

سَلَامٌ عَلَيْكَ يَا مُحَمَّدٌ



دانشگاه سمنان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد

گرایش شیمی آلی

عنوان:

استفاده از نانو  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  کپسوله شده با سیلیکا سولفوریک اسید در سنتز مشتقات

زانتن

استاد راهنما:

دکتر فیروزه نعمتی

استاد مشاور:

دکتر نقی سعادت جوی عصر

نگارش:

سمانه صباغیان

مهر ۱۳۹۲

تقدیم به:

انوار اهورایی و الطاف کبریایی زندگی‌ام

مادر مهربانم

پدر دلسوزم

و همسر فداکارم

و با سپاس فراوان، از زحمات استاد فرزانه سرکار خانم دکتر فیروزه نعمتی که با منش نیک و ثابت قدمی ستودنی خود، همراه اصلی من در اجرای این پروژه بودند.

## چکیده:

اخیرا اسیدهای برونشند تثبیت شده روی سیلیکا استفاده گسترده‌ای به عنوان کاتالیست‌های اسیدی در سنتز ترکیبات آلی داشته‌اند. اصلاح بسترهای جامد کاتالیستی توسط نانوذرات مغناطیسی، جداسازی دشوار آنها از محیط واکنش و واکنش‌گرها را بسیار آسان کرده است. در این ارتباط، نانوذرات پوشش داده شده با  $\text{SiO}_2$  عامل‌دار شده با سولفوریک اسید در یک فرآیند ساده به عنوان اسید جامد جدید تولید شد.

با توجه به خواص و اهمیت ترکیبات هتروسیکل، می‌توان از خاصیت کاتالیستی نانوذرات پوشش داده شده با سیلیکا سولفوریک اسید در سنتز واکنش‌های چند جزئی تک ظرفی مشتقات زانتن در یک تراکم سه جزئی آلدهید با ۲-نفتول یا دیمدون و یا ۲-هیدروکسی نفتالن ۱،۴-دی‌اون و یا مخلوطی از ۲-نفتول و دیمدون در شرایط بدون حلال بهره جست.

**کلمات کلیدی:** نانوذرات مغناطیس، شرایط بدون حلال، سیلیکا سولفوریک اسید، زانتن

# فهرست مطالب

## فصل اول: مقدمه

- ۱-۱ نانو به چه معناست؟ ..... ۱
- ۲-۱ تاریخچه اولیه مواد نانو ..... ۲
- ۳-۱ خواص کلی نانوذرات ..... ۴
- ۴-۱ خواص و کاربرد نانوذرات مغناطیسی ..... ۵
- ۵-۱ سنتز نانوذرات مغناطیسی ..... ۶
- ۱-۵-۱ هم‌رسوبی ..... ۷
- ۲-۵-۱ تجزیه گرمایی ..... ۷
- ۳-۵-۱ سنتز میکروامولوسیونی ..... ۸
- ۴-۵-۱ سنتز گرمایی ..... ۸
- ۶-۱ اکسیدهای آهن مغناطیس ..... ۹
- ۱-۶-۱ انواع اکسیدهای آهن و کاربرد آنها ..... ۱۰
- ۲-۶-۱ مگنتیت ..... ۱۱
- ۳-۶-۱ مگنتیت در محیط طبیعی اطراف ما ..... ۱۲
- ۷-۱ سنتز و تثبیت نانوذرات اکسید آهن ..... ۱۲
- ۸-۱ اصلاح سطح نانوذرات مغناطیسی ..... ۱۴
- ۹-۱ محافظت نانوذرات مغناطیسی ..... ۱۴
- ۱-۹-۱ ایجاد یک عامل خارجی روی سطح با اکسید شدن ملایم ..... ۱۵
- ۲-۹-۱ مواد فعال سطح و پلیمرها ..... ۱۵
- ۳-۹-۱ پوشش دهی با فلزات گران بها ..... ۱۶

- ۱-۹-۴ پوشش کربن ..... ۱۶
- ۱-۹-۵ پوشش سیلیکا ..... ۱۷
- ۱-۹-۵-۱ پوشش دار کردن نانوذرات آهن با سیلیکا ..... ۱۷
- ۱-۱۰ عامل دار کردن نانوذرات مغناطیسی محافظت شده ..... ۱۸
- ۱-۱۱ شناسایی و تعیین خصوصیت نانوذرات ..... ۱۹
- ۱-۱۱-۱ پراش پرتو X ..... ۱۹
- ۱-۱۱-۲ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) ..... ۲۰
- ۱-۱۱-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ..... ۲۱
- ۱-۱۱-۴ روش های گرمایی ..... ۲۲
- ۱-۱۱-۵ پراکندگی نور ..... ۲۳
- ۱-۱۲ کاتالیست های اسیدی جامد ..... ۲۳
- ۱-۱۳ استفاده از نانو فناوری برای تهیه کاتالیست های ناهمگن ..... ۲۳
- ۱-۱۳-۱ نانوفناوری ..... ۲۳
- ۱-۱۳-۲ نانوکاتالیست ها ..... ۲۴
- ۱-۱۴ معرفی و کاربردهای زانتن ها ..... ۲۵
- ۱-۱۴-۱ معرفی زانتن ها ..... ۲۵
- ۱-۱۴-۲ کاربردها و خواص بیولوژیکی زانتن ها ..... ۲۷
- ۱-۱۴-۲-۱ بررسی ویژگی جذبی برخی از پروتئین ها ..... ۲۷
- ۱-۱۳-۲-۲ تعیین اوزون موجود در هوا ..... ۲۸
- ۱-۱۳-۲-۳ تعدادی از کاربردهای دارویی زانتن ها ..... ۲۹
- ۱-۱۳-۲-۴ سایر کاربردهای زانتن ها ..... ۳۰

