

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تربیت معلم آذربایجان
اداره کل تحصیلات تکمیلی

« به نام خدا »

صور تجلسه نتیجه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

طبق درخواست شماره ۶۰۰/۴۱۶ مورخ ۸۹/۶/۱ تحصیلات تکمیلی دانشکده علوم پایه و مجوز شماره ۴۱۷/۲۱۸ مورخ ۸۹/۶/۶ تحصیلات تکمیلی دانشگاه جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد آقای/خانم فاطمه اکبرنژاد سید ابادی.. به شماره دانشجویی ۸۶۱۷۱۱۳۱۵ در رشته شیمی.... گرایش شیمی معدنی تحت عنوان: سنتز و مطالعه نانو هیبرید الی /معدنی مزولازین با ترکیبات لایه ای هیدروکسیدی دو گانه به ارزش ۸..... واحد، در ساعت ۱۰..... مورخ ۸۹/۶/۱۶ در حضور هیئت داوران مرکب از:

امضاء
امضاء
امضاء
امضاء

۱- استاد یا اساتید راهنما دکتر رضوانی

۲- استاد مشاور دکتر سید احمدیان

۳- عضو هیئت داوران دکتر مهکام

۵- نماینده اداره کل تحصیلات تکمیلی در گروه دکتر محمد قلعه اسدی

برگزار شد و با درجه عالی..... نمره ۱۹.۷۵..... ارزشیابی گردید.





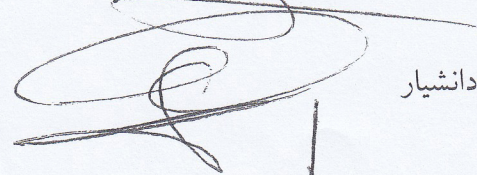
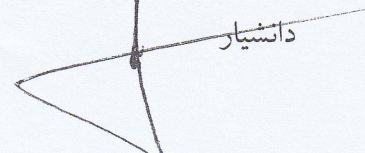


وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تربیت معلم آذربایجان
اداره کل تحصیلات تکمیلی

((به نام خدا))

تأییدیه اعضای هیئت داوران حاضر در جلسه دفاع از پایان نامه کارشناسی ارشد

اعضای هیئت داوران نسخه نهایی پایان نامه خانم فاطمه اکبرنژادسیدآبادی تحت عنوان سنتز و مطالعه نانو هیبرید آلی / معدنی مزالازین با ترکیبات لایه ای هیدروکسیدی دوگانه را از نظر شکل و محتوا بررسی نموده، پذیرش آن را جهت نیل به درجه کارشناسی ارشد مورد تأیید قرار دادند.

امضاء	رتبه علمی	نام و نام خانوادگی	اعضای هیئت داوران
	دانشیار	دکتر ذوالفقار رضوانی	۱. استاد راهنما:
	استاد	دکتر سید مسعود سیداحمدیان	۲. استاد مشاور:
	دانشیار	دکتر مهرداد مهکام	۳. استاد ناظر:
	دانشیار	دکتر محمد قلعه اسدی	۴. نماینده اداره تحصیلات تکمیلی:



وزارت علوم تحقیقات و فناوری
دانشگاه تربیت معلم آذربایجان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد
رشته شیمی معدنی

سنتز و مطالعه نانو هیبرید آلی/معدنی مزالازین با ترکیبات لایه‌ای هیدروکسیدی دوگانه

استاد راهنما:

دکتر ذوالفقار رضوانی

استاد مشاور:

دکتر سید مسعود سیداحمدیان

پژوهشگر:

فاطمه اکبرنژادسیدآبادی

شهریور ۱۳۸۹

تبریز / ایران

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
یک	چکیده
فصل اول : پیشنهاد پژوهش	
۱	۱-۱- مقدمه
۲	۲-۱- هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه (LDH ها)
۲	۱-۲-۱- تاریخچه
۲	۲-۲-۱- ترکیب و ساختار LDH
۴	۳-۲-۱- شکل‌های پلی مرفیک
۵	۴-۲-۱- شیمی جایگیری آنیون‌ها
۶	۵-۲-۱- خصوصیات LDH
۸	۳-۱- روش‌های تهیه LDH
۸	۱-۳-۱- روش هم‌رسوبی
۱۰	۱-۱-۳-۱- روش فوق اشباع کم
۱۰	۲-۱-۳-۱- روش فوق اشباع زیاد
۱۰	۱-۲-۱-۳-۱- جوانه زنی و رشد
۱۱	۲-۳-۱- روش تعویض آنیونی
۱۲	۱-۲-۳-۱- عوامل موثر بر میزان تعویض آنیونی
۱۲	۱-۱-۲-۳-۱- تمایل به جذب آنیون
۱۲	۲-۱-۲-۳-۱- محیط تعویض
۱۳	۳-۱-۲-۳-۱- میزان pH
۱۳	۴-۱-۲-۳-۱- ترکیب شیمیایی
۱۳	۳-۳-۱- بازسازی مجدد با استفاده از اثر حافظه
۱۴	۴-۳-۱- روش هیدروترمال

