

ساخت و شناسایی ترکیب هیبریدی آلی-فلزی مغناطیسی ۴-هیدروکسی ال-پرولین تثبیت شده بر روی Fe-MCM-41

هانی صیاحی*، فرشید محسن زاده، حسین فرهنگیان، حسین رضا دارابی، کیومرث آقاپور

^۱ پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران ۱۴۹۶۸۱۳۱۵۱، ایران

Email: sayahi@ccerci.ac.ir

چکیده:

بستر مغناطیسی Fe-MCM-41 از روش سل-ژل با استفاده از محلول نمک‌های آهن ۲ و ۳ ظرفیتی در سدیم سیلیکات و ستیل تری‌متیل آمونیوم برماید تهیه شد. این بستر سنتز شده دارای خاصیت مغناطیسی می‌باشد. سپس ترکیب ۳-کلروپروپیل تری‌متوکسی سیلان بر روی بستر مزوپور مغناطیسی Fe-MCM-41 نشانده شد. در مرحله بعد با اتصال ۴-هیدروکسی ال-پرولین بر روی بستر عامل‌دار Cl-pFeMCM-41، یک ترکیب هیبریدی آلی-فلزی مغناطیسی همراه با کایرالیته 4-OH-L-Prol-Cl-pFeMCM-41 سنتز شد. در بررسی‌های انجام شده مشخص شد که تقریباً ۴ درصد ۴-هیدروکسی ال-پرولین بر روی بستر Cl-pFeMCM-41 تثبیت شده است. ترکیبات سنتز شده با تکنیک‌های مختلف از قبیل SEM، EDX، IR، VSM و TGA مورد بررسی قرار گرفته‌اند.

واژگان کلیدی: ترکیب هیبریدی آلی-معدنی، سطح اصلاح شده، بستر سیلیکای مزوپور، ترکیب مغناطیسی

۱-مقدمه

البته اصطلاح نانوپور نیز به تازگی برای این ترکیبات بکار برده می‌شود که به احتمال زیاد به حفره‌هایی اشاره دارد که اندازه‌ی آنها در حد نانومتر می‌باشد [۹-۱۰].

ایجاد فاصله‌دهنده آلی در چارچوب مواد سیلیکاتی می‌تواند خواص مطلوبی برای استفاده به عنوان کاتالیست از خود نشان دهد. البته مواد مزوپور معمولاً به تنهایی بعنوان کاتالیست بکار نمی‌روند، بلکه در بیشتر موارد عوامل کاتالیستی با وارد نمودن سایت‌های فعال در دیواره‌های سیلیس یا رسوب دادن گونه فعال روی سطح داخلی ماده مزوپور تهیه می‌شوند. مزیت استفاده از جامدات مزوپور به عنوان کاتالیست، از یک سو بدلیل حفرات نسبتاً بزرگی است که انتقال جرم را آسان می‌نماید و از سوی دیگر مساحت سطح بسیار زیادی است که تراکم بالای سایت‌های فعال به ازای جرم ماده را در بر دارد. جهت اصلاح مواد مزوپور در اغلب موارد از روشهای اصلاح گروه‌های سیلانول موجود بر روی سطح سیلیس مزوپور استفاده می‌گردد.

تحقیق و کاربرد در زمینه MCM-41 بطور قابل ملاحظه‌ای در چند سال اخیر افزایش یافته است. برتری خاص این عضو از سایر اعضای خانواده غربال‌های مولکولی در پایداری MCM-41 در مقابل شرایط دمایی مختلف و دسترسی آسان‌تر آن می‌باشد [۱۱]. ساختار MCM-41 در ابتدا با روش قدیمی سنتز ژئولیت‌ها با استفاده از یک سیستم ماده فعال سطحی کاتیونی آلکیل تری‌متیل آمونیوم در محیط بازی تهیه می‌شد که اندازه حفرات بستگی به طول زنجیره آلکیلی استفاده شده تقریباً ۸ تا ۱۶ اتم کربن داشت. تلاشهای بعدی نشان داد که این ساختار را می‌توان در محیط‌های اسیدی با استفاده از آمین‌های خنثی و مواد فعال سطحی غیریونی نیز تهیه نمود. همچنین ثابت شده است که امروزه سنتز MCM-41 توسط طیف وسیعی از سورفکتانت‌ها و با شرایط سنتزی بسیار متنوعی امکان‌پذیر می‌باشد [۱۲-۱۸]. از سوی دیگر بررسی‌های انجام شده حاکی از آن است که دانسیته گروه‌های سیلانول در مواد مزوپور به خصوص MCM-41 کمتر از سیلیس هیدروکسیل معمولی می‌باشد. دانسیته

در این چند سال اخیر تلاشی همه جانبه جهت دسترسی به تکنولوژی‌هایی که در عین کارآمدی جهت استفاده در صنایع مختلف از جمله کاتالیست‌های جامد، اپتیک، حسگرها، جاذب‌ها، سیستم‌های زیستی، داروسازی و آهسته رهش دارویی که با محیط زیست هم سازگار باشند، صورت گرفته است [۱-۳].

مواد هیبریدی آلی-معدنی از ۲ بخش آلی و معدنی تشکیل شده‌اند که بصورت تنگاتنگ از هم‌تأثیری متقابل عمل می‌کنند. با وجود اینکه این مواد از ۲ و یا چند ماده که از نظر شکل و ترکیب شیمیایی متفاوت تشکیل شده‌اند، به هم آمیخته می‌شوند [۴-۵].

