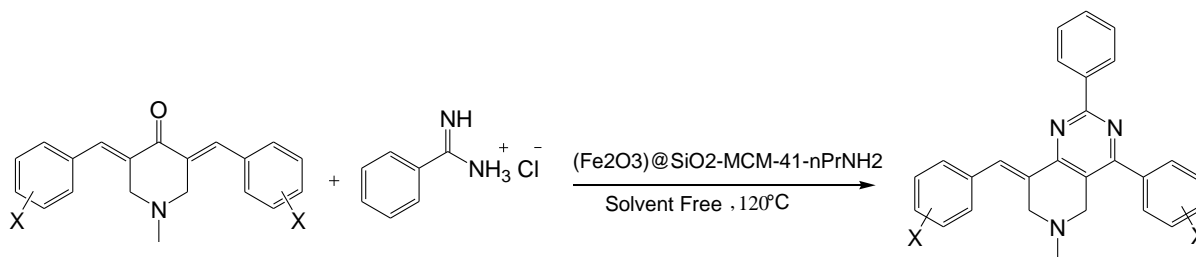


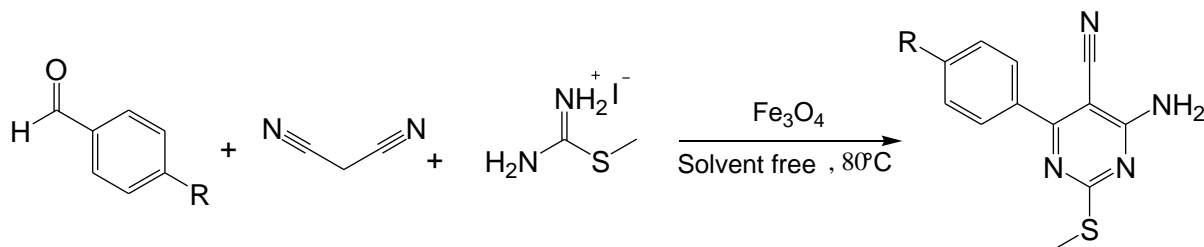
چکیده

ترکیبات پیریدو پیریمیدینی دارای خواص بیولوژیکی متعددی نظیر ضدباکتری، ضد حساسیت، قارچ کش، ضد ویروس و خواص ضد میکروبی هستند. در قسمت اول این پروژه تحقیقاتی، مشتقات ۴،۲-دی فنیل پیریدو [d-۳،۴] پیریمیدین از واکنش بین N-متیل-۵،۳-دی بنزیلیدن پی پیریدین-۴-اون و بنزامیدین هیدروکلراید در حضور نانوکاتالیزور بازی مغناطیسی $(\text{Fe}_2\text{O}_3)@\text{SiO}_2\text{-MCM-41-}n\text{PrNH}_2$ در شرایط بدون حلال با بازده بالا سنتز شدند (شماي ۱).



شماي ۱

ترکیبات آلکیل تیو پیریمیدین در ساختار تعدادی از مولکولهای فعال بیولوژیکی یافت می‌شوند. این ترکیبات دارای خواص درمانی نظیر ضد افسردگی، عوامل ضد تومور و قارچ کش هستند. در قسمت دوم این پروژه، مشتق‌های آلکیل تیوپیریمیدین از واکنش بین بنزالدهید و مالونیتریل و متیل تیواوره در شرایط بدون حلال و در حضور نانو کاتالیزور Fe_3O_4 با راندمان بالا سنتز شدند (شماي ۲).



شماي ۲

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول/نانوکاتالیزورهای مغناطیسی	۱
۱-۱- شیمی سبز	۲
۲-۱- کاتالیزور	۳
۳-۱- انواع کاتالیزورها	۴
۴-۱- نانوکاتالیزورها	۵
۵-۱- نانو مواد حفره ای	۶
۶-۱- دسته بندی مواد نانوحفره	۶
۱-۶-۱- مواد مزوحفره	۸
۷-۱- مروری بر سنتز و کاربرد نانوذرات مغناطیسی	۹
۸-۱- روشهای سنتز نانوذرات مغناطیسی	۱۰
۱-۸-۱- روشهای فاز گازی	۱۰
۲-۸-۱- روشهای فاز مایع	۱۱
۱-۲-۸-۱- همرسوبی شیمیایی	۱۱
۲-۲-۸-۱- روش تجزیه ی گرمایی	۱۳
۳-۲-۸-۱- روش های میکرومولسیون	۱۴
۴-۲-۸-۱- روشهای هیدروترمال فشار بالا	۱۵
۹-۱- اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی و تأثیر آن روی پایداری	۱۶
۱-۹-۱- اصلاح سطح با پوششهای سورفکتانت و پلیمر	۱۷

