

نانوساختارهای اورگانوسیلیکای مزوحفره تناوبی: معرفی، سنتز و کاربرد

حامد روغنی، احسان برهانی*

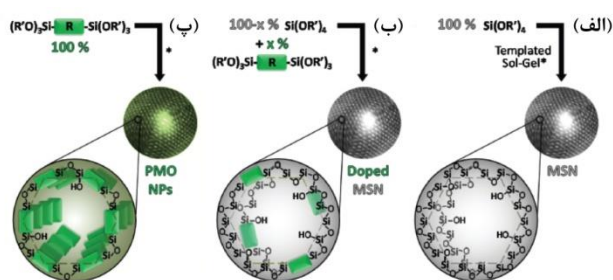
گروه نانومواد، دانشکده نانوفناوری، پردیس علوم و فناوری‌های نوین، دانشگاه سمنان

چکیده

ترکیب‌های اورگانوسیلیکای مزوحفره تناوبی (PMO) در سال‌های اخیر به عنوان یکی از موضوعات مهم پژوهشی مطرح شده‌اند. نانوساختارهای PMO از آلکوکسی‌سیلان‌های با اتصال آلی و بدون استفاده از منبع سیلیکا تهیه می‌شوند. با توجه به گستره‌ی انتخاب نوع پیش‌ماده‌ی حاوی سیلیکا، اتصال دهنده‌ی آلی و دیگر تغییرهای سنتز، تنوع در ماهیت شیمیایی دیواره حفره‌های اورگانوسیلیکای تناوبی بسیار گسترده است به طوری که این مواد کاربردهای گسترده‌ای از جمله به عنوان جاذب گاز و مولکول، کاتالیز، انتقال دهنده‌ی دارو و ژن، الکترونیک، سنسورها و تصفیه آب دارند. با توجه به موارد ذکر شده، در سال‌های اخیر نانوساختارهای PMO بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. در نوشته‌ی حاضر روش‌های سنتز ترکیب‌های PMO در مقیاس نانومتری، ساختارهای مختلف سنتز شده و برخی کاربردهای مهم این مواد در کاتالیزها، پزشکی و تصفیه آب شرح داده شده است.

واژه‌های کلیدی: اورگانوسیلیکای مزوحفره تناوبی، تصفیه آب، کاتالیز، نانوپزشکی، نانوساختارها.

ایمیل نویسنده مسئول: e.borhani@semnan.ac.ir



شکل ۱. طرحواره‌ی از الف (MSN؛ ب) MSN دوپ شده با مواد آلی و پ (نانوذرات PMO؛ پیش‌ماده‌ها به صورت کلی ذکر شده و ظرفیت ۴ تایی اتم-های سیلیسیم برای وضوح بیشتر حذف شده است [۴].

مواد PMO به دلیل دارا بودن ترکیبی از مزایای ساختارهای متخلخل آلی و معدنی، منحصر-به فرد هستند و قابلیت‌های فراوانی را از خود نشان می‌دهند. از جمله این قابلیت‌ها می‌توان به زیست سازگاری؛ داشتن تخلخل‌های موزون؛ مهندسی سطح داخلی و خارجی از طریق شیمی شناخته شده سیلیکن؛ کاربرد در زمینه‌های گوناگون مانند کاتالیزها، جاذب‌ها، پزشکی اشاره کرد. همچنین با توجه به درصد بالای ترکیب‌های آلی، ویژگی‌های PMO به شدت تحت تاثیر گروه‌های آلی قرار می‌گیرد. در سال ۱۹۹۹ گروه‌های اوزین^۳، ایناکاگی^۴ و استین^۵ به صورت مستقل اولین مواد PMO را تشریح کردند [۳۱-۳۳]. اوزین و همکاران اولین گروهی بودند که از عبارت اورگانوسیلیکای مزوحفره تناوبی برای معرفی ماده سنتز شده خود استفاده کردند. البته مخفف "PMO" پس از ۱۱ سال و در سال ۲۰۱۰ توسط

۱-مقدمه

نانوساختارهای اورگانوسیلیکای مزوحفره تناوبی (PMO)^۱ به روش سل-ژل از آلکوکسی‌سیلان‌های با اتصال‌های آلی در حضور عامل-های هدایت کننده و شکل دهنده‌ی ساختار شکل می‌گیرند [۱-۱۵]. برخلاف نانوذره‌های سیلیکای مزوحفره (MSN)^۲، چارچوب تخلخل‌های اورگانوسیلیکای مزوحفره بر اساس اتصال سیلوکزان‌ها به وسیله پیوند کووالانسی گروه‌های عاملی آلی شکل می‌گیرد (به ترتیب شکل‌های ۱-الف و پ) [۸، ۱۳، ۱۶-۲۳]. ممکن است تمایز بین PMO و MSN به صورت آلی اصلاح شده، دشوار باشد. برای این‌که بتوان ماده‌ای را جزء نانوساختارهای اورگانوسیلیکای مزوحفره تناوبی طبقه‌بندی کرد، ماده مورد بحث باید بر پایه سیلکسکوپی‌اگزاناها و بدون سیلیکا به عنوان ماده اولیه شکل گرفته باشد (برآورده کردن شرط اورگانوسیلیکا). این ماده باید دارای حفره‌های کافی و کارآمد باشد (برآورده کردن شرط مزوحفره). همچنین در این ماده پیوند دهنده‌های آلی باید به صورت متناوب و منظم سیلیکون‌ها را به هم متصل کنند (برای برآورده کردن شرط تناوبی بودن). همان‌طور که در شکل ۱-ب دیده می‌شود پیوند سیلیکون‌ها به وسیله پیوند دهنده‌های آلی در MSN به صورت آلی اصلاح شده، منظم و متناوب نیست [۲۴-۲۸]. باید گفت که نوع شبه بلوری PMO بسیار مورد توجه است. در این گونه، بخش‌های اورگانیک مانند فنیلین در دیواره تخلخل-ها جهت‌گیری تناوبی دارند در صورتی که جهت‌گیری عوامل آلی در اغلب اورگانوسیلیکاهای مزوحفره تناوبی به صورت تصادفی است [۱، ۴، ۱۷، ۱۸، ۲۹، ۳۰].

³ Ozin

⁴ Inagaki

⁵ Stein

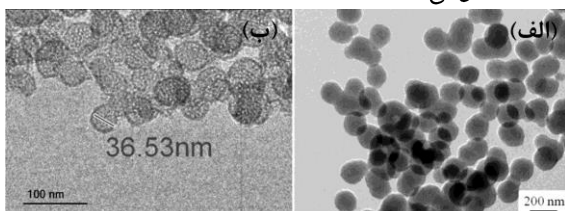
¹ periodic mesoporous organosilica

² mesoporous silica nanoparticle

گرفت. کمترین و بیشترین مقدار سطح ویژه و حجم حفره به ترتیب برای PMO با اتصال اتیلین با ساختار حفره هگزاگونال و فینیل با ساختار حفره کرمی شکل به دست آمد. مقادیر مربوط به متغیرهای ذکر شده به ترتیب برای PMO با اتصال اتیلین برابر با $659 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و $0.38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و برای PMO با اتصال فینیل برابر با $1319 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و $0.99 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ می‌باشد.

در کاربردهای کاتالیستی و نانوپزشکی سطح ویژه و حجم حفره بالا بسیار مهم می‌باشد. البته در کاربردهای نانوپزشکی، اندازه و زیست سازگاری نیز دو متغیر مهم به حساب می‌آیند. با توجه به این نقطه نظر اخیر، داتز^۷ و همکاران در سال ۲۰۱۶ نانوذرات PMO با اتصال‌های اتان و کورکومین^۸ با توزیع اندازه ذرات اندک و حدود ۲۰۰ نانومتر ایجاد کردند (شکل ۲-الف) [۶]. جهت سنتز نانوذرات PMO مذکور از هدایت کننده ساختار CTAB و نیز کورکومین سنتزی استفاده شده‌است. سطح ویژه، اندازه و حجم حفره برای PMO مذکور به ترتیب برابر با $1040 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ، $2/8 \text{ nm}$ ، $0.55 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ می‌باشد.

در سال ۲۰۱۶ سنتز نانوذرات کروی PMO با اتصال بیس-ایمیدازولیم^۹ با اندازه ذرات زیر ۵۰ نانومتر گزارش شد (شکل ۲-ب) [۴۱]. سنتز نانوذرات مذکور به دو صورت استفاده از تترااتیل اورتو سیلیکات (TEOS)^{۱۰} به عنوان قالب و CTAB به عنوان عامل سطحی و نیز در غیاب CTAB با خود سامانی^{۱۱} حول عامل سطحی CTAB انجام گرفت. نتایج آنالیز جذب و واجذب نیتروژن نشان می‌دهند که PMO سنتز شده در غیاب TEOS از ویژگی-های بهتری برخوردار است و داده‌های سطح ویژه، حجم و اندازه حفره برای این نمونه را به ترتیب $581 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ، $0.62 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و $6/0 \text{ nm}$ نشان می‌دهد.



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، الف) PMO با اتصال کورکومین همراه با CTAB به عنوان عامل هدایت کنند ساختار [۶] و ب) PMO با اتصال بیس-ایمیدازولیم سنتز شده در غیاب TEOS [۴۱].