بخش معدنی آن معمولاً بر پایه مواد سیلیکاتی می‌باشد که به شکل مواد جامد مزوپور از ساختار بلوری منظم و حفرات یکدست با مساحت سطح بالا تشکیل شده‌اند. علاوه بر آن این مواد از پایداری دمایی و شیمیایی بالایی برخوردارند. با اتصال جزء آلی (با خصلت‌های شیمیایی گوناگونی از جمله اسیدی، بازی) و یا کمپلکس‌های آلی-فلزی به بخش معدنی می‌توان مواد هیبریدی آلی-معدنی جدیدی را طراحی نمود که در صنایع داروسازی و بیوشیمی و همچنین به عنوان فاز ساکن ستون کروماتوگرافی جهت جداسازی ترکیبات کایرال نقش بسزایی را ایفا کند [۶-۷].

از طرف دیگر امروزه مواد متخلخل غربال مولکولی^۱ دارای کاربردهای بسیاری در صنعت می‌باشند. یکی از ویژگی‌های این مواد قابلیت استفاده از آنها به عنوان کاتالیست یا بستر کاتالیستی می‌باشد. در همین راستا مطالعات و بررسی‌های گسترده‌ای بر روی مواد متخلخل انجام پذیرفته است. بر طبق تعریف آیوپاک (IUPAC) مواد متخلخل به سه دسته تقسیم می‌شوند:

الف) میکروپور: با اندازه حفره کمتر از ۲ نانومتر (ژئولیتها) [۸]
ب) مزوپور: با اندازه حفره ۲-۵۰ نانومتر (خانواده M41S) [۶]

پ) ماکروپور: با اندازه حفره بزرگتر از ۵۰ نانومتر

¹ Molecular Sieves

آلی - سیلیکایی توسط دو روش پیوندی (بر روی بستر سیلیکا) و خودتجمعی (اجزای اورگانوسیلانی در حضور سورفکتانت به عنوان قالب) ساخته می‌شوند. کاربردهای متعددی برای مواد مزوپوری هیبریدی آلی - سیلیکایی پیشنهاد شده است که در این میان می‌توان به مواد اپتیکی و حسگرها، کاتالیست‌های جامد، جاذب‌ها، سیستم‌های زیستی، داروسازی و آهسته‌رهش دارویی اشاره کرد [۲۶-۲۷].

در این مقاله به سنتز و شناسایی ترکیب هیبریدی آلی-فلزی مغناطیسی ۴-هیدروکسی ال-پرولین تثبیت شده بر روی Fe-MCM-41 خواهیم پرداخت که می‌تواند به عنوان یک ترکیب هیبریدی آلی-فلزی مغناطیسی کارآمد و مقرون به صرفه در سنتز ترکیبات آلی مورد استفاده قرار بگیرد.

۲- مواد و روش های سنتز

۲-۱- سنتز Fe-MCM-41

(الف) ۹/۹ گرم سدیم سیلیکات (آب شیشه) و ۳۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه در یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد و به مدت ۲ ساعت با سرعت ۷۵۰ دور در دقیقه با همزن مکانیکی در دمای اتاق هم خورد تا محلول کاملاً شفاف حاصل گردد. (ب) در ادامه در یک بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری ۸۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه و ۸/۱۲ گرم هگزادسیل تری‌متیل آمونیوم برمایید ریخته شده و به مدت دو ساعت با سرعت زیاد در دمای اتاق هم زده شده بطوریکه سوسپانسیون شیری رنگ با کف زیاد حاصل گردید. (ج) سپس در یک ظرف دیگر ۲/۵ میلی‌مول $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ و ۵ میلی‌مول $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ در ۵۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه حل شده و محلول حنایی رنگ بدست آمد.

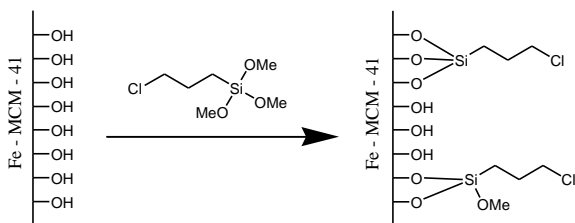
(د) پس از ۴۵ دقیقه محلول (ج) به یکباره به سوسپانسیون (ب) اضافه شده و سوسپانسیون زرد مایل به حنایی رنگ بدست آمد. پس از یک ساعت هم‌خوردن، محلول (الف) قطره قطره در مدت یک ساعت به سوسپانسیون (د)

گروه‌های سیلانول در سیلیس هیدروکسیل‌دار معمولی در حدود ۴-۶ گروه سیلانول به ازای هر نانومتر مربع می‌باشد. در MCM-41 دانسیته گروه سیلانول در حدود ۲-۳ در هر نانومتر مربع گزارش شده است [۱۸، ۱۹-۲۱].

از سوی دیگر اکسیدها و هیدروکسیدهای آهن که به اختصار همگی آنها را با نام اکسیدهای آهن می‌شناسند، نقش بسیار مهمی را در شاخه‌های مختلف فعالیت‌های بشری مانند شیمی زیست محیطی و صنعتی، علوم خوردگی، علوم معدنی، زمین شناسی، خاک شناسی، گیاه شناسی، زیست شناسی و دارو سازی ایفا می‌کنند. فعالیت در تمام این زمینه‌ها نیازمند سنتز و ساخت این اکسیدهای آهن می‌باشد. این امکان نیز وجود دارد که خواص این اکسیدهای آهن را مورد بررسی قرار داده یا از آنها برای انجام فرآیندهای دیگر به عنوان پیش ماده استفاده شود. از اکسیدهای آهن همچنین بعنوان سیستم‌های خاص برای بررسی مکانیسم‌های انحلال، جذب یونها و مولکول‌ها، فرآیندهای احیاء و واکنش‌های کاتالیزوری استفاده می‌شود [۲۲]. در این میان اکسید های آهن مغناطیسی به دلیل خواص مغناطیسی می‌توانند در کاربردهای متعدد کاتالیزوری، جذب و واجذب نیز استفاده شوند. بطوریکه این خاصیت مغناطیسی برای جمع آوری کاتالیزور از محیط واکنش پس از انجام فرآیند می‌تواند بسیار مقرون به صرفه و کارآمد باشد.