- ۱۷-۹-۲- اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی با مواد معدنی.....
- ۱۹-۹-۳- عاملدار کردن سطح نانوذرات با لیگاندهای هدف.....
- ۱۰-۱- کاربرد نانوذرات مغناطیسی.....
- ۱۰-۱-۱- کاربرد نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 به عنوان کاتالیزور.....
- ۱۰-۱-۱-۱- سنتز α -آمینوفسفونات‌ها.....
- ۱۰-۱-۲- سنتز پروپارژیل آمین‌ها.....
- ۱۰-۱-۳- آسیل دار کردن فنول یا الکل.....
- ۱۱-۱- نانوذرات پوسته-هسته.....
- ۱۲-۱- طبقه بندی انواع نانوذرات پوسته-هسته.....
- ۱۲-۱-۱- نانوذرات با پوسته ی معدنی و هسته معدنی.....
- ۱۲-۱-۱-۱- معدنی/معدنی (سیلیکا).....
- ۱۲-۱-۲- معدنی/معدنی (غیرسیلیکا).....
- ۱۲-۱-۳- نانوذرات پوسته-هسته نیمه رسانا.....
- ۱۲-۱-۴- نانو ذرات پوسته-هسته لانتانیدها.....
- ۱۲-۱-۲- نانوذرات با پوسته آلی و هسته معدنی.....
- ۱۲-۱-۳- نانوذرات با پوسته معدنی و هسته آلی.....
- ۱۲-۱-۴- نانو ذرات با پوسته آلی و هسته آلی.....
- ۱۳-۱- انواع شکل های نانوذرات پوسته-هسته.....
- ۱۴-۱- مکانیزم تشکیل پوسته.....
- ۱۵-۱- واکنشهای چندجزئی.....
- ۱۶-۱- پیریدوپیریمیدین‌ها.....
- ۱۷-۱- روش های سنتز پیریدوپیریمیدین‌ها.....

۳۵.....	۱۸-۱- آلکیل تیو پیریمیدین ها
۳۶.....	۱۹-۱- روش های سنتز آلکیل تیوپیریمیدین ها
۳۸.....	فصل دوم/بحث و نتیجه گیری
۳۹.....	بخش اول:تفسیر داده های حاصل از کاتالیزور $Fe_2O_3@SiO_2-MCM-41-nPrNH_2$
۴۰.....	۱-۲- عامل دار نمودن مزوحفره های سیلیکاتی
۴۱.....	۲-۲- تکنیک های بکار برده شده جهت شناسایی نانوکاتالیزورها
۴۱.....	۱-۲-۲- اسپکتروسکوپی مادون قرمز
۴۳.....	۲-۲-۲- میکروسکوپ پیمایشی الکترونی (SEM)
۴۴.....	۳-۲-۲- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
۴۵.....	۴-۲-۲- آنالیز تخلل سنجی
	فصل دوم/بخش دوم: سنتز مشتقات ۴،۲-دی فنیل پیریدو[۳،۴-d]پیریمیدین با استفاده از کاتالیزور
۴۸.....	$Fe_2O_3@SiO_2-MCM-41-nPrNH_2$
۴۹.....	۳-۲- بهینه سازی شرایط واکنش
۵۰.....	۳-۲-۱- بهینه سازی شرایط واکنش، بررسی اثر حلال
۵۰.....	۳-۲-۲- بهینه سازی شرایط واکنش، بررسی اثر دما
۵۱.....	۳-۳-۲- بهینه سازی شرایط واکنش، بررسی اثر مقدار کاتالیزور
۵۶.....	۴-۲- بررسی و تفسیر طیفهای محصولات ۴،۲-دی فنیل پیریدو [4,3-d]پیریمیدین ها
۵۷.....	۴-۲-۱- طیف IR
۵۷.....	۴-۲-۲- طیف 1H NMR
۵۷.....	۴-۲-۳- طیف ^{13}C NMR
۵۸.....	۴-۴-۲- طیف جرمی
۵۸.....	۴-۵- داده های طیفی

۶۳	۵-۲-نتیجه گیری
۶۴	فصل دوم/بخش سوم: بررسی اثر کاتالیزوری نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 روی سنتز مشتقات ۲-متیل تیو پیریمیدین
۶۵	۶-۲- بررسی شرایط بهینه در سنتز مشتقات ۲-متیل تیو پیریمیدین
۶۶	۲-۶-۱- بهینه سازی شرایط واکنش، بررسی اثر حلال
۶۶	۲-۶-۲- بهینه سازی شرایط واکنش، بررسی اثر دما
۶۷	۲-۶-۳- بهینه سازی شرایط واکنش، بررسی اثر مقدار کاتالیزور
۶۸	۷-۲- بررسی قابلیت استفاده مجدد از نانو کاتالیزور مغناطیسی Fe_3O_4
۷۱	۸-۲- بررسی مکانیزم واکنش
۷۲	۹-۲- بررسی و تفسیر طیفهای محصولات ۲-متیل تیو پیریمیدین ها
۷۳	۹-۲-۱- طیف IR
۷۳	۹-۲-۲- طیف 1H NMR
۷۳	۹-۲-۳- طیف ^{13}C NMR
۷۴	۹-۲-۴- طیف جرمی
۷۴	۹-۲-۵- داده های طیفی
۷۹	۳-۲-۶- نتیجه گیری
۸۰	فصل سوم/ بخش تجربی
۸۱	۳-۱- اطلاعات عمومی
۸۱	۳-۲- تهیه و مکانیزم تشکیل کاتالیزور مزوحفره $Fe_2O_3@SiO_2-MCM-41-nPrNH_2$
۸۱	۳-۲-۱- سنتز Fe_3O_4
۸۲	۳-۲-۲- سنتز $Fe_3O_4-SiO_2$
۸۲	۳-۲-۳- سنتز $Fe_2O_3@SiO_2-MCM-41-nPrNH_2$

