



# نشریه پژوهش‌های کاربردی شیمی

## (علمی-پژوهشی)

سال هجدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۳

- ۱ ابرخازن‌های پایه مکسن و چشم‌انداز آینده آن  
طیبه محبی، مجید میرزایی و مسعود همدانیان
- ۱۹ سنتز نانوذره‌های روی دی‌اکسید دوپه‌شده با نقره با روش سل‌ژل و هم‌رسوبی و مقایسه ویژگی فیزیکی شیمیایی و فعالیت‌های پادباکتری آن‌ها  
میترا شعبانی‌نیا، منوچهر خراسانی و سحر بنی‌یعقوب
- ۳۱ زیست سنتز نانوجندسازه مغناطیسی  $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4\text{@MWCNTs}$  با عصاره آبی ریشه گیاه بابا آدم جنگلی (فیل‌گوش) و کاربرد آن در سنتز مشتق‌های جدید اسپیرولوپیرولوپیریدین با ویژگی‌های پاداکسندگی و پادباکتری  
خاطره خندان بارانی، فاطمه شیخ‌الاسلامی فراهانی، زهرا عزیزی و زینت السادات حسینی
- ۴۷ تهیه، شناسایی و بررسی فعالیت پادباکتری چندسازه‌های فیبری چندجزئی پلی‌اکریلونیتریل/چارچوب فلز-آلی نقره/نانوذره‌های کیتوسان/N-استیل‌سیستین  
زینب انصاری اصل، حدیث رشیدی کیا و اسماعیل داراب‌پور
- ۶۰ سنتز کارآمد و جدید مولکول‌های هیبریدی ایندن-پیرول‌ها در آب  
عطیه رضوانیان و زهرا آلبوغیش
- ۷۱ سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل‌دارشده با پلی‌این‌دول برای استخراج و اندازه‌گیری ترکیب‌های فنلی در نمونه‌های زیست‌محیطی  
محبوبه منوچهری و صبر علی نوری
- ۸۸ پیش‌بینی طول عمر کاتالیست فرایند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه اصفهان با استفاده از داده‌های کارکردی  
اکبر ایران‌دوخت





# نشریه پژوهش‌های کاربردی شیمی

## (علمی - پژوهشی)

سال هجدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۳

صاحب امتیاز:  
دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

بر اساس نامه‌ی شماره‌ی ۳/۱۹۶۲۱۹ مورخ ۹۱/۱۰/۹ ارسال از وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، نشریه‌ی "پژوهش‌های کاربردی در شیمی" از بهار سال ۹۰، دارای درجه‌ی علمی - پژوهشی است.

مدیر مسؤؤل: دکتر حمیدرضا آقابزرگ

سردبیر: دکتر سعید تقوایی

مدیر داخلی: دکتر فرشته مطیعی

ویراستاران:

دکتر غلامرضا اسلامپور

دکتر حمیدرضا آقابزرگ

دکتر سعید تقوایی

دکتر علیرضا محبوب

مسؤؤل دبیرخانه:

دکتر معصومه عالم

طراح و صفحه آرا: محمد ساکی انتظامی

نشانی:

تهران، بزرگراه شهید بابایی (غرب به شرق)، خروجی حکیمیه، خیابان شهید صدوقی، بلوار شهید عباسپور، دانشکده‌ی شیمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، دبیرخانه‌ی نشریه‌ی پژوهش‌های کاربردی در شیمی

تلفن - دورنگار: ۰۹۸۴۸۰۰۷۷۰-۲۱

پست الکترونیک: [jacr@iau-tnb.ac.ir](mailto:jacr@iau-tnb.ac.ir)

وب گاه: [www.jacr.ir](http://www.jacr.ir)



# JARC

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی  
(علمی - پژوهشی)

سال هجدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۳

خلاصه مقاله‌های این نشریه در پایگاه‌های زیر نمایه می‌شود:

---

**SID.ir**  
**ISC.gov.ir**  
**Magiran.com**  
**Google scholar**  
**Linkedin**

---

## (اعضای هیات تحریریه (به ترتیب حروف الفبا)

استاد شیمی معدنی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر حمیدرضا آقابرگ
استاد شیمی آلی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر سعید تقوایی
استاد مهندسی شیمی، شرکت پژوهش و فناوری پتروشیمی	دکتر محمدرضا جعفری نصر
استاد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر مرتضی خسروی
دانشیار شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر رضا زادمرد
استاد شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر محمودرضا سهرابی
استاد مهندسی پلیمر، دانشگاه امیرکبیر	دکتر علی اصغر کتاب
استاد شیمی معدنی، دانشگاه تربیت مدرس	دکتر علیرضا محجوب
استاد شیمی پلیمر، دانشگاه تهران	دکتر حسین مهدوی

## مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

استاد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان	دکتر محمدرضا احسانی
استاد شیمی فیزیک، دانشگاه خوارزمی	دکتر غلامرضا اسلامپور
استاد شیمی آلی، دانشگاه گیسن آلمان	دکتر یونس ایپکچی
استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر اکبر ایرانپوخت
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر فریبا تدین
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی شریف	دکتر هادی پرستار شهری
استاد شیمی تجزیه، دانشگاه صنعتی مالک اشتر اصفهان	دکتر حمیدرضا پوراعتدال
دانشیار شیمی معدنی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر	دکتر سیدمهدی پورمرتضوی
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه ارومیه	دکتر سجاد پیرسا
استادیار شیمی معدنی، دانشگاه الزهرا	دکتر خانانه حیدری
دانشیار شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر مهران دولو
استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان	دکتر فرهاد رحمانی
استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر مرتضی رضاپور
دانشیار مهندسی شیمی، دانشگاه تهران	دکتر پیام زاهدی
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه خوارزمی	دکتر محسن شیدایی
استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر ماندانا صابر تهرانی
استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران	دکتر صدیقه صادق حسنی
استاد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شهر قدس	دکتر سجاد صداقت
دانشیار شیمی معدنی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر علی اکبر طرلانی
استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات	دکتر علی عباسیان
استادیار شیمی آلی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اردبیل	دکتر الهام عزت‌زاده
استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه تهران	دکتر هومن فتوره چی
استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال	دکتر مهین فکور
استاد شیمی تجزیه، دانشگاه تهران	دکتر محمدرضا گنجعلی
استاد شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر محمدمجید مجتهدی
استاد شیمی آلی، دانشگاه امام حسین (ع)	دکتر ابوالقاسم مقیمی
استاد شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران	دکتر مریم میرزاآقاییان
دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه قم	دکتر مجتبی هادی بیداخویدی
استادیار شیمی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران	دکتر هنگامه هنر کار

- ۱ ابرخازن‌های پایه مکسن و چشم‌انداز آینده آن  
طیبه محبی، مجید میرزایی و مسعود همدانیان
- ۱۹ سنتز نانوذره‌های روی دی‌اکسید دوپه‌شده با نقره با دو روش سل-ژل و هم‌رسوبی و مقایسه ویژگی فیزیکی شیمیایی و فعالیت‌های پادباکتری آن‌ها  
میترا شعبانی‌نیا، منوچهر خراسانی و سحر بنی‌یعقوب
- ۳۱ زیست‌سنتز نانوجندسازه مغناطیسی  $Cu/Fe_3O_4@MWCNTs$  با عصاره آبی ریشه گیاه بابا آدم جنگلی (فیل‌گوش) و کاربرد آن در سنتز مشتق‌های جدید اسپروپیروپیلوپیریدین با ویژگی‌های پاداکسندگی و پادباکتری  
خاطره خندان بارانی، فاطمه شیخ‌الاسلامی فراهانی، زهرا عزیزی و زینت السادات حسینی
- ۴۷ تهیه، شناسایی و بررسی فعالیت پادباکتری چندسازه‌های فیبری چندجزئی پلی‌اکریلونیتریل/چارچوب فلز-آلی نقره/نانوذره‌های کیتوسان/N-استیل‌سیستین  
زینب انصاری اصل، حدیث رشیدی کیا و اسماعیل داراب‌پور
- ۶۰ سنتز کارآمد و جدید مولکول‌های هیبریدی ایندن-پیرول‌ها در آب  
عطیه رضوانیان و زهرا آلبوغبیش
- ۷۱ سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل‌دارشده با پلی‌ایندول برای استخراج و اندازه‌گیری ترکیب‌های فنلی در نمونه‌های زیست‌محیطی  
محبوبه منوچهری و صبرعلی نوری
- ۸۸ پیش‌بینی طول عمر کاتالیست فرایند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه اصفهان با استفاده از داده‌های کارکردی  
اکبر ایران‌دوخت

## ابرخازن‌های پایه مکسن و چشم‌انداز آینده آن


طیبه محبی<sup>۱</sup>، مجید میرزایی<sup>۲\*</sup> و مسعود همدانیان<sup>۳\*</sup>

۱. دانشجوی دکتری گروه شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

۲. استادیار گروه پژوهشی مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران، ایران.

۳. دانشیار گروه شیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

دریافت: مرداد ۱۴۰۲ بازنگری: مهر ۱۴۰۲ پذیرش: مهر ۱۴۰۲

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044869>

### چکیده

مکسن‌ها (MXene) به دلیل ساختار بی‌همتا و گروه‌های عامل شیمیایی قابل تنظیم، یک سری ویژگی شگفت‌انگیز دارند. کاربرد مکسن‌ها در ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی به‌ویژه نشان‌دادن پتانسیل بالا در کاربردهای ابرخازن توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. در مقایسه با سایر مواد، مکسن‌ها انعطاف مکانیکی بالا، چگالی انرژی بالا و کارایی الکتروشیمیایی خوبی دارند. بنابراین، به ویژه به‌عنوان مواد الکتروود برای ابرخازن‌ها مناسب هستند. با این حال، مشابه سایر مواد دو بعدی، به دلیل نیروهای قوی واندرالس، لایه‌های مکسن به‌ناچار انباشته می‌شوند که منجر به از دست‌دادن شدید مکان‌های فعال الکتروشیمیایی می‌شوند. اگر بتوان تجمع لایه‌های مکسن را به‌طور مؤثری مهار کرد، کارایی الکتروشیمیایی آن‌ها افزایش می‌یابد. بهینه‌سازی ساختاری مکسن‌ها و دوپه‌شدن آن‌ها با مواد دیگر دو راه‌برد مؤثر چشمگیر است. این مقاله، پیشرفت‌های اخیر در سنتز مکسن، ویژگی اساسی، و مواد چندسازه را با تمرکز بر آخرین کارایی الکتروشیمیایی الکتروودها/دستگاه‌های مبتنی بر مکسن مرور می‌کند و چالش‌ها و فرصت‌های جدیدی را که مکسن در زمینه ذخیره‌سازی انرژی با آن مواجه است، ارائه می‌کند.

واژه‌های کلیدی: چندسازه، مکسن، ابرخازن

### مقدمه

برابر بیشتر از خازن‌های معمولی انرژی ذخیره کنند [۱ و ۲]. به بیان دیگر، این دستگاه‌های ذخیره‌ساز انرژی از راه یک سطح ویژه زیاد و واکنش اکسایش-کاهش ظرفیت زیادی تولید

ابرخازن‌ها چگالی انرژی و چگالی توان بالاتری نسبت به سایر ESD<sup>۱</sup> دارند. ابرخازن‌ها قادرند هزاران یا حتی ده‌ها هزار

1. Energy storage devices (ESD)

درصد ظرفیت خود را در دماهای پایین از دست بدهند [۱۰] و [۱۱].

#### اصول ذخیره‌سازی انرژی ابرخازن

بسته به سازوکار ذخیره انرژی، ابرخازن‌ها به دو گروه ابرخازن لایه دوگانه و شبه‌خازن فارادی تقسیم می‌شوند و به-عنوان یک ESD، میزان ذخیره انرژی آن وابسته به مقدار ظرفیت آن است [۱۲].

(۱) *خازن‌های الکتریکی لایه دوگانه (EDLC):* اصل ذخیره انرژی یک خازن لایه دوگانه این است که انرژی از راه لایه دوگانه تشکیل شده در سطح مشترک بین الکتروتود و الکترولیت، با سطح ویژه بالا مواد الکتروتود ذخیره می‌شود. توضیح دقیق این است که وقتی الکتروتود باردار می‌شود، تحت تأثیر نیروهای بین مولکولی، یک لایه دوگانه پایدار از بارهای با علامت مخالف بر سطح تماس الکتروتود و الکترولیت ظاهر می‌شود و به دلیل وجود موانع در سطح مشترک دو لایه، بارها خنثی نمی‌شوند. بنابراین، یک لایه دوگانه بر سطح الکتروتود تشکیل می‌شود که به آن لایه دوگانه فصل مشترک می‌گویند [۱۳].

۲. شبه‌خازن فارادی: برای شبه‌خازن فارادی، بار ذخیره شده نه تنها شامل بار ذخیره شده در پتانسیل مضاعف است، بلکه بار ذخیره شده با یون‌های الکترولیت در ماده فعال از راه واکنش‌های اکسایش-کاهش را نیز در بر می‌گیرد. الکتروتود تحت عمل میدان الکتریکی اعمال شده، باردار می‌شود و یون‌های موجود در الکترولیت از محلول به سطح مشترک الکتروتود-محلول حرکت می‌کنند و به دنبال آن یک واکنش الکتروشیمیایی در سطح مشترک انجام می‌شود و سپس بار وارد ماده فعال الکتروتود می‌شود و مقدار زیادی بار در الکتروتود ذخیره می‌شود. در حین بی‌بارشدن، بار ذخیره شده به شکل جریان از راه یک مدار خارجی آزاد می‌شود، در حالی که یون‌های الکترولیت که وارد ماده فعال شده‌اند دوباره وارد محلول الکترولیت می‌شوند [۱۴].

می‌کنند [۳ و ۴]. به‌طور ویژه، ابرخازن‌ها دارای ویژگی‌های زیر هستند.

۱. *ظرفیت الکتریکی بسیار بالا:* ابرخازن‌ها ظرفیت بزرگی دارند (۶۰۰۰ فارادایت)، هزاران بار بزرگتر از خازن‌های تخت با همان حجم [۵].

۲. *توان ویژه بسیار بالا:* توان ویژه ابرخازن‌ها ده‌ها تا صدها برابر بیشتر از باتری‌ها است و می‌توانند جریان‌های بالایی از صدها تا هزاران آمپر را در مدت بسیار کوتاهی آزاد کنند. بنابراین، ابرخازن‌ها نسبت به سایر ESD برای توان خروجی بالا و زمان‌های باردار<sup>۱</sup> بی‌بارشدن<sup>۲</sup> کوتاه مناسب‌تر هستند [۶].

۳. *باردار و بی‌بارشدن بسیار سریع:* دو حالت باردارشدن ابرخازن شامل فرایند فیزیکی (باردار و بی‌بارشدن لایه الکتریکی دوگانه) و فرایند شیمیایی (فرایند الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر و سریع الکترودهایی که مواد را روی سطح خود جذب می‌کنند) وجود دارد. با هم‌افزایی این دو فرایند مهندسی، ابرخازن‌ها می‌توانند با چگالی جریان بالا و در مدت بسیار کوتاهی با از دست‌دادن ظرفیت بسیار کم، باردار و بی‌بار شوند [۷].

۴. *عمر مفید بسیار طولانی:* در فرایند باردار و بی‌بارشدن، در یک ابرخازن با یک واکنش الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر خوب، به‌راحتی پدیده استحاله ماده فعال رخ نمی‌دهد. بنابراین، عمر یک ابرخازن بسیار طولانی است. از دید نظری، عمر یک ابرخازن می‌تواند بی‌نهایت باشد، ولی در عمل می‌تواند به بیش از ۱۰۰۰۰۰ برابر برسد [۸ و ۹].

۵. *کارایی عالی در دمای پایین:* هنگامی که ابرخازن‌ها کار می‌کنند، بیشتر فرایند انتقال بار بر سطح ماده فعال الکتروتود انجام می‌شود. بنابراین، تحت تأثیر دما قرار نمی‌گیرد. برخلاف باتری‌ها که ظرفیت آن‌ها تحت تأثیر ترمودینامیک الکتروشیمیایی قرار می‌گیرد، باتری‌ها می‌توانند بیش از ۷۰

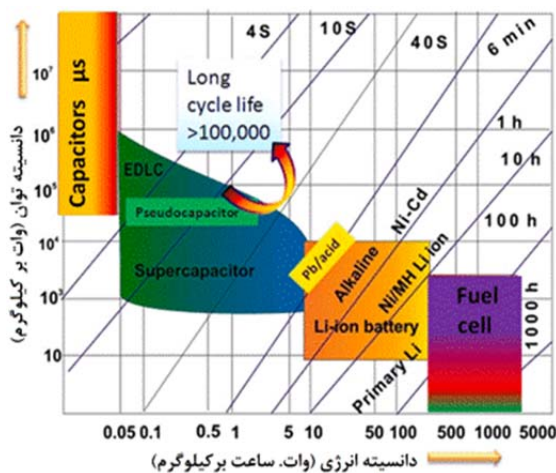
1. Charge

2. Discharge

3. Electric double layer capacitors (EDLC)

گروه‌بندی/ابرخازن‌ها

نمودار راگون نشان می‌دهد که ابرخازن چگالی انرژی بالاتری نسبت به خازن‌های معمولی دارد، ولی بسیار کمتر از باتری و پیل سوختی است (شکل ۱) [۱۷].



شکل ۱ نمودار راگون دستگاه‌های ذخیره انرژی [۱۷]

(دارای مجوز از ناشر مربوط)

ابرخازن چگالی توان بالایی نسبت به باتری و پیل سوختی دارد که آن را به یک نامزد مناسب در کاربردهای متعدد تبدیل می‌کند. لازم است چگالی انرژی ابرخازن را بهبود بخشید تا قابل مقایسه با باتری شود. مشکل چگالی انرژی پایین را می‌توان با افزایش ظرفیت خازن یا ولتاژ سلول برطرف کرد. به عنوان چگالی انرژی به طور مستقیم با ظرفیت خازن و مربع ولتاژ متناسب است ( $E = 0.5CV^2$ ). پنجره با پتانسیل بالا (ولتاژ سلول) و ظرفیت خازنی را می‌توان با انتخاب مواد الکتروکاتدی و الکتروآنودی مناسب بهبود بخشید [۱۸]. ظرفیت ابرخازن نوع EDLC را می‌توان با استفاده از مواد الکتروکاتدی با تخلخل بالا و در نتیجه سطح بزرگتر بهبود بخشید. کارایی شبه‌خازن‌ها را می‌توان با استفاده از رسانایی بالا، نانومعماری سطح بالا و مواد الکتروکاتدی حالت چند ظرفیتی بهبود بخشید [۱۹]. در نتیجه، چگالی انرژی ابرخازن هیبریدی را می‌توان با استفاده از چندسازه‌های مناسب به عنوان مواد شبه خازن و مواد EDLC

از آنجایی که معیارهای زیادی برای گروه‌بندی ابرخازن‌ها وجود دارد، این گزارش به طور عمده دو معیار را معرفی می‌کند [۱۵].

۱. با توجه به سازوکارهای ذخیره انرژی متفاوت، ابرخازن‌ها را می‌توان به ابرخازن‌های متقارن، ابرخازن‌های نامتقارن و ابرخازن‌های ترکیبی گروه‌بندی کرد.  
 ۲. برپایه الکترولیت‌های متفاوت که می‌توان آن را به طور معمول به الکترولیت آبی و الکترولیت آلی گروه‌بندی کرد. الکترولیت مبتنی بر آب شامل سه نوع است، یکی الکترولیت اسیدی محلول آبی مانند  $H_2SO_4$  که بیشتر از ۳۶ درصد الکترولیت‌ها را شامل می‌شود. دومی یک الکترولیت قلیایی است که به طور معمول از بازهای قوی مانند KOH و NaOH به عنوان الکترولیت و آب به عنوان حلال تشکیل می‌شود و سومی الکترولیت خنثی است که به طور معمول از KCl و NaCl به عنوان الکترولیت و آب به عنوان حلال تهیه می‌شود. الکترولیت‌های آلی به طور معمول از  $LiClO_4$  به عنوان نماینده معمولی نمک‌های لیتیم و تترااتیل‌آمونیم تترافلوئوربورات ( $TEABF_4$ ) به عنوان نماینده معمولی نمک‌های آمین چهارتایی و از حلال‌های آلی مانند پلی‌کربنات ( $PC^2$ )، استونیتریل ( $ACN^3$ )، گاما بوتیرولاکتون ( $GBL^4$ )، ترهالاز ( $THL^5$ ) و غیره به عنوان حلال تهیه می‌شوند که در آن الکترولیت نزدیک به حلالیت سیر در حلال است. نوع دیگر شامل الکترولیت‌های حالت جامد می‌شود که به یک کانون پژوهشی در زمینه الکترولیت‌ها برای ابرخازن‌ها تبدیل شده‌اند، زیرا الکترولیت‌های حالت جامد برای باتری‌های لیتیم یون همچنان در حال گسترش هستند [۱۶].

1. Tetraethylammonium tetrafluoroborate (TEABF)
2. Polycarbonate (PC)
3. Acetonitrile (CAN)
4. Gamma-Butyrolactone (GBL)
5. Trehalase (THL)



به‌طورمستقیم الکتروُد ابرخازن را بدون پیونده<sup>۱</sup>، تهیه کنند. با این حال، مکسن‌ها هنوز هم مشکلاتی دارند که باید حل شوند [۲۹]. برای مثال، روش تهیه مکسن نیاز به بهبود دارد، و مکسن‌های سنتی که با حکاکی<sup>۲</sup> با هیدروفلوئوریک اسید (HF) تهیه می‌شوند، دارای تعداد زیادی نقص هستند [۳۰]. از سوی دیگر، مکسن‌ها به‌راحتی در پتانسیل‌های آند بالاتر اکسید می‌شوند و بازده چرخه و طول عمر را کاهش می‌دهند [۳۱]. برای رسیدگی به مشکل‌های فوق، طراحی منطقی و ساخت الکتروُد‌های چندسازه مبتنی بر مکسن یک راه‌برد موثر در نظر گرفته می‌شود.

#### بهینه‌سازی ساختاری مکسن

مشکل انباشته‌شدن مواد دوبعدی مکسن کارایی الکتروشیمیایی مواد موجود در الکتروُد آن‌ها را تا حد زیادی محدود می‌کند. انتظار می‌رود راهبردهای معمولی مانند درج نانومواد و طراحی ساختار سه‌بعدی، مزایای مواد مکسن را کاهش داده و مزایای الکتروُد‌های آن‌ها را نسبت به سایر الکتروُد‌ها کاهش دهد. تانگ<sup>۳</sup> و همکارانش [۳۲] یک روش جدید اکسایش سولفوریک اسید را برای انباشتن دوباره لایه‌های پیوند مکسن با مقدار کمی از فراورده‌های فعال الکتروشیمیایی با بار منفی پیشنهاد کردند (شکل‌های ۲-الف و ب). مکسن به‌دست‌آمده از مسیر بهینه‌سازی شده ظرفیت خازنی سطحی بسیار بالا و کاربرد عملی زیادی دارد. ژانگ<sup>۴</sup> و همکارانش [۳۳] آئیل در دمای پایین مکسن (زیر ۴۰۰ درجه سلسیوس) را در محیط گاز آرگون برای بهبود ویژگی خازنی ماده مکسن انجام دادند. این شرایط منجر به تشکیل مکان‌های فعال تر C-Ti-O و حفره‌های بین‌لایه‌ای بزرگ‌تر شد. این مکسن می‌تواند انرژی خازنی بالایی (۴۲۹ F/g) را در یک الکتروُد سولفوریک اسید با چگالی انرژی ۲۹,۲ Wh/kg نشان دهد و ظرفیت خازنی را

بهبود بخشید [۲۰]. الکتروُدیت موردنظر با پنجره پتانسیل عملیاتی گسترده‌تر و هدایت یونی بالاتر با گران‌روی مناسب نیز از چگالی انرژی سود می‌برد.

#### ابرخازن مکسن

امروزه دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی (ESD) نقشی حیاتی در الکترونیک هوشمند، منسوجات پوشیدنی و بازیافت منابع ایفا می‌کنند [۲۱ و ۲۲]. باتری‌های قابل باردارشدن (شامل یون‌های لیتیوم، سدیم، پتاسیم و روی) و ابرخازن‌ها به‌عنوان ESD امیدوارکننده برای توسعه پایدار الکترونیک هوشمند در نظر گرفته می‌شوند. اگرچه باتری‌ها چگالی انرژی بالا دارند، ولی در بیشتر موارد، عمر چرخه و نرخ باردار/بی‌بارشدن آن‌ها ایده‌آل نیست [۲۳ و ۲۴]. در مقابل، ابرخازن‌ها (همچنین، به‌عنوان خازن‌های دو لایه الکتروشیمیایی EDLC شناخته می‌شوند) برای ذخیره بار به جذب/واجذب فیزیکی یون‌ها با مواد کربنی نانومتخلخل متکی هستند [۲۵]. این سازوکار نرخ باردار/بی‌بارشدن بالایی را ایجاد می‌کند (نشان دهنده چگالی توان بالا)، ولی به‌طوراساسی چگالی انرژی قابل دستیابی در ابرخازن‌ها را به‌دلیل ماهیت پیچیده تخلخل در الکتروُد‌ها محدود می‌کند [۲۶]. نیاز زیادی برای یافتن نانومواد جدیدی وجود دارد که بتوانند سازوکارهای ذخیره بار متفاوتی را برای ابرخازن‌ها فراهم کنند. مکسن از n+1 لایه از فلزهای واسطه اولیه (M) با n لایه کربن یا نیتروژن (X) درهم‌تنیده و با فرمول کلی  $M_n + 1X_nT_x$  است که در آن  $T_x$  عامل حکاکی است [۲۷]. گروه‌های عامل سطحی، مانند -OH، -F، -O و غیره، به‌طوربنیادی می‌توانند تعداد زیادی مکان فعال با قابلیت زیاد برای اصلاح سطح و بارگذاری کارآمد مواد فعال، فراهم کنند [۲۸]. با بهره‌گیری از شیمی سطح غنی و ترکیب قابل‌تنظیم مکسن، این ترکیب‌های دوبعدی رسانندگی الکتریکی عالی، آب‌دوستی، ویژگی یونی بین‌لایه‌ای، استحکام مکانیکی بالا و ظرفیت ویژه حجمی عالی دارند که می‌توانند

1. Binder

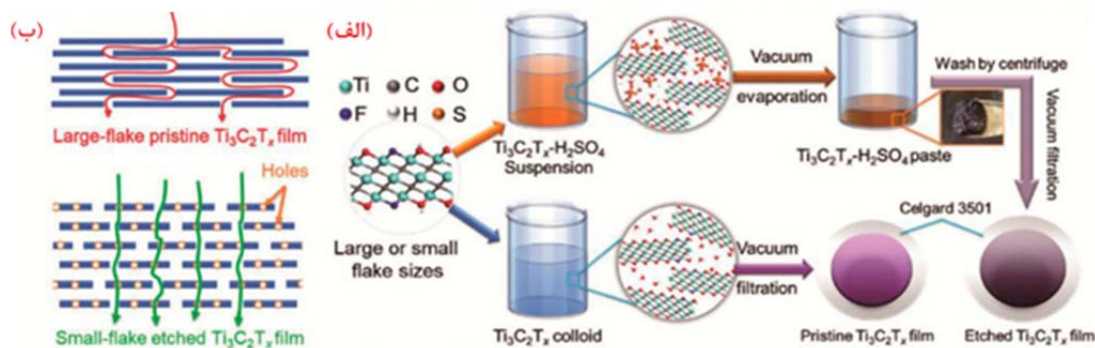
2. Etching

3. Tang

4. Zhang

مگاپاسکال) را بدون کاهش انعطاف‌پذیری و ظرفیت خازنی خوب (۱۹۰ F/g) در ۱۹۰ F/g در ۱ mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> با سرعت اسکن ۱۰mV/s) و حفظ ظرفیت خازنی بالا (۸۷/۴ درصد پس از ۵۰۰۰ چرخه)، نشان می‌دهد.

پس از ۵۰۰۰ چرخه در ۸۹ درصد حفظ کند. کای و همکارانش [۳۴]، با الهام از ساختار ملات و آجر لایه مروارید، یک لایه مروارید مکسن مستقل را از راه یک ستون لایه‌به‌لایه ایجاد کردند. «لایه مروارید» مکسن استحکام مکانیکی عالی (۷۸/۳



شکل ۲ طرحواره‌ای از فرایند حکاکی نانوصفحه‌های Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> و ساختار سلسله مراتبی نانومتخلخل به‌دست آمده (الف) و طرحواره‌ای از بهینه‌سازی مسیر یونی در فیلم S-Etched Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> در مقایسه با فیلم L [۳۲] (ب) (دارای مجوز از ناشر مربوط)

شد که هیدرونیوم موجود در H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> با اتم‌های اکسیژن موجود در سطح Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>، هنگام باردارایی بارشدن شبه‌خازن، در الکترولیت اسیدی پیوند برقرار می‌کند. این روند در مورد (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و MgSO<sub>4</sub> EDLC نیز مشاهده شده است. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> بارگذاری شده بر پارچه کربن مشتق از ابریشم به- عنوان یک ماده الکتروود برای ساخت ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر استفاده شده است. ظرفیت منطقه‌ای mFcm<sup>-2</sup> ۳۶۲ با انعطاف‌پذیری عالی، پایداری چرخه‌ای را نشان داد [۳۷]. ابرخازن‌های مبتنی بر مکسن همگی نشان داده‌اند که به‌دلیل قوی بودن پیوند M-X و ظرفیت ویژه برتر، پایداری چرخه‌ای عالی دارند. دالانجیس<sup>۳</sup> و همکارانش [۳۷] اثر سطوح اصلاح- شده شیمیایی مکسن Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> با DMSO را گزارش کرد. پایانه‌های اکسیژن بر سطوح، به بهبود ظرفیت ویژه این مواد کمک می‌کند. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> در الکترولیت اسیدی H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، ظرفیت ۴۱۵ Fcm<sup>-3</sup> را در ۵ Ag<sup>-1</sup> نشان داد، بدون اینکه

لوکاتسکایا<sup>۱</sup> و همکارانش [۳۵] اثر بین‌لایه‌ای کردن الکتروشیمیایی کاتیون‌هایی مانند Na<sup>+</sup>، K<sup>+</sup>، NH<sub>4</sub><sup>+</sup>، Mg<sup>2+</sup> و Al<sup>3+</sup> را بر قابلیت‌های ذخیره‌سازی مکسن Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>، گزارش کرد. این مکسن در محلول‌های نمکی آبی متفاوت قرار داده شد تا کاتیون‌ها به‌صورت خودبه‌خودی در هم قرار بگیرند. با چنین فرایندی، الکتروود Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> افزایش ظرفیتی در حدود ۳۰۰ Fcm<sup>-3</sup> را نشان داد. مقدارهای به‌دست‌آمده بیشتر از مواد کربن متخلخل بود. این نتیجه‌ها پژوهشگران را قادر می‌سازد تا استفاده از مکسن را در ابرخازن‌ها متمرکز کنند. پژوهش‌های گسترده انجام‌شده تا به امروز، نشان داده شده که مکسن Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> ماهیت شبه‌خازنی دارد. هو<sup>۲</sup> و همکارانش [۳۶] سازوکار پایه‌ای را در Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> با الکترولیت‌های اسیدی گزارش کرد. با کمک طیف‌سنجی رامان درجا، فرایندهای باردارایی بارشدن در الکتروودهای Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> در الکترولیت‌های حاوی یون سولفات متفاوت (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>، (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> و MgSO<sub>4</sub>) مطالعه و مشاهده

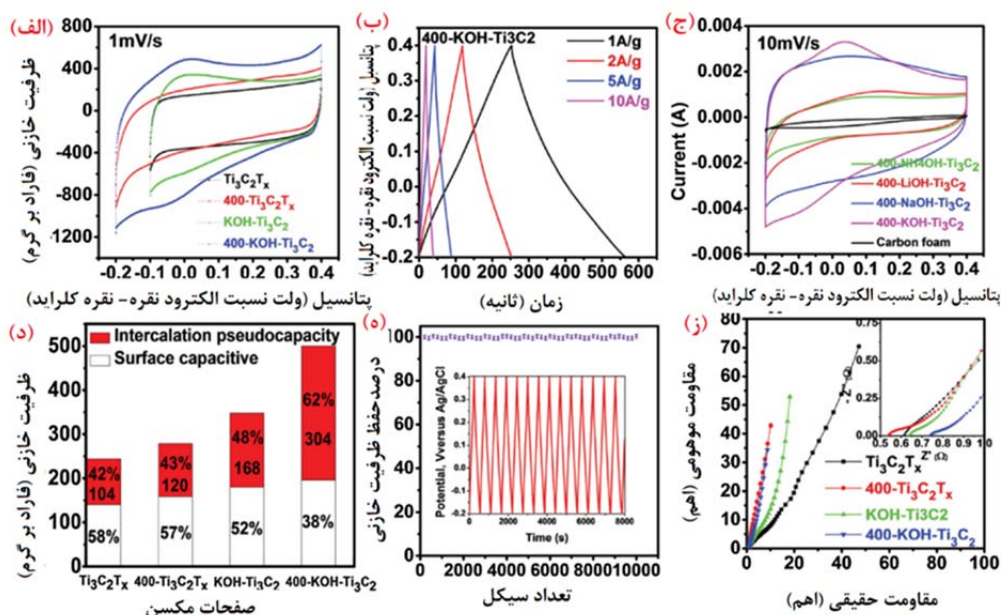
1. Lukatskaya

2. Hu

3. Dall'Agnese

گروه‌های عاملی خاتمه یافته با F- با گروه‌های OH- انتخاب شد. مگسن با نمک پایه در دماهای بالاتر کلسینه شد تا پایانه‌های سطحی را تغییر دهد و کاتیون‌های K<sup>+</sup> را در آن بگنجانند. پارامتر شبکه در چنین حالتی افزایش و در نتیجه فاصله بین لایه‌ها افزایش یافت. ظرفیت ثقلی ۵۱۷ Fg<sup>-1</sup> با نرخ تخلیه ۱ Ag<sup>-1</sup> با ظرفیت نگهداری حدود ۹۹ درصد پس از ۱۰۰۰۰ چرخه به‌دست آمد. کارایی الکتروشیمیایی اصلاح‌شده سطحی و مسکن Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> با کاتیون مربوط در شکل ۳ نشان داده شده است.

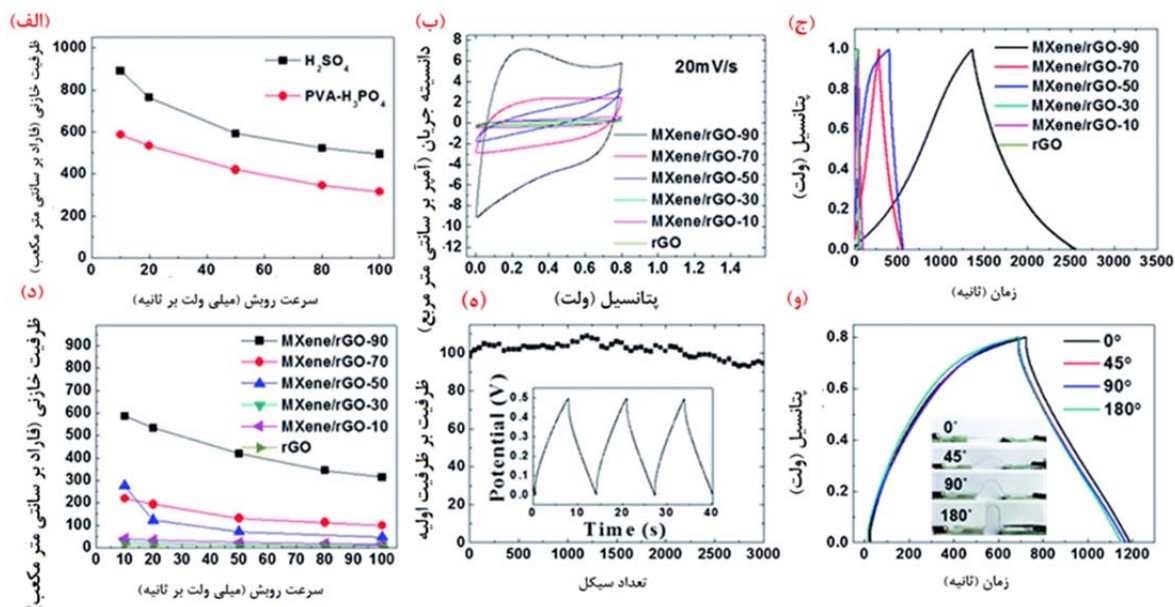
تخریب چشمگیری تا ۱۰۰۰۰ چرخه اتفاق بیفتد. لی و همکارانش [۳۸] ظرفیت گرانشی Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> بهبودیافته در مقایسه با مقدار گزارش شده پیشین آن (۲۴۵ Fg<sup>-1</sup>) را گزارش کرد. با اصلاح سطح مگسن با کاتیون‌هایی مانند K<sup>+</sup>، چگالی بالاتر ۲۷/۴ WhKg<sup>-1</sup> را می‌توان به‌دست آورد و آن‌ها را مناسب‌ترین نامزد برای الکترودهای ابرخازن کرد. پودر Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> در محلول‌های HF حکاکی شدند تا Al تشکیل‌دهنده Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> را حذف کنند. در نتیجه حکاکی، گروه‌های OH- و F- بر سطوح مگسن ایجاد می‌شود. پیوند Ti-F در محلول‌های بازی ناپایدار است. بنابراین، KOH برای جایگزینی



شکل ۳ کارایی الکتروشیمیایی مگسن و الکترودهای مگسن اصلاح‌شده سطحی در سامانه سه الکترودی [۳۸] (دارای مجوز از ناشر مربوط) (نمودارهای ولت‌آمپرسنجی در ۱ mVs<sup>-1</sup> برای الکترودهای متفاوت مبتنی بر مگسن در H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> یک مولار (الف)، منحنی‌های باردارایی بارشدن گالوانوستاتیک برای ورق‌های ۴۰۰-KOH-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> مگسن در چگالی جریان ۱، ۲، ۵ و ۱۰ Ag<sup>-1</sup> (ب)، نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای در ۱۰ mV s<sup>-1</sup> برای دیگر ورق‌های مگسن بین لایه‌های شده کاتیونی با کمترین گروه‌های پایانه سطحی (ج)، مقایسه ظرفیت خازنی برای صفحه‌های مگسن (در نرخ روبش ۱ mV s<sup>-1</sup>) (ظرفیت کل به شبه‌ظرفیت بین لایه‌ای و سهم خازنی سطحی تقسیم می‌شود (اعداد داخلی ۱۰۴، ۱۲۰، ۱۶۸ و ۳۰۴ به بخشی از شبه‌ظرفیت بین لایه‌ای اشاره دارند) (د)، آزمون حفظ خازنی الکترودی ۴۰۰-KOH-Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> در H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> یک مولار (خطوط آبی نوار خطا بودند) (همچنین، داده‌های چرخه گالوانوستاتیک جمع‌آوری شده در ۱ Ag<sup>-1</sup> نشان داده شده است) (ه) و داده‌های طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی الکترودهای متفاوت مبتنی بر مگسن (همچنین، ناحیه فرکانس بالا بزرگنمایی شده است) (و))

دستگاه دو الکترودی مونتاژ شده بررسی شد. با سولفوریک اسید یک مولار به عنوان یک الکترولیت، ظرفیت ویژه  $89.07 \text{ Fcm}^{-3}$  در  $10 \text{ mV/s}$  به دست آمد. ابرخازن انعطاف پذیر با یک الکترولیت حالت جامد ژل  $\text{PVA/H}_3\text{PO}_4$  ساخته شد و ظرفیت برابر با  $586.4 \text{ Fcm}^{-3}$  در  $10 \text{ mV/s}$  از خود نشان داد. افزون بر این، جذب سطحی دو لایه الکتريکی به دلیل لایه‌های GO اتفاق می‌افتد، و اتم‌های تیتانیوم در واکنش‌های اکسایش و کاهش شرکت می‌کنند که موجب ایجاد شبه‌خازن می‌شود. از این رو، این چندسازه‌ها رفتار الکتروشیمیایی بهبود یافته‌ای را نشان می‌دهند که در شکل ۴ نشان داده شده است [۳۹].