علاوه بر این، گونه‌ای از مواد هیبریدی مغناطیسی نیز وجود دارد که از مجموع دو جزء تشکیل شده است که ساختار مولکولی آن با ترکیب متفاوت جزء آلی و جزء معدنی به هم آمیخته شده اند [۲۳-۲۵]. بخش معدنی این ترکیبات بر پایه سیلیکا و اکسید آهن می‌باشد که معمولاً از مواد جامد مزوپوری با ساختار بلوری منظم، حفرات یک دست، مساحت سطح بالا و پایداری دمایی و شیمیایی تشکیل شده است. با اتصال بخش آلی، خصلت‌های شیمیایی به این مواد مزوپور اضافه می‌گردد. چیزی که به مراتب بالاتر از مخلوط کردن ساده این دو جزء می‌باشد [۲۴].

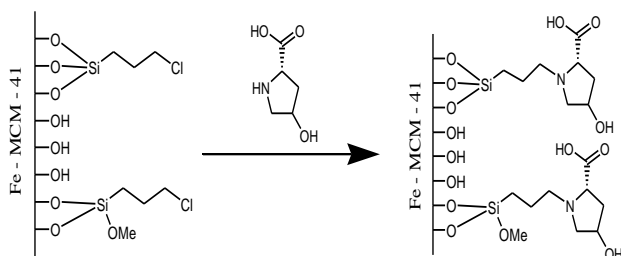
در میان اجزای معدنی مواد هیبریدی، سیلیکا از جایگاه ویژه‌ای نزد محققان برخوردار است. مواد مزوپوری هیبریدی



شکل ۱- واکنش تهیه ترکیب Cl-pFeMCM-41

۲-۳- سنتز 4-OH-L-Prol-pFeMCM-41

۰/۸۷ گرم از ترکیب Cl-pFeMCM-41، ۰/۲۶ گرم از ترکیب ۴-هیدروکسی L-پرولین و ۰/۰۸ گرم سود در ۲۰ میلی‌لیتر مخلوط آب و اتانول (۲:۸) در یک بالون ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شده و در دمای ۱۰۵ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت تحت بازروانی قرار گرفت. سوسپانسیون قهوه‌ای رنگ بدست آمده از صافی عبور داده شد. سپس محصول بدست آمده با ۲۰ میلی‌لیتر اتانول شسته شده و به مدت ۴ ساعت با اتانول و ۴ ساعت با استون سوکسله شد. رسوب باقیمانده در ۱۰۰ درجه سانتیگراد تحت خلاء به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. تصویر شماتیک این واکنش در شکل ۲ قابل مشاهده است.



شکل ۲- واکنش تهیه ترکیب 4-OH-L-Prol-pFeMCM-41

برای شناسایی و بررسی ترکیبات سنتز شده از تکنیک‌های مختلفی شامل طیف سنجی الکترونی روبش (SEM)، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، پراش اشعه ایکس (XRD)، ترمو گراویمتری (TGA) و آنالیز سطح

افزوده شد. در حین افزایش رسوب سیاه رنگی بوجود می‌آید که بتدریج ناپدید شد و با افزودن محلول سود pH به ۱۰ رسانده شد. جهت تثبیت pH، سوسپانسیون به مدت ۶ ساعت در دمای اتاق هم‌خورده و به رنگ زرد خردلی در آمد. پس از اتمام واکنش محتویات بشر تحت خلاء فیلتر گردید. رسوب باقیمانده روی صافی آنقدر با آب دیونیزه شسته شد تا pH محلول زیر صافی به ۷ رسید. سپس رسوب بدست آمده در یک بوته چینی ریخته شده و بعد از خشک کردن و حرارت دادن روی هیتر در دمای ۳۰۰-۳۵۰ درجه سانتیگراد پودر زرد تیره رنگی بوجود آمد که به مدت ۵ ساعت در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد در محیط هوا کلسینه گردید. در نهایت پودر نرم آجری رنگی با خاصیت مغناطیسی قوی بدست آمد.