۳-۳-روش عمومی سنتز مشتقات ۳،۵- دینزیلیدین پی پیریدین ۴-ان	۸۴
۴-۳-روش عمومی سنتز مشتقات ۴،۲- دی فنیل پیریدو [d-۴،۳] پیریمیدین در حضور نانو کاتالیزور	
۴-۳-روش عمومی سنتز مشتقات ۴،۲- دی فنیل پیریدو [d-۴،۳] پیریمیدین در حضور نانو کاتالیزور	۸۴
۵-۳-روش کار نمونه برای سنتز مشتق ۸-(۴-متیل بنزیلیدین)-۴-(۴-متیل فنیل)-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو-	
۶-متیل-۲-فنیل پیریدو [d-۴،۳] پیریمیدین در حضور نانو کاتالیزور -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -MCM-41	
۵-۳-روش کار نمونه برای سنتز مشتق ۸-(۴-متیل بنزیلیدین)-۴-(۴-متیل فنیل)-۵،۶،۷،۸-تتراهیدرو-	
۶-متیل-۲-فنیل پیریدو [d-۴،۳] پیریمیدین در حضور نانو کاتالیزور -Fe ₂ O ₃ @SiO ₂ -MCM-41	
nPrNH ₂ تحت شرایط بدون حلال	۸۵
۶-۳-روش عمومی سنتز S-متیل تیو اورونیوم یدید	۸۵
۷-۳-روش عمومی سنتز مشتقات ۲- آلکیل تیو پیریمیدین در حضور نانو کاتالیزور مغناطیسی Fe ₃ O ₄	
در شرایط بدون حلال	۸۶
۸-۳-روش نمونه کار سنتز مشتق ۴-آمینو-۶-(۴-کلروفنیل)-۲-متیل تیوپیریمیدین-۵-کربونیتریل با	
استفاده از کاتالیزور Fe ₃ O ₄ در شرایط بدون حلال	۸۶
مراجع	۸۷
پیوست	۹۲

فصل اول

نانوکاتالیزورهای مغناطیسی

۱-۱- شیمی سبز^۱

شیمی سبز مجموعه ای از اصول است که باعث کاهش یا حذف استفاده یا تولید مواد خطرناک در طراحی، سنتز و استفاده از محصولات شیمیایی است.

شیمی بخش غیر قابل انکاری در زندگی روزانه ما است. پیشرفت های شیمیایی مشکلات زیست محیطی و عوارض جانبی مضر را به همراه دارند که در نتیجه نیاز به محصولات شیمیایی 'سبزتر' را به دنبال دارد.

شیمی سبز، جلوگیری از آلودگی در مقیاس مولکولی و یک بخش بسیار مهم در شیمی بواسطه اهمیت شیمی در جهان امروز ماست. برنامه شیمی سبز پشتیبانی از اختراع فرایندهای شیمیایی سازگار با محیط زیست است که به کاهش یا حتی از بین بردن مواد خطرناک منجر می شود.

شیمی سبز دارای دوازده اصل می باشد: [۱].

- ۱ - بهتر است که مواد زاید در فرایندها تولید نشوند تا اینکه به فکر راهی برای از بین بردن آنها باشیم.
- ۲ - روش های ساخت مواد باید به گونه ای طراحی شوند که بیشترین استفاده از مواد واکنش دهنده انجام شود و تمامی آنان به محصول تبدیل شوند.
- ۳ - تا آنجا که امکان پذیر است روش های ساخت مواد به گونه ای طراحی شود که خطری را متوجه انسان یا محیط زیست نکند.
- ۴ - محصولات جدید باید به گونه ای طراحی شوند که بیشترین کارایی همراه با کمترین میزان سمیت را داشته باشند.

¹Green Chemistry

۵ - استفاده از مواد کمکی مانند حلال ها به کمترین میزان ممکن برسد و در شرایط اضطرار از مواد کم خطرتر استفاده شود.

۶ - انرژی مورد نیاز فرایندها با توجه به شرایط اقتصادی و محیطی فراهم شود و تا آنجا که ممکن است فرایندهای شیمیایی در دما و فشار معمولی انجام شوند.

۷ - از مواد خامی استفاده شود که قابلیت تولید مجدد در طبیعت را داشته باشند. (منابع تجدیدپذیر)

۸ - تا آنجا که امکان پذیر است مراحل فیزیکی و شیمیایی واکنش ها کوتاه شود.

۹ - از واکنشگرهای کاتالیزوری به جای واکنشگرهای استوکیومتری استفاده شود.

۱۰ - سعی شود محصولات فرایندهای شیمیایی به صورت زیست تخریب پذیر باشند.

۱۱ - روش های تجزیه ای برای کنترل لحظه به لحظه واکنش های شیمیایی طراحی و توسعه داده شوند تا بتوان در هر لحظه تولید مواد مضر را تشخیص داد.

۱۲ - از مواد یا حالتی از مواد استفاده شود که کمترین قابلیت برای ایجاد حوادثی مانند نشت، انفجار و آتش سوزی را داشته باشند.

امروزه تلاش های گسترده ای در سراسر دنیا برای سنتز مواد شیمیایی با توجه به اصول شیمی سبز و داشتن محیطی پاک و سالم با استفاده از کاتالیزورها صورت گرفته است.

