

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

وزارت علوم تحقیقات و فناوری

دانشگاه شهید مدنی آذربایجان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد

رشته شیمی معدنی

تهیه نانو هیبرید هیدروکسیدی لایه‌ای دوتایی با داروی  
سیپروفلوکساسین: مطالعه ساختار و رهایش کنترل شده

استاد راهنما:

دکتر ذوالفقار رضوانی

استاد مشاور:

دکتر مهرداد مهکام

پژوهشگر:

ملیحه شهبائی

شهریور ۱۳۹۱

تبریز / ایران



پاس خدای را که سخنوران، دستودن او بمانند و شمارندگان، شمدون نعمت های اوزداند و کوشندگان، حق او

راکزاردن توانند. و سلام و دوردبر محمد و خاندان پاک او، طاهران معصوم، هم آنان که وجودمان و امدار وجودشان است؛ و نفرین پیوسته بر

دشمنان ایشان تا روز سائخیز...

تقدیم به مهربان فرشتگانی که:

نحظات ناب باور بودن، لذت و غرور دانستن، جبارت خواستن، عظمت رسیدن و تمام تجربه های یکتا و زیبای زندگی، مدیون حضور

سبز آنهاست.

تقدیم به خانواده عزیزم

استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر ذوالفقار رضوانی

و همه آنان که مرا علم آموختند.



بدینوسیله بر خود لازم می‌دانم تا از زحمات بی‌دریغ پدر و مادر عزیزم که به‌نوازه بر کوتاهی و درشتی من، قلم عفو کشیده و گریانه از کنار غفلت هایم گذشته اند و با مهربانی چگونگی زیستن را به من آموختند، تشکر و قدردانی نمایم. همچنین پاسکدار زحمات کلیدی استادی بزرگوار می‌باشم که در طول مدت تحصیل مرا از اندوخت‌های خود بهره‌مند ساختند و مشوق من برای ادامه راه علم و زندگی بوده‌اند. در این میان مراتب سپاس و امتنان ویژه خود را از استاد راهنمای ارجمند؛ جناب آقای دکتر ذوالفقار رضوانی ابراز می‌دارم که در کمال سه‌صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ‌کلی در این عرصه بر من دریغ ننمودند. از استاد گرامی جناب آقای دکتر مهرداد همکام که افتخار بهره‌مندی از نظرات و مشاوره ایشان را در انجام این پروژه داشتم و از جناب آقای دکتر بهزاد سلطانی که زحمت مطالعه و داوری این پایان‌نامه را تقبل فرمودند و همچنین از جناب آقای دکتر محمد قلعه‌اسدی، مدیریت محترم گروه، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از سایر استادی که راننده گروه شیمی که سرزمین دل‌راروشنی بخشیدند و گلشن‌سرای علم و دانش را با راهنمایی‌های سازنده بارور ساختند، و از دوستان مهربانم که یاری گرم در سخت و دشوار بودند، پاسکدارم.

باشد که این خردترین، نحشی از زحمات آنان را پاس گوید.

ملیحه شهبانی

[شهریور ۱۳۹۱]

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه.....
چکیده.....	یک.....
<b>فصل اول: بررسی منابع</b>	
۱-۱- مقدمه.....	۲.....
۲-۱- نانو فناوری.....	۳.....
۳-۱- ترکیبات لایه‌ای.....	۴.....
۱-۳-۱- هیدروکسیدهای لایه‌ای دوتایی.....	۴.....
۱-۳-۱-۱- تاریخچه.....	۴.....
۲-۱-۳-۱- ساختار LDH ها.....	۵.....
۳-۱-۳-۱- فضای بین لایه‌ای LDH ها.....	۶.....
۴-۱-۳-۱- کاتیون‌های مورد استفاده در LDH ها.....	۷.....
۵-۱-۳-۱- شکل‌های پلی مرفیلیک LDH ها.....	۸.....
۶-۱-۳-۱- سنتز LDH ها.....	۱۰.....
۷-۱-۳-۱- کاربرد LDH ها.....	۱۱.....
۸-۱-۳-۱- تکنیک‌های مورد استفاده جهت شناسایی LDH ها.....	۱۲.....
۴-۱- رهایش دارو.....	۱۳.....
۱-۴-۱- کنترل رهایش دارو با به کارگیری LDH.....	۱۳.....
۵-۱- آنتی بیوتیک‌ها.....	۱۴.....
۱-۵-۱- سیپروفلوکساسین.....	۱۵.....
۱-۱-۵-۱- موارد مصرف و مکانیسم اثر سیپروفلوکساسین.....	۱۶.....