برای تقویت بیشتر ویژگی نشان داده شده با مکسن‌ها و بهبود ویژگی خازنی آن‌ها، مکسن‌ها با مواد متفاوت دیگر مانند اکسیدهای فلزی، مواد کربنی و بسپارها به صورت چندسازه ساخته شدند. ژو و همکارانش سنتز الیاف مکسن/گرافن را با استفاده از اثر هم‌افزایی موجود بین بلورهای مایع گرافن اکسیدها و ورقه‌های مکسن گزارش کرد. مخلوط  $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{GO}$  از یک نازل به حمام حاوی آب یون‌زدوده و ۵ درصد وزنی  $\text{CaCl}_2$  تزریق شد. با توجه به نیروی کولمبی که ورق‌های مکسن منفی و لایه‌های GO را به هم پیوند می‌دهد، الیاف  $\text{MXene}/\text{GO}$  به دست آمد و ویژگی الکتروشیمیایی آن در یک



شکل ۴ مقایسه ظرفیت‌های حجمی FSC‌های مبتنی بر فیبر  $\text{MXene}/\text{rGO}-90$  در الکترولیت‌های  $\text{H}_2\text{SO}_4$  یک مولار و  $\text{PVA-H}_3\text{PO}_4$  جامد در سرعت‌های روبش متفاوت (الف)، منحنی‌های CV در  $20 \text{ mV s}^{-1}$  (ب)، منحنی‌های GCP در  $0.2 \text{ mA cm}^{-2}$  (ج)، ظرفیت‌های حجمی در نرخ‌های متفاوت اسکن FSC‌های حالت جامد  $\text{MXene}/\text{rGO}$  ساخته شده با مقدار مکسن متفاوت (۰، ۱۰، ۵۰، ۷۰، و ۹۰ درصد وزنی) (د)، پایداری چرخه‌ای  $\text{MXene}/\text{rGO}-77$  (در  $2 \text{ mA cm}^{-2}$ ) FSC‌های مبتنی بر فیبر  $\text{MXene}/\text{rGO}-90$  حالت جامد (ه) و ویژگی خمشی FSC‌های مبتنی بر حالت جامد  $\text{MXene}/\text{rGO}-77$  (در زوایای خمشی متفاوت (و) [۳۹] (دارای مجوز از ناشر مربوط)



فعال است در حالی که پلاتین یک الکتروکاتالیزور شماره‌دار است. برای بهبود چگالی انرژی دستگاه ساده، هر دو الکتروکاتالیزور را می‌توان با مواد فعال ساخت. بسته به استفاده از الکتروکاتالیزور شماره‌دار، می‌توان آن را به ابرخازن متقارن یا نامتقارن گروه‌بندی کرد. در ابرخازن نامتقارن، از الکترودهایی با مواد متفاوت برای تقویت پنجره پتانسیل کلی استفاده می‌شود. اگرچه برای ساخت دستگاه نامتقارن به یک الکتروکاتالیزور شماره‌دار مناسب نیاز است. از سوی دیگر، در ابرخازن متقارن، هر دو الکتروکاتالیزور با مواد فعال مشابهی ساخته می‌شوند. کارایی الکتروشیمیایی الکتروکاتالیزور در الکترولیت را می‌توان با روش‌های دو و سه الکتروکاتالیزور اندازه‌گیری کرد. سامانه دو الکتروکاتالیزور که از آند و کاتد ساخته شده است بیشتر در دستگاه‌های مبتنی بر الکترولیت جامد و سلول‌های سکه‌ای استفاده می‌شود.

#### ابرخازن‌های متقارن

سان<sup>۳</sup> ( [۴۲] ) نانوصفحه‌های لایه‌لایه مکسن را روی زیرلایه کبالت نیکل سولفید/پارچه کربن (CC) با پاشیدن مکسن بر سطح نیکل کبالت سولفید تهیه کردند. نانوصفحه‌ها نه تنها ظرفیت ویژه عالی در چگالی جریان بالا به دست آوردند، بلکه پایداری چرخه‌ای بهتری نیز داشتند. الکترودها برای دستیابی به بیشینه ظرفیت ویژه ۲۳۲۶ F/g در چگالی جریان ۱ A/g و پایداری چرخه‌ای ۹۳/۸ درصد در چگالی جریان ۱۰ A/g بهینه شدند. نتیجه‌ها نشان دادند که پوشش سطحی مناسب مکسن می‌تواند به‌طور همزمان رسانندگی و نفوذ یون کبالت نیکل سولفید را بهبود بخشد که منجر به کارایی الکتروشیمیایی عالی می‌شود. بنابراین، ویژگی الکتروشیمیایی عالی این الکتروکاتالیزور هیبریدی، آن را به یک گزینه برجسته برای ESD انعطاف‌پذیر با کارایی بالا تبدیل می‌کند. بسیاری دیگر از افزودنی‌های امیدوارکننده‌ای هستند که می‌توان آن‌ها را با PEDOT<sup>۴</sup> ترکیب کرد تا ویژگی مکانیکی مواد، به‌ویژه بسپارهای رسانا را

در کار وانگ<sup>۱</sup> و همکارانش به‌کارگیری روش لایه‌برداری فاز مایع برای رشد یک لایه سه بعدی از پلاکت‌های هیدروکسید لایه دوگانه نیکل-آلومینیم (LDH) روی مکسن  $Ti_3C_2$  گزارش شده است. شبکه سه بعدی LDH به ایجاد یک مسیر سریع برای حرکت یون و فراهم کردن سطح وسیعی برای واکنش‌های اکسایش و کاهش کمک می‌کند. بستر مکسن رسانا به بهبود رسانندگی الکتروکاتالیزور کمک می‌کند. چندسازه مکسن/LDH ظرفیت خاصی برابر با  $1061 \text{ Fg}^{-1}$  در چگالی جریان  $1 \text{ Ag}^{-1}$  با حفظ ظرفیت حدود ۷۰ درصد پس از ۴۰۰۰ چرخه از خود نشان می‌دهد. [۴۰]. ون<sup>۲</sup> و همکارانش افزایش پارامتر شبکه c بین صفحه‌های مکسن  $Ti_3C_2T_x$  را از ۱/۹۲ به ۲/۴۶ نانومتر با معرفی اتم ناهمگون نیتروژن در ساختار مکسن گزارش کرد. مکسن‌ها در گاز آمونیاک در دماهای متفاوت ۲۰۰، ۳۰۰، ۵۰۰ و ۷۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت در یک کوره لوله‌ای گرمادهی شدند. اتم‌های N جایگزین اتم‌های C در  $Ti_3C_2T_x$  شدند و در نتیجه فاصله لایه‌ها در مکسن‌ها افزایش یافت. مکسن‌های  $N-Ti_3C_2T_x$  در مقایسه با  $Ti_3C_2T_x$  حدود ۴۶ درصد افزایش در ظرفیت گرانشی خود داشتند. الکترودهای چندسازه ظرفیت ویژه‌ای معادل  $1 \text{ Fg}^{-1}$  در ۱۹۲  $H_2SO_4$  یک مولار و  $1 \text{ Fg}^{-1}$  در الکترولیت  $MgSO_4$  یک مولار نشان دادند [۴۱].

#### چندسازه‌های مبتنی بر مکسن برای ابرخازن‌ها

در ابرخازن هیبریدی، هر دو سازوکار، EDLC و واکنش‌های اکسایش و کاهش فارادیک، رخ می‌دهند که منجر به بهبود دو برابری ذخیره‌سازی انرژی می‌شود. ظرفیت ویژه بالای ابرخازن هیبریدی به‌طور عمده به شبه‌خازن نسبت داده می‌شود. با این وجود، پایداری چگالی توان مرتبط با مواد EDLC است. سه راهبرد ساده، متقارن، و نامتقارن برای ساخت ابرخازن وجود دارد. در یک ابرخازن ساده، الکتروکاتالیزور کار یک ماده

1. Wang

2. Wen

3. Sun

4. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

دادند و از آن‌ها به‌عنوان مواد شبه‌خازنی برای ابرخازن‌ها استفاده کردند. توزیع یکنواخت ذره‌های اکسید فلز بر نانوصفحه‌های مکسن ماده شبه‌خازن را قادر می‌سازد تا مکان‌های فعال‌تری داشته باشد و اثر هم‌افزایی بین اکسید کبالت و اکسید نیکل کارایی الکتروشیمیایی را تا حد زیادی بهبود بخشد. با استفاده از تعداد دفعاتی که اکسید فلز به‌عنوان یک عامل متغیر رسوب داده شد، این ماده ظرفیت الکتروشیمیایی بهینه  $196.0 \text{ F/g}$  را با چگالی جریان  $1 \text{ A/g}$  نشان داد که همچنان پس از  $8000$  چرخه،  $90.2$  درصد ظرفیت خازنی را پس از آن حفظ کرد که پایداری عالی چرخه‌ای بالایی را نشان می‌دهد.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  به‌عنوان نوعی از خانواده مکسن، دارای رسانندگی الکتریکی بسیار بالا، انعطاف‌پذیری خوب و فعالیت الکتروشیمیایی بالا است، ولی مشکل اجتناب‌ناپذیر خود انباشتگی فیلم  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  به‌طور جدی ناحیه خاصی از فیلم را تحت تأثیر قرار می‌دهد و مانع از انتقال یون در فیلم می‌شود.

#### ابرخازن‌های نامتقارن

لیانگ<sup>۴</sup> و همکارانش [۴۶] ابرخازن‌های نامتقارن را با پوشش‌دهی مواد مکسن روی CNTها به‌عنوان الکترومد منفی و پلی‌برن روی CNT به‌عنوان الکترومد مثبت، مونتاژ و در نتیجه دستگاه‌هایی با ولتاژ تا  $1/6$  ولت تولید کردند. کارایی خوب مواد در جرم‌های فعال بالا با کاربرد چند منظوره مرتبط بود. اصلاح سطح مکسن نیز توسط ما<sup>۵</sup> و همکارانش [۴۷] در پاسخ به مشکل انباشتگی صفحه‌ها انجام شد. ساختار P-P لیگنوسولفونات یک فعالیت شیمیایی قوی و پتانسیل مثبت موضعی را به گروه‌های کربونیل  $\alpha$  و  $\beta$  می‌دهد که می‌تواند سطح مکسن را اصلاح و از مشکل انباشتگی مکسن جلوگیری کند. براین‌پایه، مکسن اصلاح‌شده با لیگنوسولفونات، ساختار آروژل‌های متخلخل گرافن اکسید سه بعدی را احیا کرد، که ویژگی الکتروشیمیایی عالی و سبک وزن را نشان دادند. چگالی

بهبود بخشد که می‌تواند استحکام مکانیکی را بدون کاهش رسانندگی بهینه کند. لیو<sup>۱</sup> و همکارانش [۴۳] با بارگذاری تعداد زیادی ذره‌های PEDOT در مقیاس نانو بر سطح  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  از راه اکسایش شیمیایی، چندسازه‌های PEDOT- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  را با ویژگی الکتریکی بهبودیافته برای استفاده به‌عنوان مواد الکترومد ابرخازن با موفقیت آماده کردند. در مقایسه با  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  خالص، PEDOT- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  کارایی خازنی و پایداری الکتروشیمیایی را بهبود بخشید. یکی از چندسازه‌های PEDOT- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  بیشینه مقدار ظرفیت خازنی  $564 \text{ F/g}$  را در چگالی جریان  $1 \text{ A/g}$  و حفظ ظرفیت  $96/5$  درصد پس از  $10000$  چرخه باردار/بی‌بار شدن نشان داد که این ظرفیت بهبودیافته به اثر هم‌افزایی بین PEDOT و  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  نسبت داده می‌شود. PEDOT با رسانندگی بالا می‌تواند رسانندگی بین‌لایه‌ای و انتقال بار  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  را بهبود بخشد، و به‌طور مؤثری از کاهش فاصله لایه‌های چند لایه  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  جلوگیری کند، جایی که گوگرد موجود در PEDOT می‌تواند آب دوستی و نرخ تبادل یونی چندسازه را بیشتر بهبود بخشد. یان<sup>۲</sup> [۴۴] فیلم مکسن PPy- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  (شکل ۵-الف) را با رسوب الکتروشیمیایی PPy و مکسن  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  بر سطح پارچه تهیه و خازن‌های انعطاف‌پذیر تمام حالت جامد را مونتاژ کردند که ویژگی الکتروشیمیایی خوبی از خود نشان دادند (شکل‌های ۵-ب و ج). در سال‌های اخیر، اکسیدهای کبالت و نیکل به دلیل در دسترس بودن، هزینه کم، سمیت کم و نسبت نظری ظرفیت بالا به مواد شبه‌خازنی معمولی تبدیل شده‌اند. اکسیدهای دو فلزی نیکل کبالت به دلیل افزایش انتقال بار و واکنش‌های اکسایش و کاهش سطحی که موجب افزایش ظرفیت ویژه آن‌ها می‌شود، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. ژانگ<sup>۳</sup> و همکارانش [۴۵] با موفقیت اکسیدهای دو فلزی کبالت نیکل را با روش‌های رسوب لایه اتمی بر نانولایه‌های مکسن رسوب

1. Liu

2. Yan

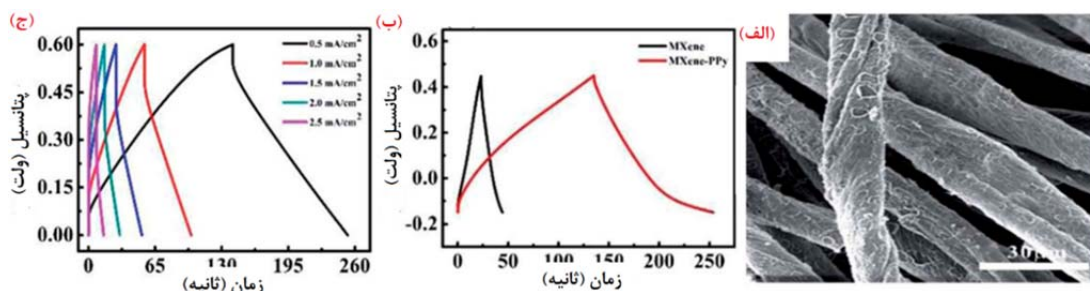
3. Zhang

4. Liang

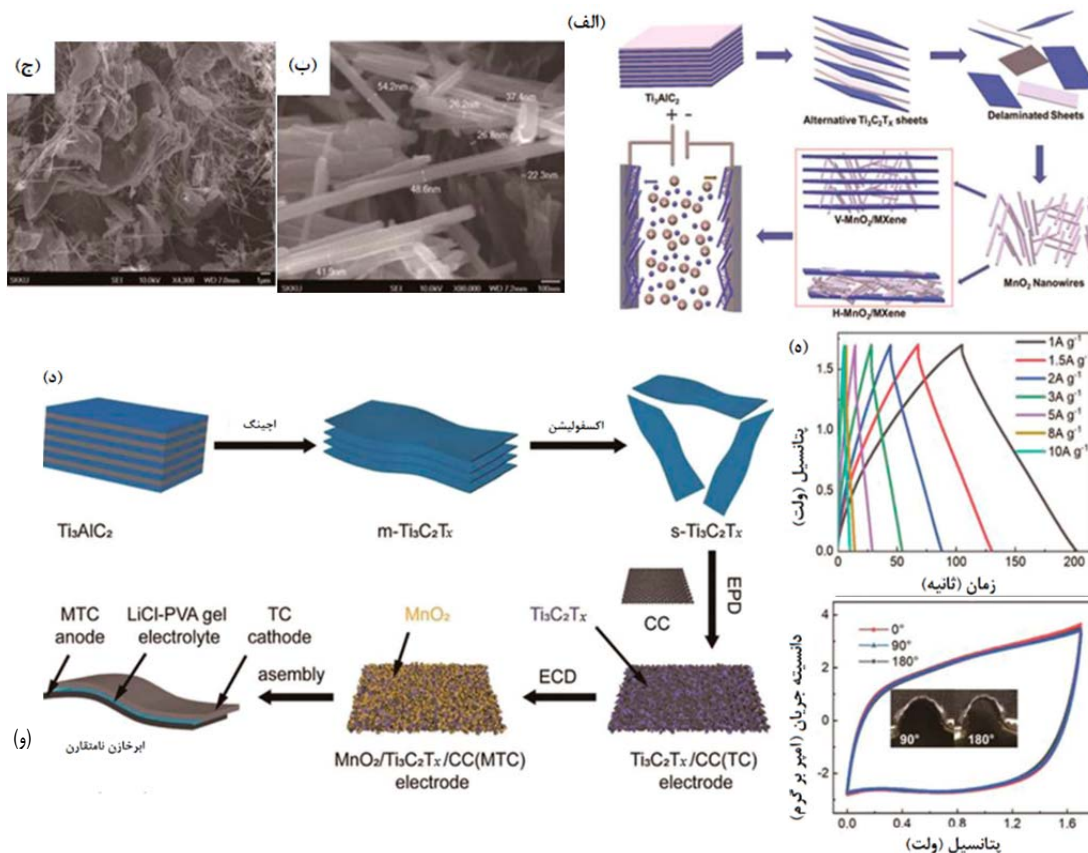
5. Ma

است. ظرفیت ویژه محاسبه شده چندسازه  $\text{MnO}_2/\text{MXene}$  حدود  $489/5 \text{ C/g}$  در  $1 \text{ F/g}$  بود. ماده الکتروکود سنتز شده از چندسازه (شکل ۶-د)، حفظ ظرفیت خازنی بسیار خوبی را در حدود ۹۶ درصد در ۱۰۰۰ چرخه نشان داد. ظرفیت ویژه چند سازه  $\text{MnO}_2/\text{MXene}$  حدود  $489/5 \text{ C/g}$  در  $1 \text{ A/g}$  بود (شکل ۶-ه). چن و همکارانش [۴۹] از رسوب الکتروشیمیایی  $\text{MnO}_2$  و مکسن روی CC فعال شده برای سنتز الکترودهای چندسازه  $\text{MnO}_2/\text{MXene}/\text{CC}$  استفاده کردند (شکل ۶-و). با بهره‌گیری از رسانندگی الکتریکی عالی مکسن و ویژگی شبه‌خازنی عالی  $\text{MnO}_2$ ، الکتروکود چندسازه آماده شده می‌تواند ظرفیت ویژه بالایی ( $411/5 \text{ F/g}$ ) در چگالی جریان  $1 \text{ A/g}$  به دست آورد. چندسازه  $\text{MnO}_2/\text{MXene}/\text{CC}$  به عنوان الکتروکود مثبت و چندسازه  $\text{MXene}/\text{CC}$  به عنوان الکتروکود منفی برای مونتاژ موفقیت‌آمیز یک ابرخازن نامتقارن انعطاف‌پذیر حالت جامد استفاده شد (شکل ۶-و). ابرخازن مونتاژ شده می‌تواند به ولتاژ  $1/7$  ولت، چگالی توان  $850 \text{ W/kg}$  و چگالی انرژی  $1 \text{ Wh/kg}$   $24/3$  برسد که سهم زیادی در تهیه الکترودهای چندسازه‌ای دارد.

انرژی این ابرخازن نامتقارن  $142 \text{ Wh/m}^2$  در چگالی توان  $10000 \mu\text{W/cm}^2$  و حفظ ظرفیت ۹۶/۳ درصد پس از ۱۰۰۰۰ چرخه باردار/بی‌بار شدن بود. ویژگی شبه‌خازن لیگنوسولفونات‌ها بر الکترودهای مثبت و منفی ابرخازن نامتقارن اکسیدهای فلزهای واسطه به دلیل ویژگی شبه‌خازنی عالی می‌تواند در الکترودهای ابرخازن استفاده شوند، ولی رسانندگی الکتریکی ضعیف آن‌ها مانع از مطالعه خازن ویژه بالا شده است. در سال ۲۰۲۱، محمود و همکارانش [۴۸] یک چندسازه جدید (مکسن  $\text{MnO}_2$ ) برای چیرگی بر مشکل انباشته شدن مکسن و رسانندگی ضعیف اکسید فلز با معرفی نانوسیم‌های  $\text{MnO}_2$  با ضخامت کمتر از ۵۰ نانومتر (NWR) در داخل مکسن گزارش کردند (شکل‌های ۶-الف تا ج). در این حالت مساحت سطح خازن‌ها نیز افزایش یافت و مقایسه نمودارهای الکتروشیمیایی ( $\text{F/g}$ )  $\text{MnO}_2$  (۵۲۷/۸) مکسن،  $\text{MnO}_2$  ( $337/5 \text{ F/g}$ ) و  $\text{MnO}_2$  (NWR)/MXene نشان می‌دهد که چندسازه  $\text{MnO}_2$  (NWR)/MXene (شکل ۶-ب) بهترین انتخاب برای الکترودهای ابرخازن است که ظرفیت چندسازه  $\text{MnO}_2/\text{MXene}$  (شکل ۶-ج) حدود  $611/5 \text{ F/g}$  مشاهده شده



شکل ۵ تصویر SEM پارچه با پوشش PPy-MXene (الف) مقایسه منحنی‌های GCD بین الکترودهای با پوشش  $\text{MnO}_2$  و  $\text{PPy-MXene}$  تحت چگالی جریان  $2 \text{ mA/cm}^2$  (ب) و منحنی‌های GCD الکترودهای با پوشش  $\text{PPy-MXene}$  در چگالی‌های جریان متفاوت (ج) [۴۶] (دارای مجوز از ناشر مربوط)



شکل ۶ طرحواره سنتز مواد و کاربرد آن‌ها در SCها (الف)، نانوسیم‌های زیر ۵۰ نانومتری  $MnO_2$  (ب)، تکه‌های MXene که با نانوسیم‌های  $MnO_2$  ترکیب شده‌اند [۴۸] (ج)، طرحواره فرایند آماده‌سازی ابرخازن نامتقارن (د)، منحنی‌های GCD دستگاه در چگالی جریان‌های متفاوت (ه)، طرحواره و منحنی‌های CV دستگاه انعطاف‌پذیر در زوایای خمش صفر، ۹۰ و ۱۸۰ درجه با سرعت رویش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه [۴۹] (و) (دارای مجوز از ناشران مربوط)

لحاظ الکتروشیمیایی فعال در یک فرایند یک مرحله‌ای گزارش کرد (شکل ۷-الف). در این الکتروُد، ذره‌های کربن فعال بین لایه‌های مکسن بدون نیاز به پیونده بسیار عایق محصور می‌شوند. مکسن نقش چندمنظوره را در الکتروُد ایفا می‌کند که برای مثال، می‌توان به عنوان یک اتصال‌دهنده، زیرلایه انعطاف‌پذیر، افزودنی رسانا و مواد فعال اضافی، اشاره کرد. اثر هم‌افزایی مکسن و کربن فعال یک شبکه رسانای سه بعدی را تشکیل می‌دهد که فاصله لایه مکسن را افزایش می‌دهد و ظرفیت خازنی الکتروُد و ظرفیت چندگانه را تا حد زیادی بهبود

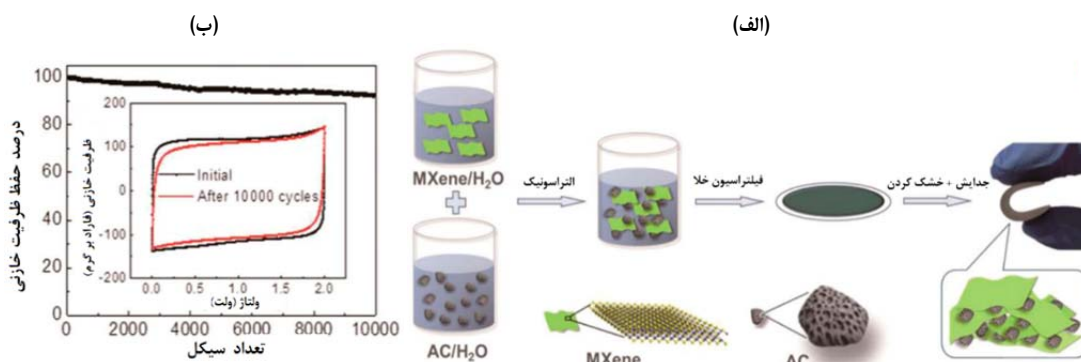
#### ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر

تهیه مواد الکتروُد فعال برای SCهای منعطف با به‌کارگیری مواد مکسن به‌عنوان زیرلایه به یک موضوع پژوهشی داغ در سال‌های اخیر تبدیل شده است. یو<sup>۱</sup> و همکارانش [۵۰] برای تهیه کربن فعال متصل به مکسن به‌عنوان یک الکتروُد انعطاف‌پذیر برای ابرخازن‌ها در الکترولیت‌های آلی، راه‌بردی برای استفاده از مکسن  $Ti_3C_2T_x$  دو بعدی به‌عنوان یک اتصال‌دهنده انعطاف‌پذیر، رسانا و به



دسترسی یونی را فراهم می‌کند و انتقال سریع یون را تسهیل می‌کند. فیلم MXene-rGO-20 با ۲۰ درصد rGO دارای ظرفیت  $329.9 \text{ F/g}$  در  $5 \text{ mV/s}$  در الکترولیت  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (۳ مول در لیتر) و  $260.1 \text{ F/g}$  در  $1000 \text{ mV/s}$  است و انعطاف‌پذیری خوبی دارد. افزون‌براین، ظرفیت اولیه پس از ۴۰۰۰۰ چرخه در  $100 \text{ A/g}$  در بالای ۹۰ درصد باقی ماند که پایداری چرخه‌ای خوبی را نشان می‌دهد. این مطالعه نه تنها الکترودهای انعطاف‌پذیر با کارایی بالا را برای SCها فراهم می‌کند، بلکه یک روش کاهش خودانتشار به‌عنوان یک راهبرد کارآمد با صرفه‌جویی در زمان برای ساخت سازه‌های سه بعدی با استفاده از مواد دو بعدی ارائه می‌دهد.

می‌بخشد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که ظرفیت ویژه الکتروود کربن فعال انعطاف‌پذیر متصل به مکسن تا  $126 \text{ F/g}$  در الکترولیت‌های آلی  $0.1$  و  $100 \text{ A/g}$ ، با نرخ ماندگاری  $57.9$  درصد در  $100 \text{ A/g}$  در الکترولیت آلی است (شکل ۷-ب) که برای توسعه ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر با کارایی بالا ضروری است. میائو و همکارانش [۵۱] با وارد کردن GO به فیلم مکسن و سپس کاهش خودانتشار، یک فیلم متخلخل سه بعدی مکسن منعطف تهیه کردند. فرایند خودانتشار ساده و موثر است و تنها  $1/25$  ثانیه طول می‌کشد تا یک اسکلت متخلخل سه بعدی را از راه آزاد شدن آنی گازهای ثانویه تشکیل دهد. فیلم‌های MXene-rGO ویژگی خازنی عالی را نشان می‌دهند زیرا ساختار متخلخل سه‌بعدی تعداد زیادی از مراکز فعال قابل



شکل ۷ طرحواره ساخت فیلم‌های MXene اتصال‌یافته به AC (مخلوط کردن تکه‌های MXene و ذره‌های AC در آب، صافش با کمک خلاء، لایه‌برداری و خشک کردن) (الف) و کارایی چرخه‌ای در  $100 \text{ A/g}$  [۵۱] (ب) (دارای مجوز از ناشران مربوط)

طراحی، مقرون به صرفه و در مقیاس بزرگ مکسن برای افزایش عملکرد دستگاه پدیدار شده است. در حال حاضر، مکسن به‌طورگسترده در کاتالیست‌ها، الک یونی، تبدیل نورگرایی، ترانزیستورهای اثر میدانی، عایق‌های توپولوژیکی و واکنش‌های تکامل هیدروژن استفاده شده‌اند. باوجود دستاوردهای چشمگیر مکسن‌ها در کاربردهای ابرخازن تا به امروز، هنوز تعدادی چالش و فرصت برای توسعه بیشتر

### چشم‌اندازهای آینده

گرافن و مشتقات آن به‌طورگسترده‌ای در فیلم‌های مبتنی بر گرافن برای ذخیره انرژی پیش از مکسن‌های دو بعدی مونتاژ شده‌اند که راه را برای اکتشاف مکسن‌ها هموار کردند [۵۲]. در چند سال گذشته، پیشرفت‌های زیادی در سنتز اصلاح شده و پردازش محلول مکسن‌ها صورت گرفته است و نظریه‌هایی در مورد چگونگی بهبود پایداری و ویژگی‌های مکانیکی آن‌ها نیز شکل گرفته است. روش‌های متفاوتی برای ساخت قابل

پیشرفت‌ها و طرح‌های مکسن و دستگاه‌های مربوط به آن‌ها وجود دارد که در زیر به برخی از آن‌ها اشاره می‌شود.

۱. مواد و تهیه فیلم: اگرچه تا به امروز نزدیک به ۳۰ گونه مکسن به‌طور تجربی سنتز و حدود ۱۰۰ ترکیب مکسن استوکیومتری به‌طور کامل بررسی شده‌اند، تنها تعداد محدودی مکسن به عنوان بلوک‌های سازنده بررسی شده است. تا به امروز، بیش از ۷۰ درصد از آن‌ها در نخستین کشف  $Ti_3C_2T_x$  متمرکز شده‌اند. تلاش‌های بیشتری باید با گونه‌ها و ترکیب‌های ساختار فیزیکی یا شیمیایی جدید انجام شود. افزون‌براین، بیشتر مسیرهای سنتز مکسن به‌کارگرفته‌شده شامل ترکیب‌های فلوتوئردار در محیط‌های آبی است و دستیابی به مکسن با پایانه‌های سطحی کنترل‌شده و یکنواخت می‌تواند یک کار چالش‌برانگیز باشد. با این حال، این پایانه‌ها برای بهینه‌سازی فرایند حل، هیبرید شدن و پایداری نانوصفحه‌های مکسن و همچنین کارایی مکسن به‌دست‌آمده حیاتی هستند. افزون‌براین، تخریب/اکسایش مکسن در شرایط مرطوب در طول فرایند محلول یک محدودیت برای کاربردهای عملی باقی می‌ماند. کنترل و اصلاح سطح مکسن تحت شرایط ملایم در طول سنتز مکسن و تهیه فیلم ممکن است برای به‌دست‌آوردن مکسن‌های تک‌لایه یا چندلایه با ویژگی‌های مطلوب مفید باشد. مطالعات بیشتری برای کنترل اندازه، تعداد لایه‌ها و نقص‌های اتمی مکسن‌ها برای تنظیم دقیق ریزساختار و ویژگی‌های شیمیایی فیلم‌ها مورد نیاز است. از سوی دیگر، بیشتر روش‌های تهیه لایه نازک به اندازه کافی خوب نیستند تا اندازه منافذ یا فاصله بین لایه‌ها را در مکسن واپایش کنند، به‌ویژه زمانی که به آماده‌سازی در مقیاس بزرگ نیاز است. بنابراین، بین واپایش خوب و ساخت در مقیاس بزرگ باید به‌خوبی مدیریت شود. فرایندهای بهبودیافته یا روش‌های جدید با عامل‌های قابل واپایش ممکن است به دستیابی به این نکته کمک کند. برای مثال، روش‌های چاپ هوشمند و دیجیتال که به‌عنوان یک روش الگوبرداری همه‌کاره، قابل تکرار، مقیاس‌پذیر

و ارزان در حال ظهور هستند، نوید زیادی برای آماده‌سازی مکسن برای دستگاه‌های کاربردی نشان می‌دهند.

۲. طراحی بهبود مواد: مشکلات جدی مانند نانوکانال‌های بین‌لایه‌ای پریپیچ و خم و ناکارآمد و کاهش سطوح فعال به دلیل خودانباشته‌شدن نانوصفحه‌های مکسن هنوز حل نشده‌اند. چندین راه حل نوظهور قابلیت زیادی برای پیروی بر این محدودیت‌ها نشان می‌دهند. برای مثال، می‌توان به کاهش اندازه ورق و ضخامت لایه، کشت ساختارهای متخلخل بر سطوح مکسن یا در لایه‌های نازک و قراردادن عامل‌های فاصله‌دهنده لایه‌ها کاربردی اشاره کرد. تا به حال، بین‌لایه‌ای‌شدن مکسن برپایه مواد گوناگونی مانند CNT، گرافن/GO، t، بسپارها و QDها انجام شده است. تنظیم اندازه ورق، مهندسی منافذ درون صفحه و معرفی شبکه‌های سه بعدی متصل به هم در فیبرهای چندمقیاسی در سازه‌های لایه‌ای به نسبت مؤثر هستند، ولی نیاز به توسعه بیشتر دارند. افزون‌براین، منافذ با طراحی ظریف با چگالی بالا و دقت بالا می‌توانند ریزمحیط‌های ساختاری و شیمیایی مطلوبی ایجاد کنند، انتقال یون را بهبود بخشند و مکان‌های فعال بیشتری را برای واکنش‌های اکسایش-کاهش سریع به ارمغان بیاورند که نیازمند بررسی بیشتر است. افزون‌براین، فیلم‌های بسیار نازک و شبیه‌سازی‌های مبتنی بر یک یا چند لایه از مکسن می‌توانند برای بررسی تجربی و نظری اثر ساختار بر انتشار یون در مواد مبتنی بر مکسن استفاده شوند.

۳. بهبود کارایی و کاربردهای عملی: از نظر اجرای برنامه‌های کاربردی، چندین موضوع ویژه باید موردتوجه قرار گیرد. اول، چگونگی انتخاب مواد مهمان با کارایی بالا و کاربرد خوب روش‌های تهیه فیلم که در حال حاضر، اکثر گزینه‌های با ظرفیت بالا به‌طور تصادفی در مکسن گنجانده شده‌اند که منجر به توزیع ناهمگن و برهم‌کنش‌های ناهمگونی مبهم می‌شود. ساخت فیلم‌های نانوجندسازه با روش‌های قابل‌اعتماد و کم‌هزینه بسیار چالش‌برانگیز است و به کاوش بیشتر در رابطه و

بنیادی و پردازش فنی مرتبط با مکسن، راه را برای اکتشافات راه‌بردی‌تر باز کند.

### نتیجه‌گیری

در این مقاله مروری، پیشرفت‌های اخیر در مهندسی مواد مبتنی بر مکسن و مکسن اصلاح‌شده برای الکترودهای ابرخازن مطالعه و سه کاربرد شامل ابرخازن‌های متقارن، ابرخازن‌های نامتقارن، و ابرخازن‌های انعطاف‌پذیر بررسی شد. ابتدا در باره مزایای ابرخازن‌ها نسبت به سایر باتری‌های ثانویه و چگونگی کار آن‌ها بحث شد. مکسن‌ها با بهره‌برداری از مزایایشان (برای مثال، رسانایی فلزی، آب دوستی عالی، شیمی سطح غنی و غیره) و طراحی فرایند و دوپه‌شدن برای کارایی بهتر با افزودنی‌های رسانا، میزبان‌ها یا سایر بسترهای چندمنظوره به مواد فعال تبدیل می‌شوند. توجه پژوهشگران زمانی بیشتر شد که مکسن‌ها به صورت چندلایه یا ورقه‌ای طراحی و به‌ویژه برای ساخت مواد مبتنی بر مکسن به عنوان الکترودهای مستقل، لایه‌های اصلاح‌شده و ESD استفاده شدند. همچنین، انواع ابرخازن‌ها شامل ابرخازن‌های متقارن، نامتقارن و انعطاف‌پذیر معرفی و چالش‌های هر کدام بررسی و ویژگی ابرخازنی و انواع آزمون‌های متفاوت برای هر کدام بیان شدند.

