بسم الله الرحمن الرحيم

**دانشگاه الزهرا (س)**

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

**جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد**

رشته شیمی آلی

**عنوان**

# سنتز ترکیبات آلی در حضور کاتالیست سیلیکای نانو متخلخل عامل‌دار شده با گروه ایمیدازولیوم

**استاد راهنما**

دکتر قدسی محمدی زیارانی

**استاد مشاور**

دکتر علیرضا بدیعی

**دانشجو**

لیلا سیداکبری

بهمن ۱۳۹۱

کلیه دستاوردهای این تحقیق متعلق به دانشگاه الزهرا (س)

است.

**تقدیم به روح پاک مادرم**

دریای بی کران فداکاری و عشق، آنکه توانش رفت تا به توانایی برسم و آفتاب مهرش در قلبم همچنان پابرجاست و هرگز غروب نخواهد کرد.

**و به پدرم**

که عالمانه به من آموخت تا چگونه در عرصه زندگی ایستادگی را تجربه نمایم، آنکه فروغ نگاهش، گرمی کلامش و روشنی رویش سرمایه ی جاودانی من است.

**و به همسرم**

که در لحظه لحظه ی اجرای این کار تحقیقی، یار و همراهم بود.

**و به خواهران و برادر عزیزم**

که همواره در طول تحصیل متحمل زحماتم بودند و وجودشان شادی بخش و مایه دلگرمی من است.

## تقدیر و تشکر

حمد و سپاس بی کران، پروردگار یکتا را که ابتدا نعمت حیات و سپس توفیق گام نهادن در راه کسب علم و معرفت را به من ارزانی داشت و در همه حال باران رحمت خویش را شامل حالم نمود.

اکنون که به یاری خداوند متعال انجام این تحقیق به پایان رسیده است بر خود واجب می دانم از زحمات کسانی که در این راه یاور و همراه من بوده اند و زحمت بسیار کشیده اند تشکر و قدردانی نمایم.

از استاد فرزانه و دلسوزم **سرکار خانم قدسی محمدی زیارانی** که در کمال سعه صدر با حسن خلق و فروتنی از هیچ نکته ای در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند و از استاد صبور و باتقوا **جناب آقای دکتر علیرضا بدیعی** که زحمت مشاوره این رساله را در حالی عهده دار شدند که بدون مساعدت ایشان این پروژه به نتیجه مطلوب نمی رسید و از استاد با کمالات و شایسته **جناب آقای دکتر عزیزالله حبیبی** که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

همچنین از تمامی دوستان عزیزم که در پیشبرد این تحقیق یاری ام نمودند.

