تثبیت نانوذرات پالادیم در حفره‌های اورگانوسیلیکای منظم اتان-بنزن و بررسی ویژگی کاتالیستی آن در جفت‌شدن سوزوکی-میائورا

فرهاد کبیری اصفهانی* و الهام کریمی

گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران

(تاریخ دریافت: 1398/6/17 تاریخ پذیرش: 1399/6/28)

در این پژوهش، نانوذرات پالادیم در نانوساختار اورگانوسیلیکای‌منظم اتان-بنزن سنتز و فعالیت کاتالیستی آن در واکنش سوزوکی-میاورا بررسی شد. نانوکاتالیست سنتزشده با روش‌های متعددی نظیر جذب –واجذب نیتروژن، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل‌میدانی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و آنالیز پلاسمای جفت‌شده القایی مشخصه‌یابی شد. سپس، فعالیت نانوکاتالیست به‌دست آمده در فرآیند جفت‌شدن سوزوکی-میاورا مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها بیانگر آن است که این نانوکاتالیست از فعالیت بالایی در تولید محصول بای‌آریل برخوردار است. همچنین آزمایش بازیابی نشان داد که این نانوکاتالیست بدون کاهش چشمگیر در فعالیت تا 7 مرتبه قابل بازیابی است.

کلید واژه: نانوذرات پالادیم، اورگانوسیلیکای منظم اتان-بنزن، واکنش سوزوکی-میائورا، کاتالیست ناهمگن

مقدمه

گسترش دانش بشری در زمینه علم شیمی و نقش تعیین کننده‌ای که علم شیمی در رفاه زندگی بشر داشته است، باعث ارتباط مستقیم و یا غیرمستقیم همه صنایع با این علم شده‌است. این امر منجر به بروز آلودگی‌های شدید زیست‌محیطی شده‌است، تا جایی‌که شیمی‌دانان جهت تنظیم و کاهش این آلودگی‌ها مجبور به ارایه اصولی شدند که به شیمی-سبز شهرت یافت [1]. بر اساس دوارده اصل شیمی‌سبز، همه فرآیندهای شیمیایی باید به سویی بروند که کمترین میزان آلودگی را به محیطزیست وارد نمایند. از جمله ترکیب‌هایی که نقش بسیار مهمی در پیش‌برد اهداف شیمی سبز و اقتصاد دارد، کاتالیست‌ها هستند. امروزه بیش از 85 درصد فرآورده‌های صنعتی و شیمیایی حداقل از یک مرحله کاتالیستی در طی فرآیند تولید عبور می‌کنند که باعث افزایش بازده و کاهش هزینه کلی محصول‌ها می‌شوند [2].

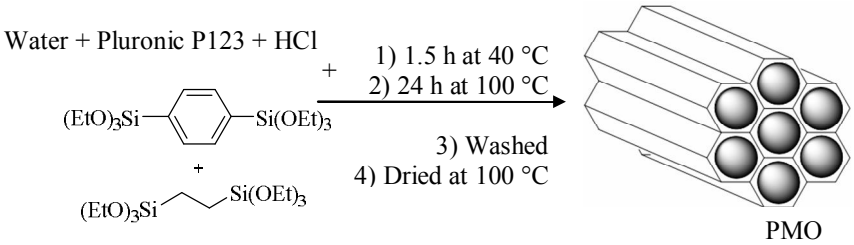
کاتالیست‌ها در محیط واکنش می‌توانند به صورت همگن که با مواد واکنش‌دهنده در یک فاز هستند و ناهمگن که با مواد واکنش‌دهنده در دو فاز جدا هستند، فعالیت داشته باشند. کاتالیست‌های همگن با وجود کارایی بالایی که در محیط واکنش از خود نشان می‌دهند، دارای فرآیند جداسازی بسیار سختی هستند. از سوی دیگر، کاتالیست‌های ناهمگن به راحتی از محیط واکنش جدا می‌شوند، اما کارایی پایین‌تری نسبت به کاتالیست‌های همگن دارند. از این‌رو شیمیدانان به‌دنبال پیشنهاد سامانه‌های کاتالیستی هستند که برتری کاتالیست‌های همگن و ناهمگن را یک‌جا داشته باشند.

