



۹۵۷۸۶



دانشگاه الزهرا (س)

دانشکده علوم پایه

پایان نامه

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی آلی

عنوان

مطالعه واکنش‌های بیگینلی و تراکم آلدولی متقاطع تحت شرایط بدون حلال در
حضور مواد نانو متخلخل

استاد راهنما

دکتر قدسی محمدی زیارانی

استاد مشاور

دکتر علیرضا بدیعی

دانشجو

زهرا فراهانی

اسفند ۱۳۸۶

دانشگاه الزهرا (س)
کتابخانه مرکزی

۱۳۸۷ / ۲ / ۱۷

۹۵۷۸۶

تقدیم به

پدر و مادر عزیزم



بسمه تعالی

شماره
تاریخ
پست

بموجب نامه شماره مورخ حلیه دفاع از پایان نامه

خانم رحاواها دانشجوی رشته شیمی آلی دانشکده علوم

شماره دانشجویی ۸۴۱۴۴۴ در روز شنبه مورخ ۱۳۸۲/۱۲/۱۲ تحت عنوان مطالعه سینتیک
BiGinelli و تکمیل آزمون در شرایط بدون حلال و در حضور نوسان

در اطاق شیمی آلی برگزار گردید.

ابتدا خانم رحاواها گزارشی از کار پژوهشی خود را ارائه کردند و

سپس به سئوالات اعضاء حاضر در جلسه پاسخ دادند. در پایان هیات داوران رساله دانشجو را با

نمره ۴ و امتیاز عالی مورد قبول قرار دادند.

قرار ندادند

هیات داوران:

سرکار خانم دکتر محبی زاده
جناب آقای دکتر بهمن
جناب آقای دکتر شیری
جناب آقای دکتر...

۱. استاد راهنما
۲. استاد مشاور
۳. داور
۴. داور

نام و نام خانوادگی مدیر گروه مردم پس از آن انجمن

نام و نام خانوادگی رئیس دانشکده امضاء

یا نماینده دانشکده در شورای محاسبات تکمیلی دانشگاه

راهنما
۱۳۸۲/۱۲/۱۲

اکنون که به لطف خداوند حکیم این مقطع تحصیلی را به اتمام می‌رسانم بر خود لازم می‌دانم از کلیه کسانی که مرا در نیل به این هدف یاری نموده‌اند تشکر و قدردانی نمایم.

از استاد ارجمند و گرامی سرکار خانم دکتر محمدی که در این دوره از رهنمودهای ارزنده ایشان برخوردار بوده‌ام سپاسگزارم.

جا دارد که مراتب قدردانی و سپاس خود را از کمک و یاری بی‌دریغ جناب آقای دکتر بدیعی، مشاور اینجانب، که در انجام این پروژه از هیچگونه کمک و مساعدتی فروگذاری نکرده‌اند ابراز دارم.

همچنین از ستاد ویژه فناوری نانو به خاطر حمایت از این پروژه تشکر می‌نمایم.

در خاتمه لازم است از کلیه پرسنل مهربان دانشکده شیمی که به دلیل کثرت از ذکر نام آن‌ها خودداری می‌کنم صمیمانه تشکر نمایم همچنین از دوستان خوبی که در طول این مدت الطاف بی‌دریغشان همواره شامل حال من بود سپاسگزارم.

به امید روزی که بتوانم گوشه‌ای از لطف همه این عزیزان را جبران نمایم.

چکیده

دی‌هیدروپیریمیدینون‌ها یک دسته مهم از ترکیبات هتروسیکل هستند که به خاطر خصوصیات دارویی و درمانی آنها مورد توجه قرار گرفته‌اند. ۴-آریل-۳،۴-دی‌هیدروپیریمیدینون‌ها دارای فعالیت زیستی گوناگون از جمله ضدویروس، ضدتومور، ضدالتهاب، ضدافزایش فشار خون و بلوکه کننده‌های کانال کلسیم می‌باشند. در این پژوهش ۴-آریل-۳،۴-دی‌هیدروپیریمیدینون‌ها از تراکم چند جزئی و تک‌مرحله‌ای آلدئیدهای آروماتیک، اتیل استو استات و اوره یا تیواوره در حضور نانوکاتالیست **Silica-Based Sulfonic Acid** در شرایط بدون حلال در زمان کوتاه با بازده بسیار خوب تهیه شده‌اند.

۲، ۶-دی‌بنزیلیدن-سیکلوآلکونون‌ها دارای خواص متعددی می‌باشند. آنها در صنعت عطرسازی و داروسازی به طور وسیع مورد استفاده قرار می‌گیرند، از این ترکیبات آنتی‌بیوتیک‌ها و پلیمرهای کریستالی شفاف را تولید می‌کنند. سنتز ۲، ۶-دی‌بنزیلیدن-سیکلوآلکونون‌ها شامل یک واکنش تک مرحله‌ای چند جزئی است. در این پژوهش ۲، ۶-دی‌بنزیلیدن-سیکلوآلکونون‌ها از تراکم چند جزئی و تک مرحله‌ای آلدئیدهای آروماتیک، سیکلوهگزانون یا سیکلوهپتانون در حضور نانوکاتالیست **Silica-Based Sulfonic Acid** در شرایط بدون حلال در زمان کوتاه با بازده خوب تهیه شده‌اند.