باشد که این خرد ترین بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

لیلا سیدا کبری

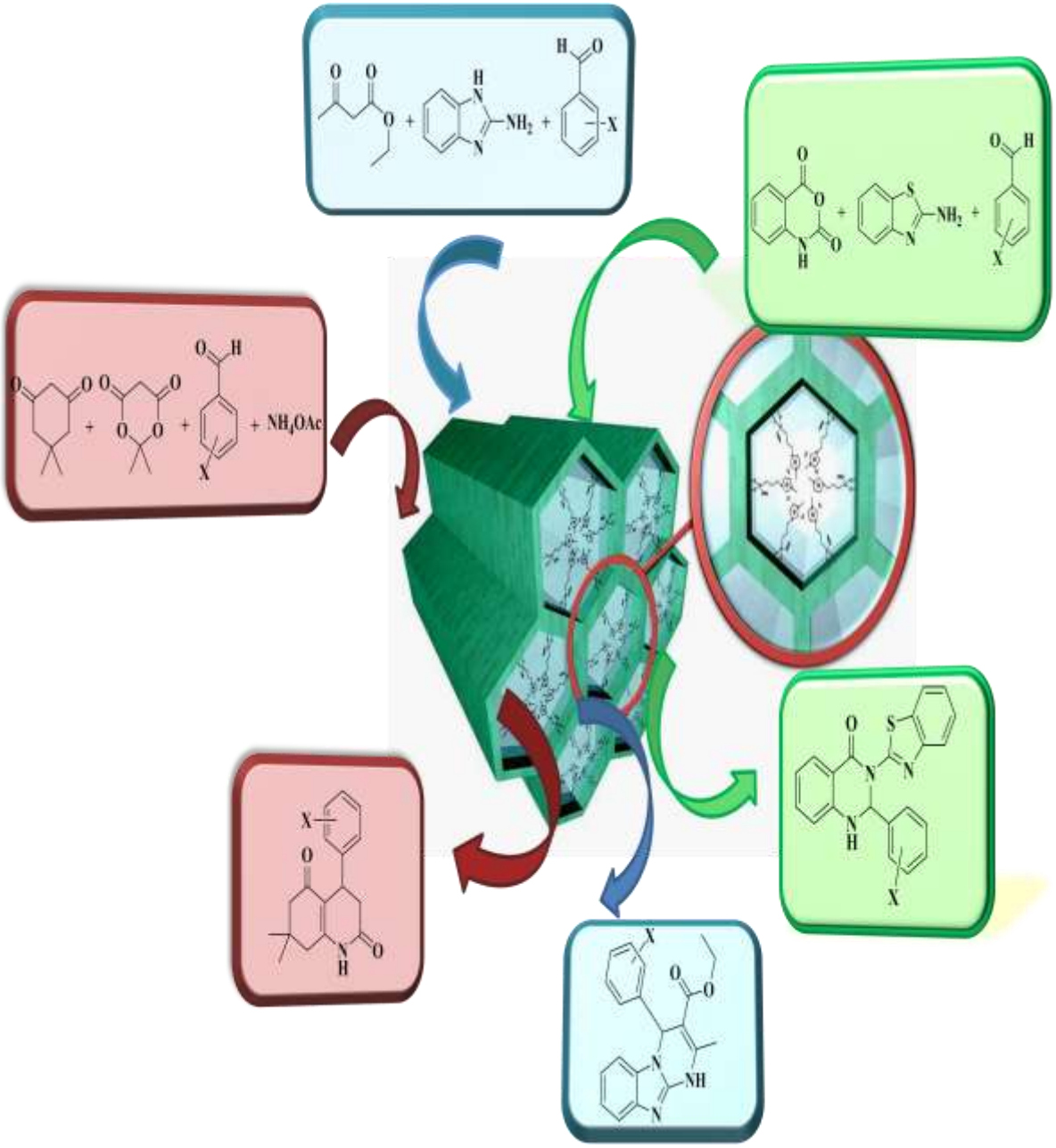
بهمن ۱۳۹۲

**چکیده**

نانورآکتورها نوعی از رآکتورهای شیمیایی هستند که تا مقیاس نانوکوچک شده‌اند و دارای عملکردی مشابه سلول‌ها می‌باشند که یکی از کاربردهای آن‌ها کاتالیز کردن واکنش‌های شیمیایی می‌باشد، سیلیکاهای مزومتخلخل منتظم مانند SBA-15 با مساحت سطح بالا، حجم حفره بالا، اندازه یکسان حفرات، پخش منتظم حفرات و توانایی گرمایی و شیمیایی بالا، نانورآکتورهای مناسبی هستند. SBA-15 عامل‌دار شده با عوامل آلی مانند مایع یونی $N$-متیل-$N'$-پروپیل‌تری‌متوکسی‌سیلیل‌ایمیدازولیوم-کلرید (SBA-IL)، کاتالیزگر مناسبی برای واکنش‌های چندجزئی می‌باشد که در این کار پژوهشی از این کاتالیزگر استفاده شده است.

واکنش‌های چندجزئی، واکنش‌های تک ظرفی‌ای هستند که در آن حداقل سه ماده مختلف از طریق پیوند کووالانسی به هم متصل شده و یک محصول تشکیل می‌دهند، که اساسا همه یا بیشتر اتم‌های آغازکننده در محصول وجود دارند. این واکنش‌ها رویکرد مناسبی برای تهیه ترکیبات آلی می‌باشند زیرا با حداقل زمان و هزینه، حداکثر محصولات را تولید می‌کنند.

نانورآکتور SBA-IL در طی این پروژه در سه واکنش چندجزئی در شرایط بدون حلال استفاده شده است. واکنش اول، واکنش دومینو آمونیوم استات، دیمدون، ملدروم اسید و مشتقات بنزالدهید می‌باشد که محصولات این واکنش از مشتقات پلی‌هیدروکوئینولین، که بلوکه کننده کانال کلسیم است، می‌باشند. واکنش دوم، واکنش تک ظرفی ۲-آمینوبنزایمیدازول، اتیل استواستات و مشتقات بنزالدهید است که محصولات این واکنش مشتقات دی‌هیدروپیریمیدینی دارای خواص آنتی ویروسی و آنتی باکتریالی می‌باشند. واکنش سوم، واکنش تک ظرفی ایزاتوئیک انیدرید، ۲-آمینوبنزوتیازول و مشتقات بنزالدهید می‌باشد که محصولات این واکنش مشتقات دی‌هیدروکوئینازولین‌ها می‌باشند که دارای خواص دارویی بسیاری مانند خواب آور، مسکن، بی‌حس کننده، ضد تشنج، ضد سرفه، ضد آلرژی و ضد مالاریا هستند و هم‌چنین برای درمان سرطان ریه، پانکراس وخون به کارمی‌روند که کلیه واکنش‌ها در شمای زیر نشان داده شده‌اند.