۱۵ ۵-۳-۱- روش هیدرولیز اوره
۱۵ ۶-۳-۱- روش آیزول
۱۶ ۷-۳-۱- روش جایگیری ثانویه
۱۶ ۸-۳-۱- برخی روشهای دیگر
۱۶ ۴-۱- کاربرد LDH ها
۱۶ ۱-۴-۱- کاربرد به عنوان کاتالیزور
۱۷ ۲-۴-۱- کامپوزیتهای LDH- پلیمر
۱۸ ۳-۴-۱- کاربرد LDH در دارورسانی
۲۱ ۴-۴-۱- کاربرد LDH در مراقبتهای پوستی
۲۲ ۵-۴-۱- کاربرد LDH در دارورسانی از طریق پوست
۲۳ ۶-۴-۱- کاربرد LDH در درمان سرطان
۲۳ ۱-۶-۴-۱- کاربرد هیبرید DNA-LDH
۲۶ ۲-۶-۴-۱- هیبریدهای LDH- داروهای ضد سرطان
۲۸ ۷-۴-۱- نقش LDH در بیوسنسورها
۲۹ ۸-۴-۱- کاربردهای زیست محیطی LDH ها
۲۹ ۹-۴-۱- خارج سازی باکتری و ویروس از آبها توسط نانو کامپوزیتهای LDH
۳۰ ۱۰-۴-۱- کاربرد LDH ها برای خارج سازی اکسی آنیونها
۳۱ ۱۱-۴-۱- مقایسه ظرفیت جذب LDH ها با جاذب های مختلف
۳۲ ۵-۱- هدف از کار پژوهشی حاضر

فصل دوم : بخش تجربی

۳۳ ۱-۲- مشخصات کلی در مورد دستگاهها و مواد اولیه
۳۳ ۱-۱-۲- دستگاهها
۳۷ ۲-۱-۲- مواد اولیه
۳۷ ۲-۲- روش سنتز

- ۳۷ $\frac{Zn}{Al} = 2$ با نسبت Zn-Al- NO₃ LDH سنتز (نمونه شماره ۱)
- ۳۸ $\frac{Zn}{Al} = 2$ با نسبت Zn-Al- Cl - LDH سنتز (نمونه شماره ۲)
- ۳۹ $\frac{Mg}{Al} = 2$ با نسبت Mg-Al- Cl - LDH سنتز (نمونه شماره ۳)
- ۴۰ (نمونه شماره ۴) از نمک‌های نیترات $\frac{Zn}{Al} = 2$ با نسبت Zn-Al - مزالازین LDH سنتز هیبرید
- ۴۱ (نمونه شماره ۵) از نمک‌های نیترات $\frac{Zn}{Al} = 3$ با نسبت Zn-Al - مزالازین LDH سنتز هیبرید
- ۴۲ (نمونه شماره ۶) از نمک‌های کلرید $\frac{Zn}{Al} = 3$ با نسبت Zn-Al - مزالازین LDH سنتز هیبرید
- ۴۳ (نمونه شماره ۷) از نمک‌های کلرید $\frac{Mg}{Al} = 2$ با نسبت Mg-Al - مزالازین LDH سنتز هیبرید
- ۴۴ (مراحل بررسی رهائش ۵- آمینو سالیسیلیک اسید (مزالازین))
- ۴۴ pH= 7/4 تهیه بافر با
- ۴۴ تهیه محلول شاهد جهت تعیین λ_{max} و رسم نمودار کالیبراسیون
- ۴۴ بررسی رهائش دارو از هیبرید LDH مزالازین - Zn-Al

فصل سوم : بحث و نتایج

- ۴۵ ۱-۳ مقدمه
- ۴۶ ۲-۳ داروی مزالازین (۵- آمینو ۲- هیدروکسی بنزوئیک اسید یا ۵- آمینو سالیسیلیک اسید یا (5-ASA)
- ۴۶ ۱-۲-۳ ویژگی تفکیک ۵- آمینو سالیسیلیک اسید (5-ASA)
- ۴۷ ۳-۳ بررسی طیف‌های FT-IR
- ۴۸ ۱-۳-۳ بررسی طیف‌های FT-IR نمونه‌های او ۲ و ۳
- ۵۲ ۲-۳-۳ بررسی طیف FT-IR مزالازین
- ۵۴ ۳-۳-۳ بررسی طیف‌های FT-IR نمونه‌های ۴ و ۵ و ۶

۵۸ ۴-۳-۳- بررسی طیف FT-IR نمونه ۷
۶۰ ۵-۳-۳- نتایج حاصل از داده‌های طیف‌سنجی FT-IR
۶۱ ۴-۳-۴- بررسی طیف‌های XRD
۶۲ ۳-۴-۱- بررسی الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های ۳ و ۲
۶۶ ۳-۴-۲- بررسی الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های ۴ و ۵ و ۶
۷۰ ۳-۴-۳- بررسی الگوی پراش اشعه X نمونه ۷
۷۲ ۳-۴-۴- پیشنهاد مدل ساختاری برای هیبریدهای LDH - مزالازین
۷۴ ۳-۵-۵- بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۷۴ ۳-۵-۱- بررسی تصاویر SEM نمونه‌های ۱ و ۲ (نمونه‌های بدون دارو)
۷۷ ۳-۵-۲- بررسی تصاویر SEM نمونه‌های ۴ و ۵ و ۶ (نمونه‌های محتوی دارو)
۷۹ ۳-۶-۶- بررسی نتایج حاصل از STA، ICP، CHN
۷۹ ۳-۶-۱- بررسی نتایج حاصل از ICP، CHN
۸۰ ۳-۶-۲- بررسی نتایج حاصل از STA
۸۰ ۳-۶-۱-۲- بررسی رفتار حرارتی LDH‌های نمونه‌های ۱ و ۲ و ۳
۸۴ ۳-۶-۲-۲- بررسی رفتار حرارتی LDH‌های نمونه‌های ۴، ۵، ۶، ۷
۸۸ ۳-۷-۷- بررسی آزمونهای رهائش دارو
۸۸ ۳-۷-۱- بررسی طیف UV-Vis مزالازین در بافر فسفات
 ۳-۷-۲- بررسی رهائش داروی مزالازین از هیبریدهای LDH مزالازین Zn-Al و
۹۰ LDH مزالازین - Mg-Al
۹۶ ۳-۸- نتیجه‌گیری
۹۶ ۳-۹- پیشنهادات