واکنش **Dakin-West** بهترین روش شناخته شده برای سنتز β -استامیدوکتون‌ها می‌باشد. این ترکیب‌ها حدواسط‌های ناپایداری هستند که می‌توانند به ترکیبات دارویی یا بیولوژیکی مهم مانند ۱، ۳-آمینو الکل‌ها، واحدهای رایج در آنتی‌بیوتیک‌های پپتیدی نوکلئوزید طبیعی مانند نیکومايسين‌ها یا نئوپلی‌اکسن‌ها تبدیل شوند. سنتز β -استامیدوکتون‌ها شامل یک واکنش تک مرحله‌ای چند جزئی است. در این پژوهش β -استامیدوکتون‌ها از تراکم چند جزئی و تک مرحله‌ای آلدئیدهای آروماتیک، استونیتریل، استیل کلراید و ۴-نیترواستوفنون یا استوفنون در حضور نانوکاتالیست **SBA-R-SO₃H** تهیه شده‌اند.

سنتز، واکنش‌ها و خواص بیولوژیکی ایمیدازول‌های استخلاف شده قسمت مهمی از شیمی هتروسیکل است. ترکیبات دارای حلقه ایمیدازول خواص دارویی مهمی دارند و نقش مهمی در فرآیندهای بیوشیمیایی بازی می‌کنند. ایمیدازول‌ها دارای فعالیت‌های زیستی گوناگون از جمله ضد فشار خون، آنتی‌بیوتیک، ضد سرطان و ضد قارچ می‌باشند. سنتز ایمیدازول‌ها شامل یک واکنش تک مرحله‌ای چند جزئی است. در این پژوهش ایمیدازول‌ها از تراکم چند جزئی و تک مرحله‌ای آلدئیدهای آروماتیک، آمونیوم استات، بنزیل و بنزیل آمین یا آنیلین در حضور نانوکاتالیست **SBA-R-SO₃H** در شرایط بدون حلال در زمان کوتاه با بازده بسیار خوب تهیه شده‌اند.

بخش دوم: سنتز دی‌هیدروپیریمیدینون‌ها در حضور نانو کاتالیست Nanoporous Silica-Based Sulfonic Acid

فصل اول

۱۶	۱-۱-۲- مقدمه
۱۷	۲-۱-۲- خواص دارویی
۱۸	۱-۲-۱-۲- تنظیم کننده های کانال کلسیم
۲۱	۳-۱-۲- آثار زیستی
۲۲	۴-۱-۲- تراکم بیگینلی کلاسیک
۲۴	۵-۱-۲- اصلاحات اتوال
۲۵	۶-۱-۲- روش های دیگر
۲۵	۷-۱-۲- تنوع ساختاری واکنش گرها
۲۷	۸-۱-۲- واکنش های ترکیبات بیگینلی
۲۷	۱-۸-۱-۲- اکسایش
۲۹	۲-۸-۱-۲- کاهش
۳۱	۳-۸-۱-۲- واکنش های آسیلاسیون و آلکیلاسیون
۳۱	الف) S آلکیلاسیون
۳۱	ب) N آلکیلاسیون
۳۳	ج) N آسیلاسیون
۳۵	۴-۸-۱-۲- واکنش ها در موقعیت C-۵
۳۸	۵-۸-۱-۲- واکنش ها در موقعیت C-۶
۴۱	۶-۸-۱-۲- واکنش های تبدیل حلقه
۴۱	الف) نوآرایی های حلقه
۴۲	ب) توسعه حلقه- شکست حلقه
۴۳	۷-۸-۱-۲- واکنش های تراکمی حلقه
۴۳	الف) حلقه زایی C _۶ /C _۵
۴۶	ب) حلقه زایی C _۲ /N _۳
۴۸	ج) حلقوی شدن های دیگر
۵۰	۸-۸-۱-۲- واکنش های متفرقه
۵۱	۹-۱-۲- مقایسه کارایی چند کاتالیست متفاوت در واکنش بیگینلی

فصل دوم

- ۵۲..... ۱-۲-۲-۱- مشخصات دستگاهها
- ۵۲..... ۲-۲-۲-۲- مواد شیمیایی
- ۵۲..... ۱-۲-۲-۲-۱- اسامی برخی مواد مورد نیاز
- ۵۳..... ۳-۲-۲- روش کلی سنتز ۳، ۴- دی هیدروپیریمیدین - ۲H- اون و تیون
- ۵۵..... ۴-۲-۲- نتایج حاصل از تهیه ۴- آریل - ۳، ۴- دی هیدروپیریمیدین - ۲H- اون و تیون