تعاملات بین مکسن و مواد مهمان نیاز دارد. دوم، چگونگی تعادل ویژگی‌های مکانیکی و الکتروشیمیایی که بسیاری از گزارش‌های ارائه‌شده برای دستگاه‌های انعطاف‌پذیر در کاربردهای آینده دستگاه‌های الکترونیکی قابل‌حمل و پوشیدنی پیشنهاد شده‌اند. بنابراین، بهبود ویژگی‌های الکتروشیمیایی مواد با حفظ ویژگی‌های مکانیکی آن‌ها مانند انعطاف‌پذیری، استحکام و چقرمگی بسیار مهم است. در پایان، مکسن با ظرفیت/خازن وزن بالا که در آزمایشگاه ساخته و آزمایش شده‌اند، به‌طور معمول دارای بار جرمی کم ( $\text{mg}/\text{cm}^2$ ) و/یا چگالی ارتعاشی کم ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) هستند که در نتیجه سطح متوسط و/یا ویژگی‌های توده‌ای دارند. هنگام هدف قرار دادن ESD مینیاتوری، مطالعه دقیق و سامانمند این جنبه بسیار مطلوب خواهد بود. با توجه به ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی بی‌همتا و ویژگی‌های ساختاری معمولی، مکسن تعداد زیادی کاربرد جدید ممکن را ارائه می‌دهد. تا به امروز، رویکردهای متفاوتی برای چیرگی بر مشکلات فعلی خود مکسن در زمینه ذخیره انرژی گزارش شده است که فرایند طراحی بهبود لایه مکسن را پیش می‌برد و کاربردهای بالقوه بیشتری را در رابطه با تصفیه آب، محافظ الکترومغناطیسی، حسگرها و ESD پوشیدنی ممکن می‌سازد. می‌توان انتظار داشت که ادامه توسعه سریع درک

### مراجع

- [1] Mirzaee M, Dehghanian C. Synthesis of flower-like  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  via chronopotentiometric technique and its application as electrode materials for high-performance supercapacitors. *Materials Today Energy*. 2018;10:68-80. doi: [org/10.1016/j.mtener.2018.08.011](https://doi.org/10.1016/j.mtener.2018.08.011)
- [2] Mirzaee M, Dehghanian C. Pulsed electrodeposition of reduced graphene oxide on Ni-NiO foam electrode for high-performance supercapacitor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(27):12233-50. doi: [org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.173](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.173)
- [3] Mirzaee M, Dehghanian C, Sabet Bokati K. ERGO grown on Ni-Cu foam frameworks by constant potential method as high performance electrodes for supercapacitors. *Applied Surface Science*. 2018;436:1050-60. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2017.12.145](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.145)
- [4] Mirzaee M, Dehghanian C, Sabet Bokati K. One-step electrodeposition of reduced graphene oxide on three-dimensional porous nano nickel-copper foam electrode and its use in supercapacitor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2018;813:152-62. doi: [org/10.1016/j.jelechem.2018.02.032](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.032)

- [5] Mirzaee M, Dehghanian C. Synthesis of Nickel-Nickel oxide foam by electrochemical method and its application in supercapacitor. *Advanced Processes in Materials Engineering*. 2019;13(2):17-25. **doi: 20.1001.1.24233226.1398.13.2.2.0**
- [6] Mirzaee M, Dehghanian C. Deposition of spinel cobalt nickel on nickel foam by a constant current electrochemical method and its supercapacitor application. *Journal of New Materials*. 2019;10(35):39-48. **doi: 20.1001.1.22285946.1398.9.35.4.6**
- [7] Gogotsi Y. What Nano Can Do for Energy Storage. *ACS Nano*. 2014;8(6):5369-71. **doi: org/10.1021/nn503164x**
- [8] Su Z, Yang C, Xie B, Lin Z, Zhang Z, Liu J, et al. Scalable fabrication of MnO<sub>2</sub> nanostructure deposited on free-standing Ni nanocone arrays for ultrathin, flexible, high-performance micro-supercapacitor. *Energy & Environmental Science*. 2014;7(8):2652-9. **doi: org/10.1039/C4EE01195C**
- [9] Er D, Li J, Naguib M, Gogotsi Y, Shenoy VB. Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene as a High Capacity Electrode Material for Metal (Li, Na, K, Ca) Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014;6(14):11173-9. **doi: org/10.1021/am501144q**
- [10] Cai D, Huang H, Wang D, Liu B, Wang L, Liu Y, et al. High-Performance Supercapacitor Electrode Based on the Unique ZnO@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Core/Shell Heterostructures on Nickel Foam. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2014;6(18):15905-12. **doi: org/10.1021/am5035494**
- [11] Si C, Jin K-H, Zhou J, Sun Z, Liu F. Large-Gap Quantum Spin Hall State in MXenes: d-Band Topological Order in a Triangular Lattice. *Nano Letters*. 2016;16(10):6584-91. **doi: org/10.1021/acs.nanolett.6b03118**
- [12] Mirzaee M, Dehghanian C. Flower-like mesoporous nano NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> -decorated ERGO/Ni-NiO foam as electrode materials for supercapacitor. *Materials Research Bulletin*. 2019;109:10-20. **doi: org/10.1016/j.materresbull.2018.09.020**
- [13] Mirzaee M, Dehghanian C. Nanostructured Ni-Cu foam electrodeposited on a copper substrate applied as supercapacitor electrode. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2018;24(4):325-36. **doi: 10.12776/ams.v24i4.1138**
- [14] Mirzaee M, Dehghanian C. Preparation of dendritic nanoporous Ni-NiO foam by electrochemical dealloying for use in high-performance supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2018;22:3639-45. **doi: org/10.1007/s10008-018-4065-1**
- [15] Mirzaee M, Dehghanian C. Synthesis of nanoporous copper foam-applied current collector electrode for supercapacitor. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2019;16:283-92. **doi: org/10.1007/s13738-018-1505-x**
- [16] Shao Y, El-Kady MF, Sun J, Li Y, Zhang Q, Zhu M, et al. Design and mechanisms of asymmetric supercapacitors. *Chemical Reviews*. 2018;118(18):9233-80. **doi: org/10.1021/acs.chemrev.8b00252**
- [17] Zhou Ruihua Charge storage by electrochemical reaction of water bilayers absorbed on MoS<sub>2</sub> monolayers. *Scientific reports*. 2019; 9(1): 3980. **doi: org/10.1038/s41598-019-40672-w**
- [18] Mirzaee M, Dehghanian C, Sarbishei S. Facile synthesis of nano dendrite-structured Ni-NiO foam/ERGO by constant current method for supercapacitor applications. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2018;48:923-35. **doi: org/10.1007/s10800-018-1229-8**
- [19] Mirzaee M, Dehghanian C. Comparison between constant current electrochemical and pulse current approach in reduction of graphene oxide on nickel-nickel oxide foam. *Advanced Materials and New Coatings*. 2019;7(28):2002-8. **doi: /AMNC.2019.7.28.4**
- [20] Borenstein A, Hanna O, Attias R, Luski S, Brousse T, Aurbach D. Carbon-based



- composite materials for supercapacitor electrodes: A review. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(25):12653-72. doi: [org/10.1039/CTA00863E](https://doi.org/10.1039/CTA00863E)
- [21] Nataf K, Bradley TH. An economic comparison of battery energy storage to conventional energy efficiency technologies in Colorado manufacturing facilities. *Applied Energy*. 2016;164:133-9. doi: [org/10.1016/j.apenergy.2015.11.102](https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.11.102)
- [22] Wang F, Wu X, Yuan X, Liu Z, Zhang Y, Fu L, et al. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs. *Chemical Society Reviews*. 2017;46(22):6816-54. doi: [org/10.1039/C7CS00205](https://doi.org/10.1039/C7CS00205)
- [23] Divya K, Østergaard J. Battery energy storage technology for power systems—An overview. *Electric power systems research*. 2009;79(4):511-20. doi: [org/10.1016/j.epsr.2008.09.017](https://doi.org/10.1016/j.epsr.2008.09.017)
- [24] Zhou J, Zhang S, Zhou Y-N, Tang W, Yang J, Peng C, et al. Biomass-derived carbon materials for high-performance supercapacitors: Current status and perspective. *Electrochemical Energy Reviews*. 2021;4:219-48. doi: [org/10.1007/s41918-020-00090-3](https://doi.org/10.1007/s41918-020-00090-3)
- [25] Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chemical Society Reviews*. 2012;41(2):797-828. doi: [org/10.1039/C1CS15060J](https://doi.org/10.1039/C1CS15060J)
- [26] Shan H, Qin J, Ding Y, Sari HMK, Song X, Liu W, et al. Controllable heterojunctions with a semicoherent phase boundary boosting the potassium storage of CoSe<sub>2</sub>/FeSe<sub>2</sub>. *Advanced Materials*. 2021;33(37):2102471. doi: [org/10.1002/adma.202102471](https://doi.org/10.1002/adma.202102471)
- [27] Zhou Z, Seif A, Pourhashem S, Silvestrelli PL, Ambrosetti A, Mirzaee M, et al. Experimental and theoretical studies toward superior anti-corrosive nanocomposite coatings of aminosilane wrapped layer-by-layer graphene oxide@MXene/waterborne epoxy. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2022;14(45):51275-90. doi: [org/10.1021/acscami.2c14145](https://doi.org/10.1021/acscami.2c14145)
- [28] Shi H, Zhang P, Liu Z, Park S, Lohe MR, Wu Y, et al. Ambient-stable two-dimensional titanium carbide (MXene) enabled by iodine etching. *Angewandte Chemie International Edition*. 2021;60(16):8689-93. doi: [org/10.1002/anie.202015627](https://doi.org/10.1002/anie.202015627)
- [29] Liu A, Liang X, Ren X, Guan W, Ma T. Recent progress in MXene-based materials for metal-sulfur and metal-air batteries: Potential high-performance electrodes. *Electrochemical Energy Reviews*. 2022:1-33. doi: [org/10.1007/s41918-021-00110-w](https://doi.org/10.1007/s41918-021-00110-w)
- [30] Gao Q, Sun W, Ilani-Kashkouli P, Tselev A, Kent PR, Kabengi N, et al. Tracking ion intercalation into layered Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene films across length scales. *Energy & Environmental Science*. 2020;13(8):2549-58. doi: [org/10.1039/D0EE01580F](https://doi.org/10.1039/D0EE01580F)
- [31] Zhu Y, Rajoua K, Le Vot S, Fontaine O, Simon P, Favier F. Modifications of MXene layers for supercapacitors. *Nano Energy*. 2020;73:104734. doi: [org/10.1016/j.nanoen.2020.104734](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104734)
- [32] Tang J, Mathis T, Zhong X, Xiao X, Wang H, Anayee M, et al. Optimizing ion pathway in titanium carbide MXene for practical high-rate supercapacitor. *Advanced Energy Materials*. 2021;11(4):2003025. doi: [org/10.1002/aenm.202003025](https://doi.org/10.1002/aenm.202003025)
- [33] Zhang Z, Yao Z, Zhang X, Jiang Z. 2D Carbide MXene under postetch low-temperature annealing for high-performance supercapacitor electrode. *Electrochimica Acta*. 2020;359:136960. doi: [org/10.1016/j.electacta.2020.136960](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136960)
- [34] Cai C, Zhou W, Fu Y. Bioinspired MXene nacre with mechanical robustness for highly flexible all-solid-state photothermo-supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*.

- 2021;418:129275. doi: [org/10.1016/j.cej.2021.129275](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129275)
- [35] Lukatskaya MR, Mashtalir O, Ren CE, Dall'Agnese Y, Rozier P, Taberna PL, et al. Cation intercalation and high volumetric capacitance of two-dimensional titanium carbide. *Science*. 2013;341(6153):1502-5. doi: [org/10.1016/j.cej.2021.129275](https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129275)
- [36] Hu M, Li Z, Hu T, Zhu S, Zhang C, Wang X. High-capacitance mechanism for  $Ti_3C_2T_x$  MXene by in situ electrochemical Raman spectroscopy investigation. *ACS Nano*. 2016;10(12):11344-50. doi: [org/10.1021/acsnano.6b06597](https://doi.org/10.1021/acsnano.6b06597)
- [37] Dall'Agnese Y, Lukatskaya MR, Cook KM, Taberna P-L, Gogotsi Y, Simon P. High capacitance of surface-modified 2D titanium carbide in acidic electrolyte. *Electrochemistry Communications*. 2014;48:118-22. doi: [org/10.1016/j.elecom.2014.09.002](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2014.09.002)
- [38] Li J, Yuan X, Lin C, Yang Y, Xu L, Du X, et al. Achieving High Pseudocapacitance of 2D Titanium Carbide (MXene) by Cation Intercalation and Surface Modification. *Advanced Energy Materials*. 2017;7(15):1602725. doi: [org/10.1002/aenm.201602725](https://doi.org/10.1002/aenm.201602725)
- [39] Yang Q, Xu Z, Fang B, Huang T, Cai S, Chen H, et al. MXene/graphene hybrid fibers for high performance flexible supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(42):22113-9. doi: [org/10.1039/C7TA07999K](https://doi.org/10.1039/C7TA07999K)
- [40] Wang Y, Dou H, Wang J, Ding B, Xu Y, Chang Z, et al. Three-dimensional porous MXene/layered double hydroxide composite for high performance supercapacitors. *Journal of Power Sources*. 2016;327:221-8. doi: [org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.062](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.062)
- [41] Wen Y, Rufford TE, Chen X, Li N, Lyu M, Dai L, et al. Nitrogen-doped  $Ti_3C_2Tx$  MXene electrodes for high-performance supercapacitors. *Nano Energy*. 2017;38:368-76. doi: [org/10.1016/j.nanoen.2017.06.009](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.06.009)
- [42] Sun L, Fu Q, Pan C. Hierarchical porous "skin/skeleton"-like MXene/biomass derived carbon fibers heterostructure for self-supporting, flexible all solid-state supercapacitors. *Journal of Hazardous Materials*. 2021;410:124565. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2020.124565](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124565)
- [43] Liu Z, Wang L, Xu Y, Guo J, Zhang S, Lu Y. A  $Ti_3C_2Tx@PEDOT$  composite for electrode materials of supercapacitors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2021;881:114958. doi: [org/10.1016/j.jelechem.2020.114958](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114958)
- [44] Yan J, Ma Y, Zhang C, Li X, Liu W, Yao X, et al. Polypyrrole-MXene coated textile-based flexible energy storage device. *RSC Advances*. 2018;8(69):39742-8. doi: [10.1039/C8RA08403C](https://doi.org/10.1039/C8RA08403C)
- [45] Zhang X, Shao B, Guo A, Gao Z, Qin Y, Zhang C, et al. Improved electrochemical performance of  $CoO_x-NiO/Ti_3C_2T_x$  MXene nanocomposites by atomic layer deposition towards high capacitance supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;862:158546. doi: [org/10.1016/j.jallcom.2020.158546](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158546)
- [46] Liang W, Zhitomirsky I. MXene-carbon nanotube composite electrodes for high active mass asymmetric supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry A*. 2021;9(16):10335-44. doi: [org/10.1039/D0TA12485K](https://doi.org/10.1039/D0TA12485K)
- [47] Ma L, Zhao T, Xu F, You T, Zhang X. A dual utilization strategy of liginosulfonate for MXene asymmetric supercapacitor with high area energy density. *Chemical Engineering Journal*. 2021;405:126694. doi: [org/10.1016/j.cej.2020.126694](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126694)
- [48] Mahmood M, Rasheed A, Ayman I, Rasheed T, Munir S, Ajmal S, et al. Synthesis of ultrathin  $MnO_2$  nanowire-intercalated 2D-MXenes for high-performance hybrid supercapacitors. *Energy & Fuels*. 2021;35(4):3469-78. doi: [org/10.1021/acs.energyfuels.0c03939](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03939)


- [49] Chen X, Liu Y, Zhou Q, Su F. Facile synthesis of  $\text{MnO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{CC}$  as positive electrode of all-solid-state flexible asymmetric supercapacitor. *ChemistrySelect*. 2020;5(46):14768-75. doi: [org/10.1002/slct.202004181](https://doi.org/10.1002/slct.202004181)
- [50] Yu L, Hu L, Anasori B, Liu Y-T, Zhu Q, Zhang P, et al. MXene-bonded activated carbon as a flexible electrode for high-performance supercapacitors. *ACS Energy Letters*. 2018;3(7):1597-603 doi: [org/10.1021/acsenergylett.8b00718](https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b00718)
- [51] Miao J, Zhu Q, Li K, Zhang P, Zhao Q, Xu B. Self-propagating fabrication of 3D porous MXene-rGO film electrode for high-performance supercapacitors. *Journal of Energy Chemistry*. 2021;52:243-50. doi: [org/10.1016/j.jechem.2020.04.015](https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.015)
- [52] Mirzaee M, Dehghanian C. Effect of different types of electrochemical methods on the super capacitor properties of thin graphene oxide reduced by electrochemical method. *Journal of Advanced Materials and Technologies*. 2020;9(2):35-42. doi: [org/10.30501/jamt.2020.185410.1031](https://doi.org/10.30501/jamt.2020.185410.1031)

## سنتر نانوذره‌های روی دی‌اکسید دوپه‌شده با نقره با دو روش سل-ژل و هم‌رسوبی و مقایسه ویژگی فیزیکی-شیمیایی و فعالیت‌های پادباکتری آن‌ها

میترا شعبانی‌نیا<sup>۱</sup>، منوچهر خراسانی<sup>۲\*</sup> و سحر بنی‌یعقوب<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکترای شیمی معدنی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۲. استادیار دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران.
۳. استادیار شیمی معدنی، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۲ بازنگری: اسفند ۱۴۰۲ پذیرش: شهریور ۱۴۰۳

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044876>

### چکیده

در این پژوهش، نانوذره‌های روی دی‌اکسید دوپه‌شده با نقره (Ag-ZnO) با دو روش سل-ژل و هم‌رسوبی سنتز و ویژگی پادباکتری نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO بررسی شدند. طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) گروه عاملی آن‌ها را شناسایی و تایید کرد که نقره با نانوذره‌های روی اکسید دوپه شده است. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از پراش پرتو ایکس (XRD) ساختار و ترتیب شش‌ضلعی را برای نانوذره‌های سنتز شده با هر دو روش نشان داد. بررسی ریخت سطح و تعیین اندازه و ترکیب نانوذره‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. تصویرهای SEM نشان‌دهنده حضور نانوذره‌های انبوه‌شده در هر دو روش بود، ولی در روش سل-ژل ریخت نانوذره‌ها به pH محلول پیش‌ساز بستگی داشت. تغییر ریخت صفحه مانند به میله مانند زمانی که pH محیط از ۷ به ۱۰ افزایش یافت، مشاهده شد. فعالیت‌های پادباکتری نانوذره‌های سنتز شده علیه باکتری‌های اشریشیا کلی به‌عنوان باکتری گرم منفی و استافیلوکوکوس اورئوس به‌عنوان باکتری گرم مثبت با روش انتشار دیسک ارزیابی و مشاهده شد که فعالیت پادباکتری ZnO با دوپه کردن Ag به‌طور چشمگیری بهبود یافت. همچنین، این نانوذره‌ها در مقابل باکتری‌های گرم مثبت ویژگی پادباکتری بیشتری نشان دادند.

**واژه‌های کلیدی:** نانوذره‌های روی دی‌اکسید دوپه‌شده با نقره، سل-ژل، هم‌رسوبی، ویژگی پادباکتری.

### مقدمه

دلیل نسبت بالای سطح به حجم درمقایسه با ذره‌های بزرگتر با ترکیب شیمیایی مشابه، از لحاظ زیستی فعال‌تر هستند [۱]. نانوذره‌های معدنی مانند نقره، مس، تیتانیوم و روی، به دلیل

پیشرفت‌های اخیر در زمینه نانوفناوری منجر به تولید طیف وسیعی از عوامل پادمیکروبی شده است. نانوذره‌ها به

شیمیایی<sup>۱</sup> [۲۱]، لایه نشانی به روش نهشت تبخیر گرمایی<sup>۲</sup> [۲۲]، رسوبدهی شیمیایی<sup>۳</sup> یا هم‌رسوبی<sup>۴</sup> [۲۳] و غیره به‌کار گرفته شده‌اند.

بیشتر این شیوه‌ها در مقیاس بزرگ به‌کار گرفته نشده‌اند، ولی روش‌های سنتز شیمیایی به‌دلیل سنتز مواد با خلوص بالا، سادگی، هزینه کم، خطر کم، رشد در دمای به‌نسبت پایین و بازدهی بالا به‌طور گسترده‌ای به‌کار گرفته شده‌اند [۱۴ و ۲۵]. می‌توان گفت که روش هم‌رسوبی، یکی از اصلی‌ترین روش‌های شیمیایی ساخت نانوذره‌ها است. با این فرایند، ویژگی‌هایی مانند ساختار و ریخت‌شناسی نانوساختارها را می‌توان واپایش کرد. این روش آماده‌سازی به دلایل متعددی مانند ارزان بودن، کم خطر بودن و قابلیت آسان برای تولید در مقیاس صنعتی جذاب است. افزون‌براین، عامل‌های فرایند مانند دما، زمان و pH محلول آماده‌شده می‌تواند به‌طور موثر ویژگی فرآورده‌های نانوذره را واپایش کند [۲۶]. روش سل-ژل یکی از متداول‌ترین روش‌ها برای سنتز نانوذره‌های Ag-ZnO است [۲۷ تا ۲۹]. زیرا این روش همگنی و ویژگی نوری خوبی تولید می‌کند و واپایش ترکیب آسان، دمای پایین و هزینه‌های تجهیزات کمی دارد. لی و همکارانش [۳۰] نشان دادند که شرایط حل‌شدن اثر ویژه‌ای بر اندازه نانوذره‌های روی اکسید دارد. ساگر و همکارانش [۳۱] ادعا کردند که افزایش pH محلول‌ها (از اسیدی تا قلیایی) موجب رشد فیلم روی اکسید می‌شود. سیتی سالوا و همکارانش پودر نانوذره‌های روی اکسید را با روش سل-ژل در محلول آبی در مقادیر متفاوت pH اسیدی (از ۶ تا قلیایی ۱۱) سنتز کردند. همه نمونه‌ها ویژگی ساختاری، ریخت‌شناسی و نوری خوبی داشتند [۳۲]. سرتار و همکارانش سنتز و ویژگی‌های نانوذره‌های Ag-ZnO با روش هم‌رسوبی را گزارش دادند. اندازه بلوری نانوذره‌های محاسبه‌شده با افزایش مقدار نقره

کاربرد و تاثیر مثبت بر ریزاندامگان‌های بیماری‌زا، جالب‌ترین نانوذره‌ها هستند [۲ تا ۵]. برپایه پژوهش‌ها، نانوذره‌های نقره در مقایسه با سایر نانوذره‌های فلزی، فعالیت پادباکتری بیشتری دارند. یون‌های نقره قابلیت ایجاد اثر عقیم‌سازی باکتری‌ها و جلوگیری از رشد یا حتی نابودکنندگی باکتری‌ها را دارند. در بین نانوذره‌ها توجه زیادی به نانواکسیدها شده است [۶ تا ۸]. در سال‌های اخیر توجه ویژه‌ای به نانوذره‌های روی اکسید به‌دلیل ویژگی نوری، الکترونیکی و شیمیایی بی‌همتای آن شده است. روی اکسید نقش محوری در فعالیت پادباکتری دارد. در راستای این نکته، کم هزینه و زیست‌سازگار بودن و قدرت کاتالیزتی بالای آن است [۹ و ۱۰]. ویژگی روی اکسید به روش سنتز بستگی دارد. رشد روی اکسید به‌شدت تحت‌تاثیر شرایط خارجی مانند دمای واکنش، غلظت واکنش، مقدار pH محلول است [۱۱ و ۱۲].

با وجود مزایای متفاوت روی اکسید، داشتن یک کاف نوار بزرگ (۳۲۷eV) استفاده از آن را به منطقه فرابنفش (UV) محدود و در ناحیه مرئی نیز محدودیت ایجاد می‌کند. برای بهبود واکنش روی اکسید به نور مرئی، روش‌های متعددی شامل دوپه‌کردن روی اکسید با فلزهای انتقالی، فلزهای نادرخاکی و غیرفلزها به‌کار گرفته شده‌اند [۱۳ و ۱۴]. یکی از آن‌ها دوپه‌کردن روی اکسید با فلزهای نجیب و فلزهای انتقالی مانند پلاتین، آهن، مس، طلا، نقره و... است. این فلزها طول موج موردنیاز را از گستره فرابنفش به گستره نور مرئی منتقل می‌کنند. دوپه‌شدن نقره بر سطح اکسیدهای فلزی به‌کار گرفته‌شده موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیزتی می‌شوند [۱۵ تا ۱۸].

فعالیت‌های پادباکتری در روی اکسید خالص به مقدار چشمگیری با ترکیب نقره بهبود می‌یابد. بسیاری از روش‌ها توسط پژوهشگران برای سنتز مواد نانوساختار روی اکسید مانند روش سل-ژل [۱۹]، الکتروشیمیایی [۲۰]، نهشت بخار

1. Chemical Vapor Deposition (CVD)      2. Thermal evaporation deposition      3. Chemical precipitation      4. Co-precipitation



سنتز نانوذره‌های روی دی اکسید دوپه شده با نقره با دو...

یک محلول آبی ۰/۳ مولار روی اکسید دو آبه در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و حدود ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم‌زده شد. پس از گذشت زمان واکنش، ۵۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۷۵ مولار به صورت قطره‌ای افزوده شد. محلول به دست آمده ۴ ساعت به طور مداوم هم‌زده شد. پس از ۴ ساعت، رسوبات ته‌نشین شده با گریزانه جدا شد و چندین بار با آب مقطر و اتانول شسته شدند تا از ناخالصی آزاد شوند. پس از گریزانه، نمونه‌ها در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در طول شب خشک شدند. سپس، نمونه‌ها در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت کلسینه شدند تا نانوذره‌های ZnO به دست آیند.

#### سنتز نانوذره‌های Ag-ZnO با روش هم‌رسوبی

برای دوپه کردن نقره، مقدار مورد نیاز از نقره نیترات (۵ درصد وزنی ZnO) به روی استات در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب افزوده و مخلوط حدود ۳۰ دقیقه در دمای اتاق هم‌زده شد. pH محلول روی استات و نقره نیترات پس از هم‌زدن، ۶ بود. سپس، ۵۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۷۵ مولار سدیم هیدروکسید به صورت قطره‌ای به محلول بالا افزوده و محلول به دست آمده، ۴ ساعت به طور پیوسته در دمای اتاق هم‌زده شد. این محلول پس از هم‌زدن ۱۰ بود. جداسازی مخلوط به دست آمده با گریزانه انجام و رسوب به دست آمده با آب یون‌زدوده و اتانول چند بار شسته شد. سپس، نمونه در طول شب در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک و در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت کلسینه شد تا نانوذره‌های Ag-ZnO به دست آید.

#### سنتز نانوذره‌های ZnO با روش سل-ژل

یک محلول آبی ۰/۳ مولار روی استات دو آبه در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل و حدود ۶۰ دقیقه در دمای اتاق هم‌زده شد. ۵۰ میلی‌لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۷۵ مولار به صورت قطره‌ای به این محلول افزوده و به مدت ۴ ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد و سپس، برای مدت ۴۸ ساعت پیرسازی

افزایش می‌یابد [۳۳]. بررسی‌های انجام شده توسط خدانشناس و همکارانش در رابطه با شکل نانوذره‌ها نشان داد که نانوذره‌های مثلثی شکل، اثر پادباکتری بالاتری نسبت به نانوذره‌های کروی و میله‌ای دارند [۳۴]. همچنین، نتیجه‌های پژوهش‌ها، ارتباط معکوس بین اندازه نانوذره‌های نقره و ویژگی پادباکتری آن‌ها را گزارش کردند، یعنی با کاهش اندازه نانوذره‌ها، ویژگی پادباکتری آن‌ها افزایش می‌یابد. به دلیل اینکه با کاهش اندازه نانوذره‌ها، احتمال برهم‌کنش با سطح باکتری‌ها افزایش و در نتیجه اثر پادباکتری نانوذره‌ها افزایش می‌یابد [۳۵ و ۳۶].

با توجه به اینکه اصلاح ویژگی و بهبود فعالیت پادباکتری به شدت وابسته به روش سنتز است. بررسی تاثیر روش تهیه بر روی فعالیت پادباکتری Ag-ZnO ارزشمند است. در این پژوهش، نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO با فرایند هم‌رسوبی و سل-ژل در دو pH متفاوت تهیه و مقایسه شده‌اند. ویژگی فیزیکی پودرهای تهیه شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) مشخص و فعالیت پادباکتری آن‌ها با روش انتشار دیسک<sup>۱</sup> در برابر باکتری‌های اشریشیا کلی<sup>۲</sup> و استافیلوکوکوس اورئوس<sup>۳</sup> بررسی شد.

#### بخش تجربی

مواد

روی استات دو آبه فراورده شرکت مرک به عنوان منبع روی، اتانول ۹۹ درصد، سدیم هیدروکسید، نقره نیترات به عنوان منبع نقره استفاده شدند.

#### سنتز نانوذره‌های ZnO با روش هم‌رسوبی

1. Disk diffusion method

2. E. Coli

3. S. aureus

۴۰۰۰ تایید شد. ساختار بلوری نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO با پراش پرتو ایکس (XRD) و به وسیله دستگاه STOE مدل STADI MP با منبع تابش CuK $\alpha$  با طول موج ۱.۵۹ Å بررسی شد. ریخت‌شناسی سطح، اندازه ذره‌ها و ترکیب نانوذره‌های Ag-ZnO با میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱</sup> مدل ۴۴۰I ساخت شرکت Leo انگلستان) بررسی شد.

#### تعیین فعالیت پادباکتری

فعالیت پادباکتری نانوذره‌های ZnO خالص و Ag-ZnO علیه باکتری‌های اشریشیا کلی یک نوع باکتری گرم منفی و استفیلوکوکوس اورئوس یک نوع باکتری گرم مثبت با روش نفوذ دیسک انجام شد. در این مطالعه، آگار مولر-هینتون به عنوان یک محیط آگار مواد مغذی استفاده شد. یکی از معیارها برای گروه‌بندی باکتری‌ها رنگ‌آمیزی این نمونه‌ها برپایه پاسخ به روش رنگ آمیزی گرم است. رنگ‌آمیزی گرم یکی از مهم‌ترین و متداول‌ترین روش‌های رنگ‌آمیزی در تشخیص مقدماتی شناسایی جنس باکتری و تهیه پادزیست مناسب، به‌کارگرفته شد. این روش بر مبنای تفاوت‌های اساسی در ساختار دیواره سلولی صورت می‌گیرد. باکتری‌های گرم مثبت دارای دیواره سلولی شبکه مانند ضخیم ساخته شده از پپتیدوگلیکان<sup>۲</sup> و فاقد چربی هستند، درحالی‌که باکتری‌های گرم منفی دارای لایه‌های پپتیدوگلیکان ظریف‌تر و غشای خارجی غنی از چربی هستند [۳۷].

#### نتیجه‌ها و بحث

##### طیف‌های FTIR

طیف‌های FTIR نانوذره‌های ZnO سنتز شده و نانو ذره‌های Ag-ZnO سنتز شده در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. نوار پهن مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH) در گستره ۳۳۹۳ تا ۳۵۴۳  $\text{cm}^{-1}$  برای همه نمونه‌ها با تفاوت کمی

شد. پس از آن، ژل به دست آمده چندین بار با اتانول و آب یون زدوده شسته شد. در نهایت، ژل در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در طی شب خشک و در مدت یک ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شد تا بلورهای روی اکسید به دست آمدند.

##### سنتز نانوذره‌های Ag-ZnO با روش سل ژل

یک محلول آبی ۰/۳ مولار روی استات دو آبه را در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل و حدود ۶۰ دقیقه در دمای اتاق هم‌زده شد. ۰/۶۶ گرم نقره نترات (۵ درصد وزنی ZnO) را در ۲۰۰ میلی لیتر آب مقطر حل و محلول به دست آمده را به محلول روی استات دو آبه افزوده و مخلوط ۳۰ دقیقه هم‌زده شد. Ph محلول به دست آمده به ۶ رسید. سپس، ۵۰ میلی لیتر محلول سدیم هیدروکسید ۰/۷۵ مولار به صورت قطره‌ای به آن افزوده و پس از ۴ ساعت هم‌زدن در دمای اتاق، برای مدت ۴۸ ساعت پیرسازی شد. pH نهایی به ۷ رسید. پس از این مدت، ژل به دست آمده چندین بار با اتانول و آب بدون یون شسته شد. در پایان ژل در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در طی تمام شب خشک و سپس، یک ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شد تا پودرهای Ag-ZnO به دست آید. همچنین، یک بار دیگر این آزمایش با همین واکنشگرها، ولی با افزودن محلول سود ۰/۷۵ مولار اضافی تا حدی که pH محلول به ۱۰ برسد، انجام شد. ژل به دست آمده چندین بار با اتانول و آب بدون یون شسته شد و در دمای ۷۰ درجه سلسیوس در طی تمام شب خشک و سپس، در مدت یک ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سلسیوس کلسینه شد. بنابراین، با تغییر مقدار آب، سدیم هیدروکسید و pH محلول، به جای رسوب، ژل تشکیل شد.

##### روش‌های شناسایی نمونه سنتز شده

ترکیب و گروه‌های عاملی Ag-ZnO نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO با طیف‌سنجی FTIR (Thermo Nicolet)، مدل NEXUS، ایالات متحده آمریکا) در گستره ۴۰۰ تا  $\text{cm}^{-1}$

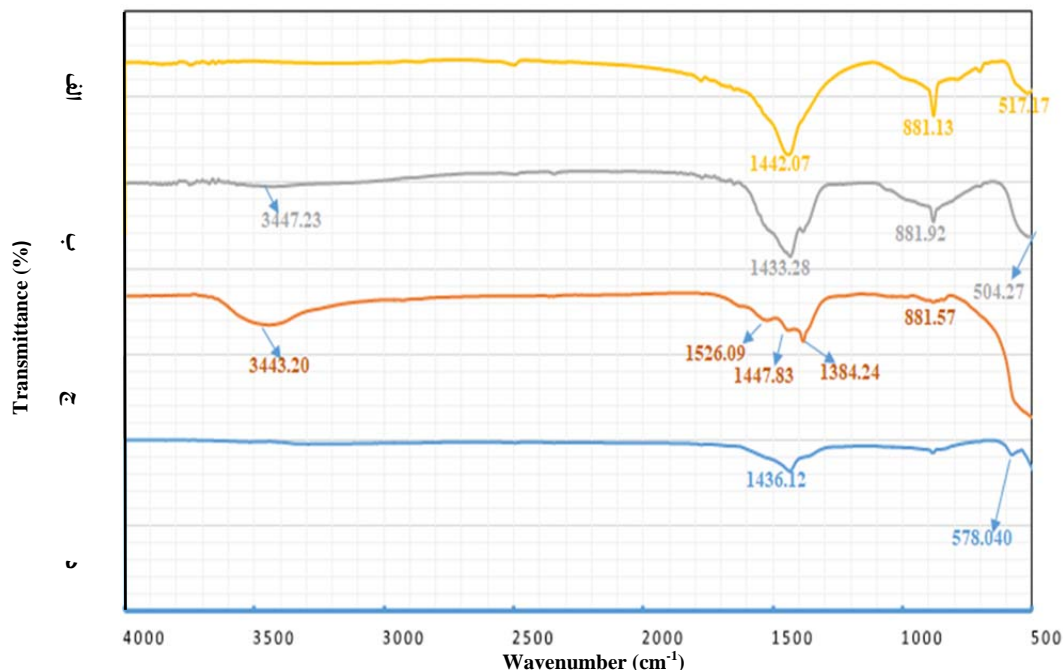
1. Scanning Electron Microscope (SEM)

2. Peptidoglycan

سنتز نانوذره‌های روی دی اکسید دوپه شده با نقره با دو...

پدیدار شده در عددهای موج پایین‌تر طیف‌های نمونه‌های دوپه شده در مقایسه با نمونه دوپه نشده مشاهده می‌شود. این تغییر جزئی می‌تواند به دلیل دوپه شدن ZnO با Ag باشد که طول پیوند را تغییر داده است [۴۲]. نوارهای ضعیف نزدیک به  $900\text{ cm}^{-1}$  نیز می‌تواند مربوط به ارتعاش‌های کششی و خمشی ZnO و ZnO دوپه شده با Ag باشد [۴۳]. همان‌طور که مقدار pH محلول روی استات دو آبه با سدیم هیدروکسید افزایش می‌یابد، نوار مربوط به ارتعاش CO به سمت بالا و پایین تغییر می‌کند که ناشی از تغییر ساختاری در ریخت نمونه است.

در شدت آن‌ها مشاهده می‌شود [۳۸ تا ۴۰]. این نوار مربوط به هیدروکسیل‌های سطحی و همچنین، مولکول‌های آبی که به احتمال به دلیل رطوبت اتمسفری بر سطح نانوذره‌های Ag-ZnO جذب شده‌اند، است. نوارهای مشاهده شده بین  $1350$  و  $1450\text{ cm}^{-1}$  به کشش متقارن C-O مربوط به روی کربوکسیلات نسبت داده می‌شوند. این نوارها به دلیل ریخت‌های ساختاری متنوع در شرایط قلیایی جابه‌جا می‌شوند [۴۱]. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های کششی Zn-O در گستره  $500$  تا  $550\text{ cm}^{-1}$  پدیدار شده‌اند که نشان می‌دهد تبدیل ZnO به  $\text{Zn(OH)}_2$  انجام شده است. تغییر جزئی در نوارهای



شکل ۱ طیف‌های FTIR نانوذرات روی اکسید سنتز شده (الف) و روی اکسید دوپه شده با ۵ درصد نقره با روش هم‌رسوبی (ب) و روش سل-ژل در pHهای ۷ (ج) و ۱۰ (د)

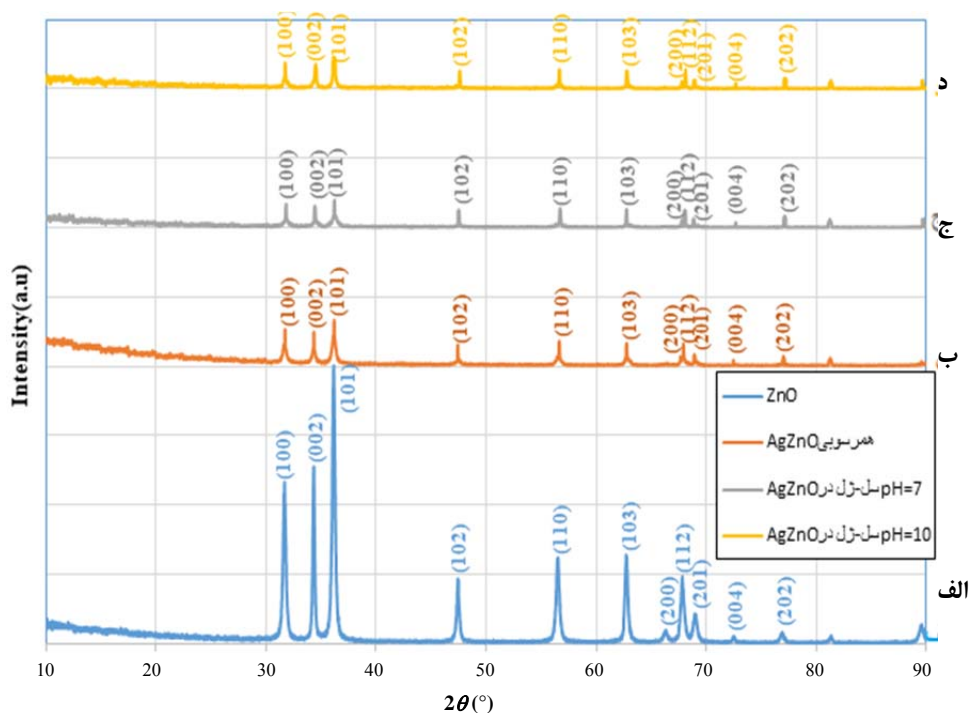
الگوها قله‌های بسیار شدید و تیزی را نشان می‌دهند که برپایه نشانک‌های معمول ZnO هستند و به خوبی با ساختار نوع ورتزیت شش ضلعی ZnO (کارت JCPDS شماره ۰۵۷۶-۷۵)

الگوهای پراش پرتو ایکس

الگوهای XRD نانوذره‌های ZnO سنتز شده و نانوذره‌های ZnO دوپه شده با Ag در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. همه

مشخص قله‌های پراش نشان می‌دهد که نمونه‌ها بسیار بلوری هستند [۴۴]. نقره تمایل به اشغال هردو موقعیت Zn (جانشینی و بینابینی) را دارد. کاهش موقعیت قله زمانی مشاهده می‌شود که یک عنصر با شعاع یونی بزرگ‌تر از  $Zn^{2+}$  در محل‌های جانشینی شبکه بلوری ZnO جایگزین شود.

