

دانشگاه لرستان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

عنوان

کاتالیز واکنش هک با استفاده از ۱- نانولوله‌های کربن د کوره

شده با پالادیم

و

۲- پلی‌سیتریک اسید پیوند شده با نانولوله‌های کربن و

پالادیم

نگارش

معصومه باوادی

اساتید راهنما

دکتر ابراهیم مهدی پور

دکتر محسن عادل

پایان نامه جهت دریافت درجه کارشناسی ارشد

رشته شیمی آلی

خرداد ۱۳۸۹

صفحه	عنوان
	<b>فصل اول: مقدمه</b>
۱	مقدمه
۲	۱-۱- ساختار نانولوله‌های کربنی
۵	۲-۱- روش‌های سنتز نانولوله‌های کربنی
۵	۱-۲-۱- روش تخلیه قوس الکتریکی
۶	۲-۲-۱- روش تبخیر لیزر
۷	۳-۲-۱- روش رسوب گذاری بخار شیمیایی
۸	۳-۱- خالص سازی نانولوله‌های کربنی
۹	۱-۳-۱- اکسیداسیون
۹	۲-۳-۱- روش مغناطیسی
۹	۳-۳-۱- تصفیه با امواج مافوق صوتی
۱۰	۴-۱- خواص نانولوله‌ها
۱۰	۱-۴-۱- خواص مکانیکی
۱۰	۲-۴-۱- خواص الکتریکی
۱۰	۳-۴-۱- گسیل و جذب نور
۱۱	۴-۴-۱- خواص مغناطیسی
۱۱	۵-۴-۱- چگالی سطحی بسیار بالا
۱۱	۵-۱- کاربردهای نانولوله‌های کربنی
۱۱	۱-۵-۱- حسگرها
۱۲	۲-۵-۱- ذخیره سازی هیدروژن
۱۲	۳-۵-۱- باتری‌های لیتیم
۱۲	۴-۵-۱- کامپوزیت‌ها
۱۳	۵-۵-۱- تهیه الیاف از نانولوله‌های کربنی
۱۳	۶-۵-۱- ساخت نانو ماشین‌ها
۱۴	۶-۱- اصلاح نانولوله‌های کربنی

## فهرست مطالب

۱۴	۱-۶-۱- اتصال کووالانسی
۱۶	۱-۱-۶-۱- روش "grafting from"
۱۶	۱-۱-۶-۱- پلیمریزاسیون رادیکال آزاد
۱۸	۱-۱-۶-۲- پلیمریزاسیون باز شدن حلقه (ROMP)
۱۹	۱-۱-۶-۳- پلیمریزاسیون آنیونی
۲۰	۱-۱-۶-۲- روش "grafting to"
۲۰	۱-۱-۶-۲- واکنش بین گروه‌های عاملی نانولوله‌های کربنی و پلیمرها
۲۱	۱-۱-۶-۲- واکنش زوج شدن رادیکالی
۲۱	۱-۶-۲- اتصال غیر کووالانسی
۲۳	۱-۷-۷- کاربرد نانولوله‌های کربنی بعنوان حمل کننده
۲۴	۱-۷-۱- واکنش هک
۲۵	۱-۱-۷-۱- مکانیسم واکنش هک
۲۹	۱-۷-۲- حلال مناسب در واکنش هک
۲۹	۱-۷-۳- کاتالیست‌های واکنش هک
۳۰	۱-۷-۴- فلزات دیگر به عنوان کاتالیست در واکنش هک
۳۰	۱-۸- کاربرد نانولوله‌های کربنی در پزشکی
۳۴	۱-۹- دلایل انتخاب این زمینه تحقیقاتی

## فصل دوم: روش تجربی

۳۶	۱-۲- مواد و دستگاه‌ها
۳۸	۲-۲- کپسوله کردن نانوذرات پالادیم توسط نانومواد هیبریدی پلی سیتریک اسید (PCA) بر پایه نانولوله کربنی
۳۸	۱-۲-۲- باز کردن نانولوله کربنی چند دیواره
۳۸	۲-۲-۲- تهیه نانو کامپوزیت پلی سیتریک اسید بر پایه نانولوله کربن (MWCNT-g-PCA)
۳۹	۳-۲-۲- تهیه نانوذرات پالادیم بر پایه نانو کامپوزیت پلی سیتریک اسید (MWCNT-g-PCA-EPN)
۳۹	۳-۲- تهیه نانوذرات پالادیم بر پایه نانولوله کربنی (MWCNT-DPN)
۴۰	۴-۲- انجام واکنش هک در حضور MWCNT/PCA/PdNP
۴۰	۵-۲- کپسوله کردن داروی سیس پلاتین توسط نانو کامپوزیت پلی سیتریک اسید (MWCNT-g-PCA/CDDP)

