

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی

دانشکده علوم

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی گرایش آلی

عنوان:

سنتز ترکیبات هتروسیکل با استفاده از نانو کاتالیزور مغناطیس دار شده MCM-41 و نانو

کاتالیزور MCM-41 اسیدی یا بازی

استاد راهنما:

سرکار خانم دکتر شهناز رستمی زاده

استاد مشاور:

سرکار خانم دکتر درویش

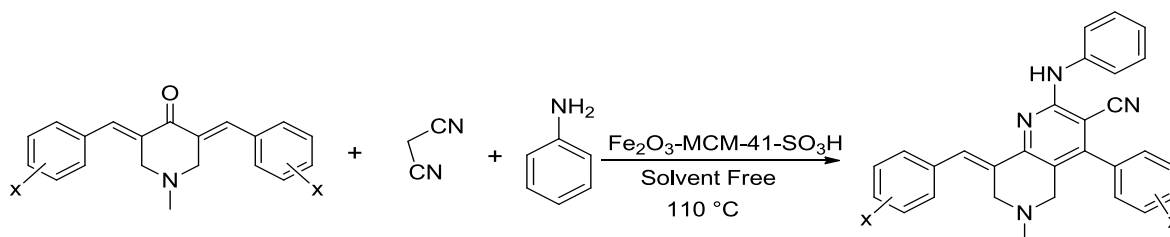
نگارش:

محمد آزاد حاجی آقا

مهر ۱۳۹۱

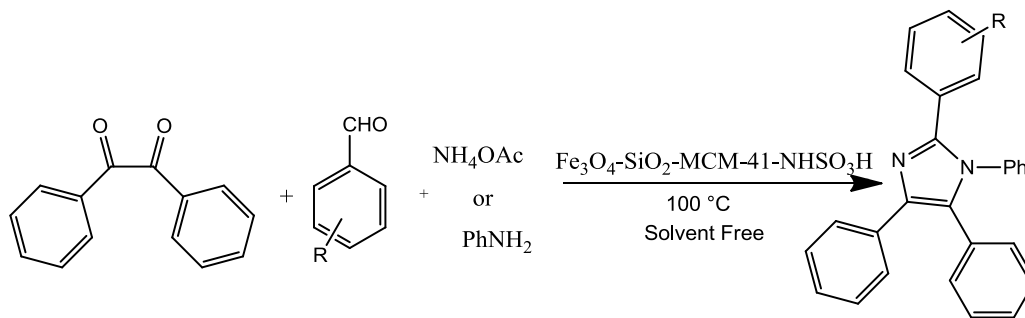
چکیده

در بخش اول کار تحقیقاتی حاضر بر روی سنتز نانو کاتالیزور مغناطیسی $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MCM-41-SO}_3\text{H}$ تمرکز نموده و سپس کاربردش به عنوان یک نانو کاتالیزور مغناطیسی با قابلیت بازیافت مجدد در سنتز مشتقات ۱،۶- نفتریدینی با استفاده از واکنش سه جزئی مالونیتریل، آنیلین و (E)-۳،۵- بنزیلیدین پیپیریدین 4-ان در شرایط بدون حلال ارائه شده است شمای (۱).



شمای (۱)

در بخش دوم، پس از تهیه نانو کاتالیزور مغناطیسی جدید $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-MCM-41-NHSO}_3\text{H}$ بعنوان یک نانو کاتالیزور قابل بازیافت بر روی سنتز ایمیدازول‌های سه و چهار استخلافی با استفاده از بنزالدهید، بنزیل، آنیلین و آمونیوم استات در شرایط بدون حلال به کار برده شده است شمای (۲).



شمای (۲)

فصل اول	۱
نانو کاتالیزورهای اسیدی مغناطیسی و واکنش های چند جزئی	۱
۱- ۱- شیمی سبز	۲
۲- ۱- کاتالیزور	۳
۱- ۲- ۱- واکنش ها با کاتالیزور های همگن	۴
۲- ۲- ۱- واکنش ها با کاتالیزور ناهمگن	۴
۳- ۱- نانو کاتالیزور، کاتالیزورهای بین فازی و نانو کاتالیزورهای مغناطیسی	۵
۳- ۱- طبقه بندی نانو مواد حفره ای (مغناطیسی و غیر مغناطیسی)	۷
۳- ۲- ۱- مواد مزو حفره	۹
۳- ۲- ۱- خانواده M41S	۹
۴- ۱- روشهای تهیه نانو ذرات مغناطیسی و مزو حفره سیلیکای مغناطیسی	۱۰
۴- ۱- سنتز نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4	۱۰
۴- ۱- ۱- همرسویی	۱۰
۴- ۱- ۲- تجزیه حرارتی	۱۲
۴- ۱- ۳- روش های میکرومولسیون یا نانو امولسیون	۱۳
۴- ۱- ۵- روش های سنتزی پلی ال، حلال گرمایی و هیدروترمال	۱۵
۴- ۱- ۶- روش خودتجمعی	۱۷
۴- ۲- ۱- روشهای تهیه سیلیکای مغناطیسی مزو حفره	۱۷
۴- ۲- ۱- نانو ذرات مغناطیسی پوشش داده شده در داخل شبکه مزو حفره	۱۸
۴- ۲- ۲- ۱- میکروکره های سوپراپارامغناطیسی با هسته های مغناطیسی و پوسته مزو حفره سیلیکایی عمود بر آن	۱۹
۴- ۲- ۳- ۱- نانو ذرات کپسول شده در منافذ سیلیکای مزو حفره منظم	۲۰
۴- ۵- ۱- نقش عوامل مختلف در ساختار مواد مزو حفره سیلیکایی	۲۲
۵- ۱- پارامتر g	۲۵
۶- ۱- عامل دار کردن مواد مزو حفره	۲۶
الف) روش پیوند زدن	۲۷