۲-۱-۲- نانوساختارهای کروی توخالی

در سال ۲۰۰۶ اولین نانوذرات کروی توخالی (HPMO)^{۱۲} معرفی شدند [۳۸]. در سنتز نانوذرات HPMO از عامل سطحی فلوئورو کربن (FC-4) و هدایت کننده ساختار CTAB استفاده شد. نانوذرات PMO توخالی با اتصال اتیلین از ۱ و ۲-

اوزین و همکاران به کار گرفته و مصطلح شد. اوزین و همکاران PMO با اتصال اتیلینی و با استفاده از ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برومید^۱ CTAB تهیه کردند [۳۲]، در صورتی که استین و همکاران دو نوع PMO با اتصال اتیلین و اتیلین را با اصلاح پس از سنتز گروه‌های عاملی تهیه کردند. اینا کاگی و همکاران بر روی PMO با اتصال اتیلینی (-CH₂-CH₂-) با استفاده از عامل سطحی اکتادسیل‌تری‌متیل‌آمونیم تحقیق کردند. آن‌ها ماده به دست آمده را ترکیب هیبریدی مزوحفره آلی-معدنی نامیدند. همچنین براساس غلظت عامل سطحی، ساختارهایی با آرایش ۲ و ۳ بعدی و تخلخل‌های ۶ ضلعی با قطر ۲/۷ و ۳/۱ nm به دست آمدند [۳۱].

در سال‌های اخیر، سنتز مواد PMO با اتصال الکوکی سیلان‌ها به وسیله گروه‌های آلی مانند بوتیلین^۲ (-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-)، بی‌فینیل^۳ (-C₆H₄-C₆H₄-)، تیوفن^۴ (-C₄H₂S-)، بی‌تیوفن^۵ (-C₄H₂S-C₄H₂S-)، بی‌پیریدین^۶ (-C₅H₃N-C₅H₃N-) و غیره توسط بسیاری از گروه‌های پژوهشی گزارش شده‌است [۴، ۱۵، ۳۴]. مواد PMO در به طور کلی در سایز میکرو با حفره‌های نانومتری سنتز می‌شوند. در سال‌های اخیر جهت استفاده بهتر این مواد در کاربردهای پزشکی در بدن انسان سعی شده‌است ابعاد این مواد کوچکتر شود و در نتیجه ابعاد حدود ۱۰۰ nm به دست آمده‌است. همچنین ساختارهای هسته-پوسته و کره توخالی با ضخامت پوسته نانومتری نیز ایجاد شده‌اند [۳۵، ۳۶، ۲۴، ۶، ۱].

۲- سنتز نانوساختارهای مزوحفره تناوبی

مواد PMO در شکل‌های مختلف کروی توخالی و توپر، نانوساختارهای چند پایه، نانوميله و نانوفیبر تولید شده‌اند [۳، ۲، ۳۷، ۳۶، ۲۵]. در بیشتر کارهای انجام شده، برای ایجاد حفره‌ها و شکل مطلوب نیاز به استفاده از قالب است. قالب‌های مورد استفاده را می‌توان به دو دسته نرم و سخت تقسیم بندی کرد [۴]. در ادامه این نوشته، انواع سنتزهای صورت گرفته را به دو دسته قالب نرم (شامل استفاده از قالب نرم و عامل هدایت کننده ساختار و یا تنها استفاده از عامل کنترل کننده ساختار) و قالب سخت تقسیم‌بندی کرده و در هر قسمت به توضیح سنتز شکل‌ها و ساختارهای مختلف به دست آمده پرداخته‌ایم.

۲-۱- استفاده از قالب نرم

۲-۱-۱- نانوساختارهای کروی

در سال ۲۰۱۲ سنتز نانوذرات PMO به قطر ۱۰۰ الی ۲۰۰ nm و با اتصال‌های همگن متیلن، اتیلن، اتیلین و فینیل گزارش شد [۴۰]. جهت تهیه این نانوذرات از CTAB به عنوان هدایت کننده ساختار استفاده شد. فرایند سنتز در دمای ۵۰ °C درجه‌سانتی‌گراد و طی ۶ ساعت همراه با آمونیاک به عنوان کاتالیست صورت

^۷ Datz

^۸ Curcumin

^۹ bis-imidazolium

^{۱۰} tetraethyl ortho silicate

^{۱۱} self assembly

^{۱۲} hollow periodic mesoporous organosilica

^۱ cetyltrimethylammonium bromide

^۲ butylene

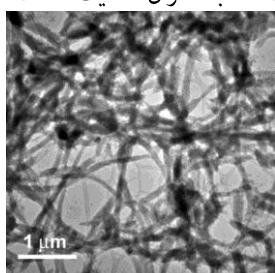
^۳ biphenylylene

^۴ thiophene

^۵ bithiophene

^۶ bipyridine

سازمان یافته با قطر ۸ nm را به دست آوردند. جارونیک^۷ و همکاران سنتز نانوذرات PMO با مورفولوژی سیم پیچ مانند را گزارش کردند [۴۵]. آزمایش‌های مختلف نشان دادند که میانگین اندازه این ذرات ۲/۲ μm، سطح ویژه ۹۷۵ m²g⁻¹، حجم حفره ۱/۰۴ cm³g⁻¹ و میانگین اندازه حفره‌ها ۷/۳۷ nm است. همچنین عرض فیبرهای تشکیل‌دهنده ساختار حدود ۲۰۰ nm می‌باشد. علاوه بر موارد ذکر شده، در پژوهش‌های صورت گرفته رادها و فیبرها (شکل ۴) با نسبت ابعاد ۱ به ۲ تا ۱ به ۲۰ بر اساس غلظت مواد اولیه سنتز شده‌اند [۴۶، ۴۷]. جهت سنتز از اکتاتوکسی-۱، ۳، ۵-تری سیلاپنتان^۸ به عنوان منبع اورگانوسیلیکا و از پلیمر سه بلوکی پلورونیک P123 به عنوان هدایت کننده استفاده شد.



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوفیبرهایی با قطر حدود ۱۰۰ و طول چند میکرومتر [۴۷].

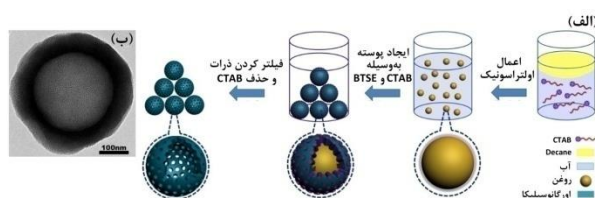
کرویسانت^۹ و همکاران موفق شدند با تنظیم نسبت بین پیش-ماده‌های بیس (تری اتوکسی سیلیل) اتان (E) و بیس (۳-اتوکسی-سیلیل پروپیل) دی سولفید (DIS) چگالش همزمان این دو، مجموعه‌ای از ذرات PMO با مورفولوژی و ابعاد مختلف از کروی با قطر حدود ۱۵۰ nm تا رادهایی با عرض ۲۰۰ nm و طول ۴۰۰ سنتز کنند [۲]. تغییر نسبت ابعاد با تغییر نسبت این دو پیش‌ماده به صورتی است که با استفاده از DIS به تنهایی، ذرات کروی سنتز می‌شوند و با افزودن و افزایش E، ساختار کروی به راد تبدیل می‌شود (شکل ۵).

۴-۱-۲- نانوساختارهای یک و چند پایه

کرویسانت و همکاران به تازگی توانسته‌اند نانوساختارهای تک پایه با اتصال پارافینیلن و اتیلن سنتز کنند [۴۸]. این نانوساختارها از سر کروی با پایه کوتاه پارافینیلن و ادامه پایه با اتصال اتیلن تشکیل شده‌اند (شکل ۶-الف). جهت سنتز نانوساختار تک پایه، ابتدا قسمت پارافینیلن از عامل هدایت کننده ساختار CTAB و پیش‌ماده ۴و۱-بیس (تری اتوکسی سیلیل) بنزن^{۱۰} همراه با هیدروکسید سدیم به عنوان کاتالیزور ایجاد شده و در ادامه ۲و۱-بیس (تری اتوکسی سیلیل) اتان به عنوان پیش‌ماده قسمت اتیلن مورد استفاده قرار گرفته است. پیش از این نیز نانوساختارهای پایه‌دار ایجاد شده بودند اما تا حدود نیمی از محصول به صورت

بیس (تری متوکسی سیلیل) اتان^۱ در دمای ۸۰ °C درجه سانترگراد تهیه شدند. نتیجه سنتز، ایجاد ذرات با اندازه موزون بین ۳۰۰ الی ۴۰۰ nm بود. در این پژوهش مشخص شد که با افزایش نسبت FC-4 به CTAB از ۰/۶ به ۱/۲، ضخامت پوسته از حدود ۱۰۰ نانومتر به ۳۰ نانومتر کاهش می‌یابد. همچنین با استفاده از عامل CTAB به تنهایی، ذرات PMO حدود ۴۰۰ نانومتری بدون حفره به دست می‌آید. با پژوهش‌های بیشتر، دانشمندان توانستند نانوذرات مگنتیت^۲ و نانوذرات فریت باریم^۳ را پس از پایدارسازی CTAB و پیش از شکل‌گیری وزیکول‌های FC-4 به ساختار HPMO وارد سازند [۴۲، ۴۳].