۱۷	۶-۱- محدودیت استفاده از LDH ها در سیستم‌های رهایش دارو.....
۱۷	۷-۱- کامپوزیت .....
۱۸	۱-۷-۱- نانو کامپوزیت‌ها .....
۱۹	۸-۱- سدیم آلزینات و کیتوسان پلیمرهای به کار رفته جهت اصلاح LDH.....
۱۹	۱-۸-۱- کیتین .....
۲۱	۲-۸-۱- کیتوسان .....
۲۲	۱-۲-۸-۱- ساختار شیمیایی کیتوسان .....
۲۲	۲-۲-۸-۱- کاربردهای کیتوسان .....
۲۳	۳-۸-۱- آلزینات .....
۲۳	۱-۳-۸-۱- ساختار شیمیایی آلزینات .....
۲۴	۲-۳-۸-۱- کاربرد آلزینات .....
۲۴	۳-۳-۸-۱- خاصیت ژله‌ای آلزینات .....
۲۵	۴-۸-۱- گلوتن .....
۲۷	۹-۱- هدف پژوهش .....
فصل دوم: مواد و روش‌ها	
۲۹	۱-۲- مواد شیمیایی به کار رفته.....
۳۰	۲-۲- معرفی دستگاه‌های به کار رفته .....
۳۱	۳-۲- روش تهیه مواد .....
۳۱	۱-۳-۲- روش تهیه هیدروکسیدهای لایه‌ای دوتایی بر پایه روی- آلومینیوم .....
۳۱	۱-۱-۳-۲- روش تهیه نمونه ۱ .....
۳۱	۲-۱-۳-۲- روش تهیه نمونه ۲ .....
۳۲	۳-۱-۳-۲- روش تهیه نمونه‌های ۳ و ۴ .....

۳۲.....	۲-۳-۲- بارگیری سیپروفلوکساسین در میان لایه‌های LDH (LDH-CFX)
۳۳.....	۲-۳-۲-۱- روش تهیه نمونه‌های ۵ و ۶
۳۳.....	۲-۳-۲-۲- روش تهیه نمونه‌های ۷ و ۸
۳۳.....	۲-۳-۲-۳- روش تهیه نمونه ۹
۳۴.....	۲-۳-۲-۴- روش تهیه نمونه‌های ۱۰ و ۱۱
۳۴.....	۲-۳-۲-۵- روش تهیه نمونه ۱۲
۳۵.....	۲-۳-۲-۶- روش تهیه نمونه‌های ۱۳ و ۱۴
۳۵.....	۲-۳-۲-۷- روش تهیه نمونه‌های ۱۵ و ۱۶
۳۶.....	۲-۳-۳- تهیه نانوکامپوزیت CFX با آلزینات
۳۶.....	۲-۳-۴- تهیه نانوکامپوزیت LDH-CFX با آلزینات
۳۶.....	۲-۳-۵- تهیه نانوکامپوزیت CFX با کیتوسان
۳۷.....	۲-۳-۶- تهیه نانوکامپوزیت LDH-CFX با کیتوسان
۳۷.....	۲-۳-۷- تهیه نانوکامپوزیت CFX با گلوتن
۳۷.....	۲-۳-۸- تهیه نانوکامپوزیت LDH-CFX با گلوتن
۳۸.....	۲-۳-۹- اندازه گیری میزان رهایش دارو

### فصل سوم: نتایج و بحث

۴۱.....	۳-۱- بررسی ساختار کریستالی نمونه‌ها به روش پراش اشعه ایکس
۴۴.....	۳-۱-۱- بررسی الگوی پراش نمونه‌های سنتز شده
۴۴.....	۳-۱-۱-۱- بررسی الگوهای پراش نمونه‌های ۱-۴
۴۷.....	۳-۱-۱-۲- بررسی الگوی پراش سیپروفلوکساسین
۴۷.....	۳-۱-۱-۳- بررسی الگوی پراش نمونه‌های ۱۶-۵
۵۴.....	۳-۱-۱-۴- مدل ساختاری

