

دانشگاه پیام نور قزوین

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد در رشته شیمی آلی

افزایش مزدوج آمینها ، ایندولها و تیولها به ترکیبات غیر

اشباع مزدوج ، کاتالیز شده بوسیله نانو ذره کبالت (II)

تثبیت شده روی ۱۵-SBA در شرایط بدون حلال

نگارش: سپیده رضوی روحانی

استاد راهنما: خانم دکتر رجبی

استاد مشاور: آقای دکتر علیایی

خرداد ۱۳۹۰

فهرست

عنوان	صفحه
چکیده	۶
۱- فصل اول	۷
۱-۲-۱- مواد مزو متخلخل	۱۰
۱-۲-۱-۱- روش های سنتز کاتالیز تثبیت شده روی سطح	۱۴
۱-۲-۲-۱- روش سل- ژل	۱۵
۱-۲-۳-۱- پایداری شبکه معدنی	۱۸
۱-۳-۱- حفره های سیلیکا با کانالهای منظم مزو و کاربردی شده با گروه آمینو با جهت شعاعی	۱۹
۱-۴-۱- تغلیظ سازی سطح گروههای قابل دستیابی به سیلیکاتهای متفاوت	۲۰
۱-۴-۱- مواد تراکم یافته	۲۱
۱-۴-۱-۱- مواد تراکم یافته آمینو	۲۱
۱-۴-۲-۱- میان گروههای آمینو	۲۲
۱-۵-۱- اورگانوسیلیکای مزوپور تناوبی	۲۲
۱-۵-۱-۱- کاربرد اورگانوسیلیکای مزوپور تناوبی برای کاتالیز	۲۳
۱-۵-۲- کاربرد PMO های اصلاح شده	۲۴
۱-۵-۳- PMO های کاربردی شده هترواتم به عنوان اسید یا باز	۲۷
۱-۵-۴- PMO های کارکردی با اسید سولفونیک به عنوان کاتالیزور های اسیدی	۲۸
۱-۵-۵- PMO های کایرال کاربردی در کاتالیزور ناهمگن نامتقارن	۳۳
۲- فصل دوم	۳۵

۳۶	۱-۲- مقدمه
۳۸	۲-۲- تاریخچه واکنش مایکل
۴۰	۲-۳- سینتیک واکنش
۴۱	۲-۴- پذیرنده های مایکل
۴۲	۲-۵- بررسی انواع هسته دوستها در واکنش مایکل
۴۲	۲-۵-۱- کربن هسته دوست به عنوان دهنده مایکل
۴۳	۲-۵-۲- تیول ها به عنوان دهنده مایکل
۴۵	۲-۵-۳- تیواسیدها به عنوان دهنده مایکل
۴۵	۲-۵-۴- آمین ها به عنوان دهنده مایکل
۴۶	۲-۵-۵- آلکوکسیدها به عنوان دهنده مایکل
۴۶	۲-۶- شرایط واکنش مایکل
۴۷	۲-۷- کاتالیزورها
۴۹	۲-۸- واکنش های جانبی و ناخواسته
۴۹	۲-۹- جهت گزینی واکنش مایکل
۵۰	۲-۱۰- نمونه هایی از واکنش مایکل
۵۱	۲-۱۰-۱- واکنش افزایش ماکی یاما- مایکل
۵۱	۲-۱۰-۲- واکنش های افزایش مایکل نامتقارن
۵۲	۲-۱۰-۲-۱- واکنش افزایش مایکل نامتقارن تیواسیدها به نیترو استایرن ها
۵۴	۲-۱۰-۲-۲- واکنش افزایش مایکل نامتقارن تیواسیدها به انون ها
۵۵	۲-۱۰-۳- واکنش مایکل دی هیدرو پیریمیدین ها با ترکیب های β,α - غیر اشباع با استفاده از پلی اتیلن گلی کول به عنوان حلال سبز

