

## فهرست

|         |   |
|---------|---|
| V.....  | جدول‌ها                                   |
| VI..... | شکل‌ها                                    |
| X.....  | شماها                                     |
| XI..... | طیف‌ها                                    |
| ۱.....  | فصل اول: مقدمه و تاریخچه                  |
| ۱.....  | ۱-۱ شیمی سبز                              |
| ۲.....  | ۲-۱ کاتالیزورها                           |
| ۲.....  | ۱-۲-۱ کاتالیزورهای همگن                   |
| ۲.....  | ۲-۲-۱ کاتالیزورهای ناهمگن                 |
| ۲.....  | ۳-۲-۱ کاتالیزورهای بین‌فازی               |
| ۳.....  | ۳-۱ تثبیت کاتالیزورها روی سطوح بسپاری     |
| ۵.....  | ۴-۱ بسپارهای مزوحفره                      |
| ۷.....  | ۵-۱ روش قالب‌گیری مستقیم                  |
| ۸.....  | ۱-۵-۱ قالب‌گیری مستقیم با مواد خام بسپاری |
| ۹.....  | ۲-۵-۱ قالب‌گیری مستقیم با مواد خام تکپاری |
| ۹.....  | ۱-۲-۵-۱ بسپارش مرسوم                      |
| ۱۰..... | ۲-۲-۵-۱ بسپارش الکتروشیمیایی              |
| ۱۰..... | ۳-۲-۵-۱ بسپارش کنترل شده/ زنده            |
| ۱۰..... | ۶-۱ نانوقالب‌گیری                         |
| ۱۷..... | ۱-۶-۱ برهم‌کنش بین قالب و پیش‌ماده        |
| ۱۸..... | ۷-۱ مواد مزوحفره منظم سیلیکایی            |

|         |   |
|---------|---|
| ۱۸..... | ۱-۷-۱ خانواده M41S  |
| ۱۸..... | ۲-۷-۱ ساختارهای مزوحفره خانواده SBA   |
| ۱۹..... | ۳-۷-۱ عامل دار کردن جامدات نانوحفره   |
| ۲۲..... | ۸-۱ مایع‌های یونی   |
| ۲۳..... | <b>Error! Bookmark not defined.</b> ۱-۸-۱ ویژگیهای مایع‌های یونی                    |
| ۲۴..... | ۲-۸-۱ تثبیت مایع‌های یونی   |
| ۲۶..... | ۱-۲-۸-۱ تثبیت مایع‌های یونی روی جامد معدنی  |
| ۲۶..... | ۲-۲-۸-۱ تثبیت مایع‌های یونی روی مواد هیبریدی آلی-معدنی                              |
| ۲۶..... | ۳-۲-۸-۱ تثبیت مایع‌های یونی روی بسپارهای آلی  |
| ۲۷..... | ۳-۸-۱ روش‌هایی برای تهیه مایعات یونی بسپاری   |
| ۲۸..... | ۹-۱ اهمیت تثبیت و کاربرد فلز پالادیم در واکنش‌های جفت‌شدن هک                        |
| ۳۱..... | ۱-۹-۱ کاتالیزگرهای بر پایه پالادیم تثبیت‌شده روی مواد هیبریدی آلی-معدنی در واکنش هک |
| ۳۳..... | ۲-۹-۱ کاتالیزگرهای بر پایه پالادیم تثبیت‌شده روی بسپارهای آلی در واکنش              |
| ۳۶..... | فصل دوم: روش کار آزمایشگاهی   |
| ۳۶..... | ۱-۲ کلیات مواد، دستگاه‌ها و روش‌های مورد استفاده                                    |
| ۳۷..... | ۲-۲ دستورکار جهت خشک کردن حلال‌های مورد استفاده                                     |
| ۳۷..... | ۱-۲-۲ دستور کار جهت خشک کردن حلال دی‌کلرومتان ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )          |
| ۳۷..... | ۲-۲-۲ دستور کار جهت خشک کردن حلال تولوئن ( $\text{PhCH}_3$ )                        |
| ۳۷..... | ۳-۲ سنتز بسپار متخلخل بی‌شکل با واحدهای مایع یونی آبگریز                            |
| ۳۷..... | ۱-۳-۲ روش سنتز پیش‌ماده مایع یونی، ۳-بنزیل-۱-وینیل‌ایمیدازولیوم برمید (VIm-Bn)      |
| ۳۸..... | ۲-۳-۲ روش سنتز بسپار متخلخل بی‌شکل با واحدهای مایع یونی آبگریز                      |
| ۳۸..... | ۴-۲ دستور کار سنتز بسپار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی آبگریز (OMP-IL-Bn)       |

|         |  |
|---------|--|
| ۳۸..... | ۲-۴-۱ روش سنتز قالب سخت سیلیکایی مزوحفره SBA-15  |
| ۳۹..... | ۲-۴-۲ روش عامل دار کردن سیلیکای مزوحفره SBA-15   |
| ۳۹..... | ۲-۴-۳ روش سنتز بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی (OMP-IL-Bn) در داخل قالب سخت SBA-15 به روش نانوقالب گیری    |
| ۴۰..... | ۲-۵-۵ دستور کار تهیه کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn  |
| ۴۰..... | ۲-۵-۱ دستور کار جهت تثبیت یون تتراکلروپالادات ( $PdCl_4^{2-}$ ) روی بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی آبگریز |
| ۴۱..... | ۲-۵-۲ دستور کار جهت محاسبه میزان بارگیری فلز پالادیم در کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn با استفاده از آنالیز AAS            |
| ۴۱..... | ۲-۶-۶ دستور کار عمومی جهت انجام واکنش جفت شدن هک   |
| ۴۱..... | ۲-۷-۷ دستور کار جهت بازیافت کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn در واکنش جفت شدن هک   |
| ۴۲..... | فصل سوم: بحث و نتیجه گیری  |
| ۴۲..... | ۳-۱ مقدمه  |
| ۴۴..... | ۳-۲ روشهای دستگامی برای اثبات ساختار ترکیبات مزوحفره   |
| ۴۴..... | ۳-۲-۱ آنالیز تخلخل سنجی  |
| ۴۷..... | ۳-۲-۲ آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)  |
| ۴۷..... | ۳-۲-۳ آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA)   |
| ۴۷..... | ۳-۲-۴ آنالیز شکل قطره  |
| ۴۹..... | ۳-۳ سنتز و شناسایی بسیار متخلخل بی شکل با واحدهای مایع یونی  |
| ۴۹..... | ۳-۳-۱ سنتز پیش ماده مایع یونی، ۳-بنزیل-۱-وینیل ایمیدازولیوم برمید (VIm-Bn)   |
| ۴۹..... | ۳-۳-۲ سنتز بسیار متخلخل بی شکل با واحدهای مایع یونی  |
| ۵۰..... | ۳-۳-۳ بسیارش رادیکال آزاد  |
| ۵۱..... | ۳-۳-۳-۱ مرحله آغاز   |
| ۵۲..... | ۳-۳-۳-۲ مرحله انتشار   |