۲۷.....	(ب) روشهای سنتز تک ظرفی مزحفره های سیلیکاتی	۲۷.....
۲۷.....	۱-۶-۱ روش پیوند زدن	۲۷.....
۲۸.....	۱-۶-۲ روشهای سنتز تک ظرفی مزحفره های سیلیکاتی	۲۸.....
۲۸.....	۱-۶-۳ مراحل فرایند سل-ژل برای تولید شبکه های سیلیکونی	۲۸.....
۲۸.....	۱-۶-۳-۱ هیدرولیز	۲۸.....
۲۹.....	۱-۶-۳-۲ تشکیل ژل	۲۹.....
۲۹.....	۱-۶-۳-۳ پخت	۲۹.....
۲۹.....	۱-۶-۳-۴ حذف ماده فعال سطحی	۲۹.....
۳۰.....	۱-۶-۳-۵ خشک کردن	۳۰.....
۳۰.....	۱-۷-۱ کاتالیزورهای اسیدی جامد	۳۰.....
۳۲.....	۱-۷-۲ اسیدهای سولفونیک و سولفونامید بر پایه بسترهای سیلیکاتی غیر مغناطیسی و مغناطیسی	۳۲.....
۳۶.....	۱-۸-۱ واکنشهای چندجزئی	۳۶.....
۱-۸-۱-۱ واکنش - آلکیل-۳،۵-دی بنزیدین پی پیریدین-۴-اون یا مالونونیتریل و آنیلین جهت سنتز مشتقات ۲-آمینوفنیل-		
۳۷.....	۱-۶-۱-نفتیریدین	۳۷.....
۴۰.....	۱-۸-۲-ایمیدازول	۴۰.....
۴۲.....	۱-۸-۲-۱ روشهای تهیه ایمیدازولها	۴۲.....
۴۴.....	۱-۸-۲-۲ کاتالیستهای اسیدی به کار رفته در سنتز ترکیبات ایمیدازول	۴۴.....
۴۸.....	۱-۸-۱ اهداف رساله	۴۸.....
۴۹.....	فصل دوم	۴۹.....
۵۱.....	۱-۲ روشهای بررسی خواص فیزیکی و شیمیایی	۵۱.....
۵۱.....	۱-۲-۱ اسپکتروسکوپی مادون قرمز	۵۱.....
۵۳.....	۱-۲-۲ میکروسکوپ پیمایشی الکترونی (SEM)	۵۳.....
۵۴.....	۱-۲-۳ میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)	۵۴.....
۵۶.....	۱-۲-۴ آنالیز تخلخلسنجی	۵۶.....
۵۹.....	۱-۲-۵ پراش پرتو ایکس	۵۹.....

۶۲	۱-۲-۶- تعیین pH کاتالیزور Fe_2O_3 -MCM-41-SO ₃ H
۶۲	۱-۲-۷- اسپکتروسکوپی مادون قرمز
۶۴	۱-۲-۸- میکروسکوپ پیمایشی الکترونی (SEM)
۶۴	۱-۲-۹- میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)
۶۵	۱-۲-۱۰- آنالیز تخلخل سنجی
۶۶	۱-۲-۱۱- پراش پرتو ایکس
۶۶	۱-۲-۱۲- تعیین pH کاتالیزور Fe_3O_4 -SiO ₂ -MCM-41-NHSO ₃ H
۶۷	بخش دوم
۶۷	بررسی رفتار کاتالیزوری Fe_2O_3 -MCM-41-SO ₃ H روی سنتز
۶۷	مشتقات ترکیب N-آریل - ۲-آمینو - ۶،۱-نفتريدین
	۱-۲-۲- بررسی رفتار کاتالیزوری Fe_2O_3 -MCM-41-SO ₃ H روی سنتز مشتقات ترکیب N-آریل - ۲-آمینو - ۶،۱-
۶۸	نفتريدینها
۷۰	۱-۲-۲- بررسی مکانیزم واکنش
۷۱	۱-۲-۲- بررسی شرایط بهینه در سنتز مشتقاتی - آریل - ۲-آمینو - ۶،۱-نفتريدین
۷۲	۱-۲-۳- بهینه سازی شرایط واکنش، بررسی اثر حلال
۷۲	۱-۲-۵- بهینه سازی شرایط واکنش، بررسی اثر دما
۷۳	۱-۲-۶- بهینه سازی شرایط واکنش، بررسی اثر مقدار کاتالیزور
۷۶	۱-۲-۷- بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست Fe_2O_3 -MCM-41-SO ₃ H
۷۶	۱-۲-۸- داده های طیفی
۷۸	۱-۲-۸- نتیجه گیری
۸۰	۳-۲- امیدازولها
۸۱	۱-۳-۲- بررسی میکلیزم واکنش
۸۳	۲-۳-۲- بررسی شرایط بهینه در سنتز امیدازولهای سه و چهار استخلافی
۸۳	۱-۲-۳-۲- بهینه سازی شرایط واکنش، بررسی اثر دما
۸۴	۱-۲-۳-۲- بهینه سازی شرایط واکنش، بررسی اثر مقدار کاتالیزور