۵۸	۲-۳- بررسی شیوهی ارتعاشی نمونه‌ها با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه
۵۸	۱-۲-۳- بررسی شیوهی ارتعاشی نمونه‌های ۲-۴
۵۹	۲-۲-۳- بررسی شیوهی ارتعاشی سیپروفلوکساسین
۶۰	۳-۲-۳- بررسی شیوهی ارتعاشی نمونه‌های ۵-۱۶
۶۲	۴-۲-۳- بررسی شیوهی ارتعاشی آلژینات، کیتوسان و گلوتن
۶۲	۳-۳- آنالیز حرارتی TGA
۶۳	۱-۱-۳-۳- بررسی رفتار حرارتی نمونه ۳
۶۴	۲-۱-۳-۳- بررسی رفتار حرارتی سیپروفلوکساسین
۶۵	۳-۱-۳-۳- بررسی رفتار حرارتی نمونه‌های ۵ و ۱۴
۶۶	۴-۳- ریخت شناسی نمونه‌ها
۷۵	۵-۳- رهایش داروی سیپروفلوکساسین
۷۵	۱-۵-۳- رهایش سیپروفلوکساسین در محیطی با $pH=7/4$
۷۸	۲-۵-۳- رهایش سیپروفلوکساسین در محیطی با $pH$ متغییر
۸۱	۶-۳- نتیجه‌گیری
۸۲	۷-۳- پیشنهادات
۱۰۱	منابع و مآخذ



- شکل ۱-۱-۱: ساختار بروسیت  $[Mg(OH)_2]$ ، b: نمایش هشت وجهی از یک سلول بروسیت، c: یک لایه بروسیت  $[Mg(OH)_2]$ ..... ۵
- شکل ۱-۲-۱: نمایش شماتیک ساختار LDH..... ۶
- شکل ۱-۳-۱: شمایی از ساختار کلی LDH با تقارن هگزاگونال (a) و رومبوهدرال (b)..... ۹
- شکل ۱-۴-۱: تصویر شماتیکی از روش تبادل یون در تهیه LDH ها..... ۱۱
- شکل ۱-۵-۱: سیپروفلوکساسین..... ۱۶
- شکل ۱-۶-۱: تصویر سیستماتیک اجزای ساختاری از مواد کامپوزیت..... ۱۸
- شکل ۱-۷-۱: ساختار شیمیایی کیتین..... ۲۰
- شکل ۱-۸-۱: تشکیل کیتوسان از کیتین..... ۲۱
- شکل ۱-۹-۱: ساختار شیمیایی کیتوسان..... ۲۲
- شکل ۱-۱۰-۱: ساختار شیمیایی آلزینات..... ۲۳
- شکل ۱-۱۱-۱: ساختار شیمیایی  $D-\beta$  مانورونیک اسید (I) و  $L-\alpha$  گلورونیک اسید (II)..... ۲۴
- شکل ۱-۱۲-۱: نمایش خاصیت ژله‌ای آلزینات..... ۲۴
- شکل ۱-۱۳-۱: شمایی از ساختار گندم..... ۲۵
- شکل ۲-۱-۱: منحنی کالیبراسیون سیپروفلوکساسین..... ۳۹
- شکل ۱-۳-۱: الگوی پراش اشعه X مربوط به LDH..... ۴۲
- شکل ۲-۳-۱: شمایی از ساختار LDH، شکل "الف"  $d_{003}$  و فضای بین لایه‌ای و شکل "ب"  $d_{110}$  را در LDH نشان می‌دهد..... ۴۲
- شکل ۳-۳-۱: الگو XRD نمونه ۱..... ۴۵
- شکل ۳-۴-۱: الگو XRD نمونه ۲..... ۴۵