به تازگی تنگ^۴ و همکاران با استفاده از امولسیون روغن در آب به سادگی و بدون نیاز به قالب فداشونده، ذرات HPMO را سنتز کردند [۳۶]. جهت سنتز ذرات HPMO مذکور، ابتدا امولسیون روغن در آب به وسیله امواج اولتراسونیک ایجاد شده و سپس عامل هدایت کننده ساختار CTAB و ۱ و ۲-بیس (تری اتوکسی-سیلیل) اتان (BTSE) حول ذرات روغن پوسته ای را تشکیل می‌دهند. پس از فیلتر کردن و حذف CTAB به وسیله اسید کلریدریک، HPMO با اتصال اتان به دست می‌آید (شکل ۳). اندازه ذرات سنتز شده ۵۶۰ نانومتر است که تا حدودی زیاد به نظر می‌رسد، اما محصول سطح ویژه بالایی (حدود ۹۵۰ m²g⁻¹) دارد. همچنین نتایج آنالیز جذب و واجذب نیتروژن و میکروسکوپ الکترونی عبوری نشان می‌دهد که نانوذرات دارای مزوحفره‌های حدود ۳/۴ nm با حجم ۳/۹۶ cm³g⁻¹، قطر فضای توخالی حدود ۴۰۰ نانومتر و ضخامت پوسته حدود ۸۰ nm هستند.



شکل ۳. الف) تصویر شماتیک تشکیل ذرات HPMO از امولسیون روغن در آب، ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از ذرات HPMO سنتز شده با استفاده از امولسیون روغن در آب [۳۶].

۳-۱-۲- نانوساختارهای میله‌ای و فیبری شکل

لو^۵ و همکاران اولین بار سنتز کنترل شده رادهای PMO را در سال ۲۰۰۵ گزارش کردند [۴۴]. رادهای سنتز شده دارای اتصال اتیلن و قطری حدود ۲۰۰ نانومتر و طولی بین ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ نانومتر داشتند. آن‌ها از پلیمر سه بلوکی پلورونیک P123 به عنوان هدایت کننده استفاده کردند و تخلخل‌های به خوبی

⁷ Jaronic

⁸ Octaethoxy-1,3,5-trisilapentane

⁹ Croissant

¹⁰ bis(triethoxysilyl)-ethane

¹¹ bis(3-triethoxysilylpropyl)-disulfide

¹² 1,4-bis(triethoxysilyl)benzene

¹ 1,2-bis(trimethoxysilyl)ethane

² Fe₃O₄

³ BaFe₁₂O₁₉

⁴ Teng

⁵ 1,2-Bis(triethoxysilyl)ethane

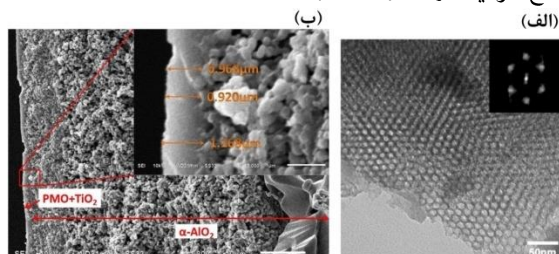
⁶ Lu

۲-۲- استفاده از قالب سخت

جهت ایجاد ساختارهایی خاص مانند هسته-پوسته، ذرات جقجه‌ای^۱، کره توخالی و غشای PMO می‌توان از قالب‌های سخت مانند اکسید سیلیسیم یا دیگر اکسیدهای فلزی و یا مواد پلیمری استفاده کرد. واکنش‌پذیری متفاوت هسته سخت با پوسته PMO در برابر عوامل بازی یا اسیدی، حذف جزئی و یا کلی هسته را امکان‌پذیر می‌سازد. بدین ترتیب می‌توان از ساختار هسته-پوسته به ساختار ذرات جقجه‌ای و یا HPMO رسید [۳۷، ۴۹-۵۲].

۱-۲-۲- ایجاد غشای PMO

اسمارت^۲ و همکاران غشاهای PMO با ویژگی‌های ساختاری مختلف به وسیله غوطه‌وری بر روی زیر لایه آلومینا پوشش داده شده به وسیله TiO_2 در سل ایجاد شده از عامل سطحی پلیمرهای سه بلوکی F68 و F127، و ۲۰۱-بیس (تری‌اتوکسی‌سیلیل) اتان در محیط اسیدی تهیه کردند [۵۰]. کلسینه کردن غشا در اتمسفر نیتروژن (با دمای 350°C) و هوا (با دمای 300°C) انجام شد. نتیجه آزمایش‌ها نشان می‌دهد که قطر حفره‌ها و سطح ویژه در نمونه‌های خشک شده در هوا به دلیل واکنش‌های بسیار گرمای تجزیه عوامل سطحی کمتر است. عامل سطحی F127 سبب تشکیل حفره‌های مکعبی قفسی شکل و عامل سطحی F68 سبب ایجاد حفره‌هایی کوچکتر با ساختار اورتوگونال شد. تصویر میکروسکوپ الکترونی از غشا به تنهایی و غشای اعمال شده بر سطح آلومینا در شکل ۷ نشان داده شده است.



شکل ۷. الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از غشای PMO تهیه شده با عامل سطحی F127 و خشک شده در اتمسفر نیتروژن، (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از غشای PMO تهیه شده با عامل سطحی F68 و خشک شده در اتمسفر نیتروژن و لایه نشانی شده بر سطح آلومینا پوشش داده شده با TiO_2 [۵۰].

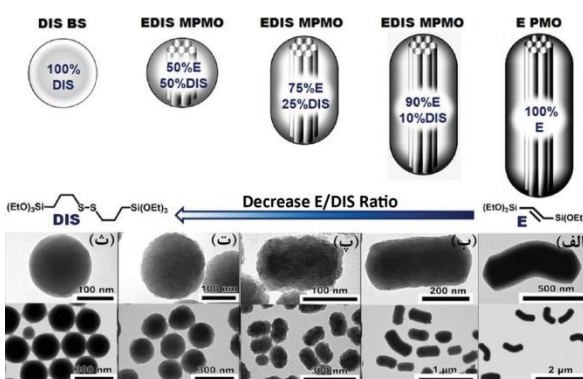
۲-۲-۲- ایجاد نانوساختارهای پوسته‌ای PMO

در زمینه ایجاد نانوساختارهای پوسته‌ای PMO با استفاده از قالب‌های سخت، سه ساختار هسته-پوسته، نانو جقجه‌ای یا زرده تخم مرغ-پوسته^۳ و HPMO را معرفی کرده و به صورت مختصر در مورد آنها بحث می‌کنیم.

۱-۲-۲-۲- نانوساختار هسته-پوسته PMO

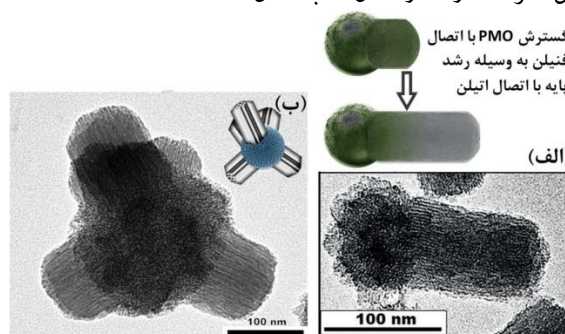
نانوساختارهای هسته-پوسته PMO را می‌توان با ایجاد پوسته PMO اطراف نانوذرات کروی سنتز کرد. در سال ۲۰۱۰

پایه‌دار سنتز می‌شد. با روش به‌کار گرفته در پژوهش مورد بحث بیشتر حجم محصولات به صورت پایه‌دار سنتز شده است. قطر سر کروی این نانوساختارها حدود ۱۰۰ nm و طول آنها حدود ۱۷۰ nm می‌باشد. همچنین این نانوساختارها از ویژگی‌های بافتی بسیار مناسبی از جمله سطح ویژه $1220 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ، حجم حفره $1.07 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و قطر حفره ۳/۸ nm برخوردار می‌باشند.



شکل ۵: طرحواره و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از سنتز PMO با ساختار و مورفولوژی مختلف به ترتیب از الف تا ه با نسبت E/DIS، ۱۰۰/۰، ۹۰/۱۰، ۷۵/۲۵، ۵۰/۵۰، ۰/۱۰۰ [۲].

گروه پژوهشی کرویسانت و همکاران پیش از این نیز نانوساختارهای چند پایه با هسته PMO با اتصال اتیلن و پایه‌های PMO با اتصال اتیلن را تولید کرده بودند [۱]. در سنتز این نانوساختارها نیز از عامل هدایت کننده ساختار CTAB و پیش-ماده ۴۰۱-بیس (تری‌اتوکسی‌سیلیل) بنزن جهت ایجاد هسته PMO با اتصال فنیل استفاده شده است اما جهت ایجاد پایه‌های PMO با اتصال اتیلن، از پیش‌ماده ۲۰۱-بیس (تری‌اتوکسی‌سیلیل) اتیلن به‌کاربرده شده است. هسته PMO با اتصال فنیل دارای ساختار کروی با قطر حدود ۱۳۰ nm و پایه‌های PMO با اتصال اتیلن دارای طول بین ۱۰۰ تا ۱۵۰ nm و قطر حدود ۱۰۰ nm هستند. همچنین این نانوساختارها دارای سطح ویژه $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و حجم حفره $1/2 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ می‌باشند. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری این نانوساختارها در شکل ۶-ب نشان داده شده است.