## فهرست مطالب

- ۴۰-۲-۶- آزمایش های Biocompatibility ۴۰
- ۴۰-۲-۶-۱- کشت سلولی ۴۰
- ۴۱-۲-۶-۲- آزمایش MTT Assay ۴۱
- ۴۱-۲-۶-۳- بررسی تعیین مقدار دارو در نانو مواد هیبریدی MWCNT-g-PCA/CDDP با استفاده از HPLC ۴۱
- ۴۲-۲-۶-۳-۱- تهیه نمودار استاندارد غلظت در HPLC در طول موج ماکزیمم جذب سیس پلاتین ۴۲
- ۴۲-۲-۶-۳-۲- تعیین درصد محصور سازی ۴۲
- ۴۲-۲-۶-۴- تعیین درصد آزاد سازی سیس پلاتین از نانو مواد هیبریدی در حضور بافر هیپس (ایزوتون شده با مایعات بدن) ۴۲
- ۴۳-۲-۷- سنتز نانو مواد هیبریدی کوپلیمرهای خطی- دندریمری / نانولوله های کربنی / نانوذرات مغناطیسی به عنوان سیستم های داروسانی (PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۴۳
- ۴۳-۲-۷-۱- بارگذاری نانوذرات مغناطیسی آهن روی نانولوله های کربنی (CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۴۳
- ۴۴-۲-۷-۲- تهیه کوپلیمر خطی- دندریمری سیتریک اسید- پلی اتیلن گلیکول (PCA-PEG-PCA) ۴۴
- ۴۴-۲-۷-۳- اتصال داروی سیس پلاتین (CDDP) به کوپلیمر خطی- دندریمری (CDDP/PCA-PEG-PCA) ۴۴
- ۴۵-۲-۷-۴- تهیه نانو مواد هیبریدی براساس برهم کنش های غیر کوآلانسی بین کوپلیمر PCA-PEG-PCA و CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP (PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۴۵
- ۴۵-۲-۷-۵- تهیه نانو مواد هیبریدی براساس برهم کنش های غیر کوآلانسی بین CDDP/PCA-PEG-PCA و CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP (CDDP/PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۴۵
- ۴۵-۲-۷-۶- آزمایش های Biocompatibility ۴۵
- ۴۵-۲-۸- سنتز نانو مواد هیبریدی براساس برهم کنش های سوپرامولکولی بین نانولوله کربنی و کوپلیمر خطی- دندریمری و کاربرد آن ها در داروسانی (PAMAM-PEG-PAMAM/CNT) ۴۵
- ۴۶-۲-۸-۱- تهیه کوپلیمر خطی- دندریمری پلی آمیدو آمین (PAMAM-PEG-PAMAM) ۴۶
- ۴۶-۲-۸-۱-۱- عامل دار کردن پلی اتیلن گلیکول (PEG) ۴۶
- ۴۶-۲-۸-۱-۲- تهیه ترکیب (G<sub>1</sub> = tetramin PEG) ۴۶
- ۴۷-۲-۸-۱-۳- تهیه ترکیب (G<sub>1.5</sub> = MA- tetramin PEG-MA) ۴۷
- ۴۷-۲-۸-۱-۴- تهیه ترکیب (G<sub>2</sub> = EDA-MA-tetramin PEG-MA-EDA) ۴۷
- ۴۸-۲-۸-۱-۵- تهیه ترکیب (G<sub>2.5</sub> = MA-EDA-MA-tetramin PEG-MA-EDA-MA) ۴۸
- ۴۸-۲-۸-۱-۶- تهیه ترکیب (G<sub>3</sub> = EDA-MA-EDA-MA-tetramin PEG-MA-EDA-MA-EDA) ۴۸
- ۴۹-۲-۸-۲- تهیه نانو مواد هیبریدی براساس برهم کنش های سوپرامولکولی بین نانولوله کربنی و کوپلیمر خطی- دندریمری (PAMAM-PEG-PAMAM/CNT) ۴۹

- ۴۹ PAMAM-PEG-۳-۸-۲ تهیه نانو مواد هیبریدی براساس برهم کنش های غیر کووالانسی بین نانومواد هیبریدی  
PAMAM/CNT و داروی دکسوروبیسیک (DOX) (DOX/PAMAM-PEG-PAMAM/CNT)
- ۴۹ Biocompatibility ۴-۸-۲ آزمایش های
- فصل سوم: بحث و نتیجه گیری**
- ۵۰ ۱-۳ سنتز و کاربرد نانوذرات پالادیم بر پایه نانولوله کربنی (MWCNT-DPN)
- ۵۳ ۱-۱-۳ استفاده از نانومواد هیبریدی MWCNT-COOH-PdCl<sub>2</sub> و MWCNT-DPN جهت کاتالیز در واکنش  
هک
- ۵۳ ۲-۳ سنتز، خواص و کاربردهای نانو کامپوزیت های پلی سیتریک اسید بر پایه نانولوله های کربنی (MWCNT-g-)  
(PCA)
- ۵۷ ۱-۲-۳ استفاده از نانو مواد هیبریدی MWCNT-g-PCA جهت حمل نانوذرات پالادیم
- ۶۱ ۲-۲-۳ کاربرد نانومواد هیبریدی MWCNT-g-PCA-PdCl<sub>2</sub> و MWCNT-g-PCA-EPN در واکنش هک
- ۶۳ ۳-۲-۳ بررسی طیف های کروماتوگرافی گازی- طیف سنجی جرمی (GC-Mass)
- ۶۴ ۱-۳-۲-۳ بررسی طیف جرمی اتیل سینامات سنتز شده از واکنش اتیل آکریلات با یدوبنزن در دمای ۱۰۶°C در  
حضور کاتالیست MWCNT-g-PCA-PdCl<sub>2</sub>
- ۶۵ ۲-۳-۲-۳ بررسی طیف جرمی اتیل سینامات سنتز شده از واکنش اتیل آکریلات با یدوبنزن در دمای ۱۲۰°C در  
حضور کاتالیست MWCNT-g-PCA-PdCl<sub>2</sub>
- ۶۵ ۳-۳-۲-۳ بررسی طیف جرمی متیل سینامات سنتز شده از واکنش متیل آکریلات با یدوبنزن در دمای ۱۲۰°C در  
حضور کاتالیست MWCNT-g-PCA-PdCl<sub>2</sub>
- ۶۵ ۴-۳-۲-۳ بررسی طیف جرمی متیل، α- متیل سینامات سنتز شده از واکنش متیل متاکریلات با یدوبنزن در دمای  
۱۲۰°C در حضور کاتالیست MWCNT-g-PCA-PdCl<sub>2</sub>
- ۶۶ ۵-۳-۲-۳ بررسی طیف جرمی اتیل سینامات سنتز شده از واکنش اتیل آکریلات با یدوبنزن در دمای ۱۰۶°C در  
حضور کاتالیست MWCNT-g-PCA-EPN
- ۶۶ ۶-۳-۲-۳ بررسی طیف جرمی اتیل سینامات سنتز شده از واکنش اتیل آکریلات با یدوبنزن در دمای ۱۲۰°C در  
حضور کاتالیست MWCNT-g-PCA-EPN
- ۶۷ ۴-۲-۳ بررسی زیست سازگاری نانومواد هیبریدی MWCNT-g-PCA/CDDP با استفاده از MTT Assay
- ۶۷ ۱-۴-۲-۳ MTT Assay آزمایش
- ۶۹ ۲-۴-۲-۳ بررسی تعیین مقدار دارو در نانو مواد هیبریدی MWCNT-g-PCA/CDDP با استفاده از HPLC

