

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

چکیده

هدف اصلی این رساله، طراحی و سنتز بسپارهای مزوحفره منظم پلی‌وینیل‌بنزن جدید حامل گروه‌های مایع‌یونی آب‌گریز به روش نانوقالب‌گیری با استفاده از قالب‌های سیلیکایی مزوحفره منظم است. در این روش از قالب سیلیکایی با ارتباطات سه بعدی ساختاری به عنوان قالب سخت اولیه استفاده شده است. در این راستا راهبردهای مختلف برای طراحی و ساخت بسپار مزوحفره آلی هدف با خصوصیات ساختاری مطلوب مورد بررسی قرار گرفت و برای اولین بار بسپار مزوحفره منظم (OMP-D-IL) که در آن واحدهای مایع‌یونی بنزیل ایمیدازولیوم برآمید به صورت یکنواخت در بدنه بسپار توزیع شده‌اند سنتز و شناسایی شده است. مطالعات نشان داد تغییر درصد مولی تکپار دی‌وینیل‌بنزن تأثیر بسزایی بر میزان استحکام، نظم و تخلخل بسپار مزوحفره OMP-D-IL دارد.

این پایان‌نامه در سه فصل تهیه و تدوین شده است.

در فصل اول، مقدمه‌ای کلی در مورد انواع کاتالیزورها، بسپارهای متخلخل، روش قالب‌گیری نانو، مایعات یونی و واکنش جفت شدن سوزوکی-میورا آورده شده است.

در فصل دوم به بخش آزمایشگاهی اختصاص داشته و در آن روش‌های سنتز قالب سیلیکایی SBA-SiOMe₃، مایع یونی ۱-وینیل-۳-بنزیل ایمیدازولیوم برآمید و بسپار مزوحفره منظم OMP-D-IL گردآوری شده است.

در فصل سوم روش تهیه و آنالیز ساختاری بسپار مزوحفره منظم با واحدهای ایمیدازولیوم مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در ادامه این فصل کاربرد کاتالیزوری Pd@OMP-D-IL در واکنش جفت شدن سوزوکی انواع مختلف آریل هالیدها، همچنین هتروآریل هالیدها با آریل‌بورونیک اسیدها در آب مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه نشان داد که این کاتالیزور می‌تواند چهار مرتبه بدون کاهش قابل‌ملاحظه‌ای در فعالیت، بازیافت و مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

فهرست مطالب

شماره صفحه	عنوان
V	فهرست شکل‌ها
IX	فهرست جدول‌ها
۱	فصل اول
۱	مقدمه و تاریخچه
۱-۱-۱.....	۱-۱- شیمی سبز و اهداف آن
۲-۱.....	۲-۱- مروری بر تاریخچه و انواع کاتالیزورها
۲-۱-۱.....	۱-۲-۱- انواع کاتالیزورها
۲-۲-۱.....	۲-۲-۱- کاتالیزور بین فازی
۳-۱.....	۳-۱- بسپارهای متخلخل
۱-۳-۱.....	۱-۳-۱- قالب‌گیری مستقیم
۲-۳-۱.....	۲-۳-۱- قالب‌گیری با بسپارها به عنوان ماده خام
۳-۳-۱.....	۳-۳-۱- قالب‌گیری با تکپارها به عنوان ماده خام
۴-۱.....	۴-۱- قالب‌گیری نانو
۱-۵.....	۱-۵- ترکیبات سیلیکایی منظم
۱-۵-۱.....	۱-۵-۱- ساختار سیلیکایی مزو حفره منظم خانواده M41S
۲-۵-۱.....	۲-۵-۱- ساختارهای مزو حفره منظم خانواده SBA
۶-۱.....	۶-۱- بسپارهای مزو حفره
۷-۱.....	۷-۱- مایعات یونی
۷-۱-۱.....	۷-۱-۱- تثبیت مایعات یونی بر روی سطوح جامد
۲-۷-۱.....	۲-۷-۱- کاربرد مایعات یونی در فرآیندهای شیمیایی
۳-۷-۱.....	۳-۷-۱- کاربرد مایعات یونی در واکنشهای کاتالیزوری فلزات واسطه
۴-۷-۱.....	۴-۷-۱- کاربرد مایعات یونی به عنوان پایدارکننده نانو ذرات فلزات واسطه
۸-۱.....	۸-۱- واکنش سوزوکی-میورا

۳۷	فصل دوم
۳۷	بخش تجربی
۳۷	۲-۱- کلیات مواد، دستگاهها و روشهای مورد استفاده.....
۳۸	۲-۲- دستور کار سنتز مایع یونی وینیل بنزیل ایمیدازولیوم.....
۳۸	۲-۳- دستور کار جهت سنتز سیلیکای مزوحفره منظم SBA-15.....
۳۹	۲-۴- دستور کار جهت سایلیله کردن سیلیکای مزوحفره منظم SBA-15.....
۳۹	۲-۵- دستور کار برای خشک کردن حلال دی کلرومتان.....
۴۰	۲-۶- دستور کار جهت سنتز بسیار مزوحفره منظم OMC-D-IL.....
۴۰	۲-۷- دستور کار جهت تثبیت پالادیوم کلراید بر روی بسیار مزوحفره منظم OMC-D-IL.....
۴۱	۲-۸- دستور کار جهت محاسبه میزان بارگیری پالادیوم در Pd@OMC-D-IL.....
۴۱	۲-۹- دستور کار انجام واکنش سوزوکی توسط کاتالیزور Pd@OMC-D-IL.....
۴۲	۱۰-۲- دستور کار جهت انجام واکنش سوزوکی توسط کاتالیزور بازیافتی Pd@OMC-D-IL.....
۴۲	۱۱-۲- داده‌های طیفی مایع یونی وینیل بنزیل ایمیدازولیوم.....
۴۲	۱۱-۲- داده‌های طیفی محصولات سوزوکی.....
۴۴	فصل سوم
۴۴	بحث و نتیجه‌گیری
۴۴	۱-۳- مقدمه.....
۴۵	۳-۲- سنتز و شناسایی بسیار مزوحفره منظم آلی با استفاده از روش نانو قالب‌گیری.....
۴۵	۳-۲-۱- سنتز و شناسایی سیلیکای مزوحفره منظم SBA-15.....
۴۶	۳-۳-۲- سنتز و شناسایی سیلیکای مزوحفره منظم SBA-15 عامل‌دار شده با گروه عاملی تری‌متیل سایلیل.....
۴۸	۳-۲-۳- سنتز و شناسایی مایع یونی وینیل بنزیل ایمیدازولیوم.....
۴۹	۳-۲-۴- سنتز و شناسایی بسیار مزوحفره OMP-IL-1.....
۵۳	۳-۲-۵- سنتز و شناسایی بسیار مزوحفره OMP-IL-2.....
۵۴	۳-۲-۶- سنتز و شناسایی بسیار مزوحفره OMP-IL-3.....
۵۶	۳-۲-۷- سنتز و شناسایی OMP-D-IL-1.....
۵۹	۳-۲-۸- سنتز و شناسایی بسیار OMP-D-IL-2.....