## فصل دوم: کارهای آزمایشگاهی

- ۱-۲-۲ دستگاه‌ها و مواد شیمیایی به کار رفته در کار تحقیقاتی حاضر ..... ۳۲
- ۲-۲ سنتز نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سولفوریک اسید (Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H) ..... ۳۳
- ۱-۲-۲ سنتز نانوذرات مغناطیسی (Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ..... ۳۳
- ۲-۲-۲ سنتز نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا (Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>) ..... ۳۴
- ۳-۲-۲ سنتز نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا سولفوریک اسید ..... ۳۴
- (Nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H) ..... ۳۴
- ۳-۲ تیتراسیون کاتالیست ..... ۳۵
- ۴-۲ مطالعه فعالیت کاتالیستی نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا سولفوریک اسید به منظور سنتز زانتن‌ها ..... ۳۶
- ۱-۴-۲ روش عمومی سنتز ترکیبات ۸،۱-دی‌اکسو-اکتاهیدرو زانتن با استفاده از نانوکاتالیست Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H ..... ۳۶
- ۱-۱-۴-۲ روش کار نمونه برای سنتز ۹-(۳-توکسی-۴-هیدروکسی فنیل)-۷،۶،۴،۳-تتراهیدرو-۶،۶،۳،۳-تترا متیل-۲H-زانتن-۱،۸،۱-(۹H،۵H)-دی‌اون با استفاده از نانوکاتالیست Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H ..... ۳۶
- ۲-۴-۲ روش عمومی سنتز ترکیبات ۱۴-آریل یا آلکیل-۱۴H-دی‌بنزو [j,a] زانتن با استفاده از نانوکاتالیست Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H ..... ۳۷
- ۱-۲-۴-۲ روش کار نمونه برای سنتز ۱۴-(۴-برموفنیل)-۱۴H-دی‌بنزو [j,a] زانتن با استفاده از نانوکاتالیست Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H ..... ۳۷
- ۳-۴-۲ روش عمومی سنتز ترکیبات ۱۰،۹-دی‌هیدرو-۹،۹-دی‌متیل-۱۲-فنیل-۸H-بنزو [a] زانتن-۱۱ ..... ۳۸
- (۱۲H)-اون با استفاده از نانوکاتالیست Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H ..... ۳۸
- ۱-۳-۴-۲ روش کار نمونه برای سنتز ۱۲-(۲-کلروفنیل)-۱۰،۹-دی‌هیدرو-۹،۹-دی‌متیل-۸H-بنزو [a] زانتن-۱۱ (۱۲H)-اون با استفاده از نانوکاتالیست Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub>H ..... ۳۹

۴-۲-۴	روش عمومی سنتز ترکیبات ۱۳-آریل- $5H$ -دی بنزو $[i,b]$ زانتن- $14,12,7,5$ -( $13H$ ) تترائون با استفاده
۳۹	از نانوکاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$ .....
۴-۲-۴-۱	روش کار نمونه برای سنتز ۱۳-(۳-متوکسی-۴-هیدروکسی فنیل)- $5H$ -دی بنزو $[i,b]$ زانتن-۵
۴۰	$14,12,7,5$ -( $13H$ ) تترائون با استفاده از نانوکاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$ .....
<b>فصل سوم: بحث و نتیجه گیری</b>	
۴۱	۱-۳ مقدمه .....
۴۳	۲-۳ شناسایی نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا سولفوریک اسید پس از ۵ بار بازیافت .....
۴۳	۱-۲-۳ پراش پرتو X (XRD) .....
۴۴	۲-۲-۳ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) .....
۴۵	۳-۳ بررسی روش سنتز زانتن ها .....
۴۶	۴-۳ بهینه سازی شرایط واکنش سنتز مشتقات ترکیب ۱،۸-دی اکسو-اکتاهیدروزانتن با استفاده از نانوکاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$ .....
۴۶	۱-۴-۳ بررسی اثر کاتالیزوری .....
۴۷	۲-۴-۳ بررسی اثر حلال ها .....
۴۷	۳-۴-۳ بررسی اثر دما .....
۵۰	۴-۴-۳ بررسی سنتز زانتن ها در حضور دیمدون .....
۵۱	۱-۴-۴-۳ بررسی مکانیسم در واکنش سنتز زانتن ها در حضور دیمدون .....
۵۳	۵-۳ بهینه سازی شرایط واکنش سنتز مشتقات ترکیب ۱۴-آریل یا آلکیل- $14H$ -دی بنزو $[j,a]$ زانتن با استفاده از نانوکاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$ .....
۵۴	۱-۵-۳ بررسی سنتز زانتن ها در حضور ۲-نفتول .....
۵۴	۱-۱-۵-۳ بررسی مکانیسم در واکنش سنتز زانتن ها در حضور ۲-نفتول .....
۵۶	۶-۳ بهینه سازی شرایط واکنش سنتز مشتقات ترکیب ۱۰،۹-دی هیدرو-۹،۹-دی متیل-۱۲-فنیل- $8H$ -بنزو $[a]$ زانتن-۱۱-( $12H$ )-اون با استفاده از نانوکاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$ .....