همخوانی دارند. هیچ قله‌ای که بیانگر ناخالصی در الگوها باشد، مشاهده نمی‌شود. افزون‌براین، شدت بالاتر و پهنای باریک‌تر قله‌های ZnO در الگو نشان می‌دهد که فراورده‌های به‌دست آمده تبلور خوبی دارند. تفاوت بین شعاع  $Ag^+$  و  $Zn^{2+}$  حلالیت  $Ag^+$  را در شبکه ZnO محدود می‌کند. گسترش خط تیز و



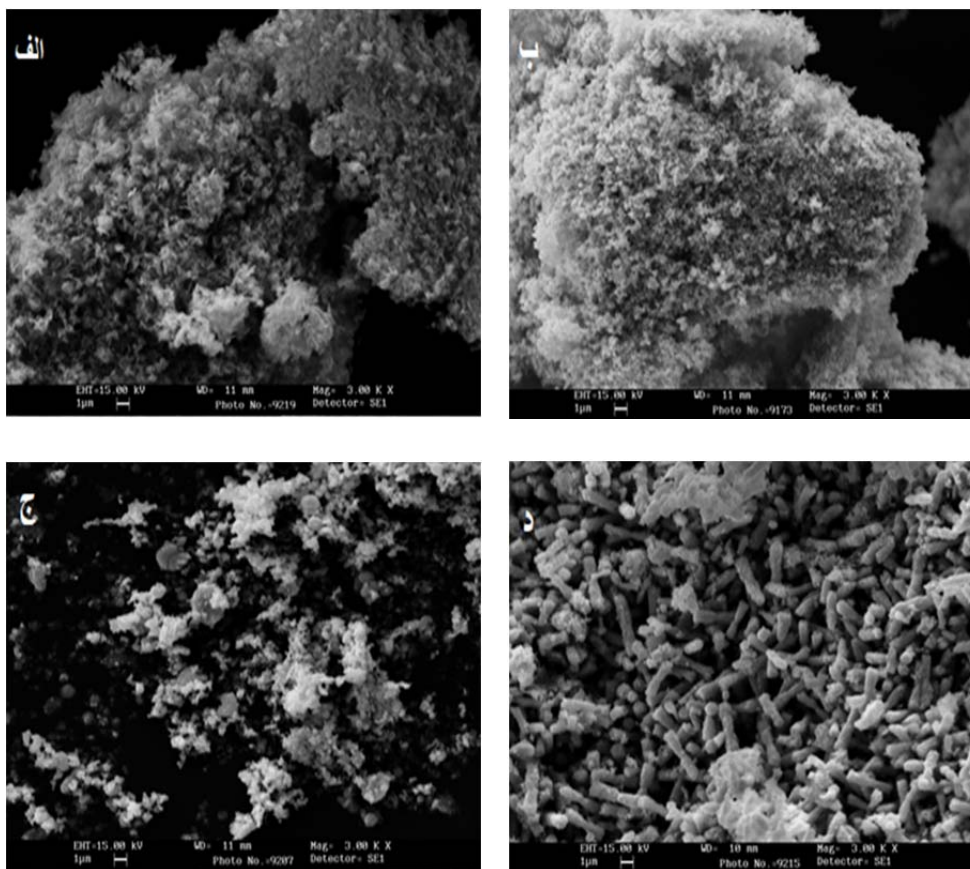
شکل ۲ الگوهای XRD برای نانوذرات روی اکسید (الف) و روی اکسیدهای دوپه‌شده با ۵ درصد نقره به روش هم‌رسوبی (ب) و به روش سل-ژل در pHهای ۷ (ج) و ۱۰ (د)

به تقریب مشابه هستند. تصویر SEM نانوذره‌های Ag-ZnO سنتز شده با روش سل-ژل در pH برابر با ۱۰، نانومیله‌هایی با ساختار بلوری را نشان می‌دهد که اندازه و شکل نامنظمی دارند. در روش سل-ژل ریخت نانوذره‌های Ag-ZnO به pH محلول پیش‌ساز بستگی دارد. تغییر از ریخت صفحه مانند به میله مانند زمانی مشاهده می‌شود که مقدار pH از ۷ به ۱۰ افزایش می‌یابد.

#### تصویرهای SEM

تصویرهای SEM نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO سنتز شده با دو روش هم‌رسوبی و سل-ژل در دو pH متفاوت ۷ و ۱۰ در شکل ۳ (الف تا د) نشان داده شده‌اند. این تصویرها نانوذره‌های ZnO را به صورت خوشه‌های ذره‌های ریز نشان می‌دهند که با گزارش‌های پیشین همخوانی دارد [۴۵ و ۱۰]. تصویرهای الف و ب به روشی مشخص می‌کند که نانوذره‌های ZnO خالص و دوپه‌شده به روش هم‌رسوبی، تجمع یافته و

سنتز نانوذره‌های روی دی اکسید دوپه شده با نقره با دو...



شکل ۳ تصویرهای SEM نانوذره‌های ZnO سنتز شده با روش هم‌رسوبی (الف) و نانوذره‌های Ag-ZnO سنتز شده با روش هم‌رسوبی (ب) و با روش سل ژل در pHهای برابر با ۷ (ج) و ۱۰ (د)

پادباکتری بیشتری نشان می‌دهند که این را می‌توان به تفاوت‌های ساختاری در دیواره سلولی بیرونی بین باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی نسبت داد. جدول ۱ نتیجه‌های تاثیر نانوذره‌های روی اکسید دوپه شده با نقره در برابر باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری‌های گرم منفی اشریشیا کلی را نشان می‌دهد.

همان‌طور که مشاهده می‌شود نانوذره‌های ZnO خالص ویژگی پادباکتری دارند که با دوپه کردن آن با نقره این ویژگی افزایش می‌یابد. همچنین، نانوذره‌های روی اکسید در مقابل هر دو باکتری ویژگی پادباکتری دارند، ولی بر روی باکتری گرم

روش انتشار دیسکی

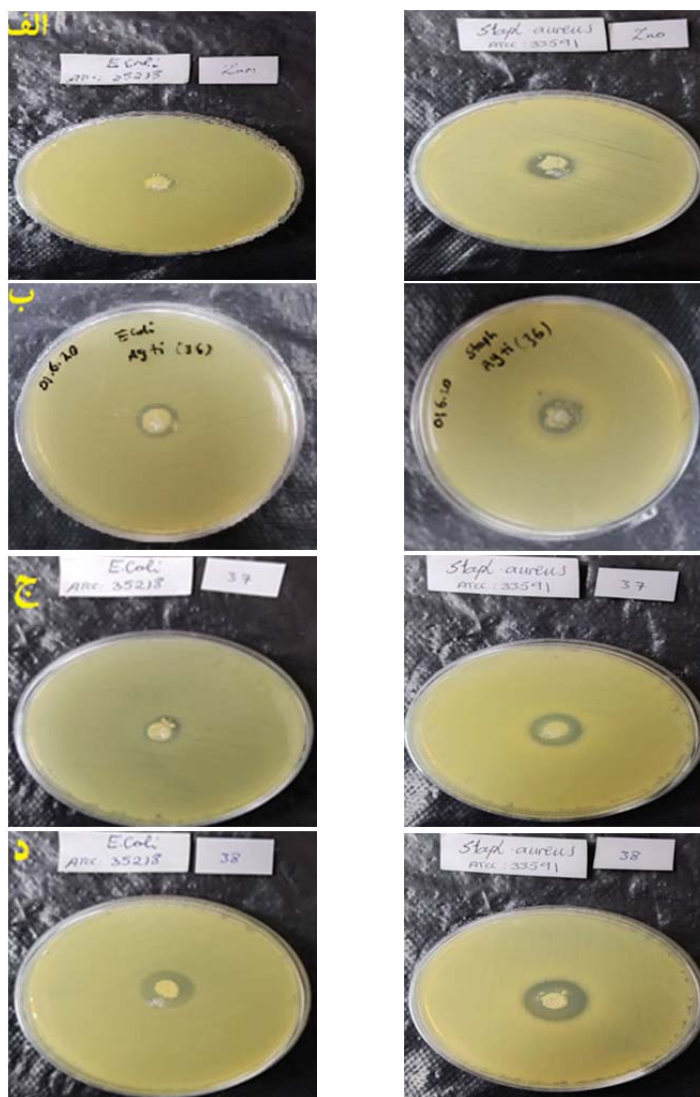
فعالیت‌های پاد باکتری Ag-ZnO در برابر باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس و باکتری‌های گرم منفی اشریشیا کلی بررسی شدند (شکل ۴).

تمام صفحه‌های آگار از نظر بصری برای وجود رشد باکتری بررسی شدند، و قطر مناطق مهارى بر حسب سانتی‌متر اندازه گیری شد. همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، نانوذره‌های ZnO خالص و دوپه شده در مقابل هر دو نوع باکتری از خود ویژگی پادباکتری نشان می‌دهند، ولی در مقابل باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس از خود ویژگی



افزون برآن، ویژگی پادباکتری نانوذره‌های Ag-ZnO تهیه‌شده با روش سل-ژل در pH برابر با ۱۰ بر روی هردو باکتری بیشتر از بقیه نانوذره‌ها روی است.

مثبت استافیلوکوکوس اورئوس نسبت به باکتری گرم منفی اشیریشیا کلی اثر بیشتری می‌گذارند.



شکل ۴ فعالیت پادباکتری و تعیین قطر منطقه مهار نانوذره‌های ZnO خالص (الف) و Ag-ZnO سنتز شده با روش هم‌رسوبی (ب) و با روش سل-ژل در pHهای برابر با ۷ (ج) و ۱۰ (د) بر روی باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس و اشیریشیا کلی

سنتز نانوذره‌های روی دی اکسید دوپه شده با نقره با دو...

جدول ۱ قطر منطقه مهار باکتری‌های استافیلوکوکوس اورئوس و اشیریشیا کلی با نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO سنتز شده با روش‌های هم‌رسوبی و سل-ژل در دو pH متفاوت ۷ و ۱۰

قطر منطقه مهار (cm)		نوع نانوذره‌ها
استافیلوکوکوس اورئوس	اشیریشیا کلی	
۱٫۵	۱٫۱	ZnO خالص
۱٫۶	۱٫۵	Ag-ZnO سنتز شده با روش هم‌رسوبی
۱٫۷	۱٫۲	Ag-ZnO سنتز شده با روش سل-ژل در pH = ۷
۲٫۰	۱٫۸	Ag-ZnO سنتز شده با روش سل-ژل در pH = ۱۰

بودند. هرچندکه ریخت سطح نمونه‌های ZnO دوپه نشده فشرده‌گی کمتری داشتند. اندازه و ریخت نانوذره‌های سنتز شده با روش سل-ژل می‌تواند با تغییر pH طراحی شود. تغییر از ریخت صفحه مانند به میله مانند زمانی مشاهده شد که pH از ۷ به ۱۰ افزایش می‌یابد. نانوذره‌های ZnO خالص و دوپه شده در مقابل باکتری‌های گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس از خود ویژگی پادباکتری بیشتری نسبت به باکتری‌های گرم منفی اشیریشیا کلی نشان دادند. ویژگی پادباکتری نانوذره‌های Ag-ZnO سنتز شده با روش سل-ژل در pH برابر با ۱۰ بر روی هر دو باکتری بیشتر از نانوذره‌های روی اکسید سنتز شده بود. ویژگی نانوذره‌های روی اکسید دوپه شده با نقره به شدت به روش سنتز و شرایط در طول سنتز بستگی داشت و رشد این نانوذره‌ها به شدت تحت تاثیر شرایط خارجی مانند دمای واکنش، غلظت واکنش و مقدار pH محلول بود.

## نتیجه‌گیری

در این مقاله، مقایسه بین دو روش (هم‌رسوبی و سل-ژل) برای به دست آوردن نانوذره‌های Ag-ZnO گزارش شده است. به روشنی مشاهده شد که روش آماده‌سازی بر ویژگی‌های خاص نانوذره‌ها مانند ریخت، اندازه ذره‌ها و مساحت سطح ویژه تاثیر می‌گذارد. نتیجه‌های به دست آمده از پراش پرتو ایکس در هر دو روش نشان داد که در نانوذره‌های ZnO و Ag-ZnO ساختار ورتزیت شش ضلعی مشاهده می‌شود. بررسی گروه‌های عاملی موجود در نانوذره‌های Ag-ZnO با طیف FTIR نمونه‌ها تایید کرد که نقره به خوبی با نانوذره‌های روی اکسید دوپه شده است. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه‌ها تغییرهای چشمگیری را در ریخت نانوذره‌ها به دست آمده نشان داد. ریخت نانوذره‌های ZnO خالص و دوپه شده با روش هم‌رسوبی به تقریب مشابه

- [1] Esmailzadeh H, Sang Poor P, Khaksar R, Shahraz F. The effect of ZnO nanoparticles on the growth of *Bacillus subtilis* and *Escherichia coli* O157:H7. *Journal of Food Technology & Nutrition*. 2014;11(3):21-28.
- [2] Sukumaran P, Poulouse EK. Silver nanoparticles: mechanism of antimicrobial action, synthesis, medical applications, and toxicity effects. *International Nano Letters*. 2012;2(1):2-10. doi: [org/10.1186/2228-5326-2-32](https://doi.org/10.1186/2228-5326-2-32).
- [3] Wan X, Wang T, Dong Y, He D. Development and application of TiO<sub>2</sub> nanoparticles coupled with silver halide. *Journal of Nanomaterials*. 2014;2014(29):5. doi: [org/10.1155/2014/908785](https://doi.org/10.1155/2014/908785).
- [4] Chen S, Guo Y, Chen S, Ge Z, Yang H, Tang J. Fabrication of Cu/TiO<sub>2</sub> nanocomposite: toward an enhanced antibacterial performance in absence of light. *Materials Letters*. 2012;83:154-157. doi: [org/10.1016/j.matlet.2012.06.007](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.06.007)
- [5] Vaseem M, Umar A, Hahn YB. ZnO nanoparticles: Growth, properties, and applications in Metal Oxide Nanostructures and their Applications. Edited by Umar A, Hahn Y-B. USA: American Scientific Publishers; 2010.
- [6] Murray CB, Kagan CR, Bawendi MG. Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close packed nanocrystal assemblies. *Annual Review of Materials Science*. 2000;30:545-610. doi: [org/10.1146/annurev.matsci.30.1.545](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.545)
- [7] Cermenati L, Dondi D, Fagnoni M, Albin A. Titanium dioxide photocatalysis of adamantane. *Tetrahedron*. 2003;59(34):6409-6414. doi: [org/10.1016/S0040-4020\(03\)01092-5](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)01092-5)
- [8] Kumar R, Rana D, Umar A, Sharma P, Chauhan S, Chauhan MS. Ag-doped ZnO nanoellipsoids: Potential scaffold for photocatalytic and sensing applications. *Talanta*. 2015;137:204-213. doi: [org/10.1016/j.talanta.2015.01.039](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.01.039)
- [9] H. Morkoç H, Ozgur U. Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology. Germany: Wiley-VCH; 2009. doi: [org/10.1002/9783527623945](https://doi.org/10.1002/9783527623945)
- [10] Jayabharathi J, Karunakaran C, Kalaiarasi V, Ramanathan P. Nano ZnO, Cu-doped ZnO, and Ag-doped ZnO assisted generation of light from imidazole. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2014;295:1-10. doi: [org/10.1016/j.jphotochem.2014.09.002](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.09.002)
- [11] Li WJ, Shi EW, Zhang WZ, Yin ZW. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. *Journal of Crystal Growth* 1999;203(1):186-196. doi: [org/10.1016/S0022-0248\(99\)00076-7](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00076-7)
- [12] Sekiguchi T, Haga K, Inaba K. ZnO films grown under the oxygen-rich condition. *Journal of Crystal Growth* 2002;214-215:68-71. doi: [org/10.1016/S0022-0248\(00\)00062-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00062-2).
- [13] Samadi M, Zirak M, Naseri A, Khorashadizade E, Moshfegh AZ. Recent progress on doped ZnO nanostructures for visible-light photocatalysis. *Thin Solid Films* 2016;605:2-19. doi: [org/10.1016/j.tsf.2015.12.064](https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.12.064)
- [14] Yin Q, Qiao R, Tong G. Preparation and photocatalytic application of ion-doped ZnO functional nanomaterials. *Progress in Chemistry*. 2014;26 (10):1619-1632. doi: [10.7536/PC140452](https://doi.org/10.7536/PC140452)
- [15] Bechambi O, Chalbi M, Najjar W, Sayadi S. Photocatalytic activity of ZnO doped with Ag on the degradation of endocrine disrupting under UV irradiation and the investigation of its antibacterial activity. *Applied Surface Science* 2015;347:414-420. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2015.03.049](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.03.049)
- [16] Elango M, Deepa M, Subramanian R, Mohame Musthafa A. Synthesis, characterization of polyindole/Ag-ZnO nanocomposites and its antibacterial activity. *Journal of Alloys and Compounds* 2017;696:391-401. doi: [org/10.1016/j.jallcom.2016.11.258](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.258)

- [17] Hastir A, Kohli N, Singh RC. Ag doped ZnO nanowires as highly sensitive ethanol gas sensor. *Materials Today: Proceedings*. 2017;4(9):9476–94. doi: [org/10.1016/j.matpr.2017.06.207](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.207)
- [18] Jakob M, Levanon H, Kamat PV. Charge distribution between UV-Irradiated TiO<sub>2</sub> and gold nanoparticles: Determination of Shift in the Fermi Level. *Nano Letters* 2003;3(3):353–358. Doi: [org/10.1021/nl0340071](https://doi.org/10.1021/nl0340071)
- [19] Hasnidawani JN, Azlina HN, Norita H, Bonnia NN, Ratim S, Ali ES. Synthesis of ZnO nanostructures using sol-gel method. *Procedia Chemistry*. 2016;19:211–216. doi: [org/10.1016/j.proche.2016.03.095](https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.095)
- [20] Patella B, Moukri N, Regalbuto G, Cipollina C, Pace E, Vincenzo SD, Aiello G, O’Riordan A, Inguanta R. Electrochemical synthesis of zinc oxide nanostructures on flexible substrate and application as an electrochemical immunoglobulin-g immunosensor. *Materials*. 2022;15(3):713. doi: [org/10.3390/ma15030713](https://doi.org/10.3390/ma15030713)
- [21] Wu JJ, Liu S-C. Catalyst-free growth and characterization of ZnO nanorods. *Journal of Physical Chemistry B*. 2002;106(37):9546–9551. doi: [org/10.1021/jp025969j](https://doi.org/10.1021/jp025969j)
- [22] Yao BD, Chan YF, Wang N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. *Applied Physics Letters*. 2002;81(4):757–759. doi: [org/10.1063/1.1495878](https://doi.org/10.1063/1.1495878)
- [23] Adam R-E, Pozina G, Willander M, Nur O. Synthesis of ZnO nanoparticles by co-precipitation method for solar driven photodegradation of Congo red dye at different pH. *Photonics and Nanostructures-Fundamentals and Applications*. 2018;32:11–18. doi: [org/10.1016/j.photonics.2018.08.005](https://doi.org/10.1016/j.photonics.2018.08.005)
- [24] Goswami M, Adhikary NC, Bhattacharjee S. Effect of annealing temperatures on the structural and optical properties of zinc oxide nanoparticles prepared by chemical precipitation method. *Optik*. 2018;158:1006–15. doi: [org/10.1016/j.ijleo.2017.12.174](https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2017.12.174)
- [25] Parra MR, Haque FZ. Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. *Journal of Materials Research and Technology*. 2014;3(4):363–369. doi: [org/10.1016/j.jmrt.2014.07.001...012020](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2014.07.001...012020)
- [26] Raj KP, Sadayandi K. Effect of temperature on structural, optical and photoluminescence studies on ZnO nanoparticles synthesized by the standard co-precipitation method. *Physica B: Condensed Matter*. 2016;487:1–7. doi: [org/10.1016/j.physb.2016.01.020](https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.01.020)
- [27] Hu Z, Oskam G, Penn RL, Pesika N, Searson PC. The influence of anion on the coarsening kinetics of ZnO nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*. 2003;107(14):3124–3130.
- [28] Meulenkamp EA. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles. *The Journal of Physical and Chemistry B*. 1998;102(29):5566–5572
- [29] Oskam G. Metal oxide nanoparticles: Synthesis, characterization and application. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2006;37:161–164. doi: [org/10.1007/s10971-005-6621-2](https://doi.org/10.1007/s10971-005-6621-2)
- [30] Li WJ, Shi EW, Fukuda T. Particle size of powders under hydrothermal conditions. *Crystal Research and Technology* 2003 October; 38(10):847–858. doi: [org/10.1002/crat.200310103](https://doi.org/10.1002/crat.200310103)
- [31] Sagar P, Shishodia P.K, Mehra R.M. Influence of pH value on the quality of sol–gel derived ZnO films. *Applied Surface Science*. 2007;253(12):5419–5424. doi: [org/10.1016/j.apsusc.2006.12.026](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.12.026)
- [32] Alias SS, Ismail AB, Mohamad AA. Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol–gel centrifugation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;499(2):231–237. doi: [org/10.1016/j.jallcom.2010.03.174](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.03.174)
- [33] Srithar A, Kannan JC, Senthil TS. Preparation and Characterization of Ag doped ZnO nanoparticles and its antibacterial applications. *Journal of Advances in*

- Chemistry. 2017;13(6):6273-6279. doi: [org/10.24297/jac.v13i6.5699](https://doi.org/10.24297/jac.v13i6.5699)
- [34] Khodashenas B. The influential factors on antibacterial behaviour of copper and silver nanoparticles. *Indian Chemical Engineer*. 2016;58(3):224-239. doi: [org/10.1080/00194506.2015.1026950](https://doi.org/10.1080/00194506.2015.1026950)
- [35] Choi O, Hu Z. Size dependent and reactive oxygen species related nanosilver toxicity to nitrifying bacteria. *Environmental Science & Technology*. 2008;42(12):4583-4588. doi: [org/10.1021/es703238h](https://doi.org/10.1021/es703238h)
- [36] Carlson C, Hussain SM, Schrand AM, Braydich-Stolle LK, Hess KL, Jones RL, Schlager JJ. Unique cellular interaction of silver nanoparticles: Size-dependent generation of reactive oxygen species. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008;112(43):13608-13619. doi: [org/10.1021/jp712087m](https://doi.org/10.1021/jp712087m)
- [37] Steward K. Gram positive vs gram negative. *Technology Networks: Immunology & Microbiology*. 2019 August.
- [38] Ambrozic G, Skapin S.D, Zigon M, Orel Z.C, The formation of zinc oxide nanoparticles from zinc acetylacetonate hydrate in tert -butanol : A comparative mechanistic study with isomeric C<sub>4</sub> alcohols as the media. *Materials Research Bulletin*. 2011;46(12):2497-2501. doi: [org/10.1016/j.materresbull.2011.08.018](https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.08.018)
- [39] Salahuddin NA, Kemary MEI, Ibrahim EM. Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles via precipitation method: Effect of annealing temperature on particle size. *Nanoscience and Nanotechnology*. 2015;5(4):82-88. doi: [10.5923/j.nn.20150504.02](https://doi.org/10.5923/j.nn.20150504.02)
- [40] Noei H, Qiu H, Wang Y, Loffler E, Woll C, Muhler M. The identification of hydroxyl groups on ZnO nanoparticles by infrared spectroscopy. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009;10(47):7092-7097. doi: [org/10.1039/b811029h](https://doi.org/10.1039/b811029h)
- [41] Usui H. Surfactant concentration dependence of structure and photocatalytic properties of zinc oxide rods prepared using chemical synthesis in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009;336(2):667-674. doi: [org/10.1016/j.jcis.2009.04.060](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.04.060)
- [42] Wahab R, Ansari SG, Kim YS, Dar MA, Shin H-S. Synthesis and characterization of hydrozincite and its conversion into zinc oxide nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008;461(1):66-71. doi: [org/10.1016/j.jallcom.2007.07.029](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.07.029)
- [43] Kayani ZN, Anwar M, Saddiqe Z, Riaz S, Naseem S. Biological and optical properties of sol-gel derived ZnO using different percentages of silver contents. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 2018;171:383-390. doi: [org/10.1016/j.colsurfb.2018.07.055](https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.07.055)
- [44] Chauhan R, Kumar A, Chaudhary RP. Photocatalytic studies of silver doped ZnO nanoparticles synthesized by chemical precipitation method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2012;63(3):546-553. doi: [org/10.1007/s10971-012-2818-3](https://doi.org/10.1007/s10971-012-2818-3)
- [45] Wang ZL. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2004;16(25):829-858. doi: [org/10.1088/0953-8984/16/25/R01](https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/25/R01).




## زیست‌سنتز نانوجندسازه مغناطیسی Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs با عصاره آبی ریشه گیاه بابا آدم جنگلی (فیل گوش) و کاربرد آن در سنتز مشتق‌های جدید اسپروپیرولولوپیریدین با ویژگی‌های پاداکسندگی و پادباکتری

خاطره خندان بارانی<sup>۱\*</sup>، فاطمه شیخ‌الاسلامی فراهانی<sup>۲</sup>، زهرا عزیزی<sup>۳</sup> و زینت السادات حسینی<sup>۴</sup>

۱. استادیار گروه شیمی، واحد زاهدان، دانشگاه آزاد اسلامی، زاهدان، ایران.
۲. استادیار گروه شیمی، واحد فیروزکوه، دانشگاه آزاد اسلامی، فیروزکوه، ایران.
۳. دانشیار گروه شیمی، واحد کرج، دانشگاه آزاد اسلامی، کرج، ایران.
۴. دانشیار گروه شیمی، واحد قائم شهر، دانشگاه آزاد اسلامی، قائم شهر، ایران.

دریافت: خرداد ۱۴۰۲ بازنگری: مرداد ۱۴۰۲ پذیرش: شهریور ۱۴۰۳

 <https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044823>

### چکیده

در سال‌های اخیر استفاده از عصاره‌های گیاهی در سنتز نانوذره‌های فلزی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. در این پژوهش، زیست‌سنتز نانوجندسازه مغناطیسی Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs با عصاره آبی ریشه گیاه بابا آدم جنگلی که نقش کاهنده و پایدارکننده دارد، انجام شد. برای شناسایی نانوکاتالیست تهیه‌شده، روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) به‌کارگرفته شد. نانوجندسازه مغناطیسی Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs به‌عنوان یک کاتالیست با کارایی بالا برای تهیه یک خانواده جدید از اسپروپیرولولوپیریدین عامل‌دارشده با ویژگی پاداکسندگی و پادباکتری از راه واکنش‌های تراکمی تک‌ظرف ایزاتین، آمین‌های نوع اول، اتیل ۲،۴-دی‌اکسو-۴-اریل بوتانوات، آمونیم استات و ترکیب‌های استیلنی فعال در حلال آب و دمای اتاق استفاده شد. ویژگی پاداکسندگی برخی از ترکیب‌های تهیه‌شده با رادیکال ۲،۴-دی‌فنیل-۱-پیکریل‌هیدرازیل (DPPH) بررسی شد. همچنین، در این کار پژوهشی، فعالیت پادباکتری ترکیب‌های سنتز شده در مجاور باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی بررسی شد و با استرپتومایسین و جنتامایسین به‌عنوان دو داروی پادباکتری استاندارد مقایسه شد. زمان کوتاه واکنش، مراحل خالص‌سازی آسان و بازده بالای فرآورده‌ها از مزایای این روش هستند.

**واژه‌های کلیدی:** کاتالیست آلی فلزی ناهمگن، عصاره آبی ریشه گیاه بابا آدم جنگلی، ایزاتین، ترکیب‌های استیلنی فعال.

به دلیل ساختار شیمیایی آن‌ها می‌توانند اثر منفی رادیکال‌های آزاد را کاهش داده یا از بین ببرند، ویژگی پاداکسندگی دارند. بسیاری از بیماری‌ها مانند بیماری‌های قلبی عروقی، روده التهابی، سرطان، پیری و آلزایمر [۲۴ تا ۲۶] می‌توانند با ترکیب‌هایی با ویژگی پاداکسندگی پیشگیری یا کاهش داده شوند. در سال‌های اخیر، زیست‌شناسان، شیمی‌دان‌های دارویی برای محافظت از افراد در برابر این بیماری‌ها، ترکیب‌های پاداکسندگی مصنوعی جدید و اقتصادی را کشف کردند. همچنین، در حال حاضر باکتری‌ها به دلیل مقاومت در برابر داروها مشکل‌های چشمگیری در کارایی بسیاری از بیماری‌های واگیر ایجاد کرده‌اند. بنابراین، کشف راه‌های جدید برای از بین بردن این پاتوژن‌ها حائز اهمیت است. در نتیجه، پژوهش‌های فعلی بر مطالعه اثرهای پادباکتری ترکیب‌های تهیه‌شده جدید متمرکز شده است. در این کار پژوهشی، با توجه به سنتز ترکیب‌های ناجورحلقه گزارش شده [۲۷ تا ۳۹]، روشی جدید و موثر برای تهیه برخی از مشتق‌های اسپیرولولوپیریدین (6) با بازده عالی از راه واکنش‌های چندجزئی ایزاتین (1)، آمین نوع اول (2)، اتیل ۲،۴-دی‌اکسو-۴-ریل بوتانوات (3)، آمونیم استات (4) و ترکیب‌های استیلنی فعال (5) در کنار کاتالیست  $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{MWCNTs}$  و  $\text{Et}_3\text{N}$  در حلال آب و دمای اتاق بررسی شد (شکل ۱).

## بخش تجربی

### مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

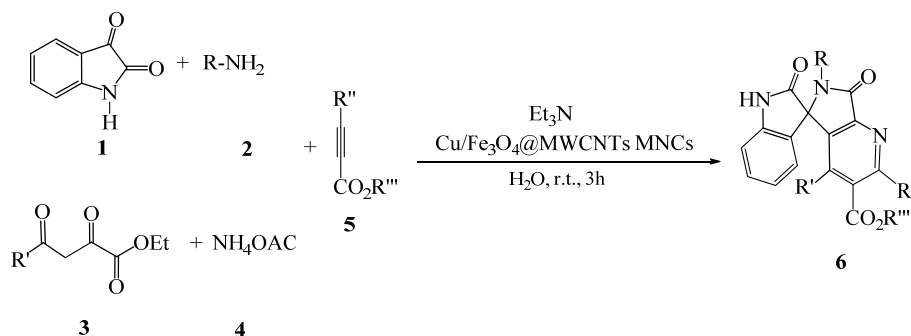
واکنشگرها و مواد مربوط به بررسی ویژگی زیستی از شرکت مرک تهیه شدند و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. برای تعیین خلوص واکنشگرها و پیشرفت واکنش‌ها از سوانگاری لایه نازک (TLC) استفاده شد. افزون‌بر آن، جداسازی فرآورده‌ها از راه شستشو با حلال اتر و تبلور مجدد انجام شد. برای شناسایی فرآورده‌های به‌دست‌آمده، روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریبه (FTIR)،  $^1\text{H}$  NMR و  $^{13}\text{C}$  NMR، طیف‌سنجی جرمی و تجزیه عنصری و برای اندازه‌گیری نقاط ذوب، دستگاه

ترکیب‌های ناجورحلقه به دلیل طیف گسترده‌ای از فعالیت‌های زیستی مانند پادمالاریا [۱]، پاد باکتری [۲]، پاد تومور [۳]، پاد سرطان [۴]، پاد افسردگی [۵]، ضد ویروسی [۶]، پاددیابت [۷]، پادالتهاب [۸] و پادویروس ایدز [۹]، جایگاه برجسته‌ای در شیمی دارویی دارند. افزون بر این، در زمینه علم مواد [۱۰]، علم رنگ‌ها و رنگدانه‌ها [۱۱] و همچنین، در شیمی کشاورزی مشارکت دارند [۱۲]. بنابراین، انگیزه چشمگیری برای توسعه راه‌بردهای مصنوعی کارآمد برای تولید این ترکیب‌ها وجود دارد. واکنش‌های چندجزئی در کنار نانوکاتالیست‌ها به دلیل اهمیت بسیار بالای آن در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۳ تا ۱۵] زیرا که واکنش‌های چندجزئی راه‌های متنوعی را برای ایجاد پیوندهای جدید باز می‌کنند که منجر به تشکیل ساختارهای ناجورحلقه‌ای متنوع با ویژگی‌های زیستی گوناگونی می‌شود. همچنین بازده فرآورده‌ها در واکنش‌های چندجزئی نسبت به واکنش‌های چندمرحله‌ای بیشتر است [۱۶ تا ۱۸] و می‌توانند انجام شوند. نانوساختارهای اکسیدهای فلزهای واسطه به دلیل ویژگی‌های بی‌همتا مانند سطح ویژه بالا، پایداری شیمیایی و فعالیت الکتروشیمیایی در مقیاس نانو با کاربردهای زیاد و ارزشمند [۱۹] به‌طور گسترده استفاده شده‌اند. همچنین، نانولوله‌های چنددیواره  $\text{MWCNT}$  به دلیل داشتن بسیاری از ویژگی‌ها مانند سطح بزرگ و ظرفیت جذب بالا [۲۰]، به‌عنوان بستر به‌کارگرفته می‌شوند. نانوذره‌های آهن اکسید مغناطیسی به دلیل واکنش‌پذیری بالا و بازیافت آسان، بسیار موردتوجه هستند. جداسازی مغناطیسی روشی سریع‌تر و مؤثرتر از روش جداسازی سنتی مانند گریزانه و صافش است و به جداسازی کاتالیست از محیط واکنش کمک می‌کند [۲۱ تا ۲۳]. موضوع دیگر در این پژوهش، ارزیابی فعالیت پاداکسندگی در برخی از مشتق‌های سنتز شده اسپیرولولوپیریدین است. به‌طورمعمول ترکیب‌هایی که

زیست سنتز نانوجندسازه مغناطیسی  $Cu/Fe_3O_4@MWCNTs$  با عصاره آبی ریشه...

تحلیگر CHN-O-Rapid Heraeus انجام شد. همچنین، برای شناسایی نانوکاتالیست  $Cu/Fe_3O_4@MWCNTs$  تهیه شده، روش‌های XRD، FESEM، TEM، EDS و VSM که دستگاه‌های مربوط ساخت شرکت فیلیپس (پانالیتیکال) بودند، به کار گرفته شد.

Electrothermal 9100 به کار برده شد. طیف‌های FTIR با طیف‌سنج Shimadzu IR-460 و طیف‌های  $^1H$  NMR،  $^{13}C$  با دستگاه BRUKER AVANCE FT-NMR با فرکانس 500 MHz و در حلال  $CDCl_3$  و طیف‌های جرمی با طیف‌سنج Finnigan-MAT-8430 در پتانسیل یونش 70 eV ثبت شدند. تجزیه عنصری C، H و N برای ترکیب‌های سنتز شده با یک



شکل ۱ طرح‌واره سنتز اسپروپیروپیریدین‌های عامل دار شده

نانولوله‌های کربنی چنددیواره را در ۱۰۰ میلی‌لیتر عصاره آبی ریشه گیاه فیل‌گوش ریخته و مخلوط به مدت ۴۵ دقیقه در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس تحت امواج فراصوت قرار داده شد. پس از خنک شدن تا دمای محیط، فرآورده چندین بار به ترتیب با آب و اتانول شسته شد و  $Cu/Fe_3O_4@MWCNTs$  MNCs تهیه شده با میدان مغناطیسی خارجی جداسازی شد.

روش عمومی برای تهیه مشتق‌های اسپروپیروپیریدین

#### 6a-6h

مخلوط ایزاتین (1) (۱ میلی‌مول، ۰/۱۴۷ گرم) و آمین نوع اول (2) (۱ میلی‌مول) در کنار کاتالیست سنتز شده (۰/۰۲ گرم) و تری‌اتیل‌آمین (۰/۱ میلی‌مول، ۰/۰۱ گرم) در آب و در دمای اتاق به مدت ۳۰ دقیقه با همزن مغناطیسی چرخانده شد. در یک ظرف دیگر اتیل ۲،۴-دی‌اکسو-۴-اریل بوتانوات (3) (۱ میلی‌مول) و آمونیم استات (4) (۱ میلی‌مول، ۰/۰۷۷ گرم) به مدت ۲۵ دقیقه در کنار کاتالیست سنتز شده در آب در دمای اتاق

روش تهیه نانوجندسازه مغناطیسی  $Cu/Fe_3O_4@MWCNTs$  با عصاره آبی ریشه گیاه بابا آدم جنگلی<sup>۱</sup> یا فیل‌گوش

آهن (III) کلرید (۱/۵ گرم) در ۳۰ میلی‌لیتر عصاره آبی ریشه گیاه فیل‌گوش در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس در فلاسک ته‌گرد به مدت ۵ ساعت حل شد. سپس تا دمای اتاق خنک شد و به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج فراصوت قرار گرفت و برای حذف مواد آلی ناخواسته به مدت ۱۰ دقیقه با سرعت ۷۰۰۰ دور در دقیقه گریزانه و سپس صاف شد. رسوب چندبار با آب مقطر و اتانول (۹۶٪) شسته و سپس خشک شد. سپس، رسوب خشک شده در دمای ۳۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت گرمادهی شد. نانوذره‌های مغناطیسی  $Fe_3O_4$  تولید شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق خشک شدند. سپس ۰/۱ گرم  $Fe_3O_4$  تولید شده، ۱/۵ گرم مس (II) کلرید و ۰/۱ گرم

ارزیابی فعالیت پاداکسندگی ترکیب‌های 6a-6d با روش کاهش یون آهن (III)

این آزمایش برپایه قدرت کاهش یون آهن (III) با نمونه‌ها پایه‌گذاری شده است. توانایی نمونه‌ها برای کاهش یون آهن (III) با به‌کارگیری روش یلدریم<sup>۲</sup> و همکارانش [۴۲] استفاده شد. یک میلی‌لیتر از نمونه‌ها با ۲/۵ میلی‌لیتر بافر فسفات (pH = ۶/۶ و ۰/۲ M) و ۲/۵ میلی‌لیتر پتاسیم فریک سیانید مخلوط و به مدت ۳۰ دقیقه در دمای درجه سلسیوس ۵۰ گرمادهی شدند. سپس، ۲/۵ میلی‌لیتر تری‌کلرواستیک اسید به محلول پیشین افزوده و جداسازی به مدت ۱۰ دقیقه با گریزان انجام شد. در پایان ۲/۵ میلی‌لیتر آب مقطر و ۰/۵ میلی‌لیتر آهن (III) کلرید به محلول پیشین افزوده شد. جذب نمونه‌ها در ۷۰۰ نانومتر تعیین شد. آزمون‌های پاداکسندگی برای هر نمونه سه بار تکرار شد. برای محاسبه‌ها نرم‌افزار SPSS<sup>۳</sup> به کار گرفته شد.

مطالعه فعالیت پادباکتریایی اسپیرولولوپیریدین‌های سنتز شده برای این کار، روش انتشار دیسک و باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی برای بررسی اثر پادباکتریایی اسپیرولولوپیریدین‌های سنتز شده بر دو باکتری بکارگرفته شد. همه باکتری‌ها از مجموعه کشت نوع ایرانی (PTCC<sup>۴</sup>) تهیه شدند. باکتری‌های آماده‌شده به مدت ۱۶ تا ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سلسیوس از راه رساندن باکتری به کدورت معادل استاندارد مک فارلند شماره ۰/۵ کشت داده شدند. دو استاندارد استرپتومایسین و جنتامایسین با غلظت ۴۰ گرم در میلی‌لیتر برای مقابله با باکتری‌ها استفاده شدند. تعلیق باکتریایی برپایه کدورت استاندارد مک فارلند شماره ۰/۵ (حدود  $1/8 \times 1/8$  CFU/ml) تولید شد و با سواب سترون روی آگار مولر هینتون کشت داده شد. برای ارزیابی فعالیت پادباکتریایی اسپیرولولوپیریدین‌های سنتز شده، غلظت ۱۵ تا ۳۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر از آن‌ها روی دیسک‌های خالی سترون ریخته شدند.

همزده و پس از این زمان به ظرف اول افزوده و مخلوط جدید به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. سپس، ترکیب استیلنی فعال (5) ۵ (۱ میلی‌مول) به مخلوط افزوده شد و مخلوط جدید به مدت ۱ ساعت همزده شد. پس از پایان واکنش که با سوانگاری لایه نازک (TLC) و حلال (هگزان-AcOEt، ۶:۱) تایید شد، کاتالیز با میدان مغناطیسی خارجی جدا و جامد باقی‌مانده با صافش جدا شد و در EtOAc (اتیل استات) حل شد و با استفاده از سوانگاری ستونی فرآورده مورد نظر جداسازی و خالص‌سازی شد.