با معرفی فناوری نانو، نانوکاتالیست‌ها نیز پا به عرصه ظهور گذاشتند، به‌طوری‌که از نانوکاتالیست‌ها به عنوان پلی میان کاتالیست‌های همگن و ناهمگن یاد می‌کنند [3]. از جمله این نانوکاتالیست‌ها، می‌توان به نانوذرات فلزهای واسطه اشاره نمود. نانوذارت فلزی را می‌توان به صورت همگن در حلال‌های مختلف به عنوان کاتالیست استفاده نمود اما مسئله مهم جداسازی و قابلیت بازیابی آسان آن‌ها می‌باشد. برای برطرف نمودن چنین مشکلی، می‌توان نانوذرات را بر روی بسترهای مختلف تثبیت نمود. مهم‌ترین نکته، انتخاب بستری است که دارای مساحت سطح بسیار بالا، برهمکنش مناسب با نانوذرات فلزی و پایداری ساختاری باشد. از دیگر ویژگی‌های بسترها، پایدار کردن نانوذرات و جلوگیری از تجمع و کلوخه‌ای شدن نانوذرات فلزی می‌باشد [4]. در این راستا می‌توان از بسترهای مختلفی نظیر نانوذرات مغناطیسی، کربن‌های مزوحفره منظم و یا بی‌شکل، سیلیکای منظم و بی‌شکل و اکسیدهای فلزی استفاده کرد که مواد متخلخل سیلیکایی با مساحت سطح بالا و حجم حفره‌های بزرگ، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. وجود نظم ساختاری بسیار مناسب و حجم قابل دسترس بالا، از جمله ویژگی‌های منحصربه‌فرد مواد مزوحفره سیلیکایی می‌باشند که این ترکیب‌ها را به طور گسترده‌ای در عرصه کاتالیستی مورد توجه محققان قرار گیرند. مواد اورگانوسیلیکای منظم به علت اتصال گروه‌های آلی از دو طرف با پیوند کووالانسی به بدنه ساختار سیلیکایی، از پایداری حرارتی و مکانیکی بالایی برخوردارند و به دلیل توزیع یکنواخت منافذ و تعداد بالای گروه‌های آلی، بستر مناسبی برای پایدار کردن نانوذرات فلزی و گزینه خوبی برای سامانه‌های کاتالیستی می‌باشند [5]. از میان پیش‌ماده‌های مختلف جهت سنتز ترکیب-های اورگانوسیلیکای منظم، پیش‌ماده‌های دارای گروه‌های آروماتیک به دلیل ایجاد برهمکنش مناسب با نانوذرات به خوبی می‌توانند نانوذرات فلزی را پایدار نمایند (شکل 1) [6].

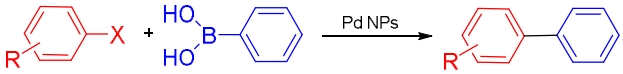
نانوذرات فلزهای واسطه به دلیل داشتن مساحت سطح به حجم زیاد، انرژی مصرفی پایین و روش سنتز آسان، بیشتر مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته‌اند. از جمله این نانوذرات، نانوذرات پالادیم می‌باشد که به دلیل داشتن ویژگی‌های منحصربه‌فرد از جمله خواص کاتالیستی و نوری، برای کاربردهای مختلف از قبیل جداسازی و ساخت کاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرند [7]. نانوذرات پالادیم در فرآیندهای مختلف کاتالیستی نظیر واکنش‌های جفت‌شدن کربن-کربن، هیدروژنه کردن و اکسایش الکل‌ها مورد استفاده قرار گرفته‌اند [8]. در این میان، واکنش-های جفت‌شدن کربن-کربن یکی از مهم‌ترین واکنش‌های شیمیایی است که نقش چشمگیری در تولید مواد شیمیایی، صنعتی و دارویی دارد که از آن جمله می‌توان به واکنش سوزوکی-میائورا اشاره کرد که در این واکنش، یک بورونیک‌اسید و یک آریل‌هالید در حضور کاتالیست پالادیم با یکدیگر جفت شده و محصول بای‌آریل سنتز می‌شود (شکل 2) [9].