- ۲-۱۰-۴-واکنش افزایش مایکل درون مولکولی اوره با استرهای $\beta.\alpha$ - غیر اشباع ۵۷
- ۲-۱۰-۶-افزایش مایکل آمینها یا تیولها به ترکیب های فعال شده غیر اشباع در آب..... ۵۹
- ۲-۱۱-۱۱-واکنش مایکل با نوکلئوفیلهای هترواتم تحت شرایط مختلف و کاتالیزورهای متنوع.. ۶۰
- ۲-۱۱-۱-استفاده از سیلیکا ژل به عنوان کاتالیزور برای افزایش مایکل تیولها به کتونهای $\beta.\alpha$ - غیر اشباع تحت شرایط بدون حلال..... ۶۰
- ۲-۱۱-۲-استفاده از $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ به عنوان کاتالیزور برای افزایش مایکل آمینها به کتونهای $\beta.\alpha$ - سیر نشده تحت شرایط بدون حلال..... ۶۰
- ۲-۱۱-۳-استفاده از مایعات یونی برای کاتالیز افزایش مایکل تیولها و تیوفسفاتها به آلکنهای مزدوج ۶۱
- ۲-۱۱-۳-۱- استفاده از مایع یونی $OH (bmlm)$ بعنوان کاتالیست در افزایش مایکل ترکیبات متیلن ۶۲
- ۲-۱۱-۴-افزایش هترو _ مایکل با استفاده از کاتالیزور $CeCl_3 \cdot 7H_2O / NaI$ تثبیت شده بر روی آلومینا در شرایط بدون حلال..... ۶۳
- ۲-۱۱-۵-واکنش وینیل برومید جانشینی سین کاتالیز شده از طریق پالادیوم C-N جفت شده با واکنشهای مایکل ۶۴
- ۲-۱۱-۶-استفاده از کاتالیست دو عاملی یک تیو اوره برگروه آمینو..... ۶۴
- ۲-۱۱-۷-کاتالیست های اسید لوویس: ایتربوم تریفلات ۶۵
- ۲-۱۱-۸- کاتالیست باز هتروژن هیدروتالیست باز سازی شده..... ۶۵
- ۲-۱۱-۹-واکنش افزایش آزای مایکل با استفاده از کاتالیست مس(۰) محافظت شده با سلولز ۶۶
- ۲-۱۱-۹-۱-افزایش مایکل آزا: آمینهای آلیفاتیک کاتالیز شده توسط سریک آمونیوم نترات ۶۶
- ۲-۱۱-۹-۲-افزایش مایکل آزا: آمینها به الکنهای کانجوگه شده با کاتالیست سیلیکون تتراکلرید ۶۷
- ۳- فصل سوم ۶۸
- ۳-۱-مقدمه ۶۹
- ۳-۲-آزمایشات ۶۹

۷۰۳-۲-آماده سازی و خواص
۷۰تهیه ۱-۱-۲-۳ NH _۲ /SBA-۱۵
۷۱۳-۲-۱-۲-روش تهیه ۱۵-NH _۲ /SBA-Co(II)
۷۲۳-۳-ازمایشات کاتالیتیکی
۷۲۳-۴-نتایج و بحث
۸۰۳-۴-۱-اندازه گیری مساحت سطح و درجه تخلخل کاتالیزور کمپلکس کبالت(II) تثبیت شده
۸۲۳-۴-۲-تجزیه حرارتی همزمان کاتالیزور کبالت(II) تثبیت شده
۸۳۳-۴-۳-طیف DRIFT-IR کاتالیزور کمپلکس کبالت(II) تثبیت شده
۸۴۳-۵-بررسی نمونه طیف های بدست آمده
۸۵۳-۵-۱-بررسی طیف ۴- (۳-N متیل ایندول) بوتانال
۸۶۳-۵-۲-بررسی طیف ۳- تیوفنیل ۱-بوتانال
۸۶۳-۵-۳-بررسی طیف ۴- (۴-متوکسی تیوفنیل)- ۲ بوتانول
۸۷۳-۶-نتایج طیف های بدست آمده
۸۹پیوست - شکل طیف های بدست آمده
۱۰۸مراجع
۱۱۷Abstract

چکیده:

اکثر ترکیبات آلی حاوی نیتروژن و گوگرد حاوی خواص بیولوژیکی بوده و کاربردهای مهمی در سنتز مواد دارویی و مواد طبیعی دارد. روشهای مرسوم برای سنتز ناحیه گزین α - الکیل ایندولها شامل افزایش مزدوج ایندولها به ترکیبات α , β - غیراشباع در محیطهای اسیدی است.

در این خصوص، تلاشهای زیادی در تسریع و بهبود تشکیل پیوند C-C انجام شده است. اسیدهای مختلفی که به عنوان کاتالیزور در این واکنش مورد آزمایش قرار گرفته‌اند عبارتند از: AlCl_3 ، TiCl_4 ، SnCl_4 ، $\text{La}(\text{OTf})_3$ ، $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, FeCl_3 , InCl_3 و مانند آنها... متأسفانه بسیاری از این روشها نیاز به مقدار اضافی از معرف دارند، همچنین شرایط سخت واکنش، زمان طولانی انجام واکنش، گران قیمت بودن و شرایط خاص نگهداری برخی از کاتالیزورها، استفاده از حلالهای سمی، مراحل استخراج طولانی و محصولات جانبی از جمله محدودیتهای انجام واکنشهای فوق می‌باشد.

