

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

جمهوری اسلامی ایران  
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری



دانشگاه اراک

دانشکده علوم پایه

کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

تهیه کوپلیمر ( $N$ -ایزوپروپیل آکریل آمید-آکرلیک اسید) و نانوکامپوزیت  
مغناطیسی آن با استفاده از نانوذرات هیبریدی آهن-فتالوسیانین  
الیگومر/مگنتیت

پژوهشگر :

فرناز آزادخواه

استاد راهنما :

دکتر علیرضا کریمی

استاد مشاور :

دکتر خلیل فقیهی

مهر ۱۳۹۳

بسم الله الرحمن الرحيم

تهیه کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-آکرلیک اسید) و نانوکامپوزیت  
مغناطیسی آن با استفاده از نانوذرات هیبریدی آهن-فتالوسیانین الیگومر/مگنتیت

توسط:

فرناز آزادخواه

پایان نامه

ارائه شده به مدیریت تحصیلات تکمیلی به عنوان بخشی از فعالیت های تحصیلی

لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی (گرایش آلی)

از

دانشگاه اراک

اراک-ایران

ارزیابی و تصویب شده توسط کمیته پایان نامه با درجه: .....

دکتر علیرضا کریمی (استاد راهنما و رئیس کمیته)..... دانشیار

دکتر خلیل فقیهی (مشاور-دانشگاه اراک).....دانشیار

دکتر کاوه خسروی(داور-دانشگاه اراک).....استادیار

مهر ۱۳۹۳

تقدیم به

آنانکه بی ادعا و بی منت می پرورند و دوست می دارند

آنانکه بال‌های پر مهر و محبت‌شان سایه‌ای دیرینه برایم بوده است

پدر و مادر دل‌سوز و مهربانم

به پاس بودن‌تان که فراتر از کلمات و نوشتن است

و تقدیم به

خواهرم (فروش)

که وجودش شادی، بخش و صفایش مایه آرامش من است

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان، بخشد و به طریق علم و دانش، رهنمونان شد و به بهنیشینی رهنمون علم و دانش  
مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزی مان ساخت.

مراتب شکر خالصه خود را به محضر استاد فرزانه و ارجمندم جناب آقای دکتر علیرضا کریمی که در تمامی مراحل این پژوهش با  
سه صدر و متانتشان همواره راهنما و راه گشای من در اتمام و تکمیل پایان نامه بوده است تقدیم می دارم و خدای را بسیار شاکرم  
که افتخار شاکردی ایشان را به من عطا فرمود.

با تقدیر فراوان از مساعدت های جناب آقای دکتر خلیل نصیری که استاد مشاور من این پایان نامه را به عهده داشتند.

از جناب آقای دکتر کاوه خسروی به عنوان داور داخلی، که زحمت قرائت و داوری این پایان نامه را کشیده اند بی نهایت  
سپاسگزارم.

در پایان از دوست خوبم سرکار خانم اعظم خدادادی به دلیل یاری ها و راهنمایی های بی چشمداشت ایشان صمیمانه قدردانی  
می نمایم.

فرناز آزادپنجاه

هشتم مهرماه سال یک هزار و سیصد و نود و سه هجری خورشیدی

## چکیده

در این تحقیق، نانوکامپوزیت‌های پلیمری حساس به گرما با درصدهای وزنی مختلف از نانوذرات هیبریدی جدید آهن-فتالوسیانین الیگومر /  $Fe_3O_4$ ، تهیه شدند. ابتدا ترکیب ۴-نیتروفتالونیتریل و بیس-فنول آ در حضور پتاسیم کربنات و DMF واکنش داده و مشتقات بیس فتالونیتریل بدست آمد و ساختار آن از طریق طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) مورد شناسایی قرار گرفت. در مرحله‌ی بعد نانوذرات هیبریدی جدید آهن-فتالوسیانین الیگومر /  $Fe_3O_4$  از  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  و مشتقات بیس فتالونیتریل طی روش انحلال گرمایی (سولوترمال) تهیه شدند. ساختار و مورفولوژی نانوذرات سنتز شده با استفاده از FT-IR، XRD، TGA، SEM و VSM مورد بررسی قرار گرفتند. از نتایج حاصل از این داده‌ها مشخص شد سطح نانوذرات به خوبی توسط زنجیره‌های الیگومری آهن-فتالوسیانین پوشش‌دار شده و ساختار کروی آن‌ها با اندازه میانگین ۴۷ nm توسط SEM معلوم گردید. منحنی TGA نشان داد حدود ۲۲٪ از زنجیره‌های الیگومری آهن-فتالوسیانین در تشکیل نانوذرات هیبریدی شرکت کرده‌اند. همچنین مغناطیس شدگی  $60 \text{ emu/g}$  ( $M_s$ ) و خاصیت سوپر پارامغناطیسی توسط VSM برای این نانوذرات مشخص شد.