## فهرست مطالب

- ۷۰ ۳-۴-۲- بررسی درصد رها سازی CDDP از نانومواد هیبریدی MWCNT-g-PCA/CDDP با استفاده از HPLC
- ۷۱ ۳-۳- سنتز، خواص و کاربردهای نانومواد هیبریدی کوپلیمرهای خطی- دندریمری / نانولوله‌های کربنی / نانوذرات مغناطیسی به عنوان سیستم‌های داروسانی (PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP)
- ۷۴ ۳-۳-۱- بررسی برهم کنش‌های سوپرامولکولی بین کوپلیمرهای خطی- دندریمری PCA-PEG-PCA و CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP با استفاده از طیف UV-Vis
- ۷۵ ۳-۳-۲- بررسی ساختار نانو مواد هیبریدی PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP با استفاده از FT-TR
- ۷۸ ۳-۳-۳- بررسی ساختار نانو مواد هیبریدی PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP با استفاده از <sup>1</sup>H NMR
- ۷۹ ۳-۳-۴- بررسی ساختار نانو مواد هیبریدی PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP با استفاده از رامان
- ۸۲ ۳-۳-۵- ترموگرام نانو مواد هیبریدی PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP
- ۸۳ ۳-۳-۶- بررسی رفتار حرارتی نانو مواد هیبریدی PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP با استفاده از TGA
- ۸۵ ۳-۳-۷- دیاگرام DLS نانو مواد هیبریدی در حلال آب
- ۸۷ ۳-۳-۸- بررسی ساختار نانو مواد هیبریدی PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP با استفاده از SEM و TEM
- ۸۹ ۳-۳-۹- بررسی مورفولوژی نانو مواد هیبریدی با استفاده از AFM
- ۹۰ ۳-۳-۱۰- بررسی صفحات و ابعاد نانوذرات با الگوی پراش اشعه ایکس XRD
- ۹۱ ۳-۳-۱۱- بررسی خصوصیات مغناطیسی نانومواد هیبریدی با استفاده از VSM
- ۹۲ ۳-۳-۱۲- بررسی زیست سازگاری نانو مواد هیبریدی PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP با استفاده از MTT Assay
- ۹۳ ۳-۳-۱۳- شبیه سازی نانومواد هیبریدی در میدان مغناطیسی
- ۹۴ ۳-۳-۴- سنتز نانومواد هیبریدی براساس برهم کنش‌های سوپرامولکولی بین نانولوله کربنی و کوپلیمر خطی- دندریمری و کاربرد آن‌ها در داروسانی (PAMAM-PEG-PAMAM/CNT)
- ۹۹ ۳-۴-۱- بررسی ساختار ترکیب پلی آمیدو آمین و برهم کنش‌های سوپرامولکولی بین کوپلیمرهای خطی- دندریمری و نانولوله‌های کربنی با استفاده از روش‌های طیف‌سنجی
- ۱۰۵ ۳-۴-۲- بررسی برهم کنش‌های سوپرامولکولی بین کوپلیمرهای خطی- دندریمری و نانولوله‌های کربنی با استفاده از طیف UV-Vis
- ۱۰۶ ۳-۴-۳- بررسی برهم کنش‌های سوپرامولکولی بین کوپلیمرهای خطی- دندریمری و نانولوله‌های کربنی با استفاده از دیاگرام DLS
- ۱۰۷ ۳-۴-۴- بررسی رفتار حرارتی نانومواد هیبریدی با استفاده از TGA و DTA

## فهرست مطالب

---

- ۱۰۸ ۵-۴-۳ بررسی ساختار نانو مواد هیبریدی PAMAM-PEG-PAMAM/CNT با استفاده از TEM
- ۱۰۹ ۶-۴-۳ بررسی مورفولوژی نانو مواد هیبریدی PAMAM-PEG-PAMAM/CNT و DOX/PAMAM-PEG-  
PAMAM/CNT با استفاده از AFM
- ۱۱۰ ۷-۴-۳ بررسی زیست سازگاری نانو مواد هیبریدی PAMAM-PEG-PAMAM/CNT با استفاده از MTT Assay

## فهرست جدول

---

صفحه

عنوان

### فصل سوم: بحث و نتیجه گیری

- جدول ۳-۱- ترکیبات استفاده شده و راندمان واکنش آنها در واکنش هک کاتالیز شده با MWCNT-g. ۶۲  
PCA-PdCl<sub>2</sub>
- جدول ۳-۲- ترکیبات استفاده شده و راندمان واکنش آنها در واکنش هک کاتالیز شده با MWCNT-g. ۶۳  
PCA-EPN
- جدول ۳-۳- مقادیر بار سطحی CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP قبل و بعد از برهم کنش با کوپلیمر خطی - دندریمری ۸۷