۲-۲- سنتز Cl-pFeMCM-41

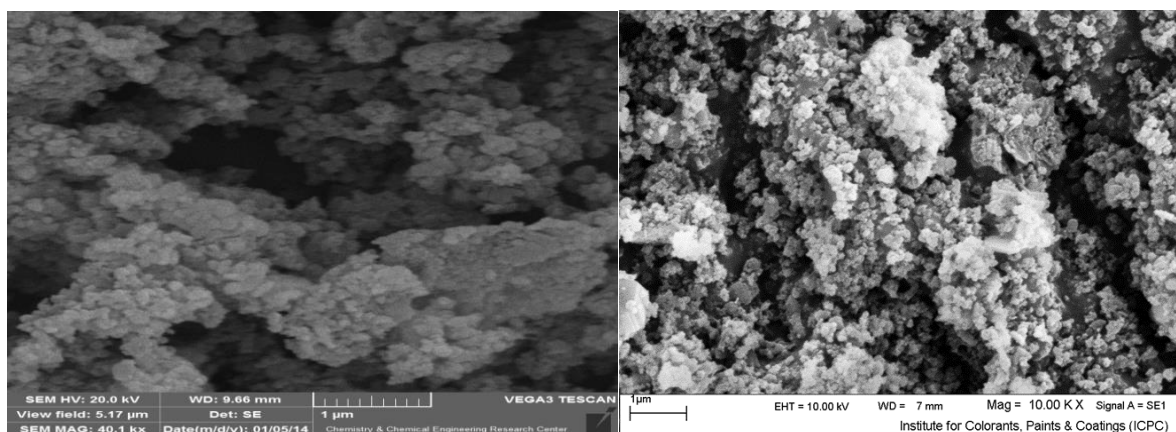
۱/۵ گرم از Fe-MCM-41 آجری رنگ با ۳۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک در بالون ۱۰۰ میلی‌لیتری حاوی همزن ریخته شد. سپس ۲ گرم ۳-کلرو پروپیل تری‌متوکسی سیلان حل شده در ۱۰ میلی‌لیتر تولوئن خشک به محتویات بالون در حال هم‌خوردن اضافه گردید. با قرار دادن مبرد روی بالون، محتویات آن در ۱۲۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت تحت بازروانی قرار گرفت. بعد از اتمام واکنش و سرد شدن، رسوب بدست آمده از صافی عبور داده شد. پودر قهوه‌ای رنگ روی صافی با ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن شسته شده و به مدت ۴ ساعت با اتانول و ۴ ساعت با استون سوکسله گردید تا ۳-کلرو پروپیل تری‌متوکسی سیلان اضافی خارج شود. رسوب قهوه‌ای رنگ باقیمانده در ۱۰۰ درجه سانتیگراد تحت خلاء به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید. شکل ۱ تصویر شماتیک این واکنش را نشان می‌دهد.

(BET) استفاده شد.

یکنواخت و ریزی در حد نانو تشکیل شده‌اند که بر اثر خودتجمعی به شکل توده‌ای درآمده است. همچنین در این میکروگراف کانال‌های بزرگی مشاهده می‌شوند که می‌توانند نقش مهمی در کاتالیز کردن واکنش‌ها ایفا کند. از طرف دیگر مشاهده می‌شود که ترکیب سنتز شده ناهمگن مغناطیسی-4-MCM-41-OH-L-Prol-pFe از ذرات ریزتر تشکیل شده و در اثر خودتجمعی توده‌ای شده و از حفرات بزرگتری نسبت به Fe-MCM-41 برخوردار است.

۳- بحث و نتیجه گیری:

در شکل ۳ تصاویر SEM نمونه های سنتز شده Fe-MCM-41 و 4-OH-L-Prol-pFeMCM-41 قابل مشاهده می باشد. با توجه به میکروگراف SEM ملاحظه می‌شود که نمونه سنتز شده مزوپور Fe-MCM-41 از ذرات



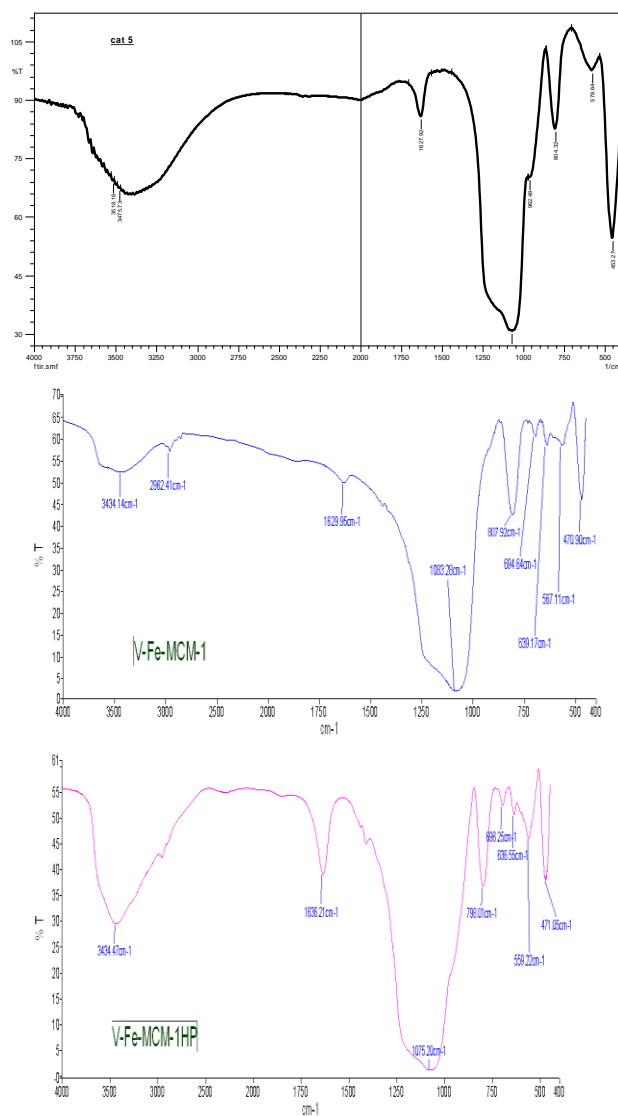
شکل ۳- میکروگراف‌های SEM ساختار های مزوپور Fe-MCM-41 (چپ) و 4-OH-L-Prol-pFeMCM-41 (راست)