۳-۳-۲- بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-MCM-41-NHSO}_3\text{H}$	۸۵
۳-۳-۲- داده های طیفی	۸۷
۳-۳-۲- نتیجه گیری	۸۹
فصل سوم	۹۰
۱-۳- اطلاعات عمومی	۹۱
۲-۳- تهیه و مکانیزم تشکیل مواد مزوحفره $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MCM-41-SO}_3\text{H}$	۹۱
۱-۲-۳- سنتز	۹۱
۲-۲-۳- تهیه $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MCM-41}$	۹۲
۳-۲-۳- تهیه $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MCM-41-SO}_3\text{H}$ با استفاده از روش روش پیوند زدن	۹۳
۳-۳- تهیه $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-MCM-41-NHSO}_3\text{H}$	۹۵
۱-۳-۳- سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$	۹۵
۲-۳-۳- سنتز $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-MCM-41-NHSO}_3\text{H}$	۹۶
۲-۳- روش عمومی سنتز مشتقهای N-آریل - ۲- آمینو - ۱، ۶- نفتریدینها	۹۸
۳-۳- روش عمومی تهیه ایمیدازول های سه استخلافی و چهار استخلافی با استفاده از نانو کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2\text{-MCM-41-NHSO}_3\text{H}$ تحت شرایط بدون حلال	۹۹
پیوست	۱۰۴

فصل اول

نانوکاتالیزورهای مغناطیسی اسیدی

و

واکنش‌های چند جزئی

۱-۱- شیمی سبز^۱

امروزه محصولات صنایع شیمیایی جایگاه خاصی در زندگی روزمره بشر پیدا کرده‌اند. اگر چه این صنایع طی روند رو به رشد خود همواره با سود رساندن به آدمی همراه بوده‌اند، اما سالیانه میلیون‌ها تن مواد آلاینده را ناگزیر وارد طبیعت کرده و نگرانی و مشکلات زیست محیطی زیادی را ایجاد کرده‌اند. بنابراین، محققان همواره جهت حذف یا کاهش میزان این آلاینده‌ها، تدابیری را در نظر گرفته و تحقیقات و بررسی‌های گسترده‌ای را در این زمینه انجام داده‌اند که موجب پیدایش شاخه جدیدی در علم شیمی به نام شیمی سبز شده است. مطابق با تعاریف موجود، شیمی سبز طراحی و ارائه روش‌های علمی و عملی برای فرایندهای شیمیایی در جهت حفظ سلامتی موجودات زنده، مصرف بهینه منابع اقتصادی و زیست محیطی بوده که دارای دوازده اصل می‌باشد. از جمله مهمترین این اصول عبارتند از [۱]:

- ۱ - بهتر است که مواد زاید در فرآیندها 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.
- ۵ - استفاده از مواد کمکی مانند حلال ها به کمترین میزان ممکن برسد و در شرایط اضطرار از مواد کم خطرتر استفاده شود.

¹ Green Chemistry

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 با توجه به تلاش های وسیع در سرتاسر دنیا برای سنتز مواد شیمیایی با توجه به اصول شیمی سبز و در نتیجه داشتن محیطی پاک و سالم استفاده از کاتالیزورها توجه زیادی را به خود جلب کرده است

۱-۲- کاتالیزور

کاتالیزورها ترکیباتی هستند که واکنش های شیمیایی را از طریق کاهش میزان انرژی فعال سازی^۱ تسریع کرده و در بسیاری از موارد در انتهای واکنش به شکل اولیه خود باقی می ماندند. اصطلاح کاتالیزور برای اولین بار در سال ۱۸۳۵ توسط برزیلیوس بیان شد و از آن پس به طور وسیع مورد استفاده قرار گرفته است. کاتالیزورها در واکنش های شیمیایی به دو دسته کلی همگن^۲ و ناهمگن^۳ طبقه بندی می شوند.