۵۶	۱-۶-۳ بررسی اثر کاتالیزوری
۵۷	۲-۶-۳ بررسی اثر حلال‌ها
۵۷	۳-۶-۳ بررسی اثر دما
۵۹	۴-۶-۳ بررسی سنتز زانتن‌ها در حضور دیمدون و ۲-نفتول
۵۹	۱-۴-۶-۳ بررسی مکانیسم در واکنش سنتز زانتن‌ها در حضور دیمدون و ۲-نفتول
	۷-۳ بهینه سازی شرایط واکنش سنتز مشتقات ترکیب ۱۳-آریل-۵H-دی‌بنزو [i,b] زانتن-۱۴،۱۲،۷،۵ (۱۳H)
۶۱	تتراون با استفاده از نانوکاتالیست $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$
۶۲	۱-۷-۳ بررسی سنتز زانتن‌ها در حضور ۲-هیدروکسی نفتالن-۱،۴-دی‌اون
۶۲	۱-۱-۷-۳ بررسی مکانیسم در واکنش سنتز زانتن‌ها در حضور ۲-هیدروکسی نفتالن-۱،۴-دی‌اون
۶۴	۸-۳ بررسی بازیافت کاتالیست در واکنش الگو
۶۴	۹-۳ مقایسه طیف فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) کاتالیزور قبل و بعد از واکنش
۶۵	۱۰-۳ بررسی روش‌های قبل و مقایسه آن با روش ارائه شده جدید
۶۶	۱۱-۳ مقایسه نتایج با کارهای گذشته
۶۷	۱۲-۳ خصوصیات فیزیکی و داده‌های طیفی مشتقات زانتن‌ها
	۱-۱۲-۳ شناسایی ۹-(۳-اتوکسی-۴-هیدروکسی فنیل)-۷،۶،۴،۳-تتراهیدرو-۶،۶،۳،۳-تترامتیل-۲H-زانتن-
۶۷	۸،۱(۹H،۵H)-دی‌اون
۶۷	۱-۱-۱۲-۳ بررسی طیف IR
۶۷	۲-۱-۱۲-۳ بررسی طیف $^1H$ NMR
۶۸	۳-۱-۱۲-۳ بررسی طیف $^{13}C$ NMR
۶۹	۲-۱۲-۳ شناسایی ۱۴-استایریل-۱۴H-دی‌بنزو [j,a] زانتن
۶۹	۱-۲-۱۲-۳ بررسی طیف $^1H$ NMR
۷۰	۳-۲-۱۲-۳ بررسی طیف $^{13}C$ NMR

۷۰	۳-۱۲-۳ شناسایی ۱۳-(نفتالن-۲-یل)-۵H-دی بنزو [i,b] زانتن-۱۴،۱۲،۷،۵-(۱۳H)-تترا اون
۷۰	۳-۱۲-۳ IR بررسی طیف
۷۱	۳-۱۲-۳ <sup>1</sup> H NMR بررسی طیف
۷۱	۳-۱۲-۳ <sup>13</sup> C NMR بررسی طیف
۷۱	۳-۱۲-۴ شناسایی ۱۳-(۴-هیدروکسی-۳-متوکسی فنیل)-۵H-دی بنزو [i,b] زانتن-۱۴،۱۲،۷،۵-(۱۳H)-تترا اون
۷۱	۳-۱۲-۴ IR بررسی طیف
۷۱	۳-۱۲-۴ <sup>1</sup> H NMR بررسی طیف
۷۲	۳-۱۲-۴ <sup>13</sup> C NMR بررسی طیف
۷۲	۳-۱۲-۵ داده‌های طیفی برخی از مشتقات سنتز شده
۷۴	فصل چهارم: ضمائم
۸۵	مراجع