1628 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات جذب مولکول‌های آب سطحی و هیدروکسیل‌های موجود در سطح مزوپور Fe-MCM-41 می‌باشند. در نهایت می‌توان پیک کوچک موجود در ناحیه 578 cm^{-1} را به ارتعاش خمشی Si-O-Fe نسبت داد. طیف FT-IR کلروپروپیل نشانده شده بر روی سطح مزوپور Fe-MCM-41 علاوه بر پیک‌های مشاهده شده در Fe-MCM-41 برای Si-O-Si، پیک‌های جدیدی در نواحی 2962 cm^{-1} و 694 cm^{-1} پدیدار می‌گردد که مربوط به ارتعاشات کششی پیوند CH- گروه های CH_2 متیلنی شاخه پروپیل و مربوط به ارتعاشات جذبی Cl-C می‌باشد. از سوی دیگر، در طیف FT-IR ترکیب ناهمگن و نامتقارن 4-OH-L-Prol-pFeMCM-41 یک پیک پهن و قوی در

شکل ۴ طیف FT-IR نمونه مزوپور سیلیکاتی مغناطیسی Fe-MCM-41، بستر عامل‌دار 41-Cl-pFeMCM و ترکیب 4-OH-L-Prol-pFeMCM-41 را نشان می‌دهد. طیف بدست آمده برای مزوپور Fe-MCM-41 شباهت بسیار زیادی به طیف معمول برای مزوپور MCM-41 و سیلیس آمورف دارد. بدین‌صورت که جذب ارتعاشی کششی نامتقارن Si-O-Si یک پیک بسیار قوی و پهن در ناحیه 1075 cm^{-1} با یک شانه در ناحیه تقریبی 962 cm^{-1} از خود نشان می‌دهد. پیک متوسط در ناحیه 804 cm^{-1} نیز مربوط به جذب ارتعاشات متقارن Si-O-Si می‌باشد. پیک‌های قابل مشاهده دیگر در نواحی 3350 cm^{-1} و

کششی نامتقارن Si-O-Si می‌باشد. عدم وجود پیکی در ناحیه $3125-3100\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی 4-NH -هیدروکسی L-پرولین گوپای آن است که اتصال آمینواسید 4-NH -هیدروکسی L-پرولین از طریق نیتروژن بر روی بستر Cl-pFeMCM-41 انجام شده است. پیک‌های قابل مشاهده در ناحیه 798 cm^{-1} مربوط به جذب ارتعاشات کششی نامتقارن Si-O-Si می‌باشد.

ناحیه 3434 cm^{-1} وجود دارد که احتمالاً مربوط به جذب مولکول آب سطحی، OH حلقه و OH اسیدی، 4-OH -هیدروکسی L-پرولین می‌باشد. یک پیک جذبی در ناحیه 2957 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات CH -گروه‌های CH_2 متیلنی مشاهده می‌گردد. پیک ظاهر شده در ناحیه تقریبی 1636 cm^{-1} مربوط به جذب ارتعاشات کششی نامتقارن گروه COO- و آب می‌باشد. پیک پهن بسیار قوی در محدوده $1250-1000\text{ cm}^{-1}$ مربوط به جذب ارتعاشات

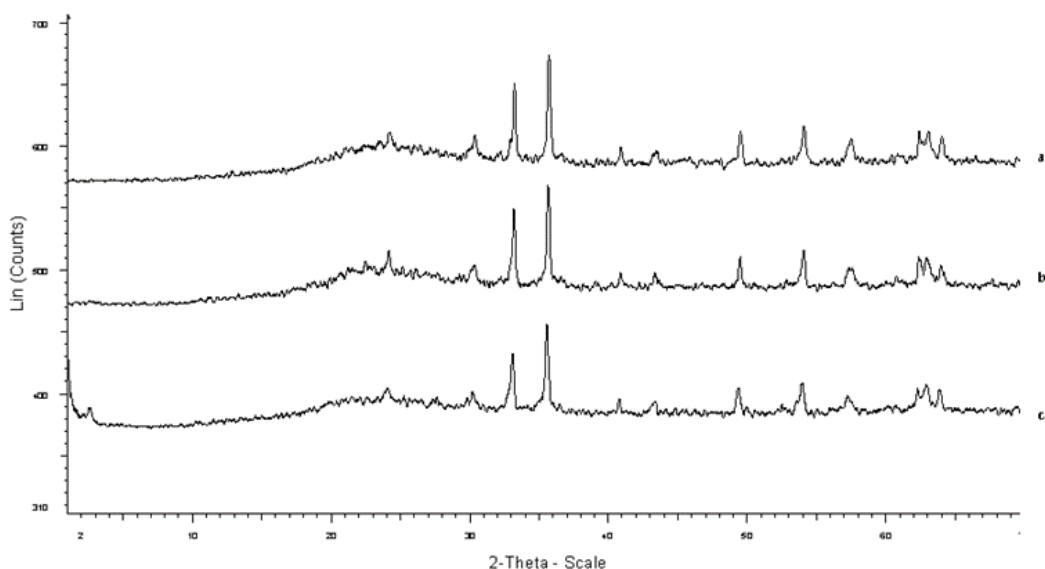


شکل ۴- طیف FT-IR مربوط به مزوپور Fe-MCM-41 (بالا)، بستر عامل‌دار Cl-pFeMCM-41 (وسط) و ترکیب 4-OH-L-Prol-pFeMCM-

41 (پایین)