۶۱OMP-D-IL-3- سننز و شناسایی بسپار ۹-۲-۳
۶۳OMP-D-IL-4- سننز و شناسایی بسپار ۱۰-۲-۳
۶۵ OMP-D-IL-5- سننز و شناسایی بسپار ۱۱-۲-۳
۶۸ OMP-D-IL- سننز و شناسایی کاتالیزور پالادیوم تثبیت شده در بسپار مزوحفره منظم ۳-۳
۷۰ Pd@OMP-D-IL- بررسی فعالیت کاتالیزور در واکنش جفت شدن سوزوکی-میورا ۴-۳
۸۹ تست افزایش استاندارد ۵-۳
۹۱ Pd@OMP-D-IL- در واکنش سوزوکی ۶-۳
۹۳ نتیجه گیری و آینده نگری ۷-۳
۹۷	پیوستها
۱۰۵	مراجع
۱۰۹	واژه نامه انگلیسی به فارسی
۱۱۶	واژه نامه فارسی به انگلیسی

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: هیدروژنی شدن پروپن به پروپان در حضور کاتالیزور فلزی تثبیت شده..... ۳
- شکل ۱-۲: انواع بسپارهای متخلخل از لحاظ ابعاد..... ۶
- شکل ۱-۳: ویژگی‌های بسپارهای متخلخل..... ۶
- شکل ۱-۴: روش تهیه پلی‌آنیلین توسط بسپارش الکترو شیمیایی..... ۹
- شکل ۱-۵: فرایند قالب‌گیری نرم و سخت..... ۱۰
- شکل ۱-۶: مسیر سنتزی قالب‌گیری نانو..... ۱۰
- شکل ۱-۷: ساختارهای سیلیکایی خانواده M41S..... ۱۲
- شکل ۱-۸: روش پیوند زدن..... ۱۴
- شکل ۱-۹: روش سل-ژل..... ۱۴
- شکل ۱-۱۰: عکس‌های SEM پلی‌اتیلن در ۳ جهت‌گیری متفاوت..... ۱۶
- شکل ۱-۱۱: سنتز و سازماندهی نانوسیم‌های پلی‌پیرول با استفاده از MCM-41..... ۱۸
- شکل ۱-۱۲: سنتز بسپار مزوحفره و چهارچوب کربنی توسط روش خودتراکمی آلی-آلی..... ۱۹
- شکل ۱-۱۳: روش قالب‌گیری سخت با استفاده از نانوذرات سیلیکایی به منظور سنتز بسپار مزوحفره پلی(بنزایمیدازول)..... ۱۹
- شکل ۱-۱۴: سنتز بسپار مزوحفره کلونیدی..... ۲۰
- شکل ۱-۱۵: تعدادی از کاتیون‌ها و آنیون‌های بکاررفته در مایعات یونی..... ۲۱
- شکل ۱-۱۶: تثبیت کووالانسی کمپلکس مایع‌یونی / پالادیم بر روی سیلیکای نامنظم توسط کریمی و اندرز..... ۲۳
- شکل ۱-۱۷: تثبیت نانوذرات پالادیوم در بسپار حاوی مایع یونی تثبیت شده..... ۲۳
- شکل ۱-۱۸: تثبیت فیزیکی Pd(OAc)_2 و $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ بر روی سیلیکای نامنظم و پوشاندن آن با بسپار آلی توسط هاجیوارا..... ۲۴
- شکل ۱-۱۹: تثبیت $[\text{MOIm}]\text{HSO}_4$ در $\text{SBA-15-Pr-SO}_3\text{H}$ و استفاده از این کاتالیزور در فرآیند استری کردن توسط کریمی و همکاران..... ۲۵
- شکل ۱-۲۰: تثبیت کمپلکس پالادیوم بر روی سیلیکای نامنظم اصلاح شده با مایعات یونی توسط کریمی و همکاران..... ۲۶

- شکل ۱-۲۱: مکانیسم واکنش سوزوکی ۲۹
- شکل ۱-۲۲: سنتز نانوذرات پالادیوم توسط رزین پلی اتیلن با اتصالات عرضی ۳۱
- شکل ۱-۲۳: به دام افتادن مولکول‌های واکنشگر در نانوراکتور کاتالیزوری Pd/PNIP ۳۲
- شکل ۱-۲۴: استفاده از کاتالیزوری بسپارهای آلی-فلزی NHC-Pd MCOP در واکنش سوزوکی ۳۳
- شکل ۱-۲۵: سنتز نانوذرات پالادیوم با استفاده از پلی آکریل آمید عامل دار شده با اتصالات عرضی ۳۴
- شکل ۱-۲۶: سنتز نانوذرات پالادیوم پایدار شده توسط کمپلکس پلی آنیون ۳۵
- شکل ۱-۲۷: بسپارش رادیکالی آلی-آلی ۲ و ۴ و ۶-تری آلایلاکسی-۱ و ۳ و ۵-تری آزین با استفاده از قالب سدیم دودسیل سولفات و تثبیت پالادیوم (II) در محیط اسیداستیک ۳
- شکل ۳-۱: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن، ب) منحنی BET، ج) منحنی BJH قالب سیلیکایی SBA-15 ۴۷
- شکل ۳-۲: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن، ب) منحنی BET، ج) منحنی BJH قالب سیلیکایی SBA-15-OSiMe₃ ۴۸
- شکل ۳-۳: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن، ب) منحنی BET بسپار OMP-IL-1 بعد از شستشو با محلول سود ۲ مولار و دی کلرومتان ۵۰
- شکل ۳-۴: عکس TEM بدست آمده از OMP-IL-1 بعد از شستشو با محلول سود ۲ مولار و دی کلرومتان ۵۱
- شکل ۳-۵: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن، ب) منحنی BET، ج) منحنی BJH بسپار OMP-IL-1 بعد از شستشو با محلول HF دو مولار ۵۲
- شکل ۳-۶: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن، ب) منحنی BET، ج) منحنی BJH بسپار OMP-IL-2 بعد از شستشو با HF دو مولار ۵۴
- شکل ۳-۷: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن بسپار، ب) منحنی BET، ج) منحنی BJH بسپار OMP-IL-3 بعد از شستشو با محلول سود دو مولار ۵۶
- شکل ۳-۸: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن بسپار، ب) منحنی BET، ج) منحنی BJH بسپار OMP-IL-3 بعد از دو مرحله شستشو با محلول سود دو مولار ۵۷
- شکل ۳-۹: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن بسپار، ب) منحنی BET، ج) منحنی BJH بسپار OMP-IL-3 بعد از مرحله شستشو با حلال دی کلرومتان ۵۹