1 Activation Energy

2 Homogeneous

3 Heterogeneous

۱-۲-۱- واکنش‌ها با کاتالیزور های همگن

در این واکنش‌ها فاز مواد اولیه و کاتالیزور یکسان بوده و به همین خاطر این واکنش‌ها بازده بالایی دارند. اما این دسته از واکنش‌ها معایبی نیز داشته که از جمله‌ی آنها می‌توان به مشکلاتی از قبیل جداسازی سخت، آلودگی محصولات به کاتالیزور و همچنین تخریب کاتالیزور در مراحل جداسازی اشاره کرد. بنابراین، طبق اصول شیمی سبز استفاده از این نوع کاتالیزور ها با محدودیت همراه است [۲].

۱-۲-۲- واکنش‌ها با کاتالیزور ناهمگن

در این واکنش‌ها فاز مواد اولیه و کاتالیزور یکسان نیست و به خاطر مشکل نفوذ^۱ مواد اولیه به سطح کاتالیزور ، بازده پایین‌تری نسبت به نوع همگن دارند. اما مزیت عمده این کاتالیزورها امکان جداسازی و بازیافت آنها در محیط واکنش می‌باشد که از نقطه نظر زیست محیطی و اقتصادی بسیار مورد توجه است [۳].

با توجه به معایب کاتالیزورهای همگن و ناهمگن، در سال‌های اخیر برای حذف این معایب و ارتقای کاتالیزور ها استفاده از کاتالیزورهایی که هم دارای فعالیت بالا مانند کاتالیزورهای همگن و همچنین بازیافت آسان مانند کاتالیزور ناهمگن باشد منجر به ایجاد مفهومی جدید موسوم به نانو کاتالیزور^۲ و کاتالیزورهای بین فازی^۳ شده است. که این نوع کاتالیزورها پل ارتباطی بین کاتالیزورهای همگن و ناهمگن بوده و صفات مطلوب هر دو نوع کاتالیزور را دارا می‌باشند [۴-۵].

¹ Diffusion

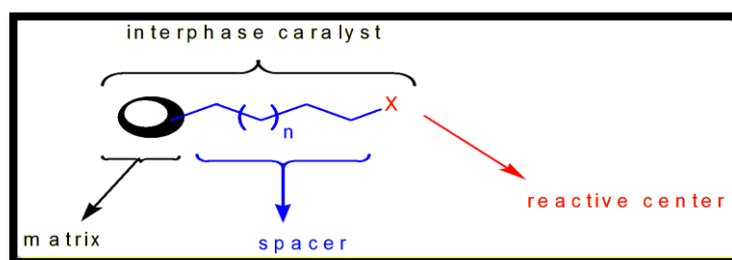
² Nanocatalysis

³ Interphase Catalysts

۳-۱- نانو کاتالیزور، کاتالیزورهای بین فازی و نانو کاتالیزورهای مغناطیسی

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 کاتالیزورهای با مقیاس معمولی تبدیل شده‌اند. فن آوری نانو می‌تواند به طراحی کاتالیزورهایی با ویژگی‌هایی نظیر فعالیت، گزینش پذیری، پایداری حرارتی بالا کمک کند. به گونه‌ای که می‌توان این ویژگی‌ها را به راحتی با کنترل اندازه، شکل، ساختار کاتالیزور به آن دست یافت [۵].

یکی از معایب نانو کاتالیزورها به علت ممانعتی که از سطح نانو کاتالیزورها با مواد واکنش دهنده ناشی می‌شود باعث کاهش سرعت واکنش شیمیایی می‌گردد به همین خاطر در سال‌های اخیر کاتالیزورهای بین فازی گزارش شده‌اند. این نوع کاتالیزورها همان‌طور که در شکل ۱-۱ نشان داده شده است، از سه بخش بستر^۱، فاصله دهنده^۲ و بخش فعال کاتالیزور^۳ تشکیل شده‌اند [۴].