- شکل ۳-۵- الگو XRD نمونه ۳..... ۴۶
- شکل ۳-۶- الگو XRD نمونه ۴..... ۴۶
- شکل ۳-۷- الگو XRD سیپروفلوکساسین..... ۴۷
- شکل ۳-۸- الگوی پراش نمونه ۵(a)، نمونه ۶(b)، نمونه ۷(c)، نمونه ۸(d) و نمونه ۹(e)..... ۴۸
- شکل ۳-۹- مقایسه الگوهای پراش LDH با نمونه‌های ۵-۹ و سیپروفلوکساسین..... ۵۰
- شکل ۳-۱۰- الگوی پراش نمونه ۱۰(a)، نمونه ۱۱(b)، نمونه ۱۲(c)، نمونه ۱۳(d)، نمونه ۱۴(e)، نمونه ۱۵(f) و نمونه ۱۶(g)..... ۵۲
- شکل ۳-۱۱- مقایسه الگوهای پراش LDH با نمونه‌های ۱۰-۱۶ و سیپروفلوکساسین..... ۵۳
- شکل ۳-۱۲- ساختار شیمیایی سیپروفلوکساسین..... ۵۴
- شکل ۳-۱۳- مقایسه الگوی پراش LDH(a)، LDH-CFX به روش تبادل یون (b) و هم‌رسوبی (c)..... ۵۶
- شکل ۳-۱۴- تصویر شماتیکی از بارگیری سیپروفلوکساسین و نحوه قرارگرفتن آن در فضای بین لایه‌ای ZnAl-LDH با روش‌های تبادل یون و هم‌رسوبی..... ۵۷
- شکل ۳-۱۵- طیف FT-IR نمونه ۳..... ۵۹
- شکل ۳-۱۶- طیف FT-IR سیپروفلوکساسین..... ۶۰
- شکل ۳-۱۷- طیف FT-IR نمونه ۵ (LDH-CFX به روش تبادل یون)..... ۶۱
- شکل ۳-۱۸- منحنی ترموگرام TG-DTG نمونه ۳..... ۶۳
- شکل ۳-۱۹- منحنی ترموگرام TG-DTG سیپروفلوکساسین..... ۶۴
- شکل ۳-۲۰- منحنی ترموگرام TG-DTG نمونه ۵..... ۶۵
- شکل ۳-۲۱- منحنی ترموگرام TG-DTG نمونه ۱۴..... ۶۶
- شکل ۳-۲۲- تصویر SEM مربوط به ZnAl-LDH..... ۶۸

- شکل ۳-۲۳- تصویر SEM مربوط به LDH-CFX ..... ۶۹
- شکل ۳-۲۴- تصویر SEM مربوط به LDH-CFX+Alginate ..... ۷۰
- شکل ۳-۲۵- تصویر SEM مربوط به LDH-CFX+Alginate+Gluten ..... ۷۱
- شکل ۳-۲۶- تصویر SEM مربوط به LDH-CFX+Chitosan ..... ۷۲
- شکل ۳-۲۷- تصویر SEM مربوط به CFX+Alginate ..... ۷۳
- شکل ۳-۲۸- تصویر SEM مربوط به CFX+Chitosan ..... ۷۴
- شکل ۳-۲۹- الف-مقدار جذب و ب- درصد ره‌ایش سپیروفلوکس‌اسین از بستر کیتوسان، آلژینات و آلژینات به همراه گلو‌تن..... ۷۶
- شکل ۳-۳۰- الف-مقدار جذب و ب- درصد ره‌ایش سپیروفلوکس‌اسین از LDH، LDH اصلاح شده با آلژینات و کیتوسان..... ۷۷
- شکل ۳-۳۱- الف-مقدار جذب و ب- درصد ره‌ایش سپیروفلوکس‌اسین از بستر کیتوسان، آلژینات و آلژینات به همراه گلو‌تن در شرایط pH متغییر ..... ۷۹
- شکل ۳-۳۲- الف-مقدار جذب و ب- درصد ره‌ایش سپیروفلوکس‌اسین از LDH، LDH اصلاح شده با آلژینات و کیتوسان شرایط pH متغییر..... ۸۰

---



---

جدول ۱-۱- شعاع یونی چند نوع کاتیون بر حسب نانومتر.....	۸
جدول ۱-۲- نحوه عملکرد برخی از داروهای ضد میکروبی.....	۱۵
جدول ۱-۲- مواد شیمیایی به کار رفته.....	۳۰
جدول ۲-۲- شرایط سنتز نمونه‌های ۱-۴.....	۳۱
جدول ۲-۳- شرایط سنتز LDH-CFX به روش تبادل یون.....	۳۲
جدول ۲-۴- شرایط سنتز LDH-CFX به روش هم‌رسوبی.....	۳۳
جدول ۳-۱- شیوه‌های ارتعاشی نمونه‌های ۱-۴.....	۵۸
جدول ۳-۲- شیوه ارتعاشی نمونه‌های ۵-۹.....	۶۰
جدول ۳-۳- شیوه ارتعاشی نمونه‌های ۱۰-۱۶.....	۶۱
جدول ۳-۴- اندازه ذرات کامپوزیت‌های سنتز شده.....	۶۷

