند (شکل ۱-۵) بر پایه ۱- پروپیل-۳-سولفونات ایمیدازولیوم هیدروژن سولفات، با استفاده از لینکر ۳-کلرو

1. Paulus
2. Hormes
14. Leeuwen

پروپیل تری متوکسی سیلان، ترکیب را به کاتالیزور توانایی برای استفاده در واکنش تهیهی بیودیزل تبدیل کرده است [۲۰].

۳-۳-۱- پوشش دار کردن سطح نانوذرات مغناطیسی با مواد متخلخل

مواد متخلخل نقش بسیار مهمی را در سال‌های اخیر در تجارت صنعتی یافته‌اند به طوری که سالیانه میلیاردها دلار سرمایه در زمینه‌های مختلف مربوط به این مواد در حال گردش می‌باشد. این مواد کاربردهای بسیاری دارند که می‌توان به استفاده از آن‌ها در عایق‌های حرارتی، تعویض کننده‌های یونی، سیستم‌های خالص سازی و فیلترها، به عنوان الکتروود در باتری‌ها، به عنوان کاتالیزور، سل‌های سوختی، مواد جاذب، عایق‌های صدا، فیبرهای نوری و کاربردهای بسیار دیگر اشاره کرد. اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی مواد متخلخل را بر اساس قطر حفرات آن‌ها به سه دسته طبقه‌بندی می‌کند: مواد میکروحفره، مواد مزوحفره و مواد ماکروحفره (جدول ۱-۱).

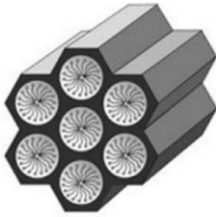
جدول ۱-۱. انواع مواد متخلخل و مشخصات آنها [۲۱].

نوع مواد متخلخل	اندازه قطر حفرات	نام مواد متخلخل
مواد میکرو حفره	کمتر از ۲ نانومتر	زئولیت‌ها و برخی از پلیمرها
مواد مزوحفره	۲ الی ۵۰ نانومتر	خانواده MCM و SBA
مواد ماکروحفره	بیشتر از ۵۰ نانومتر	پلیمرها

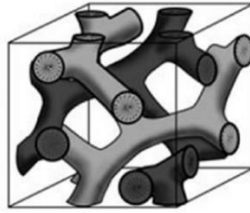
۱-۳-۳-۱ خانواده‌های MCM و SBA

خانواده MCM نخستین بار در سال ۱۹۹۲ توسط کمپانی نفتی موبیل^{۱۵} معرفی گردید. و جایگزین زئولیت‌هایی که اندازه آن‌ها کوچکتر از ۱۴ آنگستروم شدند. از مزایای آنها می‌توان به مساحت سطح بالا، حفرات هم‌شکل و قطر حفرات قابل کنترل که از ۲ الی ۱۰ نانومتر قابل تغییر و تنظیم است. از مهمترین اعضای خانواده MCM-41 با ساختار شش‌وجهی دوبعدی^{۱۶}، MCM-48 با ساختار مکعبی و MCM-50 با ساختار لایه‌ای می‌توان نام برد (شکل ۱-۶).

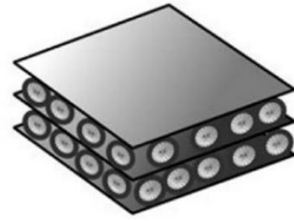
1. Mobil Oil Company
2. 2-D hexagonal



هگزگونال



مکعبی



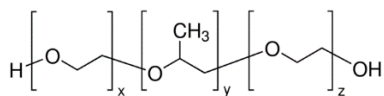
لایه ای

شکل ۱-۶. ساختارهای مختلف خانواده MCM

با مطالعه مختصری بر روی کارایی آن‌ها، می‌توان پی برد که MCM ساخته شده با حفرات شش وجهی دوبعدی تحت عنوان MCM-41 مهمترین عضو این خانواده محسوب می‌شود. در روش ساخت آن‌ها سورفاکتانت یونی $C_{16}H_{33}(CH_2)_3N^+X^-$ به کار برده می‌شود که در آن $X = OH, Cl, Br$ می‌باشد [۲۲، ۲۳]. مزو حفره MCM-41 معایبی نیز دارد که از آن جمله می‌توان به موارد زیر اشاره کرد:

۱. غیرقابل بازیافت بودن سورفاکتانت بکاربرده شده در ساخت این دسته از مواد متخلخل.
۲. دیواره‌های نازک (نسبت به خانواده SBA) (۰/۳ تا ۱ نانومتر) که موجب کاهش پایداری مکانیکی این ترکیب می‌شود.
۳. پایداری گرمایی کم آن که از ضخامت کم دیواره ناشی می‌شود.