(۳ ۱ ۱)، (۴ ۰ ۰)، (۴ ۲ ۲)، (۵ ۱ ۱) و (۴ ۴ ۰) پیکهای شاخصی از خود نشان می‌دهد [۲۸]. الگوی پراش اشعه ایکس $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ همان الگوی پراش اشعه ایکس Fe_3O_4 را از خود نشان می‌دهد [۲۹]. با مقایسه الگوهای پراش اشعه ایکس Fe-MCM-41 ، $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ و Fe_3O_4 به این نتیجه می‌رسیم که مزوپور Fe-MCM-41 سنتز شده حاوی فاز اکسید آهن Fe_3O_4 می‌باشد. از طرف دیگر؛ همانطور که مشاهده می‌شود، کاملاً مشهود است که الگوهای پراش اشعه ایکس هر سه ترکیب تقریباً مشابه همدیگر می‌باشند و اختلاف آنها در پیک کوچک مربوط به مزوپور Fe-MCM-41 در ناحیه $2\theta = 2/48^\circ$ است و بقیه پیک‌های قابل مشاهده مربوط به اکسیدهای آهن می‌باشد.

شکل ۵ طیف پراش اشعه ایکس نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. شاخصه الگوی پراش اشعه ایکس مزوپور MCM-41 در بازه $10^\circ - 1^\circ = 2\theta$ برای صفحات بلوری (۱ ۰ ۰)، (۱ ۱ ۰)، (۲ ۰ ۰) و (۲ ۱ ۰) در زاویه $5/81^\circ$ ، $3/81^\circ$ ، $4/39^\circ$ ، $2/19^\circ$ می‌باشد. این الگو مشخصه یک سلول واحد شش گوشه‌ای با ساختار هگزاگونال است. در الگوی پراش اشعه ایکس Fe-MCM-41 علاوه بر یک پیک در ناحیه $2\theta = 2/48^\circ$ که احتمالاً مربوط به مزوپور MCM-41 می‌باشد، پیک‌های مشاهده شده دیگر در محدوده 1° ، $3/91^\circ$ ، $3/62^\circ$ ، $3/47^\circ$ ، $3/53^\circ$ ، $3/49^\circ$ ، $4/85^\circ$ ، $4/53^\circ$ ، $4/33^\circ$ ، $4/15^\circ = 2\theta$ یقیناً مربوط به پراش اشعه ایکس اکسیدهای آهن است (شکل ۵). الگوی پراش اشعه ایکس Fe_3O_4 در ناحیه $6/6^\circ$ ، $1/57^\circ$ ، $4/53^\circ$ ، $4/14^\circ = 2\theta$ برای صفحات بلوری (۲ ۲ ۰)،

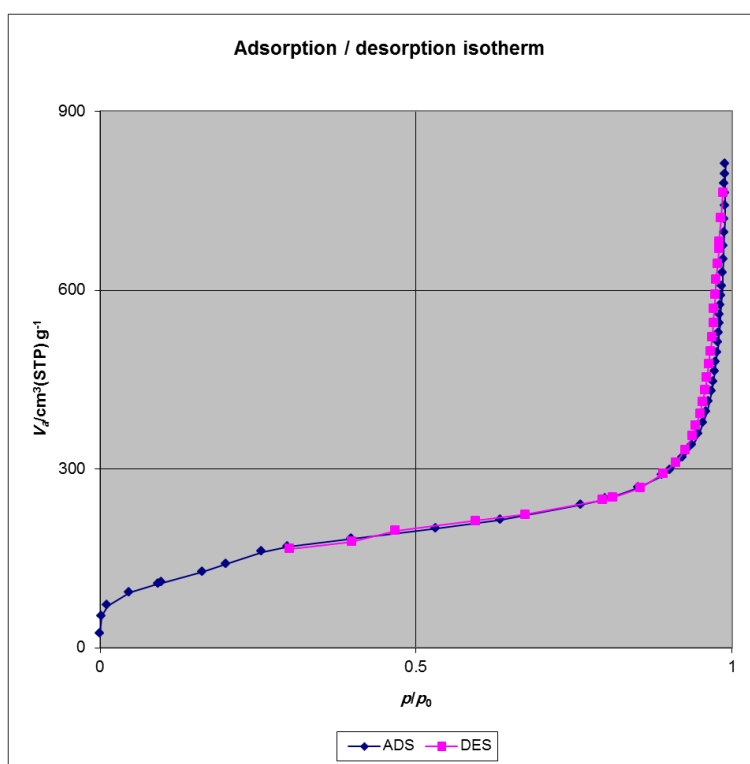


شکل ۵- الگوی پراش اشعه ایکس مزوپور Fe-MCM-41 (پایین)، بستر عامل‌دار Cl-pFeMCM-41 (وسط) و ترکیب $\text{4-OH-L-Prol-pFeMCM-41}$ (بالا)

4-OH-L-Prol- و ترکیب Cl-pFeMCM-41

pFeMCM-41 با وجود تبعیت از ایزوترم مشابه ساختار Fe-MCM-41 که در شکل ۶ نمایش داده شده است، کاهش پیدا کرده است و این بیانگر آن است که با ورود مواد بستر به درون شبکه Fe-MCM-41 میزان منافذ کوچکتر شده است.