گروه‌های پژوهشی مختلف، با پیشنهاد سامانه‌های کاتالیستی متفاوت

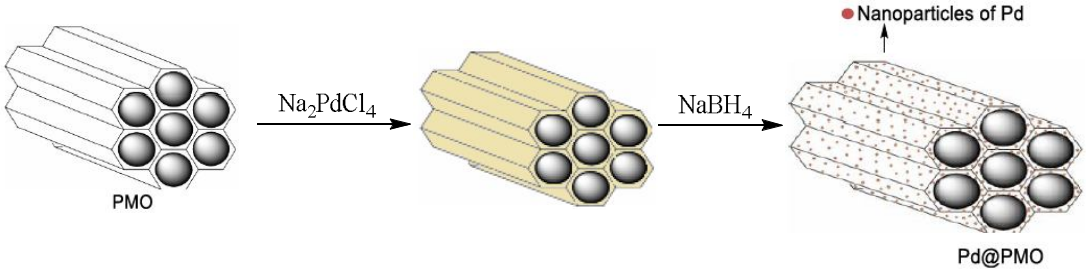
ایمیل نویسنده مسئول: f.kabiri@znu.ac.ir



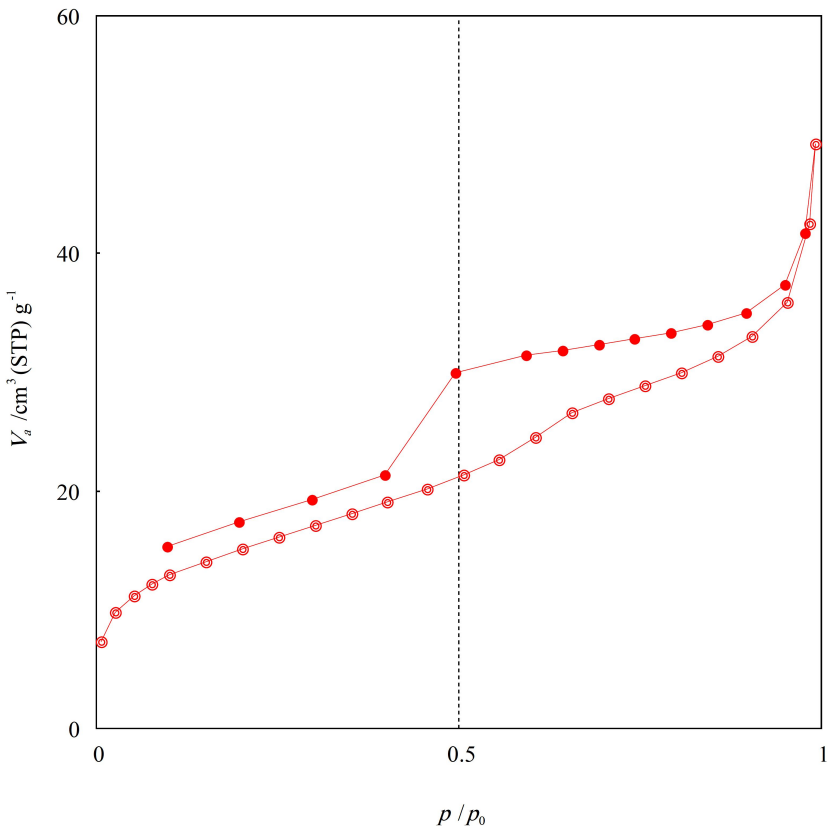
شکل 1. اورگانوسیلیکای منظم اتان-بنزن.



شکل 2. واکنش سوزوکی-میائورا.



شکل 3. تثبیت نانوذرات پالادیم درون نانوساختار اورگانوسیلیکای اتان-بنزن.



شکل 4. هم دمای جذب-واجذب نیتروزن نانوساختار اورگانوسیلیکای اتان-بنزن.

از نانوذرات فلزی، واکنش سوزوکی-میائورا را بررسی کرده‌اند [10]. با این تلاش‌های گسترده، همچنان نیاز به پیشنهاد سامانه‌های کاتالیستی کارا که تحت شرایط ملایم‌تر و ایمن‌تر فرآیند جفت‌شدن کربن-کربن سوزوکی-میائورا را انجام دهند، احساس می‌شود.

در این پژوهش، از نانوساختار اورگانوسیلیکای اتان-بنزن به دلیل نظم ساختاری بالا، مساحت سطح بالا و داشتن حلقه‌های آروماتیک، برای تثبیت و پایدارکردن نانوذرات پالادیم استفاده شد و در ادامه، فعالیت کاتالیستی نانوکاتالیست سنتزشده در فرآیند سوزوکی-میائورا مورد بررسی قرار گرفت (شکل 3).

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

تمام مواد واکنش‌دهنده از شرکت‌های تولیدکننده مواد شیمیایی مرک، فلوکا و آلدریچ خریداری شدند. میزان بارگذاری فلز پالادیم با استفاده از روش پلاسمای جفت شده القایی توسط دستگاه ICP Arcos EOP اندازه‌گیری و محاسبه گردید. آزمایش‌های جذب-واجذب نیتروژن با به‌کارگیری دستگاه Belsorp-Max, BET, Inc در دمای 77 درجه کلوین انجام شدند. قبل از انجام آزمایش جذب-واجذب، همه نمونه‌ها به مدت 12ساعت در دمای 373 درجه سانتی‌گراد تخلیه گازی شدند. مساحت سطح با استفاده از روش BET و توزیع اندازه حفره‌ها، از طریق شاخه جذبی منحنی جذب-واجذب نیتروژن و با بکارگیری روش BJH تعیین شد. روش وزن‌سنجی حرارتی در محدوده دمایی 25-800 درجه سانتی‌گراد در اتمسفر هوا توسط دستگاه NETZSCH STA 400 PC/PG اندازه‌گیری شد. به منظور تعیین پراکندگی و ریخت‌شناسی نانوذرات کاتالیستی از دستگاه میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی استفاده شد و همچنین به‌منظور تعیین حضور پالادیم برروی سطح بستر از دستگاه XFlash 6130 EDX استفاده گردید. پیشرفت واکنش‌ها به وسیله صفحه‌های کروماتوگرافی لایه نازک و دستگاه کروماتوگرافی گازی مدل Agilent-6890N با آشکارساز FID دنبال شد.