صفحه	عنوان
	<b>فصل اول: مقدمه</b>
۲	شکل ۱-۱- ساختار اتمی (a فولرین، b نانولوله‌های کربنی چنددیواره، c تک دیواره
۳	شکل ۲-۱- ساختار گرافیت
۴	شکل ۳-۱- ساختارهای مختلف نانولوله تک دیواره بر حسب بردارها و زوایای متفاوت
۶	شکل ۴-۱- تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره و چند دیواره به روش قوس الکتریکی
۷	شکل ۵-۱- تصویر شماتیک از دستگاه تبخیر لیزری
۸	شکل ۶-۱- تصویر شماتیک از دستگاه CVD
۱۴	شکل ۷-۱- روش‌های متفاوت عامل دار کردن نانولوله‌های کربنی
۱۵	شکل ۸-۱- افزایش مستقیم به دیواره نانولوله‌های کربنی
۱۷	شکل ۹-۱- سنتز پلی متیل متاکریلات روی سطح نانولوله کربنی
۱۷	شکل ۱۰-۱- سنتز پلی متیل متاکریلات روی سطح نانولوله کربنی با استفاده از واکنش حلقه‌زایی
۱۹	شکل ۱۱-۱- تهیه ماکروآغازگر برای پلیمریزاسیون باز شدن حلقه
۱۹	شکل ۱۲-۱- پلیمریزاسیون آنیونی استایرن روی سطح نانولوله کربنی
۲۱	شکل ۱۳-۱- اتصال پلی استایرن به نانولوله کربنی
۲۲	شکل ۱۴-۱- برهمکنش $\pi$ مولکول دو عاملی با نانولوله کربنی
۲۲	شکل ۱۵-۱- برهمکنش دندرون‌ها با سطح نانولوله کربنی
۲۳	شکل ۱۶-۱- واکنش هک کاتالیست شده توسط نانولوله کربنی
۲۴	شکل ۱۷-۱- واکنش هک
۲۵	شکل ۱۸-۱- مکانیسم واکنش هک
۲۷	شکل ۱۹-۱- افزایش اولفین به گونه‌های حدواسط
۲۷	شکل ۲۰-۱- مکانیسم افزایش اولفین به کمپلکس پالادیم
۲۸	شکل ۲۱-۱- مکانیسم واکنش هک
۲۸	شکل ۲۲-۱- محصول جانبی واکنش هک
۲۹	شکل ۲۳-۱- ایزومراسیون محصولات واکنش هک
۳۱	شکل ۲۴-۱- دیاگرام کاربردهای پتانسیلی نانولوله کربنی

- شکل ۱-۲۵- فرایند آندوسیتوز نانولوله‌های کربنی به درون سلول ۳۱
- شکل ۱-۲۶- سنتز نانو کامپوزیت دندریمر پلی آمیدوآمین بر پایه نانولوله کربنی ۳۳
- فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری**
- شکل ۳-۱- تصویر TEM مربوط به نانولوله کربنی باز شده ۵۱
- شکل ۳-۲- تصویر TEM مربوط به MWCNT-DPN ۵۲
- شکل ۳-۳- طیف UV مربوط به (a) MWCNT-COOH و محلول واکنش MWCNT-COOH-PdCl<sub>2</sub> پس از (b) ۵ دقیقه، (c) ۱۵ دقیقه، (d) ۱ ساعت، (e) ۵ ساعت، (f) ۲۴ ساعت، (g) محلول PdCl<sub>2</sub> و (h) محلول احیا شده ۵۳
- شمای ۳-۱- سنتز نانو کامپوزیت MWCNT-g-PCA ۵۴
- شکل ۳-۴- طیف IR مربوط به (a) نانولوله کربنی عامل دار شده و (b) MWCNT-g-PCA. ۵۵
- شکل ۳-۵- طیف <sup>1</sup>H NMR مربوط به MWCNT-g-PCA در حلال D<sub>2</sub>O ۵۶
- شکل ۳-۶- طیف <sup>13</sup>C NMR مربوط به MWCNT-g-PCA ۵۶
- شکل ۳-۷- تصویر TEM مربوط به MWCNT-g-PCA ۵۷
- شمای ۳-۲- روش سنتز و حمل نانوذرات پالادیم با استفاده از MWCNT-g-PCA. ۵۸
- شکل ۳-۸- طیف UV مربوط به محلول آبی (a) MWNTs-g-PCA و محلول MWCNTs-g-PCA-PdCl<sub>2</sub> پس از (b) ۳۰ دقیقه، (c) یک ساعت، (d) دو ساعت، (e) محلول PdCl<sub>2</sub> و (f) محلول احیا شده ۵۹
- شکل ۳-۹- تصاویر TEM مربوط به MWCNT-g-PCA-EPN ۵۹
- شکل ۳-۱۰- تصاویر TEM مربوط به (a) اتصال عرضی درونی نانولوله کربنی و (b) اتصال برونی نانولوله‌های کربنی ۶۰
- شکل ۳-۱۱- تصویر TEM مربوط به MWCNT-g-PCA-EPN ۶۱
- شکل ۳-۱۲- طیف GC مربوط به واکنش اتیل آکریلات و یدوبنزن در دمای ۱۰۶°C ۱۱۳
- شکل ۳-۱۲-۱- طیف جرمی تری اتیل آمین ۱۱۳
- شکل ۳-۱۲-۲- طیف جرمی حلال DMF ۱۱۳
- شکل ۳-۱۲-۳- طیف جرمی یدوبنزن ۱۱۴
- شکل ۳-۱۲-۴- طیف جرمی مجهول ۱۱۴
- شکل ۳-۱۲-۵- طیف جرمی اتیل سینامات ۱۱۴
- شکل ۳-۱۲-۶- طیف جرمی β-فنیل اتیل سینامات ۱۱۵