این نانوذرات جدید حاصله با درصدهای وزنی ۱٪، ۲٪ و ۴٪ در ساختار کوپلیمر حساس به گرما (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-آکرلیک اسید) جهت تهیه‌ی نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی مغناطیسی به کار برده شدند. برای تهیه‌ی کوپلیمر مذکور از روش پلیمر شدن پراکنشی استفاده شد بدین صورت که N-ایزوپروپیل آکریل آمید و آکرلیک اسید در حضور اتصال دهنده‌ی عرضی، پایدار کننده و آغازگر در حلال آب تهیه گردید. ساختار و خواص نانوکامپوزیت‌ها توسط FT-IR، SEM، XRD، TGA، VSM و DSC مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد دمای LCST نانوکامپوزیت‌های ۲٪ و ۴٪ به ترتیب  $38^\circ\text{C}$  و  $41^\circ\text{C}$  می‌باشد.

کلید واژه‌ها: هیدروژل، نانوکامپوزیت، حساس به گرما، نانوذرات هیبریدی

فهرست مطالب

I ..... چکیده

II ..... فهرست

VII ..... جدول نمادها.

فصل اول: مقدمه

۱-۱- فناوری نانو..... ۲

۲-۱- پیشینه فناوری نانو..... ۳

۳-۱- نانوذرات هیبریدی..... ۳

۱-۳-۱- نانوذرات هیبریدی مغناطیسی..... ۵

۱-۳-۱-۱- روش‌های سنتز نانوذرات هیبریدی مغناطیسی..... ۱۰

۴-۱- فتالوسیانین‌ها..... ۱۱

۱-۴-۱- روش‌های شناسایی فتالوسیانین‌ها..... ۱۲

۱-۴-۱-۱- خواص طیف جذبی فتالوسیانین‌ها..... ۱۲

۳-۴-۱- روش‌های تهیه فتالوسیانین‌ها..... ۱۳

۴-۴-۱- کاربردهای فتالوسیانین‌ها..... ۱۴

۵-۱- پلیمرهای هوشمند..... ۱۵

۱-۵-۱- طبقه‌بندی پلیمرهای هوشمند..... ۱۵

۲-۵-۱- پلیمرهای حساس به دما..... ۱۷

۱-۲-۵-۱- هیدروژل‌ها..... ۱۸

۱-۲-۵-۱-۱- تقسیم بندی هیدروژل‌ها..... ۲۰

۲-۱-۲-۵-۱- مشخصه هیدروژل‌ها..... ۲۲

۳-۱-۲-۵-۱- کاربرد هیدروژل‌ها..... ۲۳

۲۳.....	۳-۵-۱-هیدروژل های پاسخگو به محرک ها.....
۲۴.....	۱-۳-۵-۱-هیدروژل های حساس به دما.....
۲۴.....	۱-۱-۳-۵-۱- پلی $N$ - ایزوپروپیل آکریل آمید (PNIPAM).....
۲۸.....	۲-۳-۵-۱-هیدروژل های حساس به دما و PH.....
۲۸.....	۴-۵-۱- پلیمریزاسیون مونومرهای گروه آکریل آمید.....
۲۹.....	۵-۵-۱-هیدروژل های نانوکامپوزیتی.....
۳۱.....	۱-۵-۵-۱- روش های تهیه نانوکامپوزیت ها.....
۳۲.....	۱-۱-۵-۵-۱- فرآوری محلول.....
۳۲.....	۶-۵-۱- حداقل دمای بحرانی محلول (LCST).....