مطالعه فعالیت پاداکسندگی اسپیرولولوپیریدین‌ها با به‌دام‌نداختن رادیکال ۲،۲-دی‌فنیل-۱-پیکریل‌هیدرازین (DPPH) ترکیب‌های 6a-6d

روش شیمادا [۴۰] و همکارانش برای تعیین فعالیت به دام‌نداختن رادیکال آزاد با نمونه‌ها، به کار گرفته شد. فعالیت پاداکسندگی این ترکیب‌ها با رادیکال DPPH برپایه روش گزارش شده توسط شیمادا اندازه‌گیری شد. غلظت‌های متفاوت از هر نمونه (۱۰۰-۱۰۰۰ میکروگرم بر میلی‌لیتر) به مقدار یکسان (۳ میلی‌لیتر) به ۱ میلی‌لیتر محلول متانولی DPPH یک میلی‌مولار افزوده شد. برای وایایش، نمونه با ۳ میلی‌لیتر متانول جایگزین می‌شود. نمونه‌ها در دمای اتاق و در محیط تاریک نگه داشته می‌شوند و جذب نمونه‌ها بعد از ۳۰ دقیقه اندازه‌گیری و ۵۱۷ نانومتر نشان داده شد. بوتیل‌هیدروکسی تولوئن (BHT) و ۲-ترشیوبوتیل‌هیدروکینون (TBHQ) به‌عنوان پاداکسندگی سنتزی استاندارد به کار گرفته شدند. درصد بازداری رادیکال برپایه معادله ۱ محاسبه شد (ین<sup>۱</sup> و همکارانش) [۴۱].

$$I = [(AB-AS)/AB] \times 100 \quad (1)$$

که در آن I درصد بازداری DPPH، AB جذب نمونه واپایش (صفر دقیقه) و AS جذب نمونه مورد آزمایش در پایان واکنش (پس از ۳۰ دقیقه)

2.26 (3 H, s, Me), 3.77 (3 H, s, MeO), 3.85 (3 H, s, MeO), 7.24 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 7.7 Hz, CH), 7.37 (1 H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, CH), 7.43 (1 H, t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 7.56 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH), 7.87 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH), 7.96 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH). <sup>13</sup>C NMR (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 21.5 (Me), 51.6 (MeO), 52.7 (MeO), 58.5 (C), 59.6 (C), 111.3 (CH), 112.3 (CN), 113.4 (CN), 119.5 (C), 121.5 (CH), 123.7 (CH), 126.6 (2 CH), 131.4 (2 CH), 132.5 (CH), 133.7 (C), 134.6 (C), 136.5 (C), 141.2 (C), 143.5 (C), 146.7 (C), 147.3 (C), 151.4 (C), 164.2 (C=O), 165.6 (C=O), 187.6 (C=O), 189.7 (C=O), 190.5 (C=O); EIMS (70 eV, m/z (%)): 519 (M<sup>+</sup>, 10), 475 (78), 31 (100); Anal. Calcd for C<sub>29</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (519.47, wt. %), C: 67.05, H: 3.30, N: 8.09, found, C: 67.17, H: 3.42, N: 8.23.

دی متیل ۴-(۴-تیل فنیل)-۶-متیل-۲،۷-دی اکسو-۷،۶-دی هیدروآسپیرول[ایندولین-۳،۵-پیرولول[۳،۴-b]پیریدین-۲،۳-دی کربوکیسیلات (6c):

پودر زرد کمرنگ، نقطه ذوب: ۱۴۳ تا ۱۴۵ درجه سلسیوس، بازده سنتز: ۹۶ گرم (۸۵ درصد)، تجزیه عنصری و داده‌های طیفی:

FTIR (KBr, ν<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3268, 1739, 1725, 1698, 1489, 1386 and 1295; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 1.28 (3 H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, Me), 2.85 (2 H, q, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, CH<sub>2</sub>), 3.76 (3 H, s, MeO), 3.85 (3 H, s, MeO), 7.24 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH), 7.36 (1 H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, CH), 7.45 (1 H, t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 7.53 (1 H, t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 7.85 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH), 7.95 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH); <sup>13</sup>C NMR (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 15.7 (Me), 28.5 (CH<sub>2</sub>), 51.4 (MeO), 52.3 (MeO), 58.5 (C), 60.2 (C), 110.8 (CH), 111.5 (CN), 112.7 (CN), 120.3 (C), 121.8 (CH), 124.2 (CH), 127.3 (2 CH), 131.5 (CH), 133.5 (C), 136.3 (2 CH), 137.6 (C), 140.5 (C), 143.6 (C), 144.7 (C), 147.6 (C), 148.5 (C), 151.4 (C), 162.8 (C=O), 163.5 (C=O), 187.6 (C=O), 189.7 (C=O), 190.5 (C=O). EIMS (70 eV, m/z (%)): 533 (M<sup>+</sup>, 10), 489 (68), 31 (100); Anal. Calcd. for C<sub>30</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (533.50), C: 67.54, H: 3.59, N: 7.88, found, C: 67.72, H: 3.74, N: 7.98.

پلیت‌ها در گرم‌خانه در دمای ۳۷ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت گرمادهی شدند. قطر ناحیه بازدارنده اندازه‌گیری و با استاندارد مقایسه شد.

## نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌های فراورده‌های سنتز شده

دی متیل ۴-(۴-متوکسی فنیل)-۶-متیل-۲،۷-دی اکسو-۷،۶-دی هیدروآسپیرول[ایندولین-۳،۵-پیرولول[۳،۴-b]پیریدین-۲،۳-دی کربوکیسیلات (6a):

پودر زرد کمرنگ، نقطه ذوب: ۱۴۲ تا ۱۴۴ درجه سلسیوس، بازده سنتز: ۹۹ گرم (۸۷ درصد)، تجزیه عنصری و داده‌های طیفی:

FTIR (KBr, ν<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3345, 1736, 1727, 1587, 1486, 1392 and 1297; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 3.18 (3 H, s, MeN), 3.82 (3 H, s, MeO), 3.84 (3 H, s, MeO), 3.91 (3 H, s, MeO), 6.92 – 6.99 (3 H, m, 3 CH), 7.18 (1 H, t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, CH), 7.28 (1 H, t, <sup>3</sup>J = 7.5 Hz, CH), 7.44 (2 H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2 CH), 10.23 (1 H, s, NH); <sup>13</sup>C NMR (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 29.7 (MeN), 52.3 (MeO), 52.5 (MeO), 55.3 (MeO), 71.3 (C), 111.4 (CH), 114.0 (2 CH), 123.9 (CH), 124.8 (CH), 125.9 (C), 126.3 (C), 128.8 (CH), 128.9 (C), 129.5 (C), 131.0 (2 CH), 138.3 (C), 141.3 (C), 142.2 (C), 143.7 (C), 159.5 (C), 160.7 (C=O), 165.7 (C=O), 165.9 (C=O), 173.3 (C=O); EIMS (70 eV): m/z (%) = 487 (M<sup>+</sup>, 15), 31 (100); Anal. Calcd. for C<sub>26</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (487.47, wt. %), C: 64.06, H: 4.34, N: 8.62, found, C: 64.18, H: 4.48, N: 8.83.

دی متیل ۴-(۴-متیل فنیل)-۶-متیل-۲،۷-دی اکسو-۷،۶-دی هیدروآسپیرول[ایندولین-۳،۵-پیرولول[۳،۴-b]پیریدین-۲،۳-دی کربوکیسیلات (6b):

پودر زرد کمرنگ، نقطه ذوب: ۱۲۸ تا ۱۳۰ درجه سلسیوس، بازده سنتز: ۹۶ گرم (۸۷ درصد)، تجزیه عنصری و داده‌های طیفی:

FTIR (KBr, ν<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3235, 1739, 1727, 1589, 1487, 1368 and 1295; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm):



132.3 (CH), 133.6 (CH), 134.0 (2 CH), 134.8 (C), 139.6 (C), 140.5 (C), 142.3 (C), 146.5 (C), 157.6 (C), 163.5 (C=O), 187.6 (C=O), 189.2 (C=O), 191.4 (C=O); EIMS (70 eV, m/z (%)): = 461 (M<sup>+</sup>, 15), 417 (84), 31 (100); Anal. Calcd. for C<sub>27</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (461.10, wt. %), C: 70.28, H: 3.28, N: 9.11, found (wt. %), C: 70.42, H: 3.43, N: 9.25.

متیل ۴-(۴-متوکسی فنیل)-۶-متیل-۲،۷-دی اکسو-۷،۶-دی هیدروآسپیرول[ایندولین-۳،۵-پیرولول] [۳،۴-b] پیریدین-۳،۲-دی کربو کسيلات (6d):

پودر زرد کمرنگ، نقطه ذوب: ۱۳۷ تا ۱۳۹ درجه سلسیوس، بازده سنتز: ۸۵ گرم (۸۰ درصد)، تجزیه عنصری و داده‌های طیفی:

FTIR (KBr, v<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3286, 1740, 1726, 1598, 1487, 1375 and 1287. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 3.75 (3 H, s, MeO), 3.87 (3 H, s, MeO), 7.06 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH), 7.36 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 7.42 (1 H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, CH), 7.57 (1 H, t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 7.65 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH), 7.86 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 8.12 (1 H, s, CH); <sup>13</sup>C NMR (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 52.5 (MeO), 55.6 (MeO), 57.2 (C), 59.5 (C), 110.6 (CH), 111.4 (CN), 112.7 (CN), 117.2 (2 CH), 118.7 (2 CH), 121.5 (CH), 122.7 (C), 123.6 (CH), 130.6 (C), 132.4 (CH), 134.5 (C), 140.2 (C), 141.7 (C), 143.3 (C), 146.5 (C), 157.4 (C), 158.5 (CH), 165.2 (C=O), 188.2 (C=O), 189.6 (C=O), 192.4 (C=O); EIMS (70 eV, m/z (%)): 477 (M<sup>+</sup>15), 433 (64), 31 (100). Anal. Calcd. for C<sub>27</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub> (477.43, wt. %), C: 67.93, H: 3.17, N: 8.80, found (wt. %), C: 68.15, H: 3.32, N: 8.96.

دی متیل ۴-(۴-نیترو فنیل)-۶-متیل-۲،۷-دی اکسو-۷،۶-دی هیدروآسپیرول [ایندولین-۳،۵-پیرولول] [۳،۴-b] پیریدین-۳،۲-دی کربو کسيلات (6g):

پودر زرد، نقطه ذوب: ۱۵۸ تا ۱۶۰ درجه سلسیوس، بازده سنتز: ۹۳ گرم (۷۸ درصد)، تجزیه عنصری و داده‌های طیفی:

FTIR (KBr, v<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3486, 1743, 1725, 1587, 1486, 1364 and 1297; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 3.76 (3 H, s, MeO), 3.85 (3 H, s, MeO), 7.32 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 7.42 (1 H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, CH), 7.56 (1 H, t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 7.75 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH),

دی اتیل ۴-(۴-متیل فنیل)-۶-متیل-۲،۷-دی اکسو-۷،۶-دی هیدروآسپیرول[ایندولین-۳،۵-پیرولول] [۳،۴-b] پیریدین-۳،۲-دی کربو کسيلات (6d):

پودر زرد کمرنگ، نقطه ذوب: ۱۵۳ تا ۱۵۵ درجه سلسیوس، بازده سنتز: ۰.۹۶ گرم (۸۳ درصد)، تجزیه عنصری و داده‌های طیفی:

FTIR (KBr, v<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3285, 1738, 1725, 1597, 1476, 1387 and 1292; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 1.15 (3 H, t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, Me), 1.32 (3 H, t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, Me), 2.27 (3 H, s, Me), 4.15 (2 H, q, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, CH<sub>2</sub>O), 4.25 (2 H, q, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, CH<sub>2</sub>O), 7.27 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 7.34 (1 H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, CH), 7.45 (1 H, t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 7.56 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH), 7.94 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH), 8.07 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH); <sup>13</sup>C NMR (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)) 13.8 (Me), 14.0 (Me), 22.4 (Me), 58.6 (C), 61.3 (C), 61.5 (CH<sub>2</sub>O), 62.7 (CH<sub>2</sub>O), 110.6 (CH), 110.7 (CN), 111.5 (CN), 120.3 (C), 121.5 (CH), 123.4 (CH), 126.3 (2 CH), 131.7 (2 CH), 132.5 (CH), 133.7 (C), 135.2 (C), 136.5 (C), 141.3 (C), 143.7 (C), 146.5 (C), 147.4 (C), 150.2 (C), 164.3 (C=O), 165.7 (C=O), 187.2 (C=O), 189.4 (C=O), 191.4 (C=O); EIMS (70 eV, m/z (%)): 547 (M<sup>+</sup>15), 489 (86), 45 (100); Anal. Calcd. for C<sub>31</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (547.14, wt. %), C: 68.00, H: 3.87, N: 7.67, found (wt. %), C: 68.18, H: 3.96, N: 7.83.

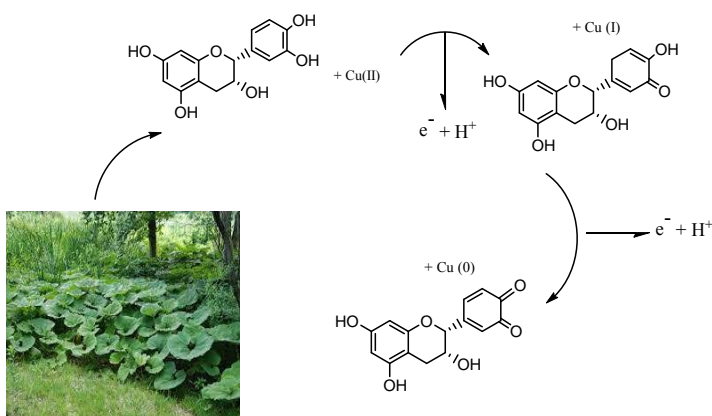
متیل ۴-(۴-متیل فنیل)-۶-متیل-۲،۷-دی اکسو-۷،۶-دی هیدروآسپیرول[ایندولین-۳،۵-پیرولول] [۳،۴-b] پیریدین-۳،۲-دی کربو کسيلات (6e):

پودر زرد کمرنگ، نقطه ذوب: ۱۲۵ تا ۱۲۷ درجه سلسیوس، بازده سنتز: ۸۱ گرم (۸۰ درصد)، تجزیه عنصری و داده‌های طیفی:

FTIR (KBr, v<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3285, 1742, 1726, 1587, 1496, 1374 and 1295; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 2.36 (3 H, s, Me), 3.87 (3 H, s, MeO), 7.34 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 7.45 (1 H, t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, CH), 7.56 (1 H, t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 7.63 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH), 7.86 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH), 7.98 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 8.28 (1 H, S, CH); <sup>13</sup>C NMR (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 21.9 (Me), 51.5 (MeO), 60.2 (C), 60.8 (C), 110.7 (CH), 111.3 (CN), 112.6 (CN), 121.4 (CH), 122.7 (C), 124.5 (CH), 127.3 (2 CH), 131.6 (C),

Hz, CH); <sup>13</sup>C NMR (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 13.6 (Me), 14.2 (Me), 55.7 (MeO), 58.3 (C), 59.8 (C), 61.5 (CH<sub>2</sub>O), 62.7 (CH<sub>2</sub>O), 110.6 (CH), 111.6 (CN), 112.4 (CN), 113.4 (2 CH), 120.2 (2 CH), 121.7 (C), 122.7 (CH), 123.4 (CH), 131.6 (C), 136.2 (C), 137.4 (C), 141.5 (C), 147.4 (C), 148.6 (C), 149.8 (C), 152.6 (C), 157.3 (C), 164.5 (C=O), 165.7 (C=O), 187.2 (C=O), 189.5 (C=O), 191.4 (C=O). EIMS (70 eV, m/z (%)): 563 (M<sup>+</sup>, 15), 505 (76), 45 (100). Anal. Calcd. for C<sub>31</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (563.52, wt. %), C: 66.07, H: 3.76, N: 7.46, Found, C: 66.23, H: 3.92, N: 7.63.

برای سنتز کاتالیست، نانوذره‌های مس به‌وسیله کاهش یون‌های Cu<sup>2+</sup> با عصاره آبی ریشه گیاه فیل گوش تولید شدند. روش به‌کارگرفته شده به‌طور کامل بی‌خطر، تمیز، غیرسمی و سازگار با محیط‌زیست بود. در این کار، یون‌های فلز مس با فلاونوئیدها و فنولیک‌های موجود در عصاره آبی ریشه گیاه فیل گوش برپایه سازوکار زیر به ذره‌های فلزی نانو تبدیل شدند (شکل ۲).



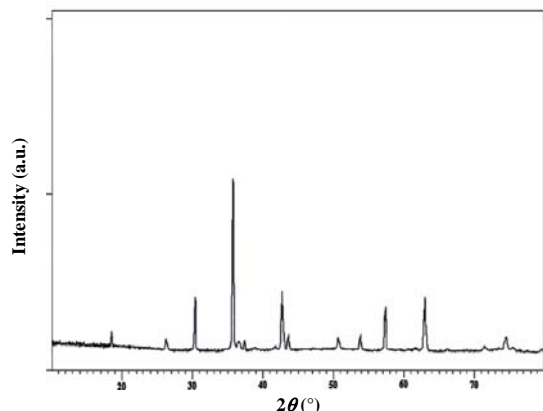
شکل ۲ سازوکار سنتز نانوذره‌های مس با عصاره آبی ریشه گیاه فیل گوش

7.87 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH), 7.96 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH); <sup>13</sup>C NMR (125.7 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 51.2 (MeO), 52.7 (MeO), 58.8 (C), 59.8 (C), 110.7 (CH), 111.4 (CN), 112.6 (CN), 120.3 (C), 121.5 (CH), 124.2 (CH), 125.5 (2 CH), 127.3 (2 CH), 131.7 (CH), 133.5 (C), 136.5 (C), 141.2 (C), 143.6 (C), 145.4 (C), 147.3 (C), 148.5 (C), 150.2 (C), 163.5 (C=O), 164.7 (C=O), 186.2 (C=O), 188.5 (C=O), 191.4 (C=O); EIMS (70 eV, m/z (%)): 550 (M<sup>+</sup>, 15), 506 (68), 31 (100). Anal. Calcd. for C<sub>28</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (550.08, wt. %), C: 61.10, H: 2.56, N: 10.18, found (wt. %), C: 61.24, H: 2.73, N: 10.32.

دی‌اتیل ۴-(۴-متوکسی‌فنیل)-۶-متیل-۲،۷-دی‌اکسو-۷،۶-دی‌هیدروآسپیرول[ایندولین-۳،۵-پیرولول[۳،۴-b]پیریدین]-۲،۳-دی‌کربوکسیلات (6h):

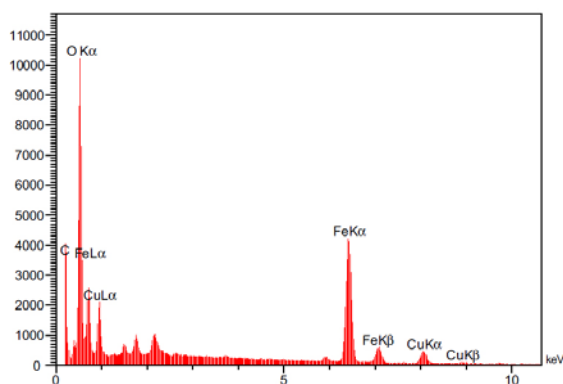
پودر زرد کهرنگ، نقطه ذوب: ۱۴۸ تا ۱۵۰ درجه سلسیوس، بازده سنتز: ۱/۰۱ گرم (۸۰ درصد)، تجزیه عنصری و داده‌های طیفی:

FTIR (KBr, ν<sub>max</sub>, cm<sup>-1</sup>): 3197, 1742, 1726, 1595, 1478, 1376 and 1284; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (ppm)): 1.17 (3 H, t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, Me), 1.26 (3 H, t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, Me), 3.85 (3 H, s, MeO), 4.22 (2 H, q, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, CH<sub>2</sub>O), 4.34 (2 H, q, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, CH<sub>2</sub>O), 7.06 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH), 7.27 (1 H, d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, CH), 7.38 (1 H, t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 7.46 (1 H, t, <sup>3</sup>J = 7.6 Hz, CH), 7.59 (2 H, d, <sup>3</sup>J = 7.8 Hz, 2 CH), 7.92 (1 H, d, <sup>3</sup>J = 7.6



شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس نانوجندسازه مغناطیسی Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs

نتیجه تجزیه عنصری با روش EDS در شکل ۵ ارایه شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود قله‌های مربوط به Fe، O، Cu و C بیانگر سنتز موفق این نانوجندسازه است.



شکل ۵ طیف EDS نانوجندسازه مغناطیسی Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوکاتالیست تهیه‌شده در شکل ۶ ارایه شده است.

برای بررسی ساختار و ریخت نانوجندسازه مغناطیسی Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs، روش‌های متفاوتی مانند بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (شکل ۳) و الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) (شکل ۴) به‌کار گرفته شد.



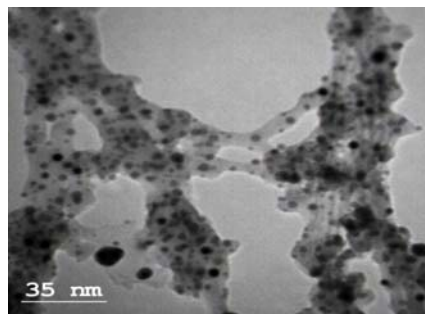
شکل ۳ تصویر SEM نانوجندسازه مغناطیسی Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs

پراش پرتو ایکس (XRD) یک روش غیرتخریبی و ابزار شناسایی مهم برای تعیین اندازه و ساختار بلوری نانومواد است. شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نانوجندسازه مغناطیسی Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs را نشان می‌دهد. قله‌های شاخص در  $2\theta$ ‌های برابر با  $35.5^\circ$ ،  $54.7^\circ$ ،  $44.0^\circ$  و  $63.0^\circ$  برای نانوذره‌های مغناطیسی Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> با کارت مرجع (JCPDS No.: 19-0629) و قله‌های مشاهده‌شده در  $2\theta$ ‌های برابر با  $50.5^\circ$ ،  $74.2^\circ$  و  $83.6^\circ$  با کارت مرجع (JCPDS No.: 04-0836) همخوانی دارند. همچنین، قله‌های مشاهده‌شده در  $2\theta$ ‌های برابر با  $26.2^\circ$  و  $43.6^\circ$  برای MWCNTs با کارت مرجع (JCPDS No.: 41-1487) همخوانی دارند. میانگین اندازه نانوذره‌های تهیه‌شده با معادله شرر<sup>۱</sup> محاسبه شد و با توجه به پهنای قله در نصف بیشینه بلندترین قله ( $2\theta = 35.5^\circ$ )، اندازه نانوذره‌های تهیه‌شده برابر با  $36.2$  نانومتر به‌دست آمد.

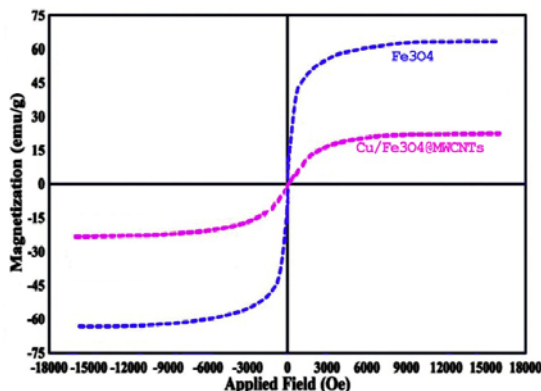
1. Scherer's Equation

زیست سنتز نانوجندسازه مغناطیسی Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs با عصاره آبی ریشه...

نوع اول (2)، اتیل ۲،۴-دی‌اکسو-۴-اریل بوتانوات (3)، آمونیم استات (4) و ترکیب‌های استیلنی دارای کمبود الکترون (5) در کنار کاتالیست Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs و تری‌اتیل‌آمین در آب و در دمای اتاق تولید شدند (شکل ۸).

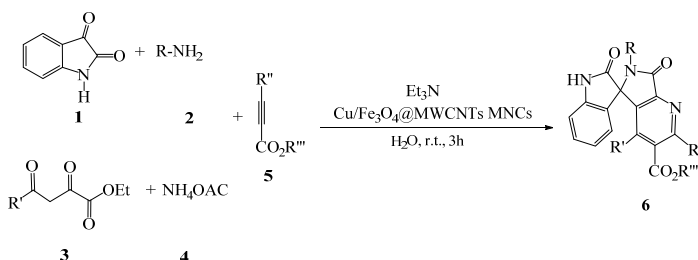


شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوجندسازه مغناطیسی Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs



شکل ۷ طیف VSM نانوجندسازه مغناطیسی Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs

نانوذره‌های به‌دست‌آمده از این روش ویژگی مغناطیسی چشمگیری داشتند و به راحتی جذب آهنربا می‌شدند. طیف VSM این ذره‌ها نیز وجود ویژگی مغناطیسی آن‌ها را تایید کرد (شکل ۷). مغناطیس‌پذیری اشباع نانوذره‌ها برابر ۲۲٫۵ emu/g است. در این پژوهش، مشتق‌های جدید اسپروپیرولوپیریدین (6) با بازده بالا با واکنش‌های چندجزئی ایزاتین (1)، آمین‌های



6	R	R'	R''	R'''	Yield (%) of 6
a	Me	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> Me	Me	87
b	Me	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> Me	Me	87
c	Me	4-Et-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> Me	Me	85
d	Et	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> Et	Et	83
e	Me	4-Me-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	Me	80
f	Me	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	Me	80
g	Me	4-NO <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> Me	Me	78
h	Et	4-MeO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub> Et	Et	80

شکل ۸ طرح‌واره سنتز اسپروپیرولوپیریدین‌های عامل‌دار شده

کاتالیست و مقدار مصرف کاتالیست، حلال و مقدار مواد اولیه مصرفی بررسی و بهینه‌سازی شد. برای بهینه‌سازی، ابتدا یک واکنش به‌عنوان واکنش نمونه انتخاب شد. واکنش با نسبت‌های مولی برابر از ایزاتین (1a)، متیل‌آمین (2a)، اتیل ۲،۴-دی-

نخستین مسئله در انجام یک واکنش بهینه‌سازی شده، شرایط واکنش است. بنابراین، واکنش تهیه مشتق‌های اسپروپیرولوپیریدین برای رسیدن به بیشترین بازده فرآورده و تمیزبودن محیط واکنش بهینه شد. برای بهینه‌سازی دمای واکنش،

کاتالیست  $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{MWCNTs}$  بیشینه فرآورده در دمای اتاق به دست آمد. همچنین، در دمای اتاق، مقدارهای متفاوت کاتالیست  $\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{MWCNTs}$  بررسی و ۰/۰۱۵ گرم، به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. با افزایش مقدار کاتالیست، تغییری در بازده فرآورده دیده نشد (جدول ۱). همچنین، برای تعیین بهترین حلال، واکنش نمونه در حلال‌های متفاوت بررسی و آب به عنوان بهترین حلال برای این واکنش‌ها انتخاب شد (جدول ۱).

اکسو-۴-متوکسی فنیل بوتانوات (3a)، آمونیم استات (4a) و دی‌متیل‌استیلن‌دی‌کربوکسیلات (5a) به عنوان واکنش نمونه انتخاب شد و شرایط بهینه روی این واکنش به دست آمد. ابتدا شرایط واکنش در دمای اتاق و بدون کاتالیست برقرار شد. پس از ۱۲ ساعت فرآورده‌ای تشکیل نشد. با اعمال گرما در شرایط بدون کاتالیست پس از چندین ساعت بازده واکنش تغییر چشمگیری نداشت که نشان داد دما نقشی در پیشرفت واکنش ندارد و دمای اتاق به عنوان دمای بهینه انتخاب شد. واکنش در دمای اتاق در کنار کاتالیست‌های متفاوت بررسی شد. با

جدول ۱ بهترین شرایط برای انجام واکنش

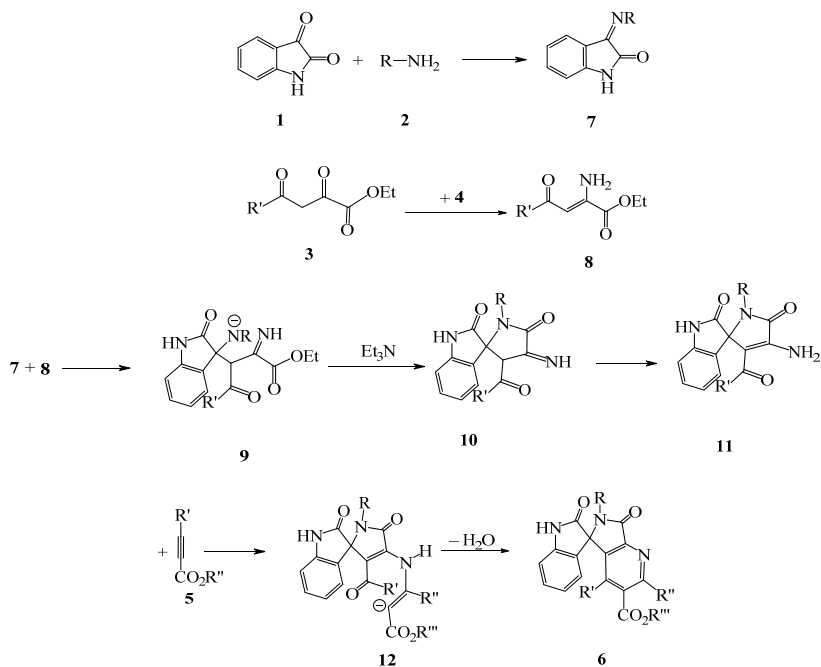
ردیف	کاتالیست	درصد مولی کاتالیست	حلال	دما	زمان	بازده (درصد)
۱	-	-	-	دمای اتاق	۱۰	مقدار بسیار کم
۲	-	-	اتانول	۱۰۰	۱۰	مقدار بسیار کم
۳	$\text{Et}_3\text{N}$	۱۰	اتانول	دمای اتاق	۵	۱۰
۴	$\text{Et}_3\text{N}$	۱۵	اتانول	دمای اتاق	۴	۱۰
۵	$\text{Et}_3\text{N}$	۱۰	اتانول	رفلاکس	۴	۱۰
۶	$\text{Et}_3\text{N}$	۱۰	آب	دمای اتاق	۳	۲۵
۷	$\text{Et}_3\text{N}$	۱۰	استونیتریل	دمای اتاق	۳	۴۵
۸	Pyridine	۱۰	آب	دمای اتاق	۳	۱۵
۹	Pyridine	۱۰	استونیتریل	دمای اتاق	۳	۲۰
۱۰	$\text{K}_2\text{CO}_3$	۱۰	آب	دمای اتاق	۶	۲۵
۱۱	$\text{K}_2\text{CO}_3$	۱۰	استونیتریل	دمای اتاق	۵	۴۸
۱۲	$\text{K}_2\text{CO}_3$	۱۰	اتانول	دمای اتاق	۵	۲۰
۱۳	$\text{Cu/TiO}_2$ NPs	۱۰	آب	دمای اتاق	۴	۵۸
۱۴	$\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4$ MNPs	۱۰	استونیتریل	دمای اتاق	۴	۶۸
۱۵	$\text{Cu/MWCNTs}$ NPs	۱۰	اتانول	دمای اتاق	۴	۶۵
۱۶	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ MNPs	۱۰	آب	دمای اتاق	۴	۷۰
<b>۱۷</b>	<b><math>\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{MWCNTs}</math> MNC</b>	<b>۱۵</b>	<b>آب</b>	<b>دمای اتاق</b>	<b>۳</b>	<b>۸۷</b>
۱۸	$\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{MWCNTs}$ MNC	۱۰	استونیتریل	دمای اتاق	۴	۷۵
۱۹	$\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{MWCNTs}$ MNC	۱۵	استونیتریل	دمای اتاق	۴	۸۷
۲۰	$\text{Cu/Fe}_3\text{O}_4@\text{MWCNTs}$ MNC	۱۵	اتانول	دمای اتاق	۴	۸۰
۲۱	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ MNPs	۱۵	آب	دمای اتاق	۴	۶۵
۲۲	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ MNPs	۱۵	استونیتریل	دمای اتاق	۴	۶۵

جدول ۲ تکرارپذیری کارایی کاتالیست

توالی تکرار آزمون‌ها	۱	۲	۳	۴	۵	۶
بازده فراورده 6a	۸۷	۸۷	۸۷	۸۳	۸۰	۷۵

بررسی ساختار ترکیب‌های 6a-6h با طیف‌های <sup>1</sup>H-NMR، <sup>13</sup>C-NMR، Mass و FTIR انجام شد. در طیف پروتون ترکیب 6a، سه قله یکتایی در جابه‌جایی‌های ۳/۸۳، ۳/۷۸، و ۳/۸۷ ppm برای پروتون‌های متوکسی، یک قله یکتایی در ناحیه ۲/۸۷ ppm برای پروتون NH به‌همراه رزونانس‌های مربوط به ناحیه آروماتیک (۶/۹۸ تا ۸/۲۲ ppm) دیده می‌شود. در طیف <sup>13</sup>C-NMR، گروه کربونیل ترکیب 6a در نواحی ۱۶۴/۲، ۱۶۵/۲، ۱۶۷/۳، و ۱۸۷/۲ ppm دیده می‌شود. اگرچه هیچ گزارشی برای جزئیات سازوکار واکنش وجود ندارد، سازوکار پیشنهادی برای این واکنش‌ها در شکل ۹ ارائه شده است.

مهم‌ترین ویژگی که در زمینه کاربرد سامانه‌های ناهمگن باید در نظر قرار گیرد، نیمه‌عمر کاتالیست و قابلیت بازیافت آن است. در این راستا، واکنش نمونه در دمای اتاق و در کنار کاتالیست Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs بررسی و پیشرفت واکنش با سوانگاری لایه نازک تا پایان واکنش واپایش شد. واکنش پس از ۳ ساعت کامل شد. پس از کامل شدن واکنش، کاتالیست برای انجام دوباره واکنش جدا و به‌طور کامل شسته و خشک شد. واکنش‌گرها به ظرف واکنش افزوده شده و پیشرفت واکنش در کنار کاتالیست با سوانگاری لایه نازک پیگیری شد. کاتالیست تا ۶ بار متوالی در واکنش به‌کار گرفته شد. نتیجه‌ها نشان داد که تا ۴ بار متوالی تغییر چشمگیری در بازده واکنش مشاهده نشد.



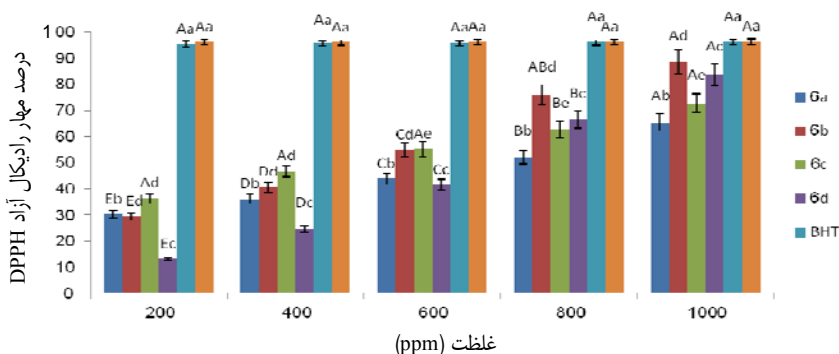
شکل ۹ طرحواره سازوکار پیشنهادی برای سنتز اسپروپیریدین



بررسی ویژگی پاداکسندگی اسپروپیرولوپیریدین‌های سنتز شده

### 6a-6d

توانایی مهار رادیکال آزاد DPPH ترکیب‌های 6a-6d در غلظت‌های ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm در مقایسه با پاداکسندگی BHT و TBHQ در شکل ۱۰ نشان داده شده‌اند. نتیجه‌های تجزیه وردایی نشان داد که نوع و غلظت نمونه‌ها و پاداکسندگی‌های سنتزی تأثیر معناداری بر مهار رادیکال DPPH دارد ( $p < 0.05$ ). به‌طور کلی چهار مشتق مورد بررسی، فعالیت مهار رادیکال آزاد ضعیف‌تری نسبت به پاداکسندگی‌های سنتزی داشتند. قدرت مهار رادیکال آزاد ترکیب‌های سنتز شده به‌صورت  $TBHQ > BHT > 6b > 6d > 6c > 6a$  بود. در میان این ترکیب‌ها، ترکیب 6b از ویژگی پاداکسندگی بهتری نسبت به ترکیب‌های دیگر برخوردار است.



شکل ۱۰ اثر پاداکسندگی ترکیب‌های سنتز شده

بررسی فعالیت پادباکتری ترکیب‌های سنتز شده

در این کار پژوهشی، فعالیت پادباکتری اسپروپیرولوپیریدین‌های سنتز شده در کنار باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی بررسی شد و با استرپتومایسین و جنتامایسین به‌عنوان دو داروی پادباکتری استاندارد مقایسه شد. نتیجه‌های این بررسی در جدول ۳ نشان داده شده‌اند. این ارزیابی نشان داد که نوع باکتری و غلظت ترکیب‌های سنتز شده عامل مهمی در قطر ناحیه بازدارندگی است. همان‌طور که در جدول ۳ ارائه شده است، توانایی پادباکتری اسپروپیرولوپیریدین

فرض می‌شود که واکنش با تشکیل ایمین (7) از واکنش بین ایزاتین (1) و آمین نوع اول (2) در کنار کاتالیست سنتز شده، آغاز می‌شود. اتیل ۲،۴-دی‌اکسو-۴-اریل بوتانوات (3) با آمونیم استات (4) در کنار کاتالیست و تری‌اتیل‌آمین واکنش می‌دهد و حدواسط 8 را تولید می‌کند.

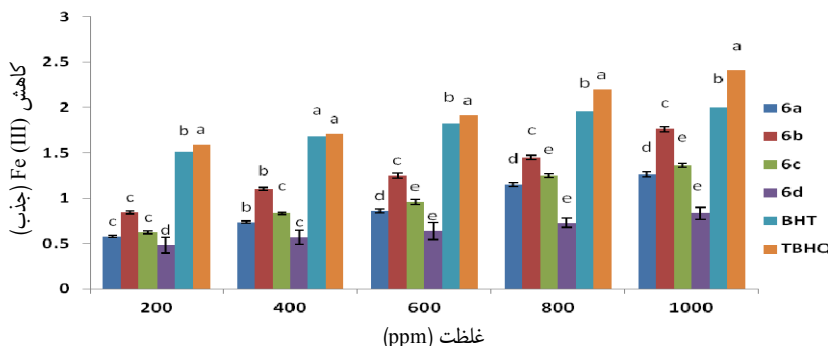
این حدواسط به‌عنوان نوکلئوفیل به حد واسط ایمین (7) حمله می‌کند و تبدیل به حدواسط 9 می‌شود که با حلقه‌زایی درون مولکولی به حدواسط 11 تبدیل می‌شود. حدواسط 11 در کنار کاتالیست با ترکیب‌های استیلنی فعال (5) وارد واکنش می‌شود و حدواسط 12 را تولید می‌کند که با حلقه‌زایی درون مولکولی و حذف آب، ترکیب‌های 6 را تولید می‌کند.