## فهرست شکل

- شکل ۳-۱۳- طیف GC مربوط به واکنش اتیل آکریلات و یدوبنزن در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  ۱۱۵
- شکل ۳-۱۳-۱- طیف گرمی تری اتیل آمین ۱۱۵
- شکل ۳-۱۳-۲- طیف گرمی حلال DMF ۱۱۶
- شکل ۳-۱۳-۳- طیف گرمی اتیل سینامات ۱۱۶
- شکل ۳-۱۴- طیف GC مربوط به واکنش متیل آکریلات و یدوبنزن در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  ۱۱۶
- شکل ۳-۱۴-۱- طیف گرمی تری اتیل آمین. ۱۱۷
- شکل ۳-۱۴-۲- طیف گرمی حلال DMF ۱۱۷
- شکل ۳-۱۴-۳- طیف گرمی مجهول ۱۱۷
- شکل ۳-۱۴-۴- طیف گرمی متیل سینامات ۱۱۸
- شکل ۳-۱۵- طیف GC مربوط به واکنش متیل متاکریلات و یدوبنزن در دمای  $120^{\circ}\text{C}$ . ۱۱۸
- شکل ۳-۱۵-۱- طیف گرمی تری اتیل آمین ۱۱۸
- شکل ۳-۱۵-۲- طیف گرمی حلال DMF ۱۱۹
- شکل ۳-۱۵-۳- طیف گرمی یدوبنزن ۱۱۹
- شکل ۳-۱۵-۴- طیف متیل،  $\alpha$ - متیل سینامات ۱۱۹
- شکل ۳-۱۵-۵- طیف بی فنیل ۱۲۰
- شکل ۳-۱۶- طیف GC مربوط به واکنش اتیل آکریلات و یدوبنزن در دمای  $106^{\circ}\text{C}$  ۱۲۰
- شکل ۳-۱۶-۱- طیف گرمی تری اتیل آمین ۱۲۰
- شکل ۳-۱۶-۲- طیف گرمی مجهول ۱۲۱
- شکل ۳-۱۶-۳- طیف گرمی حلال DMF. ۱۲۱
- شکل ۳-۱۶-۴- طیف گرمی یدوبنزن ۱۲۱
- شکل ۳-۱۶-۵- طیف گرمی اتیل سینامات ۱۲۲
- شکل ۳-۱۷- طیف GC مربوط به واکنش اتیل آکریلات و یدوبنزن در دمای  $120^{\circ}\text{C}$  ۱۲۲
- شکل ۳-۱۷-۱- طیف گرمی تری اتیل آمین ۱۲۲
- شکل ۳-۱۷-۲- طیف گرمی مجهول ۱۲۳
- شکل ۳-۱۷-۳- طیف گرمی حلال DMF. ۱۲۳
- شکل ۳-۱۷-۴- طیف گرمی یدوبنزن ۱۲۳
- شکل ۳-۱۷-۵- طیف گرمی اتیل سینامات ۱۲۴

## فهرست شکل

- شکل ۳-۱۸- تأثیر غلظت نانومواد هیبریدی MWCNT-g-PCA/CDDP بر زیست‌پذیری (c26) tumor cell line ۶۹
- شکل ۳-۱۹- مقدار داروی رها شده از نانومواد هیبریدی MWCNT-g-PCA/CDDP با گذشت زمان ۷۱
- شمای ۳-۳ سنتز نانومواد هیبریدی CDDP/PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP ۷۳
- شکل ۳-۲۰- پایداری محلول‌های نانومواد هیبریدی در آب (a CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP، b PCA-PEG- (c PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP و CDDP/PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۷۴
- شکل ۳-۲۱- طیف UV مربوط به (a کوپلیمر خطی- دندریمری PCA-PEG-PCA، b PCA-PEG- (c PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP و CDDP/PCA-PEG- (e PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۷۵
- شکل ۳-۲۲- طیف IR مربوط به (a سیس‌پلاتین، b نانولوله کربنی عامل‌دار شده، c CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP، d کوپلیمر خطی- دندریمری PCA-PEG-PCA، e PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP و f CDDP/PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۷۷
- شکل ۳-۲۳- طیف <sup>1</sup>H NMR مربوط به (a PCA-PEG-PCA، b PCA-PEG-PCA/CNT، c PCA-PEG- (d CDDP/PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۷۹
- شکل ۳-۲۴- طیف‌های رامان (a نانولوله بسته، b نانولوله عامل‌دار شده، c CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP، d PCA- (e PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP و f CDDP/PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۸۱
- شکل ۳-۲۵- ترموگرام DSC مربوط به (a CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP، b PCA-PEG-PCA، c PCA-PEG- (d CDDP/PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۸۳
- شکل ۳-۲۶- ترموگرام TGA مربوط به (a CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP، b PCA-PEG-PCA، c PCA-PEG- (d CDDP/PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۸۵
- شکل ۳-۲۷- دیسگرام DLS مربوط به (a CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP، b PCA-PEG-PCA، c PCA-PEG- (d CDDP/PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۸۶
- شکل ۳-۲۸- تصاویر TEM مربوط به (a CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP و b PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۸۸
- شکل ۳-۲۹- تصاویر SEM مربوط به (a CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP، b PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP و c CDDP/PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۸۹
- شکل ۳-۳۰- تصاویر AFM مربوط به (a تصویر توپوگرافی و b تصویر فاز نانومواد هیبریدی PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۹۰
- شکل ۳-۳۱- تصاویر AFM مربوط به (a تصویر توپوگرافی و b تصویر فاز نانومواد هیبریدی CDDP/PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۹۰
- شکل ۳-۳۲- طیف پراش اشعه X (a نانولوله کربنی و b CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP) ۹۱