بررسی میزان سطح ویژه ساختار Fe-MCM-41 سنتز شده نشان می‌دهد که ایزوترم ترکیب سنتز شده از طیف ایزوترم نوع IV تبعیت می‌کند که شاخصه مواد متخلخل می‌باشد (شکل ۶) [۲۹]. میزان مساحت سطح (m^2/g)، شعاع میانگین حفرات (nm) و حجم کل حفرات (m^3/g) برای ساختار Fe-MCM-41 به ترتیب معادل ۵۶۴، ۱/۲۴ و ۸/۸۱ می‌باشد. البته میزان مساحت سطح نمونه های بستر عامل دار



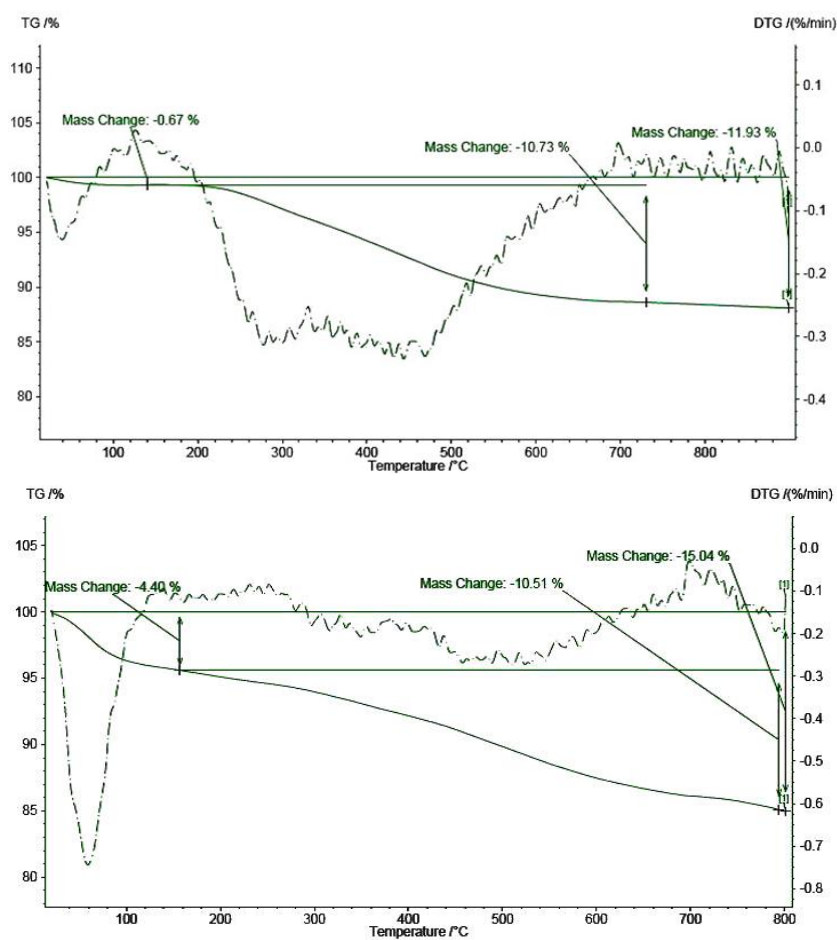
شکل ۶- ایزوترم جذبی مزوپور Fe-MCM-41

سطحی می‌باشد، مشاهده می‌گردد. از دمای ۶۰۰-۲۰۰ درجه سانتیگراد یک پیک گرماگیر پهن دیده می‌شود که معادل ۱۰/۶۷ درصد کاهش وزن در منحنی TGA می‌باشد. این بدان معناست که تقریباً ۱۰/۶۷ درصد کلروپروپیل بر روی Fe-MCM-41 تثبیت شده است. از طرف دیگر به نظر

در بررسی گرمایزن سنجی بستر عامل دار Cl-pFeMCM-41 یک کاهش وزن ۱۱/۹۳ درصدی دمایی در ناحیه ۸۵۰-۲۵ درجه سانتیگراد مشاهده می‌شود (شکل ۷ بالا). با یک نگاه به منحنی DTG روند کاهش وزن ۰/۶۶ درصدی در ناحیه ۲۰۰-۲۵ درجه سانتیگراد که احتمالاً مربوط به آب

سانتیگراد یک کاهش وزن تقریباً ۱۰/۵ درصدی بطور ممتد اتفاق می‌افتد که پیک اصلی DTG آن در محدوده ۶۵۰-۳۰۰ درجه سانتیگراد می‌باشد. با در نظر گرفتن کاهش وزن ۱۰/۶۷ درصد در بستر عامل‌دار Cl-pFeMCM-41 و با جایگزین کردن ۴-هیدروکسی-L-پرولین بجای کلر در ۴-OH-L-Prol-pFeMCM-41 می‌توان گفت که تقریباً در حدود ۴ درصد وزنی ۴-هیدروکسی-L-پرولین بر روی بستر Cl-pFeMCM-41 تثبیت شده است..

می‌رسد که ترکیب ناهمگن مغناطیسی 4-OH-L-4-Prol-pFeMCM-41 از پایداری دمایی نسبتاً خوبی برخوردار است. بطوریکه در بازه دمایی ۸۰۰-۲۵ درجه سانتیگراد تقریباً ۱۵ درصد کاهش وزن از خود نشان می‌دهد (شکل ۷ پایین). در منحنی DTG یک پیک گرماگیر در بازه دمایی ۱۵۰-۲۵ درجه سانتیگراد که معادل ۴/۴ درصد کاهش وزن در منحنی TGA است، مشاهده می‌گردد که احتمالاً مربوط به آب سطحی روی ترکیب می‌باشد. در بازه دمایی ۸۰۰-۱۵۰ درجه



شکل ۷- دیاگرام TGA-DTG بستر عامل‌دار Cl-pFeMCM-41 (بالا) و ترکیب ناهمگن 4-OH-L-Prol-pFeMCM-41 (پایین)

Engineering, **2023**, 17, 100886.