|     |   |
|-----|---|
| ۵۲  | ..... مرحله پایانی ۳-۳-۳-۳  |
| ۵۵  | ..... OMP-IL-Bn ۴-۳ تلاش برای سنتز بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی دارای گروههای بنزیلی                             |
| ۵۶  | ..... SBA-15 ۱-۴-۳ سنتز و شناسایی قالب سخت سیلیکایی مزوحفره   |
| ۵۷  | ..... SBA-15 ۲-۴-۳ سنتز و شناسایی سیلیکای مزوحفره عامل دار شده  |
| ۶۰  | ..... ۳-۴-۳ سنتز و شناسایی بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی (OMP-IL-Bn) در داخل قالب سخت SBA-15 به روش نانوقالب گیری |
| ۶۰  | ..... ۱-۳-۴-۳ سنتز و شناسایی بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی (OMP-IL-Bn-1)  |
| ۶۱  | ..... ۲-۳-۴-۳ سنتز و شناسایی بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی (OMP-IL-Bn-2)  |
| ۶۶  | ..... ۳-۳-۴-۳ سنتز و شناسایی بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی (OMP-IL-Bn-3)  |
| ۷۰  | ..... ۴-۳-۴-۳ سنتز و شناسایی بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی (OMP-IL-Bn-4)  |
| ۷۲  | ..... ۵-۳-۴-۳ سنتز و شناسایی بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی (OMP-IL-Bn-5)  |
| ۷۷  | ..... ۶-۳-۴-۳ سنتز و شناسایی بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی (OMP-IL-Bn-6)  |
| ۷۹  | ..... ۷-۳-۴-۳ سنتز و شناسایی بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی (OMP-IL-Bn-7)  |
| ۸۱  | ..... Pd@OMP-IL-Bn ۵-۳ سنتز و شناسایی کاتالیزور   |
| ۸۱  | ..... ۱-۵-۳ تثبیت یون تتراکلروپالاتات ( $PdCl_4^{2-}$ ) بر روی بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی آبگریز               |
| ۸۱  | ..... ۲-۵-۳ محاسبه میزان بارگیری فلز پالادیم در کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn با استفاده از آنالیز AAS                             |
| ۹۹  | ..... ۷-۳ بازیافت کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn در واکنش جفت شدن هک  |
| ۱۰۱ | ..... ۸-۳ جمع بندی  |
| ۱۰۲ | ..... ۹-۳ آینده نگری  |
| ۱۰۳ | ..... پیوست   |
| ۱۱۵ | ..... مراجع   |
| ۱۱۹ | ..... اختصارات  |

## شکل ها

- شکل ۱-۱ کاتالیزور بین‌فازی..... ۳
- شکل ۲-۱ کاتالیزور تهیه شده توسط سانگ و همکارانش ..... ۴
- شکل ۳-۱ تخلخل در مواد طبیعی (a-c) و مواد سنتز شده (d-f) ..... ۶
- شکل ۴-۱ تصاویر SEM پلی‌اتیلن منجمد-خشک‌شده در سه بزرگ‌نمایی مختلف ..... ۱۲
- شکل ۵-۱ تصویر TEM مزولیف بسیاری سنتز شده توسط یو و همکارانش به روش نانوقالب‌گیری ..... ۱۳
- شکل ۶-۱ (a,b) الگوی پراش پرتو ایکس، (c,d) منحنی همدمای جذب-واجذب نیتروژن ..... ۱۴
- شکل ۷-۱ فرآیند قالب‌گیری نرم (a) و سخت (b) ..... ۱۶
- شکل ۸-۱ ساختارهای خانواده M41S..... ۱۸
- شکل ۹-۱ روش پیوند زدن برای عامل‌دار کردن مواد مزوحفره سیلیکایی ..... ۱۹
- شکل ۱۰-۱ روش سل-ژل برای عامل‌دار کردن مواد مزوحفره سیلیکایی ..... ۲۰
- شکل ۱۱-۱ شمای واکنش برای محبوس شدن پلی‌آیلین در حفره‌های مزوحفره سیلیکایی MCM-41..... ۲۱
- شکل ۱۲-۱ مقایسه ساختار مایع‌های یونی (a) و ساختار نمک معدنی (b) ..... ۲۳
- شکل ۱۳-۱ تعدادی از کاتیون‌ها و آنیون‌های بکارگرفته‌شده در مایع‌های یونی ..... ۲۴
- شکل ۱۴-۱ ساختارهای عمومی برای (a) SILPs و (b) SILLPs..... ۲۵
- شکل ۱۵-۱ کاتالیزور ساخته شده توسط مهنرت و همکارانش ..... ۲۶
- شکل ۱۶-۱ رزین پلی‌استایرنی با مایع‌های یونی تثبیت شده ..... ۲۷
- شکل ۱۷-۱ تهیه SILLPs با بسپارش تکپارهای وینیل‌ایمیدازولیومی ..... ۲۸
- شکل ۱۸-۱ تهیه SILLPs توسط اصلاح پیش‌سازهای بسیاری ..... ۲۸
- شکل ۱۹-۱ سازوکار پیشنهادی برای جفت‌شدن هک با کاتالیزگر تثبیت‌شده روی بسپار ..... ۲۹
- شکل ۲۰-۱ انجام واکنش هک توسط کمپلکس مایع یونی / پالادیم تثبیت شده روی سیلیکای نامنظم توسط کریمی ..... ۳۱
- شکل ۲۱-۱ انجام واکنش هک توسط پالادیم کلرید تثبیت شده روی سیلیکای نامنظم حاوی لیگاند کربنی با استخلاف ۲،۴،۶- ..... ۳۱
- تری‌متیل بنزیل ..... ۳۲