# فهرست شکل ها

- شکل (۱-۱): اندازه‌ی اجسام مختلف بر حسب نانو ..... ۲
- شکل (۲-۱): رنگ قرمز، وقتی نور از داخل جام می‌تابد و رنگ سبز، وقتی نور از بیرون جام می‌تابد ..... ۳
- شکل (۳-۱): تشکیل نانو ذرات مگنتیت. تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوط به زمان‌های متفاوت واکنش می‌باشند. .... ۸
- شکل (۴-۱): مکانیسم چند جزئی برای تشکیل نانو مواد در روش گرمایی ..... ۹
- شکل (۵-۱): تصویر یک سلول واحد جزئی از ساختار اسپینل فریت ..... ۱۱
- شکل (۶-۱): مکانیسم واکنش تشکیل نانوذرات آهن ..... ۱۳
- شکل (۷-۱): طراحی نمایش روش هم‌رسوبی ..... ۱۴
- شکل (۸-۱): مکانیسم تشکیل پوشش سیلیکا روی سطح نانوذره آهن ..... ۱۸
- شکل (۹-۱): الگوی XRD نانوذره FeO. (a) بعد از سنتز، (b) بعد از ۳ هفته، (c) بعد از ۲ ماه ..... ۲۰
- شکل (۱۰-۱): تصویر TEM نانوذره مگنتیت با پوشش سیلیکا ..... ۲۱
- شکل (۱۱-۱): تصویر SEM نانوذره مگنتیت با پوشش سیلیکا ..... ۲۲
- شکل (۱۲-۱): زانتن ..... ۲۶
- شکل (۱۳-۱): انواع مختلف پیران‌ها ..... ۲۷
- شکل (۱۴-۱): رنگدانه‌های مختلف آنیونی و کاتیونی ..... ۲۸
- شکل (۱۵-۱): اسپيرو زانتن دارای فعالیت ضد التهابی و ضد درد ..... ۲۹
- شکل (۱۶-۱): ترکیب مؤثر در درمان حساسیت‌های تنفسی و بیماری آسم ..... ۲۹
- شکل (۱۷-۱): دو مشتق زانتنی دارای خواص ضد التهابی ..... ۳۰
- شکل (۱۸-۱): ساختار رزینگال ..... ۳۰
- شکل (۱۹-۱): بنزوزانتن فلوئوره شده ..... ۳۱
- شکل (۱-۲): شمای کلی از سنتز نانوکاتالیست پوشش داده شده با سیلیکاسولفوریک اسید ..... ۳۵
- شکل (۲-۲): شمای کلی از سنتز ترکیبات ۱،۸-دی‌اکسو-اکتاهیدروزانتن با استفاده از نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$  ..... ۳۶

- شکل (۳-۲): سنتز ۹- (۳-اتوکسی-۴-هیدروکسی فنیل)-۷،۶،۴،۳-تتراهیدرو-۶،۶،۳،۳-تترامتیل-۲H-زانتن -  
 ۳۷ .....  $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$  نانوکاتالیست با استفاده از نانوکاتالیست  $(9H,5H)8,1$ -دی اون
- شکل (۴-۲): شمای کلی از سنتز ترکیبات ۱۴-آریل یا آلکیل-۱۴H-دی بنزو  $[j,a]$  زانتن با استفاده از  
 ۳۷ ..... نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$
- شکل (۵-۲): سنتز ۱۴- (۴-برموفنیل)-۱۴H-دی بنزو  $[j,a]$  زانتن با استفاده از نانوکاتالیست  
 ۳۸ .....  $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$
- شکل (۶-۲): شمای کلی از سنتز ترکیبات ۱۰،۹-دی هیدرو-۹،۹-دی متیل-۱۲-فنیل-۸H-بنزو  $[a]$  زانتن -  
 ۳۸ .....  $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$  نانوکاتالیست با استفاده از نانوکاتالیست  $(12H)11$ -اون
- شکل (۷-۲): سنتز ۱۲- (۲-کلروفنیل)-۱۰،۹-دی هیدرو-۹،۹-دی متیل-۸H-بنزو  $[a]$  زانتن- $(12H)11$ -اون با  
 ۳۹ ..... استفاده از نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$
- شکل (۸-۲): شمای کلی از سنتز ترکیبات ۱۳-آریل-۵H-دی بنزو  $[i,b]$  زانتن-۵،۷،۱۲،۱۴- $(13H)$  تترائون با  
 ۴۰ ..... استفاده از نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$
- شکل (۹-۲): سنتز ۱۳- (۳-متوکسی-۴-هیدروکسی فنیل)-۵H-دی بنزو  $[i,b]$  زانتن-۵،۷،۱۲،۱۴- $(13H)$  تترائون  
 ۴۰ ..... با استفاده از نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$
- شکل (۱-۳): تصویر پراش پرتو X نانوکاتالیست  $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$  ..... ۴۴
- شکل (۲-۳): تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده با سیلیکا  
 ۴۴ ..... سولفوریک اسید
- شکل (۳-۳): شمای کلی واکنش سنتز زانتن ها ..... ۴۶
- شکل (۴-۳): تبدیل آلدهید به الکتروفیل مناسب در حضور نانوکاتالیست اسیدی ..... ۵۱
- شکل (۵-۳): واکنش انولی شدن دیمدون در حضور نانوکاتالیست اسیدی ..... ۵۱
- شکل (۶-۳): مکانیسم واکنش سنتز زانتن ها در حضور دیمدون ..... ۵۲
- شکل (۷-۳): مکانیسم واکنش سنتز زانتن ها در حضور ۲-نفتول ..... ۵۵
- شکل (۸-۳): مکانیسم واکنش سنتز زانتن ها در حضور دیمدون و ۲-نفتول ..... ۶۰
- شکل (۹-۳): مکانیسم واکنش سنتز زانتن ها در حضور ۲-هیدروکسی نفتالن-۱،۴-دی اون ..... ۶۳
- شکل (۱۰-۳): نتایج بررسی بازیافت کاتالیست در واکنش الگو ..... ۶۴
- شکل (۱۱-۳): طیف فرسرخ تبدیل فوریه  $Fe_3O_4@SiO_2-SO_3H$  (a) تازه (b) پس از ۵ بار استفاده ..... ۶۵