شکل ۶. طرح واره و تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (الف) نانوساختار یک پایه تشکیل شده از سر PMO با اتصال پارا فنیل و پایه با اتصال فنیل و اتیلن [۴۸]، (ب) نانوساختار PMO تشکیل شده از هسته با اتصال فنیل و پایه با اتصال اتیلن [۱].

^۱ rattles

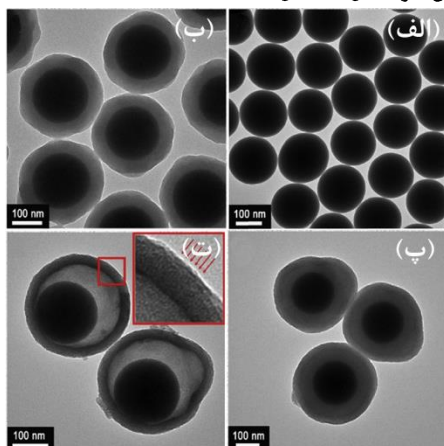
^۲ Smart

^۳ Yolk-Shell

مشاهده می‌شود، با افزایش دما از ۲۵ به ۶۰ °C و تغییر ساختار از هسته-پوسته به جقجه‌ای، میزان سطح ویژه به مقدار قابل توجهی افزایش یافته‌است. این افزایش به دلیل ایجاد فاصله بین هسته سیلیکا و پوسته PMO و در نتیجه ایجاد سطوح جدید است.

روش دیگر ایجاد نانوساختارهای جقجه‌ای، ایجاد پوششی قابل حذف با استفاده از موادی مانند FC-4 یا پلی استایرن بر روی هسته اکسید فلزی و در ادامه ایجاد پوسته PMO است. با حذف لایه بین هسته اکسید فلز و پوسته PMO، نانوساختار جقجه-ای ایجاد می‌شود [۳۷، ۳۹]. لو^۴ و همکاران توانستند با حذف لایه FC-4 بین ذرات سیلیکا و پوسته PMO، نانوساختارهای جقجه-ای با اندازه ۲۰۰ nm ایجاد کنند [۳۹]. فضای خالی بین پوسته و هسته ۴ الی ۵۲ nm و ضخامت پوسته ۱۶ الی ۳۴ nm به دست آمد. آن‌ها همچنین با وارد کردن پیش ماده‌های فلزاتی چون طلا و پلاتین بین فضای خالی بین هسته و پوسته و احیای آن‌ها، نانوذرات فلزی را بین هسته و پوسته ایجاد کردند.

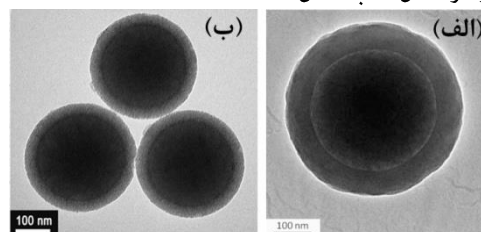
ژانگ و همکاران پوششی از پلی‌استایرن بر روی ذرات سیلیکا با قطر ۱۸۰ nm ایجاد کرده و در ادامه با استفاده از عامل هدایت هدایت کننده ساختار CTAB و پیش‌ماده بیس (تری‌اتوکسی-سیلیل) اتان پوسته PMO را بر روی سیلیکای پوشش داده شده با پلی‌استایرن سنتز کردند [۳۷]. با حذف لایه پلی‌استایرن و CTAB به وسیله تترا هیدرو فوران^۵ و اتانول داغ، نانوساختار جقجه‌ای PMO به قطر حدود ۳۰۰ nm و ضخامت پوسته حدود ۳۰ nm و با مساحت سطح $6.4/6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ، حجم حفره $1.38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ و اندازه حفره ۲/۶۳ nm ایجاد کردند. تصویر میکروسکپ الکترونی عبوری از ذرات سیلیکا، ذرات سیلیکا با پوشش پلی‌استایرن، ذرات سیلیکا با پوشش پلی‌استایرن و پوسته PMO و ذره با نانوساختار جقجه‌ای در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹. تصویر میکروسکپ الکترونی عبوری، (الف) ذرات سیلیکا، (ب) ذرات سیلیکا پوشش داده شده با پلی‌استایرن، (پ) ذرات سیلیکا با پوشش پلی استایرن و پوسته PMO و (ت) ذره با نانوساختار جقجه‌ای هسته سیلیکا و پوسته PMO [۳۷].

نانوساختارهای هسته-پوسته با هسته سیلیکای کروی و پوسته PMO با اتصال فنیلین از طریق فرایند سل-ژل در دمای ۲۵ °C توسط فروبا^۱ و همکاران سنتز شدند [۵۱]. در سنتز صورت گرفته از CTAB به عنوان هدایت کننده ساختار و ۴۱-بیس (تری-اتوکسی-سیلیل) بنزن^۲ به عنوان پیش‌ماده PMO استفاده شد. محصول به دست آمده ذرات با ساختار هسته سیلیکا و پوسته سیلیکا با قطر بین ۳۵۰ تا ۵۵۰ nm است. پوسته PMO در این ساختار ضخامت حدود ۷۵ nm و حفره‌هایی با میانگین ۱/۷ nm، سطح ویژه $7.09 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و حجم حفره $0.57 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ دارد. تصویر میکروسکپ الکترونی عبوری این ساختار در شکل ۸-الف نشان داده شده است.

از ذرات پلی‌استایرن نیز می‌توان جهت ایجاد نانوساختارهای هسته-پوسته PMO استفاده کرد. در این زمینه می‌توان به پژوهش صورت گرفته توسط ژانگ^۳ و همکاران اشاره کرد [۳۷]. در سنتز صورت گرفته از ذرات ۲۰۰ nm پلی‌استایرن به عنوان قالب، CTAB به عنوان هدایت کننده ساختار و بیس (تری‌اتوکسی-سیلیل) اتان به عنوان پیش‌ماده PMO استفاده شد. محصول واکنش، ذرات هسته-پوسته به قطر حدود ۳۲۰ nm و ضخامت پوسته حدود ۶۰ nm بود. تصویر میکروسکپ الکترونی عبوری این ساختار در شکل ۸-ب نشان داده شده است.



شکل ۸. تصویر میکروسکپ الکترونی عبوری نانوساختار هسته-پوسته، (الف) سیلیکا و PMO [۵۱] و (ب) پلی‌استایرن و PMO [۳۷].

۲-۲-۲-۲ نانوساختار جقجه‌ای PMO

یکی از پرکاربردترین ساختارهای PMO، نانوساختار جقجه‌ای است. در این گونه بین پوسته PMO و هسته عمدتاً اکسید فلزی، فضای خالی وجود دارد. سطح ویژه بالا و خواص ویژه‌ای که هسته این نانوساختارها (به عنوان مثال قابلیت جداسازی در PMO با هسته مگنتیت) در اختیار قرار می‌دهد سبب کاربرد فراوان آن‌ها بویژه در پزشکی و کاتالیزها شده‌است [۳۷، ۳۹، ۷].

در سال ۲۰۱۰ فروبا و همکاران با سنتز ساختار هسته-پوسته اشاره شده در بخش قبل در دمایی بیش از دمای محیط (بین ۶۰ تا ۱۰۰ °C) مشاهده کردند که هسته سیلیکایی منقبض شده و فضای خالی بین هسته سیلیکایی و پوسته PMO ایجاد می‌شود. بهترین نتیجه در نمونه سنتز شده در دمای ۶۰ °C مشاهده شد. ذرات سنتز شده در این دما دارای سطح ویژه $8.48 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ، اندازه حفره ۱/۶ nm و حجم حفره $0.54 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ بودند. همان طور که

^۱ Froba

^۲ 1,4-Bis(triethoxysilyl)benzene

^۳ Zhang

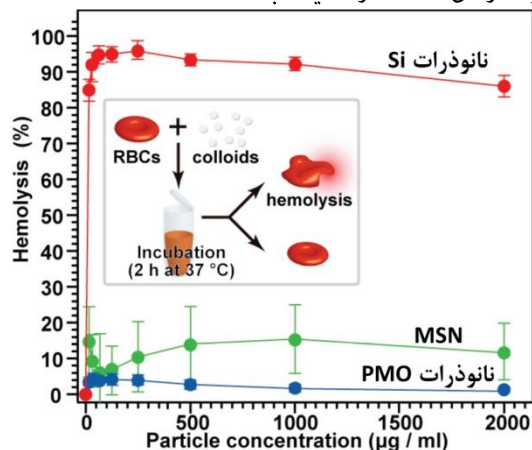
^۴ Lu

^۵ tetrahydrofuran

کنند و وارد بافت یا سلول‌های توده هدف مانند توده سرطانی شوند. همچنین زیست سازگاری نانوساختارهای PMO برای صدمه زدن به سلول‌ها و بافت‌های سالم بدن بسیار مهم است. علاوه بر این نانوساختارهای PMO باید زیست تخریب پذیری کنترل شده‌ای داشته باشند تا با توجه به هدف مدنظر، پس از انجام مأموریت در محیط بدن تخریب و دفع شوند [۲۷، ۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۱، ۳۲]. در این بخش به زیست سازگاری نانوساختارهای PMO به صورت جداگانه پرداخته شده و در رابطه با سایر موارد مطرح شده، در میان بیان کاربردهای نانوساختارهای PMO بحث شده است.