### فصل دوم: بخش تجربی

۳۵.....	۱-۲- مواد مصرفی.....
۳۵.....	۲-۲- تجهیزات استفاده شده.....
۳۶.....	۳-۲- سنتز مواد اولیه.....
۳۶.....	۱-۳-۲- تهیه نانوذرات هیبریدی $Fe_3O_4$ .....
۳۶.....	۱-۱-۳-۲- سنتز ۴' و ۴- ( پروپان-۲ و ۲-دی ایل بیس (۱ و ۴-فنیلن)) بیس (اکسی)) دی فتالو نیتریل (A <sub>1</sub> ).....
۳۷.....	۲-۱-۳-۲- سنتز نانوذرات هیبریدی آهن-فتالوسیانین الیگومر / مگنتیت ( $Fe_3O_4/FePc$ ) (A <sub>2</sub> ).....
۳۸.....	۴-۲- تهیه نانوکامپوزیت های کوپلیمر ( $N$ -ایزوپروپیل آکریل آمید/ آکرلیک اسید) / نانوذرات هیبریدی $Fe_3O_4/FePc$ .....
۳۸.....	۱-۴-۲- تهیه کوپلیمر ( $N$ -ایزوپروپیل آکریل آمید/ آکرلیک اسید) (B <sub>1</sub> ).....
۳۹.....	۲-۴-۲- تهیه نانوکامپوزیت های مغناطیسی با درصدهای ۰.۱، ۰.۲ و ۰.۴ وزنی از نانوذرات هیبریدی $Fe_3O_4/FePc$ (C <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> , C <sub>1</sub> ) به روش محلول.....



۳۹-۲-۴-۲-تهیه نانوکامپوزیت مغناطیسی ۱/۱:.....

### فصل سوم: بحث و نتایج

- ۳-۱-مقدمه..... ۴۲
- ۳-۲-تهیه و شناسایی نانوذرات هیبریدی مغناطیسی  $Fe_3O_4$ ..... ۴۳
- ۳-۲-۱-بررسی طیف FT-IR مربوط به ۴'و ۴- ( پروپان-۲و ۲-دی ایل بیس (۱-فنیلین)) بیس (اکسی)) دی فتالو نیتریل (A<sub>1</sub>)..... ۴۵
- ۳-۲-۲- بررسی طیف FT-IR نانوذرات هیبریدی  $Fe_3O_4 / FePc$ ..... ۴۶
- ۳-۲-۳- بررسی (SEM) نانوذرات هیبریدی  $Fe_3O_4 / FePc$ ..... ۴۶
- ۳-۲-۴- بررسی (XRD) نانوذرات هیبریدی  $Fe_3O_4 / FePc$ ..... ۴۸
- ۳-۲-۵- بررسی آنالیز حرارتی نانوذرات هیبریدی  $Fe_3O_4 / FePc$ ..... ۴۹
- ۳-۲-۶- بررسی (VSM) نانوذرات هیبریدی  $Fe_3O_4 / FePc$ ..... ۵۰
- ۳-۳- تهیه و شناسایی نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی مغناطیسی کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید- آکرلیک اسید) // نانوذرات هیبریدی آهن-فتالوسیانین الیگومر /  $Fe_3O_4$ ..... ۵۱
- ۳-۳-۱- بررسی طیف FT-IR کوپلیمر (N-ایزوپروپیل آکریل آمید-آکرلیک اسید) و نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی مغناطیسی آن..... ۵۳
- ۳-۳-۲- بررسی (FE-SEM) نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی مغناطیسی..... ۵۴
- ۳-۳-۳- بررسی (XRD) نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی مغناطیسی..... ۵۶
- ۳-۳-۴- بررسی آنالیزهای حرارتی نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی مغناطیسی..... ۵۷
- ۳-۴-۱- بررسی منحنی (TGA)..... ۵۸
- ۳-۴-۱- بررسی منحنی (DSC)..... ۶۰
- ۳-۵- بررسی (VSM) نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی مغناطیسی..... ۶۲
- ۳-۶- بررسی دمای LCST نانوکامپوزیت‌های هیدروژلی ۲٪ و ۴٪:..... ۶۴

نتیجه‌گیری.....۶۶

فصل چهارم: طیف‌ها و ترموگرام‌ها.....۶۷

منابع.....۷۷

### فهرست جدول‌ها

جدول (۱-۱): دمای LCST تعدادی از پلیمرها.....۲۶

جدول (۲-۱): شرایط پلیمریزاسیون انواع روش‌ها.....۲۹

جدول (۱-۲): داده‌های FT-IR نانوکامپوزیت‌های (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>).....۴۰