سنتز بستر اورگانوسیلیکای مزوحفره منظم اتان-بنزن

3/3 گرم از ماده موثر سطح پلورونیک P123، در120 گرم آب مقطر حاوی 0/65 گرم کلریدریک اسید در دمای40 درجه سانتی‌گراد به‌همزده شد. پس از حل شدن کامل ماده مؤثر سطح، مخلوط 2/34 گرم 1،2-بیس(تری‌اتوکسی‌سایلیل)اتان و 1/38 گرم 1،4-بیس(تری‌اتوکسی-سایلیل)بنزن به ظرف واکنش اضافه و مخلوط واکنش در دمای 40 درجه سانتی‌گراد به مدت 1/5 ساعت به‌همزده شد. در مرحله بعد، واکنش متوقف شد و مخلوط حاصل به مدت 24 ساعت در شرایط ایستا، در دمای 100 درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. سپس، در همین شرایط با 300 گرم اتانول و پس از 2 ساعت با 300 گرم استون در دمای 56 درجه سانتی‌گراد شستشو دادهشد. در نهایت ماده جامد به دست آمده صاف و به مدت 24 ساعت در دمای 100 درجه سانتی‌گراد خشک شد [11]. جامد به‌دست آمده، PMO نام گذاری شد.

سنتز نانوکاتالیست پالادیم برپایه اورگانوسیلیکای مزوحفره منظم

25 میلی‌گرم از نانواورگانوسیلیکای مزوحفره منظم PMO به همراه 5 میلی‌لیتر آب‌مقطر به‌مدت 30 دقیقه به‌منظور همگن‌شدن کامل، همزده شد. سپس 0/01 گرم نمک پالادیم به مخلوط یکنواخت درحال چرخش، افروده گردید. در ادامه، برای تبدیل فلز پالادیم به نانوذرات پالادیم، 0/006 گرم سدیم بوروهیدرید به عنوان کاهنده در 1 میلی‌لیتر آب مقطر حل و به مخلوط بالا افزوده شد. در پایان، نانوکاتالیست موردنظر صاف و به مدت 12 ساعت در دمای 100 درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد تا کاتالیست نهایی Pd@PMO به‌دست آید.

روش عمومی انجام واکنش سوزوکی-میائورا درحضور نانوکاتالیست Pd@PMO

مخلوطی از آریل‌بورونیک اسید (1/1 میلی‌مول)، آریل‌هالید (1 میلی‌مول)، باز (3 میلی‌مول) و نانوکاتالیست Pd@PMO (0/01-0/002 میلی‌مول) در 3 میلی‌لیتر اتانول تهیه و مخلوط حاصل در دمای 90-65 درجه سانتی‌گراد به‌همزده شد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی لایه نازک و کروماتوگرافی گازی دنبال شد. بعد از کامل-شدن واکنش، مخلوط واکنش تا دمای اتاق سرد و پس از صاف‌کردن کاتالیست، حلال تبخیر شد. در پایان محصول‌های خالص از طریق بلورگیری مجدد و یا ستون کروماتوگرافی به دست آمد.