با پیشرفت مطالعات و تحقیقات انجام شده در زمینه بهره‌گیری از مواد مؤثر متخلخل سطحی جدید، دسته نوینی از ساختارهای سیلیکاتی مزو حفره منظم در سال ۱۹۹۸ توسط ژائو و همکاران با عنوان خانواده SBA تهیه و شنا سایی شدند [۲۴]. سورفاکتانت‌های پلیمری به کار رفته در این ترکیب‌ها که موجب حفره‌ای شدن سیلیکات می‌شوند عموماً کopolymerهای بلوکی می‌باشند که از جمله مهمترین و شناخته شده‌ترین آنها می‌توان پلورونیک P-123 با فرمول ساختاری $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ و پلورونیک F-127 نام برد. P123 یک کopolymer سه بلوکه متقارن است که شامل پلی اتیلن اکسید (PEO) و پلی پروپیلن اکسید (PPO) می‌باشد که به صورت خطی متناوب (PEO-PPO-PEO) تشکیل شده است فرمول مولکولی این کopolymer به صورت $HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H$ می‌باشد (شکل ۱-۷). ویژگی منحصر به فرد این ترکیب این است که در دماهای بالاتر از ۲۸۸ درجه کلون در آب نامحلول محلول و در پایین تر از این دما محلول در آب است که این امر موجب تشکیل مایسل می‌گردد.



شکل ۱-۷. ساختار پلیمری پلورونیک

این کوپلیمرها در غلظت‌های مختلف، شکل‌ها یا مایسل‌های متفاوتی را می‌سازند و در نتیجه مواد متخلخل حاصل از این ساختارها دارای معماری، شکل و اندازه مزوحفره متفاوتی هستند. از معروف‌ترین اعضای خانواده SBA، مزوحفره سیلیکاتی SBA-15 می‌باشد که توجه بسیاری از شیمی‌دانان و محققان را در زمینه‌های مرتبط با کاتالیزور و مطالعات دیگر شیمی به خود جلب کرده است. از ویژگی‌های مهم SBA-15 که آن را متمایز ساخته است می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۲۶، ۲۵].

۱-۳-۳-۲- خانواده SBA

۱. دیواره‌های این سیلیکات متخلخل بسیار ضخیم می‌باشد. به طوری که ضخامت دیواره‌ها با قطر حفره‌ها برابری می‌کند.
۲. مقاومت حرارتی و مکانیکی بالا در محیط‌های اسیدی و شرایط هیدرولیزی سخت.
۳. قابلیت تنظیم قطر حفرات و امکان افزایش قطر دیواره سیلیکاتی تا حدود ۳۰ نانومتر.
۴. حفرات با شکل کندوی عسل و بسیار منظم.
۵. داشتن شرایط ملایم برای سنتز این ترکیب.
۶. قابل دسترس بودن و ارزان بودن مواد واکنشگر اولیه به کار رفته برای ساخت این مزوحفره.
۷. سهولت بازیافت و استفاده مجدد سورفکتانت.