- شکل (۳-۱۲): دسته بندی هیدروژن‌ها در مشتق ۱۰ جدول ۳-۴ ..... ۶۷
- شکل (۳-۱۳): دسته بندی کربن‌ها در مشتق ۱۰ جدول ۳-۴ ..... ۶۸
- شکل (۳-۱۴): دسته بندی هیدروژن‌ها در مشتق ۷ جدول ۳-۵ ..... ۶۹
- شکل (۳-۱۵): دسته بندی کربن‌ها در مشتق ۷ جدول ۳-۵ ..... ۷۰
- شکل (۳-۱۶): دسته بندی هیدروژن‌ها در مشتق ۳ جدول ۳-۱۰ ..... ۷۱
- شکل (۴-۱): طیف FT-IR ترکیب ۱۰ از جدول ۳-۴ ..... ۷۵
- شکل (۴-۲): طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۱۰ از جدول ۳-۴ ..... ۷۶
- شکل (۴-۳): طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب ۱۰ از جدول ۳-۴ ..... ۷۷
- شکل (۴-۴): طیف FT-IR ترکیب ۷ از جدول ۳-۵ ..... ۷۸
- شکل (۴-۵): طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۷ از جدول ۳-۵ ..... ۷۹
- شکل (۴-۶): طیف  $^{13}\text{C NMR}$  ترکیب ۷ از جدول ۳-۵ ..... ۸۰
- شکل (۴-۷): طیف FT-IR ترکیب ۲ از جدول ۳-۹ ..... ۸۱
- شکل (۴-۸): طیف FT-IR ترکیب ۳ از جدول ۳-۱۰ ..... ۸۲
- شکل (۴-۹): طیف FT-IR ترکیب ۴ از جدول ۳-۱۰ ..... ۸۳
- شکل (۴-۱۰): طیف  $^1\text{H NMR}$  ترکیب ۴ از جدول ۳-۱۰ ..... ۸۴

## فهرست جداول

- جدول (۱-۱): رویدادهای مهم در زمینه فناوری نانو ..... ۴
- جدول (۱-۳): اثر تغییر نوع و مقدار کاتالیست بر بازده سنتز واکنش الگو ..... ۴۶
- جدول (۲-۳): بررسی اثر حلال‌های مختلف ..... ۴۷
- جدول (۳-۳): بررسی اثر دما ..... ۴۷
- جدول (۴-۳): ساختار، نقطه‌ی ذوب و بازده مشتقات سنتز شده ..... ۴۸
- جدول (۵-۳): ساختار، نقطه‌ی ذوب و بازده مشتقات سنتز شده ..... ۵۳
- جدول (۶-۳): اثر تغییر نوع و مقدار کاتالیست بر بازده سنتز واکنش الگو ..... ۵۶
- جدول (۷-۳): بررسی اثر حلال‌های مختلف ..... ۵۷
- جدول (۸-۳): بررسی اثر دما ..... ۵۷
- جدول (۹-۳): ساختار، نقطه‌ی ذوب و بازده مشتقات سنتز شده ..... ۵۸
- جدول (۱۰-۳): ساختار، نقطه‌ی ذوب و بازده مشتقات سنتز شده ..... ۶۱
- جدول (۱۱-۳): مقایسه نتایج به دست آمده برای سنتز زانتن‌ها با استفاده از  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$  و کارهای چاپ شده ..... ۶۶
- جدول (۱۲-۳): داده‌های طیفی برخی از مشتقات سنتز شده در زانتن‌ها ..... ۷۲

## فصل اول

### مقدمه

#### ۱-۱ نانو به چه معناست؟

نانو<sup>۱</sup> کلمه‌ای یونانی به معنی کوچک است و برای تعیین مقدار یک میلیاردم یا  $10^{-9}$  یک کمیت استفاده می‌شود. یک نانو حدوداً به اندازه ۱۰ اتم هیدروژن است و این معادل با یک هشتاد هزارم قطر موی انسان است. برای سنجش طول پیوندهای کربن-کربن یا فاصله‌ی میان دو اتم، ۱۲ تا ۱۵ نانومتر بکار می‌رود. همچنین طول یک جفت DNA نزدیک به ۲ نانومتر است و از سوی دیگر کوچکترین باکتری سلول‌دار ۲۰۰ نانومتر است. در شکل (۱-۱) مقایسه‌ای بین اندازه اجسام مختلف بر حسب نانو صورت گرفته است.