---

---

پیوست ۱- طیف FT-IR نمونه ۱	۸۴
پیوست ۲- طیف FT-IR نمونه ۲	۸۵
پیوست ۳- طیف FT-IR نمونه ۳	۸۶
پیوست ۴- طیف FT-IR نمونه ۴	۸۷
پیوست ۵- طیف FT-IR نمونه ۵	۸۸
پیوست ۶- طیف FT-IR نمونه ۶	۸۹
پیوست ۷- طیف FT-IR نمونه ۷	۹۰
پیوست ۸- طیف FT-IR نمونه ۸	۹۱
پیوست ۹- طیف FT-IR نمونه ۹	۹۲
پیوست ۱۰- طیف FT-IR نمونه ۱۰	۹۳
پیوست ۱۱- طیف FT-IR نمونه ۱۱	۹۴
پیوست ۱۲- طیف FT-IR نمونه ۱۲	۹۵
پیوست ۱۳- طیف FT-IR نمونه ۱۳	۹۶
پیوست ۱۴- طیف FT-IR نمونه ۱۴	۹۷
پیوست ۱۵- طیف FT-IR نمونه ۱۵	۹۸
پیوست ۱۶- طیف FT-IR گلوتن خالص	۹۹
پیوست ۱۷- طیف FT-IR کیتوسان خالص	۱۰۰
پیوست ۱۸- طیف FT-IR آلژینات خالص	۱۰۱

## چکیده

ترکیبات هیدروکسیدی لایه‌ای دوتایی (LDH) از هیدروکسید کاتیون‌های  $M^{2+}$  و  $M^{3+}$  که از نظر شعاع کاتیونی به هم نزدیک هستند، تشکیل شده‌است. این ترکیبات شامل لایه‌های هیدروکسیدی هشت وجهی با بار مثبت می‌باشند و ساختاری مشابه بروسیت دارند. از LDH ها، به دلیل خاصیت زیست سازگاری بالایی که دارند، می‌توان به عنوان میزبان در سیستم‌های انتقال دارو استفاده نمود. با این حال، LDH به محیط اسیدی بسیار حساس می‌باشد و هنگامی که در محیط معده ( $pH=1/2$ ) قرار می‌گیرد، دارو به صورت کامل آزاد می‌شود. به این ترتیب، آماده سازی هسته-پوسته در هیبرید LDH-Drug توسط پوششی از پلیمرهای محافظ جهت حفظ خواص پیشنهاد شده است. کار پژوهشی حاضر، تهیه هیبرید جدیدی از LDH و دو بیوپلیمر (پروتئین و پلی ساکارید) می‌باشد که نانوکامپوزیت‌های LDH-biopolymer را تشکیل می‌دهند. سیپروفلوکساسین (CFX) به عنوان مدل دارویی انتخاب شده و در میان لایه‌های ZnAl-LDH به دو روش هم‌رسوبی و تبادل یون تحت اتمسفر نیتروژن قرار داده می‌شود. ره‌ایش دارو از میان بستر LDH و بیوپلیمر به تنهایی و همچنین کامپوزیت آن‌ها انجام می‌شود، به طوری که تست انحلال در محلول بافر تحت شرایط pH (مدل عبور مواد از طریق دستگاه گوارش) خواهد بود. ساختار LDH-CFX و بیونانوکامپوزیت آن با پراش اشعه X (XRD)، طیف سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، آنالیز وزن سنجی گرمایی (TG)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفت.