شکل ۱-۱: شمای کلی کاتالیزورهای بین فازی

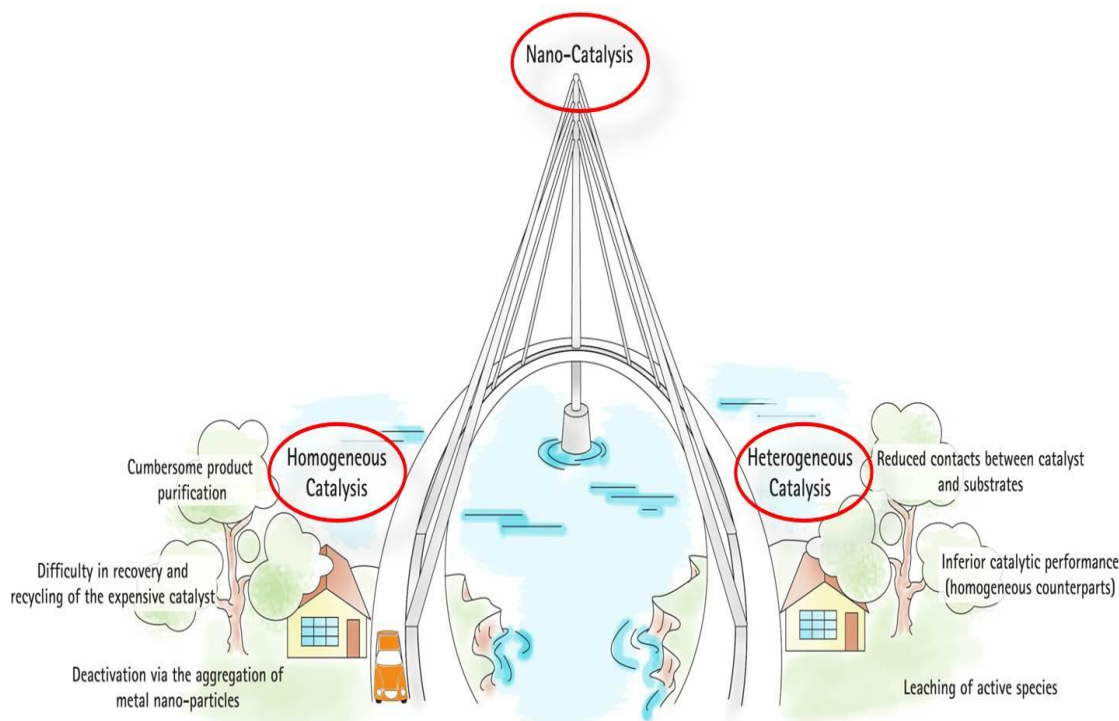
در این دسته از کاتالیزورها با استفاده از گروه فاصله دهنده، بخش فعال کاتالیزوری از بستر جامد فاصله گرفته در نتیجه ممانعت فضایی در سطح کاتالیزور به حداقل رسیده و تحرک بخش فعال کاتالیزوری بیشتر

¹ Matrix

² Spacer

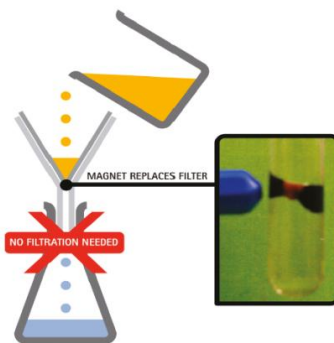
³ Active Site of Catalyst

می‌شود. با افزایش این تحرک، سیستم کاتالیزوری به سیستم همگن نزدیک‌تر می‌شود. از طرف دیگر با اتصال کووالانسی کاتالیزور به بستر جامد، امکان بازیافت و استفاده مجدد نیز امکان پذیر می‌گردد [۴]. شکل ۱-۲ پل ارتباطی کاتالیزورهای نانو و بین فازی با کاتالیزورهای همگن و غیرهمگن را نشان می‌دهد [۶].



شکل ۱-۲: پل ارتباطی کاتالیزورهای نانو و بین فازی با کاتالیزورهای همگن و غیرهمگن

هر چند نانو کاتالیزورها و کاتالیزورهای بین فازی دارای مزایای متفاوتی هستند، ولی جداسازی این کاتالیزورها از مخلوط واکنش چالش برانگیز 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 هر دو دسته از کاتالیزورها را در بر دارند، دارای خاصیت مغناطیسی بوده و از محلول واکنش به آسانی توسط یک آهن‌ربا خارجی جداسازی می‌شوند. و قابلیت استفاده مجدد را دارند.



شکل ۱-۳: جدا کردن کاتالیزور توسط مغناطیس خارجی

۱-۳-۱- طبقه بندی مواد حفره ای ۱ (مغناطیسی و غیر مغناطیسی)

ترکیبات نانو حفره نقش مهمی را در سال های اخیر در راستای اعتلاء ارزش های اقتصادی و تجارت صنعتی داشته اند به طوری که سالیانه میلیاردها دلار سرمایه در زمینه های متفاوت صرف استفاده از این مواد شده است. از جمله کاربردهای این مواد می توان به قابلیت های استفاده در تعویض کننده های یونی، کاتالیزورها، به عنوان الکتروود، سل های سوختی، حسگرها و بسیاری دیگر اشاره کرد [۷-۱۱].

اتحادیه بین المللی شیمی محض و کاربردی^۲ مواد نانو حفره را بر اساس قطر حفره به سه دسته طبقه کرده است: مواد میکرو حفره با اندازه حفره^۳ (۰-۲۰ نانومتر)، مواد مزو حفره^۴ با اندازه حفره (۲-۵۰ نانومتر)، و مواد ماکرو حفره^۵ (بیش از ۵۰ نانومتر) [۷] (شکل ۱-۴).