پیوست‌ها

۹۷ پیوست ۱ - نتایج مربوط به رهائش مزالازین از نمونه ۴
۹۸ پیوست ۲ - نتایج مربوط به رهائش مزالازین از نمونه ۵
۹۹ پیوست ۳ - نتایج مربوط به رهائش مزالازین از نمونه ۶
۱۰۰ پیوست ۴ - نتایج مربوط به رهائش مزالازین از نمونه ۷

۱۰۱ منابع
۱۰۵ چکیده انگلیسی

فهرست جداول

۴	جدول ۱-۱- شعاع یونی چند کاتیون بر حسب نانومتر
۹	جدول ۲-۱- مقادیر pH از چند هیدروکسید فلزات ۲ و ۳ ظرفیتی.....
۵۲	جدول ۱-۳ اعداد موجی مربوط به گروه های عاملی نمونه های ۱ و ۲ و ۳.....
۵۴	جدول ۲-۳ اعداد موجی مربوط به گروه های عاملی مزالازین.....
۵۸	جدول ۳-۳ اعداد موجی مربوط به گروه های عاملی LDH نمونه های ۴ و ۵ و ۶.....
۵۸	جدول ۴-۳ اعداد موجی مربوط به گروه های عاملی LDH نمونه ۷
۶۶	جدول ۵-۳ نتایج حاصل از XRD نمونه های ۱ و ۲ و ۳.....
۷۰	جدول ۶-۳ نتایج حاصل از XRD نمونه های ۴ و ۵ و ۶.....
۷۲	جدول ۷-۳ نتایج حاصل از XRD نمونه ۷
۷۹	جدول ۸-۳ داده های ICP نمونه های ۱ و ۲
۷۹	جدول ۹-۳ داده های ICP نمونه ۳
۷۹	جدول ۱۰-۳ داده های ICP, CHN نمونه های ۴ و ۵ و ۶
۷۹	جدول ۱۱-۳ داده های ICP, CHN نمونه ۷
۸۴	جدول ۱۲-۳ فرمولهای مولکولی نمونه های ۱ و ۲ و ۳
۸۸	جدول ۱۳-۳ فرمولهای مولکولی نمونه های ۴ و ۵ و ۶ و ۷
۸۸	جدول ۱۴-۳ درصد جرمی تنوری و عملی عناصر کربن نیتروژن و هیدروژن در نمونه های ۴ و ۵ و ۶ و ۷
۸۹	جدول ۱۵-۳ نتایج مربوط به محلول های شاهد مزالازین

فهرست اشکال

۳ شکل ۱-۱- ساختار واحد بروسیت $Mg(OH)_2$
۳ شکل ۲-۱- شمایی از ساختار LDH
۵ شکل ۳-۱- ساختار کلی اشکال پلی مرفیک LDH
۶ شکل ۴-۱- ساختار جایگیری در LDH
۷ شکل ۵-۱- شمایی از هیبرید شدن LDH و مکانیسم انتقال DNA- LDH به داخل سلول
۹ شکل ۶-۱- سیر تکاملی میزان کریستالینیتی Mg-Al-LDH در pH های متفاوت
۱۱ شکل ۷-۱- شمایی از دستگاه Zhao
۱۱ شکل ۸-۱- شمایی از مسیر تعویض آنیونی
۱۸ شکل ۹-۱- اثر پوشش دهی آنیون پلیمر دودسیل بنزن سولفونات
۲۱ شکل ۱۰-۱- جایگیری دیکلوفناک به جای آنیون کلر در ساختار LDH
۲۲ شکل ۱۱-۱- نحوه رهایش ویتامین C از LDH
۲۳ شکل ۱۲-۱- نانو هیبرید های زیستی LDH حاوی زیست مولکولهای مختلف
۲۴ شکل ۱۳-۱- شمایی از نانو هیبرید DNA- LDH
۲۵ شکل ۱۴-۱- شمایی از فرآیند تحویل ژن از نانوذره LDH - ژن
۲۶ شکل ۱۵-۱- نحوه ورود هیبرید As-myc-LDH
۲۸ شکل ۱۶-۱- شمایی از نانو هیبرید LDH- Camptothecin
۳۳ شکل ۱-۲- دستگاه FT-IR مورد استفاده در این پژوهش
۳۴ شکل ۲-۲- دستگاه پراش پرتو X مورد استفاده در این پژوهش
۳۴ شکل ۳-۲- دستگاه STA مورد استفاده در این پژوهش
۳۵ شکل ۴-۲- دستگاه UV-Vis مورد استفاده در این پژوهش
۳۵ شکل ۵-۲- دستگاه لایه نشانی طلای مورد استفاده در تحقیق حاضر
۳۶ شکل ۶-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد استفاده در تحقیق حاضر
۳۶ شکل ۷-۲- دستگاه CHN مورد استفاده در این پژوهش
۴۶ شکل ۱-۳- مولکول مزالازین
۴۷ شکل ۲-۳- فرآیند یونش ۵- آمینو سالیسیلیک اسید
۴۹ شکل ۳-۳ طیف FT-IR نمونه ۱
۵۰ شکل ۴-۳ طیف FT-IR نمونه ۲
۵۱ شکل ۵-۳ طیف FT-IR نمونه ۳
۵۳ شکل ۶-۳ طیف FT-IR مزالازین
۵۵ شکل ۷-۳ طیف FT-IR نمونه ۴
۵۶ شکل ۸-۳ طیف FT-IR نمونه ۵