شکل ۳-۱۰: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن ، ب) منحنی BET، ج) منحنی BJH بسیار OMP-D-IL-1 بعد از شستشو با HF دو مولار، آب واتانول و دی کلرومتان ۶۱

شکل ۳-۱۱: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن ، ب) منحنی BET، ج) منحنی BJH بسیار OMP-D-IL-2 بعد از شستشو با HF دو مولار، آب واتانول و دی کلرومتان ۶۳

شکل ۳-۱۲: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن ، ب) منحنی BET، ج) منحنی BJH بسیار OMP-D-IL-3 بعد از شستشو با HF دو مولار، آب واتانول و دی کلرومتان ۶۴

شکل ۳-۱۳: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن ، ب) منحنی BET، بسیار OMP-D-IL-4 بعد از شستشو با HF دو مولار، آب واتانول و دی کلرومتان ۶۵

شکل ۳-۱۴: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن ، ب) منحنی BET، بسیار OMP-D-IL-5 بعد از شستشو با HF دو مولار، آب واتانول و دی کلرومتان ۶۶

شکل ۳-۱۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) بسیار مزوحفره OMP-D-IL-3 ۶۷

شکل ۳-۱۶: آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) بسیار OMP-D-IL-3 تحت اتمسفر نیتروژن ۶۸

شکل ۳-۱۷: آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) بسیار OMP-D-IL-3 تحت اتمسفر اکسیژن ۶۹

شکل ۳-۱۸: مکانیسم سنتز بسیار مزوحفره منظم OMP-D-IL ۶۹

شکل ۳-۱۹: مکانیسم تثبیت فلز Pd بر بسیار مزوحفره منظم OMP-D-IL ۷۰

شکل ۳-۲۰: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن ، ب) منحنی BET، ج) منحنی BJH کاتالیزور Pd@OMP-D-IL ۷۱

شکل ۳-۲۱: عکس TEM حاصل از کاتالیزور Pd@OMP-D-IL ۹۰

شکل ۳-۲۲: کروماتوگرام حاصل از محلول استاندارد ۴-یدوآنیزول با ۴-متوکسی بی فنیل ۹۱

شکل ۳-۲۳: کروماتوگرام حاصل از محلول استاندارد ۴-برموبنزونیتریل با بی فنیل ۴-کربونیتریل ۹۱

شکل ۳-۲۴: کروماتوگرام حاصل از محلول استاندارد ۴-کلرونیتروبنزن با ۴-نیترو-۴-متیل بیفنیل ۹۲

شکل ۳-۲۵: نتایج حاصل از بازیافت کاتالیزور Pd@OMP-D-IL در واکنش سوزوکی ۹۳

شکل ۳-۲۶: الف) آنالیز جذب-وا جذب نیتروژن ، ب) منحنی BJH ، ج) منحنی BET کاتالیزور بازیافتی Pd@OMP-D-IL ۹۴

فهرست جدول‌ها

- جدول ۳-۱: بررسی اثربازهای مختلف بر روی فعالیت کاتالیزوری Pd@OMP-D-IL در واکنش جفت شدن سوزوکی بروموبنزن با فنیل‌بورونیک اسید ۷۲
- جدول ۳-۲: بررسی اثر دما بر روی فعالیت کاتالیزوری Pd@OMP-D-IL در واکنش جفت شدن سوزوکی بروموبنزن با فنیل‌بورونیک اسید ۷۳
- جدول ۳-۳: بررسی اثر میزان حلال و زمان بر فعالیت کاتالیزوری Pd@OMP-D-IL در واکنش جفت شدن سوزوکی ۴-بروموآنیزول با فنیل‌بورونیک اسید ۷۴
- جدول ۳-۴: بررسی اثر مقدار باز بر فعالیت کاتالیزوری Pd@OMP-D-IL در واکنش جفت شدن سوزوکی ۴-بروموآنیزول با فنیل‌بورونیک اسید ۷۵
- جدول ۳-۵: بررسی اثر حلال‌های مختلف بر روی فعالیت کاتالیزوری Pd@OMP-D-IL در واکنش جفت شدن سوزوکی ۴-بروموآنیزول با فنیل‌بورونیک اسید ۷۵
- جدول ۳-۶: بررسی اثر دما بر روی فعالیت کاتالیزوری Pd@OMP-D-IL در واکنش جفت شدن سوزوکی ۴-بروموآنیزول با فنیل‌بورونیک اسید در حلال آب و اتانول ۷۶
- جدول ۳-۷: بررسی تأثیر میزان کاتالیزور بر فعالیت کاتالیزوری Pd@OMP-D-IL در واکنش جفت شدن سوزوکی مشتقات آریل‌هالیدها با آریل‌بورونیک اسید ۷۸
- جدول ۳-۸: بررسی فعالیت کاتالیزوری Pd@OMP-D-IL در واکنش جفت شدن سوزوکی مشتقات آریل‌هالیدها با آریل‌بورونیک اسید ۸۱
- جدول ۳-۹: بررسی فعالیت کاتالیزوری Pd@OMP-D-IL در واکنش جفت شدن سوزوکی مشتقات آریل‌هالیدها با آریل‌بورونیک اسید در دمای اتاق ۸۵
- جدول ۳-۱۰: بررسی اثر مقدار کاتالیزور و نوع حلال در فعالیت کاتالیزور Pd@OMP-D-IL در واکنش سوزوکی ۴-کلرونیتروبنزن با فنیل‌بورونیک اسید ۸۶
- جدول ۳-۱۱: بررسی اثر مقدار TBAB بر فعالیت کاتالیزور Pd@OMP-D-IL در واکنش سوزوکی ۴-کلرونیتروبنزن با فنیل‌بورونیک اسید ۸۷
- جدول ۳-۱۲: بررسی اثر مقدار کاتالیزور Pd@OMP-D-IL در واکنش سوزوکی ۴-کلرونیتروبنزن با فنیل‌بورونیک اسید ۸۸

چکیده

هدف اصلی این رساله، طراحی و سنتز بسپارهای مزوحفره منظم پلی‌وینیل‌بنزن جدید با کالبد مایع‌یونی آب‌گریز به روش نانوقالب‌گیری است که در این روش از قالب سیلیکایی $SBA-SiOMe_3$ با ساختار سه بعدی و پایداری بالا به عنوان قالب سخت استفاده شده است. در این تحقیق راهبردهای مختلف برای طراحی بسپار مزوحفره آلی با خصوصیات ساختاری مطلوب مطالعه شد و برای اولین بار بسپار مزوحفره منظم (OMP-D-IL) که در آن واحدهای مایع‌یونی ایمیدازولیوم بنزیل برآمید به صورت یکنواخت در بدنه بسپار توزیع شده‌اند سنتز و شناسایی شده است. مطالعات نشان داد تغییر درصد مولی مونومر دی‌وینیل‌بنزن تأثیر بسزایی بر میزان استحکام، نظم و تخلخل بسپار مزوحفره OMP-D-IL داشته است.