روش بازیابی کاتالیست Pd@PMO در واکنش جفت‌شدن سوزوکی-میائورا

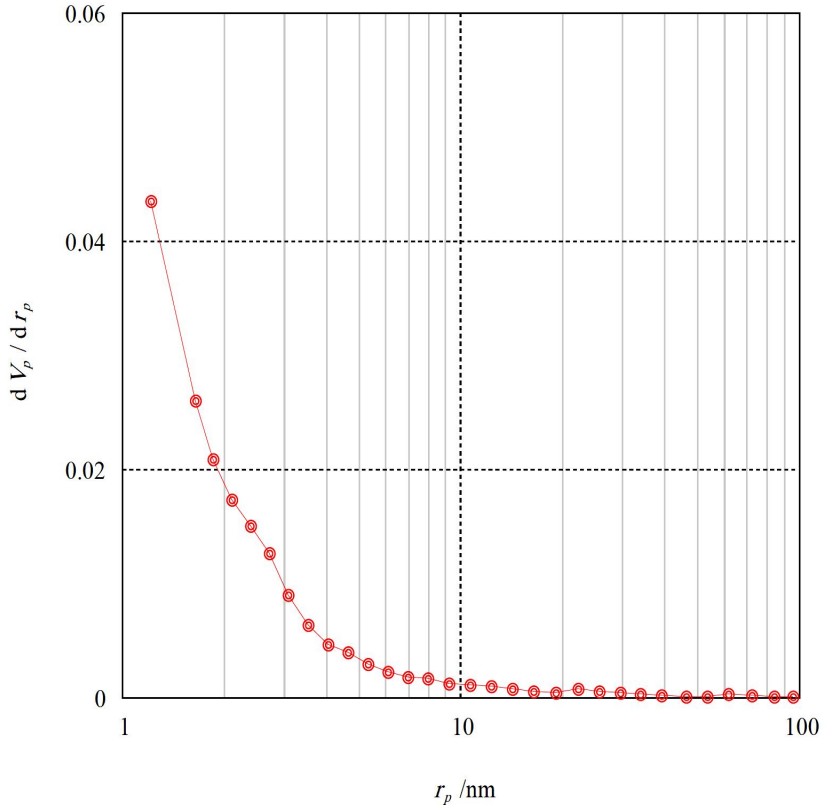
برای بررسی بازیابی کاتالیست، واکنش جفت‌شدن فنیل‌بورونیک اسید (1/1 میلی‌مول) با برموبنزن (1 میلی‌مول) در حضور نانوکاتالیست Pd@PMO (0/2 درصد مولی) و پتاسیم کربنات (3 میلی‌مول) و در دمای 65 درجه سانتیگراد و در حلال اتانول به عنوان واکنش الگو انتخاب شد. پیشرفت واکنش توسط کروماتوگرافی گازی دنبال شد. بعد از کامل‌شدن واکنش، مخلوط تا دمای اتاق سرد و سپس صاف شد. در مرحله بعد، نانوکاتالیست بازیابی‌شده با مواد اولیه جدید با همین شرایط تا 6 مرتبه بازیابی شد.

نتایج و بحث

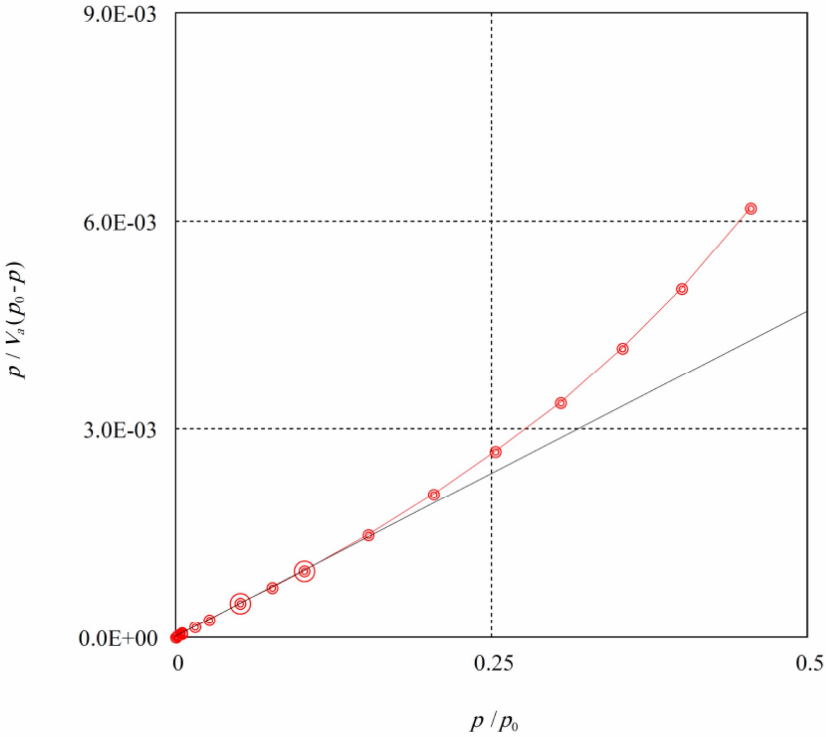
پس از سنتز بستر ارگانوسیلیکای منظم اتان-بنزن، برای اطمینان از درستی ساختار به‌دست‌آمده از روش تخلخل سنجی استفاده شد. نمودار جذب- واجذب نیتروژن بدست آمده دارای همدمای نوع IV بوده و چرخه هیستریس، نوع H1 با شیب تند است که این یافته‌ها از ویژگی‌های ساختاری ترکیب‌های مزوساختار با نظم بالا می‌باشد. نوع چرخه هیستریسیس و عدم همخوانی همدمای واجذب بر روی همدمای جذب نشان‌دهنده شکل کوزه‌ای مانند کانال‌ها در ناحیه مزوحفره در مقیاس نانو می‌باشد (شکل 4).