- شکل ۲-۱ کاتالیزور بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی آبگریز ..... ۴۰
- شکل ۳-۱ نمایی از انواع ایزوترم‌ها ..... ۴۵
- شکل ۳-۲ نمایی از انواع منحنی‌های هیستریسیس ..... ۴۶
- شکل ۳-۳ نمایی از زوایای تماس تشکیل شده توسط قطرات بی‌شکل روی یک سطح مشخص ..... ۴۸
- شکل ۳-۴ نشان دادن زاویه تماس ..... ۴۸
- شکل ۳-۵ (الف) منحنی جذب-وا جذب نیتروژن بسیار متخلخل بی‌شکل با واحدهای مایع یونی، (ب) منحنی BET بسیار متخلخل بی‌شکل با واحدهای مایع یونی، (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن ..... ۵۴
- شکل ۳-۶ منحنی وزن‌سنجی حرارتی بسیار متخلخل بی‌شکل با واحدهای مایع یونی در جو نیتروژن ..... ۵۵
- شکل ۳-۷ (الف) منحنی جذب-وا جذب نیتروژن قالب سیلیکایی مزوحفره SBA-15، (ب) منحنی BET مربوط به SBA-15 (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن SBA-15 و (د) منحنی DH حاصل از شاخه و جذب نیتروژن SBA-15... ۵۷
- شکل ۳-۸ (الف) منحنی جذب-وا جذب نیتروژن SBA-15 عامل‌دار شده، (ب) منحنی BET مربوط به SBA-15 عامل‌دار شده، (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن SBA-15 عامل‌دار شده و (د) منحنی DH حاصل از شاخه و جذب نیتروژن SBA-15 عامل‌دار شده ..... ۵۸
- شکل ۳-۹ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری با قدرت تفکیک بالای قالب سیلیکایی مزوحفره SBA-15 عامل‌دار شده ..... ۵۹
- شکل ۳-۱۰ منحنی وزن‌سنجی حرارتی سیلیکای مزوحفره SBA-15 عامل‌دار شده در جو نیتروژن ..... ۵۹
- شکل ۳-۱۱ (الف) منحنی جذب-وا جذب نیتروژن OMP-IL-Bn-1، (ب) منحنی BET مربوط به OMP-IL-Bn-1 و (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن OMP-IL-Bn-1 ..... ۶۱
- شکل ۳-۱۲ (الف) منحنی جذب-وا جذب نیتروژن OMP-IL-Bn-2، (ب) منحنی BET مربوط به OMP-IL-Bn-2، (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن OMP-IL-Bn-2 و (د) منحنی DH حاصل از شاخه و جذب نیتروژن OMP-IL-Bn-2 ..... ۶۳
- شکل ۳-۱۳ (الف) منحنی جذب-وا جذب نیتروژن OMP-IL-Bn-2 دوباره شست‌وشو شده با سود، (ب) منحنی BET، (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن و (د) منحنی DH حاصل از شاخه و جذب نیتروژن ..... ۶۵
- شکل ۳-۱۴ (الف) منحنی جذب-وا جذب نیتروژن OMP-IL-Bn-2 دوباره شست‌وشو شده با دی‌کلرومتان، (ب) منحنی BET، (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن و (د) منحنی DH حاصل از شاخه و جذب نیتروژن ..... ۶۶

- شکل ۱۵-۳ (الف) منحنی جذب-واجذب نیتروژن OMP-IL-Bn-3، (ب) منحنی BET، (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن و (د) منحنی DH حاصل از شاخه واجذب نیتروژن ..... ۶۸
- شکل ۱۶-۳ منحنی وزن‌سنجی حرارتی مربوط به بسیار مزوحفره OMP-IL-Bn-3 در جو نیتروژن ..... ۶۹
- شکل ۱۷-۳ منحنی وزن‌سنجی حرارتی مربوط به بسیار مزوحفره OMP-IL-Bn-3 در جو اکسیژن ..... ۶۹
- شکل ۱۸-۳ (الف) منحنی جذب-واجذب نیتروژن OMP-IL-Bn-4، (ب) منحنی BET، (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن و (د) منحنی DH حاصل از شاخه واجذب نیتروژن ..... ۷۱
- شکل ۱۹-۳ (الف) منحنی جذب-واجذب نیتروژن OMP-IL-Bn-5، (ب) منحنی BET، (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن و (د) منحنی DH حاصل از شاخه واجذب نیتروژن ..... ۷۳
- شکل ۲۰-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری بسیار مزوحفره منظم OMP-IL-Bn-5 ..... ۷۴
- شکل ۲۱-۳ منحنی وزن‌سنجی حرارتی مربوط به بسیار مزوحفره دارای تکپارهای دی‌وینیل‌بنزن و مایع یونی در جو نیتروژن .... ۷۴
- شکل ۲۲-۳ طیف فروسرخ انعکاسی بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی ..... ۷۵
- شکل ۲۴-۳ تعیین زاویه تماس آب مقطر با اندازه بزرگ روی بسیار با واحدهای مایع یونی آبگریز ..... ۷۶
- شکل ۲۴-۳ تعیین زاویه تماس آب مقطر با اندازه کوچک روی بسیار با واحدهای مایع یونی آبگریز ..... ۷۷
- شکل ۲۵-۳ (الف) منحنی جذب-واجذب نیتروژن OMP-IL-Bn-6، (ب) منحنی BET، (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن و (د) منحنی DH حاصل از شاخه واجذب نیتروژن ..... ۷۸
- شکل ۲۶-۳ راکتور مورد استفاده برای ایجاد فشار به منظور سنتز بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی ..... ۷۹
- شکل ۲۷-۳ (الف) منحنی جذب-واجذب نیتروژن OMP-IL-Bn-7، (ب) منحنی BET، (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن و (د) منحنی DH حاصل از شاخه واجذب نیتروژن ..... ۸۰
- شکل ۲۸-۳ منحنی وزن‌سنجی حرارتی مربوط به بسیار مزوحفره دارای تکپارهای دی‌وینیل‌بنزن و مایع یونی در جو نیتروژن .... ۸۱
- شکل ۲۹-۳ کاتالیزور بسیار مزوحفره منظم با واحدهای مایع یونی آبگریز ..... ۸۳
- شکل ۳۰-۳ (الف) منحنی جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn، (ب) منحنی BET، (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن و (د) منحنی DH حاصل از شاخه واجذب نیتروژن ..... ۸۴
- شکل ۳۱-۳ عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn ..... ۸۴
- شکل ۳۲-۳ کروماتوگرام مربوط به ۴-متوکسی‌یدوبنزن و ۴-متوکسی‌سینامات ..... ۸۵

- شکل ۳-۳۳ کروماتوگرام مربوط به ۴-متوکسی برموبنزن و ۴-متوکسی سینامات ..... ۸۵
- شکل ۳-۳۴ نمودار بازیافت کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn در واکنش هک ..... ۱۰۰
- شکل ۳-۳۵ (الف) منحنی جذب-واجذب نیتروژن کاتالیزور بازیافتی، (ب) منحنی BET، (ج) منحنی BJH حاصل از شاخه جذب نیتروژن و (د) منحنی DH حاصل از شاخه واجذب نیتروژن ..... ۱۰۱
- شکل ۳-۳۶ عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) کاتالیزور بازیافتی Re-Pd@OMP-IL-Bn ..... ۱۰۱



## جدول‌ها

- جدول ۱-۳ شرایط مختلف در سنتز بسیار متخلخل با واحدهای مایع یونی ..... ۵۰
- جدول ۲-۳ بهینه‌سازی سنتز بسیار مزوحفره منظم ..... ۸۲
- جدول ۳-۳ بررسی تاثیر مقدار و نوع باز مصرفی در واکنش هک یدوبنزن با متیل آکریلات در حضور کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn ..... ۸۶
- جدول ۴-۳ بررسی تاثیر دما در واکنش هک یدوبنزن با متیل آکریلات در حضور کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn ..... ۸۷
- جدول ۵-۳ بررسی تاثیر حلال در واکنش هک یدوبنزن با متیل آکریلات در حضور کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn ..... ۸۸
- جدول ۶-۳ بررسی تاثیر مقادیر مختلف کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn در واکنش جفت‌شدن هک یدوبنزن با متیل آکریلات ..... ۸۹
- جدول ۷-۳ واکنش جفت‌شدن هک مشتقات مختلف آریل‌یدید با آلکن‌ها در حضور کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn ..... ۸۹
- جدول ۸-۳ بررسی تاثیر نوع باز مصرفی در واکنش هک برموبنزن با متیلاکریلات در حضور کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn ... ۹۱
- جدول ۹-۳ بررسی تاثیر میزان TBAB و درصد مولی کاتالیزور در واکنش هک برموبنزن با متیل آکریلات در حضور Pd@OMP-IL-Bn ..... ۹۲
- جدول ۱۰-۳ بررسی تاثیر حلال NMP و درصد مولی کاتالیزور در واکنش هک برموبنزن با متیل آکریلات در حضور Pd@OMP-IL-Bn ..... ۹۳
- جدول ۱۱-۳ واکنش جفت‌شدن هک مشتقات مختلف آریل‌برمیدها با متیل آکریلات در حضور کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn ..... ۹۴
- جدول ۱۲-۳ واکنش جفت‌شدن هک مشتقات آریل‌کلریدها با متیل آکریلات در حضور کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn ..... ۹۸
- جدول ۱۳-۳ نتایج حاصل از بازیافت کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn در واکنش هک ..... ۹۹