NH4OAc

**فهرست عناوین**

**عنوان** **صفحه**

## بخش اول: نانورآکتورها


۱-۱ مقدمه ای بر نانوفناوری ۱

۱-۲ نانورآکتور ۱

۱-۳کاتالیزگرها و نقش آنها ۳

۱-۴ مواد متخلخل ۵

۱-۴-۱ مواد نانومتخلخل ۶

۱-۴-۲ مواد مزومتخلخل ۶

۱-۴-۳ انواع جامدات مزومتخلخل ۷

۱-۴-۴ اتصال گروه عاملی بر روی جامدات مزومتخلخل سیلیکاتی ۷

۱-۴-۴-۱ پیوند زدن ۷

۱-۴-۴-۲ تراکم هم‌زمان ۹

۱-۴-۵ SBA-15 ۱۱

۱-۵ مایعات یونی ۱۱

۱-۵-۱ تعریف ۱۲

۱-۵-۲ تاریخچه ۱۲

۱-۵-۳ سنتز ۱۲

۱-۵-۴ خصوصیات کلی مایعات یونی ۱۳

۱-۵-۵ بررسی نقطه ی ذوب مایعات یونی ۱۴

۱-۵-۶ بررسی ویسکوزیته ۱۵

۱-۵-۷ کاربرد مایعات یونی در واکنش‌های آلی ۱۵

۱-۶ عامل‌دار کردن SBA-15 با مایع یونی ۱۶

۱-۶-۱ کاربرد نانورآکتور SBA-IL در واکنش‌های آلی ۱۷

۱-۶-۲ بخش تجربی ..... ۱۹
۱-۶-۲-۱ مشخصات دستگاه‌ها ..... ۱۹
۱-۶-۲-۲ مواد شیمیایی ..... ۱۹
۱-۶-۲-۳ روش کلی سنتز SBA-15 عامل‌دار شده با مایع یونی ..... ۲۰
۱-۶-۲-۴ بررسی ساختار نانورآکتور SBA-IL ..... ۲۰
۱-۷ نتیجه گیری ..... ۲۲

**بخش دوم: معرفی واکنش‌های چندجزئی**

۲-۱ مقدمه ..... ۲۶
۲-۲ تاریخچه ..... ۲۷
۲-۳ کاربرد واکنش‌های چندجزئی در سنتز ترکیبات دارویی ..... ۳۱
۲-۴ واکنش‌های چندجزئی در حضور نانوکاتالیزگرها ..... ۳۲
۲-۵ نتیجه گیری ..... ۳۴

**بخش سوم: سنتز مشتقات ۵،۲-دی‌اکسو-اکتا هیدروکوئینولین**

۳-۱ مقدمه ..... ۳۷
۳-۱-۱ خواص دارویی دی‌هیدروپیریدین‌ها ..... ۳۷
۳-۱-۲ روش‌های سنتز مشتقات ۵،۲-دی‌اکسو-اکتا هیدروکوئینولین ..... ۴۰
۳-۲ بخش تجربی ( روش پژوهش، ابزار، مواد) ..... ۴۲
۳-۲-۱ مشخصات دستگاه ها ..... ۴۲
۳-۲-۲ مواد شیمیایی ..... ۴۲
۳-۲-۳ تهیه مشتقات۵،۲-دی‌اکسو-اکتاهیدروکوئینولین ..... ۴۳
۳-۲-۳-۱ بهینه سازی شرایط واکنش ..... ۴۳
۳-۲-۴ روش کلی سنتز مشتقات۵،۲-دی‌اکسو-اکتاهیدروکوئینولین ..... ۴۴
۳-۲-۵ نتایج حاصل از سنتز مشتقات ۵،۲-دی‌اکسو-اکتاهیدروکوئینولین ..... ۴۵
۳-۳ بحث و بررسی ..... ۴۷

۳-۳-۱ مقایسه کاتالیزگرهای مختلف در سنتز مشتقات ۴-فنیل-۷،۷دی‌متیل- ۵،۲ دی‌اکسو-۱،۲،۳،۴،۵،۶،۷،۸-اکتاهیدروکوئینولین (21g) ..... ۴۷
۳-۳-۲ بررسی مکانیسم واکنش ..... ۴۸
۳-۳-۳ بررسی و تفسیر طیف‌های محصولات ..... ۵۰
۳-۳-۴ داده‌های طیفی محصولات ..... ۵۵
۳-۴ نتیجه گیری ..... ۵۷

**بخش چهارم: سنتز مشتقات مشتقات بنزو[۵،۴]-ایمیدازو-[۲،۱-a]-پیریمیدین**

۴-۱ مقدمه ..... ۶۲
۴-۱-۱ خواص دارویی پیریمیدین‌ها ..... ۶۲
۴-۱-۲ پیریمیدین‌ها در ترکیبات طبیعی ..... ۶۳
۴-۱-۳ خواص دارویی دی‌هیدروپیریمیدین‌ها ..... ۶۴
۴-۱-۴ روش‌های سنتزی مشتقات بنزو[۵،۴]-ایمیدازو-[۲،۱-a]-پیریمیدین ..... ۶۵
۴-۲ بخش تجربی ( روش پژوهش، ابزار، مواد) ..... ۶۸
۴-۲-۱ مشخصات دستگاه ها ..... ۶۸
۴-۲-۲ مواد شیمیایی ..... ۶۸
۴-۲-۳ تهیه مشتقات بنزو[۵،۴]-ایمیدازو-[۲،۱-a]-پیریمیدین ..... ۶۹
۴-۲-۳-۱ بهینه سازی شرایط واکنش ..... ۶۹
۴-۲-۴ روش کلی سنتز مشتقات بنزو[۵،۴]-ایمیدازو-[۲،۱-a]-پیریمیدین ..... ۷۰
۴-۲-۵ نتایج حاصل از سنتز مشتقات بنزو[۵،۴]-ایمیدازو-[۲،۱-a]-پیریمیدین ..... ۷۱
۴-۳ بحث و بررسی ..... ۷۳
۴-۳-۱ مقایسه کاتالیزگرهای مختلف در سنتز ۴-(۴-نیتروفنیل) ۴،۱-دی هیدرو- بنزو[۵،۴]-ایمیدازو-[۲،۱-a]-پیریمیدین- ۳-کربوکسیلیک اسید استر (23c) ..... ۷۳
۴-۳-۲ بررسی مکانیسم واکنش ..... ۷۴
۴-۳-۳ تست‌های میکروبی ..... ۷۶
۴-۳-۳-۱ تعیین خاصیت ضدمیکروبی اسانس‌ها ..... ۷۶
۴-۳-۳-۲ بررسی اثر ضدمیکروبی مشتقات بنزو[۵،۴]-ایمیدازو-[۲،۱-a]-پیریمیدین ..... ۷۷