فصل سوم

- ۶۳..... ۱-۳-۲- بحث و نتیجه گیری
- Nanoporous Silica-Based Sulfonic ۲-۳-۲- مکانیسم واکنش بیگینلی در حضور کاتالیزور
- ۶۵..... Acid
- ۶۵..... ۳-۳-۲- تفسیر داده‌های طیفی
- ۶۹..... ۴-۳-۲- تفسیر طیف محصول ها

بخش سوم: سنتز ۲، ۶- دی بنزلیدین سیکلو آلکنون‌ها در حضور نانوکاتالیست
Nanoporous Silica-Based Sulfonic Acid

فصل اول

۷۸	۱-۱-۳- مقدمه.....
۷۸	۱-۳-۲- تراکم آلدولی.....
۷۸	۱-۳-۳- خصلت اسیدی هیدروژن های α
۸۰	۱-۳-۱- واکنش هایی که با مشارکت کربانیون انجام می شوند.....
۸۰	۱-۳-۲- واکنش هایی که به وسیله کربانیون ها انجام می شود.....
۸۰	۱-۳-۴- مکانیسم کلی واکنش تراکم آلدولی.....
۸۱	۱-۳-۴-۱- مکانیسم واکنش تحت اثر کاتالیست بازی.....
۸۳	۱-۳-۴-۲- مکانیسم واکنش تحت اثر کاتالیست اسیدی.....
۸۴	۱-۳-۵- استفاده از تراکم آلدولی در سنتز.....
۸۵	۱-۳-۶- تراکم آلدولی تقاطعی.....
۸۵	۱-۳-۷- واکنش های مرتبط با تراکم آلدولی.....
۸۵	۱-۳-۸- مقایسه کارایی چند کاتالیست مختلف برای سنتز ۲، ۶- دی بنزلیدین سیکلو آلکنون‌ها.....

فصل دوم

۸۷	۱-۲-۳- مشخصات دستگاهها.....
۸۷	۱-۲-۲- مواد شیمیایی.....
۸۷	۱-۲-۲-۱- اسامی برخی مواد مورد نیاز.....
۸۸	۱-۲-۳- روش کلی سنتز ۲، ۶ دی بنزلیدین سیکلو آلکنون‌ها.....
۸۹	۱-۲-۴- نتایج حاصل از تهیه ۲، ۶ دی بنزلیدین سیکلو آلکنون‌ها.....

فصل سوم

۹۲	۱-۳-۱- بحث و نتیجه گیری.....
۹۳	۱-۳-۲- مکانیسم واکنش تراکم آلدولی در حضور کاتالیزور Nanoporous Silica-Based Sulfonic Acid.....
۹۳	۱-۳-۳- تفسیر داده‌های طیفی.....
۹۶	۱-۳-۴- تفسیر طیف محصول ها.....

بخش چهارم: سنتز β -استامیدوکتون‌ها در حضور نانوکاتالیست $SBA-R-SO_3H$

فصل اول

- ۱-۱-۴-۱-۱-۴ مقدمه ۱۰۰
- ۲-۱-۴-۱-۴ سنتز N -آسیل- β آمینو کربونیل‌ها ۱۰۰
- ۱-۲-۱-۴-۱-۴ واکنش سه جزئی دکین - وست ۱۰۰
- ۳-۱-۴-۱-۴ مکانیسم سنتز N -آسیل- β آمینو کربونیل‌ها از طریق واکنش دکین- وست ۱۰۴
- ۴-۱-۴-۱-۴ مقایسه کارایی چند کاتالیست مختلف برای سنتز β -استامیدوکتون‌ها ۱۰۶

فصل دوم

- ۱-۲-۴-۱-۲-۴ مشخصات دستگاهها ۱۰۷
- ۲-۲-۴-۱-۲-۴ مواد شیمیایی ۱۰۷
- ۱-۲-۲-۴-۱-۲-۴ اسامی برخی مواد مورد نیاز ۱۰۷
- ۳-۲-۴-۱-۲-۴ روش کلی سنتز β -استامیدوکتون‌ها ۱۰۸
- ۴-۲-۴-۱-۲-۴ نتایج حاصل از تهیه β - استامیدو کربونیل‌ها ۱۰۹

فصل سوم

- ۱-۳-۴-۱-۳-۴ بحث و نتیجه گیری ۱۱۱
- ۲-۳-۴-۱-۳-۴ مکانیسم واکنش دکین - وست در حضور کاتالیزور $SBA-R-SO_3H$ ۱۱۲
- ۳-۳-۴-۱-۳-۴ تفسیر داده‌های طیفی ۱۱۳
- ۴-۳-۴-۱-۳-۴ تفسیر طیف محصول‌ها ۱۱۵

بخش پنجم: سنتز ایمیدازول‌ها در حضور نانو کاتالیست $SBA-R-SO_3H$

فصل اول

- ۱۱۸-۱-۱-۵- مقدمه.....
- ۱۱۹-۲-۱-۵- سنتز ایمیدازول‌ها.....
- ۱۲۲-۳-۱-۵- واکنش‌ها.....
- ۱۲۳-۱-۳-۱-۵- بررسی شیمیایی آنیون ایمیدازول.....
- ۱۲۴-۲-۳-۱-۵- واکنش‌های هسته دوستی و رادیکالی.....
- ۱۲۵-۴-۱-۵- نمک‌های اکسازولیوم چهارتایی.....
- ۱۲۵-۵-۱-۵- مقایسه کارایی چند کاتالیست مختلف برای سنتز ایمیدازول‌ها.....