**کلمات کلیدی:** هیدروکسیدهای لایه‌ای دوتایی، ره‌ایش دارو، نانو کامپوزیت، بیوپلیمر، سیپروفلوکساسین

# فصل اول

## بررسی منابع

۱-۱- مقدمه

معمولاً داروها به صورت قرص، کپسول، پماد، محلول، ذرات معلق (سوسپانسیون‌ها و امولسیون‌ها) و سیستم‌های تزریقی مورد استفاده بیماران قرار می‌گیرند، اما استفاده از آن‌ها با وعده‌های متناوب باعث ایجاد نوساناتی در غلظت داروی خون (گاهی بین دو حد سمی و درمانی) می‌شود. سطح درمانی دارو در بدن بیمار باید به اندازه‌ای باشد که تا زمان مصرف بعدی دارو، نیاز بیمار را برآورده کند. اما در حقیقت بعد از وارد شدن ناگهانی دارو به بدن، مقدار آن در سیستم گردش خون یا محل تزریق افزایش یافته و ممکن است تاثیر منفی نیز در بدن بیمار بگذارد. به این دلیل، تکنولوژی‌های رهایش آهسته و کنترل شده دارو به سمت یک بافت مشخص مطرح گردید. مهم‌ترین مزایای رهایش دارو توانایی حفظ غلظت دارو در حدی نسبتاً ثابت برای مدتی مشخص، قابلیت تنظیم سرعت آزاد شدن دارو وابسته به محل دارورسانی و نیز امکان رساندن دارو به یک عضو یا بافت خاص در ابعاد نانومتری می‌باشد. نمونه ساده و شناخته شده این دسته از ترکیبات هیدروکسیدهای لایه‌ای دوتایی<sup>۱</sup> (LDH) می‌باشد. حضور LDH داخل محلول و در دمای اطاق باعث برهم کنش این مولکول و صفحات میزبان می‌شود، به گونه‌ای که مولکول‌های دارو می‌توانند در میان لایه‌های LDH قرار بگیرند. تاثیرات مفیدی که LDH ها می‌توانند بر داروهای ضد التهاب داشته باشند از سه جهت می‌باشد، قرار گرفتن دارو در میان لایه‌های LDH منجر به آزادسازی متفاوت دارو نسبت به فرمول‌های قدیمی و صنعتی می‌شود، حلالیت داروهای با انحلال‌پذیری کم را بهبود می‌بخشد و اثرات جانبی دارو را نیز کاهش می‌دهد [۱۹ و ۲۱].

---

۱. Layered double hydroxides



## ۱-۲- نانو فناوری

در طول تاریخ بشر از زمان یونان باستان، مردم و بخصوص دانشمندان آن دوره بر این باور بوده‌اند که مواد را می‌توان آن‌قدر به اجزای کوچک تقسیم کرد تا به ذراتی رسید که خردنشده‌اند هستند و در حقیقت این ذرات، بنیان مواد را تشکیل می‌دهند. دموکریتوس<sup>۱</sup>، فیلسوف یونانی در حدود ۴۰۰ سال قبل از میلاد مسیح واژه اتم که در زبان یونانی به معنی تقسیم نشدنی است را برای توصیف اندازه ذرات سازنده مواد به کار برد. نانوفناوری به معنی ساخت مواد، وسایل و ابزارهای کاربردی است که اجزای تشکیل دهنده آن‌ها در ابعاد میلیارد متر باشد. منظور از مقیاس نانو ابعادی در حدود ۱ تا ۱۰۰ نانومتر می‌باشد. نسبت بالای سطح به حجم در نانومواد یا به عبارتی دیگر افزایش مساحت سطح ویژه در این مواد موجب ایجاد خواص جدید در آن‌ها می‌شود. این فناوری به عنوان عامل علمی و تسهیل کننده جریان سرمایه‌گذاری در بخش اقتصاد و همچنین افزایش سطح رفاه و کیفیت زندگی و محیط زیست انسان‌ها یاد می‌شود. با توجه به این‌که اتم‌ها و مولکول‌ها در محدوده ابعاد نانومتری قرار دارند، لذا با ورود به این فضای کوچک، بشر می‌تواند در نحوه‌ی چینش و آرایش اتم‌ها و مولکول‌ها دخالت کرده و به ساخت مواد جدید با ساختارهایی متفاوت با آنچه که تا کنون در مواد وجود داشته است، پردازد.