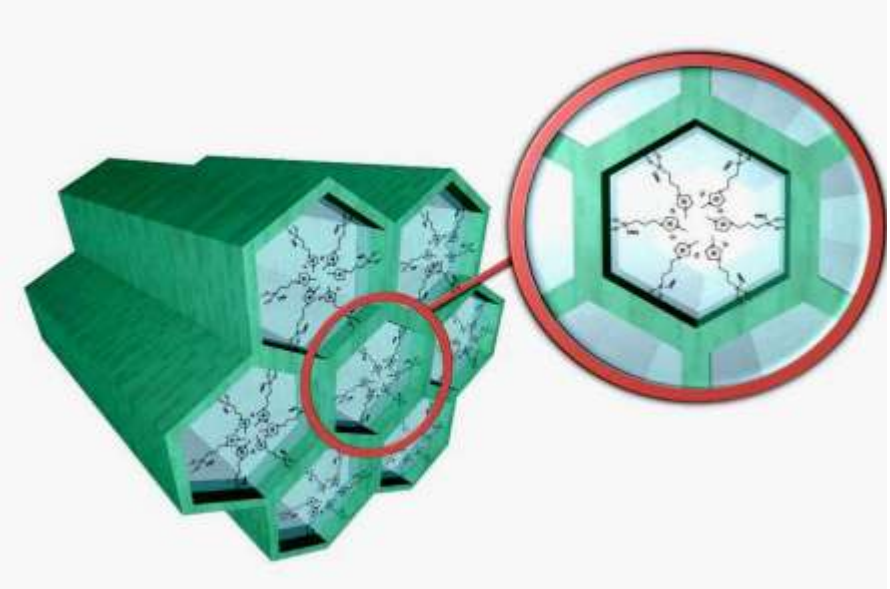
۴-۳-۴ بررسی و تفسیر طیف‌های محصولات ..... ۷۸
۴-۳-۵ داده‌های طیفی محصولات ..... ۸۲
۴-۴ نتیجه گیری ..... ۸۴

**بخش پنجم: سنتز مشتقات ۳-(′۲-بنزوتیازولیل)-۳،۲-دی هیدروکوئینازولین-۴(H۱)-اون**

۵-۱ مقدمه ..... ۹۰
۵-۱-۱ داروهای موجود با ساختار کوئینازولین و دی‌هیدروکوئینازولین ..... ۹۱
۵-۱-۲ کوئینازولین‌ها در ترکیبات طبیعی ..... ۹۳
۵-۱-۳ روش‌های سنتز مشتقات ۳-(′۲-بنزوتیازولیل)-۳،۲-دی هیدروکوئینازولین-۴(H۱)-اون ..... ۹۴
۵-۲ بخش تجربی ( روش پژوهش، ابزار، مواد) ..... ۹۵
۵-۲-۱ مشخصات دستگاه ها ..... ۹۵
۵-۲-۲ مواد شیمیایی ..... ۹۵
۵-۲-۳ تهیه مشتقات۳،۲-دی هیدروکوئینازولین-۴(H۱)اون ..... ۹۶
۵-۲-۳-۱ بهینه سازی شرایط واکنش ..... ۹۶
۵-۲-۴ روش کلی سنتزمشتقات۳-(′۲-بنزوتیازولو)-۳،۲-دی‌هیدروکوئینازولین-۴(H۱)-اون ..... ۹۷
۵-۲-۵- نتایج حاصل از سنتز مشتقات۳-(′۲-بنزوتیازولو)-۳،۲-دی‌هیدروکوئینازولین-۴(H۱)-اون ..... ۹۸
۵-۳ بحث وبررسی ..... ۱۰۱
۵-۳-۱ مقایسه کاتالیزگرهای مختلف در سنتز ۳-(′۲-بنزوتیازولو)-۳،۲-دی‌هیدرو-۲-(۲-متوکسی فنیل) -کوئینازولین-۴(H۱)-اون ..... ۱۰۱
۵-۳-۲ بررسی مکانیسم واکنش ..... ۱۰۲
۵-۳-۳ بررسی و تفسیر طیف‌های محصولات ..... ۱۰۳
۵-۴ نتیجه گیری ..... ۱۱۳