۳-۱-۱-۳ زیست سازگاری نانوساختارهای PMO

زیست سازگاری نانوساختارهای PMO بسیار متفاوت از ساختاری مشابه مانند MSN است. رفتار همولیتیک^۱ بین سه ساختار نانوذرات سیلیکا، نانوذرات مزوحفره سیلیکا و نانوذرات اورگانوسیلیکای مزوحفره با اتصال اتیلن در غلظت‌های مختلف طی دو ساعت مقایسه و در شکل ۱۱ نشان داده شده است [۵۵]. همان‌طور که در این شکل دیده می‌شود نانوذرات سیلیکا رفتار همولیتیک بسیار مخربی داشته و در نتیجه زیست سازگاری بسیار پایینی دارند. MSN زیست سازگاری بسیار بهتری دارد؛ با این وجود مقداری رفتار همولیتیک توسط این نانوذرات مشاهده می‌شود در نهایت نانوذرات PMO بیشترین زیست سازگاری را در میان این سه ساختار دارند به طوری پس از گذشت دو ساعت هیچ‌گونه رفتار همولیتیک توسط این نانوذرات مشاهده نمی‌شود. این امر به دلیل کاهش گروه‌های فعال سیلانول در سطح نانوساختارهای PMO در مقایسه با MSN است.

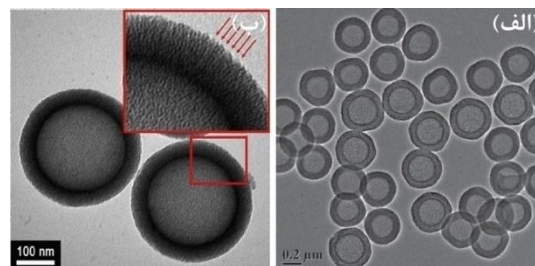


شکل ۱۱. میزان همولیز گلوبول‌های قرمز خون پس از قرارگیری در معرض غلظت‌های مختلف نانوذرات سیلیکا، MSN و PMO با اتصال اتیلن [۵۵].

تنگ و همکاران زیست‌سازگاری نانوساختارهای HPMO با اتصال اتان را بررسی کردند [۳۶]. در این بررسی مشخص شد که، ۸۶٪ از سلول‌های پایه کلیه‌ی انسان قرار گرفته به مدت ۲۴ ساعت در محیط نانوساختارهای HPMO با غلظت $1200 \mu\text{g.mL}^{-1}$ سالم می‌مانند. همچنین همولیز این نانوساختارها در محلول از غلظت

۳-۲-۲-۲ نانوساختار HPMO

سنتز این نوع نانوساختار نسبت به نانوساختار جققچه‌ای آسان‌تر است. با حذف کامل هسته مانند حذف هسته سیلیکایی به وسیله HF و یا NaOH [۷] و یا هسته پلی‌استایرن به وسیله تتراهیدروفوران [۳۷] می‌توان ساختار HPMO را ایجاد کرد. در پژوهشی هسته‌ی سیلیکایی در هیدروکسید سدیم با pH ۱۳ حل شد و HPMO با میانگین قطر ۵۰ nm به دست آمد [۵۳]. در پژوهش دیگری هسته‌ی سیلیکایی به وسیله‌ی اسید هیدرو فلوریک حذف و HPMO با میانگین قطر ۲۰۰ nm و ضخامت پوسته ۸۰ nm به دست آمد [۷]. تصویر میکروسکپ الکترونی عبوری این ساختار در شکل ۱۰-الف نشان داده شده است. همچنین ژانگ و همکاران حول ذرات ۲۰۰ nm پلی‌استایرن، PMO را سنتز کرده و سپس با حذف کامل پلی‌استایرن به وسیله تتراهیدروفوران به نانوساختار HPMO با قطر حدود ۳۰۰ nm و ضخامت پوسته حدود ۵۰ nm دست یافتند [۳۷]. تصویر میکروسکپ الکترونی عبوری این ساختار در شکل ۱۰-ب نشان داده شده است.



شکل ۱۰. تصویر میکروسکپ الکترونی عبوری، الف) ذرات سیلیکا، ب) ذرات سیلیکا پوشش داده شده با پلی‌استایرن، پ) ذرات سیلیکا با پوشش پلی‌استایرن و پوسته PMO و ت) ذره با نانوساختار جققچه‌ای هسته سیلیکا و پوسته PMO [۳۷].

۳-۳ کاربردهای نانوساختارهای اورگانوسیلیکای مزوحفره تناوبی

نانوساختارهای PMO به علت ماهیت شیمیایی آلی-معدنی در دیواره‌ی خود، کاربردهای فراوانی می‌توانند داشته باشند. در این نوشته توجه خود را معطوف به کاربرد نانوساختارهای PMO در پزشکی، کاتالیست‌ها و تصفیه آب می‌کنیم.

۳-۱-۳ استفاده از نانوساختارهای PMO در پزشکی

یکی از زمینه‌های بسیار مهم و مورد توجه کاربرد نانوساختارهای PMO، پزشکی است. نانوساختارهای PMO در مواردی مانند تصویربرداری، انتقال هدفمند دارو، ژن و پروتئین به کار برده می‌شوند. البته با پیشرفت گام‌به‌گام، پژوهشگران نانوساختارهای PMO را تهیه کرده‌اند که چند وظیفه مانند کمک به تصویر برداری از توده‌های سرطانی و همزمان دارورسانی به آن ناحیه را به صورت همزمان انجام دهند [۴۸، ۳۵، ۶، ۵].

نانوساختارهای PMO باید دارای شرایطی باشند تا قابلیت کاربرد در بدن موجود زنده مانند انسان را داشته باشند. اندازه کوچک در حد نانومتری یکی از ویژگی‌هایی است که تعیین کننده قابلیت استفاده از این نانوساختارها در محیط درون بدن موجود جاندار است. زیرا نانوساختارهای PMO باید در جریان خون بدن حرکت

^۱ hemolytic

۱۰ تا $200 \mu\text{g.L}^{-1}$ HPMO، کمتر از ۱/۱٪ است. همچنین طبق بررسی‌های خشاب^۱ و همکاران، نانوساختارهای چندپایه PMO با اتصال فنیلین و اتیلین تا غلظت $100 \mu\text{g.mL}^{-1}$ کاملاً زیست سازگارند.

۲-۱-۳- استفاده از نانوساختارهای PMO در انتقال دارو

بررسی‌های گسترده‌ای جهت استفاده از نانوساختارهای PMO در انتقال هدفمند دارو و نیز مواد رنگی جهت تخریب و یا عکس-برداری از توده‌های سرطانی انجام شده‌است. روش‌های مختلفی به منظور فعال‌سازی فرایند رهایش دارو یا عامل رنگی توسط نانوساختارهای PMO استفاده می‌شود. از میان این روش‌ها می‌توان به استفاده از اختلاف pH بین محیط سلول‌های سرطانی و جریان گردش خون، امواج ماوراء صوت متمرکز (HIFU)^۲ و فعال سازی دو فوتونی^۳ اشاره کرد. در ذیل مثال‌هایی از انتقال و رهایش دارو توسط نانوساختارهای PMO متفاوت و روش‌های فعال‌سازی مختلف بیان شده‌است.

پژوهش‌ها در سال ۲۰۱۰ نشان داد که رودامین B^۴ وارد شده به نانوساختار HPMO با اتصال اتیلینی رهایش موزونی در pH ۴ دارد [۵۲]. اولین مطالعات آزمایشگاهی جهت انتقال دارو در سال ۲۰۱۳ منتشر شد [۷]. ترکیبی شامل ۱۴٪ جرمی سیلیسین^۵ در ساختار HPMO وارد شد و سبب از بین رفتن ۸۸٪ سلول‌های سرطانی MDA-MB-231 گردید. همچنین نانوساختارهای راد و کروی PMO با اتصال اتیلین به منظور انتقال و رهایش داروی ضد سرطان داکسوروبیسین (DOX)^۶ استفاده شد [۲]. حداکثر قابلیت جذب و انتقال دارو توسط نانوساختار مربوطه ۲۲٪ جرمی به-دست آمد. این مقدار تقریباً دوبرابر MSN در شرایط مشابه است. این امر به علت فعل و انفعالات اجزای آلی نانوساختارهای PMO و مولکول‌های دارو است.