جدول (۱-۳): خصوصیات گرمایی نانوکامپوزیت ۲٪ و ۴٪.....۵۸

### فهرست شکل‌ها

شکل (۱-۳): طیف FT-IR ترکیب (A<sub>1</sub>).....۴۵

شکل (۲-۳): طیف FT-IR مربوط به نانوذرات هیبریدی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FePc.....۴۶

شکل (۳-۳): تصاویر SEM نانوذرات هیبریدی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FePc.....۴۷

شکل (۴-۳): طیف XRD نانوذرات هیبریدی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FePc.....۴۸

شکل (۵-۳): منحنی TGA نانوذرات هیبریدی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FePc.....۵۰

شکل (۶-۳): منحنی VSM نانوذرات هیبریدی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FePc.....۵۱

شکل (۷-۳): طیف‌های FT-IR مربوط به (a) ترکیب B<sub>1</sub>، (b) نانوکامپوزیت ۱٪ (C<sub>1</sub>)، (c) نانوکامپوزیت ۲٪ (C<sub>2</sub>) و نانوکامپوزیت ۴٪ (C<sub>3</sub>).....۵۴

شکل (۸-۳): تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت ۲٪ (C<sub>2</sub>).....۵۵

شکل (۹-۳): تصویر FE-SEM نانوکامپوزیت ۴٪ (C<sub>3</sub>).....۵۵

شکل (۱۰-۳): طیف‌های XRD مربوط به (a) نانوذرات هیبریدی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FePc، (b) نانوکامپوزیت ۲٪ (C<sub>2</sub>) و (c) نانوکامپوزیت ۴٪ (C<sub>3</sub>).....۵۷

---

شکل (۳-۱۱):	منحنی TGA نانوکامپوزیت ۲٪ (C <sub>2</sub> ).....	۵۹
شکل (۳-۱۲):	منحنی TGA نانوکامپوزیت ۴٪ (C <sub>3</sub> ).....	۵۹
شکل (۳-۱۳):	ترموگرام DSC نانوکامپوزیت ۲٪ (C <sub>2</sub> ).....	۶۱
شکل (۳-۱۴):	ترموگرام DSC نانوکامپوزیت ۴٪ (C <sub>3</sub> ).....	۶۱
شکل (۳-۱۵):	منحنی VSM (a) نانوذرات هیبریدی Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /FePc، (b) نانوکامپوزیت مغناطیسی ۲٪	
(C <sub>2</sub> )، (c) نانوکامپوزیت مغناطیسی ۴٪ (C <sub>3</sub> ).....		۶۳
شکل (۳-۱۶):	منحنی DSC نانوکامپوزیت ۲٪ (C <sub>2</sub> ).....	۶۴
شکل (۳-۱۷):	منحنی DSC نانوکامپوزیت ۴٪ (C <sub>3</sub> ).....	۶۵

## جدول نمادها

ردیف	نماد	نام
۱	FT-IR	طیف مادون قرمز
۲	SEM	میکروسکوپ الکترونی روبشی
۳	DMF	دی متیل فرمامید
۴	PEG	پلی اتیلن گلیکول
۵	XRD	پراش پرتو ایکس
۶	VSM	مغناطیس سنج نمونه مرتعش
۷	DSC	گرماسنج روبشی تفاضلی
۸	LCST	حداقل دمای بحرانی محلول
۹	NIPAM	<i>N</i> -ایزوپروپیل آکریل آمید
۱۰	AA	آکرلیک اسید
۱۱	MBA	<i>N,N'</i> -متیلن بیس آکریل آمید
۱۲	PVP	پلی وینیل پیرولیدون
۱۳	KPS	پتاسیم پرسولفات
۱۴	N <sub>2</sub>	اتمسفیر نیتروژن
۱۵	FePc	آهن-فتالوسیانین