## فهرست شکل

- شکل ۳-۳۳- منحنی پسماند مغناطیسی (a) CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP و (b) نانو مواد هیبریدی PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP
- شکل ۳-۳۴- تأثیر غلظت نانو مواد هیبریدی PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP بر زیست‌پذیری tumor cell  
line(c26)
- شکل ۳-۳۵- اثر میدان مغناطیسی روی خواص مغناطیسی (a) CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP، (b) PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP و جهت گیری نانو مواد هیبریدی (c) PCA-PEG-PCA/CNT/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>NP بدون اعمال میدان مغناطیسی در رگ‌های خونی
- شمای ۳-۴- روش سنتز کوپلیمر خطی- دندریمری PAMAM-PEG-PAMAM (i) اتیلن‌دی‌آمین و (ii) متیل آکریلات
- شمای ۳-۵- فرآیند تهیه (i) نانو مواد هیبریدی DOX/PAMAM-(ii) و PAMAM-PEG-PAMAM/CNT  
PEG-PAMAM/CNT
- شکل ۳-۳۶- پایداری محلول‌های نانو مواد هیبریدی در آب (a) نانولوله کربنی عامل دار شده، (b) PAMAM-DOX/PAMAM-PEG-PAMAM/CNT(c) و PEG-PAMAM/CNT
- شکل ۳-۳۷- طیف IR مربوط به (a) دکسورویسین، (b) نانولوله کربنی عامل دار شده، (c) کوپلیمر خطی- دندریمری PAMAM-PEG-PAMAM/CNT (d)، PAMAM-PEG-PAMAM/CNT و (e) DOX/PAMAM-PEG-PAMAM/CNT
- شکل ۳-۳۸- طیف <sup>1</sup>H NMR مربوط به (a) کوپلیمر خطی- دندریمری PAMAM-PEG-PAMAM، (b) DOX/PAMAM-PEG-PAMAM/CNT (c) و PAMAM-PEG-PAMAM/CNT
- شکل ۳-۳۹- طیف رامان مربوط به (a) کوپلیمر خطی- دندریمری PAMAM-PEG-PAMAM، (b) DOX/PAMAM-PEG-PAMAM/CNT(c) و PAMAM-PEG-PAMAM/CNT
- شکل ۳-۴۰- طیف UV-Vis مربوط به (a) دکسورویسین، (b) نانولوله باز شده، (c) کوپلیمر خطی- دندریمری PAMAM-PEG-PAMAM/CNT (d)، PAMAM-PEG-PAMAM/DOX/PAMAM-PEG-PAMAM/CNT و (e) PAMAM-PEG-PAMAM/CNT
- شکل ۳-۴۱- دیاگرام DLS مربوط به (a) کوپلیمر خطی- دندریمری PAMAM-PEG-PAMAM، (b) DOX/PAMAM-PEG-PAMAM/CNT(c) و PAMAM-PEG-PAMAM/CNT
- شکل ۳-۴۲- ترموگرام‌های TGA-DTA مربوط به (a) کوپلیمر خطی- دندریمری PAMAM-PEG-PAMAM، (b) DOX/PAMAM-PEG-PAMAM/CNT(c) و PAMAM-PEG-PAMAM/CNT
- شکل ۳-۴۳- تصاویر TEM مربوط به نانو مواد هیبریدی PAMAM-PEG-PAMAM/CNT
- شکل ۳-۴۴- تصاویر AFM مربوط به (a) تصویر توپوگرافی و (b) تصویر فاز نانو مواد هیبریدی PAMAM-PEG-PAMAM/CNT

## فهرست شکل

---

- ۱۱۰ شکل ۳-۴۵ تصاویر AFM مربوط به (a) تصویر توپوگرافی و (b) تصویر فاز نانومواد هیبریدی  
DOX/PAMAM-PEG-PAMAM/CNT
- ۱۱۲ شکل ۳-۴۶ تأثیر نانوموادهای هیبریدی بر زیست‌پذیری L929 cell line



فصل اول

مقدمه

## مقدمه

عصر حاضر را شاید بتوان عصر کربن نام نهاد زیرا این ماده کاربرد گسترده‌ای در صنایع مختلف پیدا کرده است و ترکیبات این عنصر زیر بنای حیات را در زمین می‌سازند.

تا سال ۱۹۸۰ تنها سه آلوتروپ کربن (کربن غیربلوری) به نام‌های الماس و گرافیت و کربن بی‌شکل شناخته شده بودند. اما بعدها ساختارهای دیگر کربن بنام فولرین‌ها و نانولوله‌های کربنی کشف شدند. در سال ۱۹۸۵ ریچارد اسمالی<sup>۱</sup> از دانشگاه رایس<sup>۲</sup> آلوتروپ دیگری از کربن به نام فولرین را کشف کرد، که از اتم‌های کربن با ساختارهای حلقوی (۵ تا ۱۲ ضلعی و ۶ تا ۲۰ ضلعی) و کاملاً کروی به شکل قفس بسته شبیه توپ فوتبال درست می‌شد، پایدارترین مولکول فولرین‌ها، C<sub>60</sub> کاملاً کروی به شکل قفس بسته شبیه توپ فوتبال که از ۶۰ اتم کربن به صورت حلقه‌های ۵ یا ۶ ضلعی به هم زنجیر شده می‌باشد [۱].