فصل دوم

- ۱۲۶-۱-۲-۵- مشخصات دستگاه‌ها.....
- ۱۲۶-۲-۲-۵- مواد شیمیایی.....
- ۱۲۷-۳-۲-۵- روش کلی سنتز ایمیدازول‌های ۳ و ۴- استخلافی.....
- ۱۲۹-۴-۲-۵- نتایج حاصل از سنتز تهیه ایمیدازول‌ها.....

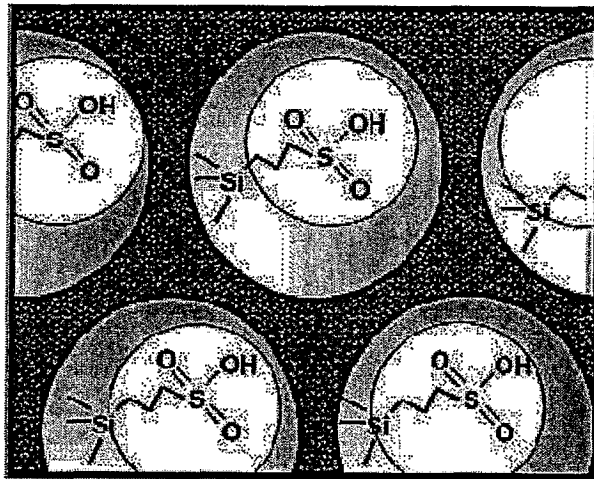
فصل سوم

- ۱۳۳-۱-۳-۵- بحث و نتیجه گیری.....
- ۱۳۴-۲-۳-۵- مکانیسم سنتز ایمیدازول‌ها در حضور کاتالیزور $SBA-R-SO_3H$
- ۱۳۵-۳-۳-۵- تفسیر داده‌های طیفی.....
- ۱۳۷-۴-۳-۵- تفسیر طیف محصول‌ها.....
- ۱۴۱- مراجع.....
- ۱۵۲- پیوست‌ها.....

بخش اول

اسید کاتالیست‌های

نانو حفرة



۱-۱- مقدمه

استفاده از سیستم‌های ناهمگن در واکنش‌های شیمیایی و نیز در فرآیندهای صنعتی، به دلیل جداسازی آسان کاتالیست از مخلوط واکنش، بسیار سودمند می‌باشند. فعالیت یک کاتالیزور به صورت واحد بر سطح بیان می‌شود. بنابراین هر چه کاتالیست سطح بیشتری داشته باشد، از اهمیت کاتالیستی بیشتری برخوردار است. مواد متخلخل، با داشتن تعداد زیادی کانال یا حفره، مساحت سطحی بالایی را ایجاد می‌کنند. در این بین، مواد نانو متخلخل به عنوان زیر مجموعه ای از مواد نانوساختار، به دلیل دارا بودن مقیاسی که در آن ملکول‌ها و اتم‌ها با یکدیگر برهمکنش می‌کنند و ساختارهای مورد نظر را ایجاد می‌کنند، حائز اهمیت می‌باشند.

۱-۱-۱- نانو تکنولوژی و کاربردهای آن

نانو تکنولوژی، شکل جدیدی از ساخت مواد به وسیله کنترل و دست‌کاری واحدهای ساختمانی آن‌ها در مقیاس نانو می‌باشد. از همین تعریف ساده برمی‌آید که نانو تکنولوژی یک رشته جدید نیست، بلکه رویکردی جدید در تمام رشته‌هاست. زمانی که فایمن فیزیکدان برجسته آمریکایی ایده کار با اتم‌ها و مولکول‌ها را مطرح کرد، محققان جهان به کار در این عرصه روی آوردند و برای نانو تکنولوژی کاربردهایی را در حوزه‌های مختلف از غذا، دارو، تشخیص پزشکی، بیوتکنولوژی تا الکترونیک و کامپیوتر، ارتباطات، حمل و نقل، انرژی، محیط زیست، مواد، هوا فضا و امنیت ملی بر شمرده‌اند. کاربردهای وسیع این عرصه به همراه اثرات اجتماعی، سیاسی و حقوقی آن، این فناوری را به عنوان یک زمینه (فرارشته ای و فرابخشی) مطرح نموده است. علوم و فن‌آوری نانو، عنصری اساسی در درک بهتر طبیعت در دهه‌های آتی خواهد بود. از جمله موارد مهم در آینده، همکاری‌های تحقیقاتی میان رشته‌ای، آموزش خاص و انتقال ایده‌ها به صنعت خواهد بود. بخشی از تأثیرات و کاربردهای نانو تکنولوژی به شرح زیر می‌باشند:

- تولید مواد و فرآورده‌های صنعتی (مواد سبک‌تر، مستحکم‌تر، قابل برنامه ریزی و هوشمند، کاهش هزینه، افزایش عمر، ابزارهای جدید بر پایه اصول و معماری جدید، ساخت مولکولی و...)
- پزشکی، داروسازی و مراقبت‌های بهداشتی (توسعه نانو بیوحسگرها و تکنولوژی تصویربرداری جدید برای تشخیص زودتر و درمان بیماری‌هایی مثل سرطان، روش بیماری‌شناسی و درمان کارآمدتر و ارزان‌تر، داروهای جدید، کمک به بینائی و شنوائی، مواد جدید سازگار با محیط زیست که باعث افزایش زمان نگهداری اندام مصنوعی می‌گردد، استفاده از دستگاه‌های پزشکی کوچک و هوشمند، ارسال دارو به طور مستقیم به سلول‌های آسیب دیده...)
- الکترونیک و کامپیوتر (تراشه‌ها و کامپیوترهای سریع‌تر با نانو ترانزیستورها، حافظه‌های با ظرفیت بسیار بالاتر، پهنای باند ارتباطی بالا، نسل جدیدی از ردیاب‌ها، پردازنده‌ها و نانودستگاه‌ها)

- منابع طبیعی و محیط زیست (تخلیص و نمک زدایی آب، کاهش مصرف بنزین با تغییر در خودروها، تایرهای سازگار با محیط زیست، استفاده از نانو پودرها برای رفع آلودگی، استفاده از سیستم‌های نانو روباتیک و هوشمند برای مدیریت فاضلاب‌های محیط زیستی هسته ای ...)
- انرژی (بهبود تبدیل انرژی خورشیدی به الکتریسیته، بهبود تبدیل انرژی هیدروژن به انرژی گرمائی، ذخیره ایمن هیدروژن)
- ابزارهای نظامی و امنیت ملی (سلاح‌های جدید، هوشمندی بیشتر مهمات نظامی، ابزارهای محافظت در برابر سلاح‌های میکروبی و شیمیایی و تسلط بیشتر بر اطلاعات و...)
- علوم و مهندسی نانو منجر به درک بهتر طبیعت، پیشرفت در پژوهش و آموزش پایه و تغییرات عمده در تولیدات صنعتی، اقتصاد، بهداشت، مدیریت محیط زیست و حفظ منابع طبیعی خواهد شد. به گونه‌ای که در ۱۰ تا ۱۵ سال آینده یک بازار جهانی بیش از ۱۰۰۰ میلیارد دلاری را ایجاد خواهد کرد و جهان را برای رسیدن به توسعه پایدار امیدوار می‌سازد.

۱-۲-۱- مواد نانو متخلخل

مواد با اندازه‌های حفره‌ای در محدوده نانومتری، کاربردهای صنعتی جالبی را نشان می‌دهند. به علت ویژگی برجسته آن‌ها با توجه به عایق حرارتی بودن، رهایش مواد کنترل شده و کاربردشان، آن‌ها به عنوان پرکننده‌هایی برای کاتالیزورها در علم شیمی، مورد توجه زیادی می‌باشند. یک مثال از مواد نانو متخلخل، آئروسول‌ها می‌باشند که از روش شیمیایی سل - ژل تولید می‌شوند. این گروه از مواد، پتانسیل بالایی در کاتالیست‌ها، عایق‌های حرارتی، مواد الکترودی، فیلترهای محیطی و غشاهای، به عنوان محل‌های رهایش داروی کنترل شده دارا می‌باشند.

کشف و کاربرد مواد متخلخل در زمینه کاتالیست‌ها یکی از پیشرفت‌های بزرگ در صنعت کاتالیست‌ها در طول دو دهه گذشته بوده است. به علت تحقیقات زیاد بر روی مواد نانو متخلخل اصول علمی حاکم بر تولید این مواد تا حد زیادی مشخص شده است، به طوری که اکنون محققان قادرند تخلخل‌هایی منظم با هندسه خاص و یکسان و با ابعاد از پیش تعیین شده برای کاربردهای مهندسی مورد نیاز مانند جداسازی مولکولی در غشاهای، انتخاب مولکولی با دقت زیاد در فرایند کاتالیستی در مواد متخلخل ایجاد کنند.

مواد نانو متخلخل به وفور در طبیعت هم در سیستم‌های زیستی و هم در مواد معدنی یافت می‌شوند و بعضی از این مواد به مدت طولانی در صنایع مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند. پیشرفت‌های اخیر برای فهمیدن علمی و دست‌کاری در ابعاد نانو، نحوه استفاده از این مواد را که استفاده از خواص ذاتی در این مواد بود، تغییر داده و به سمت طراحی‌های هدایت شده، جهت به دست آوردن خواص مورد نیاز، پیش برده است.