نتیجه‌گیری

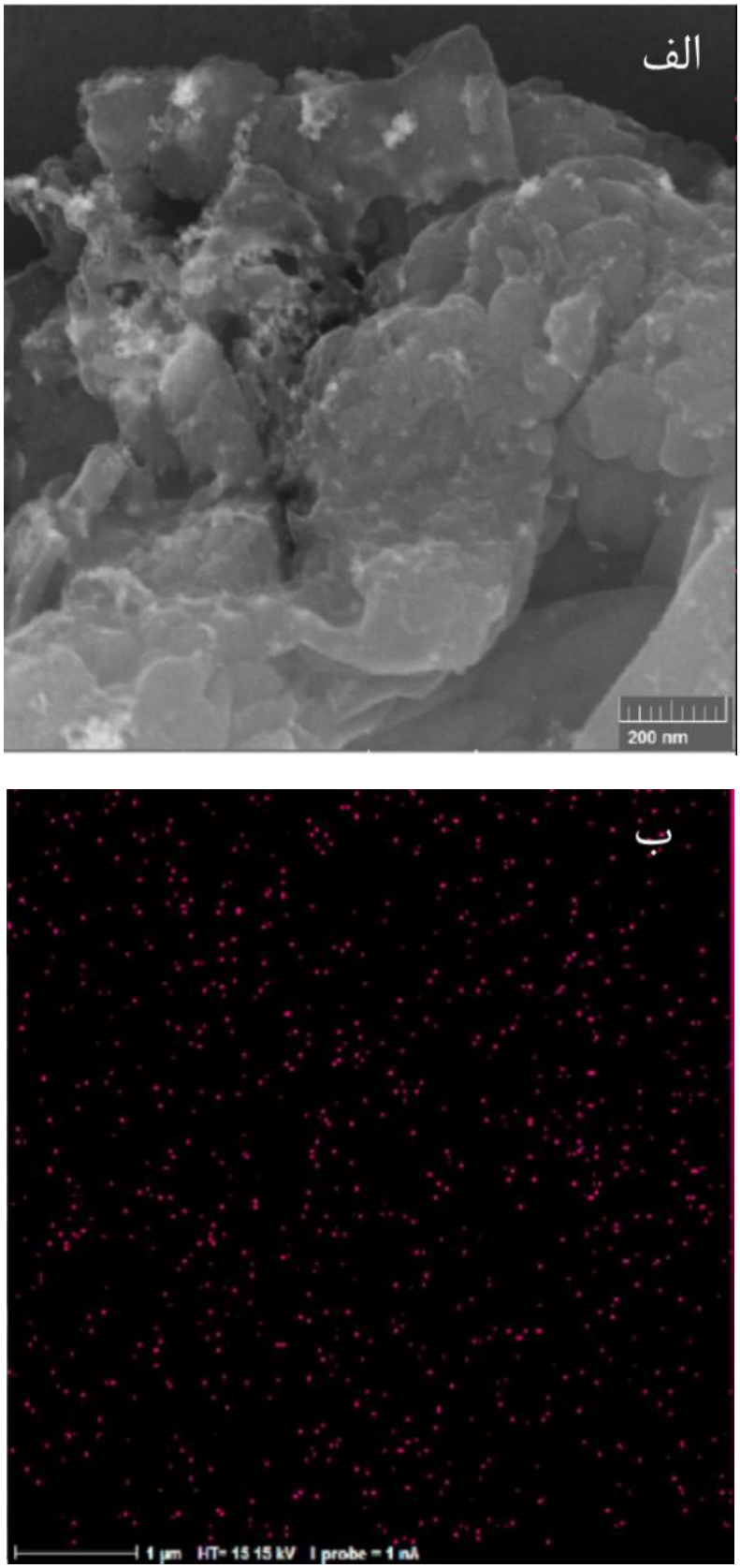
در این پژوهش، نانوذرات پالادیم با استفاده از بستر اورگانوسیلیکای