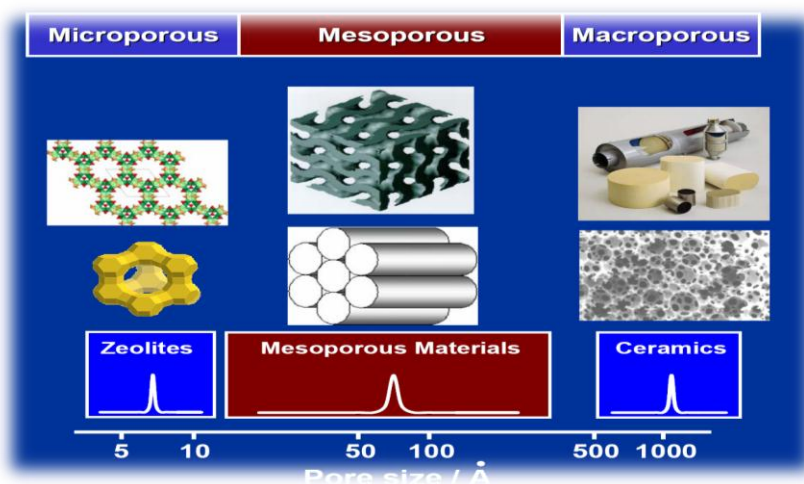
1 Nano Porous Materials

2 International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

3 Microporous Materials

4 Mesoporous Materials

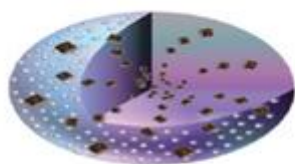
5 Macroporous Materials



شکل ۱-۴: شمای کلی ترکیبات نانوحفره با اندازه حفره های مختلف

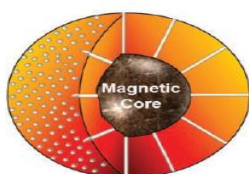
همچنین نانو کامپوزیت مغناطیسی مزوحفره از لحاظ ساختار در حالت کلی به چهار نوع تقسیم بندی می-

شوند [۱۲]:

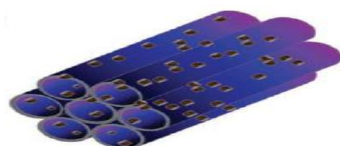


الف: نانو بلورهای مغناطیسی قرار داده شده در داخل شبکه مزوحفره کروی ۱

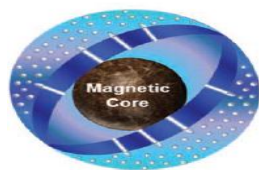
ب: هسته مغناطیسی پوشش داده شده در داخل شبکه مزوحفره 2



پ: ذرات مغناطیسی قرار داده شده در شبکه مزوحفره منظم ۳



- 1 mesoporous silica spheres embedding monodisperse magnetic nanocrystals
- 2 Microspheres encapsulating magnetic cores into perpendicularly aligned mesoporous
- 3 ordered mesoporous materials loaded with magnetic NPs



ت: نانو کامپوزیت‌های مغناطیسی از نوع ۱ rattle-type

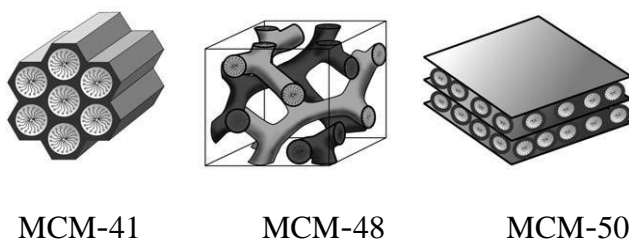
۱-۳-۲- مواد مزو حفره

این دسته از مواد متخلخل با توجه به اندازه مناسب حفره‌ها، نفوذ مواد واکنش دهنده و خروج محصولات را به آسانی امکان پذیر می‌سازند. از مهمترین بسترهای مزو حفره می‌توان به ترکیبات مزو حفره‌ی منظم نظیر خانواده‌های $M41S$ ، SBA^2 و PMO^3 اشاره کرد. این ترکیبات با استفاده از مواد فعال سطحی؛ به عنوان شکل دهنده‌ی ساختار سنتز می‌شوند [۷].

۱-۳-۲-۱- خانواده‌ی $M41S$

این دسته از مواد نخستین بار در سال ۱۹۹۲ توسط بک و همکارانش در شرکت موبیل سنتز شدند [۷]. از ویژگی‌های این دسته از مواد می‌توان به مساحت سطح بالا، حفره‌های متحدالشکل و امکان تنظیم حفره‌ها از ۲ تا ۱۰ نانومتر اشاره کرد. خانواده‌ی $M41S$ در حالت کلی به سه دسته‌ی $MCM-41^5$ (هگزاگونالی)، $MCM-48$ (مکعبی) و $MCM-50$ (لایه‌ای) تقسیم بندی می‌شوند. (شکل ۱-۵)

1 rattle-type magnetic nanocomposites
2 Santabarbara Amorphous
3 periodic mesoporous organosilica
4 Surfactant
5 Mobile Crystalline Material



شکل ۱-۵: شمای کلی از خانواده‌ی M41S: از راست به چپ به ترتیب ساختار لایه‌ای، مکعبی و ساختار شش وجهی

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 هگزادسیل 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.