مواد نانو متخلخل همه دارای منافذی کمتر از ۱۰۰ نانومتر می‌باشند هر چند که بعضی از مواد میکرو متخلخل با اندازه منافذ بالای این حد وجود دارند و اینگونه نیست که بطور اکید حد ۱۰۰ نانومتر روی کنترل اندازه حفره‌ها رعایت شود. مانند بسیاری از مواد نانوساختار، مواد نانومتخلخل نیز به مقدار فراوان در طبیعت یافت می‌شوند مانند دیواره‌های سلول که از غشاهای نانو متخلخل ساخته شده‌اند، هر چند که از پیچیدگی بسیار زیادتری برخوردارند. از دهه های قبل در صنعت نفت به طور گسترده‌ای از مواد نانو متخلخل طبیعی به نام زئولیت‌ها استفاده شده است. هر چند اکنون اکثراً به صورت مصنوعی تولید می‌شوند.

۱-۱-۳- انواع ترکیب‌های متخلخل

تعریف اندازه حفره مطابق با واحد بین المللی شیمی کاربردی و محض (آیوپاک)، به صورت زیر است [۱]:

حفره های میکرو (ریز حفره‌ها): حفره هایی که اندازه کمتر از ۲ نانومتر دارند.
حفره های مزو (متوسط حفره‌ها): حفره هایی که اندازه بین ۲ تا ۵۰ نانومتر دارند.
حفره های ماکرو (بزرگ حفره‌ها): حفره هایی که اندازه بیشتر از ۵۰ نانومتر دارند.
به طور کلی مواد متخلخل پروسیتی^۱ بین ۰/۲-۰/۹۵ دارند. در این بین، مواد نانو متخلخل به عنوان زیرمجموعه‌ای از مواد متخلخل، دارای پروسیتی^۲ وسیع (بزرگتر از ۰/۴) و قطر حفره بین ۱-۱۰۰ نانومتر هستند.

۱-۲- ترکیب‌های سیلیکای متخلخل

ترکیب‌های متخلخل، به عنوان بستر در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند. سال‌ها پیش از ترکیب‌های طبیعی مانند خاک رس، سلولز، اسفنج و ... به عنوان ترکیب متخلخل استفاده می‌شد، در حال حاضر انواع متنوعی از این ترکیب‌ها، به وسیله روش‌های شیمیایی سنتز شده‌اند. این ترکیب‌ها علاوه بر حفره‌دار بودن از نظر شکل هندسی حفره، اندازه و نحوه قرار گرفتن حفره‌ها در کنار یکدیگر، از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند و با تغییر هر یک از این عوامل، ویژگی این مواد متخلخل متفاوت خواهد شد.

۱ (پروسیتی عبارت است از نسبت حجمی فضای حفره به حجم کل ماده)^۱

۱-۲-۱- سیلیس

واژه سیلیس به گروه بزرگی از ترکیب‌ها اطلاق می‌شود که دارای فرمول کلی $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ یا SiO_2 می‌باشند. سیلیس به دو نوع طبیعی و سنتزی وجود دارد. سیلیس به طور طبیعی از مواد معدنی مانند کوارتز، سنگ چخماق و از گیاهانی مانند نی، برنج و جو به دست می‌آید. سیلیسی که در شیمی کاربرد دارد، سیلیس سنتزی آمورف است. سیلیس آمورف بسته به کاربرد آن، به صورت فیبر، ورقه‌ای، سل، ژل و پودر ساخته می‌شود [۲].

شکل اصلی و مهم آن سیلیس آمورف متخلخل است، متخلخل بودن آن موجب ایجاد سطح وسیع آن می‌شود و این زیاد بودن سطح به حجم آن باعث شده است که این نوع در مقایسه با انواع کریستال طبیعی آن، کاربردهای فیزیکی و شیمیایی بیشتری داشته باشد.

۱-۲-۲- کاربرد سیلیکای خالص پودری

به دلیل ساختار متخلخل، اندازه ریز ذرات و مساحت سطح بالا، سیلیکاژل‌های خالص پودری کاربردهای گسترده‌ای دارند. از ویژگی‌های مهم سیلیکا که باعث کاربردهای وسیع آن می‌شود، عبارتند از: ساختار متخلخل، سطح فعال، سختی، اندازه ذرات.

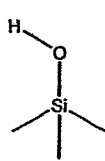
یکی از موارد کاربرد آن که به علت فعال بودن سطح آن می‌باشد، قابلیت تعویض یونی است. از قابلیت تعویض یونی سطح سیلیکا به منظور پیوند با کمپلکس‌های فلزی و کاتیون‌های فلزی استفاده می‌شود. طبیعت سطح سیلیکا به گونه‌ای است که می‌توان آن را با ملکول‌های گوناگون اصلاح کرد و در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی استفاده کرد.