مواد در مقیاس نانو بر حسب ساختار ظاهری به دسته‌های زیر تقسیم می‌شوند:

- |                 |                 |                |
|-----------------|-----------------|----------------|
| ۱- نانو لایه‌ها | ۲- نانو پوشش‌ها | ۳- نانو سیم‌ها |
| ۴- نانو لوله‌ها | ۵- نانوحفره‌ها  | ۶- نانو ذرات   |

و اما طبقه‌بندی نانوذرات با توجه به اندازه ابعادشان در گروه‌های زیر خواهد بود:

- ❖ صفر بعدی مانند نانوذرات (سیلیکا، فلزات، ذرات معدنی و غیر معدنی)
- ❖ تک بعدی مانند فیبرها و نانولوله‌ها
- ❖ دوبعدی مانند مواد لایه‌ای (گرافیت، سیلیکات لایه‌ای، هیدروکسیدهای لایه‌ای دوتایی و سایر

۱. Democritus

کانی‌های معدنی)

❖ سه بعدی مانند شبکه‌های نفوذ کرده به داخل هم [۱ و ۲].

### ۱-۳-۱- ترکیبات لایه‌ای

اخیرا ترکیبات لایه‌ای یا دوبعدی به علت دارا بودن قابلیت کنترل، امکان تغییر شکل جزئی در فضای بین لایه‌ای و همچنین پتانسیل بالا در کاربردهای صنعتی، توجه جوامع علمی را به خود جلب کرده‌است. به طور کلی ترکیبات لایه‌ای با توجه به بار الکتریکی‌شان به سه گروه زیر تقسیم می‌شوند [۳]:

۱- لایه‌هایی با بار مثبت: نظیر LDH ها که امکان تعویض آنیون در آنها وجود دارد.

۲- لایه‌های خنثی: نظیر گرافیت

۳- لایه‌هایی با بار منفی: همانند خاک‌های رسی که قابلیت تعویض کاتیون در آنها وجود دارد.

### ۱-۳-۱-۱- هیدروکسیدهای لایه‌ای دوتایی

#### ۱-۱-۳-۱-۱- تاریخچه

LDH، ۱۵۰ سال پیش در اواسط قرن نوزدهم بعد از کشف هیدروتالسیت<sup>۱</sup> توسط معدن شناسان گروه سجویقورنیت-هیدروتالسیت<sup>۲</sup> کشف شدند. هیدروتالسیت‌ها پودر سفید طلق مانندی از هیدروکسی کربنات منیزیم و آلومینیوم می‌باشد که در سال ۱۸۴۲ کشف شدند. استوکیومتری هیدروتالسیت اولین بار توسط ماناس<sup>۳</sup> در سال ۱۹۱۵ با فرمول کلی  $[Mg_6 Al_2(OH)_{16}] CO_3 \cdot 4H_2O$  تعیین شد. در سال ۱۹۶۰ با مطالعات پراش اشعه X (XRD)<sup>۴</sup> نمونه‌های معدنی، ساختار اصلی LDH توسط آلمان<sup>۵</sup> و تیلور<sup>۶</sup> بدست آمد. آنها نشان دادند که کاتیون‌ها در داخل لایه‌های کربنات و آب نیز در بین لایه‌ها جمع می‌شوند.

۱. Hydrotalcite

۲. Sjogrenite-hydrotalcite

۳. Manasse

۴. X-ray diffraction

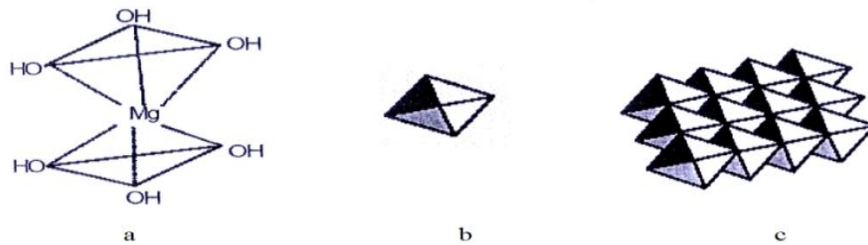
۵. Allmann

۶. Taylor

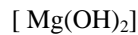
تقریباً ۴۰ سال پیش ترکیب و استوکیومتری LDH ها شناخته شده بود اما نوع انباشتگی لایه‌ها، ترتیب آنیون‌ها، مولکول‌های آب در بین لایه‌ها و کاتیون‌های فلزی داخل لایه‌ها مشخص نشده بود [۴ و ۵].