۴-۱- پوشش‌دهی نانوذرات مغناطیسی با سیلیکات متخلخل SBA-15 و عامل‌دار کردن آن

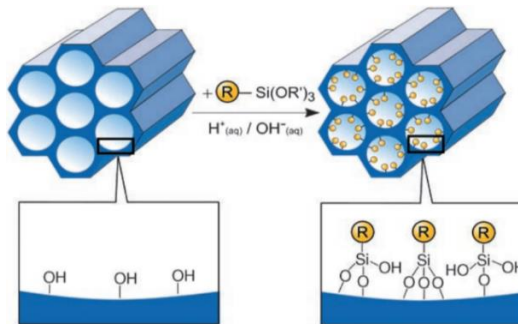
افزایش کارایی یک کاتالیزور با افزایش سطح نانوکامپوزیت از چالش‌های مهم در علم شیمی می‌باشد. پوشش دادن نانوذرات مغناطیسی با سیلیکات متخلخل علاوه بر پایدارسازی این نانوذرات، موجب افزایش سطح موثر نانوکامپوزیت نیز می‌شود که امری بسیار مهم در مطالعات کاتالیستی، جذب و واجذب می‌باشد. در یک مطالعه، نانوذرات مغناطیسی با استفاده از آهن (II) و آهن (III) به روش هم رسوبی به صورت هم شکل و هم اندازه سنتز شدند. با آنالیز XRD

ساختار نانوذرات مغناطیسی اثبات گردید. سپس توسط سیلیکای حفره دار SBA-15 با روش سول-ژل پوشش داده شد. منبع سیلیکای حفره دار تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) می باشد. برای ایجاد حفره های سیلیکا از سورکتانت های متفاوتی استفاده می شود. بعد از سنتز و شناسایی، این ترکیب برای آزادسازی دارو مورد مطالعه قرار گرفت [۲۷].

تیلمان^{۱۷} و همکاران نشان دادند که SBA-15 دارای ساختار مزوحفره ای منظمی می باشد که قطر حفرات به صورت هم شکل (شش ضلعی) و هم اندازه می باشند. قطر این حفرات در اندازه های مختلفی ساخته می شود که قابل تنظیم است. ضخامت دیواره های سیلیکایی این مزوحفره ها از ۳/۱ تا ۶/۴ نانومتر متغیر می باشد که در مقایسه با MCM-41 از پایداری مکانیکی و هیدروترمالی بالایی برخوردار است. سطح داخلی این مزوحفره ها از ۴۰۰ تا ۹۰۰ متر مربع در هر گرم متغیر می باشد که این مزیت باعث می شود این مواد کاربرد بالایی در جذب، واجذب و تثبیت گروه های مختلف بر سطح را دارا باشند که می توان از آن ها به عنوان کاتالیست استفاده کرد [۱۳].

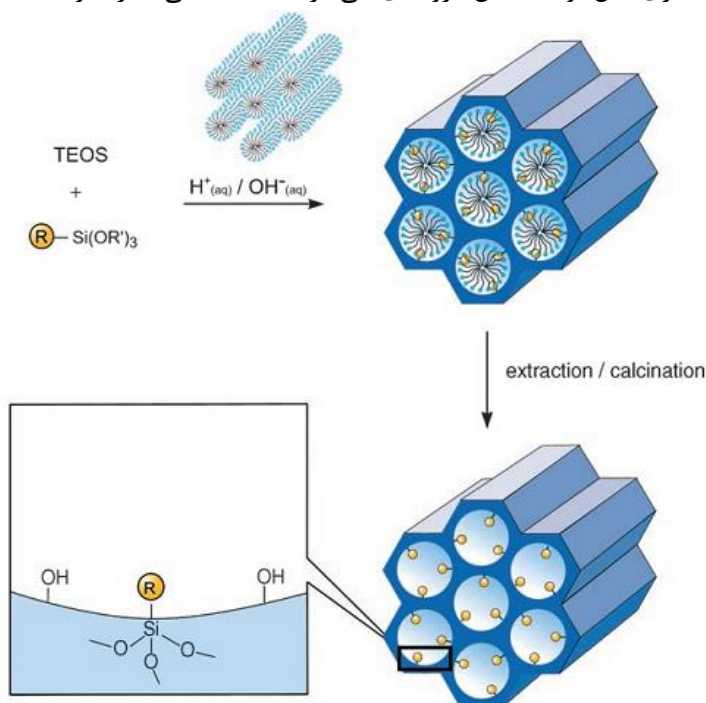
عاملدار کردن سطح سیلیکا موجب افزایش کارایی آن ها می شود که از آن جمله می توان به کاربرد کاتالیزوری آن ها اشاره کرد. به طور معمول از دو روش برای عاملدار کردن سطح این ترکیب ها استفاده می شود:

الف- روش پیوند زدن^{۱۸}: همان طور که در شکل (۸-۱) قابل مشاهده است، در این روش ابتدا بدنه اصلی ماده سیلیکای مزوحفره ساخته می شود و در مرحله ی بعد گروه عاملی آلکیل تری آلکوکسی سیلان، بر روی سطح دیواره حفره های سیلیکا حفره دار قرار می گیرد. از مزایای این روش به سادگی و راحت بودن آن می توان اشاره کرد، و از معایب آن می توان عدم یکنواختی گروه عاملی در سطح و مسدود شدن حفرات درون کانال ها اشاره کرد [۲۱].