ها^۷ و همکاران در سال ۲۰۱۶ نانوساختارهای میله‌ای شکل PMO با اتصال سوسینامیک اسید^۸ و PMO با اتصال آمین را تهیه و جذب، انتقال و رهایش داروهای سولفا^۹ مانند سولفامرازین (SMR)^{۱۰}، سولفادیازین (SDZ)^{۱۱} و فموتیدین (FAMO) را با موفقیت انجام دهند [۵]. در آزمون‌های انجام شده، PMO با اتصال سوسینامیک اسید، درصد بالاتری از جذب دارو را نشان داد. این امر به علت عملکرد گروه کربوکسیلیک در نانوساختار PMO با اتصال سوسینامیک اسید است که در جذب گروه آمین دارو به خوبی عمل می‌کند. اما اتصال آمین در PMO با اتصال آمین، سبب دفع گروه آمین دارو می‌شود. میزان جذب

داروهای SMR، SDZ و FAMO در ساختار PMO با اتصال سوسینامیک اسید به ترتیب ۳۱، ۲۸ و ۳۷٪ جرمی جذب می‌باشد. رهایش داروها در pH ۴ (دستگاه گوارش) و ۷/۴ (pH خون و بافت‌های دیگر بدن) آزموده شد. هر دو نانوساختار PMO رهایش بلندمدت دارو موفق بودند اما عملکرد PMO با اتصال سوسینامیک اسید در این زمینه بهتر بود. همچنین رهایش در pH ۴ به مراتب بیشتر صورت گرفت.

بین^{۱۲} و همکاران با ایجاد PMO با اتصال‌هایی از اتان و کورکومین^{۱۳} توانستند ساختاری جهت انتقال دارو ایجاد کنند که خود خاصیت آنتی اکسیدان و فلوئورسانس دارد [۶]. بدین ترتیب این ساختار خود به درمان سرطان کمک می‌کند و در بدن و توده-های سرطانی قابل ردیابی است. آن‌ها به منظور بررسی انتقال دارو، از عامل رنگی رودامین بی و سلول‌های سرطانی HaLa استفاده کردند. همچنین با ایجاد غشای دولایه لیپیدی PMO را کپسوله کردند. ایجاد غشای دولایه لیپیدی سبب جذب موفقی آمیز PMO می‌شود. جهت بازکردن حفره‌های پوشیده شده، تریتون-ایکس^{۱۴} به PMO جذب دارو کرده و کپسوله شده اضافه شد. ذرات پس از ۲۴ ساعت نگهداری در کنار سلول‌های سرطانی جذب آن‌ها شده و رهایش دارو را انجام می‌دهند.

خشاب و همکاران توانستند با استفاده از نانوساختارهای تک‌پایه PMO با اتصال پارافنیلین و اتیلین جذب و رهایش دو دارو را در ساختار یک PMO با موفقیت انجام دهند [۴۸]. آن‌ها ابتدا توانستند ۱۸٪ جرمی عامل رنگی پروپیدیوم دید^{۱۵} را وارد ساختار کنند و پس از شست و شو به وسیله آب ۲۴٪ جرمی داروی ضد سرطان DOX را وارد نانوساختار PMO کنند. به دلیل آبرگریز بودن ماهیت ساختارها، شست و شو سبب خروج داروی جذب شده به حفره‌ها نمی‌شود. مجموع داروی وارد ساختار شده ۴۲٪ جرمی بود. این نانوساختار همراه با رهایش داروهای جذب شده توانستند ۷۰٪ از سلول‌های سرطانی را از بین ببرند.

مطالعات، افزایش تاثیر ضد سرطانی درمان را با تلفیق درمان با PMO و HIFU نشان می‌دهد [۵۸-۵۶]. انرژی HIFU به صورت موضعی جهت گرم نمودن و نابودی بافت‌های آسیب‌دیده و یا مضر استفاده می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که استفاده همزمان از نانوساختارهای HPMO با اتصال فنیلین و حاوی DOX و HIFU متمرکز بر ناحیه سرطانی سبب افزایش رهایش دارو در ناحیه هدف و نیز سبب کاهش ۷۳٪ جرم تومور می‌شود [۵۷].

فعال‌سازی دوفتونی در تصویربرداری و درمان فوتو دینامیک کاربرد فراوانی دارد [۶۰، ۵۹، ۳۵]. پژوهشگران با پیش‌مادی اتصالی اتیلین و مولکول 2PS موفق به ساخت نانوساختار PMO با خاصیت حساس به دو فوتونی شدند [۶۰]. آن‌ها همچنین نانوذرات طلا را وارد هسته PMO کردند و توانستند به‌وسیله فعال سازی با لیزر حدود ۴۰٪ از سلول‌های سرطانی MCF-7 را از بین ببرند. در ادامه پژوهش، درمان همزمان فوتودینامیک و

¹ Khashab

² High intensity focused ultrasound

³ Two-photon excitation

⁴ Rhodamine B

⁵ silibinin

⁶ doxorubicin

⁷ Ha

⁸ succinamic acid

⁹ sulpha

¹⁰ sulfamerazine

¹¹ sulfadiazine

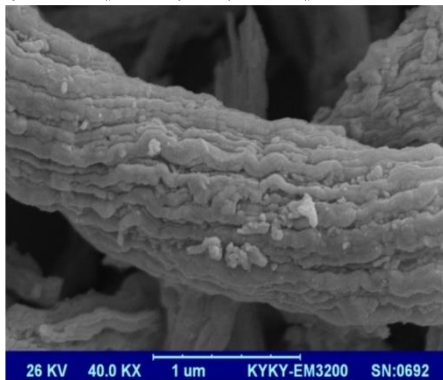
¹² Bein

¹³ curcumin

¹⁴ Triton-x

¹⁵ propidium iodide

کاتالیستی بازده ۹۶٪ داشت و تا ۶ بار استفاده مجدد، بازده واکنش بیش از ۹۰٪ باقی ماند. همچنین گروه الهامی فر به همین روش موفق به تهیه PMO بر پایه مایع ینی عاملی شده با مس شده و نانوساختار به دست آمده را با موفقیت به عنوان کاتالیست واکنش بیگینلی^۴ استفاده کردند. آن‌ها در این مورد دی-هیدروپیریمیدینون^۵ را با بازده ۹۷٪ از بنزالدهید، اوره، متیل-استون استات و PMO یاد شده به عنوان کاتالیست، سنتز کردند.



شکل ۱۳: تصویر SEM از PMO بر پایه مایع ینی و عاملی شده با کربنات پتاسیم [۶۲].

ساختارهای HPMO و نانوجقجه‌ای نیز جهت استفاده در کاتالیست‌ها بسیار جذاب می‌باشند. در این رابطه می‌توان به استفاده از نانوکاتالیست PMO نانوجقجه‌ای همراه با نانوذرات احیا شده در فضای خالی بین پوسته PMO و هسته سیلیکایی جهت اکسایش انواع الکل‌های بنزیلیک^۶ و آلیلیک^۷ با استفاده از اکسیژن مولکولی اشاره کرد [۳۹]. بازده واکنش کاتالیستی عموماً بالای ۹۰٪ و انتخاب‌پذیری بالای ۹۹٪ می‌باشد. همچنین نانوساختار جقجه‌ای حاوی طلا به منظور کاهش انتخابی نیتروآرن‌ها^۸ مانند ۲-نیتروآنیلین^۹ یا ۴-آمینوهنول^{۱۰} همراه با سدیم بروهیدرید استفاده شد [۶۳]. البته یانگ و همکاران گزارش کردند که نانوذرات تنهای طلای اتصال یافته در داخل نانوساختارهای HPMO ویژگی‌های کاتالیستی بهتری برای کاهش ۴-نیتروفنول^{۱۱} نسبت به نانوجقجه‌ها PMO دارند [۶۴].

۳-۱- استفاده از نانوساختارهای PMO در تصفیه آب

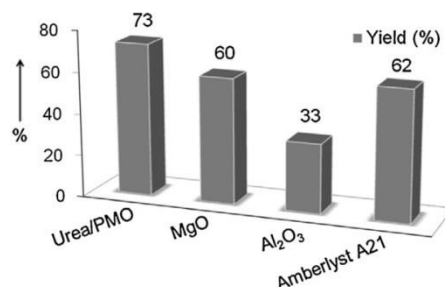
علاوه بر پزشکی و کاتالیست‌ها، نانوساختارهای PMO را می‌توان به منظور تصفیه آب از نمک و یون‌های فلزی مختلف به وسیله جذب و یا تعویض ینی استفاده کرد. در این رابطه نانوساختارهای PMO مختلف طراحی و سنتز شده و حذف یون‌های فلزات سنگین مانند Cd(II)، Hg(II)، Pb(II) و غیره توسط این نانوساختارها آزموده شده است [۶۵، ۶۶، ۵۰، ۴۱، ۱۴].

داروی DOX انتقال یافته توسط نانوساختارهای PMO مذکور مورد آزمون قرار گرفت که نابودی ۷۵٪ سلول‌های سرطانی را در پی داشت.