## شماها

- واکنش ۱-۱ نمای کلی از واکنش جفت شدن هک ..... ۲۸
- واکنش ۲-۱ انجام واکنش هک توسط پالادیم کلرید تثبیت شده روی بسیار پیوندشده روی سیلیکا ..... ۳۳
- واکنش ۳-۱ انجام واکنش هک توسط کاتالیزگر سنتزی آلتاوا و همکارانش ..... ۳۳
- واکنش ۴-۱ انجام واکنش هک توسط کاتالیزگر برپایه نانوذرات پالادیم تثبیت شده روی بسیار ..... ۳۴
- واکنش ۵-۱ انجام واکنش هک توسط کاتالیزگر برپایه نانوذرات پالادیم تثبیت شده روی بسیار دارای مایع یونی در حلال آب . ۳۴
- واکنش ۶-۱ انجام واکنش هک توسط کاتالیزگر برپایه نانوذرات پالادیم تثبیت شده روی بسیار مزوحفره در حلال آب ..... ۳۴
- واکنش ۷-۱ انجام واکنش هک توسط کاتالیزگر برپایه نانوذرات پالادیم تثبیت شده روی هم‌بسپار تجارتي ..... ۳۵
- واکنش ۱-۲ روش سنتز پیش‌ماده مایع یونی، ۱-وینیل-۳-بنزیل ایمیدازولیوم برمید ..... ۳۸
- واکنش ۲-۲ سنتز قالب سخت سیلیکایی مزوحفره SBA-15 ..... ۳۹
- واکنش ۱-۳ روش سنتز پیش‌ماده مایع یونی، ۱-وینیل-۳-بنزیل ایمیدازولیوم برمید ..... ۴۹
- واکنش ۲-۳ شمای کلی از تجزیه AIBN برای تشکیل رادیکال‌ها ..... ۵۱
- واکنش ۳-۳ آغاز بسپارش رادیکال آزاد دی‌وینیل‌بنزن ..... ۵۲
- واکنش ۴-۳ واکنش انتشار بسپارش رادیکال آزاد دی‌وینیل‌بنزن با تکپارهای دی‌وینیل‌بنزن و مایع یونی ۳-بنزیل-۱-وینیل-ایمیدازولیوم ..... ۵۲
- واکنش ۵-۳ نحوه پایان یافتن دو زنجیر بسپاری به روش جفت‌شدن با گروه‌های انتهایی دی‌وینیل‌بنزنی ..... ۵۳
- واکنش ۶-۳ نحوه پایان یافتن دو زنجیر بسپاری به روش تسهیم نامتناسب با گروه‌های انتهایی دی‌وینیل‌بنزنی ..... ۵۳
- واکنش ۷-۳ سنتز قالب سخت سیلیکایی مزوحفره SBA-15 ..... ۵۶
- واکنش ۸-۳ عامل‌دار کردن قالب سخت سیلیکایی مزوحفره SBA-15 ..... ۵۷
- واکنش ۹-۳ یدوآنیزول با متیل‌آکریلات در بازیافت کاتالیزور Pd@OMP-IL-Bn ..... ۹۹

# فصل اول

## مقدمه و تاریخچه

### ۱-۱ شیمی سبز<sup>۱</sup>

امروزه دیگر شیمی تنها علمی برای فهم و ادراک بهتر پدیده‌های پیرامون و طبیعت نیست. شیمی یک علم خلاق و مولد است که در راستای توسعه‌ی آن مواد و اجسامی با ارزش افزوده بالا تولید شده‌اند. کودها و سموم شیمیایی کشاورزی، داروهای سنتزی، مواد پلاستیکی، بنزین و سوخت‌های دیگر، انواع مواد بسپاری، مواد بهداشتی-آرایشی، انواع شوینده‌ها، انواع افزودنی‌های شیمیایی در صنایع گوناگون و ... همگی جزء مواد شیمیایی باارزشی هستند که طی فرآیندهای شیمیایی تولید می‌شوند. اما برخی از این مواد و فرآیندهای شیمیایی که برای ساخت آن‌ها استفاده می‌شود به محیط زیست و سلامت انسان‌ها صدمه زده است.

فرآیندهای شیمیایی باید از لحاظ علمی و نظری زیبا، و در عرصه زندگی، عملی و کاربردی باشند. امروزه دیگر اقتصادی و مقرون به صرفه بودن یک روش نمی‌تواند برای یک شیمیدان کافی باشد. قابلیت بازیافت مواد اولیه و زیست سازگار بودن روش‌ها و بی‌خطر بودن فرآورده‌ها، از دیگر ابعاد مهمی هستند که یک شیمیدان باید در کنار توجیه اقتصادی فرآیند در نظر بگیرد. این فعالیت‌ها در شیمی سبز به گونه‌ای تازه و متفاوت تعریف می‌شوند. در شیمی سبز تلاش بر آن است که آلودگی از طریق جلوگیری از ایجاد آن، کاهش یابد. بنابراین یک شیمیدان آگاه، با اطلاع کافی از خطرهای احتمالی یک ماده‌ی شیمیایی برای سلامتی انسان و محیط زیست، یک فرآیند شیمیایی را طراحی می‌کند.

---

<sup>1</sup> Green Chemistry

## ۲-۱ کاتالیزورها

کاتالیزورها ترکیباتی هستند که واکنش‌های شیمیایی را از طریق کاهش میزان انرژی فعال‌سازی تسریع می‌کنند و در انتهای واکنش به شکل اولیه خود برمی‌گردند و در مجموع غلظت آن‌ها تغییر نمی‌کند. نقش کلیدی برخی از کاتالیزورها باعث ایجاد جایگاه ویژه‌ای برای این ترکیبات در صنایع و واکنش‌های شیمیایی شده است. اقداماتی که با بکارگیری کاتالیزورها در راستای شیمی سبز صورت گرفته است باعث افزایش قابلیت‌هایی از قبیل افزایش فعالیت، پایداری، انتخاب‌گری و استفاده از مقادیر بسیار کم آنها در واکنش‌های شیمیایی شده است. تلاش‌هایی نظیر دستیابی به دفعات بازیافت بیشتر و راحت‌تر، کاهش میزان مصرف انرژی، صرفه‌جویی در وقت، به حداقل رساندن میزان پسماند مواد و آلاینده‌ها، همه در راستای رسیدن به اهداف شیمی سبز می‌باشند [۱].