پس از آن در سال ۱۹۹۱ پژوهشگر ژاپنی به نام سومیو ایجیاما<sup>۳</sup> (متخصص میکروسکوپ آزمایشگاه NEC ژاپن) که به دستکاری و تغییر روش‌های ارائه شده توسط محققین مؤسسه فیزیک هسته‌ای ماکس پلانک برای

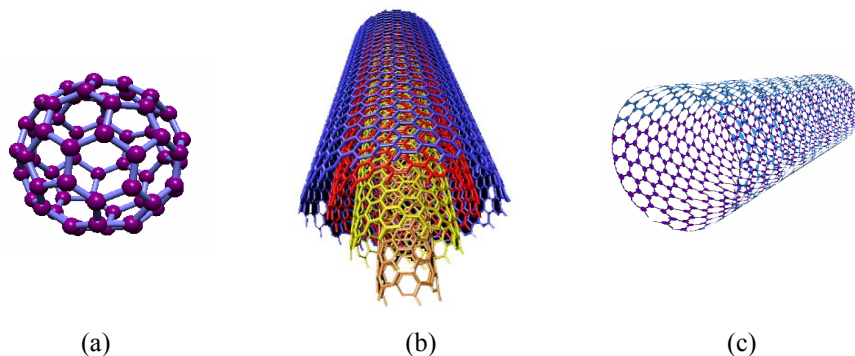
---

<sup>۱</sup>Smalley<sup>۲</sup>Rice<sup>۳</sup>Sumio Iijima



تولید فولرین مشغول بود، دو الکتروود گرافیت را به جای اتصال، در فاصله کمی از یکدیگر قرار داد و بین آن‌ها قوس الکتریکی برقرار کرد. این آزمایش سبب شد که وی به طور کاملاً اتفاقی نانولوله‌های کربنی چند دیواره را کشف کند، که تا به حال سهم به سزایی در توسعه نانو تکنولوژی داشته است [۲].

سپس در سال ۱۹۹۳ نانولوله‌های کربنی تک دیواره<sup>۱</sup> به طور همزمان ولی جداگانه توسط گروه ایچایما و گروه دونالدبتون<sup>۲</sup> کشف شد [۳] که پیشرفت بزرگی در ساخت نانولوله‌های کربنی به وجود آورد، در حالی که نانولوله‌های چند دیواره دارای قطری به اندازه چند ده نانومتر بودند، نانولوله‌های تک دیواره تنها قطری برابر با یک تا دو نانومتر داشتند شکل (۱-۱).



شکل (۱-۱) ساختار اتمی (a) فولرین، (b) نانولوله‌های کربنی چند دیواره، (c) تک دیواره.

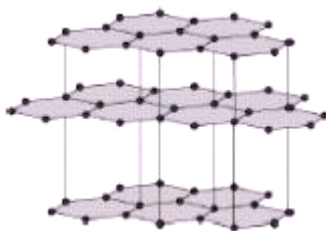
## ۱-۱- ساختار نانولوله‌های کربنی

در یک نانولوله کربنی، اتم‌های کربنی در ساختاری استوانه‌ای آرایش یافته‌اند. آرایش اتم‌های کربن در دیواره این ساختار استوانه‌ای دقیقاً شبیه آرایش اتم‌های کربن در لایه‌های گرافیت است، در گرافیت شش ضلعی‌های منتظم کربنی در کنار یکدیگر صفحات گرافیت رامی‌سازند این صفحات کربنی بر روی یکدیگر انباشته می‌شوند و هر لایه از طریق پیوندهای ضعیف واندروالس به لایه زیرین متصل می‌شوند، (شکل ۱-۲) ولی در نانولوله‌های کربنی اتم‌های کربن با هیبریداسیون  $SP^2$  آرایش شش ضلعی‌های منتظم و

<sup>1</sup>Singal-walled Carbon Nanotubes

<sup>2</sup>Donald Bethune

پیوسته را تولید می کنند. با آنالیز نمونه، مولکول‌هایی از استوانه‌هایی هم‌محور که درون همدیگر قرار دارند مشاهده می شود.



شکل (۱-۲) ساختار گرافیت.

لذا می توان نانولوله‌های کربنی را از پیچیده شدن ورقه‌های گرافیتی، به صورت لوله‌ای شکل در نظر گرفت. نانولوله‌های کربنی دارای دو قسمت با خواص متفاوت می باشند، قسمت اول دیواره استوانه‌ای و قسمت دوم انتهای بسته نانولوله که از کلاهک‌هایی مانند فولرین تشکیل شده است.

دو نوع ساختار متفاوت نانولوله کربنی وجود دارد:

(۱) نانولوله تک دیواره (Single Wall)

(۲) نانولوله چند دیواره (Multi Wall)

نانولوله تک دیواره از دیواره‌های استوانه‌ای گرافیت به قطر یک تا دو نانومتر تشکیل شده است. نوع چند دیواره، دیواره‌های ضخیم‌تری دارد و از چندین استوانه هم‌محور گرافیت که با فاصله ۳ الی ۴ نانومتر (در حد فاصله لایه‌های گرافیت) از هم جدا شده‌اند، تشکیل گردیده است. قطر خارجی نانولوله چند دیواره ۲ تا ۲۵ نانومتر و سوراخ داخلی آن در محدوده ۱ تا ۸ نانومتر قرار دارد و ما بین لایه‌های منفرد گرافیت هیچ گونه نظم سه بعدی وجود ندارد. طول متوسط نانولوله می تواند چندین میکرون باشد. چگالی نوع چند دیواره ۱/۸ و نوع تک دیواره ۰/۸ است. یکی از معایب نانولوله‌های چند دیواره نسبت به تک دیواره این است که استحکام آن‌ها کمتر می باشد زیرا پیوندهای صفحات داخلی ضعیف می باشند. نانولوله‌های تک دیواره بر حسب آرایش اتم‌های کربنی مقطع لوله به سه دسته مهم دسته تقسیم می شوند شکل (۱-۳).