### ۱-۳-۱-۲ - ساختار LDH ها

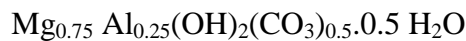
هیدروکسیدهای لایه‌ای دوتایی به دلیل دارا بودن خاصیت تبادل آنیون به عنوان آنیون‌های رسی شناخته می‌شوند. هیدروتالسیت، یکی از معروف ترین مواد معدنی از گروه هیدروکسیدهای لایه‌ای دوتایی است، لذا به LDH ها ترکیبات هیدروتالسیت مانند نیز گفته می‌شود. ساختار هیدروتالسیت از ساختار بروسیت با فرمول عمومی  $Mg(OH)_2$  (شکل ۱-۱) مشتق شده است [۶]. در ساختار بروسیت Mg در مرکز هشت وجهی قرار دارد و گروه‌های OH در راس آن قرار می‌گیرند و هر OH با سه کاتیون فلزی محاصره شده است [۷-۹].



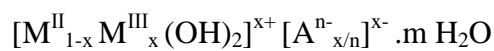
شکل ۱-۱ - a: ساختار بروسیت  $[Mg(OH)_2]$ ; b: نمایش هشت وجهی از یک سلول بروسیت، c: یک لایه بروسیت



در ساختار هیدروتالسیت تعدادی از کاتیون‌های  $Mg^{2+}$  در ساختار لایه به وسیله  $Al^{3+}$  جایگزین می‌شوند و آنیون‌های کربنات نیز بین لایه‌ها قرار می‌گیرند. بنابراین فرمول شیمیایی هیدروتالسیت به صورت زیر بیان می‌شود:

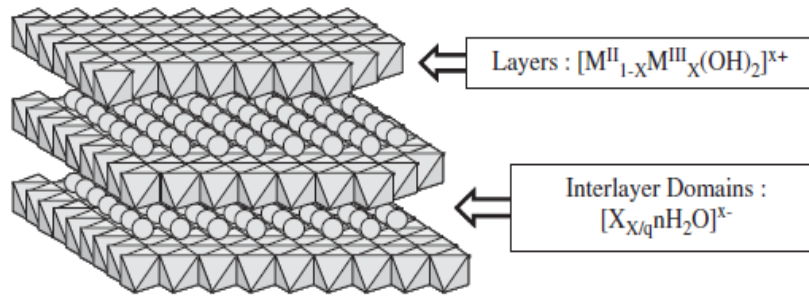


اما ترکیب شیمیایی LDH به صورت زیر است:



$M^{II}$  و  $M^{III}$  به ترتیب کاتیون دو و سه ظرفیتی بوده و  $A^{n-}$  آنیون تعویض پذیر می‌باشد. مقدار x

معادل با نسبت  $M^{III}/(M^{III} + M^{II})$  است و مقدار آن معمولاً مابین ۰/۲ و ۰/۳۳ می‌باشد [۹] و  $m$  تعداد مول آب را نشان می‌دهد (شکل ۱-۲) [۱۹ و ۵۷]. از آنجایی که کاتیون‌های سه ظرفیتی با کاتیون‌های دوظرفیتی جایگزین شده‌اند، LDH ها لایه‌هایی با بار مثبت خواهند بود که با قرار گرفتن آب و سایر آنیون‌ها در فضای بین لایه‌ای، به لحاظ الکتریکی خنثی خواهند شد [۱۰ و ۱۱].



شکل ۱-۲- نمایش شماتیک ساختار LDH

### ۳-۱-۳-۱- فضای بین لایه‌ای LDH ها

فاصله بین لایه‌های هیدروکسیدی فضای بین لایه‌ای نامیده می‌شود. این فضا شامل آنیون‌ها و مولکول‌های آب است که ایجاد یک شبکه پیچیده شامل پیوندهای هیدروژنی مابین گروه‌های آنیون‌های هیدروکسیل و مولکول‌های آب می‌کند. گالری بین لایه‌ای شامل ترکیب اثرات الکترواستاتیکی و پیوند هیدروژنی<sup>۱</sup> بوده که ناشی از برهمکنش گروه‌های هیدروکسیل با کاتیون‌های سه ظرفیتی و همچنین آنیون‌های بین لایه‌ای خواهد بود [۱۵].

شمار زیادی از عناصر می‌توانند به شکل آنیونی در فضای بین لایه‌ای LDH ها قرار گیرند [۱۳]، از جمله:

(F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>)

❖ هالیدها

❖ غیر فلزات اکسی آنیونی

(BO<sub>3</sub><sup>3-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>2-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, SeO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, BrO<sub>4</sub><sup>-</sup>, etc.)

۱. Hydrogen bond