۱-۲- کاتالیزور

کاتالیزورها ترکیباتی هستند که سرعت واکنش را افزایش می دهند بدون آنکه خود تحت تاثیر قرار بگیرند. فلزات واسطه ی جدول تناوبی عناصر، رایج ترین کاتالیزورها هستند. هدف شیمی دانان، تولید کاتالیزورهایی

با فعالیت و بازده بالا، گزینش پذیری بالا، قابلیت جداسازی و بازیابی از مخلوط واکنش، مصرف انرژی کم و عمر بالا است. عملکرد کاتالیزور با کنترل متغیرهایی همچون اندازه، ساختار، توزیع فضایی و الکترونی، ترکیب سطح، پایداری گرمایی و شیمیایی می تواند تعیین شود. کاتالیزورها به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم بندی می شوند.

۱-۳-انواع کاتالیزورها

کاتالیزورهای همگن می توانند به راحتی در مخلوط واکنش حل شوند. همچنین، این دسته از کاتالیزورها در واکنش مصرف شده و مجددا بازیابی می شوند. فعالیت بسیار بالا، گزینش پذیری و بازده خوب، از محاسن آن ها می باشد. بهبود در عملکرد کاتالیزورهای همگن می تواند با اتصال گروه های متفاوت آلی و معدنی به ذره اصلی فراهم شود. مشکل اصلی در فناوری کاتالیزورهای همگن در آنجاست که پس از اتمام واکنش، جداسازی کاتالیزورهای حل شده از مخلوط نهایی کار ساده ای نیست. این مشکل به ویژه در زمانی که کاتالیزور در مقادیر کم مصرف می شود، یک چالش بزرگ است [۲].

کاتالیزور ناهمگن، با واکنش دهنده ها در یک فاز نیست. اندازه و خصوصیت ذرات کاتالیزور ناهمگن به صورتی است که به راحتی در محیط واکنش حل نمی شود؛ از این رو فعالیت آن محدود می گردد (بازده کل واکنش کاهش می یابد) [۳]. برخلاف کاتالیزور های همگن، کاتالیزور های ناهمگن به راحتی (با صرف هزینه، زمان و مواد کمتر) از مخلوط واکنش جدا می شوند و موجب ناخالصی محصولات نمی گردند. برای آنکه کمبود سطح فعال در این گونه ترکیبات جبران شود، استفاده از یک بستر^۱ در نقش تکیه گاه کاتالیزور، ضروری است. بستر معمولاً یک ساختار متخلخل^۲ با سطح فعال بالاست.

^۱Support

^۲Porous

با توجه به معایب کاتالیزورهای همگن و ناهمگن، در سال های اخیر برای حذف این معایب و ارتقای کاتالیزور ها استفاده از کاتالیزورهایی که هم دارای فعالیت بالا مانند کاتالیزور های همگن و همچنین بازیافت آسان مانند کاتالیزور ناهمگن باشد منجر به ایجاد مفهومی جدید موسوم به نانوکاتالیزور^۱ ها شده است. این نوع کاتالیزورها پل ارتباطی بین کاتالیزورهای همگن و ناهمگن بوده و دارای صفات مطلوب هر دو نوع کاتالیزور می باشند [۴-۵].

۴-۱ نانوکاتالیزورها

تحقیقات در حوزه ی نانوکاتالیزور، همواره یکی از بحث های جذاب در نانوشیمی و شیمی سبز بوده است. بازده بالا، صرفه ی اقتصادی، هدر رفت کم مواد شیمیایی ، مصرف گرما و انرژی پایین، ایمنی بالا و استفاده ی بهینه از مواد شیمیایی اولیه، از مزایای نانو کاتالیزورها است.

مهمترین دستاورد فناوری نانو در علم کاتالیزور، یکسان سازی اندازه و توزیع حفرات و منافذ فعال کاتالیزوری است. با توجه به خصوصیات مواد نانو که دارای نسبت سطح به حجم بزرگی نسبت به مواد با مقیاس معمولی هستند، به جایگزین مناسبی به عنوان کاتالیزور نسبت به کاتالیزورهایی با مقیاس معمولی تبدیل شده اند.

فناوری نانو می تواند به طراحی کاتالیزورهایی با ویژگی هایی نظیر فعالیت، گزینش پذیری و پایداری حرارتی بالا کمک کند. به گونه ای که می توان به این ویژگی ها با کنترل اندازه، شکل، ساختار کاتالیزور به راحتی دست یافت [۵].

یک نانوکاتالیزور باید دارای حداکثر سطح فعال به ازای واحد جرم و حجم، شکل و اندازه قابل کنترل، قابلیت جداسازی از مخلوط واکنش، گزینش پذیری و بازده بالا، قابلیت اصلاح شیمیایی و دارا بودن منابع تولید ارزان و در دسترس باشد.

^۱Nanocatalysis

پس می‌توان ویژگی‌های اصلی یک نانوکاتالیزور را این‌گونه ذکر کرد: غیرمحلول در حلال واکنش، توانایی دستیابی به خواص فیزیکی و شیمیایی دلخواه، افزایش تماس کاتالیزور و واکنش دهنده.