۱- نانولوله‌های کربنی صندلی<sup>۱</sup>

۲- نانولوله‌های کربنی زیگزاگ<sup>۲</sup>

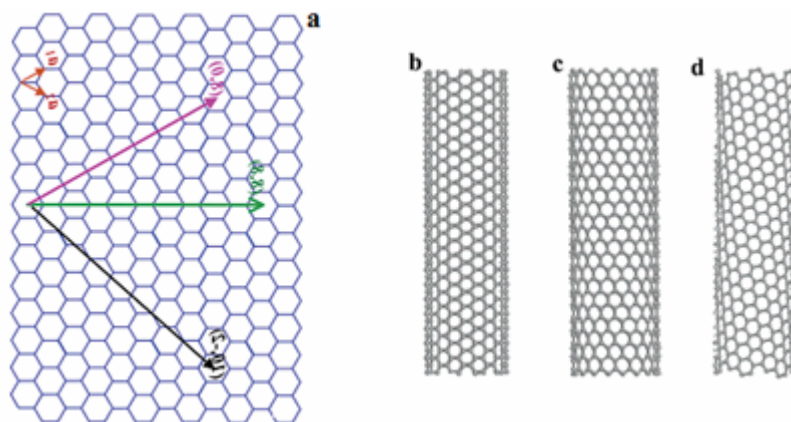
۳- نانولوله‌های کربنی کایرال<sup>۳</sup>

که برای بررسی این ساختارها بردار کایرال ( $\vec{C}$ ) و زاویه کایرال ( $\theta$ ) تعریف می‌شود، بردار کایرال به عنوان بردار پیچش با معادله زیر توضیح داده می‌شود:

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$$

بردارهای  $\vec{a}_1$  و  $\vec{a}_2$  نشان دهنده بردارهای واحد شبکه شش ضلعی گرافیت و ( $n, m$ ) دو عدد صحیح هستند که با رسم برداری یکی از شش ضلعی‌ها به مرکز دو شش ضلعی مجاور بردارهای واحد ایجاد می‌کند.

در نانولوله کربنی صندلی ضرایب  $n$  و  $m$  می‌باشد و پیوندهای کربن-کربن آن عمود بر محور نانولوله می‌باشند، نانولوله زیگزاگ پیوند کربن-کربن آن موازی با محور نانولوله خواهد بود. همچنین تقارن کاملی در سطح نانولوله مشاهده نمی‌شود، میزان این تقارن با زاویه کایرال  $\theta$  مشخص می‌شود، که اندازه زاویه بین بردارهای  $\vec{a}$  و  $\vec{C}$  است. برای نانولوله‌های صندلی  $\theta = 30^\circ$ ، زیگزاگ  $\theta = 0^\circ$  و نوع کایرال یا نامتقارن نیز  $30^\circ < \theta < 90^\circ$  خواهد بود [۴].



شکل (۱-۳) ساختارهای مختلف نانولوله تک دیواره بر حسب بردارها و زوایای متفاوت.

<sup>1</sup> Armchair

<sup>2</sup> Zig-zag

<sup>3</sup> Chiral

## ۱-۲- روش‌های سنتز نانولوله‌های کربنی

برای تولید نانولوله‌های کربنی روش‌های مختلفی پیشنهاد شده است. امروزه معمول‌ترین روش‌ها برای

تولید نانولوله‌های کربنی عبارتند از:

۱- تخلیه قوس الکتریکی

۲- رسوب گذاری بخار شیمیایی

۳- تبخیر لیزری

### ۱-۲-۱- روش تخلیه قوس الکتریکی<sup>۱</sup>

این روش نخستین بار توسط سومیو ایجیاما در سال ۱۹۹۳ برای تولید نانولوله‌های کربنی تک دیواره به کار گرفته شد. در این روش از دو الکتروود کربنی با قطر ۵ تا ۲۰ میکرومتر استفاده می‌شود که در یک محفظه‌ای از گاز بی اثر (آرگون، هلیوم، ...) در فشار پایین (بین ۵۰ تا ۷۰۰ mbar) پر شده است، قرار دارند. به دو سر الکتروودها ولتاژی اعمال می‌شود که نانولوله‌ها از رسوب بخار کربنی که به وسیله تخلیه قوس الکتریکی بین دو سر میله کربنی به وجود می‌آید، تشکیل می‌شوند. در بیشتر موارد بخار کربن به صورت نانولوله‌های کربنی بر روی الکتروود کاتد رسوب می‌کند (شکل ۱-۴).

به خاطر اینکه خلوص بدست آمده در این روش بسیار پایین بود، ژورنت<sup>۲</sup> و همکارانش در سال ۱۹۹۷ به دستکاری روش بکار رفته توسط ایجیاما پرداختند و با بهینه کردن پارامترهای تولید توانستند نانولوله‌های تک دیواره با راندمان و خلوص بالا بدست آورند. آن‌ها از آند گرافیتی با قطر ۱۶ و طول ۴۰ میلی‌متر و همچنین الکتروود دیگری با قطر ۱۶ و طول ۱۰۰ میلی‌متر به عنوان کاتد استفاده کردند. یکی از عوامل مهم در سنتز نانولوله‌ها به روش قوس الکتریکی پایداری قوس الکتریکی اعمال شده و نیز مقدار شدت جریان و ولتاژ است که می‌تواند در مقدار محصول بدست آمده مؤثر باشد [۵].

<sup>1</sup> Arc discharge

<sup>2</sup> Journet