۵۷ شکل ۳-۹ طیف FT-IR نمونه ۶
۵۹ شکل ۳-۱۰ طیف FT-IR نمونه ۷
۶۱ شکل ۳-۱۱ یک نوع الگوی XRD از LDH
۶۳ شکل ۳-۱۲ طیف XRD نمونه ۱
۶۴ شکل ۳-۱۳ طیف XRD نمونه ۲
۶۵ شکل ۳-۱۴ طیف XRD نمونه ۳
۶۷ شکل ۳-۱۵ طیف XRD نمونه ۴
۶۸ شکل ۳-۱۶ طیف XRD نمونه ۵
۶۹ شکل ۳-۱۷ طیف XRD نمونه ۶
۷۱ شکل ۳-۱۸ طیف XRD نمونه ۷
۷۲ شکل ۳-۱۹ نمایش سه بعدی از اندازه مولکول ۵-آمینو سالیسیلیک اسید
۷۳ شکل ۳-۲۰ ساختار سوپرا مولکول ۵-آمینو سالیسیلات جایگیری شده در بین لایه‌های LDH
۷۵ شکل ۳-۲۱ تصاویر SEM نمونه ۱
۷۶ شکل ۳-۲۲ تصاویر SEM نمونه ۲
۷۷ شکل ۳-۲۳ تصاویر SEM نمونه ۴
۷۸ شکل ۳-۲۴ تصاویر SEM نمونه ۵
۷۸ شکل ۳-۲۵ تصاویر SEM نمونه ۶
۸۱ شکل ۳-۲۶ طیف TG-DTA نمونه ۱
۸۲ شکل ۳-۲۷ طیف TG-DTA نمونه ۲
۸۳ شکل ۳-۲۸ طیف TG-DTA نمونه ۳
۸۵ شکل ۳-۲۹ طیف TG-DTA نمونه ۴
۸۶ شکل ۳-۳۰ طیف TG-DTA نمونه ۵
۸۷ شکل ۳-۳۱ طیف TG-DTA نمونه ۶
۸۷ شکل ۳-۳۲ طیف TG-DTA نمونه ۷
۸۹ شکل ۳-۳۳ طیف UV-Vis مزالازین در بافر فسفات
۹۰ شکل ۳-۳۴ منحنی استاندارد جذب مزالازین در مقابل غلظت
۹۲ شکل ۳-۳۵ نمودار مربوط به رهایش مزالازین از نمونه ۴
۹۳ شکل ۳-۳۶ نمودار مربوط به رهایش مزالازین از نمونه ۵
۹۴ شکل ۳-۳۷ نمودار مربوط به رهایش مزالازین از نمونه ۶
۹۵ شکل ۳-۳۸ نمودار مربوط به رهایش مزالازین از نمونه ۷

چکیده

هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه (LDHs) که رس‌های آنیونی نیز نامیده می‌شوند، شامل لایه‌های شبه بروسیت هستند که توانایی تعویض آنیون‌های بین لایه‌ای را دارند و می‌توانند با بیو مولکول‌های دارای بار منفی مانند ویتامین‌ها، داروها و رشته‌های DNA تشکیل نانوبیوهیبرید دهند.

در این کار پژوهشی Zn-Al-LDH و Mg-Al-LDH با نسبت‌های مختلف Zn/Al (۳/۱، ۲/۱) و Mg/Al (۲/۱) محتوی داروی مزالازین (۵-آمینو سالیسیک اسید) با استفاده از روش هم‌رسوبی سنتز شد. ساختار LDH ها و نانو هیبرید های LDH - مزالازین توسط روش‌های شناسایی مانند پراش پرتو ایکس، طیف سنجی مادون قرمز، میکروسکوپ الکترونی روبشی، آنالیز حرارتی، آنالیز عنصری کربن، هیدروژن، نیتروژن CHN و طیف سنجی نشر پلاسمای جفت شده القایی ICP مورد بررسی قرار گرفت. مطالعات ره‌ایش دارو از این نانو هیبریدها بصورت *in vitro* توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر بررسی شد. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص شد که ترکیبات شبه هیدرو تالسیت سنتز شده می‌توانند به عنوان شبکه میزبان عمل کرده و مزالازین را به عنوان مهمان در ساختار خود بپذیرند و دارو را به شکل کنترل شده و در زمان طولانی‌تری آزاد کنند و همچنین مشخص شد که سیستم ره‌ایش دارو با نانو هیبرید LDH - مزالازین Mg-Al موثرتر از سیستم LDH - مزالازین Zn-Al می‌باشد زیرا سرعت ره‌ایش دارو کمتر و مقدار دارو در در زمان طولانی‌تری افزایش پیدا می‌کند.