# فصل اول

مقدمه

## ۱-۱- فناوری نانو

نانو فناوری دانش و فنی است که اخیراً توجه زیادی را به خود معطوف کرده است. این فناوری که یک رویکرد جدید در تمامی رشته‌هاست، توانایی تولید مواد، ابزار و سیستم‌های نوین را با دستکاری در سطوح اتمی و مولکولی دارد. گستره‌ی کاربرد این فناوری در علوم پزشکی، فناوری زیستی، مواد، فیزیک، مکانیک، برق، الکترونیک و شیمی به حدی است که می‌توان از آن به عنوان یکی از انقلاب‌های بزرگ علمی دنیا نام برد. این فناوری روشی نو برای حل مشکلات و پاسخ‌گویی به بسیاری از سوالات مطرح در علوم مختلف ارائه می‌کند که تاکنون بشر موفق به رفع و یا پاسخ دادن به آنها نشده است. به همین دلیل، از این فناوری به عنوان انقلاب صنعتی و علمی قرن بیست و یکم یاد می‌کنند. از آنجا که خواص مواد در مقیاس نانومتری به نحو مطلوبی تغییر می‌کند، نانوفناوری پنجره‌ای به دنیای مواد باز نموده است که محصول آن امکان ساخت مواد و تجهیزاتی با کارایی بیشتر است [۱]. پیشوند نانو از کلمه یونانی "نانوس"<sup>۱</sup> مشتق شده که به معنای "خیلی کوچک" است و می‌تواند به عنوان پیشوندی برای هر واحدی از قبیل ثانیه و یا لیتر به کار رود که به معنای یک میلیاردم ( $10^{-9}$ ) آن واحد است [۲]. بنابراین نانوفناوری در حوزه‌هایی کار می‌کند که در آنها ابعاد در محدوده‌ی نانومتر است. با اینکه درباره‌ی نانوفناوری بسیار صحبت شده است، اما اجماع کمی درباره‌ی تعاریف مربوط به حوزه‌ی نانو وجود دارد. در گزارش‌های اخیر انجمن سلطنتی و آکادمی مهندسی در انگلستان، تعریف نانو فناوری، به صورت زیر بیان شده است.

نانوفناوری، طراحی، شناسایی، تولید و کاربرد ساختارها، طرح‌ها و سامانه‌ها با استفاده از کنترل شکل و اندازه‌ی مواد در مقیاس نانو است [۱].

---

<sup>1</sup> Nanos

## ۲-۱- پیشینه فناوری نانو

ایده فناوری نانو از طرف ریچارد فایمن<sup>۱</sup> فیزیکدان آمریکایی مطرح شد. ریچارد فایمن که به خاطر کمک‌های شایانش به الکترودینامیک کوانتومی (موضوعی بسیار دور از فناوری نانو) جایزه نوبل فیزیک را دریافت کرده بود، در کنفرانس سال ۱۹۶۰ تحت عنوان " فضای زیادی در پایین وجود دارد" به بحث در مورد قابلیت‌ها و امکان تولید مواد نانو مقیاس پرداخت. فایمن دستکاری اتم‌های منفرد به منظور ساخت ساختارهای کوچک جدید با خواصی بسیار متفاوت را پیشنهاد داد. هم‌اکنون این هدف با استفاده از میکروسکوپ تونلی روبشی<sup>۲</sup> محقق شده است. وی ساخت مدارها را در مقیاس نانومتر (به‌عنوان عناصر رایانه‌ای قدرتمندتر) تصور کرد. اگرچه فایمن بازتاب چندانی توسط دانشمندان آن زمان نداشت، هم‌اکنون بسیاری از فرضیات او به واقعیت پیوسته است [۱].

## ۳-۱- نانوذرات هیبریدی

نانوذرات هیبریدی به عنوان نانومواد سازمان یافته‌ای که شامل دو یا تعداد بیشتری نانو اجزاء با خصوصیات منحصر به فرد است، تعریف می‌شود. این نانو اجزاء (نانوذرات) معمولاً آلی و غیرآلی (معدنی) می‌باشند [۳]. مواد غیرآلی (معدنی) می‌توانند خوشه‌ای، توده‌ای یا ماکرومولکولی باشند. مواد آلی نیز از مولکول‌ها، الیگومرها یا پلیمرها تشکیل یافته‌اند. اما این بدان معنا نیست که مخلوط‌های فیزیکی ساده از ترکیبات آلی و غیر آلی، مواد هیبریدی را تشکیل می‌دهند. اساس بر این است که در مخلوط مقیاس نانومتری باشد.

نانوذرات هیبریدی به دو دسته عمده تقسیم می‌شوند:

<sup>1</sup> Richard Feynman

<sup>2</sup> Scanning Tunneling Microscope (STM)

دسته‌ی اول: نانوذرات هیبریدی که بین اجزای آلی و غیر آلی آن هیچ گونه پیوند یونی یا کووالانسی برقرار نیست. برهمکنش‌های موجود بین این اجزا از نوع نیروی واندروالسی، پیوند هیدروژنی و الکترواستاتیکی است. در واقع برهم‌کنش‌های بین اجزاء آلی و معدنی اندک است.