بنابراین توسعه روشهای مؤثر و سازگار با محیط زیست، مورد توجه محققان می‌باشند. مواد متخلخل به دلیل کاربردهای گسترده آنها در زمینه های مختلفی نظیر نانوقالگیری، رهایش دارو، حذف آلودگی، کاربردهای تجزیه ای و به عنوان جاذب، کاتالیست و بسترهای کاتالیستی، به طور وسیعی مورد مطالعه قرار گرفته اند. واکنش افزایشی مایکل آمین ها، تیولها و ایندولها به ترکیبات α , β - غیر اشباع در حضور کاتالیزور تثبیت شده کبالت (II) بر پایه سیلیکای متخلخل بررسی شد و مشخص گردید که در مدت زمان کوتاه، مقدار ۰/۵ درصد از کاتالیزور فوق توانایی انجام واکنش مایکل را در شرایط عدم استفاده از حلال و دمای محیط دارد. علاوه بر این کاتالیزور تثبیت شده پایدار بوده و تا دوازده بار بازیافت شده و مورد استفاده مجدد قرار گرفته است.

فصل اول

سیلیکاهای منظم مزوسکوپیکی و مزوپور که از اکسیدهای فلزی متنوع تبعیت می کنند، بعد از اولین گزارشات راجع به ترکیب و تعیین ویژگی این دسته از مواد در اوایل دهه ۱۹۹۰ توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. کاربرد این دسته از مواد در زمینه های کاتالیز، کروماتوگرافی، دریافت، جداسازی انتخابی براساس اندازه، غیر متحرک سازی کنترل شده یا آزاد شدن مولکولهای فعال بیولوژیکی میباشند.

ازاین رو اصلاح سطح، بخش جامع واصلی پردازش ماده و اساسی برای قابلیت عملکرد ماده، همچنین قابلیت دسترسی بیشتری بعنوان پایه برای سایر مواد اصلی (یا ترکیبهای پیچیده) مثل بیو مولکولها یا یونها ی فلز در کانالهای حفره ای ماده^۱ ناقل فراهم میکنند.

دو شیوه^۲ متداول برای ورود گروههای عاملی بر سطح سیلیکا، علاوه بر سیلانولهای سطح، انقباض و تراکم و پس پیوند زنی سیلانولهای عاملی شده هستند. قابلیت واکنش سیلانولهای سطح یا پوشش ناقص سطح، برای مثال، به خاطر واکنش محدود سیلانولهای سطح به میزان فعال سازی سطح با پس - پیوند زنی محدود می شود. حلال به کار رفته نقش مهمی را ایفا میکند، در سیلانیزاسیون در حلالهای آلی اولویت دارد. نقش آب جذب شده بر سطح سیلیکا نیز با اهمیت است. در شرایط بدون آب، غلظت و توزیع موقعیت های آلی با شیوه پس پیوند زنی محدود به تعداد گروههای سیلانول سطح و قابلیت دسترسی آنهاست.

اغلب، میزان فعال سازی سطح توسط کروماتوگرافی مورد بررسی قرار میگیرد، ولی تعیین کمی داده های گرما سنجی وزنی ساده نیست، مگر آنکه بررسی های مفصل راجع به Si و NMR C برای تعیین میزان کمی انقباض و تراکم سیلان و نیز میزان آبکافت سیلان انجام گیرند.

ترکیب مستقیم سیلیکای مزوپور فعال شده سطحی با انقباض که اولین بار در سال ۱۹۹۶ توسط مان^۱ و همکارانش مطرح شد، برای امکان پذیر شدن توزیع بیشتر و همگن تر ارگانو سیلان مطرح شده است. به علاوه انقباض گروهی نیز موقعیت هایی را ایجاد میکند که در آن برخی از گروههای عاملی در شبکه سیلیکا جای داده می شود که میتواند مانع عمده ای باشد. همینطور در سیلیکای مزوپور کاربردی شده، غلظت موثر گروههای کارکردی سطح مهم است.

اخیرا در SBA-۱۵ مزوپور با کارکرد آمینو گسترش بیشتری داشته است. سیلیکای مزوپور با کارکرد آمینو پروپیل برای برخی واکنشهای کاتالیزوری، تصفیه فاضلاب، کارکردسازی پس از ترکیب و جاذب های اکسی آنیون سمی و فلزهای سنگین مؤثر واقع شده اند.

بعلاوه، میزبانهای مزوپور با عامل آمینو، بویژه به علت تثبیت سازی آنزیمها یا سایر پروتئین ها توجه زیادی را به خود جلب کرده اند. علاوه بر روشهای انقباض گروهی و پس پیوند زنی، سایر ابزارهای عامل دار کردن سطح سیلیکا توسط گروههای آمینو شامل عامل دار کردن چندمرحله ای با اتصال پلی آمین های متفاوت یا دندریمرها برای مواد اصلی و پایه مزوپور بیش پیوند زده شده و رشد سطح پلی اتیلن ایمین شاخه شاخه شده (PEI) می باشند.