کلمات کلیدی

هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه (LDHs)، شبه بروسیت، نانو هیبرید، شبه هیدرو تالسیت، تحویل دارو، مزالازین (۵-آمینو سالیسیک اسید)، ره‌ایش کنترل شده

فصل اول

پیشینه پژوهش

۱-۱- مقدمه

مواد معدنی رسی ترکیبات بسیار گسترده‌ای در سطح زمین هستند و از اجزای اصلی خاک محسوب می‌شوند و به علت فراوانی و خصوصیات منحصر به فرد این دسته از مواد سابقه کاربردهای درمانی و دارویی آن توسط انسان به ماقبل تاریخ می‌رسد.

در طی دوره رنسانس و با بوجود آمدن اولین فارماکوپه استفاده از رس‌ها بصورت گسترده‌ای رایج شد. پیشرفت سریع علم و دانش در قرن بیستم این امکان را فراهم ساخت تا دلایل این خصوصیات منحصر به فرد آشکار گردد. که بطور کلی این خصوصیات به اندازه کلوئیدی رس‌ها و ساختار کریستالی آنها بستگی دارد. مساحت سطح بالا، خصوصیات رئولوژیکی^۱ مطلوب و ظرفیت های بالای جذب سطحی، رس‌ها را در زمره مواد پر کاربرد قرار داده است [۱].

1. Optimal rheological properties

۱-۲-۱- هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه^۱ (LDHها)

۱-۲-۱- تاریخچه

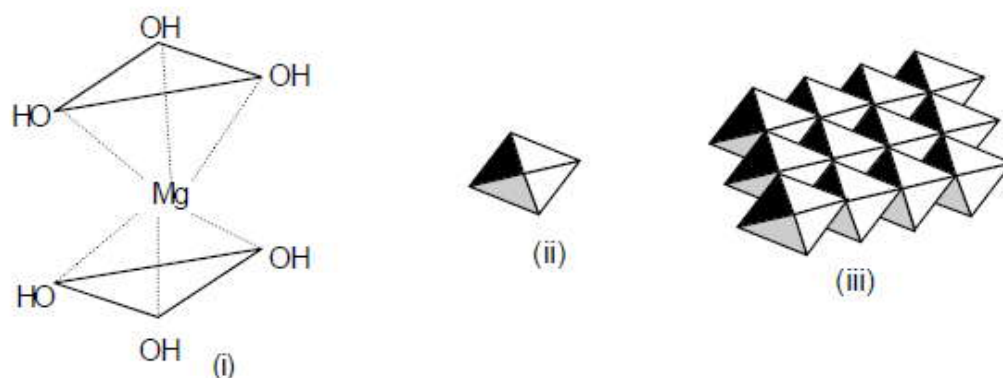
رس‌های آنیونی یا هیدروکسیدهای لایه‌ای دوگانه LDH خصوصیات فیزیکی و شیمیایی بسیار نزدیکی به مواد معدنی رسی دارند. LDH در اواسط قرن نوزدهم کشف شد هیدروتالسیت اولین کانی‌ای بود که در این محدوده کشف شد و سپس طیف وسیعی از مواد، زیر مجموعه آن قرار گرفتند و کانی شناسان نام اسجئوگرنایت^۲ را برای این دسته از مواد برگزیدند. هیدروتالسیت HT در سال ۱۸۴۲ در سوئد کشف شد اما فرمول آن در سال ۱۹۱۵ توسط ماناس^۳ منتشر شد فرمول HT بصورت $[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$ می‌باشد. مقالات فایتنچ^۴ نام ساختار صفحات دو گانه را برای این دسته از مواد رسی آنیونی، انتخاب نمود. در ابتدا تصور می‌شد که لایه‌های یک هیدروکسید فلزی در بین لایه‌های یک هیدروکسید فلزی دیگر به دام افتاده است، اما پس از اختراع XRD آلمن^۵ و تیلر^۶ این فرضیه را نقض کردند و این حقیقت آشکار شد که هر دو کاتیون با هم در یک لایه وجود دارند. امروزه رس‌های آنیونی در مقابل رس‌های کاتیونی بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرند [۲].

۱-۲-۲- ترکیب و ساختار LDH

LDHها یک طبقه از خاکهای آنیونی با ساختار نانوی دو بعدی هستند، فرمول عمومی LDHها بصورت $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ می‌باشد. که در آن M^{II} و M^{III} به ترتیب کاتیونهای ۲ و ۳ ظرفیتی می‌باشند و $x = M^{III}/(M^{II} + M^{III})$ و A آنیون بین لایه‌ای و n ظرفیت آن می‌باشد و m نیز تعداد مولکولهای آب می‌باشد.