از بین روش‌های ساخت، روش‌های زیر برای تولید این دسته از مواد مناسب‌اند:

– اشباع‌سازی شیشه‌های معدنی حفره‌دار از ترکیبات آلی

– محبوس کردن ترکیبات آلی در خلال رشد شبکه‌های معدنی

– رشد هم‌زمان شبکه‌های آلی و معدنی

دسته‌ی دوم: در این دسته پیوندهای کووالانسی یا غیر کووالانسی بین اجزای آلی و معدنی وجود دارد. در واقع پیوند بین اجزاء تشکیل دهنده‌ی این مواد قوی است [۴].

هیبریدها هم می‌توانند به صورت یک سیستم همگن از نانوذرات آلی و غیر آلی قابل اختلاط باشند و هم به صورت یک سیستم ناهمگن با ابعادی در حدود چند آنگستروم تا چند نانومتر باشند [۵].

مواد هیبریدی مزایای بسیاری در مقایسه با مواد آلی و غیر آلی دارا می‌باشند. مواد هیبریدی پایداری حرارتی، انعطاف‌ناپذیری و استحکام مواد غیر آلی را با خاصیت انعطاف‌پذیری مواد آلی ترکیب می‌کنند [۶-۸].

ترکیب دو نوع متفاوت از نانوذرات ممکن است (الف) یک اثر هم‌افزایی تولید کند که منجر به تولید و بهبود خواص هر دو جزء نانوذره شود یا (ب) باعث بهره‌بردن از خواص ویژه‌ی یک یا هر دو نانوذره شود. برای مثال نانوذرات طلای پوشش داده شده با یک لایه از نانوذرات سیلیکا، دارای خواص نوری نانوذرات طلا و خواص شیمیایی سیلیکا با توجه به پایداری می‌باشد [۹].

در حقیقت تولید مواد چند جزئی، یکی از اهداف مهم علم نانو می‌باشد. ترکیب دو ماده با خواص متفاوت در ذرات یکسان، نانوذرات هیبریدی منحصر به فرد با ویژگی‌های جدید فراهم می‌کند که در



زمینه‌های پزشکی، صنعتی، فیزیکی و شیمیایی، سنسورها، اپتیک، کاتالیزور و رهایش دارو به طور گسترده مورد استفاده قرار می‌گیرند. امروزه نانوذرات هیبریدی مغناطیسی مورد توجه فراوانی قرار گرفتند [۳].

### ۱-۳-۱- نانوذرات هیبریدی مغناطیسی

نانوذرات هیبریدی مغناطیسی نوعی از نانوذرات است که می‌تواند با استفاده از میدان مغناطیسی بکار روند. این ذرات معمولاً از عناصر مغناطیسی مانند آهن، نیکل و کبالت و ترکیبات شیمیایی تشکیل می‌شود. همه‌ی 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 فرومغناطیس وقتی اندازه‌ی ذره از یک حوزه‌ی مغناطیسی منفرد کوچک‌تر گردد، پدیده‌ی سوپر پارامغناطیس به وقوع می‌پیوندد. نانوذرات سوپر مغناطیس می‌توانند کاربردهای بالقوه‌ی زیادی در فروسیال‌ها، تصویرسازی‌های رنگی، سردسازی مغناطیسی، سم‌زدایی از سیال‌های بیولوژیکی، انتقال کنترل شده‌ی داروهای ضد سرطان، 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 الکترون هر حوزه با حوزه‌های دیگر متفاوت است. هرگاه، یک میدان مغناطیسی بزرگ، تمام حوزه‌های مغناطیسی را هم‌جهت کند، تغییر فاز مغناطیسی رخ داده و مغناطیس به حد اشباع می‌رسد [۱۰-۱۲].

چندی است که نانوذرات هیبریدی مغناطیسی مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند زیرا دارای خصوصیات قابل‌ذکری هستند که باعث استفاده بالقوه آنها در زمینه‌های مختلف از جمله کاتالیزورها [۱۳]،

تصویربرداری رزونانس مغناطیسی<sup>۱</sup> [۱۴]، ذخیره‌سازی اطلاعات [۱۵]، نانوسیال‌ها [۱۶]، فیلترهای نوری [۱۷] و تصویربرداری ذرات مغناطیسی<sup>۲</sup> [۱۸] شده است.