در فصل اول، مقدمه‌ای کلی در مورد انواع کاتالیزورها، بسپارهای متخلخل، روش قالب‌گیری نانو، مایعات یونی و واکنش جفت شدن سوزوکی-میورا آورده شده است.

در فصل دوم روشهای سنتز قالب سیلیکایی $SBA-SiOMe_3$ ، مایع یونی وینیل‌بنزیل ایمیدازولیوم برآمید و بسپار مزوحفره منظم OMP-D-IL آورده شده است

در فصل سوم تهیه و آنالیز ساختاری بسپار مزوحفره منظم با واحدهای ایمیدازولیوم مورد بررسی قرار خواهد گرفت. در ادامه این فصل کاربرد کاتالیزوری $Pd@OMP-D-IL$ در واکنش جفت شدن سوزوکی انواع مختلف آریل هالیدها، همچنین هتروآریل هالیدها با آریل بورونیک اسیدها مورد بررسی قرار گرفت. این مطالعه نشان داد که $Pd@OMP-D-IL$ می‌تواند چهار مرتبه بدون کاهش قابل ملاحظه‌ای در فعالیت، بازیافت و مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

فصل اول

مقدمه و تاریخچه

۱-۱- شیمی سبز و اهداف آن

اصطلاح شیمی سبز برای اولین بار در سال ۱۹۹۰ در ایالات متحده آمریکا و اروپا ارائه شد، سپس در سال ۱۹۹۳ برنامه‌ای تحت عنوان شیمی سبز آمریکا به تصویب رسید. قبل از سال ۱۹۹۰ ایتالیا و انگلیس اقدامات مهمی در زمینه شیمی سبز و شیمی پایدار^۱ انجام دادند. شیمی سبز بیانگر یک پیام ساده است: پیشگیری بهتر از درمان است، در واقع شیمی سبز با فرآیندها و محصولات شیمیایی سروکار دارد که تا حد امکان از کمترین مواد سمی و خطرناک استفاده شده است. اصول شیمی سبز برای اولین بار توسط آناستاس^۲ و وارنر^۳ مطرح گردید که این اصول به شرح زیر می‌باشد [۱]:

۱- جلوگیری از ایجاد آلاینده‌ها در یک فرآیند شیمیایی

۲- روش‌های سنتزی کارآمد اتم‌ها

۳- انتخاب مسیرهای سنتزی با استفاده از ترکیبات غیر سمی

۴- طراحی فرآورده‌های جدید با سمیت کمتر و ایمنی بیشتر

۵- کاهش استفاده از حلال‌ها و واکنش‌گرهای کمکی^۴

۶- طراحی فرآیندهایی با کمترین میزان مصرف انرژی

¹ Sustainable Chemistry

² Anastas

³ Warner

⁴ Auxiliary

- ۷- استفاده از مواد خام تجزیه پذیر
- ۸- جلوگیری از مشتق سازی های غیر ضروری
- ۹- جایگزین کردن واکنش های کاتالیزوری به جای واکنش های استوکیومتری
- ۱۰- سنتز محصولات تجزیه پذیر
- ۱۱- تخمین زمان واقعی یک واکنش برای جلوگیری از آلودگی
- ۱۲- استفاده از مواد اولیه و طراحی فرآیندهایی با کمترین میزان آلودگی

۱-۲-۲- مروری بر تاریخچه و انواع کاتالیزورها

همانطوری که در بخش قبلی گفته شد یکی از اهداف کلیدی شیمی سبز به حداقل رساندن آلاینده ها است. همانطور که می دانید یک فرآیند پایدار^۱ فرآیندی است که بتواند استفاده از منابع را به منظور حفظ آنها برای نسل آینده بهینه سازد. کاتالیزور ابزاری است که می تواند این کار را انجام دهد. در واقع تا آنجایی که به شیمی مربوط می شود کاتالیزور کلید پایداری است [۲]. کاتالیزور ماده ای است که یک واکنش شیمیایی را تسریع می کند بدون اینکه در واکنش مصرف شود. از آنجایی که کاتالیزور در فرآیند مصرف نمی شود، هر مولکول کاتالیزور می تواند در بسیاری از چرخه های کاتالیزوری شرکت کند. بنابراین ما نیاز به مقدار کمی کاتالیزور نسبت به واکنش گرما داریم. مزیت اصلی کاتالیزورها این است که می توان با استفاده از آنها محصول مورد نظر را در مدت زمان کمتر و با استفاده از منابع کمتر و تولید آلاینده کمتر تهیه کرد. از طرف دیگر کاتالیزورها میزان گزینش پذیری برای تولید محصول مطلوب را افزایش می دهند [۳].

۱-۲-۱- انواع کاتالیزورها

به طور کلی کاتالیزورها به سه دسته کاتالیزورهای همگن^۲، کاتالیزورهای ناهمگن^۳ و کاتالیزورهای زیستی^۴ تقسیم بندی می شوند. کاتالیزورهای همگن کاتالیزورهایی هستند که با محیط واکنش در یک فاز قرار دارند و قابل حل در اجزای واکنش هستند. این کاتالیزورها دارای مزایایی چون فعالیت و گزینش پذیری بالا هستند، اما به دلیل گران قیمت بودن و عدم سهولت جداسازی از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نیستند [۴]. کاتالیزورهای ناهمگن کاتالیزورهایی هستند که با اجزای واکنش در فاز متفاوتی قرار می گیرند. از مهمترین مزیت های کاتالیزورهای ناهمگن این است که جداسازی آنها از محیط واکنش به راحتی امکان پذیر می باشد. از معایب آنها می توان به عدم تکرارپذیری و نفوذ اجزای واکنش به سطح این