روشهای پیچیده دیگر به کار رفته شامل: فن آوری سل-ژل، قالب سازی چند مرحله ای، تکنیک های قالب سازی مولکولی، استفاده از فضاهای بنزلی، استفاده از سیلیکاهای حجیم و گروههای آمینوی محافظت شده می باشند. همچنین اقدامات دیگری برای افزایش میزان مؤثر گروه آمینو از طریق شیوه انقباض - گروهی مثل استفاده از دی یا تری آمینو اورگانو آلوکوسی سیلان یا به کارگیری انقباض گروهی از طریق ساختار آنیونی در جهت مسیر مستقیم، صورت می گیرند.

^۱ -Mann

کارایی مواد متفاوت ۱۵-SBA با گروه آمینو^۶، به عنوان مواد پایه برای رشد سطح PEI نیز مورد بررسی قرار گرفته است.

سیلانول سطح با غلظت های کمتر برای مواد ۱۵-SBA در مقایسه با مواد ۴۱-MCM کمتر شناخته شده اند، همینطور ضخامت دیواره در مواد ۱۵-SBA نسبت به ۴۱-MCM بیشتر است. برای مواد ۴۱-MCM، میزان سیلانولها توسط گرما سنجی وزنی تعیین می شود و، احتمالاً هر دو گروه OH در هر سیلانول زمینال سطح مشاهده می شوند.

۱-۲ - مواد مزو متخلخل

۴۱-MCM عضو ابتدایی این خانواده که برای اولین بار در سال ۱۹۹۲ توسط محققان کمپانی موبیل^۲ کشف شد، بسیار مورد بررسی قرار گرفته است. با کشف این ترکیب طبقه نوینی از مواد مزوپور با نام کلی ۴۱-MS معرفی گردید.

۴۱-MCM، ۲-SBA، ۳-SBA سلول واحد شش گوشه ای دارند، ساختارهای مکعبی که شامل ۴۱-MCM و ۸-SBA است و ساختار های تیغه ای که شامل ۵۰-MCM است جزو این گروه می باشند.

این دسته از مواد در ابتدا با استفاده از یک سیستم ماده ی فعال سطحی کاتیونی به نام آلکیل تری متیل آمونیوم در محیط بازی تهیه شدند که در آن طول زنجیره آلکیل از ۸ تا ۱۶ اتم کربن متغیر بوده است. تلاشهای بعدی نشان داد که این ساختار را می توان در محیط های اسیدی نیز با استفاده از آمینهای خنثی و مواد فعال سطحی غیر یونی تهیه نمود.

^۲-Mobile

کلیه ی این مواد مزوپور شش گوشه ای شامل آرایه ی منظم دو بعدی از مزوپورهایی هستند که در TEM^۳ آنها دیده می شود. اندازه ی حفره با تغییر طول زنجیر آلکیل مولکول قالب یا استفاده از مولکولهای کمکی از ۱۵ تا بیش از ۱۰۰ آنگستروم متغیر است.

پس از کشف MCM تلاش گسترده ای جهت تهیه مواد سیلیکای جدید صورت گرفت. با ادامه این تلاش ها خانواده HMS توسط پیناویا^۴ کشف و معرفی شد. مزیت اصلی مواد HMS نسبت به MCM این است که در تهیه آن ها از کریستال های مایع خنثی نظیر آمین های نوع اول با زنجیر بلند به عنوان قالب دهنده استفاده می شود که بعد از تشکیل جامد، به راحتی با استخراج قابل بازیافت هستند. اما به دلیل بر هم کنش ضعیف تر بین پیش ماده معدنی و مواد قالب دهنده، HMS دارای دیواره ضخیم تری نسبت به طبقه M-۴۱S هستند. این ترکیب ها اغلب به جای ساختار هگزاگونال مشاهده شده در خانواده M-۴۱S دارای ساختار لوله ای هستند و درجه نظم کمتری نیز دارند. مزیت دیگر مواد HMS نسبت به M-۴۱S این است که گروه های آلی می توانند مستقیماً از طریق فرآیند سل-ژل درون ساختار قرار گرفته و تولید مواد هیبریدی آلی-معدنی نمایند.

با پیشرفت دانش بشری در زمینه طراحی انواع ساختارها شرایطی فراهم شد تا دسته نوینی از ساختارهای مزوپور منظم در سال ۱۹۹۸ با نام خانوادگی SBA پا به عرصه وجود گذارند. قالب بکار رفته در مواد SBA-۱۵ کریستال های مایع پلی اتیلن اکساید هستند و جامد نهایی دارای ساختار هگزاگونال منظم می باشد.

SBA-۱۵ با ساختار (هگزاگونال سه بعدی)، SBA-۱۶ (هگزاگونال دوبعدی) و SBA-۱۴ (مکعبی) از اعضای

مهم این خانواده هستند. برتری بارز این ساختارها نسبت به MCM این است که این گروه برخلاف MCM ها

^۳ -Transmission Electron microscopy

^۴ -Pin navaya

روش ساخت آسانی دارند و SDA^o نیز، قابل بازیافت و غیرسمی است. از طرف دیگر این ترکیب ها برخلاف MCM ها پایداری حرارتی بالایی نیز دارند.