---

<sup>1</sup> Nano



شکل (۱-۱): اندازه‌ی اجسام مختلف بر حسب نانو

## ۲-۱ تاریخچه اولیه مواد نانو

نانوتکنولوژی، نانودانش، نانوساختار و نانوذرات اکنون از پرکاربردترین کلمه‌های استفاده شده در مقاله-های علمی امروز هستند. در طول تاریخ بشر، از زمان یونان باستان، مردم و به خصوص دانشمندان آن دوره بر این باور بودند که مواد را می‌توان آنقدر به اجزای کوچک تقسیم کرد تا به ذراتی رسید که خرد ناشدنی هستند و این ذرات، بنیان مواد را تشکیل می‌دهند، شاید بتوان دموکریتوس<sup>۱</sup> فیلسوف یونانی را پدر فناوری و علوم نانو دانست چرا که حدود ۴۰۰ سال قبل از میلاد مسیح او اولین کسی بود که واژه اتم را که به معنی تقسیم نشدنی در زبان یونانی است برای توصیف ذرات سازنده‌ی مواد به کار برد.

نانوفناوری دارای کاربردهای زیادی از جمله ردیابی زیستی، داروسازی هدفمند، لیزر، فیلترهای نوری، همچنین سنسورها و دیگر موارد می‌باشند [۱] [۲]. نقطه‌ی شروع و توسعه‌ی اولیه‌ی فناوری نانو به طور دقیق مشخص نیست. شاید بتوان گفت که اولین نانوتکنولوژیست‌ها شیشه‌گران قرون وسطایی بوده‌اند که از قالب-های قدیمی برای شکل دادن شیشه‌هایشان استفاده می‌کرده‌اند. البته این شیشه‌گران نمی‌دانستند که چرا با

<sup>1</sup> Democritus



اضافه کردن طلا به شیشه رنگ آن تغییر می‌کند. در آن زمان برای ساخت شیشه‌های کلیساهای قرون وسطایی از ذرات نانومتری طلا استفاده می‌شده است و با این کار شیشه‌های رنگی بسیار جذابی تولید می‌شده است. رنگ بوجود آمده در این شیشه‌ها برپایه‌ی این حقیقت استوار است که موادی با ابعاد نانو، دارای همان خواص مواد با ابعاد میکرو نمی‌باشد.

نمونه‌ی دیگر استفاده از نانوذرات فلزی، جام مشهور لیکرگوس<sup>۱</sup> متعلق به قرن چهارم میلادی و مربوط به روم است که تصویری از شاه افسانه‌ای، لیکرگوس بر آن نقش بسته است. این جام که در موزه بریتانیا نگهداری می‌شود در نور روز، به رنگ سبز دیده می‌شود ولی با تاباندن نور به داخل جام، به رنگ قرمز دیده می‌شود و بخشی از آن به رنگ صورتی در می‌آید (شکل ۱-۲). این خاصیت اپتیکی غیرمعمول به دلیل وجود ذرات طلا و نقره ۷۰ نانومتری است. (نسبت طلا به نقره ۳ به ۷ است) [۳] [۴].



شکل (۱-۲): رنگ قرمز، وقتی نور از داخل جام می‌تابد و رنگ سبز، وقتی نور از بیرون جام می‌تابد

یوهان کونکل<sup>۲</sup> که در اواخر قرن ۱۷ میلادی در آلمان زندگی می‌کرد کشف کرد که اضافه کردن مقدار بسیار کمی طلا به ترکیبات شیشه سبب قرمز شدن رنگ آن می‌شود. در واقع ذرات بسیار ریز و در ابعاد نانومتری طلا موجب چنین پدیده‌ای می‌شود.

در سال ۱۹۵۹ ریچارد فاینمن<sup>۳</sup> مقاله‌ای را درباره‌ی قابلیت‌های فناوری نانو در آینده منتشر ساخت. با وجود موقعیت‌هایی که توسط بسیاری تا آن زمان کسب شده بود، ریچارد فاینمن را به عنوان پایه‌گذار این

<sup>۱</sup> Lycurgus

<sup>۲</sup> Johann Kunckel

<sup>۳</sup> Richard Feynman

علم می‌شناسند. فاینمن که بعدها جایزه نوبل را در فیزیک دریافت کرد در آن سال در یک مهمانی شام که توسط انجمن فیزیک آمریکا برگزار شده بود، سخنرانی کرد و ایده‌ی فناوری نانو را برای عموم مردم آشکار ساخت. عنوان سخنرانی وی "فضای زیادی در سطوح پایین وجود دارد" بود. سخنرانی او شامل این مطلب بود که می‌توان تمام دایره‌المعارف بریتانیا را بر روی یک سنجاق کوچک نگارش کرد. یعنی ابعاد آن به اندازه یک بیست و پنج هزارم ابعاد واقعی کوچک می‌شود. در جدول (۱-۱) وقایع مهم در تاریخ فناوری نانو ذکر شده است [۵].