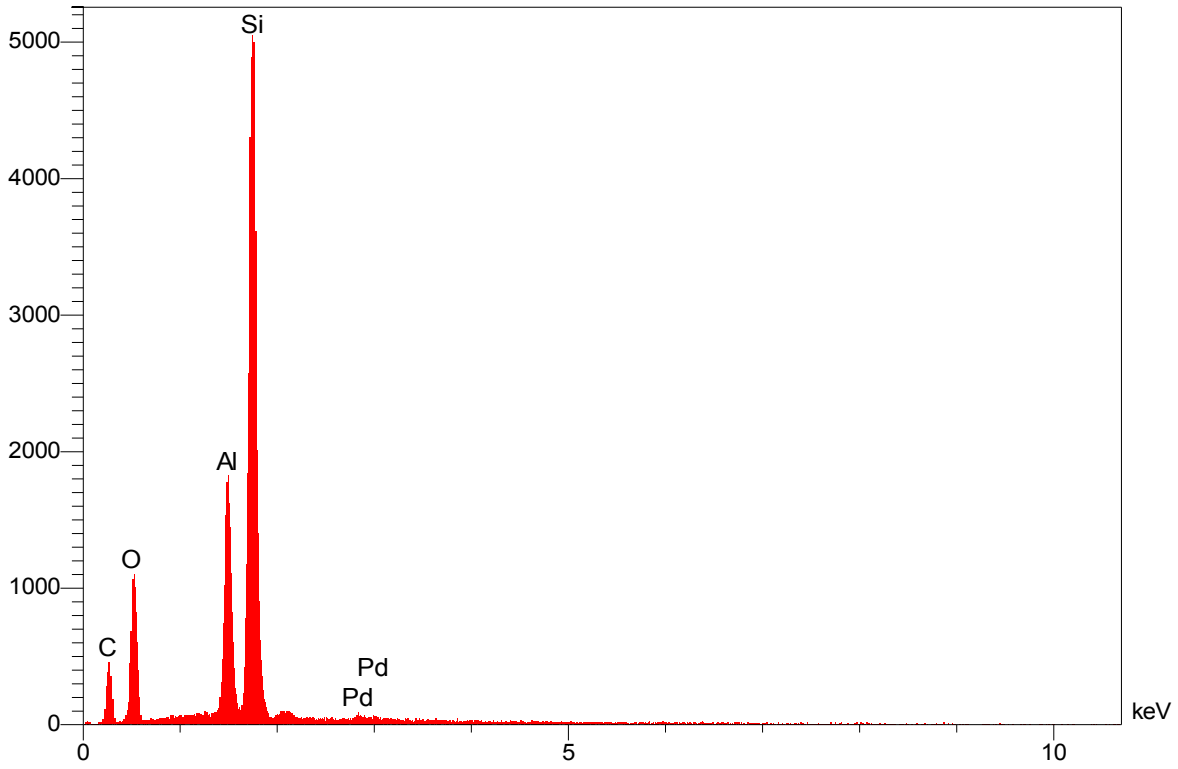
شکل 5. نمودار BJH نانوساختار اورگانوسیلیکای اتان-بنزن.



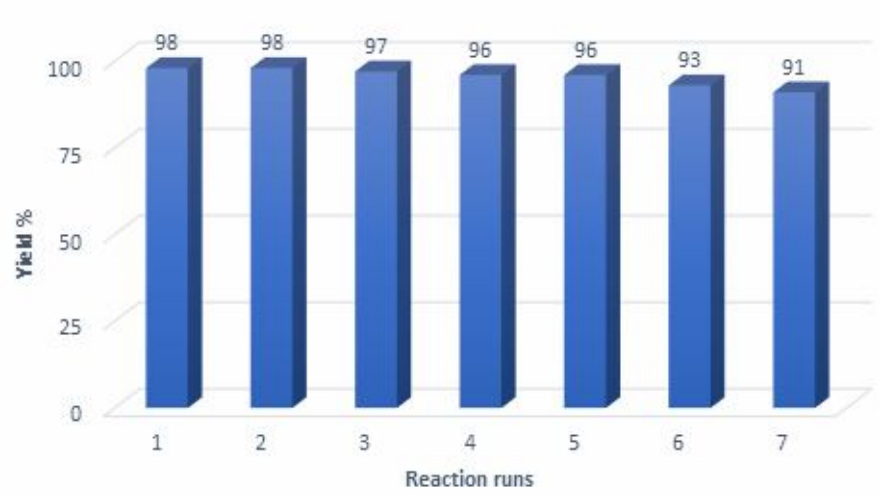
شکل 6. نمودار BET نانوساختار اورگانوسیلیکای اتان-بنزن.



شکل 7. الف) تصویر میکوسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی نانوکاتالیست Pd@PMO و ب) پراکندگی نانوذرات پالادیم برروی بستر اورگانوسیلیکای منظم.