¹ Sustainable

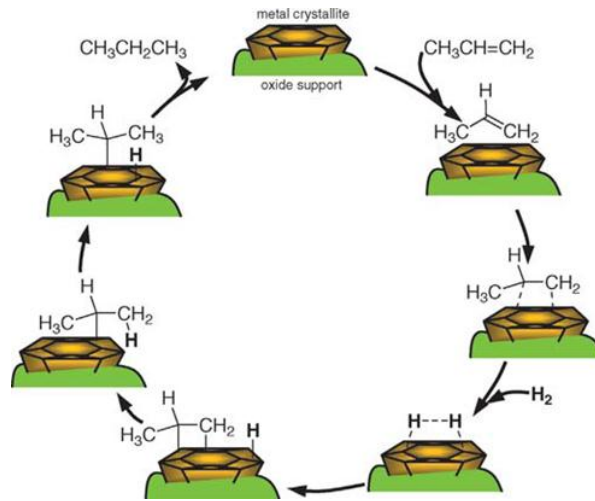
² Homogeneous catalysis

³ Heterogeneous catalysis

⁴ Biocatalysis

نوع کاتالیزورها اشاره کرد [۵].

یک مثال از این سیستم کاتالیزوری واکنش هیدروژنی شدن^۱ پروپن^۲ به پروپان^۳ می باشد که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است.



شکل ۱-۱: هیدروژنی شدن پروپن به پروپان در حضور کاتالیزور فلزی تثبیت شده [۳]

همانطوری که در شکل ۱-۱ مشاهده می کنید چرخه کاتالیزوری شامل چندین مرحله است. در مرحله اول مولکول های پروپن جذب سطح کاتالیزور می شوند. در این مرحله پیوند کربن-کربن دوگانه شکسته شده و پیوند با سطح کاتالیزور ایجاد می شود و مولکول های هیدروژن جذب سطح کاتالیزور می شوند. در مرحله بعد پیوند هیدروژن-هیدروژن شکسته شده و یک اتم هیدروژن در امتداد سطح فلز حرکت کرده و سرانجام یک اتم هیدروژن به نزدیک ترین پیوند اتم کربن نفوذ می کند و پیوند کربن-هیدروژن تشکیل می شود. تمامی این مراحل در اتم کربن دیگر انجام شده و در نهایت اتصال مولکول با سطح کاتالیزور شکسته شده و مولکول پروپان حاصل وارد فاز گازی می شود.

تمامی مراحل چرخه کاتالیزوری از نقطه نظر میکروسکوپی^۴، برگشت پذیر^۵ می باشد. در واقع هر نوع کاتالیزور سرعت رفت و برگشت واکنش را به یک میزان افزایش می دهد [۳].

کاتالیزورهای حیاتی در اکثر موارد یک آنزیم یا پروتئین هستند که سرعت واکنش ها را در سلول های زنده افزایش می دهند [۳]. TON^۶ و TOF^۷ دو کمیت مهم هستند که برای مقایسه تأثیر کاتالیزور استفاده می شوند. در کاتالیزورهای همگن، TON تعداد چرخه های کاتالیزوری می باشد که مولکول های کاتالیزور قبل از غیرفعال شدن می توانند انجام دهند. به بیان ساده تر TON تعداد

¹ Hydrogenation

² Propene

³ Propane

⁴ Microscopic

⁵ Reversible

⁶ Turnover number (TON)

⁷ Turnover frequency (TOF)

مولکول‌های واکنش‌گر است که توسط هر مولکول کاتالیزور می‌تواند به مولکول‌های محصول تبدیل شود. TOF به بیان ساده نسبت TON به زمان می‌باشد. در واقع تعداد مولکول‌های واکنش‌گر که توسط هر مولکول کاتالیزور در زمان مشخصی به مولکول‌های محصول تبدیل می‌شوند. در کاتالیزورهای ناهمگن TON و TOF با استفاده از مکان‌های فعال کاتالیزوری یا گرم کاتالیزور تعریف می‌شود. به دلیل اینکه برای کاتالیزورهای ناهمگن تعداد مولکول‌های کاتالیزور که بر روی سطح قرار می‌گیرند، تعریف شده نیستند. در کاتالیزورهای زیستی TON و TOF نسبت مدت زمانی که مولکول‌های آنزیم^۱ با واکنش‌گر برهم‌کنش می‌دهد به غلظت کل آنزیم گفته می‌شود [۳]. هر یک از کاتالیزورهای همگن و ناهمگن دارای مزایا و معایبی هستند. به همین دلیل تلاش‌های زیادی انجام شد، برای اینکه بتوان به طور همزمان از مزایای کاتالیزورهای همگن و ناهمگن استفاده کرده و در عین حال بتوان معایب هر کدام را برطرف کرد. این مسئله منجر به ساخت دسته جدیدی از کاتالیزورها تحت عنوان کاتالیزورهای بین‌فازی^۲ شد [۶].

۱-۲-۲- کاتالیزور بین‌فازی

مفهوم بین‌فازی به ناحیه‌ای اطلاق می‌شود که در آن مواد در حالت ساکن قرار گرفته و جز متحرک به سطح مولکول‌های فاز ساکن نفوذ می‌کند. به طور کلی کاتالیزورهای بین‌فازی از سه بخش بستر^۳، فاصله‌دهنده^۴، مرکز فعال^۵ کاتالیزور تشکیل شده است [۷]. بستر بخش نامحلول کاتالیزور محسوب می‌شود. مواد متخلخل و سخت می‌توانند به عنوان بستر مناسب، تحرک مورد نیاز مراکز فعال کاتالیزوری که توسط فاصله‌دهنده ایجاد می‌شود فراهم کنند. بسترهای زیادی برای این نوع از کاتالیزورها مورد استفاده قرار گرفته‌اند، که یکی از مهمترین آنها بسپارها هستند. مزیت استفاده از بسپارها به عنوان بستر، چربی دوست بودن آنهاست که امکان جذب مواد آلی را فراهم می‌کند. از معایب آنها، گران بودن، پایداری حرارتی کم و حساس بودن نسبت به شرایط شیمیایی سخت مثل شرایط اکسایشی و اسیدی می‌باشد [۸]. پیوند بین بستر و مرکز فعال کاتالیزور فاصله‌دهنده نامیده می‌شود، که معمولاً شامل زنجیر هیدروکربنی با طول متفاوت می‌باشد و موجب تحرک مرکز فعال می‌شود. مرکز فعال کاتالیزوری در شیمی آلی-فلزی کمپلکس‌های فلزات واسطه هستند. مزایای کاتالیزورهای بین‌فازی عبارتند از [۹]:

- ۱- در دسترس بودن مراکز فعال کاتالیزوری در مقایسه با کاتالیزورهای همگن
- ۲- قابل تنظیم بودن دانسیته و فاصله مراکز فعال و در نهایت تنظیم‌پذیر بودن فعالیت در