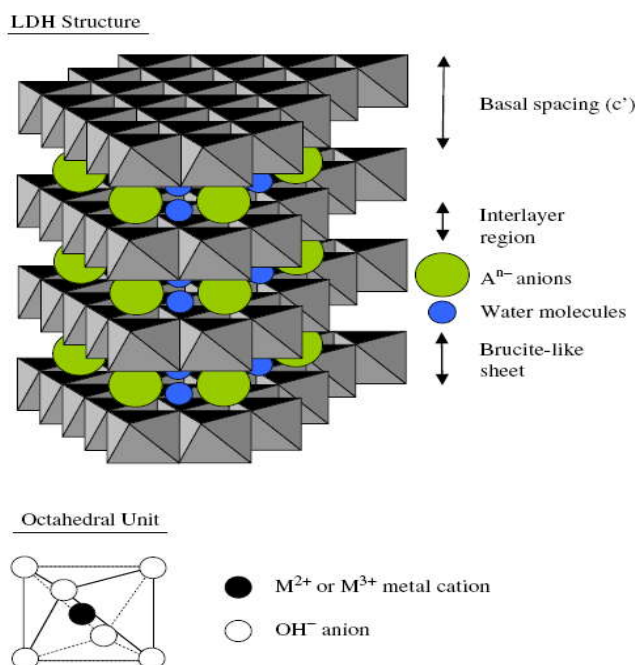
با توجه به شکل‌های ۱-۱ و ۱-۲ ساختار LDH از جانشینی بخشی از کاتیونهای دو ظرفیتی که بصورت اکتاهدرال بوسیله گروههای هیدروکسیلی در شبکه بروسیت $Mg(OH)_2$ کئوردینه شده اند با کاتیونهای ۳ ظرفیتی که باعث ایجاد بار مثبت در ساختار می‌شوند بوجود می‌آید. بار مثبت ایجاد شده با آنیونهایی که در بین لایه‌ها قرار می‌گیرند خنثی می‌شود و مولکولهای آب نیز در فضای بین لایه‌ای قرار گرفته‌اند.

1. Layered Double Hydroxides
2. Sjogrenite
3. Manasse
4. Feitknech
5. Allmann
6. Taylor



شکل ۱-۱ - (i) ساختار واحد بروسیت $Mg(OH)_2$ (ii) نمایش یک واحد اکتاهدرال از بروسیت (iii) یک لایه از شبکه بروسیت $Mg(OH)_2$

در شکل ۱-۲ ضخامت صفحه شبه بروسیت و ناحیه بین لایه ای با C' مشخص شده است. کاتیونهای فلزی متشکل از M^{II} یا M^{III} ، شش کئوردینه با OH^- در لبه‌های واحدهای اکتاهدرال برای تشکیل صفحات نامحدود تقسیم شده‌اند.



شکل ۱-۲- شمایی از ساختار LDH

این صفحات روی یکدیگر انباشته می‌شوند و توسط پیوندهای هیدروژنی به یکدیگر مربوط می‌شوند. می‌توان کاتیونهای ۲ و ۳ ظرفیتی را که قابلیت تشکیل ساختار LDH را دارند و همچنین آنیونهایی را که قابلیت قرار گرفتن در بین لایه ها را دارا می‌باشند تعیین کرد در این میان به علت گوناگونی شعاعهای

کاتیونی، لزوماً کاتیون‌هایی انتخاب می‌شوند که دارای شعاع یونی تقریباً مشابه با هیدروآل‌سیت باشند. در جدول ۱-۱ تعدادی از این کاتیون‌ها آورده شده است.

جدول ۱-۱- شعاع یونی چند کاتیون بر حسب نانومتر

M(II)	Fe	Co	Ni	Mg	Cu	Zn	Mn	Cd	Ca
	0.061	0.065	0.069	0.072	0.073	0.074	0.083	0.095	0.100
M(III)	Al	Co	Fe	Mn	Ga	Ru	Cr	V	In
	0.054	0.055	0.055	0.058	0.062	0.068	0.069	0.074	0.080

این امکان وجود دارد که در ساختار LDHها بجای یون ۲ ظرفیتی یون ۱ ظرفیتی قرار گیرد (مانند $[LiAl_2(OH)_6]^+ A^- .mH_2O$). دانسیته بار و ظرفیت تبادل آنیون در LDHها توسط تغییر نسبت M^{II} / M^{III} کنترل می‌شود. بطور کلی LDHهای تک فاز خالص در محدوده استوکیومتری $0/2 \leq x \leq 0/33$ تشکیل می‌شوند در خارج از این محدوده یعنی در x های کوچکتر یا بزرگتر از محدوده ذکر شده فازهای ناخالص $M^{III}OOH$ یا $M^{II}(OH)_2$ و $M^{III}(OH)_3$ یا $M^{II}O$ ایجاد می‌شود که به سختی با تکنیک XRD قابل شناسایی است [۲۵، ۱۲، ۴، ۳، ۲].

۱-۲-۳- شکلهای پلی مرفیک

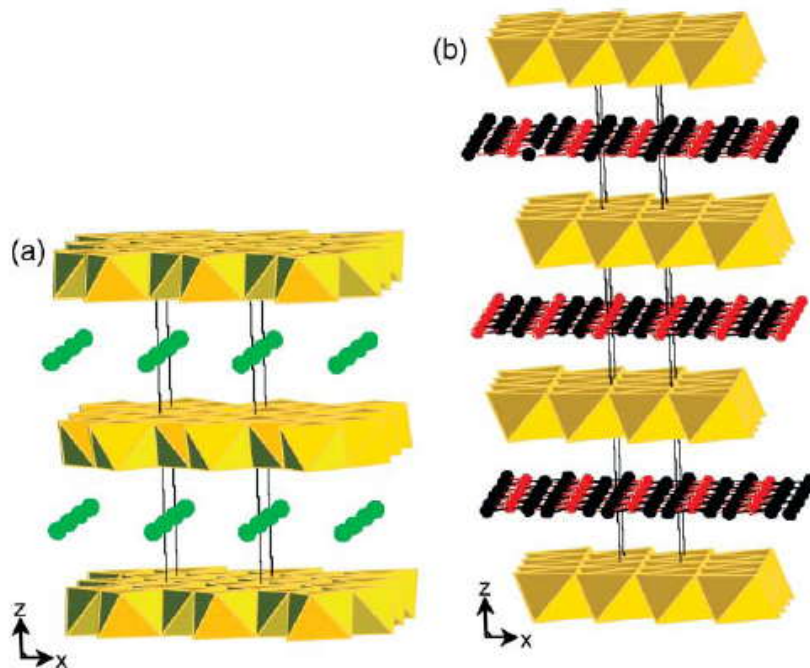
با توجه به شکل ۱-۳ بطور طبیعی LDH می‌تواند در دو حالت پلی مرفیک وجود داشته باشد.