هر چند نانو کاتالیزورها دارای مزایای مهمی هستند، اما جداسازی این کاتالیزورها از مخلوط واکنش چالش‌برانگیز است. برای نمونه، روش‌های معمول جداسازی مانند صاف کردن به دلیل سایز کوچک ذرات روش موثری نمی‌باشد. برای غلبه بر این مشکل استفاده از نانو ذرات مغناطیسی هنگام سنتز آنها مورد توجه قرار گرفته است. این نوع از کاتالیزور علاوه بر اینکه ویژگی‌های نانوکاتالیزورها را در بر دارند، دارای خاصیت مغناطیسی بوده و از مخلوط واکنش به آسانی توسط یک آهن‌ربا خارجی جداسازی شده و قابلیت استفاده مجدد را دارند.

۱-۵- نانو مواد حفره ای^۱

مواد نانومتخلخل دارای حفره‌هایی در ابعاد نانو هستند و حجم زیادی از ساختار آن‌ها را فضای خالی تشکیل می‌دهد. نسبت سطح به حجم (سطح ویژه) بسیار بالا، نفوذپذیری یا تراوایی زیاد، گزینش پذیری خوب و مقاومت گرمایی و صوتی از ویژگی‌های مهم آن‌ها می‌باشد. با توجه به این ویژگی‌های ساختاری، این مواد به عنوان تبادل گر یون، جداکننده، کاتالیزور، حس گر، غشا و مواد عایق مورد استفاده قرار می‌گیرند.

حفره‌ها دارای اشکال گوناگونی همچون کره‌ای، استوانه‌ای، شیلی، قیفی شکل و یا آرایش شش گوش^۲ هستند. هم چنین حفره‌ها می‌توانند صاف یا خمیده یا همراه با چرخش و پیچش باشند [۶].

۱-۶- دسته بندی مواد نانو حفره

اتحادیه بین المللی شیمی محض و کاربردی^۳ مواد متخلخل را به صورت زیر نام گذاری کرده است: [۷].

^۱Nano Porous Materials

^۲Hexagonal

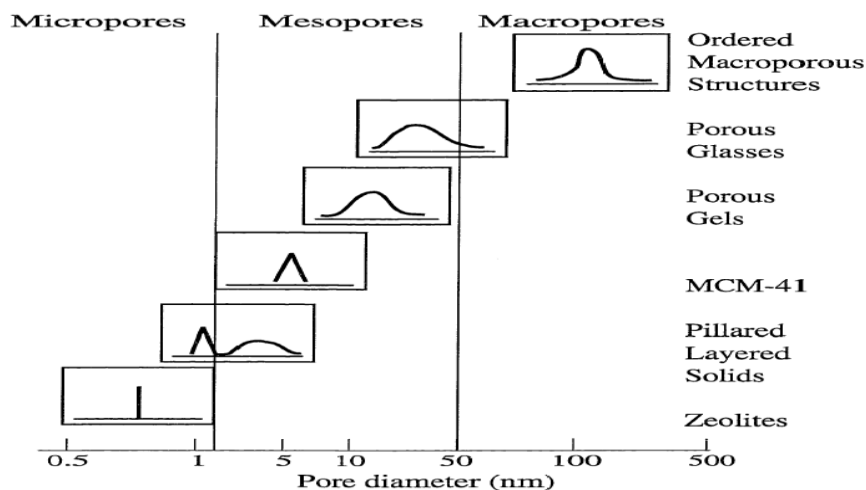
^۳ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

۱- میکرو حفره^۱: دارای حفره هایی با قطر کم تر از ۲ نانومتر

۲- مزو حفره^۲: دارای حفره هایی با قطر ۲ تا ۵۰ نانومتر

۳- ماکرو حفره^۳: دارای حفره هایی با قطر بیش تر از ۵۰ نانومتر

بر اساس تعریف مصطلح فناوری نانو، دانشمندان شیمی در عمل عبارت نانوحفره^۴ را برای موادی که دارای حفره هایی با قطر کم تر از ۱۰۰ نانومتر که ابعاد رایجی برای مواد متخلخل در کاربردهای شیمیایی هستند را به کار می برند.



شکل ۱-۱: شمای کلی ترکیبات نانوحفره با اندازه حفره های مختلف

¹Microporous Materials

²Mesoporous Materials

³Macroporous Materials

⁵Nanoporous

۱-۶-۱- مواد مزوحفره

این دسته از مواد متخلل بسیار مورد توجه هستند. به دلیل وجود ساختارهای بسیار منظم و داشتن سطح بالا اجازه نفوذ و جذب مولکول های بزرگتر را به درون حفره های خود می دهد. ترکیبات مزوحفره شامل سیلیکا، آلومینا، کربن، اکسیدفلزات هستند. سیلیکا به دلیل ارزان بودن، پایداری حرارتی، بی اثر بودن از نظر شیمیایی، به طور گسترده به عنوان ساختار اصلی مواد مزوحفره به کار برده می شود. از مهمترین بسترهای مزوحفره منظم می توان به $M41S$ ^۱، SBA ^۲، PMO ^۳ اشاره کرد. این ترکیبات با استفاده از مواد فعال سطحی به عنوان شکل دهنده ی ساختار سنتز می شوند [۷].