¹ Enzyme

² Interphase

³ Support

⁴ Spacer

⁵ Active center

کاتالیزورهای بین‌فازی

۳- کاهش فرسویی^۱ مراکز فعال به دلیل اتصال کولانسی کاتالیزور بر روی سطح جامد

۴- جداسازی آسان از محصولات واکنش توسط فرآیند صاف کردن یا سانتریفیوژ

مهمترین عامل در دارا بودن یک کاتالیزور بین‌فازی انتخاب یک بستر مناسب با سطح مؤثر بالا می‌باشد. بسپارهای متخلخل به دلیل مزیت‌هایی از قبیل مساحت ویژه سطح بالا، تخلخل خوب و چهارچوب آلی آن‌ها یکی از پرکاربردترین بسترها برای ساخت کاتالیزورهای بین‌فازی محسوب می‌شوند که به بررسی آن‌ها می‌پردازیم.

۳-۱- بسپارهای متخلخل^۲ [۱۰]:

بسپارهای متخلخل به دلیل اینکه دارای هر دو خواص مواد متخلخل و بسپارها هستند و ویژگی‌های منحصر به فرد خود، توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده‌اند. برخی از ویژگی‌های این دسته از ترکیبات عبارتند از:

الف) مساحت ویژه سطح بالا و تخلخل بسیار خوب دارند.

ب) با استفاده از روش‌های گوناگون، به راحتی تهیه می‌شوند مثلاً با استفاده از قالب، تشکیل ساختارهای یکپارچه یا فیلم‌های نازک را می‌دهند.

ج) سنتز بسپارهای متخلخل با گروه‌های عاملی متفاوت که بر چهار چوب بسپار یا سطح داخلی حفرات متصل باشد ساده و امکان‌پذیر می‌باشد. بسپارهای متخلخل عامل‌دار شده می‌توانند طوری طراحی شوند که در پاسخ به محرک‌های^۳ محیطی، ساختار حفره تغییر کند یا حتی در معرض محرک، به حالت باز یا بسته تغییر شکل دهند.

د) به دلیل چهار چوب آلی به راحتی با عناصر سبک ترکیب شده و کاربرد گسترده‌ای در بسیاری از زمینه‌ها از جمله بسترهای کاتالیزوری دارند.

بسپارهای متخلخل از لحاظ ابعاد به سه بخش تقسیم می‌شوند:

۱- بسپار میکروحفره با قطر کوچکتر از ۲ نانومتر (شکل ۱-۲ قسمت الف)

۲- بسپار مزوحفره با قطر ۲-۵۰ نانومتر (شکل ۱-۲ قسمت ب)

۳- بسپار ماکروحفره با قطر بزرگتر از ۵۰ نانومتر (شکل ۱-۲ قسمت ج)

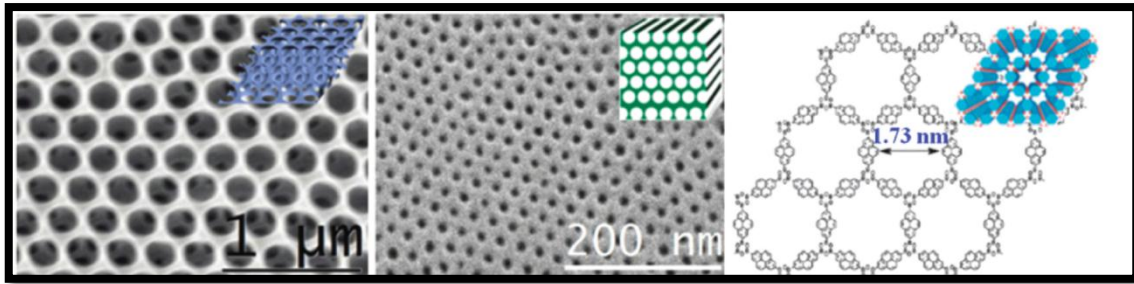
شکل ۱-۲ نشان‌دهنده انواع بسپارها از لحاظ ابعاد می‌باشد.

ویژگی‌های ساختاری بسپارهای متخلخل در شکل ۱-۳ نمایش داده شده است که شامل مواردی همچون شکل هندسی، اندازه و گروه‌های عاملی متصل شده به سطح حفره و چهارچوب ساختاری

¹ leaching

² Porous polymer

³ stimuli-responsive



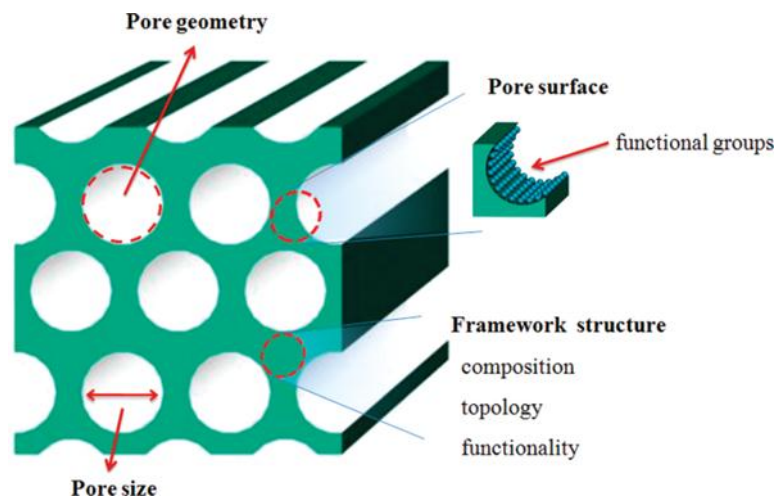
ج) بسیار بزرگ حفره

ب) بسیار میان حفره

الف) بسیار ریز حفره

شکل ۱-۲: انواع بسیارهای متخلخل از لحاظ ابعاد [۱۰]

مانند ترکیب، گروه عاملی و توپولوژی می‌باشد. مساحت ویژه سطح عامل بسیار مهمی است که برای ارزیابی ساختار حفره به کار می‌رود. معمولاً هر چه اندازه حفره‌ها کوچکتر باشد، مساحت ویژه سطح بالاتری را ایجاد می‌کند.



شکل ۱-۳: ویژگی‌های بسیارهای متخلخل [۱۰]

در چندین سال گذشته روش‌های متفاوتی برای سنتز بسیارهای متخلخل از قبیل قالب‌گیری مستقیم^۱، خود تجمعی توده هم بسیارها^۲، روش سنتز مستقیم^۳ استفاده شده است.