شکل ۸-۱. روش کلی پیوند زدن بر روی سطح

ب- روش سل-ژل^{۱۹}: بر طبق شکل ۱-۹ در این روش ترکیب مزوحفره حاوی گروه‌های آلی در سطح، از تراکم و شکل‌گیری همزمان آلکیل‌تری‌آلکوکسی‌سیلان^{۲۰} و تترآلکوکسی‌سیلان در شرایط اسیدی یا بازی تشکیل می‌شود. از مزیت‌های این روش، می‌توان به توزیع یکنواخت گروه‌های آلی درون کانال‌های مزوحفره، تغییرات کم در اندازه حفره‌ها، مسدود شدن کمتر حفره‌ها و پایداری قابل توجه اتصال گروه‌های آلی در بدنه سیلیکایی اشاره کرد [۲۱].



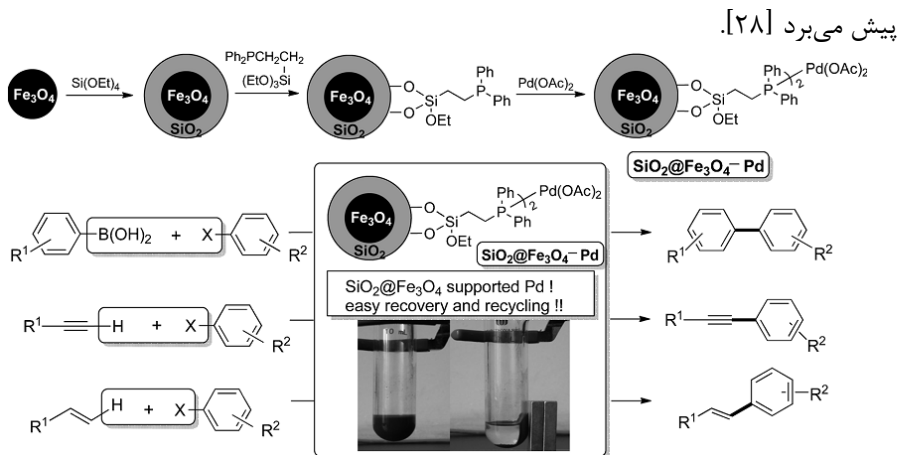
شکل ۱-۹. روش کلی سل-ژل

لی^{۲۱} و همکاران سطح نانوذرات را با هدف خنثی سازی نانوذرات مگنتیت در برابر اکسایش، جلوگیری از تجمع نانوذرات و هم چنین تسهیل عاملدار کردن با SiO_2 پوشش دادند (شکل ۱-۱۰). پوشش دادن با سیلیکا و عاملدار کردن سطح و حفرات مرحله اصلی سنتز این ترکیب برای فراهم کردن یک کاتالیزور مناسب برای واکنش‌های کوپلینگ می‌باشد، این مطالعه نشان داد که کاتالیزور پایداری مناسبی داشته و هم چنین واکنش‌های کوپلینگ را با راندمان قابل توجهی

19. Sol-Gel

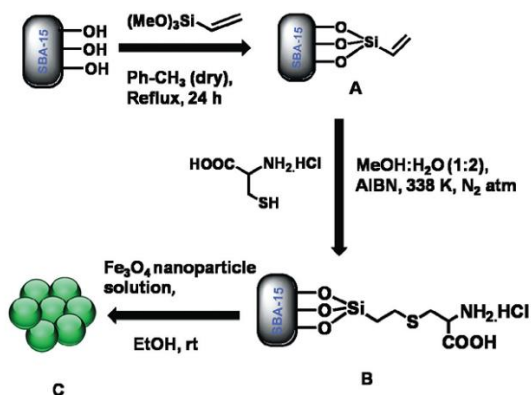
20. Alkyltrialkoxysilane: RSi(OR')_3

21. Li



شکل ۱-۱۰. نانوذرات مغناطیسی پوشیده با سیلیکا بر پایه پالادیوم و کارایی آن در واکنش‌های جفت شدن سوزوکی، سونوگاشیرا و هک.