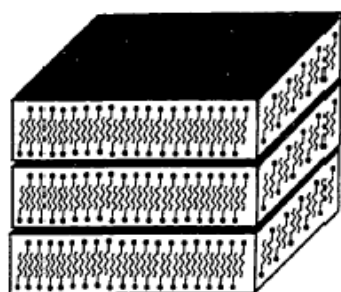
خانواده ی $M41S$

این دسته از مواد نخستین بار در سال ۱۹۹۲ توسط محققان در ژاپن و سپس در شرکت موبیل توسط بک و همکارانش سنتز شدند [۷]. از ویژگی های این دسته از مواد می توان به مساحت سطح بالا، حفره های متحدالشکل و امکان تنظیم حفره ها از ۲ تا ۱۰ نانومتر اشاره کرد. خانواده ی $M41S$ در حالت کلی به سه دسته ی ($MCM-41$ ^۳ هگزاگونالی)، ($MCM-48$ مکعبی) و ($MCM-50$ لایه ای) تقسیم بندی می شوند که روش های سنتزی و کاربرد متفاوتی بسته به نوع ساختارشان دارند. (شکل ۱-۲).

¹Santabarbara Amorphous

²periodic mesoporous organosilica

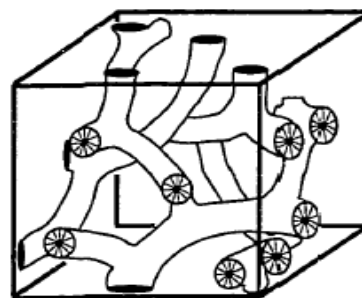
³Mobile Crystalline Material



MCM-50



MCM-41



MCM-48

شکل ۱-۲- شمای کلی از خانواده‌ی M41S: از راست به چپ به ترتیب ساختار مکعبی، ساختار شش وجهی و لایه‌ای ماده متخلخل ساخته شده با حفره‌های شش وجهی دوبعدی تحت عنوان MCM-41 یکی از مهمترین اعضای این خانواده محسوب می‌شود. در روش ساخت این ماده از یک ماده فعال سطح هگزا دسیل تری متیل آمونیوم هیدروکسید یا هالید $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+X$ به عنوان شکل دهنده ساختار استفاده می‌شود که در آن X، OH یا Cl^- می‌باشد.

۷-۱- مروری بر سنتز و کاربرد نانوذرات مغناطیسی

چندین روش مختلف برای سنتز نانوذرات مغناطیسی با ترکیبات مختلف ابداع شده‌اند و کاربردهای موفقیت-آمیز این نانوذرات در زمینه‌های مختلف، شدیداً وابسته به پایداری آنها تحت شرایط مختلف می‌باشد. در همه‌ی این کاربردها، بهترین کارایی ذرات زمانی است که اندازه‌ی آنها زیر یک مقدار بحرانی باشد که به نوع ترکیب سازنده‌ی ذرات بستگی داشته و معمولاً بین ۲۰-۱۰ nm می‌باشد. در چنین حالتی هر ذره یک میدان مغناطیسی مجزایی خواهد داشت و در دمایی بالاتر از یک حد بحرانی، رفتار سوپراپارامغناطیسی از خود نشان می‌دهد. چنین نانوذراتی به صورت منفرد، یک ممتم مغناطیسی ثابت بزرگی دارند و همانند یک اتم پارامغناطیس بسیار بزرگ با سرعت پاسخ‌دهی سریع به میدان مغناطیسی اعمالی، رفتار می‌کنند که در حضور میدان مغناطیسی خارجی به سرعت خاصیت مغناطیسی پیدا نموده و در غیاب میدان، خاصیت مغناطیسی خود را به سرعت از دست می‌دهند. اثرات اندازه‌ی کوانتومی و مساحت سطح بزرگ نانوذرات

مغناطیسی باعث تغییر خواص مغناطیسی آنها شده و موجب می‌شود که رفتار سوپرپارامغناطیسی نشان دهند. ویژگی‌های بی‌نظیر فیزیکی، شیمیایی، گرمایی و مکانیکی نانو ذرات سوپرپارامغناطیس، آنها را برای گستره‌ی وسیعی از کاربردها جذاب کرده است.

شایان ذکر است که، یک مسئله‌ی اجتناب‌ناپذیر مربوط به این ذرات با ابعاد در گستره‌ی نانومتری، ناپایداری ذاتی آنها در طی زمان‌های طولانی می‌باشد. چنین ذرات کوچکی تمایل به تشکیل تجمعات دارند تا انرژی ناشی از نسبت بالای سطح به حجم‌شان را کاهش دهند. نانوذرات فلزی بدون پوشش از نظر شیمیایی بسیار فعال هستند و در هوا به آسانی اکسید می‌شوند که این امر سبب کاهش خاصیت مغناطیسی و قابلیت پخش‌شدگی آنها می‌شود. در بسیاری از کاربردها لازم است که برای پایداری شیمیایی این نانوذرات مغناطیسی بدون پوشش در برابر تجزیه شدن (در طی عمل سنتز یا بعد از آن) یک سری روش‌های حفاظتی به کار گرفته شود. در بیشتر موارد، لایه‌های محافظ نه تنها باعث پایداری نانوذرات می‌شوند، بلکه می‌توانند برای عامل‌دار کردن بعدی آنها با نانوذرات دیگر یا لیگاند‌های مختلف، بسته به کاربرد مورد نظر، به کار روند.