جدول (۱-۱): رویدادهای مهم در زمینه فناوری نانو

تاریخ	رویدادهای مهم در زمینه فناوری نانو
۱۸۵۷	مایکل فارادی <sup>۱</sup> محلول کلئیدی طلا را کشف کرد
۱۹۰۵	تشریح رفتار محلول‌های کلئیدی توسط آلبرت انیشتین <sup>۲</sup>
۱۹۳۲	ایجاد لایه‌های اتمی به ضخامت یک مولکول توسط لنگمویر <sup>۳</sup>
۱۹۵۴	فاینمن ایده "فضای زیاد در سطوح پایین" را برای کار با مواد در مقیاس نانو مطرح کرد
۱۹۷۴	اصطلاح فناوری نانو را اولین بار نوریو تانیگوچی <sup>۴</sup> برای اشاره به مهندسی در واحدهای طولی کمتر از یک میکرومتر به کار برد
۱۹۸۶	انتشار اولین کتاب در زمینه پتانسیل‌های فناوری نانومولکولی تحت عنوان "موتورهای خلقت" توسط اریک درکسلر <sup>۵</sup>
۱۹۸۹	حرکت دادن اتم‌های گزنون روی صفحه نیکل و نقش کردن نام IBM روی سطح نیکل توسط دانشمندان مرکز تحقیقات IBM در آلمان

### ۳-۱ خواص کلی نانوذرات

اصطلاح نانوذره محدوده کمتر از یک میکرومتر و به طور معمول زیر ۵۰۰ نانومتر را در بر می‌گیرد. با گذر از میکروذرات به نانوذرات، با تغییر برخی از خواص فیزیکی رو به رو می‌شویم که دو مورد مهم از آن‌ها شامل: افزایش نسبت مساحت به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی می‌باشد. افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می‌شود. این پدیده بر خصوصیات ذره در حالت انزوا و بر تعاملات آن با دیگر مواد اثر می‌گذارد. افزایش سطح، واکنش‌پذیری نانوذرات را به شدت افزایش می‌دهد

<sup>1</sup> Michael Faraday

<sup>2</sup> Albert Einstein

<sup>3</sup> Leong-moyer

<sup>4</sup> Norio Taniguchi

<sup>5</sup> Eric Drexler

زیرا تعداد مولکول‌ها یا اتم‌های موجود در سطح در مقایسه با تعداد اتم‌ها یا مولکول‌های در توده نمونه بسیار زیاد است، به گونه‌ای که این ذرات به شدت تمایل به آگلومره<sup>۱</sup> یا کلوخه‌ای شدن دارند. به عنوان مثال نانوذرات فلزی، به محض قرارگیری در هوا، به سرعت اکسید می‌شوند. در بعضی مواقع برای حفظ خواص مطلوب نانوذرات، جهت پیشگیری از واکنش بیشتر باید یک پایدار کننده به آن‌ها اضافه شود تا آن‌ها را قادر سازد تا در برابر سایش، فرسودگی و خوردگی مقاوم باشند.

البته این خاصیت مزایایی هم در بر دارد. سطح زیاد، عامل کلیدی در کارکرد کاتالیزورها و ساختارهایی همچون الکترودها می‌باشد. به عنوان مثال با استفاده از این خاصیت می‌توان کارایی کاتالیزورهای شیمیایی را به نحو موثری بهبود بخشید و یا در تولید نانوکامپوزیت‌ها با استفاده از این ذرات پیوندهای شیمیایی مستحکم‌تری بین ماده زمینه و ذرات برقرار نموده و استحکام آن را به شدت افزایش داد. علاوه بر این، افزایش سطح ذرات، فشار سطحی را کاهش داده و منجر به تغییر فاصله بین ذرات یا فاصله بین اتم‌های ذرات می‌شود. تغییر در فاصله بین اتم‌های ذرات و نسبت سطح به حجم بالا در نانوذرات، تاثیر متقابلی در خواص ماده دارد. تغییر در انرژی آزاد سطح، پتانسیل شیمیایی را تغییر می‌دهد. این امر در خواص ترمودینامیکی ماده (مثل نقطه ذوب) تاثیر گذار است.

به محض آن که ذرات به اندازه کافی کوچک شوند، شروع به رفتار مکانیک کوانتومی می‌کنند. خواص نقاط کوانتومی مثالی از این دست است. نقاط کوانتومی کریستال‌هایی در اندازه نانو می‌باشد که از خود نور ساطع می‌کنند. انتشار نور توسط این نقاط در تشخیص پزشکی کاربردهای فراوانی دارد. این نقاط گاهی اتم-های مصنوعی نامیده می‌شوند، چون الکترون‌های آزاد آن‌ها مشابه با الکترون‌های محبوس در اتم‌ها، حالات گسسته و مجازی از انرژی را اشغال می‌کنند. علاوه بر این، کوچک‌تر بودن ابعاد نانوذرات از طول موج بحرانی نور، آن‌ها را نامرئی و شفاف می‌نماید. این خاصیت باعث شده است نانوذرات برای مصارفی چون بسته‌بندی، مواد آرایشی و روکش‌ها مناسب باشند. بطور کلی می‌توان گفت این مواد در مقیاس نانو، رفتار کاملاً متفاوت، نامنظم و کنترل نشده‌ای از خود بروز می‌دهند. با کوچک‌تر شدن ذرات، خواص نیز تغییر خواهد کرد. مثلاً فلزات، سخت‌تر و سرامیک نرم‌تر می‌شود.