این سیلیکای مزوپور منظم با ساختار هگزاگونال به وسیله گروه خاصی از SDA های غیریونی که در واقع کوپلیمرهای سه بلوکی پلی آلکین اکسید با عنوان کلی: پلورونیک P123 می باشند و تحت شرایط اسیدی ساخته می شوند. مطالعات طیف سنجی پراش پرتو ایکس نشان دهنده حفظ ساختار هگزاگونالی این ترکیب تا دمای ۸۵۰ درجه سانتی گراد است.

پلورونیک ها دارای ترتیبی از پلی اتیلن اکسید- پلی پروپیلن اکسید بر روی یک هسته مرکزی آبگریز پلی پروپیلن می باشند که در انتها به دو گروه هیدروکسی نوع اول ختم می شود. بسته به تعداد واحدهای پلی اتیلن اکسید و پلی پروپیلن اکسید دارای نام های تجاری متفاوت می باشند. پلورونیک P123 با ساختار کلی EO₂₀PO₇₀ED₂₀ و وزن مولکولی ۵۸۰۰ مهم ترین عضو این خانواده است که ساختار هگزاگونالی SBA-15 سیلیکای نهایی در غلظت ها و دماهای متفاوت در حین مراحل ساخت می باشد. ساخت SBA-15 با این سورفاکتانت توسط استاکی^۶ و همکارانش در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد گزارش شد.

به طور کلی مزیت این دسته ترکیب ها را می توان به صورت زیر خلاصه نمود:

- امکان استفاده از سورفاکتانت های غیر یونی به عنوان SDA که خروج سریع و آسان آن ها را

موجب می شود.

- عدم سمیت SDA و قابلیت بازیافت آن ها

^o -Surfactant Directing Agent

^۶ -Stacky

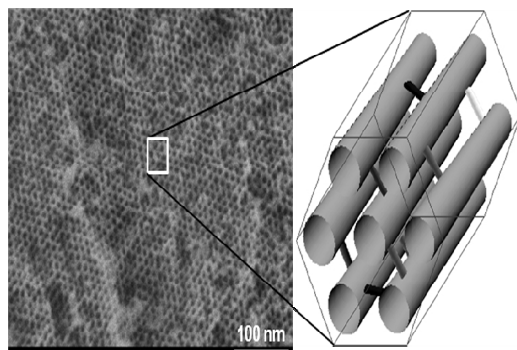
- عدم نیاز به غلظت بالای SDA و دمای بالا
- پایداری بسیار بالای ساختار در ناحیه کانال ها
- بارگیری بالای سیلیکا و نظم ساختاری قابل ملاحظه آن
- دارا بودن خصوصیت های مناسب ریخت شناسی از جمله اندازه حفره ها و یکنواختی آن ها،

مساحت سطح به حجم بالای حفرات

توجه ویژه به این خصوصیت ها، قابلیت بالای این نوع جامدها را در برآورده کردن اهداف شیمیدان ها در تهیه کاتالیست های بین فازی آشکار می سازد. درصد زیادی از این توانایی به سورفاکتانت مورد استفاده مربوط می شود که به طور کلی شامل آلکیل پلی اکسی اتیلن ها و کوپلیمرهای بلوک مانند پلی اکسی آلکیلن ها می باشد. این ترکیب ها، موادی غیر سمی، ارزان قیمت و قابل بازگشت به محیط زیست می باشند که در صنعت داروسازی و روکش سازی، امولسیون سازی، شیمی نفت و غیره کاربردهای فراوانی دارند.

اما آن چه باعث توجه زیاد شیمیدان ها به این دسته از مواد شده است ، توانایی این مواد در زمینه سازمان دهی ساختارهای سیلیکاتی در ابعاد نانو می باشد. این کوپلیمرها قادرند ساختارهای عظیم و منظمی را علی رغم وزن مولکولی و غلظت پایین پایه ریزی نمایند و با تغییر شرایط حاکم بر مخلوط و حلال، جامدهایی با خصوصیت ها و اشکال متفاوت بسازند.

امکان تغییر قطر نانو حفره ها بین ۸۹-۴۷ آنگستروم و ضخامت دیواره ۶۴-۳۱ آنگستروم با تغییر شرایط ، از جمله مزایای دیگر ترکیب مزوپور SBA-۱۵ محسوب می شود. چرا که این امکان را برای شیمیدان ها فراهم می کند تا هماهنگ با نیاز خود، تنها با تغییر درجه حرارت ، ساختار مورد نظر خود را با ابعاد مناسب بسازند. این خصوصیت به خاطر ساخت کاتالیست هایی که جهت انجام واکنش روی مولکول هایی با اندازه های مختلف انجام می گیرد، حائز اهمیت است.