شکل 8. آنالیز EDX کاتالیست Pd@PMO.



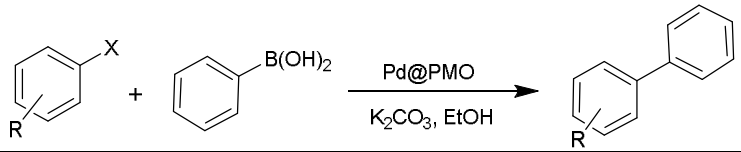
شکل 9. از بازیابی کاتالیست Pd@PMO در واکنش سوزوکی- میائورا.

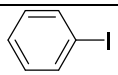
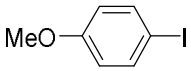
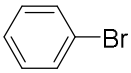
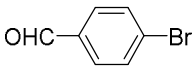
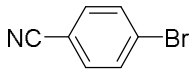
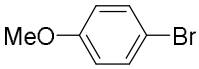
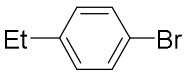
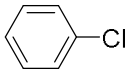
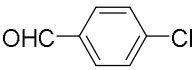
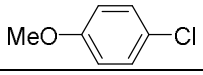
مزوحفره منظم اتان-بنزن سنتز شد. وجود حلقه‌های بنزنی و برهمکنش-های π- π بین آنها موجب پایداری نانوذرات پالادیم در درون بستر اورگانوسیلیکای مزوحفره منظم و مانع از فروشویی نانوذرات پالادیم می‌شود. فعالیت نانوکاتالیست بدست آمده در واکنش جفت‌شدن کربن-کربن سوزوکی-میائورا بررسی شد و یافته‌های به دست آمده بیانگر کارایی بالای این ترکیب در انجام واکنش جفت‌شدن بود. گفتنی است که سامانه کاتالیستی تا 7 مرتبه بدون کاهش چشمگیری در فعالیت، بازیابی شد.

سپاسگزاري

از حمایت‌های دانشگاه زنجان در انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.

جدول 1. واکنش جفت‌شدن سوزوکی-میائورا آریل‌هالیدها با فنیل‌بورونیک‌اسید در حضور نانوکاتالیست Pd@PMO در حلال اتانول [الف]



ردیف	آریل‌هالید	کاتالیست (درصد مولی)	دما درجه (سانتیگراد)	زمان (ساعت)	بازده (درصد)[ب]
1		0/2	65	2/5	98
2		0/2	65	3/5	90
3		0/2	65	2/5	92
4		0/3	70	2/5	95
5		0/3	70	2/5	95
6		0/3	70	5	90
7		0/3	70	3/5	90
8		1	90	14	70
9		1	90	14	79
10		1	90	22	63

[الف] شرایط واکنش: فنیل‌بورونیک اسید (1/1 میلی‌مول)، آریل هالید (1 میلی‌مول)، پتاسیم کربنات (3 میلی‌مول)، اتانول 3 میلی‌لیتر.
[ب] بازده محصولات بر اساس کروماتوگرافی گازی.

مراجع

[1] J. Ai, E. Biazar, M. Jafarpour, M. Montazeri, A. Majdi, S. Aminifard, M. Zafari, H.R. Akbari, H. G. Rad, Int. J. Nanomed. 6 (2011) 1117.

[2] J. Liu, X. Li, X. Zeng, J. Alloys Compd. 494 (2010) 84.

[3] J.P.Wolfe, S.L. Buchwald, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 2413.

[4] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Angew. Chem. Int. Ed. 45 (2006) 3216.

[5] T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, Nature 402 (1999) 867.

[6] B. Karimi, F. Kabiri Esfahani, Adv. Synth. Catal. 354 (2012) 1319.

[7] Y. Li, X.M. Hong, D.M. Collard, M.A. El-Sayed, Org. Lett. 2 (2000) 2385.

[8] P.J. Dyson, T.J. Geldbach, Metal Catalyzed Reactions in Ionic Liquids, Springer, 2005.

[9] Z. Niu, Q. Peng, Z. Zhuang, W. He, Y. Li, Chem. Eur. J. 18 (2012) 9813.

[10] a) A. Prastaro, P. Ceci, E. Chiancone, A. Boffi, R. Cirilli, M. Colone, G. Fabrizi, A. Stringaroe, S. Cacchi, Green Chem. 11 (2009) 1929; b) J. Zhi, D. Song, Z. Li, X. Lei, A. Hu, Chem. Commun. 47 (2011) 10707; c) B. Karimi, F. Mansouri, H. Vali, Green Chem. 16 (2014) 2587.

[11] B. Karimi, F. Kabiri Esfahani, Chem. Commun. 47 (2011) 10452.