کاتالیزورها در واکنش‌های شیمیایی به سه شکل همگن<sup>۱</sup>، ناهمگن<sup>۲</sup> و بین‌فازی<sup>۳</sup> به کار گرفته می‌شوند.

**۱-۲-۱ کاتالیزورهای همگن:** این نوع کاتالیزورها در محیط واکنش به صورت محلول درمی‌آیند و معمولاً در دما و فشارهای معمولی موثر واقع می‌شوند. مشکلاتی از قبیل جداسازی سخت و همچنین تخریب کاتالیزور در مرحله جداسازی، جزء محدودیت‌های استفاده از این نوع کاتالیزورها است [۱].

**۲-۲-۱ کاتالیزورهای ناهمگن:** کاتالیزورهای ناهمگن به صورت جامد وارد محیط عمل واکنش شده و اغلب در مقیاس‌های بزرگ به کار برده می‌شوند. مزایای این نوع کاتالیزورها نسبت به کاتالیزورهای همگن این است که قابلیت بازیافت آسان دارند و در دماها و فشارهای بالاتری نسبت به کاتالیزورهای همگن قابل استفاده هستند. این کاتالیزورها علی‌رغم این مزیت‌ها دارای محدودیت‌هایی مانند سرعت کم واکنش نسبت به محیط همگن و عدم توزیع یکنواخت کاتالیزور روی سطح واکنش می‌باشند [۱].

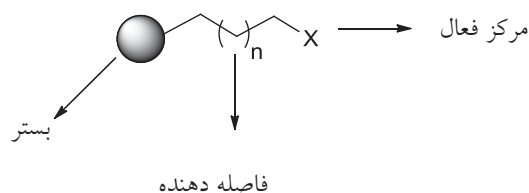
## ۳-۲-۱ کاتالیزورهای بین‌فازی

کاتالیزورهای بین‌فازی به‌عنوان روشی مفید برای همراه نمودن مزایای کاتالیزورهای همگن و ناهمگن معرفی گردیده است [۲]. در این کاتالیزورها مراکز فعال کاتالیزور از طریق یک زنجیره هیدروکربنی و توسط پیوند کووالانسی به یک بستر معدنی یا آلی متصل است و مراکز فعال کاتالیزور علی‌رغم اینکه به یک سطح جامد متصل شده، خواص کاتالیزور همگن را از خود نشان می‌دهد (شکل ۱-۱).

<sup>1</sup> Homogeneous

<sup>2</sup> Heterogeneous

<sup>3</sup> Interphas



شکل ۱-۱ کاتالیزور بین‌فازی

قسمت‌های مختلف یک کاتالیزور بین‌فازی عبارت‌اند از:

بستر<sup>۱</sup>، که جنس بستر اغلب سیلیکا یا آلومینوسیلیکات بوده اما از بسترهای بسپاری و اکسیدهای معدنی دیگر نیز استفاده شده است.

فاصله‌دهنده، یک زنجیره هیدروکربنی است که از یک سو، عامل اتصال مرکز فعال کاتالیزگری روی سطح است که از جدا شدن کاتالیزور جلوگیری می‌کند و از سوی دیگر قابلیت انعطاف و جنبش لازم را به مرکز فعال کاتالیزوری می‌دهد. هرچه طول این زنجیره کربنی بیشتر باشد تحرک مرکز فعال بیشتر می‌شود اما اگر این طول از حد خاصی بیشتر شود، به علت اثر ممانعت مشکلاتی را ایجاد می‌کند.

مرکز فعال، که از طریق فاصله‌دهنده به بستر متصل شده است. این مرکز بنا به شرایط خاص واکنش می‌تواند با یک یا چند فاصله‌دهنده به بستر متصل باشد.

### ۱-۳ تثبیت کاتالیزورها روی سطوح بسپاری<sup>۲</sup>

تثبیت کاتالیزورها روی سطوح بسپار آلی به دلیل مزایایی چون جداسازی راحت، بازیافت آسان کاتالیزور، شرایط ملایم، در بعضی موارد به دلیل انتخابگری و آسانی در کاربرد، مورد توجه قرار گرفته است. از پر کاربردترین بسپارهای آلی، پلی استایرن با پیوندهای عرضی<sup>۳</sup> می‌باشد و از دیگر سطوح بسپاری قابل استفاده می‌توان به رزین‌های تبادل یون و رزین‌های تبادل گر یونی پرفلوئوردار اشاره کرد.

بسپارهای آلی توجهات زیادی را در زمینه‌های راکتورهای زیستی<sup>۴</sup>، حسگرها<sup>۵</sup>، غشاهای انتخاب‌گر<sup>۶</sup>، عایق‌های گرمایی، بسترهای کاتالیزگری و ... جلب کرده‌اند [۳]. بطور کلی، این مواد می‌توانند از چندین روش سنتزی شامل پوشش‌دهی کنترل شده، حذف موضعی باریکه یونی<sup>۷</sup>، حکاکی مولکولی<sup>۸</sup>، جدایی فاز و شیوه استفاده از قالب سخت با بکارگیری ذرات کلوییدی [۴] یا مواد معدنی متخلخل [۵] تهیه کرد. دو روش اخیر بطور وسیعی

<sup>1</sup> Matrix

<sup>2</sup> Polymeric

<sup>3</sup> Cross-links

<sup>4</sup> Biological reactors

<sup>5</sup> Sensors

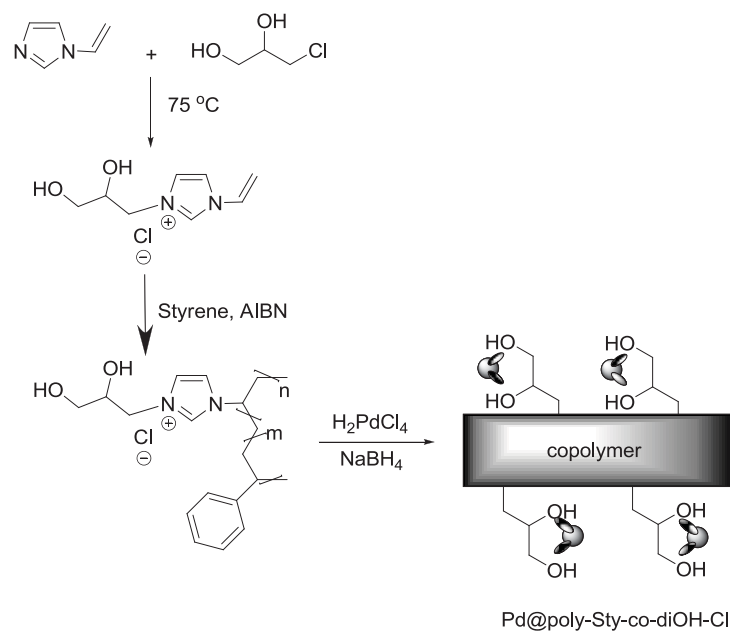
<sup>6</sup> Selective membranes

<sup>7</sup> Ion - track etching

<sup>8</sup> Molecular imprinting

برای تهیه مزوحفره‌های بسپاری منظم بکار گرفته شده‌اند. با این حال، بسپارهای مزوحفره منظم با مساحت سطح و تخلخل بالا شاید به دلیل نبودن قالب‌های با پیوندهای کووالانسی هنوز بدست نیامده است. در سال ۲۰۱۱ سانگ<sup>۱</sup> و همکارانش هم‌بسپار ۳-(۲،۳-دی‌هیدروکسی پروپیل)-۱-وینیل‌ایمیدازولیوم کلرید و استایرن را تهیه و به عنوان بستری برای تثبیت نانوذرات پالادیم بکار برده‌اند (شکل ۱-۲).