الف - رمبوه‌درال: که در این حالت پارامتر شبکه (C) سه برابر فاصله بین لایه ای (C') می‌باشد (۳ لایه دارد) مثل سلول واحد در هیدروآل‌سیت

ب - هگزاگونال: که پارامتر شبکه (C) دو برابر فاصله بین لایه ای (C') می‌باشد مثل سلول واحد در ماناسیت که ۲ لایه دارد. البته هر دو حالت پلی مرفیک در طبیعت شناخته شده‌اند، مثلاً بلورهای با فرمول $Mg_6Fe_2(OH)_6.CO_3.4H_2O$ دارای یک هسته هگزاگونال اسجئوگرنایت هستند که با پوسته خارجی رمبوه‌درال پایروریت احاطه شده‌اند. از نظر فاکتور فشردگی^۱ می‌توان گفت که ساختار LDH از صفحات آنیون‌های هیدروکسیلی به هم فشرده که شبکه مثلثی را تشکیل می‌دهند، بوجود آمده است. در فاصله بین لایه ای C' علاوه بر آنیون‌های گوناگون مولکولهای آب نیز می‌تواند باشند که میزان آن به طبیعت آنیون‌های بین لایه‌ای، فشار بخار آب و دما بستگی دارد [۱۲، ۴].

1. Close packing

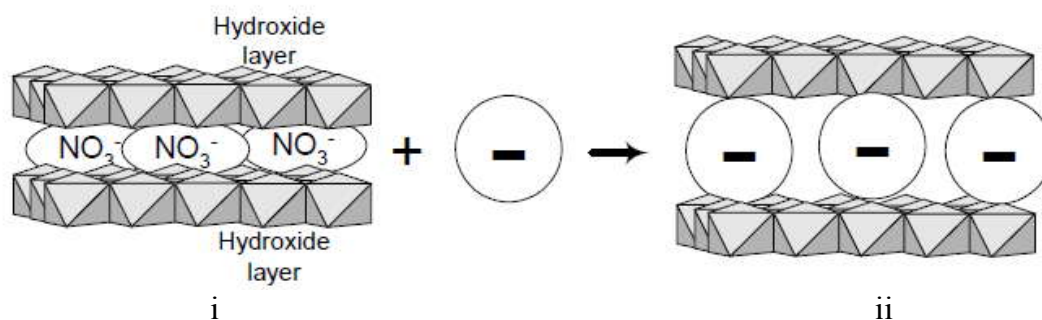
مولکولهای آب با پیوند هیدروژنی هم به لایه‌های هیدروکسید فلزی و هم به آنیون‌های بین لایه‌ای متصل می‌شوند. تقریباً هیچگونه محدودیتی در انتخاب آنیون‌هایی که در بین لایه‌ها جای می‌گیرند وجود ندارد ولی باید توجه داشت که آنیون نباید کاتیون‌های فلزی در لایه‌های هیدروکسید را جذب کند. به علت گوناگونی آنیون‌هایی که قابلیت جایگیری را بین لایه‌های هیدروکسید دارند این فضای بین لایه‌ای دارای ضخامتهای گوناگون می‌باشد آنیون‌ها در بین لایه‌ها به گونه‌ای جهت گیری می‌کنند که بیشترین تعامل و نیروی الکترواستاتیکی را با لایه‌ها داشته باشند مثلاً CO_3^{2-} بصورت موازی با لایه شبه بروسیت قرار می‌گیرد تا ۳ اتم اکسیژن آن بتواند بیشترین جاذبه الکترواستاتیکی را با گروههای هیدروکسیل لایه‌ها برقرار کنند [۴،۲،۱].



شکل ۱-۳- ساختار کلی اشکال پلی مرفیک LDH (a) هگزاگونال (b) رمبوهدرال

۱-۲-۴- شیمی جایگیری آنیون‌ها

جایگیری آنیون‌ها فرآیندی است که در آن یک گونه میهمان به یک شبکه میزبان معرفی می‌شود بدون اینکه ساختار میزبان دچار تغییر گردد. با توجه به شکل ۱-۴ در زمان جایگیری گونه میهمان آنیون قبلی از بین لایه‌ها خارج می‌شود. این فرآیند از این بابت از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است که می‌توان با تغییر آنیون‌های بین لایه‌ای خصوصیات شیمیایی، الکتریکی، اپتیکی و مغناطیسی متفاوتی را در شبکه میزبان ایجاد کرد.