۸-۱- روش‌های سنتز نانوذرات مغناطیسی

روش سنتزی یک نقش کلیدی در تعیین اندازه و شکل ذرات، توزیع اندازه، شیمی سطح و بنابراین کاربرد آنها دارد [۸]. علاوه بر این، روش سنتزی درجه‌ی نقص‌های ساختاری و ناخالصی موجود در ذرات و همچنین توزیع چنین نقص‌هایی را تعیین می‌کند [۹]. روش‌های سنتزی زیادی برای دستیابی به کنترل مناسب اندازه، شکل، میزان پخش‌شدگی و خواص مغناطیسی نانوذرات توسعه یافته‌اند.

۸-۱-۱- روش‌های فاز گازی

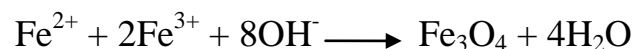
روش‌های فاز گازی در تهیه‌ی نانوذرات، شامل تجزیه‌ی گرمایی (پیرولیز)، هیدرولیز، تسهیم نامتناسب، اکسایش و کاهش و یا واکنش‌های دیگر در ترسیب محصولات جامد از فاز گازی می‌باشد. [۱۰].

۱-۸-۲- روش های فاز مایع

روش های فاز مایع معمولاً ارزان قیمت هستند، بازده بیشتری از محصولات و اصلاح سطح ساده تری را فراهم می کنند [۱۱]. نانوذرات سنتز شده با چنین روش هایی، بیشتر از طریق هم رسوبی از محلول های آبی بوده اند شایان ذکر است که، حلال های دیگر نیز می توانند به کار گرفته شوند.

۱-۸-۲-۱- هم رسوبی شیمیایی^۱

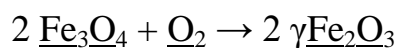
می توان گفت که روش ترسیب شیمیایی، اصلی ترین و جزء اولین ها در میان روش های شیمیایی سنتز نانوذرات است. این روش گاه به طور دقیق تر روش هم رسوبی نیز نامیده می شود، چرا که هم رسوبی فرآیندی است که در آن یک ماده محلول در محیط به یک ساختار نامحلول تبدیل می شود. هم رسوبی یک روش ساده و بی دردسر برای سنتز اکسیدهای آهن ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و Fe_3O_4) از محلول های آبی $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ از طریق افزایش یک باز تحت اتمسفر بی اثر و در دمای اتاق یا دماهای بالا می باشد. اندازه، شکل و ترکیب نانوذرات مغناطیسی تولید شده به میزان زیادی به نوع نمک های مصرفی (کلراید، سولفات، نترات و پرکلرات)، نسبت $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ، دمای واکنش، مقدار pH و قدرت یونی محیط بستگی دارد [۱۲-۱۳]. با این روش سنتزی در صورت ثابت بودن شرایط سنتز، کیفیت نانوذرات تولید شده کاملاً تکرار پذیر خواهد بود. معمولاً مگنتیت (Fe_3O_4) با افزودن یک باز به مخلوط آبی از کلرید آهن II و III در یک نسبت مولی ۲:۱ تهیه می شود. رسوب مگنتیت به رنگ سیاه می باشد. واکنش کلی در معادله ۱ آورده شده است.



معادله ۱

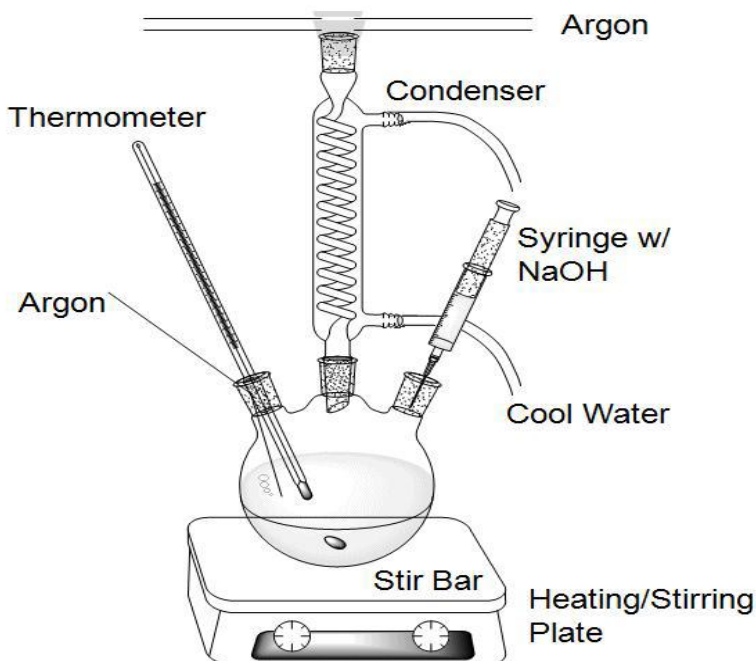
^۱ Chemical co-precipitation

در این واکنش، در نسبت مولی ۲:۱ از Fe^{2+} به Fe^{3+} ، تحت محیط عاری از اکسیژن رسوب کاملی از Fe_3O_4 و در pH ۹ تا ۱۴، قابل پیش بینی است. در غیر این صورت Fe_3O_4 حاصل ممکن است به صورت معادله ۲ اکسید شود.