۱-۴-۱- روش‌های تهیه نانو ذرات مغناطیسی و مزو حفره سیلیکای مغناطیسی

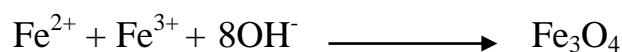
۱-۴-۱-۱- سنتز نانو ذرات مغناطیسی Fe_3O_4

۱-۴-۱-۱- هم رسوبی ۱

هم رسوبی یک روش بسیار مؤثر در تهیه‌ی اکسیدهای آهن با ساختار Fe_3O_4 یا $\gamma-Fe_3O_4$ می‌باشد. این ساختارها می‌توانند در محلول‌های آبی توسط هم رسوبی نمکهای Fe^{2+}/Fe^{3+} تحت شرایط قلیایی در دمای محیط تهیه شوند، یا اینکه در دماهای بالا تحت شرایط یک گاز بی اثر به دست آیند. برخی از فاکتورهای تجربی که تأثیر قابل توجهی در سنتز نانوذرات مغناطیسی دارند عبارتند از نوع نمک های استفاده شده (به

1 Coprecipitation

عنوان مثال، کلریدها، سولفات ها، نیترات ها)، نسبت مولی Fe^{2+}/Fe^{3+} ، دمای واکنش، میزان pH، و قدرت یونی محیط. اندازه ذرات، شکل و نوع نانوذرات مغناطیسی تهیه شده را می توان با تغییر شرایط تجربی مانند نسبت مولی واکنش دهنده ها یا حرارت کنترل کرد. واکنش شیمیایی تشکیل Fe_3O_4 توسط واکنش (۱) بیان شده است.



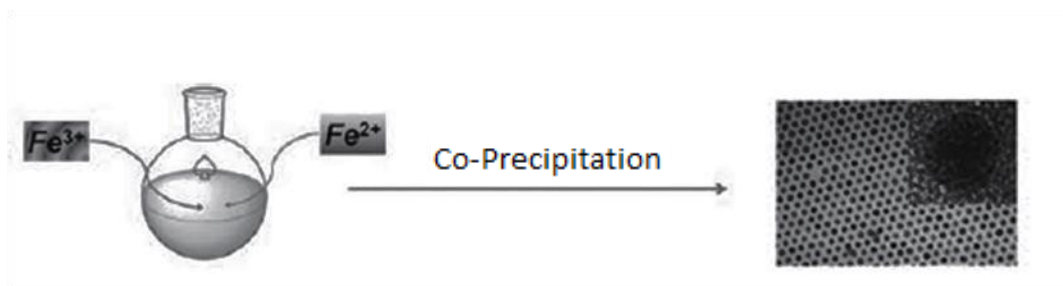
واکنش: ۱-۱

در این واکنش، رسوب دهی کامل Fe_3O_4 در pH حدود ۸ تا ۱۴ با نسبت استوکیومتری ۱:۲ (Fe^{3+}/Fe^{2+}) در محیط غیر اکسایشی انجام می شود. لازم به ذکر است، Fe_3O_4 مغناطیسی بسیار به اکسیژن حساس بوده و به راحتی طبق واکنش (۲-۱) به $\gamma-Fe_2O_3$ تبدیل می گردد.



واکنش: ۲-۱

اولین تهیه ذرات کنترل شده اکسید آهن ابر پارا مغناطیس توسط ماسارت^۱ تحت شرایط قلیایی از روش هم رسوبی $FeCl_2$ و $FeCl_3$ انجام گرفته است. ذرات مغناطیسی Fe_3O_4 حاصل از این روش، تقریباً کروی بوده و قطر متوسط آنها ۸ نانومتر است [۱۲] (شکل ۱-۶).

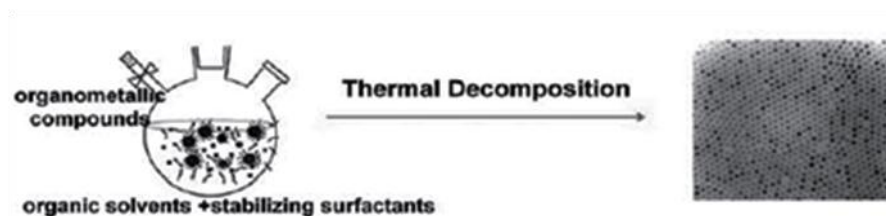


شکل ۱-۶: فرایند هم رسوبی

مزیت اصلی روند هم رسوبی این است که نانو ذرات اکسید آهن می توانند به راحتی در مقیاس بزرگ سنتز شوند. با این حال، کنترل توزیع اندازه ذرات کار راحتی نبوده و محدود می باشد زیرا رشد نانوبلورها توسط فاکتورهای سینتیکی کنترل می شود. برای تولید نانو ذرات اکسید آهن مغناطیسی با اندازه یکنواخت از طریق واکنش هم رسوبی، یک فرآیند پیوسته هسته زایی کوتاه به همراه رشد آهسته و کنترل شده ضروری است.

۱-۴-۱-۲- تجزیه حرارتی ۱

نانو ذرات مغناطیسی با اندازه یکنواخت همانند سنتز کارآمد نانوکریستال های نیمه رسانا و اکسیدها در محیط غیرآبی با استفاده از روش تجزیه حرارتی، می توانند با استفاده از روش تجزیه حرارتی پیش ماده های آلی فلزی در حلال های با نقطه جوش بالا تهیه شوند. این حلال ها معمولا حاوی اسیدهای چرب یا آمین ها هستند، که می تواند به عنوان مواد فعال سطحی در حلال عمل کنند و باعث پایداری ذرات سنتز شده شوند. با این روش نانوذرات مغناطیسی ای را می توان تهیه کرد که اندازه کنترل شده و یکنواخت دارند و دارای شکل و ریخت شناسی کریستالی عالی و منظم هستند (شکل ۱-۷) [۱۲].