شکل ۱-۱: تصویر TEM از SBA-15

ساختار SBA-15 در آب جوش تا ۴۸ ساعت مقاوم است. همین پایداری منحصر به فرد آن در شرایط گرمایی و رطوبتی، آن را عامل مناسبی برای تثبیت کاتالیست‌های بین فازی معرفی می‌کند. این ویژگی زمانی بیشتر جالب توجه است که نیاز به تهیه کاتالیست‌های قابل بازیافت، به منظور استفاده در شرایط یک واکنش سخت وجود داشته باشد. نکته مهم دیگر در مورد این ترکیب ها، امکان تشکیل SBA-15 با اندازه حفرات مختلف تحت شرایط متفاوت، به ویژه در دماهای متفاوت است که می‌توان از این ویژگی در واکنش‌های شکل‌گزين در شیمی آلی بهره گرفت.

۱-۲-۱- روش‌های سنتز کاتالیست‌های تثبیت شده روی سطح

عواملی که در تهیه مواد تثبیت شده روی بسترهای جامد باید مورد توجه قرار گیرند عبارتند از:

- ۱- انتخاب نوع بستر
- ۲- آماده سازی بستر که شامل فعال یا غیر فعال سازی بستر و خشک کردن آن می باشد.
- ۳- بارگزاری بر روی بستر که به نوع ماده تثبیت شونده و نیز به ویژگی های بستر بستگی دارد.

جهت تهیه مواد تثبیت شده راه های گوناگونی وجود دارد. در روش سنتی، معرف های تثبیت شده با روش های ساده ای نظیر رسوب گیری، تبخیر، جذب و یا مخلوط کردن و آسیاب کردن و تبادل یونی تهیه شده اند. ولی معرف های حاصل از این روش معمولاً ایرادهایی دارند که از بین آن ها می توان به بارگذاری کم و فروشویی مراکز واکنش طی انجام واکنش اشاره نمود. همچنین معرف های تهیه شده با این روش ها پایداری چندانی ندارند.

در سال های اخیر روش های نوینی جهت تثبیت گونه های فعال کاتالیستی توسعه یافته که به تولید کاتالیست های پایدارتر و نیز سازگار با محیط زیست منجر می شوند.

یکی از روش های مورد استفاده در تهیه ساختارهای مزوپور روش سل-ژل است.

۱-۲-۲- روش سل-ژل

روش سل-ژل روشی بسیار دقیق و ظریف جهت تهیه سیلیکاهای متخلخل می باشد که در چند دهه اخیر مورد توجه ویژه دانشمندان قرار گرفته است. مزیت عمده این روش، انجام واکنش در شرایط ملایم، نظیر دما و فشار پایین می باشد. این روش در واقع بر پایه آبکافت یک پیش ماده کریستالی مایع استوار است. معمول ترین پیش ماده مورد استفاده تترا اتوکسی سیلان (TEOS) می باشد، چرا که سرعت واکنش نسبتاً آرام و قابل کنترل است. پس از آبکافت پیش ماده سیلیکا، تراکم تشکیل شبکه سیلیکاتی صورت گرفته و به این ترتیب جامد متخلخل شکل می گیرد.

عوامل زیادی در سرعت آبکافت، تراکم و ساختار نهایی جامد در فرآیند سل-ژل دخیل هستند که برخی از آن ها عبارتند از:

- نسبت آب به سیلیکا

- دما

- کاتالیست مورد استفاده

- ماهیت حلال

- عامل قالب دهنده

- سرعت هم زدن

اغلب به دلیل واکنش پذیری نسبتاً پایین سیلیکا، از اسید (معمولاً HCl) و یا باز (معمولاً NH_4OH) به عنوان کاتالیست استفاده می شود.

در واکنش اسید کاتالیستی سرعت هیدرولیز TEOS بالاتر رفته و به تولید جامد پلیمری با ساختار خطی می انجامد. در حالیکه در صورت استفاده از کاتالیست بازی، سرعت آبکافت کاهش و سرعت تراکم افزایش یافته و ذرات کلوئیدی فشرده حاصل می شود. ذرات تولید شده در آبکافت اسیدی ریزتر از آبکافت بازی بوده و دارای ابعادی زیر 100nm خواهند بود. به همین علت عموماً در تهیه نانوکامپوزیت های سیلیکاتی با روش سل-ژل از کاتالیست اسیدی استفاده می شود.

ساختار نهایی جامد حاصل به قالب به کار رفته بستگی دارد و این عامل قالب دهنده است که حتی شکل حفره های جامد را تعیین می نماید. توسط این روش جامدهای خانواده HMS، MCM و SBA-15 تهیه شده اند.