بخش اول

# نانوآکتورها



## ۱-۱ مقدمه ای بر نانوفناوری

فناوری نانو محدوده‌ای از فناوری است که شامل ترکیبات، آلیاژها، ابزارها به طور کلی سیستم‌های اتمی و ملکولی در ابعاد نانومتر می‌باشد. به عبارت دیگر نانوفناوری شامل تولید مواد، دستگاه‌ها و سیستم‌ها با کنترل ابعاد در مقیاس ۱۰۰-۱ نانومتر و بهره برداری از خواص و پدیده‌های نوظهوری است که در این مقیاس به وجود می‌آیند. نخستین بار امکان دستکاری ماده درابعاد نانومتری توسط ریچارد فینمن[1] در سال ۱۹۵۹در محافل علمی مطرح شد. سال‌ها بعد زمینه فناوری نانو از سوی اریک درکسلر[2] و ریچارد اسمالی[3] مطرح شد.

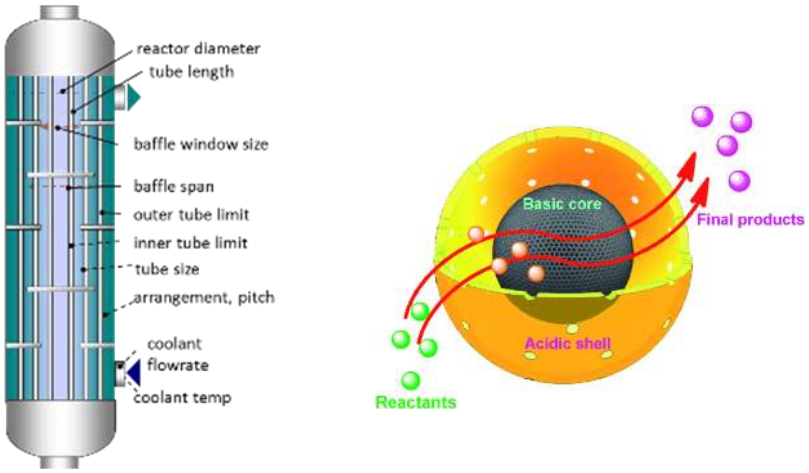
این فناوری منجر به انقلاب فناوری در هزاره جدید شده و کاربردهای آن، پتانسیل عظیمی برای تاثیر در جهان خواهد داشت. در سال‌های اخیر نانوتکنولوژی اهمیت بسیاری در علوم فیزیک، شیمی، مهندسی، پزشکی پیدا کرده است [۲،۱].

## ۱-۲ نانورآکتور

رآکتورهای شیمیایی یکی از تجهیزاتی هستند که در مهندسی شیمی برای انجام واکنش‌های شیمیایی طراحی می‌شوند. همان‌طور که در (شمای ۱-۱ a) دیده می‌شود، یک رآکتور شیمیایی مانند ظرف واکنش عظیمی است که یک یا چند ورودی و خروجی دارند و در داخل آن همزن‌های مکانیکی قدرتمندی تعبیه شده است که قادر به مخلوط کردن محلول واکنش هستند تا واکنش با سرعت بیش‌تری پیش رود [۳]. نانورآکتور به نوعی یک رآکتور شیمیایی است که مقیاس آن تا حد نانو کوچک شده است و جنس آن از مولکول‌های شیمیایی مانند ترکیبات سیلیکاتی و پلیمری می‌باشد [۴]. نانورآکتورها نیز مانند رآکتورهای شیمیایی، دارای ورودی و خروجی هستند (شمای ۱-۱ b) اما به جای داشتن همزن، در مخلوط واکنش هم زده می‌شوند که با این کار، جریان سیال واکنش از ورودی‌ها وارد نانورآکتور شده و محصول از خروجی خارج می‌شود. این عمل نانورآکتورها به نوعی مشابه عملکرد سلول‌ها است. دانشمندان هلندی اولین محققانی بودند که توانستند با الهام از طبیعت، یک نانورآکتور تولید کنند که یک واکنش شیمیایی چند

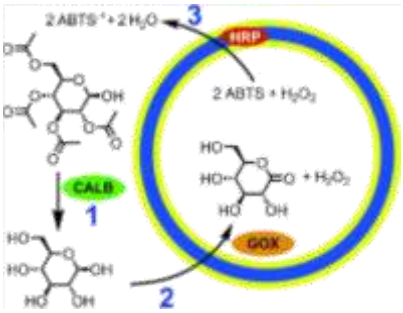
[1] Richard Feynman
[2] Eric Drexler
[3] Richard Smalley

مرحله‌ای تک ظرفی را انجام دهد، هم چنین، آن‌ها از این نانورآکتور برای تشخیص بیماری استفاده کردند (شمای ۱-۲) [۵].