شکل ۱۱ قدرت کاهندگی آهن (III) ترکیب‌های 6a-6d

در غلظت‌های ۲۰۰ تا ۱۰۰۰ ppm در مقایسه با پاداکسندگی‌های سنتزی BHT و TBHQ را نشان می‌دهد. در همه نمونه‌ها قدرت کاهندگی با افزایش غلظت افزایش یافت. به‌طور کلی قدرت کاهندگی ترکیب‌های سنتز شده به‌صورت  $TBHQ > BHT > 6b > 6c > 6a > 6d$  بود. در بین ترکیب‌های سنتز شده، ترکیب 6b از قدرت کاهندگی بالایی برخوردار بود.

زیست سنتز نانوچندسازه مغناطیسی  $Cu/Fe_3O_4@MWCNTs$  با عصاره آبی ریشه...

6a، 6c، 6d و 6g در کنار دو نوع باکتری (گرم مثبت و منفی) به دلیل قطر خوب ناحیه مهار، بیشترین تأثیر را بر اشربشیا کلی دارد.



شکل ۱۱ قدرت کاهشدهنده  $Fe(III)$  ترکیب‌های سنتز شده

جدول ۳ اثر پادباکتری ترکیب‌های سنتز شده

استافیلوکوک اورئوس (+)**** PTCC 1337		باسیلوس سرئوس (+)*** PTCC 1023		اشربشیا کلی (-)** PTCC1270		کلبسیلا پنومونیه (-)* PTCC 1290		ترکیب‌ها
IZ† (mm)	MIC‡ (µg/ml)	IZ (mm)	MIC (µg/ml)	IZ (mm)	MIC (µg/ml)	IZ (mm)	MIC (µg/ml)	
۶	۲۵	۵	۲۵	۹	۲۰	۱۰	۲۰	6a
۱۷	۲۰	۱۹	۲۰	۲۳	۱۵	۲۲	۱۵	6b
۱۸	۲۵	۲۲	۲۵	۲۴	۲۰	۲۰	۲۰	6c
۹	۳۰	۱۰	۳۰	۱۲	۲۵	۸	۲۵	6d
۲۰	۲۵	۱۸	۲۵	۲۲	۲۰	۱۹	۲۰	6e
۱۷	۲۵	۱۸	۲۵	۲۲	۲۰	۲۱	۲۰	6f
۸	۳۰	۷	۳۰	۸	۲۵	۵	۲۵	6g
۱۹	۱۳	۲۲	۱۳	۲۳	۱۳	۲۱	۱۳	Streptomycin
۲۰	۱۳	۲۱	۱۳	۲۲	۱۳	۱۸	۱۳	Gentamicin

\* Klebsiella pneumoniae (-)    \*\* Escherichia coli (-)    \*\*\* Bacillus cereus (+)    \*\*\*\* Staphylococcus aureus (+)

† Inhibition zone

‡ Minimum inhibitory concentration

بررسی شد. همچنین، فعالیت پاداکسندگی تعدادی از اسپيرو پيروپيريدین‌های تهیه‌شده با آزمایش مهار رادیکال DPPH ارزیابی شد. اسپيروپيروپيريدین 6a فعالیت پاداکسندگی خوبی نسبت به استاندارد از خود نشان داد. افزون‌براین، برای تایید فعالیت پادباکتری اسپيروپيروپيريدین‌های سنتز شده، آزمایش انتشار دیسک با به‌کارگیری دو نوع باکتری انجام شد. مزایای این روش شامل واکنش تک ظرف، بازده عالی فراورده، بارگذاری کم کاتالیست و زمان واکنش کوتاه، جداسازی آسان

## نتیجه‌گیری

در این پژوهش نانوکاتالیست مغناطیسی  $Cu/Fe_3O_4@MWCNTs$  با عصاره آبی ریشه گیاه بابا آدم جنگلی سنتز شد و کارایی آن با انجام سنتز تک ظرف خانواده جدیدی از اسپيروپيروپيريدین‌های عامل‌دار شده از راه واکنش‌های تراکمی ایزاتین، آمین‌های نوع اول، اتیل ۲،۴-دی-اکسو-۴-اریل بوتانوات، آمونیم استات و ترکیبات استیلنی فعال در حلال آب و دمای اتاق در کنار نانوکاتالیست تهیه‌شده،

### سیاسگزاری

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر و قدردانی خود را از حمایت‌های معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی واحد زاهدان، فیروزکوه و قائمشهر به دلیل مساعدت در انجام این پژوهش، اعلام می‌دارند.

کاتالیست و فراورده و انجام واکنش در شرایط سازگار با محیط‌زیست بود.

### مراجع

- [1] Kalaria PN, Karad SC, Raval DK. A review on diverse heterocyclic compounds as the privileged scaffolds in antimalarial drug discovery. *Eur. J. Med. Chem.* 2018;158:917–936. doi: **10.1016/j.ejmech.2018.08.040**
- [2] Desai N, Trivedi A, Pandit U, Dodiya A, Rao VK, Desai P. Hybrid Bioactive Heterocycles as Potential Antimicrobial Agents: A Review. *Mini. Rev. Med. Chem.* 2016;16:1500–1526. doi: **10.2174/1389557516666160609075620**
- [3] Fouad MM, El-Bendary ER, Suddek GM, Shehata IA, El-Kerdawy MM. Synthesis and in vitro antitumor evaluation of some new thiophenes and thieno[2,3-d]pyrimidine derivatives. *Bioorg. Chem.* 2018;81:587–598. doi: **10.1016/j.bioorg.2018.09.022**
- [4] Martins P, Jesus J, Santos S, Raposo LR, Roma-Rodrigues C, Baptista PV, Fernandes AR. Heterocyclic anticancer compounds: Recent advances and the paradigm shift towards the use of nanomedicine's tool box. *Molecules.* 2015;20:16852–16891. doi: **org/10.3390/molecules200916852**
- [5] Siddiqui N, Andalip Bawa S, Ali R, Afzal O, Akhtar MJ, Azad B, Kumar R. Antidepressant potential of nitrogen-containing heterocyclic moieties: An updated review. *J. Pharm. Bioallied. Sci.* 2011;3:194–212. doi: **10.4103/0975-7406.80765**
- [6] Sokolova AS, Yarovaya OI, Bormotov NI, Shishkina LN, Salakhutdinov NF. Synthesis and antiviral activity of camphor-based 1,3-thiazolidin-4-one and thiazole derivatives as Orthopoxvirus-reproduction inhibitors. *Med. Chem. Comm.* 2018;9:1746–1753. doi: **10.1039/C8MD00347E**
- [7] Goel A, Agarwal N, Singh FV, Sharon A, Tiwari P, Dixit M, Pratap R, Srivastava AK, Maulik PR, Ram VJ. Antihyperglycemic activity of 2-methyl-3,4,5-triaryl-1H-pyrroles in SLM and STZ models. *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2004;14:1089–1092. doi: **10.1016/j.bmcl.2004.01.009**
- [8] Amir M, Javed SA, Kumar H. Pyrimidine as antiinflammatory agent: A review. *Indian. J. Pharm. Sci.* 2007;69:337–343. doi: **10.4103/0250-474X.34540**
- [9] Li W, Zhao SJ, Gao F, Lv ZS, Tu JY, Xu Z. Synthesis and in vitro anti-tumor, anti-mycobacterial and anti-HIV activities of diethylene-glycol-tethered bis-isatin derivatives. *Chemistry Select.* 2018;3:10250–10254. doi: **org/10.1002/slct.201802185**
- [10] Zhao X, Chaudhry ST, Mei J. Heterocyclic building blocks for organic semiconductors. *Advances in Heterocyclic Chemistry.* 2017;121:133–171. doi: **10.1016/bs.aihch.2016.04.009**
- [11] Khattab TA, Rehan MAA. Review on synthesis of nitrogen-containing heterocyclic dyes for textile fibers part 2: Fused heterocycles. *Egypt. J. Chem.* 2018;61:989–1018. doi: **10.21608/EJCHEM.2018.4131.1363**
- [12] Lamberth C, Dinges J. Bioactive heterocyclic compound classes: Agrochemicals. Germany: Wiley-VCH; 2012.
- [13] Maleki A. Green oxidation protocol: Selective conversions of alcohols and alkenes to

- aldehydes, ketones and epoxides by using a new multiwall carbon nanotube-based hybrid nanocatalyst via ultrasound irradiation. *Ultrason. Sonochem.* 2018;40:460-464. doi: **10.1016/j.ultsonch.2017.07.020**
- [14] Maleki A, Nooraie Yeganeh, N. Facile one-pot synthesis of a series of 7-aryl-8H-benzo[h]indeno[1,2-b]quinoline-8-one derivatives catalyzed by cellulose-based magnetic nanocomposite, *Appl. Organometal. Chem.* 2017;31:e3814. doi: **10.1002/aoc.3814**
- [15] Maleki A, Movahed H, Paydar R. Design and development of a novel cellulose/ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ag nanocomposite: A potential green catalyst and antibacterial agent. *RSC Adv.* 2016;6:13657-13665. doi: **10.1039/C5RA21350A**
- [16] Tietze LF, Basche C, Gericke KM. *Domino reactions in organic synthesis.* Weinheim: Wiley-VCH; 2006.
- [17] Weber L, Illgen M, Almstetter M. Discovery of new multi component reactions with combinatorial methods. *Synlett.* 1999;3:366–374.
- [18] Herrera RP, Marqués-López E. *Multicomponent reactions: Concepts and applications for design and synthesis.* Hoboken: Wiley; 2015.
- [19] Sahay R, Sundaramurthy J, Suresh Kumar P, Thavasi V, Mhaisalkar SG, Ramakrishna S. Synthesis and characterization of CuO nanofibers, and investigation for its suitability as blocking layer in ZnO NPs based dye sensitized solar cell and as photocatalyst in organic dye degradation. *Journal Solid State Chemistry.* 2012;186:261. doi: **10.1016/j.jssc.2011.12.013**
- [20] Zhang BT, Zheng X, Li HF, Lin JM. Application of carbon-based nanomaterials in sample preparation: A review. *Anal. Chim. Acta,* 2013;784:1. doi: **10.1016/j.aca.2013.03.054**
- [21] Xin T, Ma M, Zhang H, Gu J, Wang S, Liu M, Zhang Q. Synthesis, characterization and dye removal behavior of core-shell-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag/polyoxometalates ternary nanocomposites. *Appl. Surf. Sci.* 2014;288:51. doi: **10.3390/nano9091255**
- [22] Jing J, Li J, Feng J, Li W, Yu WW. Photodegradation of quinoline in water over magnetically separable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite photocatalysts. *Chem. Eng. J.* 2013;219:355. doi: **10.1016/j.cej.2012.12.058**
- [23] Mandel K, Hutter F, Gellermann C, SEXTL G. Reusable superparamagnetic nanocomposite particles for magnetic separation of iron hydroxide precipitates to remove and recover heavy metal ions from aqueous solutions. *Sep. Purif. Technol.* 2013;109:144. doi: **10.1016/j.seppur.2013.03.002**
- [24] Ahmadi F, Kadivar M, Shahedi M. Antioxidant activity of *Kelussia odoratissima* Mozaff. in model and food systems. *Food Chem.* 2007;105(1):57-64. doi: **10.1016/j.foodchem.2007.03.056**
- [25] Babizhayev MA, Deyev AI, Yermakovea VN, Brikman IV, Bours, J. Lipid peroxidation and cataracts: N-acetylcarnosine as a therapeutic tool to manage age-related cataracts in human and in canine eyes. *Drugs R D.* 2004;5:125-139. doi: **10.2165/00126839-200405030-00001**
- [26] Liu L, Meydani M. Combined vitamin C and E supplementation retards early progression of arteriosclerosis in heart transplant patients. *Nutr. Rev.* 2002;60:368. doi: **10.1301/00296640260385810**
- [27] Ezzatzadeh E, Hossaini ZS. Green synthesis and antioxidant activity of novel series of benzofurans from euparin extracted of petasites hybridus. *Natural Product Research.* 2019;33:1617. doi: **10.1080/14786419.2018.1428598**
- [28] Ezzatzadeh E, Hossaini ZS. A novel one-pot three-component synthesis of benzofuran derivatives via Strecker reaction: Study of antioxidant activity. *Natural Product Research,* 2020;34:923-929. doi: **10.1080/14786419.2018.1542389**
- [29] Ezzatzadeh E, Hossaini ZS. Four-component green synthesis of benzochromene derivatives using nano-KF/clinoptilolite as basic catalyst:


- study of antioxidant activity. *Molecular Diversity*. 2019;24:81-91. doi: **10.1007/s11030-019-09935-6**
- [30] Rostami-charati F, Hossaini ZS, Zareyee D, Afrashteh S, Hosseinzadeh M. ZnO-Nanorods as an efficient catalyst for the synthesis of 1,3-Thiazolidine derivatives by aqueous multicomponent reactions of isothiocyanates. *J. Heterocycl. Chem.* 2017;54:1937. doi: **10.1002/jhet.2789**
- [31] Shimada K, Fujikawa K, Yahara K, Nakamura T. Antioxidative properties of xanthan on the autoxidation of soybean oil in cyclodextrin emulsion. *J. Agric. Food Chem.* 1992;40:945. doi: **10.1021/jf00018a005**
- [32] Yen GC, Duh PD. Scavenging effect of methanolic extracts of peanut hulls on free-radical and active-oxygen species. *J. Agric. Food Chem.* 1994;42:629. doi: **10.1021/jf00039a005**
- [33] Yildirim A, Mavi A, Kara AA. Determination of antioxidant and antimicrobial activities of *Rumex crispus* L. extracts. *J. Agric. Food Chem.* 2001;49:4083. doi: **10.1021/jf0103572**

## تهیه، شناسایی و بررسی فعالیت پادباکتری چندسازه‌های فیبری چندجزئی پلی‌اکریلونیتریل/چارچوب فلز-آلی نقره/نانوذره‌های کیتوسان/N-استیل‌سیستین

زینب انصاری اصل<sup>۱\*</sup>، حدیث رشیدی کیا<sup>۲</sup> و اسماعیل داراب‌پور<sup>۳</sup>

۱. دانشیار گروه شیمی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.
۳. استادیار گروه زیست‌شناسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۲ بازنگری: شهریور ۱۴۰۲ پذیرش: شهریور ۱۴۰۳

 <https://doi.org/10.30495/JACRI.1403.1044875>

### چکیده

در این کار پژوهشی، چندسازه‌های فیبری با ویژگی پادباکتری شامل پلی‌اکریلونیتریل، نانوذره‌های کیتوسان (CSNPs)، چارچوب فلز-آلی نقره و N-استیل‌سیستین (NAC) به روش الکتروسیسی تهیه شدند. فیبرهای تهیه‌شده با روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و نگاشت عنصری شناسایی شدند. نتیجه‌های به-دست‌آمده از بررسی ویژگی پادباکتری ترکیب‌های تهیه‌شده در برابر باکتری‌های گرم منفی *اشریشیا کلی* و گرم مثبت *استافیلوکوکوس اورئوس* نشان داد افزودن چارچوب فلز-آلی نقره و همچنین، ترکیب‌های پادباکتری کیتوسان و NAC منجر به بهبود ویژگی پادباکتری فیبرها شدند؛ به‌گونه‌ای که نانوفیبر PAN/0.5%Ag-MOF/10%CSNPs/5%NAC بیشترین اثر را در کاهش تعداد سلول‌های *اشریشیا کلی* و *استافیلوکوکوس اورئوس* نشان داد. از این رو، می‌توان گفت این ترکیب‌ها قابلیت کاربرد در زمینه‌های پزشکی مانند استفاده به‌عنوان زخم‌پوش را دارند.

**واژه‌های کلیدی:** چارچوب فلز-آلی، کیتوسان، N-استیل‌سیستین، پلی‌اکریلونیتریل، چندسازه، فعالیت پادباکتری.

### مقدمه

بدن به تنهایی قادر به ترمیم زخم نیست. بنابراین، به‌کارگیری تجهیزات کمکی الزامی است. زخم‌پوش‌ها از زخم در برابر عفونت و ریزاندامگان‌ها محافظت و حذف کامل اجسام خارجی از اطراف بافت‌های آسیب‌دیده و عفونی را فراهم می‌کنند [۱ و ۲]. در طول چند دهه گذشته، یون‌ها و اکسیدهای فلزی مبتنی

فرایند ترمیم زخم در بدن موجودات زنده، فرایندی پیچیده است که پس از وارد آمدن آسیب آغاز می‌شود. این فرایند بسیار زمان‌بر است و اثر طولانی‌مدت زخم بر بدن بیمار، مشکل‌های بسیاری ایجاد می‌کند. در برخی موردها، به‌دلیل شرایط محیطی،

بلوری بسیار منظم کمک می‌کند، بیشترین توجه را به خود جلب کرده‌اند. در سال ۲۰۱۱ میلادی برچل<sup>۲</sup> و همکارانش، چارچوب فلز-آلی نقره متشکل از یون نقره و لیگاند ۳-فسفونوبنزوتیوک اسید حاوی دو گروه عاملی کربوکسیلیک اسید و فسفونیک اسید را معرفی و گزارش کردند. که با آزادسازی مداوم یون نقره منجر به از بین بردن موثر باکتری‌ها شد [۸ تا ۱۰]. با وجود مزایای بارز چارچوب‌های فلز-آلی، این ترکیب‌ها به‌طور معمول به شکل پودر بلوری، شکننده و نامحلول وجود دارند که استفاده از آن‌ها در صنایع را محدود می‌کند. چارچوب‌های فلز-آلی پودری شکل را نمی‌توان به راحتی از زخم جدا کرد. همچنین، تماس مستقیم پودر با بستر زخم ممکن است موجب التهاب پوست و در نتیجه آهسته شدن روند بازسازی آن شود. تثبیت این ترکیب‌ها روی بسپارها و منسوجات (مانند الیاف و گاز) به-عنوان روشی کارآمد برای بهبود پایداری و ویژگی مواد MOF<sup>۳</sup> در نظر گرفته می‌شود [۱۱ تا ۱۳]. پلی‌اکریلونیتریل، بسپار آلی مصنوعی نیم‌بلوری سفید رنگ است که برای نخستین بار توسط رین<sup>۴</sup> در سال ۱۹۳۱ تهیه شد. این بسپار به‌عنوان یک بسپار ترموپلاستیک، دارای مقاومت شیمیایی خوب و ویژگی مکانیکی عالی است. الیاف به‌دست‌آمده از این بسپار در جذب فلزهای سنگین، هوافضا، کاتالیست‌ها و زخم‌پوش‌ها استفاده شده‌اند [۱۴ و ۱۵].

ژانگ<sup>۵</sup> و همکارانش در سال ۲۰۲۰ میلادی، نانوجندسازه فیبری چارچوب فلز-آلی شامل نقره و پلی‌لاکتیک اسید را به‌عنوان زخم‌پوش پادباکتری در برابر باکتری *اشریشیا کلی*<sup>۶</sup>، *استافیلوکوکوس اورئوس*<sup>۷</sup>، *سودوموناس آئروژینوسا*<sup>۸</sup> و *مایکوباکتریوم اسمگماتیس*<sup>۹</sup> گزارش کردند [۱۳]. در سال ۲۰۲۲ میلادی انصاری اصل و همکارانش، نانوجندسازه اسفنجی از

بر مس، روی و نقره با ویژگی پادباکتری برای از بین بردن یا مهار باکتری‌ها در اطراف زخم استفاده شده‌اند. با این حال، استفاده از این ترکیب‌ها به دلیل سمیت ناشی از آزادسازی سریع یون‌های فلزی محدود است. مطالعه در زمینه مواد جدیدی که امکان آزادسازی واپایش شده یون‌های با فعالیت پادباکتری را فراهم کند، حوزه‌ای است که چارچوب‌های فلز-آلی می‌تواند در آن بسیار امیدوارکننده باشند [۳ و ۴].

چارچوب‌های فلز-آلی به‌عنوان گروهی از بسپارهای کوئوردیناسیونی متخلخل شناخته می‌شوند که دارای ویژگی‌هایی مانند مساحت سطح بالا، ساختار متخلخل، حفره‌های بسیار، زیست‌سازگاری و زیست‌تخریب‌پذیری هستند. این ترکیب‌ها از یون فلزی (گره) و لیگاند کوئوردیناسیونی تشکیل شده‌اند. در سال‌های اخیر چارچوب‌های فلز-آلی به دلیل عملکردهای متفاوت مانند تجزیه واپایش شده اجزاء با فعالیت پادباکتری، برهم‌کنش‌های قوی با غشای باکتری‌ها و همچنین، قابلیت بارگذاری بالا، نتیجه‌های امیدوارکننده‌ای برای کاربردهای پادباکتری نشان داده‌اند. افزون‌براین، لیگاند‌های آلی موجود در این ساختارها می‌توانند پادزیست‌ها یا حساس‌کننده‌های نوری باشند که گونه‌های فعال اکسیژن (<sup>۱</sup>ROS) را تولید می‌کنند و باکتری‌ها را بر اثر نور از بین می‌برند. از این‌رو، چارچوب‌های فلز-آلی به‌عنوان حامل، با بارگذاری ترکیب‌های پادباکتری مانند پادزیست‌ها، حساس‌کننده‌های نوری، پپتیدهای پادباکتری و سایر موارد می‌توانند به بهبود اثر پادباکتری کمک کنند [۵ تا ۷]. یون نقره دارای سمیت سلولی و پاسخ ایمنی کمتر، پایداری و ویژگی پادباکتریایی بهتری نسبت به سایر فلزها است. بنابراین، برای اهداف متفاوت مانند دارورسانی، تصویربرداری پزشکی و تشخیص مولکولی استفاده می‌شود. چارچوب‌های فلز-آلی نقره شامل لیگاند‌های آلی کربوکسیلات به دلیل اینکه تشکیل پیوندهای کوئوردیناسیونی فلز-کربوکسیلات به ساختارهای

1. Reactive oxygen species      2. Burchel      3. Metal-Organic Framework      4. Rein      5. Zhang  
6. *Escherichia coli* (*E. coli*)      7. *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)      8. *Pseudomonas aeruginosa*      9. *Mycobacterium smegmatis*



تهیه، شناسایی و بررسی فعالیت پادباکتری چندسازه‌های فیبری...

مواد و حلال‌های استفاده‌شده در این کار پژوهشی از شرکت مرک تهیه شدند. طیف‌های FTIR مواد جامد تهیه‌شده با دستگاه طیف‌نورسنج FTIR مدل BOME/MB 102 و قرص KBr ثبت شد. پراش پرتو ایکس نمونه‌ها با دستگاه X Pert Pro و تابش CuK $\alpha$  با طول موج ۱٫۵۴۱۸۴ آنگستروم انجام شد. تصویرهای SEM و نگاشت عنصری نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل‌های TESCAN MIRA3 و KYKY-EM3200 تهیه شدند.

تهیه چارچوب فلز-آلی  $Ag_2-[HBTC]-[im]$  به روش آب‌گرمایی

برای تهیه  $Ag_2-[HBTC]-[im]$  سه محلول شامل ۰٫۳۳ گرم (۱٫۹ میلی‌مول) نقره نترات در ۱۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده (محلول اول)، ۰٫۲ گرم (۰٫۹۵ میلی‌مول) لیگاند  $H_3BTC$  در ۱۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده (محلول دوم) و ۰٫۰۶۶ گرم (۰٫۹۷ میلی‌مول) ایمیدازول در ۱۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده (محلول سوم) به‌صورت جداگانه تهیه، به ظرف دم‌فشار منتقل و به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی به‌خوبی مخلوط شدند. سپس، واکنش در دمای ۸۵ درجه سلسیوس به مدت سه شبانه روز در آون انجام شد. پس از گذشت این مدت، دم‌فشار از آون خارج و تا رسیدن به دمای محیط ثابت نگه‌داشته شد. در پایان بلورهای فراورده جدا و در آون خشک شدند [۱۳].

تهیه نانوذره‌های کیتوسان با روش ژل یونی

برای تهیه نانوذره‌های کیتوسان، مقدار ۰٫۰۳ گرم (۰٫۰۸۲ میلی‌مول) از سدیم تری‌پلی‌فسفات ( $STPP$ )<sup>۴</sup> در ۵ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده حل و به‌صورت قطره‌قطره به ۰٫۰۲ گرم از کیتوسان حل‌شده در ۵ میلی‌لیتر محلول اسیدی (۱ درصد حجمی/حجمی استیک اسید) افزوده شد و با همزن مغناطیسی به مدت یک ساعت در دمای اتاق هم‌زده شد. رسوب ژله‌ای شیری رنگ

چارچوب فلز-آلی شامل یون مس و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (Cu-MOF@PDMS) را تهیه کردند. سپس لایه‌ای از کیتوسان به‌روش غوطه‌وری روی اسفنج‌های Cu-MOF@PDMS پوشانده شد. بررسی‌ها نشان داد کیتوسان اثر پادباکتریایی اسفنج‌های Cu-MOF@PDMS را در برابر باکتری *اشریشیا کلی* و *استافیلوکوکوس اورئوس* افزایش می‌دهد [۱۶].

N-استیل‌سیستئین یک اسید آمینه با ویژگی پادانقادی و فعالیت پاداکسندگی است که به بازسازی بافت کمک می‌کند و برای چندین دهه در اقدامات درمانی به‌عنوان مهارکننده گونه‌های فعال اکسیژن، استفاده شده است [۱۷]. بسیاری از پژوهشگران پیشنهاد کرده‌اند که نانوذره‌های کیتوسان (CSNPs) و مشتق‌های آن نیز یکی از بهترین نانومواد برای فعالیت پادباکتری است که استفاده زیستی از آن به تنهایی یا در ترکیب با سایر ترکیب‌ها، دارای اثرهای بازدارنده در برابر هر دو گروه از باکتری‌های گرم منفی و گرم مثبت هستند [۱۸].

در این کار پژوهشی، چندسازه‌های فیبری با ویژگی پادباکتری شامل پلی‌اکریلونیتریل، چارچوب فلز-آلی نقره، نانوذره‌های کیتوسان و N-استیل‌سیستئین ( $NAC$ )<sup>۲</sup> تهیه شدند. پس از شناسایی چندسازه‌های فیبری موردنظر با طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و نگاشت عنصری<sup>۳</sup> (با به‌کارگیری طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS))، فعالیت پادباکتری آن‌ها در برابر باکتری‌های *اشریشیا کلی* و *استافیلوکوکوس اورئوس* ارزیابی شد. زخم‌پوش‌های تهیه‌شده فعالیت پادباکتری مناسبی نشان دادند.

## بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

1. Chitosan nanoparticles (CSNPs)

2. N-acetylcysteine (NAC)

3. Elemental mapping

4. Sodium tripolyphosphate (STPP)

سرنگ منتقل شد. نانوجندسازهای فیبری PAN/5%CSNPs به مدت ۲ ساعت روی فویل آلومینیم جمع‌آوری شد. نمونه‌هایی با درصد جرمی ۱۰ و ۲۰ از کیتوسان نیز با این روش تهیه شدند.

#### تهیه نانوجندسازهای فیبری PAN/x%Ag-MOF/20%CSNPs

به منظور تهیه نانوجندسازهای PAN/0.5%Ag-MOF/20%CSNPs، ابتدا ۳ میلی‌گرم از چارچوب فلز-آلی Ag-MOF در ۳ میلی‌لیتر از دی‌متیل‌فراماید به مدت ۲۲ دقیقه زیر امواج فراصوت قرار گرفت. نانوذره‌های کیتوسان (۲۰ درصد جرمی) به محلول ۰/۶ گرم از PAN حل شده در ۳ میلی‌لیتر از حلال دی‌متیل‌فراماید، افزوده شد. این مخلوط تا به دست آمدن نمونه به طور کامل همگن، هم‌زده شد. در پایان، نانوجندسازهای فیبری مخلوط به دست آمده، با فرایند الکتروریسی در شرایط یادشده با ضخامت دلخواه تهیه شدند.

#### تهیه نانوجندسازهای فیبری PAN/x%NAC

برای تهیه نمونه با غلظت ۱۰ درصد جرمی از N-استیل-سیستین، PAN/10%NAC، مقدار ۰/۰۷ گرم از N-استیل‌سیستین در ۱ میلی‌لیتر از دی‌متیل‌فراماید حل و به ۰/۶ گرم PAN حل شده در ۵ میلی‌لیتر از دی‌متیل‌فراماید افزوده و هم‌زده شد. در پایان، نانوجندسازهای فیبری با انجام فرایند الکتروریسی در شرایط یادشده با ضخامت دلخواه تهیه شد. نمونه با غلظت ۵ درصد جرمی از NAC نیز مشابه روش شرح داده شده تهیه شد.

#### تهیه نانو چند سازه‌های فیبری PAN/0.5%Ag-MOF/10%NAC

برای تهیه این نانوجندساز، مقدار ۳ میلی‌گرم از چارچوب‌های فلز-آلی Ag-MOF در ۳ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل‌فراماید به مدت ۲۲ دقیقه زیر امواج فراصوت پراکنده شد. در ادامه ۰/۰۷ گرم از N-استیل‌سیستین در ۱ میلی‌لیتر از دی‌متیل‌فراماید حل شد. سپس، نمونه‌های فوق به ۰/۶ گرم از

به دست آمده، به کمک گریزانه جدا و سه بار با آب یون‌زدوده و یک بار با اتانول شسته شد [۱۹].

#### تهیه نانوالیاف PAN

برای تهیه نانوالیاف پلی‌اکریلونیتریل، ۰/۶ گرم از پلی‌اکریلونیتریل در ۵ میلی‌لیتر دی‌متیل‌فراماید (DMF) حل و ۲۴ ساعت در دمای اتاق با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، محلول به دست آمده در شرایط دستگاهی مناسب (ولتاژ ۱۸ kV، سرعت تزریق  $1 \text{ ml h}^{-1}$ ، فاصله نازل تا جمع‌کننده ۱۰ میلی‌متر)، دو ساعت الکتروریسی شد. در پایان فیبرهایی با ضخامت مناسب روی فویل آلومینیمی تشکیل شد.

#### تهیه نانوجندسازهای فیبری PAN/x%Ag-MOF

نانوجندسازهای فیبری پلی‌اکریلونیتریل شامل چارچوب‌های فلز-آلی Ag-MOF (با درصدهای متفاوت ۰/۵، ۱/۲۵، ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰) به وسیله دستگاه الکتروریسی تهیه شدند. برای مثال، به منظور تهیه نمونه ۵ درصد جرمی، مقدار ۰/۰۳ گرم از Ag-BTC در ۵ میلی‌لیتر دی‌متیل‌فراماید تحت تابش‌دهی امواج فراصوت به مدت ۲۲ دقیقه پراکنده شد. سپس ۰/۶ گرم از بسیار پلی‌اکریلونیتریل افزوده و برای همگن شدن مخلوط، به مدت یک شبانه روز در دمای اتاق با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. نمونه به دست آمده برای فرایند الکتروریسی، به سرنگ منتقل و تحت شرایط یادشده، الکتروریسی شد. بقیه نمونه‌ها با درصدهای جرمی متفاوت از چارچوب فلز-آلی Ag-MOF نیز با این روش تهیه شدند.

#### تهیه نانوجندسازهای فیبری PAN/x%CSNPs

برای تهیه نانوجندساز PAN/5%CSNPs، ابتدا ۰/۰۳ گرم نانوذره‌های کیتوسان در ۲ میلی‌لیتر دی‌متیل‌فراماید به مدت ۲۲ دقیقه درون حمام فراصوت قرار داده شد. سپس، این نمونه به ۰/۶ گرم از بسیار پلی‌اکریلونیتریل حل شده در ۳ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل‌فراماید افزوده شد و در شرایط محیط به مدت یک شبانه روز هم‌زده شد. در پایان تعلیق مورد نظر برای انجام فرایند الکتروریسی با شرایط دستگاهی یادشده، به

تهیه، شناسایی و بررسی فعالیت پادباکتری چندسازه‌های فیبری...

شد. در این آزمایش، ابتدا باکتری‌های مذکور در محیط کشت نوترینت آگار به مدت ۲۴ ساعت دمای ۳۷ درجه سلسیوس رشد داده شدند. سپس، تعلیقه‌های از کلنی‌های باکتری با کدورت ۰/۵ مک فارلند (حدود  $1.5 \times 10^8$  CFU ml<sup>-1</sup>) در فسفات بافر سالین<sup>۱</sup> (pH برابر با ۷/۴) تهیه شد. به هر لوله آزمایش حاوی ۴ میلی‌لیتر از تعلیقه سلول‌های باکتری، نمونه‌ای از نانوجندسازه‌های فیبری با ابعاد  $2 \times 2$  cm<sup>2</sup> افزوده شد. در مرحله بعد، گرمادهی در گرم‌خانه تکانه‌دهنده با دور ۱۷۰ rpm به مدت ۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سلسیوس، انجام شد. برای محاسبه واحدهای شمارش کلنی، از تعلیقه‌های سلولی تیمار شده و تیمار نشده، رقت‌های سریال (با نسبت ۱/۱۰) تهیه و روی نوترینت آگار کشت داده شد. در نهایت پس از انکوباسیون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۳۷ درجه سلسیوس، کلنی‌های رشد کرده و بر سطح محیط کشت شمارش شدند [۲۰ تا ۲۲].

### نتیجه‌ها و بحث

در این کار پژوهشی، ابتدا چارچوب فلز-آلی Ag-MOF با لیگاند BTC و ایمیدازول با روش آب‌گرمایی سنتز شد. سپس نانوجندسازه‌های فیبری این چارچوب فلز-آلی با بسپار پلی‌اکریلونیتریل و ترکیب‌های پادباکتری شامل نانوذره‌های کیتوسان و N-استیل‌سیستین با درصدهای وزنی متفاوت به صورت جداگانه و ترکیبی، با دستگاه الکترورسی تهیه شدند. روش‌های XRD، FTIR، SEM و نگاشت عنصری برای شناسایی این ترکیب‌ها به کار گرفته شد. آزمون‌های ویژگی پادباکتری آن‌ها در برابر دو باکتری گرم منفی *اشریشیا کلی* و گرم مثبت *استافیلوکوکوس اورئوس* بررسی شد.

بررسی طیف‌های فرسوخ تبدیل فوریه (FTIR)

طیف فرسوخ تبدیل فوریه نانوجندسازه فیبری PAN/0.5% Ag-MOF/10%CSNPs/5%NAC و ترکیب‌های اولیه آن در

PAN حل شده در ۵ میلی‌لیتر از حلال دی‌متیل‌فرمامید افزوده شد و در پایان نانوجندسازه فیبری با ضخامت دلخواه با انجام فرایند الکترورسی در شرایط یادشده تهیه شد.

تهیه نانوجندسازه‌های فیبری PAN/x%CSNPs/x%NAC

برای تهیه این نانوجندسازه‌ها، درصدهای متفاوتی از NAC و نانوذره‌های کیتوسان (۱۰، ۵ و ۱۰، ۱۰ و ۵) تهیه شدند. برای مثال، برای تهیه نانوجندسازه PAN/10%CSNPs/10%NAC، مقدار ۰/۰۷ گرم از NAC در ۱ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل‌فرمامید حل و همراه با نانوذره‌های کیتوسان با غلظت ۱۰ درصد جرمی به ۰/۶ گرم از PAN حل شده در ۵ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل‌فرمامید افزوده شد و تا همگن شدن نمونه، با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. برای تهیه نانوجندسازه فیبری، دستگاه الکترورسی با شرایط یادشده به کار گرفته شد.

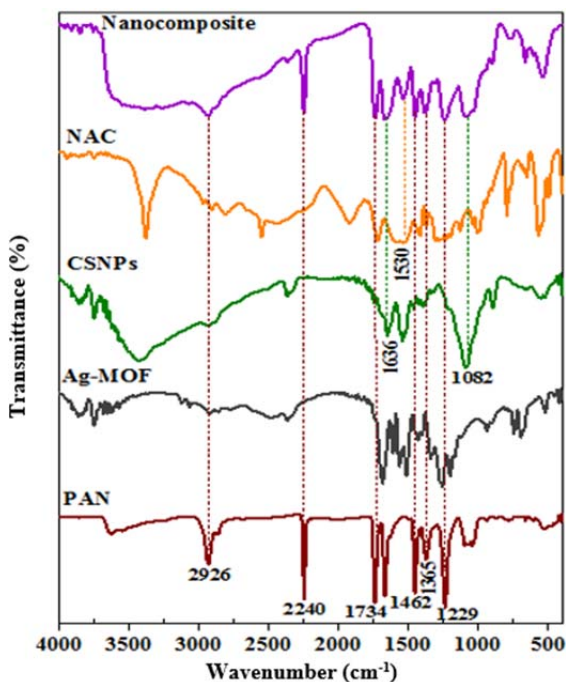
تهیه نانوجندسازه فیبری PAN/0.5%Ag-MOF/10%CSNPs/5%NAC

برای تهیه نانوجندسازه PAN/0.5%Ag-MOF/10%CSNPs/5%NAC، سه نمونه شامل نانوذره‌های کیتوسان با غلظت ۱۰ درصد جرمی (۱)، ۳ میلی‌گرم از چارچوب‌های فلز-آلی Ag-MOF پراکنده شده در ۳ میلی‌لیتر DMF (۲) و ۰/۰۳ گرم از NAC حل شده در ۱ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل‌فرمامید (۳)، به ۰/۶ گرم از PAN حل شده در ۲ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل‌فرمامید افزوده شد و به مدت ۲۴ ساعت برای همگن شدن، با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. در پایان، نانوجندسازه‌های فیبری با ضخامت دلخواه با دستگاه الکترورسی و شرایط دستگاهی یادشده، تهیه شدند.

بررسی اثر پادباکتری نانوجندسازه‌های تهیه شده

اثر پادباکتری نانوجندسازه‌های فیبری تهیه شده در برابر باکتری‌های *اشریشیا کلی* و *استافیلوکوکوس اورئوس* بررسی

1. Phosphate-Buffered Saline (PBS)



شکل ۱ طیف‌های FTIR نانوجندسازه فیبری PAN/0.5%Ag-MOF/10%CSNPs/5%NAC و ترکیب‌های اولیه آن

#### بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)

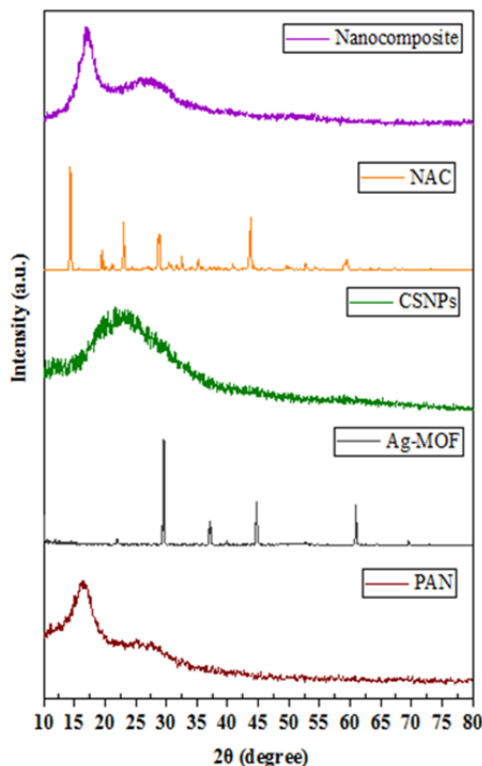
شکل ۲ الگوهای XRD ترکیب‌های تهیه‌شده را نشان می‌دهد. الگوی پراش پرتو ایکس PAN خالص، حاکی از ساختار به‌تقریب آریخت بسیار است [۲۷ و ۲۸]. الگوی پراش پرتو ایکس ترکیب NAC همان‌گونه که انتظار می‌رود به روشنی بیانگر بلوری بودن NAC است [۲۹]. در الگوی پراش پرتو ایکس چندسازه نهایی، چون مقدار چارچوب فلز-آلی و NAC نسبت به بسیار پلی‌اکریلونیتریل بسیار کمتر است و الگوهای این اجزا قابل مشاهده نیست.