۱-۳-۱- قالب‌گیری مستقیم

قالب‌گیری مستقیم، روشی ساده و متنوع برای تهیه بسیارهای متخلخل است که شکل هندسی یکسانی با قالب ایجاد می‌کنند.

¹ Direct templating

² Block copolymer self-assembly

³ Direct synthesis methodologies

برای اولین بار در سال ۱۹۹۸ گلتنر^۱ و همکارانش با استفاده از مزوحفره‌های سیلیکایی یکپارچه^۲ به عنوان قالب سخت توانستند طی دو مرحله نانو قالب‌گیری بسیار مزوحفره آلی با ساختار شبکه‌ای را سنتز کنند [۱۱].

روش قالب‌گیری مستقیم شامل سه مرحله می‌باشد:

الف- نفوذ و جذب مواد خام به درون حفره‌های خالی قالب

ب- بسپارش درجا^۳

ج- از بین بردن قالب

در روش قالب‌گیری مستقیم می‌توان از بسپارها و تکپارها^۴ به عنوان ماده خام استفاده کرد که به بررسی هر کدام از این دو روش می‌پردازیم.

۱-۳-۲- قالب‌گیری با بسپارها به عنوان ماده خام

قالب‌گیری با بسپارها به عنوان ماده خام به دو روش زیر انجام می‌شود.

الف) نفوذ: محلول یا مذاب بسپار به داخل حفرات خالی قالب نفوذ کرده و شروع به جامد شدن می‌کند که معمولاً از قالب آلومینیوم اکساید^۵ آنیونی یا مزوحفره‌های سیلیکایی استفاده می‌شود.

ب) تجمع لایه به لایه^۶: این روش در سال ۱۹۹۱ معرفی شد [۱۲]، که یکی از روش‌های بسیار مناسب برای قالب‌گیری مستقیم با بسپارها به عنوان ماده خام می‌باشد. در این روش بسپارهایی با بار مخالف به طور یک در میان جذب قالب می‌شوند و ساختارهای متخلخل گوناگونی با استفاده از قالب‌های مختلفی نظیر نانو ذرات کروی، نانو سیم‌ها، آلومینیوم اکساید آنیونی و مزوحفره‌های سیلیکایی بدست می‌آید. در این روش معمولاً از برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک به منظور تجمع لایه به لایه پلی‌الکتروولیت‌هایی با بار مخالف استفاده می‌شود. همچنین با کنترل کردن تعداد لایه‌های بسپار که روی سطح قالب قرار می‌گیرند می‌توان ضخامت پوسته بسپار را در مقیاس نانومتر کنترل کرد.

۱-۳-۳- قالب‌گیری با تکپارها به عنوان ماده خام

این روش نسبت به زمانی که از بسپار به عنوان ماده خام استفاده می‌شود مزیت‌های بیشتری دارد که عبارتند از:

۱- تکپارها پیش ماده همه بسپارها هستند.

۲- نفوذ تکپارها به قالب نسبت به بسپارها راحت‌تر می‌باشد.

¹ Goltner

² Mesoporous silica monolith

³ In situ polymerization

⁴ Monomer

⁵ Anodic aluminum oxide

⁶ Layer-by-layer-assembly

۳- عامل دار کردن بسپارها با استفاده از تکپارهای عامل دار یا عامل دار کردن شیمیایی امکان پذیر می باشد.

۴- در استفاده از تکپارها می توان از روش های مختلف بسپارش استفاده کرد.

روش های بسپارش در این بخش به سه طبقه تقسیم می شود که عبارتند از:

الف) بسپارش مرسوم^۱: یک روش بسیار مرسوم برای بسپارش بسیاری از تکپارها می باشد. این روش قالب گیری به سه صورت امکان پذیر می باشد:

۱- نفوذ و بسپارش داخل قالب حفره دار

۲- بسپارش روی سطح قالب

۳- تشکیل درجا قالب و بسپارش در مرحله بعدی

ساختار بسپار تهیه شده در این روش به صورت ماکرو حفره های منظم، مزو حفره های منظم، حفره های لوله ای و کروی می باشد. در این روش ساختار حفره با انتخاب نوع و اندازه قالب، نسبت تکپار به قالب و دانسیته اتصالات عرضی تعیین می شود.

ب) بسپارش الکتروشیمیایی^۲: این روش برای ساخت بسپارهای هادی مثلاً پلی آنیلین^۳ (شکل ۱-۴)، پلی پیرول^۴، پلی کربازول^۵ و پلی ۳-هگزیل تیوفن^۶، استفاده می شود. ساختار این نوع بسپارها به صورت ماکرو حفره منظم یا لوله ای می باشد که از کریستال های کلونیدی یا آلومینیوم اکساید آنیونی به عنوان قالب استفاده می شود.

ج) بسپارش زنده/کنترل شده^۷: این روش دارای استراتژی های مختلفی است که شامل بسپارش رادیکالی انتقال اتم^۸، بسپارش حلقه گشایی متاتیز^۹، بسپارش حلقه گشایی زنده^{۱۰} می باشد که در حضور قالب های جامد انجام می شود. در این روش آغازگرها روی سطح قالب قرار گرفته اند، بنابراین بسپارش از این مکان ها شروع به تشکیل پوسته بسپار می کند، به علاوه ایجاد اتصالات عرضی از طریق هم بسپارش^{۱۱} با تکپارهای چند عاملی انجام می شود.

¹ Aonventional polymerization

² Electrochemical polymerization

³ Polyaniline (PANI)

⁴ Polypyrrole (PPY)

⁵ poly(carbazole)

⁶ poly(3-hexylthiophene)

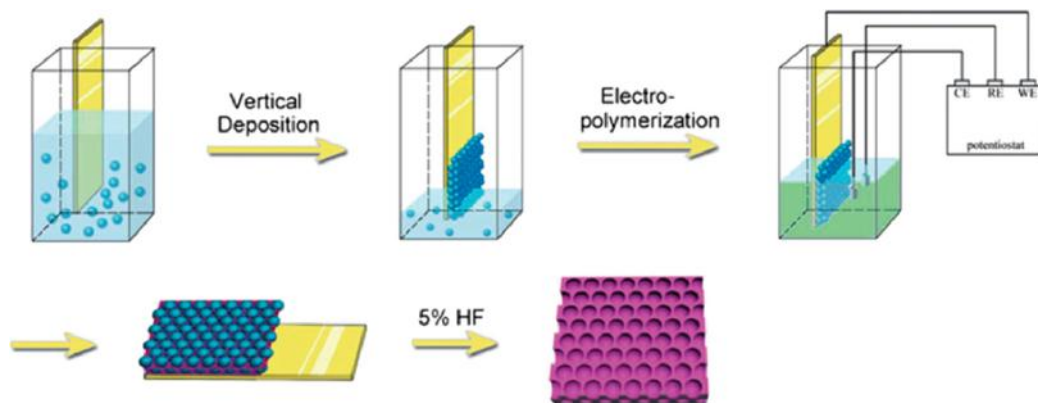
⁷ Controlled/living polymerization (CLP)