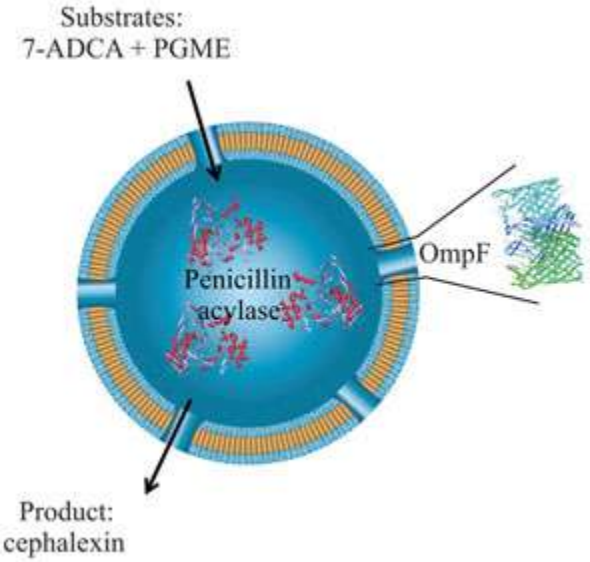

(a) (b)

**شمای ۱-۱** شمای کلی a) رآکتور شیمیایی و b) نانورآکتور [۶]




**شمای ۱-۲** اولین نانورآکتور سنتزی [۵]

دانشمندان سوئیسی نیز توانستند نانورآکتوری تولید کنند که قادر به سنتز و آزاد کردن آنتی بیوتیک سفالکسین است (شمای ۱-۳) [۷].




**شمای ۱-۳** ساختار نانورآکتوری تولید کننده‌ی سفالکسین [۷]

نانورآکتورها کاربردهای زیادی در زمینه‌های مختلف مانند تولید سوخت‌های هیدروژنی، کاتالیز کردن واکنش‌های شیمیایی، تولید مواد آرایشی و بهداشتی مانند لوسیون، کرم‌ها، شامپو و دئودورانت ها و بهبود فرایندهای صنعت غذایی مانند تولید سس‌ها، پوره و دسر به کار می‌روند [۴].

## ۱-۳ کاتالیزگرها و نقش آن‌ها

کاتالیزگرها نقش اساسی در صنایع شیمیایی ایفا می‌کنند. استفاده از کاتالیزگرها از نظر اقتصادی مقرون به صرفه است و از طرفی آلودگی محیط زیست را به حداقل می‌رساند.

بیش از ۷۰٪ از صنایع شیمیایی مانند پلیمر، دارویی و پتروشیمی از کاتالیزگرها استفاده می‌کنند که منجر به پیشرفت‌های عظیمی شده است.

در صنعت بیشتر از کاتالیزگرهای ناهمگن[4] استفاده می‌شود زیرا جداسازی و بازیابی آن‌ها آسان‌تر و کم هزینه تر از کاتالیزگرهای همگن[5] است مقایسه کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن در جدول ۱-۱ آورده شده است [۸].

[4] Heterogeneous
[5] Homogeneous

**جدول (۱-۱)** مقایسه کاتالیزگرهای همگن و ناهمگن [۸]

| ویژگی | کاتالیزگر همگن | کاتالیزگر ناهمگن |
|---|---|---|
| مراکز فعال | همه اتم‌ها | فقط اتم‌های سطح |
| انتخاب‌گری[۶] | زیاد | کم |
| مکانیسم[۷] | معلوم | نامعلوم |
| جداسازی کاتالیزگر | سخت و پرهزینه | آسان |
| کاربرد | محدود | گسترده |
| هزینه مصرف | بالا | پایین |

کاتالیزگرهای ناهمگن مرسوم، محدودیت‌هایی در طبیعت جایگاه‌های فعال و در نتیجه در انجام واکنش دارند. کاتالیزگرهای آلی همگن، باعث کاتالیز شدن تعداد زیادی از انواع واکنش‌هایی می‌شوند که کاتالیزگرهای جامد مرسوم نمی‌توانند آن‌ها را کاتالیز کنند اما این کاتالیزگرها قابل بازیابی نیستند، تعداد زیادی از کاتالیزگرهای آلی شناخته شده هستند که تثبیت آن‌ها روی بسترهای جامد، کاتالیزگرهای هیبریدی آلی-معدنی[۸] را می‌سازند. این کاتالیزگرها قابلیت‌های بسیاری برای انجام واکنش‌ها دارند، زیرا جایگاه فعال کاتالیزگر را ترکیبات آلی تشکیل می‌دهند و بستر جامد[۹] باعث بازیافت شدن کاتالیزگر می‌شود.

این هیبریدها با روش‌های مختلفی سنتز می‌شوند:

۱. جذب سطحی[۱۰] گونه آلی روی حفرات بستر
۲. حبس کردن[۱۱] ترکیب آلی در حفره‌های بستر
۳. اتصال گروه عاملی مورد نظر بر روی بستر با تشکیل پیوند کووالانسی[۱۲]
   ۳-۱. پیوند زدن[۱۳]

[6] Selectivity
[7] Mechanism
[8] Organic-Inorganic Hybrid Catalysts
[9] Solid support
[10] Adsorption
[11] Construction
[12] Covalent bond formation

۳-۲. تراکم هم‌زمان[۱۴]

۴. سنتز مستقیم برای تشکیل ماده کامپوزیت[۱۵] نهایی

انواع جامدهایی که برای این مقصود استفاده می‌شوند، می‌توانند آلی (پلیمرها[۱۶]) یا معدنی (سیلیکا[۱۷] و آلومینیوم[۱۸]) باشند [۹].