این مسأله به میزان زیادی روی خواص فیزیکی و شیمیایی نانوذرات مغناطیسی سنتز شده تأثیرگذار است. برای ممانعت از اکسایش احتمالی ذرات در هوا و همین‌طور جلوگیری از تجمع آنها، نانوذرات سنتز شده معمولاً با مولکول‌های آلی یا معدنی در طول فرآیند پوشیده می‌شوند. برای کنترل سینتیک فرآیند که شدیداً به سرعت اکسایش گونه‌های آهن بستگی دارد، سنتز ذرات باید در محیطی عاری از اکسیژن و با عبور دادن گاز نیتروژن از ظرف واکنش انجام شود. عبور گاز نیتروژن از درون محلول نه تنها از اکسایش مگنتیت جلوگیری می‌کند بلکه اندازه ذرات را در مقایسه با روش‌های بدون حذف اکسیژن کاهش می‌دهد [۱۴-۱۵].

از معایب این روش سنتزی این است که pH مخلوط واکنش باید در هر دو مرحله سنتز و خالص‌سازی تنظیم و کنترل شود. همچنین به دلیل نسبت مساحت سطح به حجم بزرگ، نانوذرات سنتز شده از طریق هم‌رسوبی تمایل به تجمع در محلول دارند تا انرژی سطح‌شان را کاهش دهند [۱۵]. شکل زیر نمایی از سنتز ذرات اکسید آهن به روش هم‌رسوبی را نشان می‌دهد (شکل ۱-۳).



شکل ۱-۳- ساخت ذرات اکسید آهن با روش هم رسوبی

۱-۸-۲-۲- روش تجزیه‌ی گرمایی^۱

روش تجزیه گرمایی به عنوان یکی از راه‌های سنتز نانومواد پیشنهاد شده است. به طور کلی در تجزیه گرمایی ماده پس از رسیدن به دمای مشخصی دچار تخریب در ساختار شیمیایی خود می‌شود. از آن جهت که معمولاً در طول تجزیه گرمایی، پیوندهای شیمیایی شکسته شده و معمولاً کل فرآیند گرماگیر می‌باشد. نانوذرات مغناطیسی از طریق تجزیه‌ی گرمایی ترکیبات آلی فلزی در حلال‌های آلی حاوی سورفکتانت‌های پایدارکننده و تحت دماهای بالا می‌توانند سنتز شوند [۱۶-۱۷]. از جمله آغازگرهای آلی فلزی می‌توان به استیل استونات‌های فلزی $[M(acac)_n]$ ، $(M=Fe, Mn, Co, Ni, \dots)$ و (استیل استونات : acac)، کوپرفرونات‌های فلزی یا کربونیل‌های فلزی اشاره نمود. اسیدهای چرب، اولئیک اسید و هگزا دسیل آمین اغلب به عنوان سورفکتانت استفاده می‌شوند. در این روش، نسبت واکنش‌گرهای آغازگر شامل ترکیبات آلی فلزی، سورفکتانت و حلال، پارامترهای حساس و تعیین‌کننده در کنترل اندازه و مورفولوژی نانوذرات سنتز

¹Thermal decomposition

شده می‌باشند. علاوه بر این، دما، زمان واکنش و زمان لازم برای کنترل دقیق اندازه و مورفولوژی ذرات مهم می‌باشد.

روش تجزیه‌ی گرمایی، روش کارا و مؤثری برای سنتز نانوذرات مغناطیسی می‌باشد. هرچند، وجود ترکیبات فعال سطحی^۱ باقی‌مانده ممکن است کارایی اصلاح سطح نانوذرات سنتز شده را مختل کند. علاوه بر این، مصرف حلال‌های آلی و ترکیبات فعال سطحی ممکن است برای زیست‌سازی محصولات مضر باشد.

۱-۸-۲-۳-روش های میکروامولسیون^۲

یکی از راه‌کارهای سنتزی جهت نیل به سنتز نانومواد و با اندازه محدود، استفاده از نانورآکتورها است. از جمله ساده‌ترین نانورآکتورهای مولکولی مایسل‌ها هستند. این اجتماعات مولکولی حاصل خودآرایی مولکول‌های ترکیبات فعال سطحی در حدفاصل فاز آبی و آلی است. میکروامولسیون‌ها مخلوط‌های همگن از مایسل‌ها هستند که از مخلوط کردن فاز آلی (روغنی)، فاز آبی و پایدار کننده‌ها (ترکیبات فعال سطحی) با نسبت مشخصی تهیه می‌شوند.

کاهش نمک‌های فلزی و سنتز نانوذرات فلزی خالص به راحتی می‌تواند با روش مایسل معکوس انجام شود. در این مورد، نمک فلزی در یک محلول مایسلی و ماده کاهنده در محلول مایسلی دیگر ریخته می‌شود و در نهایت با یکدیگر اختلاط می‌یابند. عوامل کاهنده باید به صورتی انتخاب شوند که بر اجزای ساختاری مایسل بی‌اثر باشند و تنها با یون فلزی مورد نظر واکنش دهند.

میکروامولسیون‌های آب در روغن برای سنتز نانوذرات اکسید آهن، آهن فلزی، اکسید آهن با پوشش پلیمری یا سیلیکایی به کار رفته‌اند. انواعی از سورفکتانت‌های به کار رفته در تهیه میکروامولسیون‌ها شامل بیس

¹Surfactant

²Microemulsion