به عنوان مثال در SBA-15، عامل قالب دهنده از نظر بار الکتریکی خنثی و کوپلیمرهای سه بلوکی هستند. مزیت ترکیبات SBA ها پایداری گرمایی بالای آن ها ، همچنین عامل قالب دهنده قابل بازیافت می باشد که با روش ساخت این ترکیبات مقرون به صرفه می شود. ساختار نهایی SBA-15 هگزاگونال است.

در تهیه مواد HMS از آمین های با زنجیر بلند به عنوان قالب دهنده استفاده می شود که دارای خصلت بازی (PH=۱۰) می باشند. لذا در مکانیسم تشکیل کاتالیست بازی می تواند این چنین فرض شود که گروه آلکوکسی در پیش ماده سیلیکا قبل از پلیمریزاسیون آبکافت می شود.

اندازه حفره ها با تغییر طول زنجیره آمین و نیز نسبت آب به الکل در سیستم حلال تغییر می کند. به علاوه، می توان با افزودن مواد آلی نظیر زایلن به قسمت آب گریز عامل قالب دهنده، به حفره هایی با اندازه بزرگتر دست یافت. با به کارگیری روش سل-ژل میتوان اورگانوسیلیکاهای اصلاح شده ای تهیه نمود که دارای پیوندهای Si-C غیرقابل آبکافت باشند.

هم چنین می توان بسیاری از گروه های آلی و گونه های فعال کاتالیستی را در ساختار سیلیکای نهایی قرار داد. به عنوان مثال گونه های فعال مانند آمین ها ، ایمین ها، کربوکسیلیک و سولفونیک اسیدها و پراسیدها با این مکانیسم به راحتی درون سیلیکا قرار می گیرند. چنین ترکیباتی شبکه های هیبریدی آلی- معدنی تشکیل می دهند که دارای خواص مکانیکی (قابلیت ارتجاعی) و نیز ویژگی های فیزیکی- شیمیایی مطلوبی هستند. چنین گروه های عاملی انتهایی می توانند در تشکیل پیوند کووالانسی با ترکیبات مختلفی نظیر بیومولکول ها نیز شرکت نمایند.

بارگیری در روش سل-ژل بالا و معمولاً حدود $4-5/2 \text{ mmol.g}^{-1}$ می باشد. از آن جایی که در روش سل-ژل گروه های آلی به طور کامل توسط سیلیکای سطح احاطه شده اند و درون ساختار سیلیکاتی قرار دارند، پایداری اتصال گروه های آلی در این روش بالاست.

۱-۲-۳- پایداری شبکه ی معدنی

برای ایجاد یک شبکه ی متخلخل، قالب آلی باید حذف شود. این امر به طور کلی از طریق استخراج یا عمل آوری حرارتی^۷ انجام می شود که البته این فرایندها ساختار مزو را تحت تأثیر قرار می دهند. عمل آوری حرارتی مواد هیبریدی منجر به انقباض شبکه ی معدنی و به موازات آن فرآیندهای گرمزای ناشی از حذف قالب می گردد. این دو فرآیند مرتبط به هم می توانند به طور جدی منجر به تغییر شکل ساختار مزو شوند. بنابراین بسیار مهم است که از استحکام دیواره های معدنی قبل از حذف قالب مطمئن شویم.

ساختارهای مزوی سنتز شده تحت شرایط قلیایی با استفاده از قالب های کاتیونی، عمدتاً دارای دیواره هایی نازک و شکننده هستند. ساختار سنتز شده از قالب های کاتیونی در محیط های خنثی یا اسیدی اگر چه سازمان یافته گی و نظم کمتری دارند، اما ضخیم ترند و در نتیجه در مقابل عمل آوری حرارتی مقاوم تر می باشند. نتیجه ی مطلوب با به کارگیری کopolymerهای سه بلوکی به دست می آید که منجر به ساختاری با منافذ بزرگ سازمان یافته و دیواره های ضخیم می گردد که پایداری حرارتی بسیار خوبی نیز دارد.

کارایی این مواد در دراز مدت پس از حذف قالب، اغلب ضعیف است و این امر به کار گیری آنها رادر شرایط سخت محدود می کند. چارچوب معدنی همچنین با آب کافت پل های سیلوکسان به وسیله آب موجود در محیط تحت تأثیر قرار می گیرد. این ضعف ساختاری به خاصیت آب دوستی سطح داخلی منافذ به دلیل وجود گروه های سیلانول (Si-OH) بر میگردد. یک روش برای بهبود پایداری ساختاری، پیوند زدن ارگانوسیلان های متیل به دیواره ها به منظور ایجاد خاصیت آب گریزی می باشد.