## ۱-۴ مواد متخلخل[۱۹]

از جمله جامدهایی که کاربرد بسیار گسترده در سنتز هیبریدهای آلی-معدنی دارند مواد متخلخل هستند. مواد متخلخل جامدهایی هستند که ساختارشان دارای حفره و منفذ می‌باشند. میزان تخلخل[۲۰] یک ماده، از تقسیم حجم حفرات به حجم کلی ماده به دست می‌آید. موادی را می‌توان متخلخل نامید که تخلخل آن بین ۰/۹۵-۰/۲ باشد. حفرات موجود در مواد متخلخل به دو نوع حفرات باز و حفرات بسته تقسیم می‌شوند.

مواد متخلخل براساس اندازه حفره به سه دسته کلی تقسیم می‌شوند:

۱) مواد میکرومتخلخل[۲۱]: اندازه منافذ در این مواد از ۲ nm کوچک‌تر است.

۲) مواد مزومتخلخل[۲۲]: اندازه منافذ در این مواد بین ۵۰-۲ nm می‌باشد.

۳) مواد ماکرومتخلخل[۲۳]: اندازه منافذ در این مواد بزرگ‌تر از ۵۰ nm می‌باشد.

[13] Grafting
[14] Co-condensation
[15] Composite
[16] Polymers
[17] Silica
[18] Alumina
[19] Porous materials
[20] Porosity
[21] Microporous materials
[22] Mesoporous materials
[23] Macroporous materials

## ۱-۴-۱ مواد نانومتخلخل[۲۴]

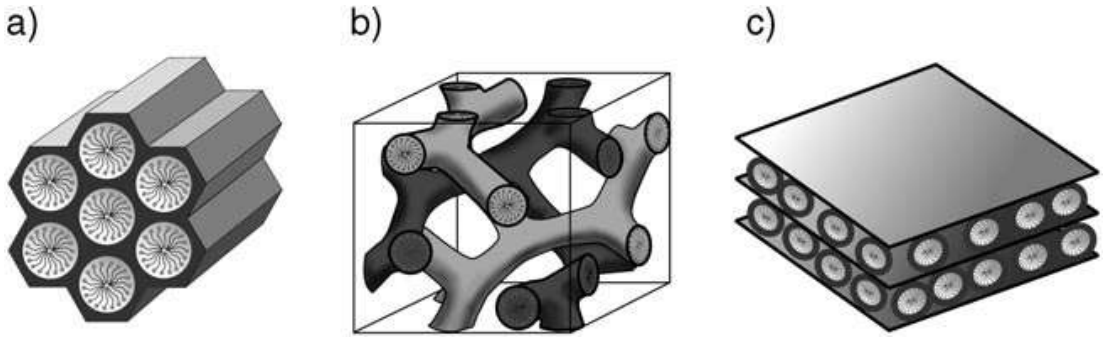
به دلیل ویژگی‌های خاص مواد نانومتخلخل مانند سطح تماس بالا و نفوذپذیری در برابر سیالات، این مواد کاربرد گسترده‌ای پیداکرده‌اند که با تغییر اندازه حفرات می‌توان عملکردهای متفاوتی در زمینه‌های مختلف از آن‌ها انتظار داشت.

کاتالیزگرهای موثر، باید کارایی و انتخاب‌گری بالایی داشته باشند. این دو ویژگی با طراحی ساختارهای نانو و توزیع جایگاه‌های فعال در این مواد به‌دست خواهند آمد. مواد نانومتخلخل با مساحت سطح بزرگ و قابل دسترس، برای این منظور ایده‌آل هستند [۱۰].

## ۱-۴-۲ مواد مزومتخلخل

به دلیل کوچک بودن منافذ مواد میکرومتخلخل، محدودیت‌های بسیاری در استفاده از این مواد در مواجه با مولکول‌های بزرگ و واکنش‌های حجیم به وجود آمده است. لذا تلاش‌های زیادی برای سنتز موادی با ویژگی‌های مشابه، ولی با اندازه منافذ بزرگ‌تر صورت گرفته است. ترکیبات آمورف[۲۵] مختلفی با حفرات در اندازه مزو، مثل سیلیکا و خاک‌های رسی وجود دارند که به عنوان کاتالیست و جاذب از آن‌ها استفاده می‌شود، اما به دلیل پایداری حرارتی پایین و توزیع اندازه حفرات آن‌ها، دانشمندان به دنبال ترکیبات مزومتخلخل با حفرات منظم بودند. در سال ۱۹۹۲شرکت نفتی موبیل،[۲۶] دسته جدیدی از سیلیکاهای مزومتخلخل منتظم،[۲۷] M41S با قطر حفره nm ۱۰-۲، را تولید کردند که آغازگر دوره جدیدی در صنعت شد. نماینده‌های معروف این دسته شامل جامدات سیلیکای MCM-41 (آرایش هگزاگونال[۲۸])، MCM-48 (آرایش مکعبی[۲۹]) و MCM-50 (ساختار لایه‌ای[۳۰]) هستند [۱۱].