۳-۱- استفاده از نانوساختارهای PMO در فرایندهای کاتالیستی

یک کاتالیزو خوب باید نسبت سطح به حجم بالایی داشته باشد زیرا که سطح ماده محل انجام واکنش‌های کاتالیستی است. نانوساختارهای PMO با حفره‌های نانومتری و نیز با اندازه زیرمیکرون سبب کم شدن فاصله واکنش دهنده‌ها و محصولات و کارآمدی بیشتر این مواد به عنوان کاتالیست و یا پایه کاتالیست می‌شوند. همچنین نانوساختارهای HPMO و یا نانوساختارهای جقجه‌ای می‌توانند به عنوان نانوراکتور عمل کنند. با توجه به موارد ذکر شده، نانوساختارهای PMO به صورت گسترده‌ای در کاتالیز فرایندهای آلی مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

در پژوهشی ژائو^۱ و همکاران با موفقیت از PMO با اتصال اوره-پیریدین به عنوان کاتالیست واکنش هنری^۲ استفاده کردند [۶۱]. آن‌ها به بازده بالا نسبت به کاتالیست‌های جامد دیگر و قابلیت استفاده مجدد تا بیش از ۶ بار جهت سنتز نیتروالکل‌ها از آلدئیدهای آروماتیک دست یافتند. بازده سنتز ۲-نیترو-۱-فنیل-اتانول از مواد اولیه بنزالدهید و نیترومتان توسط PMO با اتصال اوره-پیریدین و چند کاتالیزور جامد دیگر در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۱۲: بازده سنتز ۲-نیترو-۱-فنیل-اتانول از مواد اولیه بنزالدهید و نیترومتان توسط PMO با اتصال اوره-پیریدین و چند کاتالیزور جامد دیگر [۶۱].

الهامی فر و کاظم‌پور موفق به ساخت PMO بر پایه مایع ینی و عاملی شده با کربنات پتاسیم شدند [۶۲]. PMO مذکور دارای ساختار میکرومتری طناب مانند با حفراتی به قطر ۷/۲ nm بود (شکل ۱۳). نانوساختار به دست آمده جهت کاتالیست واکنش تراکم نوناگل^۳ با موفقیت استفاده شد. جهت انجام واکنش نوناگل به طور معمول کاتالیست‌های همگن مانند K₂CO₃، KHCO₃ و NaHCO₃ استفاده می‌شوند اما کاتالیست‌های همگن به دلیل دشواری جداسازی و استفاده مجدد، آلودگی محصول و آلودگی محیطی، مناسب نیستند. در این راستا از نانوساختار PMO بر پایه مایع یونی و عاملی شده با کربنات پتاسیم جهت تراکم بندالزهدید با اتیل سیانوآستات در حضور حلال اتانول استفاده شد. واکنش

⁴ biginelli

⁵ dihydropyrimidinone

⁶ benzylic

⁷ allylic

⁸ nitroarene

⁹ 2-nitroaniline

¹⁰ 4-aminoaniline

¹¹ 4-nitrophenol

¹ Zhao

² Henry

³ Knoevenagel

۵- منابع:

- [1] J. Croissant, X. Cattoën, M. Wong Chi Man, P. Dieudonné, C. Charnay, L. Raehm, J.-O. Durand, *Advanced Materials*, 27, 145-149, (2015).
 - [2] J. Croissant, X. Cattoën, M.W.C. Man, A. Gallud, L. Raehm, P. Trens, M. Maynadier, J.-O. Durand, *Advanced Materials*, 26, 6174-6180, (2014).
 - [3] A.S. Manchanda, M. Kruk, *Microporous and Mesoporous Materials*, 222, 153-159, (2016).
 - [4] J.G. Croissant, X. Cattoën, M. Wong Chi Man, J.-O. Durand, N.M. Khashab, *Nanoscale*, 7, 20318-20334, (2015).
 - [5] S. Parambadath, A. Mathew, M.J. Barnabas, K.M. Rao, C.-S. Ha, *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 174-184, (2016).
 - [6] S. Datz, H. Engelke, C.v. Schirnding, L. Nguyen, T. Bein, *Microporous and Mesoporous Materials*, 225, 371-377, (2016).
 - [7] Y. Chen, P. Xu, H. Chen, Y. Li, W. Bu, Z. Shu, Y. Li, J. Zhang, L. Zhang, L. Pan, X. Cui, Z. Hua, J. Wang, L. Zhang, J. Shi, *Advanced Materials*, 25, 3100-3105, (2013).
 - [8] K. Qian, F. Liu, J. Yang, X. Huang, W. Gu, S. Jambhrunkar, P. Yuan, C. Yu, *RSC Advances*, 3, 14466-14472, (2013).
 - [9] M. Waki, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Angewandte Chemie International Edition*, 50, 11667-11671, (2011).
 - [10] Y. Li, A. Keilbach, M. Kienle, Y. Goto, S. Inagaki, P. Knochel, T. Bein, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 17338-17344, (2011).
 - [11] H.-Y. Wu, F.-K. Shieh, H.-M. Kao, Y.-W. Chen, J.R. Deka, S.-H. Liao, K.C.W. Wu, *Chemistry - A European Journal*, 19, 6358-6367, (2013).
 - [12] Z. Teng, X. Su, Y. Zheng, J. Zhang, Y. Liu, S. Wang, J. Wu, G. Chen, J. Wang, D. Zhao, G. Lu, *Journal of the American Chemical Society*, 137, 7935-7944, (2015).
 - [13] Y. Li, A. Keilbach, N. Mizoshita, S. Inagaki, T. Bein, *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 50-55, (2014).
 - [14] P. Rekha, V. Sharma, P. Mohanty, *Microporous and Mesoporous Materials*, 219, 93-102, (2016).
 - [15] N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chemical Society Reviews*, 40, 789-800, (2011).
- ها^۱ و همکاران از PMO با اتصال اوره و عاملی شده به وسیله سولفونیک اسید جهت حذف یون Co^{2+} به وسیله جذب انتخابی استفاده کردند [۶۶]. PMO عاملی شده با ۶٪ سولفونیک اسید بهترین عملکرد را از خود نشان داد. این نانوساختار، جذب انتخابی ۹۶/۱٪ و میزان جذب ۳۷/۳۱ mg/g را از خود نشان داد.
- نانوساختار PMO با اتصال سولفید توسط سیپرا^۲ و همکاران تهیه و جهت حذف یون Hg(II) با موفقیت استفاده شد [۶۵]. قدرت جذب بالای یون Hg(II) توسط این ساختار به دلیل وجود گروه-های دی سولفید است. قدرت جذب یون Hg(II) توسط این نانوساختارها در pH ۱ برابر با ۳۲۹ mg.g-1 بوده که در pH ۵ به ۳۶۳ mg.g-1 می رسد. در pH پایین، یون های H^+ و H_3O^+ و Hg^{2+} در اتصال به سایت های جذب بر روی دیواره PMO با یکدیگر رقابت می کنند که این مسئله با افزایش pH کم می شود. این نانوساختار در جذب یون Hg(II) انتخاب پذیری بسیار خوبی دارد به صورتی که با وجود جذب بالای Hg(II) ، جذب بسیار پایینی از یون های Ni(II) ، Cu(II) و Cd(II) نشان می دهد.
- اسمارت^۳ و همکاران لایه ای به ضخامت تقریبی ۱ μm را بر سطح آلومینا پوشش داده شده به وسیله تیتان، ایجاد کردند [۵۰]. آن ها با استفاده از روش تقطیر غشایی^۴، ساختار ایجاد شده را حذف شوری از آب با غلظت های مختلف NaCl آزمودند. در این پژوهش از دو نوع کوپلیمر F68 و F127 و نیز کلسینه کردن در هوا و گاز خنثی جهت ایجاد نانوساختارهای PMO استفاده شد و بدین ترتیب چهارنوع PMO بوجود آمد. بررسی ها نشان داد که کلسینه کردن در هوا به دلیل انجام واکنش های بسیار گرمای تجزیه عامل سطحی، سبب ایجاد حفره های کوچک و کم شدن سطح ویژه می شود. تمامی چهار ساختار آزموده شده ۹۹/۹٪ از نمک را جذب کردند که نسبت به غشاهای ژئولیتی و پلیمری عملکرد خوبی است. اما در نفوذ فلاکس نسبت به غشاهای پلیمری عملکرد ضعیفتری داشتند.
- #### ۴- نتیجه گیری
- نانوساختارهای PMO با ماهیت آلی و معدنی دیواره ها، منحصر- به فرد هستند و قابلیت های فراوانی را از خود نشان می دهند. از جمله این قابلیت ها می توان به زیست سازگاری؛ داشتن تخلخل- های موزون؛ مهندسی سطح داخلی و خارجی از طریق شیمی شناخته شده سیلیکن اشاره کرد. این نانوساختارها در شکل ها و اندازه های مختلف نانو و میکرومتری با حفرات نانومتری سنتز شده اند. با توجه به ویژگی های منحصر- به فرد این مواد، کاربردهای گوناگونی مانند استفاده به عنوان کاتالیست، استفاده در پزشکی و انتقال دارو در بدن و نیز تصفیه آب، می توان برای این مواد متصور بود. با توجه به موارد ذکر شده، این مواد افق روشنی در علوم مختلف ایجاد کرده و در سال های اخیر بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته اند.