در سال‌های اخیر حضور نانوذرات مغناطیسی به‌ویژه  $Fe_3O_4$  با توجه به خواص شیمیایی، مغناطیسی، الکتریکی و اپتیکی متفاوت با حالت توده‌ای توجه بسیاری را به خود جلب کرده است. این نانوذرات برای استفاده در فروسیال‌ها [۱۹]، به عنوان جاذب فلزات سنگین و مواد آلوده کننده محیط زیست، در فرآیند تصفیه پساب‌های صنعتی به عنوان رنگدانه، در فرایند ذخیره‌سازی اطلاعات [۲۰] و به عنوان بستر کاتالیزگری [۲۱] به کار می‌روند. همچنین به علت پایداری، غیرسمی بودن، ویژگی‌های سوپر پارامغناطیس مطلوب، ویژگی‌های سطحی و زیست‌سازگاری برای کاربردهای مختلف پزشکی و به عنوان حامل‌های دارو به منظور انتقال کنترل شده عوامل درمانی به موضع بیماری در پزشکی کاربرد دارند [۲۲-۲۳]. برای مثال اگر نانو ذرات  $Fe_3O_4$  با ترکیبات آلی مناسب پوشش داده شوند می‌توانند در آب به خوبی پخش شده و به علت برهم‌کنش این ذرات مغناطیسی با میدان خارجی، با بکارگیری یک میدان مغناطیسی مناسب این مواد به نقطه خاصی از بدن هدایت شده و به عنوان عامل کنتراست در تصویر برداری رزونانس مغناطیسی و یا برای دارورسانی هدفمند مورد استفاده قرار گیرند [۲۴].

پوشش سطوح یک جزء جدایی ناپذیر از نانوذرات مغناطیسی است تا بتوان از آن‌ها در کاربردهای زیست‌پزشکی استفاده کرد. اگرچه نانوذرات با داشتن ویژگی سوپر پارامغناطیسی، جذب یکدیگر نمی‌شوند، ولی به دلیل انرژی بالای سطوح، تمایل به تجمع و انباشتگی دارند [۲۵]. یکی از بسپارهای پوشش‌دهنده، پلی‌ساکارید دکستران<sup>۳</sup> است. ویسلدر<sup>۴</sup> و همکارانش نانوذرات آهن‌اکسید را با پوشش دکستران تهیه کردند که می‌تواند کاربردهای تصویربرداری تشدید مغناطیسی داشته باشد. این نانوذرات دارای گروه عاملی آمین نوع اول هستند که برای پیوند با زیست مولکول‌هایی مانند پروتئین و پپتید مناسب می‌باشند [۲۶]. پلی‌اتیلن‌گلیکول (PEG)<sup>۵</sup> بسیار مناسب دیگری برای پوشش نانوذرات است که

<sup>1</sup> Magnetic resonance imaging (MRI)