یکی از عوامل بسیار موثر در پایداری گرمایی ساختارهای مزوپور، میزان انباشتگی شبکه سیلیکاتی می باشد. ولی از آن جایی که سورفکتانت های مورد استفاده در سنتز این مواد کارایی خود را در دماهای بالا از دست می

^۷ -Thermal Treatment

دهند، سنتز مزوپورهای منظم غالباً در دماهای نسبتاً پایین (C ۱۵۰-۸۰) انجام می گیرد، همین امر منجر به تشکیل ساختارهایی با انباشتگی سیلیکاتی ناقص و تعداد زیادی گروه OH انتهایی در ساختار می گردد که باعث ناپایداری ساختار مزو می شود. یکی از روش های رفع چنین مشکلی استفاده از کopolymerهای سه بلوکی (P1۲۳) به همراه مقداری از سوفکتانت فلئوئور کربن:

$\text{FC-}\epsilon$ ، $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_n\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_n\text{N}^+\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{F}^-$ به عنوان عامل قالب دهنده می باشد.

اخیراً برای بالا بردن پایداری گرمایی SBA-۱۵ از اثر آنیون ها بر میزان تراکم ساختار سیلیکاتی استفاده شده است. تحقیقات نشان داده اند که می توان با افزودن یک آنیون معدنی، نظیر یون سولفات، به ژل اولیه در سنتز SBA-۱۵ در شرایط خنثی و در دمای حدود 100°C ، ترکیبات مزوپور با ساختار $(\text{SBA-15-SO}_4^{2-})$ با پایداری گرمایی بالا تهیه کرد.

این روش همچنین برای سنتز ترکیبات مزوپوری که یک هترواتم مثل آلومینیوم، زیرکونیوم، تیتانیوم، آهن، وانادیم در ساختار آن ها جانشین شده است نیز کاربرد دارد. به عنوان مثال AI-SBA-۱۵ هگزاگونال سنتز شده در حضور اوره پایداری گرمایی بسیار بالاتری نسبت به AI-SBA-۱۵ تهیه شده باروش های معمول دارد.

۱-۳- حفره های سیلیکا با کانالهای منظم مزو و عامل دار شده با گروه آمینو با جهت شعاعی

حفره های توخالی مزوپوری درزمینه هایی از قبیل کاتالیزکردن، کپسول دارکردن بیومولکول، ارسال ژن و کنترل آزاد شدن کنترل شده دارو کاربرد دارند.

قابلیت نفوذ پوسته تحت تاثیر ضخامت و تخلخل، یک عامل کلیدی برای کاربردهای عملی محسوب میشود که مواد متخلخل منظم با کانال های کوتاه و قابل دستیابی برای پراکنده سازی مولکولی وانتقال توده مطلوب

ترند . تا بحال، ساختار های توخالی با پوسته مزوسپوری با نظم کمتر توسط شیوه های متعددی استفاده از قالبهای از حبابهای گاز^۶ ، امولسیونها، کیسه ها ودانه های سیلیکا یا (لاتکس) ترکیب شده اند، ولی حفره هایی با پوسته مزوسپوری منظم بندرت گزارش شدند ، در نتیجه ساخت حفره هایی با ضخامت کم در پوسته (در مقیاس نانومتر) و کانالهای مزو با جهت منظم عمود بر سطح پوسته، کار بزرگ و مطلوبی خواهد بود.

اخیراً چی و تاتسومی^۸ ترکیب مواد سیلیکای مزوسپوری (AMS) را با سورفکتانت آنیونی و عامل تعیین جهت ساختار مشترک^۹ CSDA از طریق مسیر جدید $S^{-}N^{+} \approx I$ گزارش کردند، به صورتیکه S به جای سورفکتانت N، به جای CSDA قرار می گیرد و I به جای پیش ماده های غیر آلی ، در این مسیر ، از آمینوسیلان برای مثال (۳آمینوپروپیل تری متوکسی سیلان) یا آمینوسیلان چهار جزئی شده به عنوان CSDA استفاده شد.

در طول فرآیند خود - گردآوری ، سرهای باردار مثبت آمین یا آمونیوم CSDA به صورت الکترواستاتیک با میسل های سورفکتانت آنیونی قالب سازی شده و سرهای آلکوکسی سیلان CSDA با پیش ماده های معدنی جمع می گردند .

این مسیر جدید روش موفقیت آمیزی را برای تولید یک سری ترکیبات ساختار بندی شده مزویی مثل ساختار های مزویی لایه لایه ، هشت گوشه ، مکعبی و نامنظم به اثبات رسانده است.

به علاوه ، سیلیکای مزوسپوری ترکیب شده از طریق مسیر $S^{-}N^{+} \approx I$ برای تهیه سیلیکا مزوسپوری با فعالیت آمینویی سطح بعد از حذف ساده سورفکتانت آنیونی بواسطه استخراج اسید مفید بود.

^۸ -Che and Tutsumi

^۹ -Anionic Surfactant and Constructure Directing Agent