Pd@PolySty-co-diOH-Cl می‌تواند بطور موثری واکنش‌های سوزوکی را برای محدوده وسیعی از آریل-یدیدها و برمیدها با ۰/۰۵ درصد مولی کاتالیزگر در ۷۰ درجه سلسیوس در محلول آب و اتانول و تحت شرایط جو بطور موثری کاتالیز کند. همچنین این کاتالیزگر می‌تواند بازیافت شود و چندین بار بدون کاهش قابل توجهی در فعالیت، مورد استفاده قرار بگیرد [۶].



شکل ۱-۲ کاتالیزور تهیه شده توسط سانگ و همکارانش [۶]

به تازگی کاربرد مایع‌های یونی در بسپار یا هم‌بسپارها در واکنش‌های کاتالیز شده با فلزهای نجیب توجهات زیادی را به خود معطوف ساخته است. کو<sup>۲</sup> و همکارانش مایع یونی محلول هم‌بسپارش شده ایمیدازولیوم و PVP را گزارش داده‌اند که نانوذرات پالادیم یا روتنیم را بخوبی در کاتالیزگر پایدار ساخته بود [۷]. بسپارهای (۳-بوتیل-۱-وینیل‌ایمیدازولیوم)-استایرن [۸]، هم‌بسپار ایمیدازولیوم-دی‌وینیل‌بنزن عامل‌دار شده با NH<sub>2</sub> [۹] و پلی (پارا-فنیلن) پیوندشده با گوانیدینیوم<sup>۳</sup> (PPPIL) [۱۰] همچنین برای تثبیت نانوذرات پالادیم تهیه شده‌اند.

<sup>1</sup> Song

<sup>2</sup> Kou

<sup>3</sup> Guanidinium

استفاده از بسپارها که به روش‌های سنتی تهیه می‌شوند دارای مشکلاتی مانند تورم در محیط عمل واکنش می‌باشد که تأثیر منفی بر فعالیت مراکز کاتالیزور تثبیت شده می‌گذارد. برای کاهش محدودیت ذکر شده می‌توان این بسپارها را در مقیاس‌های کوچکتر و با تخلخل بالاتر برای دستیابی به مساحت سطح بالا تهیه و از آنها به- عنوان بستر مناسب برای تثبیت کاتالیزورها استفاده کرد. اگرچه تثبیت نانوذرات روی بسپارها یا قالب‌های متخلخل می‌تواند موجب آسان شدن فرآیند جداسازی شود، اما احتمال کاهش فعالیت کاتالیزگری به علت فروشویی<sup>۱</sup> گونه‌های فعال و تجمع نانوذرات مشاهده شده است [۱۱]. بنابراین طراحی و تهیه یک کاتالیزگر فلزی تثبیت‌شده پایدار و موثر بسیار چالش‌برانگیز است. به همین منظور در بخش زیر مروری بر بسپارهای مزوحفره خواهد شد.

## ۴-۱ بسپارهای مزوحفره<sup>۲</sup>

تخلخل به‌عنوان یک مفهوم عمیق به ما کمک می‌کند تا طبیعت را درک کرده، ساختارهای پیشرفته را بسازیم. مثال‌هایی از تخلخل در طبیعت وجود دارد مثل، بامبو توخالی، شانه زنبور عسل با سلول‌های شش ضلعی، حفره‌های شش ضلعی در شش‌ها (شکل ۱-۳، قسمت a-c). پلیمرهای متخلخل به دلیل داشتن خواص متخلخل و مواد بسپاری به صورت توأم، مورد توجه زیادی قرار گرفته‌اند (شکل ۱-۳، قسمت d-f). همچنین بسپارهای متخلخل به آسانی قابل فرآیندپذیری‌اند. برای مثال آنها می‌توانند به صورت تک لایه<sup>۳</sup> یا لایه نازک<sup>۴</sup> تولید شوند که هرکدام مزایای ویژه‌ای در بسیاری از کاربردها دارند. افزون‌براین، تعدادی از آنها می‌توانند در حلال حل شده و بدون آنکه نظم و تخلخل خود را از دست بدهند، مورد استفاده قرار گیرند که این نوع کاربرد برای سایر انواع مواد متخلخل مثل کربن فعال، ژئولیت یا سیلیکای متخلخل غیرممکن است [۱۲]. در مجموع، روش‌های سنتزی مختلفی برای طراحی و ساخت بسپارهای متخلخل و حاوی اتصالات چندگانه داخل قالب‌ها یا در سطح حفره‌ها وجود دارد.

بسپارهای متخلخل می‌توانند در زمینه ذخیره گازها و جداسازی مواد، رهاسازی کنترل شده دارو<sup>۵</sup>، کاتالیزور، بستر مناسب برای کاتالیزور و حسگرها، منبع مواد کربنی نانو ساختارها، مواد با ثابت دی‌الکتریک کم، قالبی برای کپی‌برداری از ساختارها، مواد پرکننده در ستون کروماتوگرافی و بسیاری از کاربردهای دیگر بکار روند.

---

<sup>1</sup> Leaching

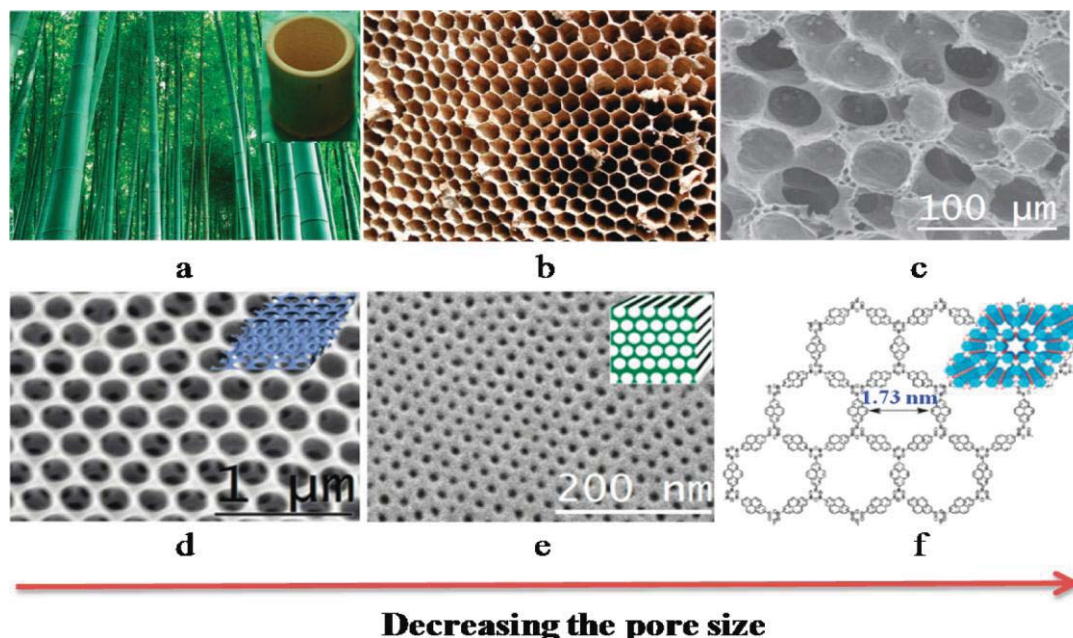
<sup>2</sup> Mesoporous Polymers

<sup>3</sup> Monolithic

<sup>4</sup> Thin films

<sup>5</sup> Controlled release of drugs

بسیارهای متخلخل معمولاً حفره‌های زیادی دارند اما بسیاری با یک حفره نیز وجود دارد که آنها را بسیارهای توخالی<sup>۱</sup> می‌نامند مثل بسیارهای توخالی کروی یا لوله‌ای.