<sup>2</sup> Magnetic particle imaging

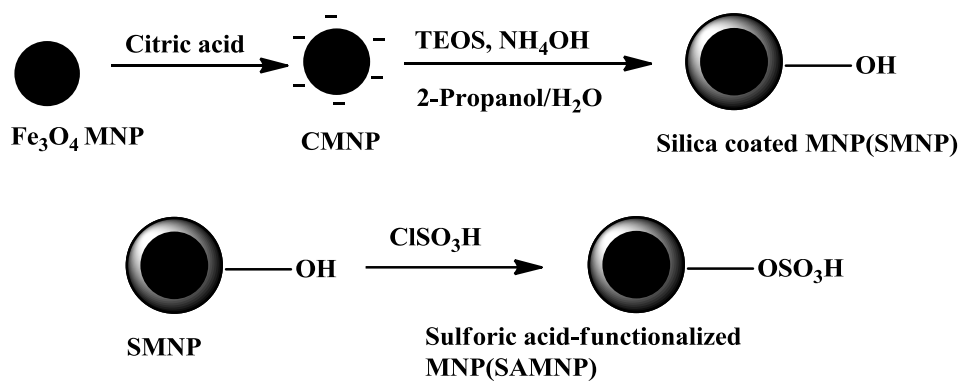
<sup>3</sup> Dextran

<sup>4</sup> Weissleder

<sup>5</sup> Poly ethylene glycol

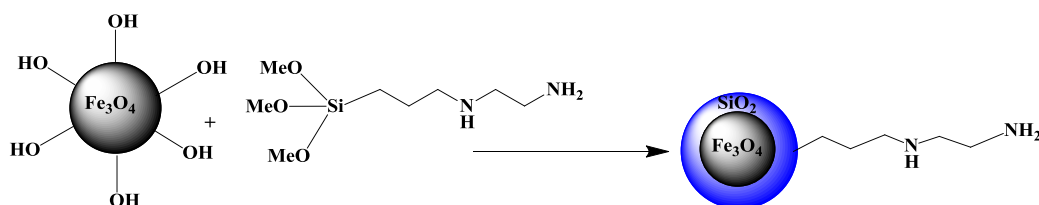
خاصیت ضد رسوبی دارد و توسط ماکروفاژهای سیستم دفاعی کم‌تر از بین می‌رود و زمان گردش آن در خون طولانی است. پوشش‌هایی مانند سیلیس زیست‌سازگار یا طلا، به عنوان لایه‌های بی‌اثر و خنثی، هسته‌ی نانوذرات را از تجزیه‌ی شیمیایی محافظت می‌کنند و از آزاد شدن اجزای سمی جلوگیری می‌نمایند. عامل‌دار کردن شیمیایی این نانوساختارها، باعث پایداری بیشتر آن‌ها نسبت به نانوذرات مغناطیسی دیگر می‌شود [۲۷].

علی‌رضا کریمی و همکارانش در سال ۲۰۱۲،  $Fe_3O_4$  عامل‌دار شده با کلروسولفونیک اسید به عنوان کاتالیزگر جامد کارآمد در سنتز مونو، دی، تری (بیس پیریمیدونیل متان‌ها) از طریق واکنش تراکمی آلدئیدهای مونو، بیس، تریس عاملی با ۶-آمینو-۳،۱-دی متیل اوراسیل تهیه کردند طرح (۱-۱) [۲۸].



طرح (۱-۱)

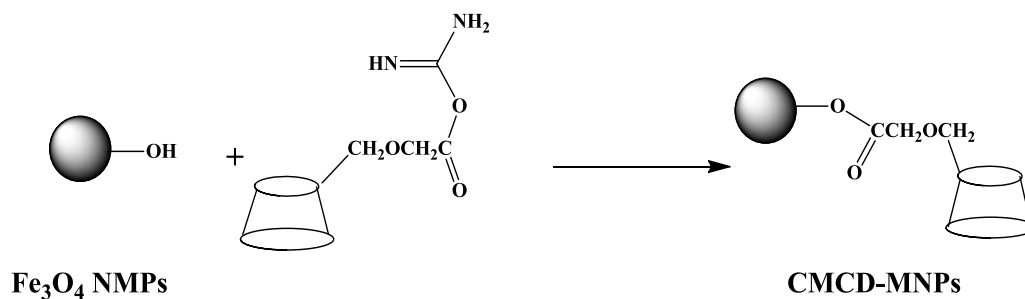
همچنین در سال ۲۰۱۳ علی‌رضا کریمی و همکارانش نانوذرات مغناطیسی جدید  $Fe_3O_4$  عامل‌دار شده با سولفامیک اسید با کاربرد کاتالیزوری در سنتز ترکیبات آلی با شروع از ۴-هیدروکسی کومارین سنتز کردند طرح (۲-۱) [۲۹].





طرح (۲-۱)

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  عامل دار شده با کربوکسی متیل- $\beta$ -سیکلو دکسترتین (CMCD-MNPs) در سال ۲۰۱۱ توسط ام. اس- اودین<sup>۱</sup> و همکارانش برای حذف یونهای مس  $\text{Cu}^{+2}$  از محلول های آبی تهیه شدند طرح (۳-۱) [۳۰].



طرح (۳-۱)

در سال ۲۰۱۰ رویو هانگ<sup>۲</sup> و همکارانش  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  اصلاح شده با اولئیک اسید را تهیه و سپس سطح آن را با کیتوزان پوشش دادند. نانوذرات حاصله به دلیل داشتن اثرات گرمایی قابل توجه برای هایپرترمیا استفاده شدند طرح (۴-۱) [۳۱].

هایپرترمیا (Hyperthermia) یکی از روش های درمان سرطان است که در آن برای آسیب رساندن به سلول های سرطانی و نابودی آنها بافت بدن را در معرض دمای زیاد (تا حدود ۱۱۳ درجه فارنهایت) می گذارند.

<sup>۱</sup> M.S. Uddin<sup>۲</sup> Ruoyu Hong