⁸ Atom transfer radical polymerization (ATRP)

⁹ Ring-opening metathesis polymerization

¹⁰ Living ring-opening polymerization

¹¹ Copolymerization



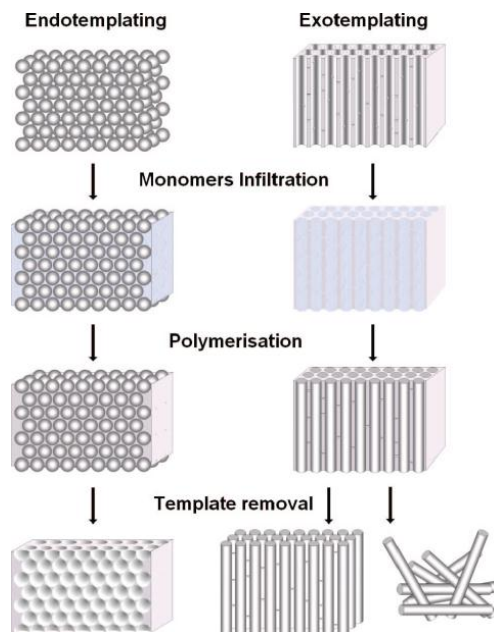
شکل ۱-۴: روش تهیه پلی‌آنیلین توسط بسپارش الکترو شیمیایی [۱۳]

در روش قالب‌گیری مستقیم به منظور قالب‌گیری از قالب‌گیری نانو^۱ استفاده می‌شود. بنابراین با توجه توجه به اهمیت روش قالب‌گیری نانو در سنتز ترکیبات متخلخل به بررسی این روش می‌پردازیم.

۱-۴- قالب‌گیری نانو [۱۴]

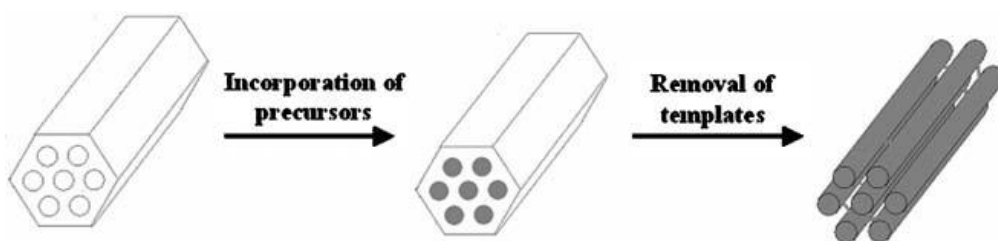
قالب‌گیری نانو یک مفهوم قالب‌گیری در ابعاد نانو، به منظور سنتز مواد مزوحفره و زئولیت‌ها می‌باشد. با پر کردن حفرات خالی قالب با پیش ماده و در نهایت از بین بردن قالب، ساختاری با واحدهای تکراری ایجاد می‌شود که اگر این قالب در مقیاس نانو باشد به این فرآیند، قالب‌گیری نانو می‌گویند. اصطلاح نانوقالب‌گیری را زمانی به یک روش نسبت می‌دهند که بتوان ابعاد قالب ابتدایی را دقیقاً به ابعاد محصول ایجاد شده نسبت داد و تمام خصوصیات ساختاری ماده اولیه در ساختار نهایی منعکس شود. بنابراین خواص و ساختار قالب، نقش اساسی در تعیین خواص ساختاری مواد متخلخل با واحدهای تکراری دارد [۱۵]. معمولاً دو نوع قالب در فرآیند قالب‌گیری نانو وجود دارد که در شکل ۱-۵ نشان داده شده است، قالب نرم^۲ یا داخلی^۳ و قالب سخت^۴ یا خارجی^۵. چنانچه قالب ابتدایی یک کریستال مایع باشد، این فرآیند را قالب‌گیری نرم یا داخلی می‌نامند و اگر فرآیند قالب‌گیری در داخل یک قالب جامد مانند مزوحفره‌های سیلیکایی صورت گیرد، آن را قالب‌گیری سخت یا خارجی می‌نامند. با توجه به این تعاریف، در قالب‌گیری از ترکیبات نانوحفره، واژه قالب‌گیری نانو صرفاً به آن دسته از کارهایی نسبت داده می‌شود که در نانوحفره ابتدایی حفره‌ها به هم اتصال داشته باشند تا در نهایت با حذف قالب، ساختار از هم نپاشد [۱۶]. در واقع، برای دستیابی به یک نانوقالب‌گیری موفق لازم است ارتباطی سه‌بعدی بین حفره‌های قالب اولیه وجود داشته باشد.

¹ Nanocasting
² Soft template
³ Endotemplate
⁴ Hard template
⁵ Exotemplate



شکل ۱-۵: فرآیند قالب‌گیری نرم و سخت [۱۵]

استفاده از قالب سخت همان روش قالب‌گیری مستقیم می‌باشد، که معمولاً از نانو ساختارهای سیلیکایی منظم معدنی در مقیاس نانو به عنوان قالب سخت استفاده می‌شود. مثلاً زئولیت‌ها [۱۷]، غشاهای آلومینا [۱۸]، مزو ساختارهای سیلیکایی منظم [۱۹]، مزوحفره‌های کربنی منظم و حتی ساختارهایی با مقیاس بزرگتر مثل کره‌های کلوئیدی^۱ می‌توان استفاده کرد [۲۰]. با انتخاب نوع قالب می‌توان ریخت شناسی^۲ و ساختار مزو حفره حاصل را کنترل کرد. روش قالب‌گیری نانو برای ایجاد مواد مزوحفره، شامل سه مرحله می‌باشد که در شکل ۱-۶ نشان داده شده است که عبارتند از: ۱- تشکیل قالب، ۲- قالب‌گیری با پیش ماده مورد نظر، ۳- از بین بردن قالب



شکل ۱-۶: مسیر سنتزی قالب‌گیری نانو [۲۱]

پیش ماده قالب‌گیری شده باید دارای خواص زیر باشد [۱۴]:

الف- برای اینکه بتواند به راحتی و با بارگیری^۳ بالا، وارد قالب شود باید به حالت گازی یا مایع با انحلال پذیری بالا باشد.

¹ Colloidal spheres

² Morphology

³ Loading