نتایج مطالعه بر روی نانوذرات مگنتیت پوشیده شده با مزوحفره‌های SBA-15 اصلاح شده با گروه‌های کربوکسیل و آمینو نشان می‌دهد که این کاتالیزور واکنش بیجینلی را به منظور سنتز دی‌هیدروپیران‌ها با شرایط بهینه‌ای پیش می‌برد و کاربرد کاتالیزوری بالایی را دارا می‌باشد [۲۹].



شکل ۱-۱۱. شمایی از نانوذرات مغناطیسی پوشیده با SBA-15 عامل‌دار شده با سیستمین

Title and Author:	Design, fabrication and study the catalytic properties of palladium-stabilized on magnetic SBA-15 and IRMOF-3 and MIL-101 (Al) metal-organic frameworks for coupling reactions such as Sonogashira, Mizorouki- Hack and Hiyama/ Ayat Nuri
Supervisor:	Yagoub Mansoori (Ph. D)
Graduation date:	2020 January 20
Number of pages:	144

Abstract

Research Aim: The purpose of the present project is to design, fabricate and characterize Pd-based catalysts such as SBA-15 and metal-organic frameworks such as IRMOF-3 and MIL-101-NH₂ and to evaluate their performance in Sonogashira, Mizorouki-Hack and Hiyama Coupling reactions.

Research method: In this study, synthesized products were studied by quantitative and qualitative methods such as FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, TEM, SEM, Solid ¹³C NMR, EDAX, XRD, XPS, ICP and VSM.

Findings: In this project, palladium complexed porous magnetic catalysts and palladium-stabilized metal-organic frameworks characterized by FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, TEM, SEM, Solid ¹³C NMR, EDAX, XRD, XPS, ICP and VSM techniques. Magnetic nano-catalyst after optimization of conditions, used in Sonogashira, Mizorouki-Hack and Hiyama coupling reactions. Different derivatives were prepared from Hack and Hiyama reactions. And palladium-immobilized metal-organic frameworks were investigated in Heck reaction. The results showed that aryl iodide and aryl bromides performed better and the catalysts performed well and were used several times and also they have high TOF.

Conclusion: The porous magnetic catalyst functionalized with NHC-Pd (II) complex due to their intrinsic magnetic properties were easily recovered and reused at the end of the reaction using an external magnet, after washing and drying without loss of catalytic activity. This catalyst was recycled to the Heck reaction up to 6 times, the Hiyama reaction 6 times and the Sonogashira reaction 5 times without any noticeable decrease in its efficiency. Also, palladium-stabilized metal-organic frameworks IRMOF-3 and MIL-101-NH₂ were recovered by centrifugation so washed and dried and used to other recycle of reaction without any noticeable decrease in catalytic activity. IRMOF-3-Pd (II) was recovered up to 3 times for the Heck reaction and the MIL-101-NH₂-Pd(II) recycled up to 4 times for without any appreciable decrease in its efficiency. And more importantly, they are environmentally important.

Keywords: Palladium Complexed Magnetic mesoporous catalyst, IRMOF-3-Pd(II), MIL-101-NH₂-Pd(II), Coupling Reactions, Sonogashira reaction, Mizorouki-Heck reaction, Hiyama reaction.



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

Dissertation submitted in partial fulfillment for the degree of Doctor of
Philosophy
in Organic Chemistry

**Design, fabrication and study the catalytic
properties of palladium-stabilized on magnetic
SBA-15 and IRMOF-3 and MIL-101 (Al) metal-
organic frameworks for coupling reactions such as
Sonogashira, Mizorouki- Hack and Hiyama**

By:
Ayat Nuri

Supervisor:
Yagoub Mansoori (Prof)

Advisor:
Abolfazl Bezaatpour (Prof)

January 2020