شکل ۱-۳ تخلخل در مواد طبیعی (a-c) و مواد سنتز شده (d-f) [۱۲]

طبق طبقه‌بندی آیوپاک<sup>۲</sup> بسیارهای میکروحفره<sup>۳</sup> را به‌عنوان مواد بسیاری با اندازه قطر حفره‌های کمتر از ۲ نانومتر، بسیارهای مزوحفره با اندازه قطر حفره‌های ۲-۵۰ نانومتر، و بسیارهای ماکروحفره<sup>۴</sup> با اندازه قطر حفره‌های بیشتر از ۵۰ نانومتر تعریف می‌شود. اگرچه گاهی اوقات بسیارهای با حفره‌های در حد میکرومتر را نیز بسیارهای میکروحفره می‌نامند [۱۲].

در تهیه بسیارهای متخلخل روش‌های مختلفی مانند قالب‌گیری مستقیم، خودتجمعی هم‌بسیار دسته‌ای<sup>۵</sup> و روش‌های سنتزی مستقیم استفاده شده است. روش قالب‌گیری مستقیم، یک شیوه ساده و موثر در تهیه بسیارهای متخلخل است. این روش شامل یک فرآیند قالب‌گیری است که از همان مفهوم طراحی با استفاده از یک قالب پیش طراحی شده برای تهیه بطری‌های پلاستیکی پیروی می‌کند اما مقیاس آن در حد نانومتر است.

<sup>1</sup> Hollow polymers

<sup>2</sup> IUPAC

<sup>3</sup> Microporous Polymers

<sup>4</sup> Macroporous Polymers

<sup>5</sup> Block Copolymer Self-Assembly



روش خودتجمعی هم‌بسپارهای دسته‌ای برای ساخت بسپارهای مزوحفره یا ماکروحفره خیلی مفید است. بویژه مواد با نظم بالا به دلیل جدایی میکروفاز دسته‌های حاصل از ساختارها، در مقیاس مزو بدست می‌آید. در روش سنتز مستقیم، حفره‌های در حین بسپارش محلول و به دنبال آن بوسیله حذف حلال از حفره‌های تولید می‌شود. بسپارهای میکروحفره با مساحت سطح خیلی بالا و تخلخل دائمی را حتی در حالت خشک می‌توان با سنتز مستقیم تهیه کرد [۱۲].

## ۱-۵ روش قالب‌گیری مستقیم

به‌طور متداول تعداد زیادی از بسپارهای متخلخل، شامل بسپارهای متخلخل کروی، بسپارهای متخلخل لوله‌ای و بسپارهای متخلخل منظم به‌وسیله قالب‌گیری مستقیم تهیه شده‌اند که قالب، چارچوب بسپاری، اندازه حفره‌ها و مساحت سطح را ایجاد می‌کند. روش قالب‌گیری مستقیم دارای سه مرحله اصلی است:

۱- نفوذ یا جذب مواد خام مورد نیاز برای تهیه بسپار متخلخل داخل سطوح یا داخل حفره‌های

خالی قالب

۲- بسپارش درجا<sup>۱</sup> یا تراکم مواد خام توزیع شده

۳- حذف قالب

در این روش بیشتر از مواد خام چون بسپارهای پیش‌ساخته یا تکپارهای<sup>۲</sup> مایع و گازی استفاده می‌کنند [۱۳]. قالب‌ها معمولاً نانومواد سیلیکایی (یعنی نانوذرات سیلیکایی و مزوحفره‌های سیلیکایی)، آلومینیم اکسیدهای آندی<sup>۳</sup> و نانومواد بسپاری هستند. در تهیه بسپارهای متخلخل رعایت شرایطی برای روش قالب‌گیری مستقیم موفق وجود دارد:

۱- خواص سطح قالب مورد نظر باید با مواد خام انتخابی در ساخت بسپارهای متخلخل سازگار

باشد تا مواد خام بخوبی داخل حفره‌های قالب شوند.

۲- قالب مورد نظر دارای ساختار مشخص و ریخت‌شناسی<sup>۴</sup> قابل کنترل باشد تا با انتخاب درست

قالب، ساختار مورد دلخواه بسپاری ساخته شود.

---

<sup>1</sup> In situ polymerization

<sup>2</sup> Monomers

<sup>3</sup> Anodic Aluminum Oxide (AAO)

<sup>4</sup> Morphology

۳- قالب‌ها باید بعد از قالب‌گیری به آسانی حذف شوند. برای مثال بیشتر اوقات از قالب‌های سیلیکایی استفاده می‌شود چرا که به آسانی به وسیله شست‌وشو با HF یا NaOH حذف می‌شود.

۴- در نهایت، صرف نظر از اینکه بسپارهای سنتز شده خطی یا دارای اتصالات عرضی<sup>۱</sup> باشند، آنها باید به حد کافی مستحکم باشند تا در برابر انرژی‌های بالا که منجر به فروپاشی حفره‌ها بعد از حذف قالب می‌شود مقاومت کنند [۱۴].

روش‌های قالب‌گیری مستقیم بسته به نوع مواد اولیه استفاده شده به دو دسته تقسیم‌بندی می‌شود:

۱- قالب‌گیری با مواد خام بسپاری

۲- قالب‌گیری با مواد خام تکپاری

به‌هنگام استفاده روش اول، بسپارها می‌توانند در بخش‌های خالی قالب نفوذ کنند یا سطح را بپوشانند. برهمکنش بسپارها و قالب‌ها به‌طور کلی بر پایه برهمکنش‌های غیرکووالانسی است. هرگاه تکپارها به‌عنوان مواد خام استفاده شود، افزون بر برهمکنش‌های غیرکووالانسی که در نفوذ مواد به داخل حفره‌های قالب یا پوشش سطح موثر است، برهمکنش‌های کووالانسی برای رشد در جای چارچوب بسپاری از سطح قالب نیز به کار گرفته می‌شود [۱۵].