شکل ۱-۴- ساختار جایگیری در LDH (i) LDH قبل از جایگیری (ii) LDH بعد از جایگیری

در مجموع واکنشهای جایگیری را می‌توان نوعی واکنش کم‌دما^۱ نامید که می‌توان مواد بسیار جدید و متفاوتی را که به روشهای دیگر نمی‌توان سنتز کرد به آسانی تهیه نمود. دامنه بسیار وسیعی از آنیون‌ها می‌توانند در ناحیه بین لایه‌های میزبان قرار بگیرند. اندازه و میزان گروههای عاملی مهمان در فاصله بین دو لایه تاثیر می‌گذارد. از فاکتورهای بحرانی موثر بر فاصله لایه‌ها می‌توان به تعداد (تک یا دو لایه بودن)، اندازه، جهت‌گیری مولکولهای مهمان و واکنش بین بار مثبت میزبان و بار منفی مهمان اشاره کرد.

ترتیب قدرت جذب آنیون‌ها بصورت: $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > NO_3^-$ می‌باشد. NO_3^- یک آنیون ضعیف است که می‌تواند توسط آنیون‌های دیگر مانند CO_3^{2-} جایگزین شود. در نتیجه بهترین گزینه در این میان NO_3^- است که به عنوان پیش ماده استفاده می‌شود در این حالت آنیون‌های آلی می‌توانند براحتی با NO_3^- که در بین لایه‌های هیدروکسید قرار دارند تعویض گردند، بایستی توجه داشت که باید از ورود CO_2 به محیط واکنش جلوگیری کرد [۲، ۳، ۴، ۱۲].

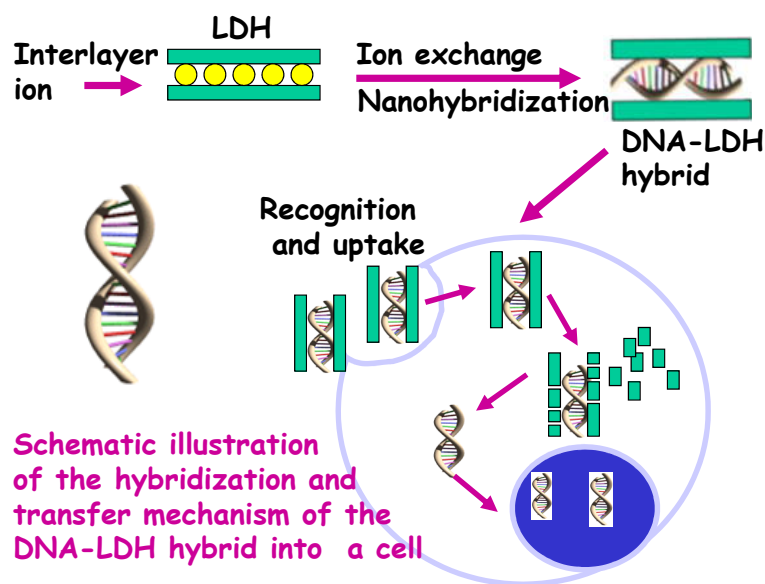
۱-۲-۵- خصوصیات LDH

- ۱- پایداری شیمیایی
- ۲- خاصیت تعویض یونی
- ۳- انعطاف پذیری
- ۴- تمایل شدید به یون کربنات
- ۵- حلالیت وابسته به pH
- ۶- مساحت سطح بالا^۲

1. Chimie douche
2. large surface area

LDHها در کل هر بیومولکولی را که دارای بار منفی باشد، می‌توانند در بین لایه‌های خود به دام ببندند. گونه‌هایی مانند اولیگومرها، پلیمرها و مولکولهای سادق‌ر مثل ویتامینها، نوکلئوتیدها، داروهای غیراستروئیدی، آنتی بیوتیک‌ها، DNA و آنیون‌های آلی مثل بنزوات، سوکسینات، آنیون‌های پلیمری و همچنین دامنه وسیعی از کاربردها از قبیل ژن درمانی تا بیوحسگرها و ظرفیت ذخیره اطلاعات را در بر می‌گیرند.

بسیاری از ژنها در هنگام تولید و ذخیره سازی به سرعت تخریب می‌شوند، به علت وجود شبکه مثبت LDH و قابلیت انعطاف‌پذیری بین لایه‌ای این دسته از مواد می‌توانند حامل بسیار مطمئن برای ژن باشند و پایداری در مقابل تخریب بیولوژیکی را افزایش داده و منجر به رهایش کنترل شده شوند. بیشترین ظرفیت تعویض آنیونی LDH، $2-3 \text{ meq/g}$ است که در برخی شرایط بسیار دشوار بدست می‌آید. در شکل ۱-۵ نحوه انتقال ژن به سلول نمایش داده شده است.



شکل ۱-۵- شمایی از هیبرید شدن LDH و مکانیسم انتقال DNA-LDH به داخل سلول

به علت خاصیت جذب سطحی LDH، آنیونها جذب سطح نیز می‌شوند. در آزمایشی که شاتل^۱ برای آنیون‌های SO_4^{2-} و CrO_4^{2-} و Cl^- انجام داد به این نتیجه رسید که جذب سطحی برای آنیون‌های دو ظرفیتی در سایت خارجی LDH وجود دارد اما برای یون‌های تک ظرفیتی مثل Cl^- این جذب سطحی در سایت خارجی LDH وجود ندارد.

1. Shuttle