¹ Ha

² Sierra

³ Smart

⁴ membrane distillation



- [32] T. Asefa, M.J. MacLachlan, N. Coombs, G.A. Ozin, *Nature*, 402, 867-871, (1999).
- [33] B.J. Melde, B.T. Holland, C.F. Blanford, A. Stein, *Chemistry of Materials*, 11, 3302-3308, (1999).
- [34] P. Van Der Voort, D. Esquivel, E. De Canck, F. Goethals, I. Van Driessche, F.J. Romero-Salguero, *Chemical Society Reviews*, 42, 3913-3955, (2013).
- [35] J.G. Croissant, S. Picard, D. Aggad, M. Klausen, C. Mauriello Jimenez, M. Maynadier, O. Mongin, G. Clermont, E. Genin, X. Cattoen, M. Wong Chi Man, L. Raehm, M. Garcia, M. Gary-Bobo, M. Blanchard-Desce, J.-O. Durand, *Journal of Materials Chemistry B*, 4, 5567-5574, (2016).
- [36] X. Ma, J. Zhang, M. Dang, J. Wang, Z. Tu, L. Yuwen, G. Chen, X. Su, Z. Teng, *Journal of Colloid and Interface Science*, 475, 66-71, (2016).
- [37] L. Yang, H. Guo, L. Wang, J. Zhang, *Microporous and Mesoporous Materials*, 239, 173-179, (2017).
- [38] H. Djojoputro, X.F. Zhou, S.Z. Qiao, L.Z. Wang, C.Z. Yu, G.Q. Lu, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 6320-6321, (2006).
- [39] J. Liu, H.Q. Yang, F. Kleitz, Z.G. Chen, T. Yang, E. Strounina, G.Q. Lu, S.Z. Qiao, *Advanced Functional Materials*, 22, 591-599, (2012).
- [40] B. Guan, Y. Cui, Z. Ren, Z.-a. Qiao, L. Wang, Y. Liu, Q. Huo, *Nanoscale*, 4, 6588-6596, (2012).
- [41] M.K. Dinker, P.S. Kulkarni, *Microporous and Mesoporous Materials*, 230, 145-153, (2016).
- [42] C.X. Lin, Z. Li, S. Brumbley, L. Petrasovits, R. McQualter, C. Yu, G.Q. Lu, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 7565-7571, (2011).
- [43] L. Zhang, S.Z. Qiao, Y.G. Jin, Z.G. Chen, H.C. Gu, G.Q. Lu, *Advanced Materials*, 20, 805-809, (2008).
- [44] S.Z. Qiao, C.Z. Yu, W. Xing, Q.H. Hu, H. Djojoputro, G.Q. Lu, *Chemistry of Materials*, 17, 6172-6176, (2005).
- [45] E.-B. Cho, D. Kim, M. Jaroniec, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 4897-4902, (2008).
- [46] P. Mohanty, K. Landskron, *Nanoscale Research Letters*, 4, 1524-1529, (2009).
- [47] P. Mohanty, K. Landskron, *Nanoscale Research Letters*, 4, 169-172, (2009).
- [48] J.G. Croissant, Y. Fatieiev, H. Omar, D.H. Anjum, A. Gurinov, J. Lu, F. Tamanoi, J.I. Zink, N.M. Khashab, *Chemistry – A European Journal*, 22, 9607-9615, (2016).
- [16] Y. Yamamoto, H. Takeda, T. Yui, Y. Ueda, K. Koike, S. Inagaki, O. Ishitani, *Chemical Science*, 5, 639-648, (2014).
- [17] K.-i. Yamanaka, T. Okada, Y. Goto, M. Ikai, T. Tani, S. Inagaki, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 14865-14871, (2013).
- [18] N. Mizoshita, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Tani, S. Inagaki, *Chemistry of Materials*, 22, 2548-2554, (2010).
- [19] D. Lin, L. Hu, S.H. Tolbert, Z. Li, D.A. Loy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 419, 6-11, (2015).
- [20] D. Esquivel, E. De Canck, C. Jimenez-Sanchidrian, P. Van Der Voort, F.J. Romero-Salguero, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 10990-10998, (2011).
- [21] D. Esquivel, C. Jimenez-Sanchidrian, F.J. Romero-Salguero, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 724-733, (2011).
- [22] L. Huang, Y. Chen, S. Bian, Y.-F. Huang, Z.-Q. Tian, D. Zhan, *Chemistry – A European Journal*, 20, 724-728, (2014).
- [23] D. Lin, L. Hu, H. You, S.H. Tolbert, D.A. Loy, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 406, 139-143, (2014).
- [24] J.G. Croissant, O. Mongin, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, X. Cattoen, M. Wong Chi Man, V. Stojanovic, C. Charnay, M. Maynadier, M. Gary-Bobo, M. Garcia, L. Raehm, J.-O. Durand, *Journal of Materials Chemistry B*, 3, 5182-5188, (2015).
- [25] A. Noureddine, L. Lichon, M. Maynadier, M. Garcia, M. Gary-Bobo, J.I. Zink, X. Cattoen, M. Wong Chi Man, *Nanoscale*, 7, 11444-11452, (2015).
- [26] Y. Fatieiev, J.G. Croissant, S. Alsaieri, B.A. Moosa, D.H. Anjum, N.M. Khashab, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 24993-24997, (2015).
- [27] J.G. Croissant, C. Mauriello-Jimenez, M. Maynadier, X. Cattoen, M. Wong Chi Man, L. Raehm, O. Mongin, M. Blanchard-Desce, M. Garcia, M. Gary-Bobo, P. Maillard, J.-O. Durand, *Chemical Communications*, 51, 12324-12327, (2015).
- [28] Y. Fatieiev, J.G. Croissant, K. Julfakyan, L. Deng, D.H. Anjum, A. Gurinov, N.M. Khashab, *Nanoscale*, 7, 15046-15050, (2015).
- [29] N. Mizoshita, S. Inagaki, *Angewandte Chemie International Edition*, 54, 11999-12003, (2015).
- [30] S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature*, 416, 304-307, (2002).
- [31] S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Journal of the American Chemical Society*, 121, 9611-9614, (1999).

- El Cheikh, V. Hugues, M. Auffan, C. Frochot, A. Morère, P. Maillard, M. Blanchard-Desce, M.J. Sailor, M. Garcia, J.-O. Durand, F. Cunin, 26, 7643-7648, (2014).
- [60] J. Croissant, D. Salles, M. Maynadier, O. Mongin, V. Hugues, M. Blanchard-Desce, X. Cattoën, M. Wong Chi Man, A. Gallud, M. Garcia, M. Gary-Bobo, L. Raehm, J.-O. Durand, Chemistry of Materials, 26, 7214-7220, (2014).
- [61] P. Borah, J. Mondal, Y. Zhao, Journal of Catalysis, 330, 129-134, (2015).
- [62] D. Elhamifar, S. Kazempoor, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 415, 74-81, (2016).
- [63] H. Zou, R. Wang, X. Li, X. Wang, S. Zeng, S. Ding, L. Li, Z. Zhang, S. Qiu, Journal of Materials Chemistry A, 2, 12403-12412, (2014).
- [64] Y. Yang, W. Zhang, Y. Zhang, A. Zheng, H. Sun, X. Li, S. Liu, P. Zhang, X. Zhang, Nano Research, 8, 3404-3411, (2015).
- [65] M. Imamoglu, D. Pérez-Quintanilla, I. Sierra, Microporous and Mesoporous Materials, 229, 90-97, (2016).
- [66] S.H. Lee, S.S. Park, S. Parambadath, C.-S. Ha, Microporous and Mesoporous Materials, 226, 179-190, (2016).
- [49] J.Y. Shi, C.A. Wang, Z.J. Li, Q. Wang, Y. Zhang, W. Wang, Chemistry – A European Journal, 17, 6206-6213, (2011).
- [50] Y. Chua, C.X.C. Lin, F. Kleitz, S. Smart, Desalination, 370, 53-62, (2015).
- [51] S. Haffer, M. Tiemann, M. Fröba, Chemistry – A European Journal, 16, 10447-10452, (2010).
- [52] W. Guo, J. Wang, S.-J. Lee, F. Dong, S.S. Park, C.-S. Ha, Chemistry – A European Journal, 16, 8641-8646, (2010).
- [53] N. Koike, T. Ikuno, T. Okubo, A. Shimojima, Chemical Communications, 49, 4998-5000, (2013).
- [54] N.S. Kehr, Biomacromolecules, 17, 1117-1122, (2016).
- [55] C. Urata, H. Yamada, R. Wakabayashi, Y. Aoyama, S. Hirose, S. Arai, S. Takeoka, Y. Yamauchi, K. Kuroda, Journal of the American Chemical Society, 133, 8102-8105, (2011).
- [56] Y. Chen, Q. Meng, M. Wu, S. Wang, P. Xu, H. Chen, Y. Li, L. Zhang, L. Wang, J. Shi, Journal of the American Chemical Society, 136, 16326-16334, (2014).
- [57] X. Qian, W. Wang, W. Kong, Y. Chen, RSC Advances, 4, 17950-17958, (2014).
- [58] X. Qian, W. Wang, W. Kong, Y. Chen, Journal of Nanomaterials, 2014, 8, (2014).
- [59] E. Secret, M. Maynadier, A. Gallud, A. Chaix, E. Bouffard, M. Gary-Bobo, N. Marcotte, O. Mongin, K.