## ۱-۴ خواص و کاربرد نانوذرات مغناطیسی

می‌دانیم که همه مواد در مقیاس نانو، خواصی متفاوت از خود بروز می‌دهند. مواد مغناطیسی نیز از این قاعده مستثنی نیستند. در واقع خاصیت مغناطیسی از جمله خواصی است که به مقدار بسیار زیادی به اندازه‌ی ذره وابسته است. به عنوان مثال، در مواد فرو مغناطیس وقتی اندازه‌ی ذره از یک حوزه مغناطیسی منفرد کوچک‌تر گردد، پدیده‌ی سوپر پارا مغناطیس به وقوع می‌پیوندد. نانوذرات سوپر پارا مغناطیس می‌توانند

<sup>1</sup> Agglomeration

کاربردهای بالقوه‌ی زیادی در فرو سیال‌ها، تصویر سازی‌های رنگی، سرد سازی مغناطیسی، سم زدایی از سیال‌های بیولوژیکی، انتقال کنترل شده‌ی داروهای ضد سرطان، تصویر رزونانس مغناطیسی و جداسازی‌های سلولی مغناطیسی داشته باشند. هر ماده‌ی مغناطیس در حالت توده، از حوزه‌های مغناطیسی تشکیل شده است. هر حوزه حاوی هزاران اتم است که در آن جهت چرخش الکترون‌ها یکسان و ممان‌های مغناطیسی به صورت موازی جهت یافته‌اند. اما جهت چرخش الکترون‌ها یکسان و ممان‌های مغناطیسی به صورت موازی جهت یافته‌اند. اما جهت چرخش الکترون هر حوزه با حوزه‌های دیگر متفاوت است. هر گاه یک میدان مغناطیسی بزرگ، تمام حوزه‌های مغناطیسی را هم جهت کند، تغییر فاز مغناطیسی رخ داده و مغناطیسش به حد اشباع می‌رسد. هر چه تعداد حوزه‌ها کم‌تر باشد، نیرو و میدان کم‌تری نیز برای هم جهت ساختن حوزه‌ها مورد نیاز است، و چنانچه ماده‌ای تنها دارای یک حوزه باشد، بنابراین نیازی به هم جهت کردن آن با دیگر حوزه‌ها نخواهد بود. از آنجا که قطر این حوزه‌ها در محدوده یک تا چند هزار نانومتر است، هر ذره‌ای که تنها شامل یک حوزه باشد، می‌تواند نانو ذره به شمار رود.

نانوذرات مغناطیسی دارای تعداد حوزه‌های کمی هستند. از طرف دیگر، بر اساس قانون دوم ترمودینامیک "بی‌نظمی در یک سیستم منزوی، در یک فرآیند خود به خودی، افزایش می‌یابد." بنابراین، موادی که از حالت طبیعی خارج می‌شوند، تمایل شدیدی برای برگشت به وضعیت طبیعی خود را دارند و مغناطیس مثالی در این مورد است. اما چون نانو ذرات مغناطیسی نیاز به نیروی زیادی برای مغناطیس شدن ندارد، خیلی از حالت طبیعی فاصله نمی‌گیرد و پس از مغناطیس شدن تمایل چندانی برای از دست دادن خاصیت مغناطیسی و باز گشت به وضعیت اولیه ندارد.

اطلاعات بیش‌تر در مورد رفتار و خواص فیزیکی، مغناطیسی، شیمی یا کاربردهای دارویی این نانوذرات را در مقاله مروری ذکر شده می‌توان پیدا کرد [۶].

## ۱-۵ سنتز نانوذرات مغناطیسی

نانوذرات به صورت ترکیبات با فازهای گوناگونی سنتز می‌شوند. این نانوذرات شامل اکسیدهای مختلف آهن مثل (مگنتیت و مگمیت) [۷] [۸]، فلزات خالص مثل (آهن و کبالت) [۹] [۱۰]، اسپینل‌های فرومغناطیس مثل (منگنز فریت و منیزیم فریت) [۱۱] [۱۲] و همچنین آلیاژهایی مثل (آلیاژ آهن و پلاتین) [۱۳] [۱۴] هستند. تحقیقات زیادی به سنتز نانوذرات مغناطیسی اختصاص داده شده است. به خصوص طی چند دهه اخیر، انتشارات زیادی، روش‌های مناسبی را برای سنتز نانوذرات مغناطیسی با شکل و اندازه خاص و پایداری فوق‌العاده توصیف کرده‌اند. روش‌هایی شامل هم رسوبی، تخریب یا تجزیه‌ی گرمایی، سنتز مایسلی، سنتز هیدروترمال و روش‌های پیرولیز لیزری روش‌های شناخته شده‌ای برای تولید نانوذرات مغناطیسی با کیفیت بالا هستند [۱۵].