شکل ۱ آورده شده است. در طیف FTIR فیبر خالص PAN، نوارهای موجود در ۱۷۳۴، ۱۲۲۹ و ۲۲۴۰  $\text{cm}^{-1}$  به‌ترتیب به ارتعاش‌های کششی پیوند C=O، C-H و گروه نیتریل ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) واحدهای اکریلونیتریل در زنجیره‌های بسیار نسبت داده می‌شوند. همچنین، نوارهای پدیدار شده در ۱۴۶۲ و ۱۳۶۵  $\text{cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های خمشی و گهواره‌ای  $\text{CH}_2$  مربوط هستند. نوارهای مربوط به ارتعاش‌های گروه آمیدی و  $\text{-CH}_2$  نیز به‌ترتیب در ۱۶۶۲ و ۲۹۲۶  $\text{cm}^{-1}$  نمایان شده‌اند [۲۳ و ۲۴]. در طیف Ag-MOF، نوارهای پدیدار شده در ۱۴۲۸ و ۱۵۶۰  $\text{cm}^{-1}$  به‌ترتیب به ارتعاش کششی C-C و C-O لیگاند کربوکسیلاتی نسبت داده می‌شوند. نوارهای بارز پدیدار شده در ۷۵۰ و ۳۱۲۶  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-H و Ag-O هستند. نوار مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های C=O و C=N مربوط به لیگاند ایمیدازول در ۱۶۷۷ مشاهده شده است (۱۳). در طیف FTIR کیتوسان، نوارهای ۳۴۳۵ و ۱۰۷۷  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی -OH و -C-O هستند. ارتعاش‌های همین پیوندها در طیف FTIR نانوذره‌های کیتوسان، به‌ترتیب در ۳۴۰۴ و ۱۰۸۲  $\text{cm}^{-1}$  پدیدار می‌شوند. نوارهای نمایان شده در ۱۶۴۲ و ۱۵۴۲  $\text{cm}^{-1}$  به‌ترتیب به ارتعاش خمشی گروه آمین ( $\text{-NH}_2$ ) نسبت داده می‌شوند. نوار مشخصه پدیدار شده در ۱۶۳۶  $\text{cm}^{-1}$  به برهم‌کنش الکترواستاتیکی بین گروه فسفات سدیم تری‌پلی‌فسفات و گروه آمین کیتوسان مربوط هستند (۲۵). در طیف NAC، نوار مربوط به ارتعاش کششی پیوند N-H در ۳۳۷۱  $\text{cm}^{-1}$  و ارتعاش کششی پیوند S-H در ناحیه ۲۵۴۶  $\text{cm}^{-1}$  پدیدار شده‌اند. نوارهای نمایان شده در ۱۷۱۴، ۱۵۶۰ و ۱۵۳۰  $\text{cm}^{-1}$  به‌ترتیب به ارتعاش‌های کششی گروه کربوکسیلیک اسید C=O، آمید I و آمید II مربوط می‌شوند که در طیف مربوط به نانوجندسازه‌های نهایی نیز برخی از این نوارهای بارز نمایان شده‌اند که گواه تهیه موفقیت آمیز چندسازه‌ها هستند [۲۶]. نوارهای مشخصه چارچوب فلز-آلی نقره به‌دلیل درصد وزنی کم آن، در طیف نانوجندسازه‌ها قابل مشاهده نیستند.

نقره و PAN (شکل ۳-ب) نیز ساختاری همگن و مترکم را نشان می‌داد. تصویر ترکیب حاوی PAN، چارچوب فلز-آلی نقره و نانوذره‌های کیتوسان (شکل ۳-ج) بیانگر این بود که بارگذاری نانوذره‌ها موجب کاهش قطر ساختار فیبر شده بود. تصویر SEM ترکیب شامل PAN، NAC و چارچوب فلز-آلی نقره (شکل ۳-د) نشان داد که افزودن NAC می‌تواند گرانروی تعلیقه را افزایش داده، موجب درهم‌تنیدگی زنجیره بسیار و در نتیجه افزایش میانگین قطر فیبر شود. در تصویر SEM ترکیب شامل چهار جزء PAN، چارچوب فلز-آلی نقره، نانوذره‌های کیتوسان و NAC (شکل ۳-ه)، به دلیل اینکه NAC و نانوذره‌های کیتوسان با درصد کمتر بارگذاری شده بودند، تفاوتی در ساختار فیبر مشاهده نشد.

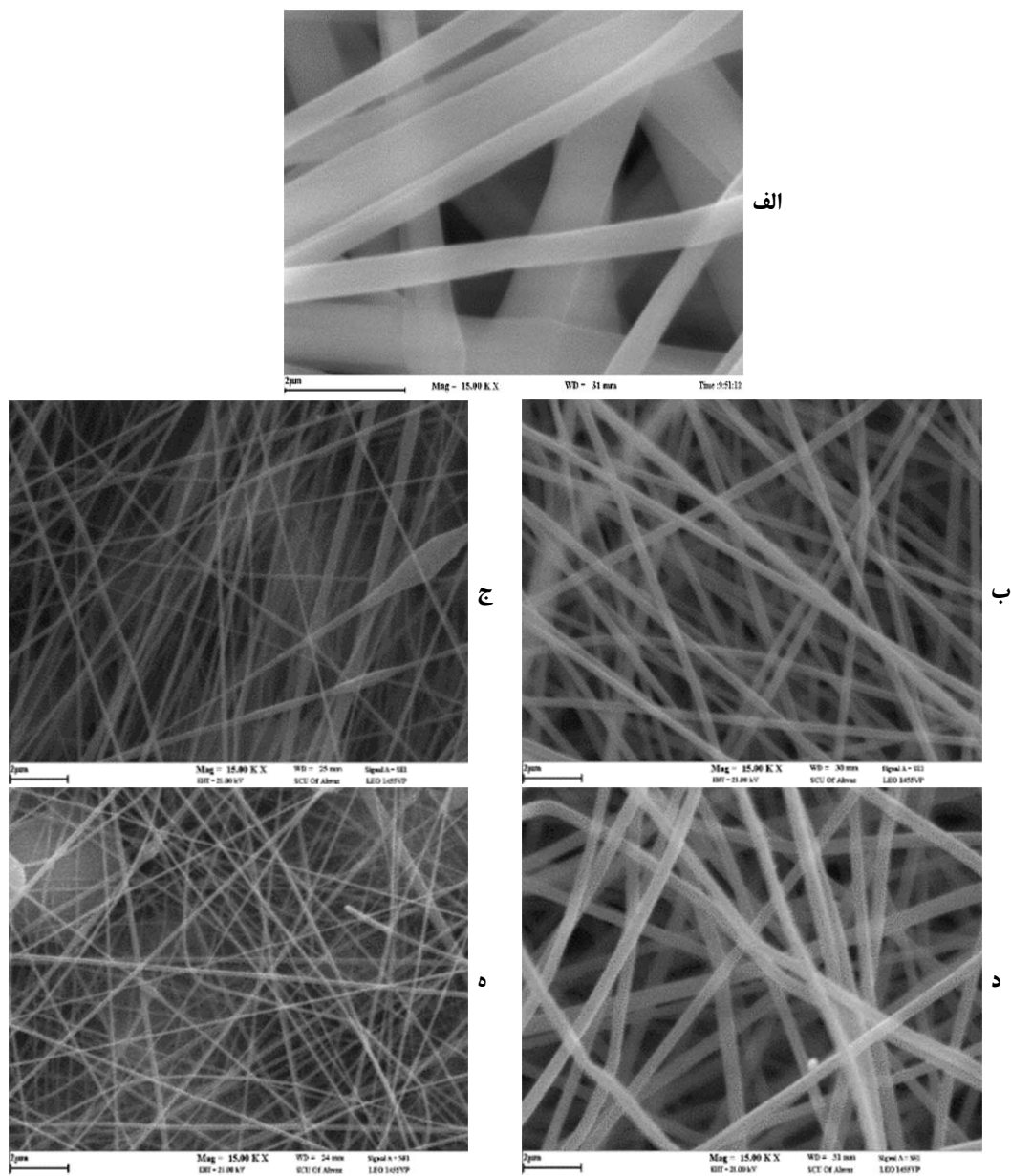
بررسی نگاشت‌های عنصری نانوجندسازه فیبری  
PAN/0.5%Ag-MOF

نگاشت‌های عنصری نانوجندسازه فیبری PAN/0.5%Ag-MOF در شکل ۴ نشان داده شده است. هر نقطه روشن، حضور عنصر موردنظر در آن ناحیه را مشخص می‌کند. با توجه به نگاشت‌های عنصری، پراکندگی عنصر کربن نسبت به عناصر دیگر بیشتر دیده شده است. همچنین، عدم تجمع ذره‌های چارچوب فلز-آلی نقره در بستر بسیار پلی‌اکریلونیتریل و پراکندگی به نسبت یکنواخت عنصر نقره نیز با وجود درصد پایین قابل مشاهده است.

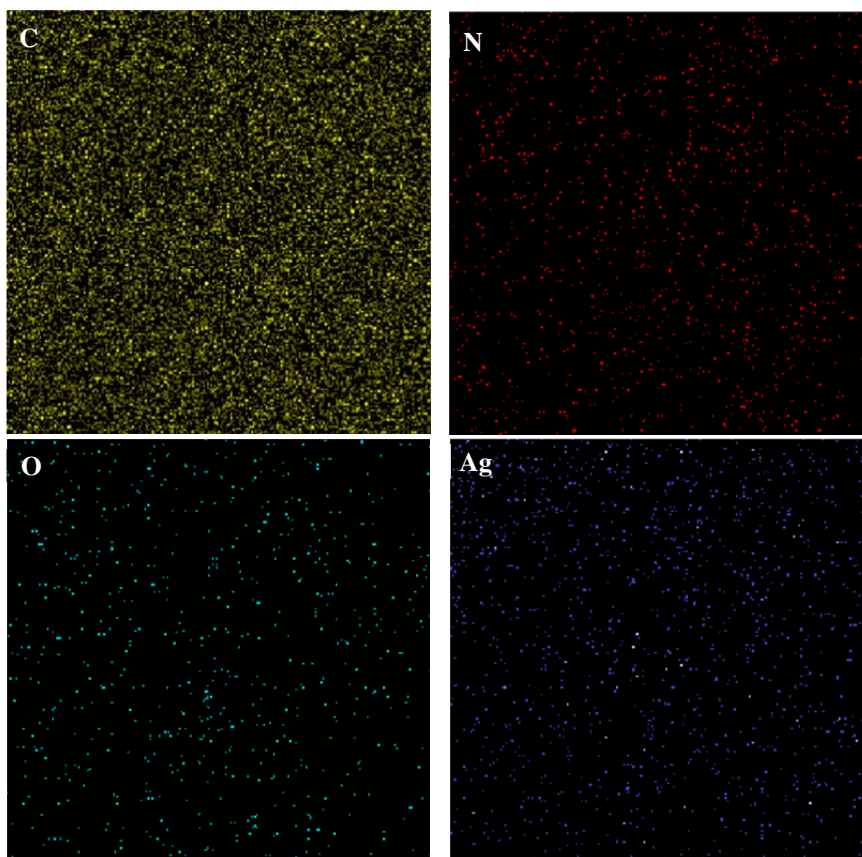


شکل ۲ گویهای پراش پرتو ایکس نانوجندسازه فیبری PAN/0.5% Ag-MOF/10%CSNPs/5%NAC و ترکیب‌های اولیه آن

بررسی تصویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی ریخت و شکل ظاهری ترکیب‌های تهیه شده به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) صورت گرفت (شکل ۳). با توجه به تصویرهای SEM، نانوفیبر تهیه شده از PAN ساختار همگن، سطح صاف با میانگین قطر ۴۰۰ نانومتر داشت (شکل ۳-الف). تصویر چندسازه حاوی چارچوب فلز-آلی



شکل ۳ تصویرهای SEM فیبر خالص PAN (الف)، PAN/0.5%Ag-MOF (ب)، PAN/0.5%Ag-MOF/20%CSNPs (ج)، PAN/0.5%Ag-MOF/10%NAC (د) و PAN/0.5%Ag-MOF/10%CSNPs/5%NAC (ه)



شکل ۴ نگاشت‌های عنصری نانوپندسازه فیبری PAN/0.5%Ag-MOF

افزون بر اثر پادباکتری، زیست‌سازگاری مناسب‌تری نیز داشته باشد. با توجه به این توضیحات، غلظت ۲۰ درصد جرمی از نانوذره‌های کیتوسان به نمونه PAN/0.5%Ag-MOF افزوده شد، با افزودن این ترکیب تعداد سلول‌های زنده باکتری افزایش یافت. در ادامه کار ترکیب NAC با غلظت ۱۰ درصد جرمی به نمونه PAN/0.5%Ag-MOF افزوده شد که نتیجه‌های بررسی‌ها، افزایش مرگ سلول‌های باکتری را نشان داد. در نهایت برای بررسی اثر چارچوب فلز-آلی نقره بر دو ترکیب پادباکتری، با نصف کردن درصد نانوذره‌های کیتوسان و NAC نمونه PAN/0.5%Ag-MOF/10%CSNPs/5%NAC تهیه

#### بررسی اثر پادباکتری

در این کار پژوهشی، برای بهینه‌سازی چندسازه شامل PAN و چارچوب فلز-آلی نقره، نمونه‌هایی با درصد‌های وزنی متفاوت ۰/۵، ۱/۲۵، ۱۰/۵، ۲۰ و ۳۰ درصد از چارچوب فلز-آلی نقره تهیه شدند. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از آزمون‌های پادباکتری نشان داد نانوفیبرهای تهیه‌شده برای باکتری‌های موردآزمون کشته هستند و به‌علت اینکه استفاده از بالاترین غلظت‌های یون فلزی سمیت بارزی خواهند داشت، نمونه ۰/۵ درصد به‌عنوان نمونه اصلی برای ادامه کار انتخاب شد. در ادامه از ترکیب‌های پادباکتری دیگر مانند نانوذره‌های کیتوسان و N-استیل سیستین استفاده شد تا چندسازه نهایی به‌دست‌آمده

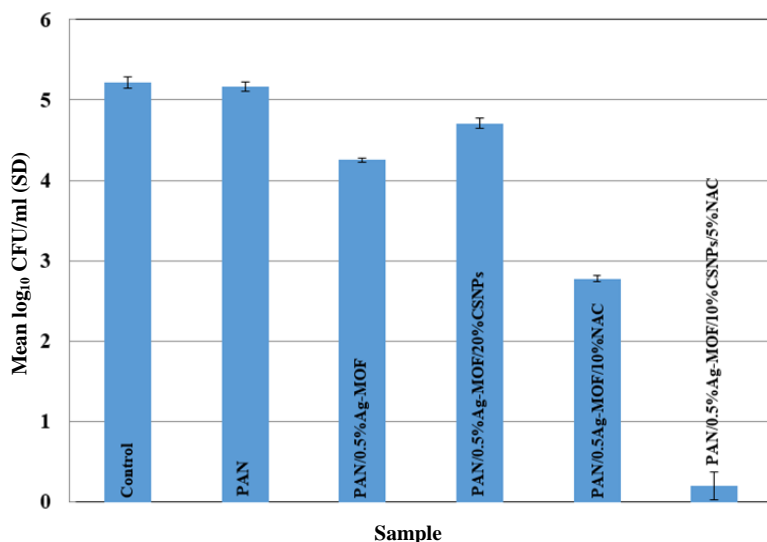


نانوفیبر PAN/0.5%Ag-MOF/10%NAC نسبت به کنترل مقدار زیادی کاهش یافت. با توجه به این نمودار، با افزودن نانوذره‌های کیتوسان به نانوفیبر PAN/0.5%Ag-MOF، کارایی پادباکتری کاهش یافته است. در مورد سازوکار اثر پادباکتری این فیبر، به نظر می‌رسد اثر هم‌افزایی سه جزء Ag-MOF (به واسطه آزاد شدن یون‌های  $Ag^+$  و تولید گونه‌های فعال اکسیژن (ROS) و آسیب به غشای سلول باکتری)، CSNPs (از راه برهم‌کنش میان گروه‌های  $NH_3^+$  کیتوسان (بار مثبت) با غشای سلولی باکتری (بار منفی) و در پی آن اختلال در نفوذپذیری سلول) و NAC (به کمک برهم‌کنش میان گروه تیول (-SH) با پروتئین‌های دیواره سلولی) منجر به مرگ سلول باکتری/اشریشیا کلی می‌شود [۳۰ و ۳۱].

شد که نتیجه این بررسی موجب حذف کامل سلول‌های باکتری شد.

نتیجه‌های اثر پادباکتری فیبرهای تهیه‌شده در برابر باکتری اشریشیا کلی

با توجه به نتیجه‌های اثر پادباکتری فیبرهای تهیه‌شده در برابر باکتری اشریشیا کلی، فیبر PAN خالص در برابر سلول‌های باکتری اشریشیا کلی اثر پادباکتری نداشت (شکل ۵). بیشترین اثر در کاهش تعداد سلول‌های این باکتری مربوط به نانوفیبر PAN/0.5%Ag-MOF/10%CSNPs/5%NAC است. نانوفیبر PAN/0.5%Ag-MOF اثر پادباکتری چشمگیری در برابر سلول‌های باکتری اشریشیا کلی نشان نداد. درحالی‌که تعداد سلول‌های زنده باکتری در روبه‌رو شدن با



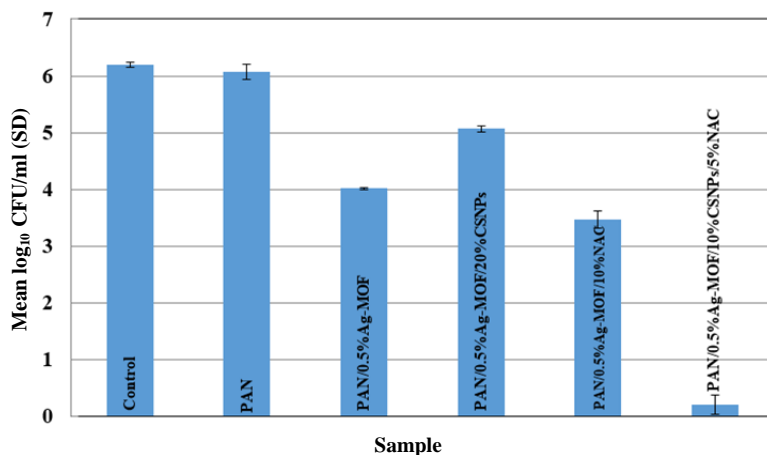
شکل ۵ بررسی اثر پادباکتری فیبر PAN خالص و نانوذره‌های شامل Ag-MOF، CSNPs و NAC در برابر باکتری اشریشیا کلی

بیشترین کاهش تعداد سلول‌های این باکتری، برای نانوفیبر PAN/0.5%Ag-MOF/10%CSNPs/5%NAC مشاهده شد. همچنین، مقدار بقای سلول‌های این باکتری برای نانوذره‌های فیبری PAN/0.5%Ag-MOF، PAN/0.5%Ag-

نتیجه‌های اثر پادباکتری فیبرهای تهیه‌شده در برابر باکتری استافیلوکوکوس اورئوس نتیجه‌های پادباکتری فیبرهای تهیه‌شده در برابر سلول‌های باکتری استافیلوکوکوس اورئوس در شکل ۶ نشان داده شده است.

تهیه، شناسایی و بررسی فعالیت پادباکتری چندسازه‌های فیبری...

نیز نسبت به کنترل کاهش یافت. PAN/0.5%Ag-MOF/10%NAC و MOF/20%CSNPs



شکل ۶ بررسی اثر پادباکتریایی نانوفیبرهای حاوی PAN، Ag-MOF، CSNPs، NAC و فیبر PAN خالص در برابر سلول‌های استافیلوکوکوس اورئوس

کیتوسان موجب کاهش کارایی پادباکتری نانوفیبر حاوی PAN و MOF شد. با افزودن N-استیل سیستین، نانوفیبر چهارجزئی به دست آمده کارایی پادباکتری چشمگیری نشان داد. مقایسه نتیجه‌های به دست آمده برای باکتری‌های گرم مثبت و گرم منفی از دید حساسیت به نانوفیبرهای مورد آزمون، نشان داد باکتری گرم مثبت استافیلوکوکوس اورئوس، حساسیت بیشتری نسبت به باکتری گرم منفی اشریشیا کلی داشت.

### سپاسگزاری

نویسندگان این مقاله مراتب تشکر از دانشگاه شهید چمران اهواز بخاطر حمایت‌های معنوی و مادی (SCU.SC1401.29011) را اعلام می‌دارند.

### نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، چارچوب فلز-آلی نقره (I) از یون‌های نقره و لیگاندهای بنزن تری کربوکسیلات و ایمیدازول تهیه شد. چندسازه‌های فیبری چارچوب فلز-آلی نقره (I) و پلی‌اکریلونیتریل (PAN) نیز برای بررسی قابلیت استفاده به عنوان زخم‌پوش، از راه الکتروریسی تهیه شدند. به منظور افزایش عملکرد نانوفیبرهای تهیه شده، نانوذره‌های کیتوسان و N-استیل سیستین نیز به مخلوط چارچوب فلز-آلی نقره و اسپار PAN افزوده و سپس الکتروریسی شد. بهترین اثر پادباکتری نانوفیبرهای تهیه شده در حضور سه ترکیب با ویژگی پادباکتری (چارچوب فلز-آلی، نانوذره‌های کیتوسان و N-استیل سیستین) مشاهده شد. با این حال، افزودن نانوذره‌های

### مراجع

[1] Cancio LC, Wolf SE. A History of Burn Care. In: Jeschke MG, Kamolz LP, Sjobrg F, Wolf SE, editors. Handbook of Burns Volume 1. New York: Springer; 2019. p. 3-17.

[2] Liu X, Xu H, Zhang M, Yu DG. Electrospun Medicated Nanofibers for Wound Healing: Review. Membranes. 2021;11(10):770. doi: 10.3390/membranes1110077

- [3] Wang S, Yan F, Ren P, Li Y, Wu Q, Fang X, et al. Incorporation of metal-organic frameworks into electrospun chitosan/poly (vinyl alcohol) nanofibrous membrane with enhanced antibacterial activity for wound dressing application. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2020;158:9-17. doi: **10.1016/j.ijbiomac.2020.04.116**
- [4] Ahmed R, Tariq M, Ali I, Asghar R, Noorunnisa Khanam P, Augustine R, et al. Novel electrospun chitosan/polyvinyl alcohol/zinc oxide nanofibrous mats with antibacterial and antioxidant properties for diabetic wound healing. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2018;120:385-93. doi: **10.1016/j.ijbiomac.2018.08.057**
- [5] Terzopoulou A, Nicholas JD, Chen XZ, Nelson BJ, Pané S, Puigmartí-Luis J. Metal-Organic Frameworks in Motion. *Chem Rev*. 2020;120(20):11175-93. doi: **10.1021/acs.chemrev.0c00535**
- [6] Li R, Chen T, Pan X. Metal-Organic-Framework-Based Materials for Antimicrobial Applications. *ACS Nano*. 2021;15(3):3808-48. doi: **10.1021/acs.nano.0c09617**
- [7] Mendiratta S, Usman M, Lu KL. Expanding the dimensions of metal-organic framework research towards dielectrics. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018;360:77-91. doi: **10.1016/j.ccr.2018.01.005**
- [8] Samuel MS, Jose S, Selvarajan E, Mathimani T, Pugazhendhi A. Biosynthesized silver nanoparticles using *Bacillus amyloliquefaciens*; Application for cytotoxicity effect on A549 cell line and photocatalytic degradation of p-nitrophenol. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2020;202:111642. doi: **10.1016/j.jphotobiol.2019.111642**
- [9] Shanmuganathan R, Karuppusamy I, Saravanan M, Muthukumar H, Ponnuchamy K, Ramkumar VS, et al. Synthesis of Silver Nanoparticles and their Biomedical Applications - A Comprehensive Review. *Current pharmaceutical design*. 2019;25(24):2650-60. doi: **10.2174/1381612825666190708185506**
- [10] Berchel M, Gall TL, Denis C, Hir SL, Quentel F, Elléouet C, et al. A silver-based metal-organic framework material as a 'reservoir' of bactericidal metal ions. *New Journal of Chemistry*. 2011;35(5):1000-3. doi: **10.1039/C1NJ20202B**
- [11] Pastore VJ, Cook TR. Coordination-Driven Self-Assembly in Polymer-Inorganic Hybrid Materials. *Chemistry of Materials*. 2020;32(9):3680-700. doi: **10.1021/acs.chemmater.0c00851**
- [12] Han H, Yang J, Li X, Qi Y, Yang Z, Han Z, et al. Shining light on transition metal sulfides: New choices as highly efficient antibacterial agents. *Nano Research*. 2021;14(8):2512-34. doi: **10.1007/s12274-021-3293-3**
- [13] Zhang S, Ye J, Sun Y, Kang J, Liu J, Wang Y, et al. Electrospun fibrous mat based on silver (I) metal-organic frameworks-poly(lactic acid) for bacterial killing and antibiotic-free wound dressing. *Chemical Engineering Journal*. 2020;390:124523. doi: **10.1016/j.cej.2020.124523**
- [14] Huang C, Xu X, Fu J, Yu D-G, Liu Y. Recent Progress in Electrospun Polyacrylonitrile Nanofiber-Based Wound Dressing. *Polymers (Basel)*. 2022;14(16):3266. doi: **10.3390/polym14163266**
- [15] Anyaegbu CE, Zhang H, Xiao J, Tao M, Ma N, Zhang W. Tertiary amine-bisquaternary ammonium functionalized polyacrylonitrile fiber for catalytic synthesis of pyran-annulated heterocycles. *Reactive and Functional Polymers*. 2022;172:105201. doi: **10.1016/j.reactfunctpolym.2022.105201**
- [16] Ansari-Asl Z, Shahvali Z, Sacourbaravi R, Hoveizi E, Darabpour E. Cu(II) metal-organic framework@Polydimethylsiloxane nanocomposite sponges coated by chitosan for antibacterial and tissue engineering applications. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2022;336:111866. doi: **10.1016/j.micromeso.2022.111866**
- [17] Gomez-Aparicio LS, Bernáldez-Sarabia J, Camacho-Villegas TA, Lugo-Fabres PH, Díaz-Martínez NE, Padilla-Camberos E, et al. Improvement of the wound healing properties of hydrogels with N-acetylcysteine through their modification with methacrylate-containing polymers. *Biomaterials science*. 2021;9(3):726-44. doi: **10.1039/d0bm01479f**
- [18] Chandrasekaran M, Kim KD, Chun SC. Antibacterial Activity of Chitosan

- Nanoparticles: A Review. *Processes*. 2020;8(9):1173. doi: **10.3390/pr8091173**
- [19] Zhang M, Wang G, Wang D, Zheng Y, Li Y, Meng W, et al. Ag@MOF-loaded chitosan nanoparticle and polyvinyl alcohol/sodium alginate/chitosan bilayer dressing for wound healing applications. *Int J Biol Macromol*. 2021;175:481-94. doi: **10.1016/j.ijbiomac.2021.02.045**
- [20] Sharma S, Khan IA, Ali I, Ali F, Kumar M, Kumar A, et al. Evaluation of the antimicrobial, antioxidant, and anti-inflammatory activities of hydroxychavicol for its potential use as an oral care agent. *Antimicrobial agents and chemotherapy*. 2009;53(1):216-22. doi: **10.1128/aac.00045-08**
- [21] Miao W, Wang J, Liu J, Zhang Y. Self-Cleaning and antibacterial zeolitic imidazolate framework coatings. *Advanced Materials Interfaces*. 2018;5(14):1800167. doi: **10.1002/admi.201800167**
- [22] Yuan Y, Zhang Y. Enhanced biomimic bactericidal surfaces by coating with positively-charged ZIF nano-dagger arrays. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. 2017;13(7):2199-207. doi: **10.1016/j.nano.2017.06.003**
- [23] Li W, Yang Z, Zhang G, Fan Z, Meng Q, Shen C, et al. Stiff metal-organic framework-polyacrylonitrile hollow fiber composite membranes with high gas permeability. *Journal of Materials Chemistry A*. 2014;2(7):2110-8. doi: **10.1039/C3TA13781C**
- [24] Karbownik I, Rac-Rumijowska O, Fiedot-Toboła M, Rybicki T, Teterycz H. The preparation and characterization of polyacrylonitrile-polyaniline (PAN/PANI) fibers. *Materials*. 2019;12(4):664. doi: **10.3390/ma12040664**
- [25] Behl G, Iqbal J, O'Reilly NJ, McLoughlin P, Fitzhenry L. Synthesis and characterization of poly(2-hydroxyethylmethacrylate) contact lenses containing chitosan nanoparticles as an ocular delivery system for dexamethasone sodium phosphate. *Pharmaceutical Research*. 2016;33(7):1638-48. doi: **10.1007/s11095-016-1903-7**
- [26] Ercan UK, Smith J, Ji H-F, Brooks AD, Joshi SG. Chemical changes in nonthermal plasma-treated N-acetylcysteine (NAC) solution and their contribution to bacterial inactivation. *Scientific Reports*. 2016;6(1):20365. doi: **10.1038/srep20365**
- [27] Dang W, Liu J, Huang X, Liang J, Wang C, Miao P, et al. Effects of  $\gamma$ -Ray irradiation on the radial structure heterogeneity in polyacrylonitrile fibers during thermal stabilization. *Polymers (Basel)*. 2018;10(9):943. doi: **10.3390/polym10090943**
- [28] Kuang Y, He H, Chen S, Wu J, Liu F. Adsorption behavior of CO<sub>2</sub> on amine-functionalized polyacrylonitrile fiber. *Adsorption*. 2019;25(4):693-701. doi: **10.1007/s10450-019-00070-0**
- [29] Su Y, Hessou EP, Colombo E, Belletti G, Moussadik A, Lucas IT, et al. Crystalline structures of l-cysteine and l-cystine: A combined theoretical and experimental characterization. *Amino Acids*. 2022;54(8):1123-33. doi: **10.1007/s00726-022-03144-6**
- [30] Manoharan A, Das T, Whiteley GS, Glasbey T, Kriel FH, Manos J. The effect of N-acetylcysteine in a combined antibiofilm treatment against antibiotic-resistant *Staphylococcus aureus*. *The Journal of antimicrobial chemotherapy*. 2020;75(7):1787-98. doi: **10.1093/jac/dkaa093**
- [31] Guarnieri A, Triunfo M, Scieuzo C, Ianniciello D, Tafi E, Hahn T, et al. Antimicrobial properties of chitosan from different developmental stages of the bioconverter insect *Hermetia illucens*. *Scientific Reports*. 2022;12(1):8084. doi: **10.1038/s41598-022-12150-3**

## سنتز کارآمد و جدید مولکول‌های هیبریدی ایندن-پیرول‌ها در آب

عطیه رضوانیان<sup>۱\*</sup> و زهرا آلبوغیش<sup>۲</sup>

۱. استادیار گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران.

دریافت: اردیبهشت ۱۴۰۲ بازنگری: اسفند ۱۴۰۲ پذیرش: خرداد ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1118794>

### چکیده

در این پژوهش، روش جدیدی برای سنتز مولکول‌های هیبریدی ایندن-پیرول‌ها با بهره‌گیری از مزیت‌های واکنش‌های چندجزئی مانند سادگی روش انجام واکنش، استفاده از حلال کمتر، زمان کوتاه و نیز بی‌نیازی به جداسازی هرگونه حواسط با بازده بالا ارائه می‌شود. واکنش چهارجزئی تک ظرف بین نین‌هیدرین، استوفنون، آمین نوع اول و اتیل استواسات در حلال آب و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در حضور سدیم هیدروکسید منجر به سنتز مولکول‌های هیبریدی ایندن-پیرول می‌شود. به این صورت که ابتدا از واکنش نین‌هیدرین با استوفنون در محیط بازی حواسط الکترون‌دوست ایجاد می‌شود. سپس، با انجام واکنش تراکمی میان آمین نوع اول و اتیل استواسات حواسط انامینونی تشکیل می‌شود. در ادامه با حمله هسته‌دوستی و افزایش مایکل حواسط انامینونی به حواسط الکترون‌دوست و پس از آن حمله هسته‌دوستی درون مولکولی گروه امینی به کربونیل کتون، موجب تشکیل حلقه پنج ضلعی می‌شود. در پایان با حذف آب، مشتق هیبریدی ایندن-پیرول به دست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** شیمی سبز، مولکول‌های هیبریدی آلی، ایندن-پیرول‌ها، نین‌هیدرین، استوفنون، انامین.

### مقدمه

این ترکیب از واژه پیروس به معنای آتشین گرفته شده است. دلیل این نامگذاری ایجاد رنگ قرمز آتشین در هنگام ترکیب هیدروکلریک اسید با مشتق‌های پیرول است که به‌عنوان روشی برای شناسایی این ترکیب‌ها به کار می‌رفته است [۱]. ترکیب‌های حاوی حلقه پیرول در شیمی آلی بسیار مورد توجه هستند، زیرا در بسیاری از ترکیب‌های طبیعی مانند هم، کلروفیل، مواد آلی،

پیرول‌ها به دلیل حضورشان در چارچوب اصلی بسیاری از مواد طبیعی و دارویی، ناچورحلقه‌های بسیار مهمی به حساب می‌آیند. پیرول مانند فوران و تیوفن جزو ناچورحلقه‌های پنج عضوی هستند و در سال ۱۸۳۴ برای نخستین بار توسط رانگ به‌عنوان یک جز به‌دست‌آمده از قطران زغال‌سنگ کشف شد. نام

سنتز کارآمد و جدید مولکول‌های هیبریدی ایندن-پیرول‌ها در آب

پایه واکنش‌های چندجزئی و با واکنشگرهای متفاوت برای سنتز پیرول‌ها ارایه شده است [۱۹ تا ۳۱].

### بخش تجربی

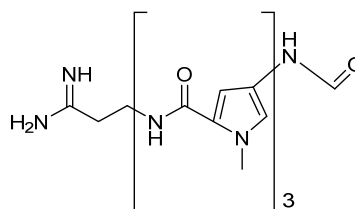
مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد مورد استفاده در این پژوهش از شرکت‌های مرک آلمان تهیه شدند. طیف‌های  $^1\text{H}$  NMR (500 and 300 MHz) و  $^{13}\text{C}$  NMR (125, 75 and 75 MHz) با دستگاه‌های Bruker DEX 500-500 and 300 در حلال کلروفرم دوتره به‌دست آمدند. طیف‌های جرمی با دستگاه طیف‌سنج جرمی Agilent5973 Network در پتانسیل یونش ۷۰ الکترون ولت تهیه شده‌اند. طیف FTIR با دستگاه BRUKER TENSOR 27 ثبت شدند.

#### روش عمومی تهیه ترکیب‌های 4a تا 4f

در یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مخلوط ۰/۱۷۸ گرم (۱ میلی‌مول) نین‌هیدرین و ۰/۱۲ گرم (۱ میلی‌مول) استوفنون به همراه ۰/۳ میلی‌لیتر محلول ۵۰ درصد سدیم هیدروکسید به‌مدت ۳۰ دقیقه در دمای محیط در ۳ میلی‌لیتر آب با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از اطمینان از تشکیل فراورده تراکمی مورد نظر با بررسی سوانگاری لایه نازک، در مرحله بعد ۱ میلی‌مول آمین نوع اول و ۰/۱۳ گرم (۱ میلی‌مول) اتیل استواسات در شرایط بازروانی و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس و در حین چرخش مواد با همزن، به ظرف واکنش افزوده شد. پس از ۱۵ تا ۲۵ دقیقه، ذره‌های زردرنگ رسوب فراورده شروع به تشکیل شدن کرد و در مدت ۳۰ دقیقه واکنش کامل شد. پس از تکمیل واکنش و اطمینان از تشکیل فراورده، با سوانگاری لایه نازک، رسوب به‌دست‌آمده به کمک کاغذ صافی از مخلوط واکنش جدا و با اتانول شسته شد.

مولکول‌های فعال زیستی، داروها، بسپارها و رنگ‌ها یافت می‌شوند. افزون‌بر آن، پیرول‌ها به‌عنوان پاداکسنده، پادباکتری، پادتومور، پادالتهاب و مواد پادقارچ به‌کار می‌روند. به دلیل کاربرد گسترده این ترکیب، توجه زیادی به گسترش روش‌های مؤثر سنتز پیرول معطوف شده است. پیرول در ساخت بسیاری از مواد دارویی حیاتی مانند پادزیست دیستامیسین ۱ کاربرد دارد (شکل ۱).



شکل ۱ ساختار دیستامیسین با ویژگی پادتومور

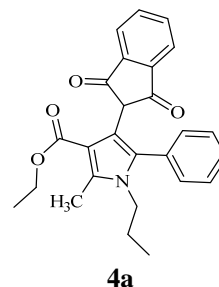
کتورولاک که یکی از داروهای پر فروش در آمریکا است، ویژگی پاددرد و پادالتهاب دارد که شامل حلقه پیرولی است. افزون‌بر آن، حلقه پیرول در بسیاری از ترکیب‌های زیستی همانند ۴-هیدروکسی پرولین (از مهم‌ترین پیرول‌های احیاشده که در ساختار پروتئین‌ها وجود دارد) و در آلکالوئید نینگالین که پادتومور است وجود دارد [۲ و ۳]. در سال‌های اخیر روش‌های سنتز متنوعی برای ساخت پیرول‌ها با الگوهای استخلافی هدفمند گزارش شده است. این سنتزها بیشتر به‌منظور تهیه و گسترش مواد دارویی صورت گرفته است. با توجه به اهمیت چندگانه مشتق‌های پیرول، روش‌های متنوعی برای سنتز آن‌ها ارائه شده است که بعضی از این روش‌ها بسیار معروفند و پایه اصلی بسیاری از متون شیمی ناجورحلقه را تشکیل می‌دهند. از بین روش‌های سنتزی فراوانی که برای پیرول‌ها گزارش شده، به مسیر واکنش‌های چندجزئی بیشتر توجه شده است. مزایایی مانند ارزان بودن، امکان طراحی متنوع فراورده با واکنشگرهای متفاوت و سرعت بالای واکنش‌های چندجزئی [۴ تا ۱۸]، سنتز پیرول‌ها از این مسیر را آسان می‌کند، به‌طوری‌که روش‌های جدیدی بر

## نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌های فرآورده‌های سنتز شده (4a تا 4f)

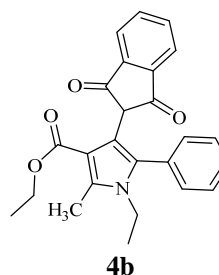
اتیل-۴-(۱،۳-دی‌اکسو-۲،۳-دی‌هیدرو-۱-*H*-ایندن-۳-یل)-۲-متیل-۵-فنیل-۱-پروپیل-*H*-۳-پیرول-۳-کربوکسیلات (4a)  
این ترکیب زردرنگ با نقطه ذوب ۲۴۰ تا ۲۴۲ درجه سلسیوس و بازده ۷۵ درصد (۰/۳۱ گرم) سنتز شد که داده‌های طیفی آن به صورت زیر است:

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3058 (CH), 3449 and 1709 (C=O), 1650 (C=O);  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$  (ppm)): 0.76-0.81 (6H, m, 2CH<sub>3</sub>), 1.44-1.53 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 2.61 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.72 (2H, q,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, CH<sub>2</sub>), 3.79 (2H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 8.1$  Hz, CH<sub>2</sub>), 4.12 (1H, s, CH), 7.25-7.38 (5H, m, 5CH of Ar), 7.76-7.81 (2H, m, 2CH of Ar), 7.94-7.98 (2H, m, 2CH of Ar);  $^{13}\text{C}$  NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$  (ppm)): 12.1 (CH<sub>3</sub>), 13.52 (CH<sub>3</sub>), 32.62 (CH<sub>2</sub>), 44.31 (CH<sub>2</sub>N), 55.5 (OCH<sub>2</sub>), 57.62 (CH), 109.4 (CCH<sub>3</sub>), 111.33 (CPh), 123.54-128.6 (5CH of Ar), 130.2-131.49 (4CH of Ar), 134.16 (C<sub>ipso</sub> of Ar), 134.75 (CCH), 136.11 (CC=O), 141.45 (2C<sub>ipso</sub> of Ar), 164.4 (C=O), 199.1 (2C=O).