[9] Yamamuro, Y.; Shimoyama, T.; Yan, Jiwang. Journal of Materials Research and Technology, 2023, 23, 1155-1176.

[10] Corma, A. Chem. Rev. **1997**, 97, 2373.

[11] Aiube, C. M.; de Macedo, J. L. Microporous and Mesoporous Materials, **2022**, 346, 112326.

[12] Ghadermazi, M.; Molaei, S. Inorganic Chemistry Communications, **2023**, 147, 110225.

[13] Cao, X.; Ai, T.; Xu, Z.; Lu, J. Separation and Purification Technology, **2023**, 307, 122742.

[14] Rohani, R.; Pakizeh, M.; Pourafshari Chenari, M. Journal of Membrane Science, **2022**, 662, 120988.

[15] Guo, T.; Ma, X.; Li, Z.; Zheng, L.; Fan, Q. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2022**, 168, 105774.

[16] Zhuang, J.; Yan, S.; Zhang, P.; Liu, X. Fuel, **2023**, 335, 127030.

[17] Jahandar Lashaki, M.; Ziaei-Azad, H.; Sayari, A. Chemical Engineering Journal, **2022**, 450, 138393.

[18] Kaur, P.; Kumar Chopra, H. Fuel, **2023**, 332, 126009.

[19] Borello, L.; Onida, B.; Bonelli, B.; Garrone, E. Studies in Surface Science and Catalysis, 2004, 154, 1532-1538.

[20] Promchana, P.; Choojun, K.; Limphirat, W.; Poo-arporn, Y.; Sooknoi, Tawan. Applied Catalysis A: General, **2023**, 650, 118972.

[21] Ye, Y.; Zhang, Q.; Weng, G.; Zhu, Z.; Lyu, Zhenguang.; Chen, C. Applied Surface Science, **2023**, 607, 154942.

[22] Abdollahi, H.; Maleki, S.; Sayahi, H.; Gharabaghi, M.; Karimi Darvanjooghi, M. H.; Magdoul, S.; Satinder, K. Journal of Hazardous Materials, **2021**, 416, 125655.

[23] Şenocak, A.; Oğuz Tümay, S.; Ömeroğlu, İ.; Şanko, V. Journal of Electroanalytical

۴- نتیجه‌گیری

نتایج بدست آمده در اینجا حاکی از این است که به روش سل-ژل می‌توان نانو ساختار متخلخل Fe-MCM-41 را به راحتی سنتز نمود. در مرحله بعد مشخص گردید که ترکیب ۳- کلروپروپیل تری‌متوکسی سیلان بر روی بستر سنتز شده با موفقیت تثبیت شده است. با توجه به اینکه ساختار بدست آمده دارای یک بخش کلری می‌باشد، می‌تواند با امینو اسیدهای مناسب وارد واکنش شود و یک ترکیب آلی-فلزی بهینه کایرال ایجاد نماید. در ادامه ۴-هیدروکسی-L-پروپیلین با بستر عامل دار شده وارد واکنش شد و محصول نهایی بدست آمد. نتایج بدست آمده کاملاً تشکیل ماده نهایی 4-OH-L-Prol-pFeMCM-41 و حد واسط بستر عامل‌دار Cl-pFeMCM-41 را تایید می‌نماید.

منابع:

[1] Shukla, P. S.; Pooja, M.; Devinder, B.; Nitin Jain, V. K. Sensors and Actuators B: Chemical. **2021**, 343, 130133.

[2] Moeini, T.; Meshkani, F. International Journal of Hydrogen Energy, **2023**, 48, 6370-6383.

[3] Xu, D.; Sun, Ling, y.; Zhang, Z.; Wang, Y.; Zhang, X.; Ye, F.; Zhao, Y.; Pan, J. Applied Materials Today, **2021**, 24, 101124.

[4] Chu, H.; Zheng, H.; Miao, A.; Deng, C.; Sun, N. Chinese Chemical Letters, **2023**, 34, 107716.

[5] ShanLiu, S.; Juan Ma, Li.; Li, J. S. Journal of Colloid and Interface Science, 2023, 631, 147-153.

[6] Wang, H.; Zhu, S.; Dai, Z.; Li, X.; Zhou, T. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11, 109261.

[7] Hamdan, A.; Hajimohammadi, A.; Rawal, A.; Kim, T. Cement and Concrete Research, **2023**, 164, 107058.

[8] Indira, V.; Abhitha, K. Results in

Chemistry, **2022**, 905, 115963.

[24] Ahmed, S. B.; Mahmoud, N. M.R.; Manda, A. A.; Refaat H. M. Alexandria Engineering Journal, **2022**, 61, 9879-9889.

[25] Liu, C.; Liu, S.; Wang, L.; Bai, Z.; Lin, G.; Feng, X.; Jia, K.; Liu, X. Polymer, **2022**, 240, 124497.

[26] Alam, N.; Mokaya, R. Microporous and Mesoporous Materials, **2011**, 143, 104-114.

[27] Jia, Z.; Han, C.; Wu, L.; Zhang, D.; Li, M. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **2022**, 648, 129219.

[28] Zhang, Q.; Han, X.; Tang, B. RSC Adv. **2013**, 3, 9924.

[29] Ji, J.; Zeng, P.; Ji, S.; Yang, W.; Liu, H.; Li, Y. Catal. Today **2010**, 158, 305.