شکل ۱-۷: فرایند تجزیه حرارتی

در این روش به دمای بالای واکنش جهت هسته زایی و به دنبال آن القای رشد نانو ذره ضروری می باشد. تجزیه حرارتی پیش ماده های آلی فلزی می تواند در ابتدا باعث تشکیل نانو ذرات فلزی شود. این پیش ماده های آلی فلزی دارای فلز با ظرفیت صفر مانند $Fe(CO)_5$ هستند. اگر این تشکیل اولیه نانو فلز با اکسایش

همراه شود، اکسیدهای فلزی یکنواخت به دست می آید. از طرف دیگر، تجزیه پیش ماده با مراکز فلز کاتیونی مانند $Fe(acac)_3$ می تواند مستقیماً منجر به تولید نانوذرات اکسید فلز مغناطیسی شود. روش های مختلف تجزیه حرارتی برای سنتز نانو مواد مغناطیسی پراکنده شده در حلال های آلی ، با موفقیت مورد استفاده واقع شده اند. جانا^۲ و همکارانش سنتز نانوبلورهای اکسید مغناطیسی با اندازه و شکل کنترل شده را بر اساس تجزیه حرارتی نمک های اسید چرب فلزی در یک حلال غیر آبی گزارش داده اند. در این رویکرد معمولاً نمک های اسید چرب فلزی ، اسیدهای چرب مربوطه (مانند اسید دکانوئیک، اسید لاوریک، اسید میرستیک ، اسید پالمیتیک، اسید اولئیک و استئاریک اسید)، یک حلال هیدروکربنی اکتادکن، و معرف های فعال کننده به کار برده شده است. که به این ترتیب نانوبلورهای Fe_3O_4 با اندازه یکنواخت و قابل تنظیم در محدوده ی (۳-۵۰ نانومتر) و شکل های کنترل شده بدست آمدند. به تازگی، سنتز نانو ذرات مغناطیسی محلول در آب به دلیل کاربرد های مطلوب آنها در بیوتکنولوژی مورد بررسی قرار گرفته است. با استفاده از $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ به عنوان منبع آهن و ۲- پیرولیدین به عنوان حلال کئوردینه کننده، لی^۳ و همکارانش نانوبلور های Fe_3O_4 محلول در آب را تحت شرایط رفلاکس در دمای $245^\circ C$ تهیه کرده اند. با تغییر در مدت زمان رفلاکس (۱، ۱۰، و ۲۴ ساعت، متوسط اندازه ذرات به ترتیب در حدود ۴، ۱۲، و ۶۰ نانومتر بدست می آید. همچنین با افزایش مدت زمان رفلاکس، شکل ذرات کروی به حالت مکعب تغییر می یابد [۱۲].

1 acetylacetonato

2Jana

3 Li

۱-۴-۱-۳- روش های میکروامولسیون^۱ یا نانو امولسیون^۲

میکروامولسیون، پراکندگی پایدار یا پخش یکسان دو مایع امتزاج ناپذیر است که در آن مرز هر دو مایع توسط یک فیلم مشترک سطحی از مولکول های فعال سطحی تعیین می شود. ذرات مغناطیسی از پراکنده شدن مواد اولیه لازم برای سنتز ذرات مغناطیسی در یک فاز آلی حاوی یک محلول آغازگر و مخلوط کردن ماده پراکنده شده با یک محلول آبی که حاوی ماده امولسیون کننده تهیه می گردد. همگن سازی محلول برای رسیدن به قطرات میکرومتری در فاز آلی و در نهایت پلیمریزاسیون مخلوط همگن شده بعد از افزودن مونومر (در صورت لزوم) امکان پذیر می باشند. توزیع قطرات، تابعی از سهم امولسیون کننده در محلول آبی و نسبت فاز آلی به آبی است. (شکل ۱-۸) [۱۲].



شکل ۱-۸: فرایند میکروامولسیون

۱-۴-۱-۴- روش های سنتز حلال-حرارتی^۳ و هیدروترمال^۴

سنتز هیدروترمال نانوذرات Fe_3O_4 در مقالات به طور گسترده گزارش شده است. واکنش های هیدروترمال تحت فشار بالا (بالتر از ۲۰۰۰ psi) و دمای بالا (بالتر از ۲۰۰ درجه ی سانتیگراد) در راکتورها یا اتوکلاوها انجام می گیرد. لی^۵ و همکارانش از طریق یک واکنش مایع (اتانول-لینولئیک اسید)- جامد (لینوات فلز)- محلول (آب-اتانول)، انواع متفاوتی از کریستال های نانو را با استفاده از روش هیدروترمال سنتز کرده اند. با

¹ Microemulsion² Nanoemulsion³ Solvothermal Synthetic Methods⁴ Hydrothermal⁵ Li