[24] Nanoporous materials
[25] Amorphous
[26] Mobile Oil Company
[27] Ordered Mesoporous Silica
[28] Hexagonal
[29] Cubic
[30] Layer




**شمای ۱-۴** ساختار مزومتخلخل‌های M41S: a) MCM-41 b) MCM-48 c) MCM-50 [۱۱]

بعد از کشف جامدات گروه M41S و عامل‌دار کردن آن‌ها، دانشمندان بسیاری در حوزه‌های مختلف تحقیقاتی متوجه مزومتخلخل‌های منتظم شدند. در حوزه‌های مختلفی مثل کاتالیزگرها، بیوسنسورها، جداسازی و سیستم‌های دارورسانی از این مواد بسیار استقبال شد و این استقبال به دلیل خواص منحصر به فرد آن‌ها مثل مساحت سطح بالا، حجم حفره بالا، اندازه یکسان حفره‌ها، پخش منظم حفرات، توانایی گرمایی و شیمیایی بالای آن‌ها می‌باشد [۱۲].

## ۱-۴-۳ انواع جامدات مزومتخلخل

جامدات مزومتخلخل[31] بر اساس جنس دیواره به دو دسته کلی تقسیم می‌شوند:

الف) مزومتخلخل سیلیکاتی: مثال‌هایی از این دسته جامدات شامل M41S، SBA-n، FSM-n و MSU-n می‌باشند.

ب) مزومتخلخل غیر سیلیکاتی: ساختارهای اکسیدی، ساختارهای کربنی، فلزات، ساختارهای نیتریدی جزء این دسته می‌باشند [۱۰].

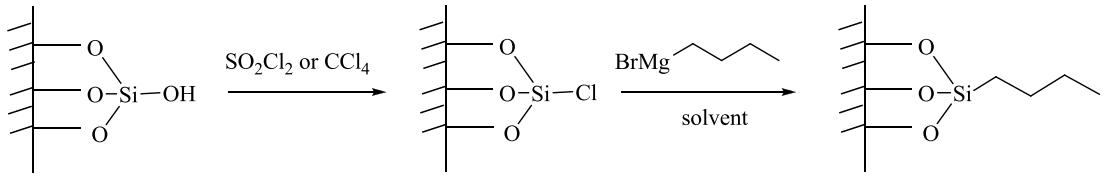
## ۱-۴-۴ اتصال گروه عاملی بر روی جامدات مزومتخلخل سیلیکاتی

دو روش عمده برای اتصال گروه‌های عاملی آلی بر روی سطح جامدات مزومتخلخل وجود دارد که شامل پیوند زدن و تراکم هم‌زمان می‌باشد.

### ۱-۴-۴-۱ پیوند زدن

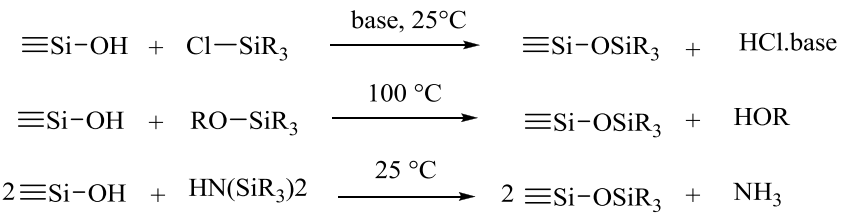
[31] Mesoporous

پیوند زدن باعث اصلاح سطوح داخلی سیلیکای مزومتخلخل با گروه‌های آلی می‌شود. سیلیکاهای مزومتخلخل دارای گروه‌های سیلانول در سطح هستند که این گروه‌ها مکان‌های مناسبی برای عامل‌دار شدن با گروه‌های آلی هستند. روش‌های متعددی برای افزودن گروه آلی به سطوح سیلیکا با ایجاد پیوند کووالانسی وجود دارد. یکی از آن‌ها کلره کردن سطح سیلیکا و سپس واکنش ترکیب کلره با واکنشگر گرینیارد[۳۲] است که پیوند کربن-سیلیس را ایجاد می‌کند، تشکیل پیوند کربن-سیلیس بین بخش آلی و سطح به دلیل استحکام بالای این پیوند مطلوب است [۹, ۱۱].




**شمای ۱-۵** سنتز سیلیکاهای مزومتخلخل عامل‌دار شده با استفاده از واکنشگر گرینیارد

روش‌های دیگر برای عامل‌دارکردن سطح سیلیکای مزومتخلخل، واکنش ارگانوسیلان‌های[۳۳] از نوع $(R'O_3)SiR$ یا کلروسیلان‌ها $ClSiR_3$ و یا سیلازان‌ها $HN(SiR_3)_3$ با گروه‌های سیلانول آزاد روی سطح منافذ است. در این روش با گروه‌های R مختلف، عامل‌های متفاوتی را می‌توان روی مزومتخلخل‌ها متصل کرد (شمای ۱-۶ و شمای ۱-۷) [۱۳].




**شمای ۱-۶** روش‌های عامل‌دار کردن سطح سیلیکاهای مزومتخلخل با استفاده از ارگانوسیلان‌ها

[32] Grignard reagent
[33] Organosilan