۱-۳-۱- سیلیکاژل

یکی از قدیمی‌ترین مواد حفره‌دار سیلیکاژل است که از نوع سیلیکای سنتزی بوده و به عنوان بستر در بسیاری از واکنش‌های آلی استفاده می‌شود. سیلیکاژل در مقایسه با مواد معدنی دیگر یک ساپورت مناسب در میان انواع مختلف کاتالیست‌های هتروژن است، فراوانی، ارزان بودن، ویژگی‌های جذب خوب به دلیل سطح وسیع آن با توجه به نانو حفره بودن آن و پایداری فیزیکی و شیمیایی آن در طی انجام واکنش از مزایای این ساپورت است [۲]. حفره‌های آن نامنظم و بی‌شکل (آمورف) می‌باشد. سیلیکاژل در بسیاری از سنتزها به عنوان ساپورت استفاده می‌شود. انتخاب درست ساپورت‌ها یا در واقع انتخاب درست ویژگی‌های آن‌ها مانند اندازه حفره‌ها، خصوصیات سطح، ترکیبات شیمیایی سطح از فاکتورهای مهم در بهینه کردن سنتزهای آلی است. ساختار و توزیع اندازه حفره‌ها در کنترل واکنش‌های شیمیایی و شرایط آن تأثیر بسزایی دارد. انواع حفره‌ها بین ۱۰ تا ۲۰ نانومتر است و از این رو قطر حفره‌ها بین میکرو و نانو می‌توانند باشند. این حفره‌ها باعث ایجاد سطح مخصوص بالا، چیزی

بخش اول: اسید کاتالیست‌های نانوحفره

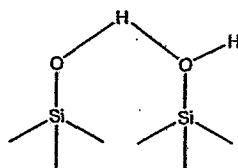
بین ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ m^2/g می‌شود که این به میکرو یا مزو بودن حفره‌ها بستگی دارد. سطح سیلیکا دارای دو نوع گروه عاملی سیلوکسان ($Si-O-Si$) و سیلانول ($Si-OH$) است. ویژگی‌های شیمیایی سیلیکای آمورف به شیمی سطح آن، مخصوصاً حضور گروه‌های سیلانول مربوط می‌شود. تغییر دما یا واکنش‌های شیمیایی بر ویژگی‌های سیلیکا تأثیر می‌گذارد شکل گروه‌های سیلانول بر روی سطح درونی و بیرونی سیلیکاژل، با اسپکتروسکوپی IR و تیتراسیون و روش‌های گوناگون دیگر آنالیز شده است. سطح سیلیکاژل خالص با گروه‌های سیلانول با ماکزیمم غلظت هشت گروه OH اسید برونشده به ازای هر نانومتر پوشیده شده است. گروه‌های سیلانول سطح به صورت دوقلو، مجاور یا جفت‌های ایزوله بیشتر دیده می‌شوند.



۱

Isolated silanol

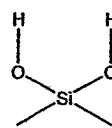
گروه‌های سیلانول مجزا



۲

Vicinal silanol

گروه‌های سیلانول مجاور

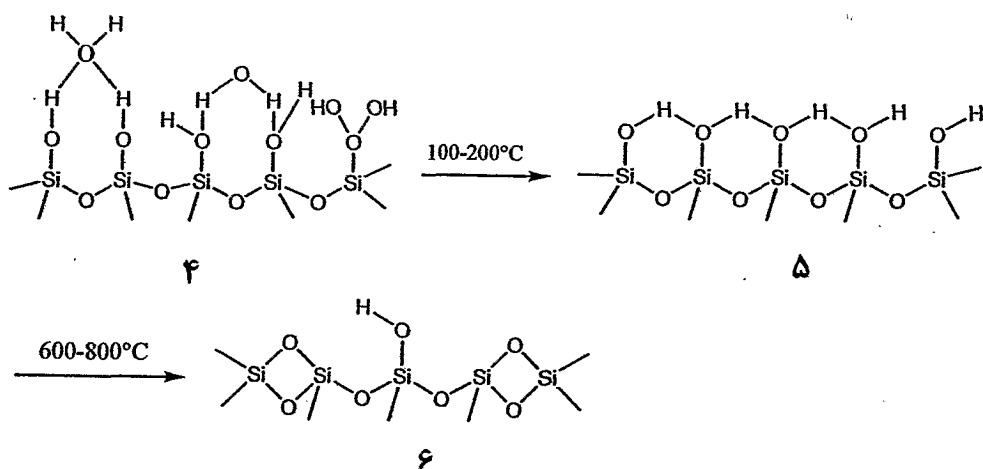


۳

Geminal silanol

گروه‌های سیلانول دوقلو

آن‌ها نه خیلی اسیدی و نه خیلی بازی هستند ($pK_a = 6$). سطح هیدروکسیل دار آن آب دوست است و به راحتی رطوبت را از هوا جذب می‌کند. این جذب فیزیکی آب می‌تواند با افزایش دما بین $100^\circ C$ تا $200^\circ C$ از آن خارج شود. با حرارت دادن دهیدروکسیلاسیون جزئی روی سیلیکاژل رخ داده و باعث کاهش گروه‌های OH، تا میزان ۵ گروه OH به ازای هر nm^2 می‌شود (تقریباً ۵ درصد وزنی گروه‌های سیلانول بر روی $300 m^2/g$ سیلیکا قرار گرفته است). نیمی از این گروه‌های OH به صورت جفت دوقلو و بقیه به صورت تکی هستند. تعداد گروه‌های هیدروکسیل به طور پیوسته با افزایش دما کاهش یافته و وقتی دما بین $600-800^\circ C$ برسد، تقریباً تمام سیلیکا دهیدروکسیله شده، به طوری که فقط یک گروه OH به ازای هر nm^2 باقی می‌ماند که با این غلظت سیلانول سطح سیلیکا به صورت آب گریز در می‌آید (شمای ۱).