### ۱-۵-۱ قالب‌گیری مستقیم با مواد خام بسپاری

در این روش محلول یا مذاب بسپاری داخل حفره‌های قالب نفوذ می‌کنند و بسپارها داخل حفره‌های جامد می‌شوند. پیش‌تر از قالب‌هایی نظیر آلومینیم اکسیدهای آنیدی و سیلیکاهای مزوحفره استفاده می‌کنند. ساختار نهایی بسپارهای متخلخل تهیه شده به‌وسیله دو عامل اصلی کنترل می‌شود:

۱- خواص قالب‌ها مثل شیمی سطح و اندازه حفره‌ها

۲- خواص سیالات نفوذ یافته مثل جرم مولکولی، چهره بندی<sup>۲</sup> زنجیر بسپاری، غلظت محلول‌ها و گرانیروی<sup>۳</sup> [۱۵].

هرگاه سیلیکای مزوحفره به‌عنوان قالب برای ساخت بسپارهای متخلخل استفاده شوند، مزوحفره‌ها باید به حد کافی بزرگ باشند تا اجازه نفوذ درشت‌مولکول‌ها<sup>۴</sup> را بدهد. گاهی اوقات نیاز است که دیواره‌های سیلیکایی برای افزایش جذب درشت‌مولکول‌های انتخابی عامل‌دار شود. برای مثال سطح

<sup>1</sup> Cross-link

<sup>2</sup> Conformation

<sup>3</sup> Viscosity

<sup>4</sup> Macromolecules

آمین عامل دار شده اجازه نفوذ موثر پلی آکرلیک اسید را می دهد. تنظیم مناسب چهره بندی زنجیر می تواند نفوذ درشت مولکول را بهبود بخشد. برای مثال در pH پایین یا قدرت یونی بالا، زنجیرهای پلی آکرلیک اسید یک چهره بندی پیچ خورده را نشان می دهند و می تواند به نانوحفره ها نفوذ کند، در حالی که در pH بالا یا قدرت یونی پایین آنها چهره بندی زنجیری منبسط را به خود گرفته در نتیجه نفوذ کمتر می شود [۱۶].

### ۱-۵-۲ قالب گیری مستقیم با مواد تکپاری

این نوع قالب گیری نسبت به استفاده از بسپارها به عنوان مواد اولیه دارای مزایایی هستند:

- ۱- تکپارها پیش ماده های همه بسپارها هستند، نسبت به بسپارها اندازه خیلی کوچکتری دارند و به آسانی می توانند به حفره های کوچک در قالبها نفوذ کرده و آنها را به راحتی پر کنند.
  - ۲- استفاده از تکپارها، با ترکیب گوناگون، تهیه بسپارها با خواص متنوعی را فراهم می کنند. افزون بر این، گروه های عاملی می توانند به آسانی به وسیله هم بسپارش یک تکپار عامل دار یا از طریق عامل دار کردن بسپار در سطح حفره ها وارد گردند.
- نانوساختارهای بسپاری می توانند به طور آنی طراحی شده و با استفاده از بسپارش های متنوع کنترل شوند [۱۷]. در این روش می توان از سه شیوه بسپارش مرسوم<sup>۱</sup>، بسپارش الکتروشیمیایی<sup>۲</sup>، بسپارش کنترل شده/زنده<sup>۳</sup> استفاده کرد.

### ۱-۵-۲-۱ بسپارش مرسوم

این روش بسپارش به دلیل ساده بودن روش برای بسپاری از تکپارها می تواند به کار برده شود. بسپارش رادیکال آزاد استاندارد معمول ترین روش است در حالی که بسپارش تراکمی یا سایر روش ها نیز استفاده می شود. استفاده از قالب هایی نظیر گستره ای از مواد نانوذرات جامد تا مواد متخلخل که اجازه تهیه ساختارهای متخلخل بسپاری را می دهد، مورد توجه بوده است. روش های قالب گیری به وسیله بسپارش مرسوم را می توان در سه دسته قرار داد.

(۱) نفوذ و سپس بسپارش در جای قالب های متخلخل

(۲) بسپارش روی سطوح قالب های نانومتخلخل

(۳) تشکیل در جای قالب ها و سپس انجام بسپارش [۱۵]

<sup>1</sup> Conventional Polymerization

<sup>2</sup> Electrochemical Polymerization

<sup>3</sup> Controlled/Living Polymerization (CLP)

### ۱-۵-۲-۲-سپارش الکتروشیمیایی

اغلب برای ساخت مواد متخلخل مانند اسپارهای رسانا مثل پلی آنیلین، پلی پیرول، پلی (۳-هگزیل-تیوفن) و پلی (کاربازول) استفاده می‌شود. این اسپارها با استفاده از آلومینیم اکسیدهای آندی و بلور-های کلوییدی<sup>۱</sup> ساخته شده‌اند که اغلب به شکل ساختارهای ماکروحفره منظم یا ساختارهای لوله‌ای هستند [۱۸ و ۱۹].

### ۱-۵-۲-۳-سپارش کنترل شده / زنده

شیوهی ترکیبی اسپارش کنترل شده/زنده (CLP) با قالب‌گیری مستقیم برای سنتز اسپارهای متخلخل روش جذابی است زیرا روش‌های مختلف اسپارش رادیکالی انتقال اتم<sup>۲</sup>، اسپارش حلقه گشای متاتسیس<sup>۳</sup> و اسپارش حلقه گشای زنده در اسپارش تکپارهای متنوع در حضور قالب‌های مختلف مثل ذرات جامد، کریستال‌های کلوییدی و اکسید آلومینیم آندی قابل اجراست [۲۰]. برای تهیه این دسته از اسپارها به روش قالب‌گیری مستقیم در مقیاس نانو باید با مفهوم نانوقالب‌گیری<sup>۴</sup> آشنا شد که در زیر به‌طور مفصل بحث شده است.

### ۱-۶-نانوقالب‌گیری

در فرآیند قالب‌گیری در مقیاس بزرگ، یک قالب سفت و سخت ساخته شده از واکس<sup>۵</sup>، گچ، فلز یا سایر مواد به‌طور معمول مورد نیاز است. با پرکردن حفره‌های قالب با یک پیش‌ماده و بعد از انجام فرآیند شکل‌گیری انتخابی و حذف نهایی قالب، ساختار قالب‌گیری شده را می‌توان بدست آورد. اگر فرآیند قالب‌گیری فقط یک بار انجام شده باشد، ماده حاصل دقیقاً کپی قالب است. حال اگر این روش در مقیاس نانومتر انجام شود "نانوقالب‌گیری" مناسب‌ترین کلمه برای توصیف این فرآیند خواهد بود [۲۱].

به‌عبارت دیگر نانوقالب‌گیری فرآیندی است که در آن قالب ساختاری استفاده شده در مقیاس نانومتر می‌باشد. این قالب با مواد اولیه پر شده و در نهایت بعد از قالب‌گیری، حذف شده است. کپی ساختار در مقیاس نانومتر اجازه می‌دهد تا خواص مواد را به شیوه‌ای کنترل شده به‌عنوان ترکیب قابل تنظیم، ساختار و ریخت‌شناسی قابل-کنترل و قابلیت‌های خاص دست‌کاری کرد. در ادامه به تعدادی روش سنتز اسپارهای متخلخل با روش نانو-قالب‌گیری اشاره می‌شود.

<sup>1</sup> Colloidal crystals

<sup>2</sup> Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP)

<sup>3</sup> Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP)

<sup>4</sup> Nanocasting

<sup>5</sup> Wax