شماي ۱: تغييرات سطح سيلیکا با دما

سيلیکاژل متخلخل که به عنوان ماده نگهدارنده استفاده می‌شود به دو فرم گرانولی یا کروی است [۳].

۱-۳-۱- کاربرد های سيلیکاژل های اصلاح شده

کاربرد سيلیکای پودری به علت داشتن ساختار حفره‌ای، فعال بودن سطح آن، سختی و ویژگی‌های مربوط به ویسکوز بودن آن است. اگر ساختار شیمیایی سطح سيلیکا تغییر کند، این ویژگی‌ها با برهمکنش‌های شیمیایی و فیزیکی خاص ترکیب شده و در نتیجه برهمکنش آن با ملکول‌های حجیم بهتر می‌شود. منظور از اصلاح شیمیایی ترکیب، ویژگی‌های مکانیکی یا ساختاری سوبسترای خالص با برهمکنش‌های بین ملکولی مربوط به آن است. اصلاح شیمیایی سطح، در واقع پیوند شیمیایی ملکول‌ها به قطعات ملکولی با یک سطح به منظور تغییر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نمونه بطور دلخواه است [۴].

۱-۴-۱- مواد مزوپور سيلیکا

در سال‌های اخیر، آمفیفیلیک^۱ بلوک کopolymerهای غیر یونی، به دلیل خصوصیات ساختاری متنوع و رفتار فازی غنی، اهمیت زیادی در سنتز مواد سيلیکای مزوپور تناوبی (PMS)^۲ پیدا کرده‌اند. با کنترل متغیرهای فرآیند مانند دما، pH، قدرت یونی، زمان واکنش و نوع حلال، از این نوع سورفکتانت‌ها، ترکیب‌های گوناگون مزوپور یکنواخت و منظم به دست می‌آید. از نقطه نظر آرایش حفره، ترکیب‌های

^۱ این سورفکتانت‌ها دارای دو بخش آب دوست و آب گریز هستند.

^۲ Periodic Mesoporous Silica

مزوپور به دو دسته ساختاری منظم و نامنظم تقسیم می‌شوند. بعضی از مزو ساختارهای منظم سنتز شده با استفاده از آمفیفیلیک بلوک کوپلیمرها در جدول ۱ گزارش شده است.

زائو^۱ و همکارانش در محیط اسیدی، ترکیب‌های سیلیکای مزو حفره بسیار منظمی را با حفره‌های مرتبط و تقارن حفره گوناگون سنتز کردند [۵، ۶، ۹، ۱۰]. با استفاده از سورفکتانت‌های آلکیل الیگومری PEO، ساختارهای لایه‌ای، مکعبی و هگزاگونالی به دست می‌آید. در حضور تری بلوک کوپلیمر (P123) $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ و (F127) $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ به عنوان مسیر دهنده ساختار، ترکیب‌های سیلیکا مزوپور منظم SBA-15 و SBA-16 با قطر حفره بزرگ (تا ۳۰ nm) سنتز شده است [۶].

ترکیب مزوپور بسیار منظم SBA-15، نه تنها به دلیل روش سنتزی ساده و قابل تکرار، نظم ساختاری بسیار زیاد، دیواره معدنی ضخیم، هدایت گرمایی و هیدروگرمایی بالا، بلکه همچنین به دلیل نوع سورفکتانت مورد استفاده که از نظر اقتصادی ارزان و غیر سمی است مورد توجه بسیار قرار گرفته است [۵، ۶]. با افزایش دما اندازه حفره افزایش می‌یابد.

SBA-16 با ساختار مکعبی با استفاده از تری بلوک کوپلیمر $EO_{106}PO_{70}EO_{106}$ ، که بخش هیدروفیلی بزرگتری نسبت به P123 دارد، سنتز می‌شود. از مشخصات SBA-16 می‌توان اندازه حفره ۵/۴ nm، حجم حفره ۰/۴۵ nm و مساحت سطح $740 \text{ m}^2/\text{g}$ را نام برد.

جدول ۱: مزوساختارهای منظم سنتز شده با استفاده از آمفیفیلیک بلوک کوپلیمرها

مرجع	نوع سورفکتانت	محققین و یا ترکیب مزوپور
[۷]	$C_{12}E_8$, $C_{16}EO_8$	Attard <i>et. al.</i>
[۸]	$C_{16}EO_{10}$	SMI-1
[۶]	$C_{16}EO_{10}$	SBA-11
[۶]	$C_{18}EO_{10}$	SBA-12
[۶]	$C_{12}EO_4$	SBA-14
[۵]	$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	SBA-15
[۶]	$EO_{106}PO_{70}EO_{106}$	SBA-16

^۱Zhao