اتیل-۴-(۱،۳-دی‌اکسو-۲،۳-دی‌هیدرو-۱-*H*-ایندن-۲-یل)-۱-اتیل-۲-متیل-۵-فنیل-۱-پروپیل-*H*-۳-کربوکسیلات (4b)  
این ترکیب زردرنگ با نقطه ذوب ۲۴۰ تا ۲۴۲ درجه سلسیوس و بازده ۸۱ درصد (۰/۳۲ گرم) سنتز شد که داده‌های طیفی آن به صورت زیر است:

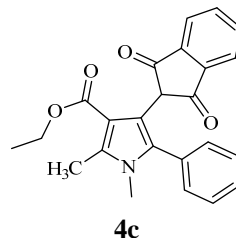
FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3080 (CH), 1750 (C=O), 1711 (C=O);  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$  (ppm)): 0.75-0.83 (6H, m, 2CH<sub>3</sub>), 1.1-1.22 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 1.47-1.55 (2H, m, CH<sub>2</sub>), 2.57 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.61 (2H, q,  $^3J_{\text{HH}} = 11.9$  Hz, CH<sub>2</sub>), 3.76 (2H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 17.3$  Hz, CH<sub>2</sub>), 4.05 (1H, s, CH), 7.36-7.48 (5H, m, 5CH of Ar), 7.76-7.81 (2H, m, 2CH of Ar), 7.94-7.98 (2H, m, 2CH of Ar);  $^{13}\text{C}$  NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$  (ppm)): 11.9 (CH<sub>3</sub>), 13.43 (CH<sub>3</sub>), 19.78 (CH<sub>2</sub>), 32.61 (CH<sub>2</sub>), 44.25 (CH<sub>2</sub>N), 55.2 (OCH<sub>2</sub>), 58.78 (CH), 108.94 (CCH<sub>3</sub>), 112.23 (CPh), 122.74-128.5 (5CH of Ar), 128.56-131.39 (4CH of Ar), 134.65 (C<sub>ipso</sub> of Ar), 134.92 (CCH), 136.2 (CC=O), 141.7 (2C<sub>ipso</sub> of Ar), 164.4 (C=O), 199.1 (2C=O).



اتیل-۴-(۱،۳-دی‌اکسو-۲،۳-دی‌هیدرو-۱-*H*-ایندن-۲-یل)-۱-اتیل-۲-متیل-۵-فنیل-۱-پروپیل-*H*-۳-کربوکسیلات (4c)  
این ترکیب زردرنگ با نقطه ذوب ۲۴۰ تا ۲۴۲ درجه سلسیوس و بازده ۷۸ درصد (۰/۳۰ گرم) سنتز شد که داده‌های طیفی آن به صورت زیر است:



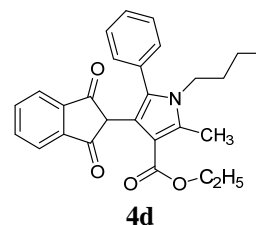
FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3448 (CH of Ar), 2979 (CH), 1750 (C=O), 1716 (C=O);  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ (ppm)): 0.8-0.84 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ), 2.57 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 3.59 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 3.61 (2H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 17.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.05 (1H, s, CH), 7.36-7.48 (5H, m, 5CH of Ar), 7.76-7.81 (2H, m, 2CH of Ar), 7.94-7.98 (2H, m, 2CH of Ar);  $^{13}\text{C}$  NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ (ppm)): 11.9 ( $\text{CH}_3$ ), 13.43 ( $\text{CH}_3$ ), 55-57 ( $\text{CH}_3\text{N}$ ), 58.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 58.78 (CH), 108.94 ( $\text{CCH}_3$ ), 112.23 (CPh), 122.74-128.56 (5CH of Ar), 130.44-131.38(4CH of Ar), 134.65 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  of Ar), 134.92 (CCH), 136.2 (CC=O), 141.7 ( $2\text{C}_{\text{ipso}}$  of Ar), 164.4 (C=O), 199.1 ( $2\text{C}=\text{O}$ ).



اتیل-۱-بوتیل-۴-(۳،۱-دی‌اکسو-۳،۲-دی‌هیدرو-۱-ایندن-۲-ایل)-۲-متیل-۵-فنیل-۱-پیرول-۳-کربوکسیلات (4d)

این ترکیب زردرنگ با نقطه ذوب ۲۴۰ تا ۲۴۲ درجه سلسیوس و بازده ۸۲ درصد (۰/۳۵ گرم) سنتز شد که داده‌های طیفی آن به صورت زیر است:

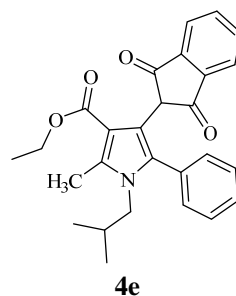
FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3460 (CH of Ar), 3058 (CH), 1755 (C=O), 1721 (C=O);  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ (ppm)): 0.75-0.83 (6H, m, 2 $\text{CH}_3$ ), 1.1-1.22 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 1.47-1.55 (2H, m,  $\text{CH}_2$ ), 2.57 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 3.61 (2H, q,  $^3J_{\text{HH}} = 11.9$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 3.76 (2H, t,  $^3J_{\text{HH}} = 17.3$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.07 (1H, s, CH), 7.36-7.48 (5H, m, 5CH of Ar), 7.76-7.81 (2H, m, 2CH of Ar), 7.94-7.98 (2H, m, 2CH of Ar);  $^{13}\text{C}$  NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ (ppm)): 11.9 ( $\text{CH}_3$ ), 13.43 ( $\text{CH}_3$ ), 19.78 ( $\text{CH}_2$ ), 32.61 ( $\text{CH}_2$ ), 44.25 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 55.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 58.78 (CH), 108.94 ( $\text{CCH}_3$ ), 112.23 (CPh), 122.74-128.5 (5CH of Ar), 130.8-131.39(4CH of Ar), 134.65 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  of Ar), 134.92 (CCH), 136.2 (CC=O), 141.7 ( $2\text{C}_{\text{ipso}}$  of Ar), 164.4 (C=O), 199.1 ( $2\text{C}=\text{O}$ ).



اتیل-۱-بوتیل-۴-(۳،۱-دی‌اکسو-۳،۲-دی‌هیدرو-۱-ایندن-۲-ایل)-۱-ایزوبوتیل-۲-متیل-۵-فنیل-۱-پیرول-۳-کربوکسیلات (4e)

این ترکیب زردرنگ با نقطه ذوب ۲۴۰ تا ۲۴۲ درجه سلسیوس و بازده ۸۸ درصد (۰/۳۷ گرم) سنتز شد که داده‌های طیفی آن به صورت زیر است:

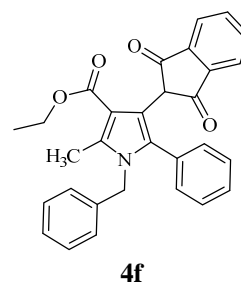
FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3460 (CH of Ar), 3460 (CH of Ar), 3058 (CH), 1755 (C=O), 1721 (C=O);  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ (ppm)): 0.66-0.82 (9H, m, 3 $\text{CH}_3$ ), 1.71-1.78 (1H, m, CH), 2.55 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 3.57-3.07 (4H, m, 2 $\text{CH}_2$ ), 4.08 (1H, s, CH), 7.33-7.46 (5H, m, 5CH of Ar), 7.75-7.81 (2H, m, 2CH of Ar), 7.93-7.98 (2H, m, 2CH of Ar);  $^{13}\text{C}$  NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ (ppm)): 12.29 ( $\text{CH}_3$ ), 12.35 ( $\text{CH}_3$ ), 14.12 ( $\text{CH}_2$ ), 19.66 ( $\text{CH}_2$ ), 19.92 ( $\text{CH}_2$ ), 20.19 ( $\text{CH}_2$ ), 29.57 ( $\text{CH}_2$ ), 51.40( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 55.25 ( $\text{OCH}_2$ ), 58.83 (CH), 109.94 ( $\text{CCH}_3$ ), 112.43 (CPh), 122.69-128.37 (5CH of Ar), 128.56-131.44(4CH of Ar), 131.56 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  of Ar), 134.61 (CCH), 135.01 (CC=O), 141.71 ( $2\text{C}_{\text{ipso}}$  of Ar), 164.4 (C=O), 199.1 ( $2\text{C}=\text{O}$ ).



اتیل-۱-بنزیل-۴-(۳،۱-دی‌اکسو-۳،۲-دی‌هیدرو-۱-ایندن-۲-ایل)-۲-متیل-۵-فنیل-۱-پیرول-۳-کربوکسیلات (4f)

این ترکیب زردرنگ با نقطه ذوب ۲۴۰ تا ۲۴۲ درجه سلسیوس و بازده ۷۹ درصد (۰.۳۶ گرم) سنتز شد که داده‌های طیفی آن به صورت زیر است:

FTIR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3444 (CH of Ar), 3061 (CH), 1750 (C=O), 1715 (C=O);  $^1\text{H}$  NMR (500.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{H}}$ (ppm)): 0.81-0.86 (3H, m,  $\text{CH}_3$ ), 2.43 (2H, s,  $\text{NCH}_2$ ), 3.66 (2H, q,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 4.17 (1H, s, CH), 5.09 (1H, s, CH of Ar), 7.22 (2H, s, 2CH of Ar), 7.24-7.78 (7H, m, 7CH of Ar), 7.82-7.99 (2H, m, 2CH of Ar), 8.0 (2H, s, 2CH of Ar);  $^{13}\text{C}$  NMR (125.77 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta_{\text{C}}$ (ppm)): 12.07 ( $\text{CH}_3$ ), 48.03 ( $\text{NCH}_2$ ), 55.19 ( $\text{OCH}_2$ ), 59.01 (CH), 109.67 ( $\text{CC}=\text{O}$ ), 112.59 (CCH), 123.09 (CH of Ar), 125.62 (CH of Ar), 125.82 (CH of Ar), 127.32 (CH of Ar), 128.61 (CH of Ar), 130.31 (CH of Ar), 131.17 (CH of Ar), 131.45 (CH of Ar), 134.67 (C-Ar), 135.07 (C-Ar), 137.05 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  of Ar), 137.24 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  of Ar), 137.30 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  of Ar), 147.74 ( $\text{C}_{\text{ipso}}$  of Ar), 164.47 (C=O), 199.06 (2C=O).



داد که در حلال دی کلرومتان، فراورده زیادی تشکیل نمی‌شود و جداسازی به‌آسانی امکان پذیر نیست، ولی در حلال‌هایی مانند اتانول و آب این حدواسط الکترون دوست به شکل رسوب قابل جداسازی با بازده بالا است. روند پیشرفت، و کامل شدن واکنش و ایجاد فراورده با سوانگاری لایه نازک (TLC) بررسی شد. ماهیت حدواسط موردنظر با طیف‌های رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و کربن، شناسایی و تایید شد. لازم به ذکر است بازده فراورده جداسازی شده در آب به مراتب بیشتر از اتانول بود. بنابراین، از آب به‌عنوان مناسب‌ترین حلال برای انجام این واکنش استفاده شد و فراورده ۲ به‌صورت رسوب به‌دست آمد (شکل ۲). برای اطمینان از تشکیل انامینون موردنظر، واکنش تراکمی اتیل استواسات و پروپیل آمین در شرایط بدون حلال و در دمای اتاق بررسی شد که پس از گذشت ۱۵ دقیقه با انجام سوانگاری لایه نازک، تشکیل فراورده انامینونی ۳ تایید شد (شکل ۳).

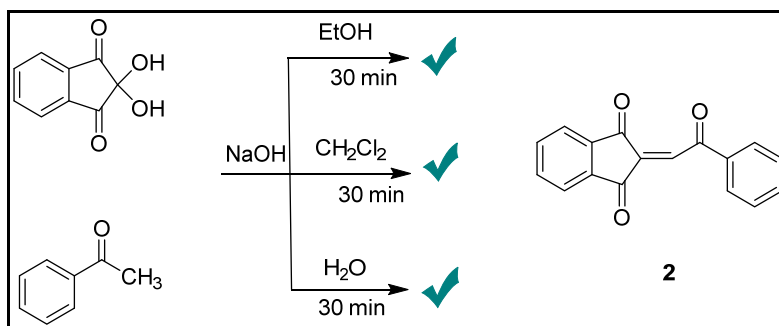
#### بررسی پیشرفت و تکمیل فرایند

در آغاز کار طی یک واکنش دو جزئی ترکیب نین‌هیدرین و استوفنون در حلال اتانول و در دمای محیط در ظرف واکنش قرار گرفتند. پس از گذشت ۵ ساعت با انجام سوانگاری لایه نازک پی برده شد که واکنش پیشرفتی نداشت. از این رو، تصمیم گرفته شد تا با افزودن  $\text{NaOH}$  (۰.۳ میلی‌لیتر محلول ۵۰ درصد) پیشرفت واکنش بررسی شود. نتیجه‌ها نشان داد که در حضور  $\text{NaOH}$ ، واکنش مربوط در مدت ۳۰ دقیقه در حلال اتانول و دمای محیط انجام گرفت. تشکیل فراورده، پیشرفت واکنش و تکمیل فرایند واکنش با سوانگاری لایه نازک بررسی شد.

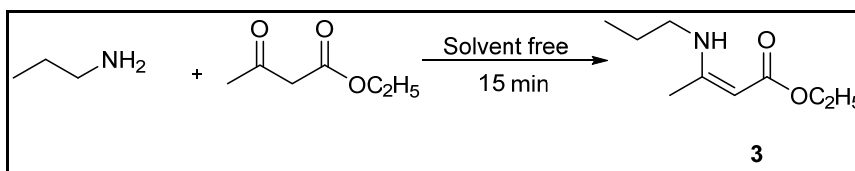
#### بررسی حلال‌های متفاوت

برای بررسی اثر حلال بر جداسازی آسان فراورده و نیز درصد بازده واکنش در شرایط یکسان، حلال‌های متفاوت مانند دی کلرومتان، اتانول و آب به‌کار گرفته شد. تکرار واکنش نشان

سنتز کارآمد و جدید مولکول‌های هیبریدی ایندن-پیرول‌ها در آب



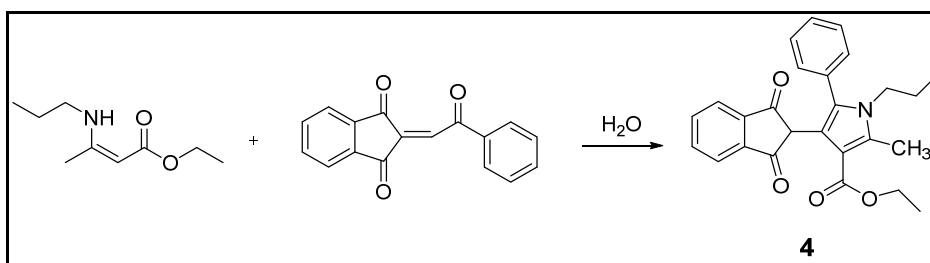
شکل ۲ واکنش سنتز حدواسط الکترون دوست در شرایط یکسان و حلال‌های متفاوت



شکل ۳ واکنش سنتز حدواسط انامینونی با استفاده از اتیل استواسات و آمین نوع اول

لایه نازک، پس از گذشت ۹۰ دقیقه، تشکیل فرآورده و تکمیل فرایند تایید شد. پس از جداسازی و خالص‌سازی فرآورده، داده‌های طیفی متنوع برای تایید و یا رد فرآورده پیش‌بینی شده، بررسی شدند. بررسی طیف‌های فروسرخ، رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و کربن و طیف جرمی، تشکیل ترکیب ۴ را تایید کردند (شکل ۴).

در مرحله بعد، طی یک واکنش دو جزئی حدواسط سنتزی ۲ را به حدواسط انامینونی ۳ در حلال آب افزوده شد (شکل ۴). پس از ۲۴ ساعت با بررسی سوانگاری لایه نازک، مشخص شد درصد بالایی از واکنشگرها باقی‌مانده و فرآورده به مقدار بسیار اندک و با بازده بسیار پایین تشکیل شده بود. بنابراین، با انجام واکنش در شرایط بازروانی و دمای ۷۰ درجه سلسیوس و با بررسی سوانگاری



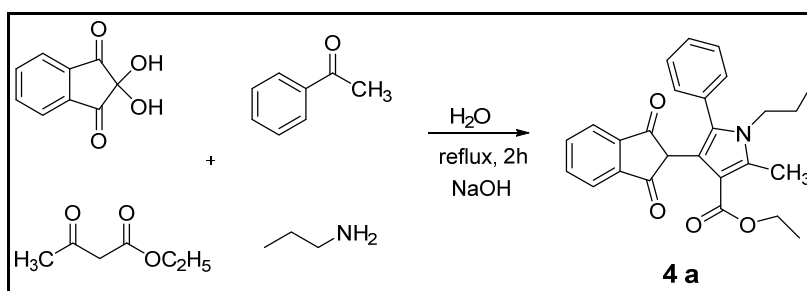
شکل ۴ واکنش دوجزئی تک مرحله‌ای سنتز ترکیب‌های ناجورحلقه‌ای هیبریدی ایندن-پیرول‌ها

از حلال کمتر، سادگی روش انجام آزمایش، اقتصاد اتمی (تولید بیشترین مقدار فرآورده از واکنشگرها)، مدت زمان کوتاه و بازده بالای فرآورده واکنش موردنظر، به صورت تک ظرفی و یک

بررسی واکنش یک مرحله‌ای و تک ظرفی برای رعایت اصول ۱۲ گانه شیمی سبز و نیز بهبود ویژگی‌های مهمی همچون استفاده بهینه از واکنشگرها، استفاده

مرحله‌ای طراحی شد. برپایه این طراحی، واکنش به صورت متوالی پیشرفته و با افزودن تریبی و واکنشگرها آغاز شد. در ابتدا نین‌هیدرین به استوفنون در ظرف واکنش افزوده شد، این واکنش در دمای اتاق، حلال آب و باز NaOH، در مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. در طی انجام واکنش با سوانگاری لایه نازک، پیشرفت واکنش بررسی و با اطمینان از تشکیل حدواسط ۲، اتیل استواسات و پروپیل آمین در شرایط بازروانی و در دمای ۶۰ درجه

سلسیوس به مخلوط واکنش افزوده شد. پس از گذشت یک ساعت از انجام واکنش و بررسی سوانگاری لایه نازک، تشکیل فراورده تایید شد. پس از جداسازی و خالص‌سازی رسوب فراورده سنتزی، شناسایی فراورده با طیف‌شناسی فروسخ تبدیل فوریه، جرمی و رزونانس مغناطیسی هسته هیدروژن و کربن انجام و تشکیل فراورده 4a تایید شد (شکل ۵).



شکل ۵ واکنش سنتز چهارجزئی و تک ظرفی ترکیب هیبریدی ایندن-پیرول

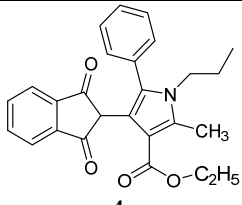
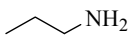
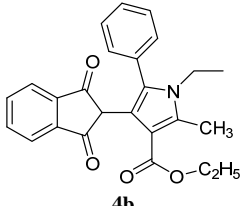

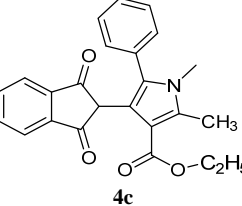

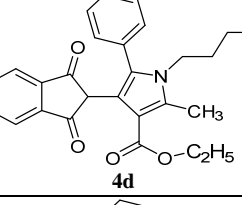
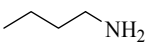
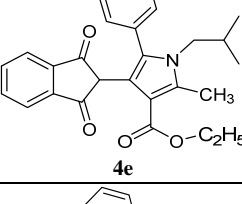
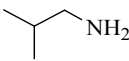
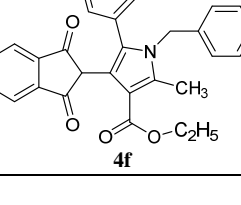
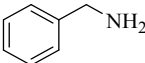
#### سازو کار پیشنهادی

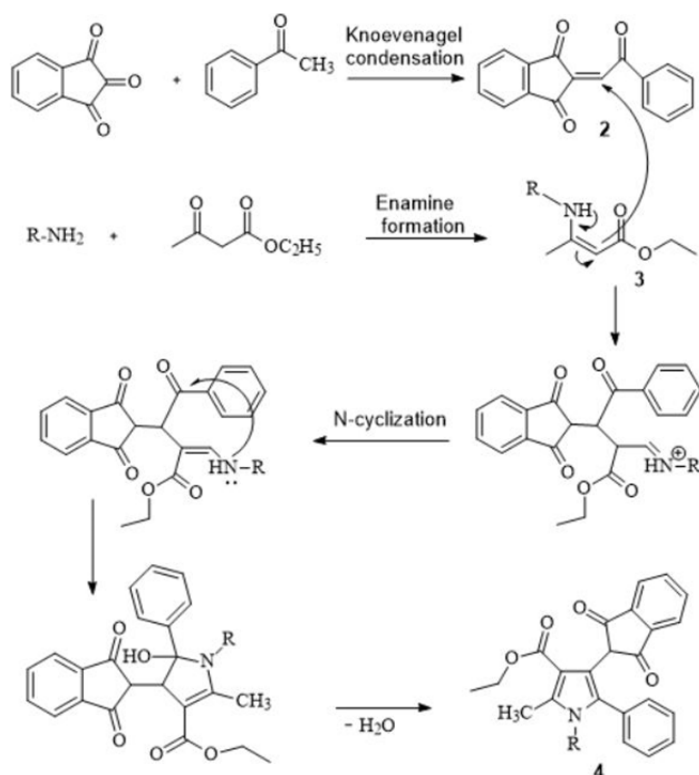
بررسی مشتق‌های سنتزی ترکیب‌های هیبریدی ایندن-پیرول برای بررسی تنوع‌پذیری واکنش، مشتق‌های هیبریدی ایندن-پیرول، تهیه و خالص‌سازی شد. از این‌رو، آمین‌های نوع اول متفاوت به کار گرفته شد. با انجام واکنش چهارجزئی و تک ظرفی شامل ترکیب‌های نین‌هیدرین، استوفنون، اتیل استواسات و آمین‌های نوع اول متفاوت در حلال آب و باز NaOH، در شرایط بازروانی و دمای ۷۰ درجه سلسیوس (شکل ۵)، فراورده موردنظر در مدت ۹۰ دقیقه، با صرف زمان، حلال و انرژی کمتر و نیز با بازده بالاتر نسبت به شرایط چندظرفی به دست آمد (جدول ۱).

با توجه به پژوهش‌های پیشین [۴ تا ۱۸] و برپایه سازوکار پیشنهادی واکنش (شکل ۶)، ابتدا استوفنون در محیط بازی به‌عنوان هسته‌دوست، فعال و در طی واکنش هسته‌دوستی و حذف آب، حدواسط ۲ سنتز شد. از واکنش تراکمی دو جز اتیل استواسات و پروپیل آمین حدواسط انامینونی سنتز و با افزایش هسته‌دوستی به حدواسط ۱، منجر به تشکیل فراورده پایانی شد. این واکنش شامل افزایش مایکل انامینون به موقعیت غیراشباعی حدواسط ۱ و سپس، حمله هسته‌دوستی درون مولکولی گروه آمینی به کربونیل کتون بود که موجب تشکیل حلقه ۵ ضلعی شد و در پی حذف آب در پایان مشتق هیبریدی ایندن-پیرول ۴ به دست آمد.

سنتز کارآمد و جدید مولکول‌های هیبریدی ایندن-پیرول‌ها در آب

جدول ۱ مشتق‌های سنتزی ترکیب‌های هیبریدی ایندن-پیرول

بازده (%)	ساختار فراورده	R-NH <sub>2</sub>	ردیف
۷۵	 <b>4a</b>		۱
۸۱	 <b>4b</b>		۲
۷۸	 <b>4c</b>		۳
۸۲	 <b>4d</b>		۴
۸۸	 <b>4e</b>		۵
۷۹	 <b>4f</b>		۶



شکل ۶ سازوکار پیشنهادی برای سنتز ترکیب هیبریدی ایندن-پیرول ۴

طیف‌شناسی  $^1\text{H-NMR}$ ،  $^{13}\text{C-NMR}$  و FTIR تایید شد. این گزارش یک رویکرد ساده برای سنتز ایندن-پیرول‌ها را نشان داد که مزایای چشمگیری مانند واکنشگرهای دردسترس، عدم استفاده از حلال سمی، سادگی عملیاتی، شرایط ملایم، اقتصاد اتمی خوب و بازده عالی دارند. بنابراین، می‌توان گفت این رویکرد یک راهبرد سبز و پایدار برای دسترسی به طیفی از پیرول‌های جالب در شیمی دارویی و آلی است.

### سیاسگزاری

این پژوهش توسط دانشگاه الزهرا پشتیبانی شده است.

### نتیجه‌گیری

به‌طور کلی در این پژوهش روش جدیدی برای سنتز مولکول‌های هیبریدی ایندن-پیرول‌ها با بهره‌گیری از مزیت‌های واکنش‌های چندجزئی از قبیل سادگی روش انجام واکنش، استفاده از حلال کمتر، زمان کوتاه و نیز عدم نیاز به جداسازی هرگونه حدواسط با بازده بالا ارائه شد. واکنش چهارجزئی تک ظرف میان نین‌هیدرین، استوفنون، آمین‌های نوع اول و اتیل استواسات در حلال آب و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در حضور سدیم هیدروکسید منجر به سنتز مولکول‌های هیبریدی ایندن-پیرول شد. ساختار فرآورده‌ها با

مراجع

- [1] Zhao Y, Zhang Z, Liu X, Wang Z, Cao Z, Tian L, et al. TBAF-catalyzed O-nucleophilic cyclization of enaminones: A process for the synthesis of dihydroisobenzofuran derivatives. *The Journal of Organic Chemistry*. 2019;84(3):1379-86. doi: [org/10.1021/acs.joc.8b02842](https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02842)
- [2] Chechina NV, Kolos NN, Omelchenko IV. One-pot three-component synthesis of polysubstituted tetrahydroindoles. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2019;55:1190-6. doi: [org/10.1007/s10593-019-02600-8](https://doi.org/10.1007/s10593-019-02600-8)
- [3] Li Y, Wang G, Hao G, Wan JP. Synthesis of 2, 3, 5, 6-tetrasubstituted pyridines via selective three-component reactions of aldehyde and two different enaminones. *Tetrahedron Letters*. 2019;60(3):219-22. doi: [org/10.1016/j.tetlet.2018.12.015](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.12.015)
- [4] Rezvanian A, Esfandsar Z. Pyrazole-promoted synthesis of pyrrolo[3,4-c]quinoline-1,3-diones in a novel diketene-based reaction. *Frontiers in Chemistry*. 2023;11:1219986. doi: [org/10.3389/fchem.2023.1219986](https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1219986)
- [5] Rezvanian A, Khodadadi B, Tafreshi S, Shiri P. A versatile approach for one-pot synthesis of hybridized quinolines linked to fused N-containing heterocycles in water. *Molecular Diversity*. 2024;28(1):197-207. doi: [org/10.1007/s11030-023-10719-2](https://doi.org/10.1007/s11030-023-10719-2)
- [6] Rezvanian A. An expedient synthesis strategy to the 1,4-dihydropyridines and pyrido[1,2-a]quinoxalines: Iodine catalyzed one-pot four-component domino reactions. *Tetrahedron*. 2016;72(41):6428-35. doi: [org/10.1016/j.tet.2016.08.049](https://doi.org/10.1016/j.tet.2016.08.049)
- [7] Rezvanian A. Iodine catalyzed mild 4CR protocol for synthesis of tetrahydroimidazo[1,2-a]pyridines: Cascade construction of multiple C-C and C-Hetero bonds. *Tetrahedron*. 2015;71(29):4752-6. doi: [org/10.1016/j.tet.2015.05.062](https://doi.org/10.1016/j.tet.2015.05.062)
- [8] Rezvanian A, Heravi MM, Shaabani Z, Tajbakhsh M. Five-component synthesis of dihydropyridines based on diketene. *Tetrahedron*. 2017;73(15):2009-13. doi: [org/10.1016/j.tet.2017.02.027](https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.02.027)
- [9] Alizadeh A, Rezvanian A, Zhu L-G. Synthesis of heterocyclic [3.3.3]propellanes via a sequential four-component reaction. *The Journal of organic chemistry*. 2012;77(9):4385-90. doi: [org/10.1021/jo300457m](https://doi.org/10.1021/jo300457m)
- [10] Rezvanian A, Moradi F, Zadsirjan V, Mohammadnejad M, Heravi MM. Cascade process for direct synthesis of indeno[1,2-b]furans and indeno[1,2-b]pyrroles from diketene and ninhydrin. *Molecular Diversity*. 2020;24:1313-25. doi: [org/10.1007/s11030-019-09996-7](https://doi.org/10.1007/s11030-019-09996-7)
- [11] Rezvanian A, Alinaghian F, Heravi MM. Metal-free assemblage of four C-N and two C-C bonds via a cascade five component diastereoselective synthesis of pyrido[1,2-a]pyrimidines. *ChemistrySelect*. 2018;3(41):11565-8. doi: [org/10.1002/slct.201802481](https://doi.org/10.1002/slct.201802481)
- [12] Rezvanian A, Mahmoodi F, Zadsirjan V, Salimi M, Heravi MM. Efficient and uncatalyzed synthesis of highly functionalized new symmetrical indeno[1,2-b]pyrroles via a one-pot four-component reaction. *ChemistrySelect*. 2020;5(12):3503-7. doi: [org/10.1002/slct.201904860](https://doi.org/10.1002/slct.201904860)
- [13] Rezvanian A, Babashah M, Anafcheh M. A novel pseudo six-component synthesis of functionalized pyrazoles in ethanol by cascade reaction. *Molecular Diversity*. 2019;23:875-83. doi: [org/10.1007/s11030-018-9908-2](https://doi.org/10.1007/s11030-018-9908-2)
- [14] Rezvanian A, Kuhzadeh P, Roosta A. Synthesis of novel 1,3-cyclohexadiene derivatives bearing 2-oxo-quinoline moiety via a 4-CR strategy. *ChemistrySelect*. 2021;6(45):12965-9. doi: [org/10.1002/slct.202103240](https://doi.org/10.1002/slct.202103240)
- [15] Rezvanian A, Amoozadkhalili F, Roosta A. Sequential four-component protocol for the synthesis of pyrido[1,2-a]pyrimidin-6-one derivatives in water. *Chemical Papers*. 2021;75:2417-24. doi: [org/10.1007/s11696-020-01450-5](https://doi.org/10.1007/s11696-020-01450-5)

- [16] Rezvanian A, Noorakhtar F, Ziarani GM, Mahajer F. Quinoline conjugated imidazopyridine and pyridopyrimidine synthesis in water as highly selective fluoride sensors via a catalyst-free four-component reaction. *Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly*. 2020;151:1581-9. doi: [org/10.1007/s00706-020-02681-8](https://doi.org/10.1007/s00706-020-02681-8)
- [17] Talaei B, Heravi MM, Oskooie HA, Rezvanian A. An approach to the diastereoselective synthesis of cyclohexane-1,3-dicarboxamide derivatives via a pseudo five-component reaction based on diketene. *Synlett*. 2018;29(02):225-9. doi: [org/10.1055/s-0036-1590980](https://doi.org/10.1055/s-0036-1590980)
- [18] Rezvanian A, Khodadadi B, Tafreshi S. Use of dialkyl acetylenedicarboxylates in the multicomponent synthesis of heterocyclic structures. *ChemistrySelect*. 2022;7(34):e202202360. doi: [org/10.1002/slct.202202360](https://doi.org/10.1002/slct.202202360)
- [19] Elghamry I, Al-Faiyz Y. A simple one-pot synthesis of quinoline-4-carboxylic acids by the Pfitzinger reaction of isatin with enaminones in water. *Tetrahedron Letters*. 2016;57(1):110-2. doi: [org/10.1016/j.tetlet.2015.11.070](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.11.070)
- [20] Bidylo T, Yurovskaya M. Synthesis of tryptamines by the Fischer method using synthetic precursors and latent forms of amino-butanal. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2008;44:379-418. doi: [org/10.1007/s10593-008-0057-x](https://doi.org/10.1007/s10593-008-0057-x)
- [21] St. Cyr DJ, Arndtsen BA. A new use of wittig-type reagents as 1,3-dipolar cycloaddition precursors and in pyrrole synthesis. *Journal of the American Chemical Society*. 2007;129(41):12366-7. doi: [org/10.1021/ja074330w](https://doi.org/10.1021/ja074330w)
- [22] Michlik S, Kempe R. A sustainable catalytic pyrrole synthesis. *Nature chemistry*. 2013;5(2):140-4. doi: [org/10.1038/nchem.1547](https://doi.org/10.1038/nchem.1547)
- [23] Takaya H, Kojima S, Murahashi SI. Rhodium complex-catalyzed reaction of isonitriles with carbonyl compounds: Catalytic synthesis of pyrroles. *Organic Letters*. 2001;3(3):421-4. doi: [org/10.1021/ol0069296](https://doi.org/10.1021/ol0069296)
- [24] Masoudi M, Anary-Abbasinejad M. A direct phosphine-mediated synthesis of polyfunctionalized pyrroles from arylglyoxals and  $\beta$ -enaminones. *Tetrahedron Letters*. 2016;57(1):103-4. doi: [org/10.1016/j.tetlet.2015.11.075](https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.11.075)
- [25] Maiti S, Biswas S, Jana U. Iron (III)-catalyzed four-component coupling reaction of 1,3-dicarbonyl compounds, amines, aldehydes, and nitroalkanes: a simple and direct synthesis of functionalized pyrroles. *The journal of organic chemistry*. 2010;75(5):1674-83. doi: [org/10.1021/jo902661y](https://doi.org/10.1021/jo902661y)
- [26] Das S. Recent applications of ninhydrin in multicomponent reactions. *RSC advances*. 2020;10(32):18875-906. doi: [org/10.1039/D0RA02930K](https://doi.org/10.1039/D0RA02930K)
- [27] Yavari I, Kowsari E. Efficient and green synthesis of tetrasubstituted pyrroles promoted by task-specific basic ionic liquids as catalyst in aqueous media. *Molecular diversity*. 2009;13:519-28. doi: [org/10.1007/s11030-009-9146-8](https://doi.org/10.1007/s11030-009-9146-8)
- [28] Ghabraie E, Balalaie S, Bararjanian M, Bijanzadeh HR, Rominger F. An efficient one-pot synthesis of tetra-substituted pyrroles. *Tetrahedron*. 2011;67(30):5415-20. doi: [org/10.1016/j.tet.2011.05.076](https://doi.org/10.1016/j.tet.2011.05.076)
- [29] Alizadeh A, Zohreh N. A novel multicomponent method for the synthesis of 2-thioxo-1,3-thiazolidin-4-ones. *Synlett*. 2009;2009(13):2146-8. doi: [org/10.1055/s-0029-1217548](https://doi.org/10.1055/s-0029-1217548)
- [30] Zavyalov K, Novikov M, Khlebnikov A, Rostovskii N. (3Z)-2-azahexa-1,3,5-trienes: Generation and regioselectivity of 1,5- and 1,6-cyclizations. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2016;52:1851-53. doi: [10.1134/S1070428016120265](https://doi.org/10.1134/S1070428016120265)
- [31] Kallweit I, Laue M, Schneider C. Brønsted-acid-catalyzed (3+2)-cycloannulation of in-situ-generated 3-methide-3H-pyrroles: Asymmetric synthesis of cyclopenta[b]pyrroles. *Organic Letters*. 2020;22(22):9065-70. doi: [org/10.1021/acs.orglett.0c03452](https://doi.org/10.1021/acs.orglett.0c03452)



## سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول برای استخراج و اندازه-گیری ترکیب‌های فنلی در نمونه‌های زیست‌محیطی

محبوبه منوچهری<sup>۱\*</sup> و صبرعلی نوری<sup>۲</sup>

۱. دانشیار شیمی معدنی گروه شیمی، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. دانشجوی دکتری شیمی کاربردی گروه شیمی، واحد تهران مرکز، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: مرداد ۱۴۰۲ بازنگری: مهر ۱۴۰۳ پذیرش: شهریور ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACR1.1403.1044767>

### چکیده

در این پژوهش، نانوجاذبی جدید بر پایه چارچوب فلز-آلی مغناطیسی پوشش داده شده با پلی ایندول سنتز و برای استخراج، پیش‌تغلیظ و تعیین مقادیر ناچیز نیتروفل‌ها در نمونه‌های آب، به کار برده شد. جاذب سنتز شده با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، مغناطیس‌سنجی نمونه ارتعاشی (VSM)، میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) شناسایی شد. تصاویر SEM و TEM نانو ساختار بودن جاذب را تایید کردند. الگوی XRD ساختار جاذب را بررسی کرد. نتیجه‌های VSM نشان دادند که نانوجاذب سنتز شده ویژگی ابرپارامغناطیسی دارد. روش طراحی مختلط مرکزی (CCD) برای شناسایی و بهینه‌سازی عامل‌های موثر بر پیش‌تغلیظ به کار گرفته شد. پس از جذب و شویش، نیتروفل‌ها با دستگاه سوانگاری مایع با کارایی بالا مجهز به آشکارساز فرانفش اندازه‌گیری شدند. pH محلول نمونه، زمان جذب، مقدار جاذب و حجم نمونه در شرایط بهینه به ترتیب برابر با ۹/۵، ۳/۷ دقیقه، ۲۷/۵ میلی‌گرم، و ۷۵ میلی‌لیتر بودند. همچنین در این شرایط، استخراج بدون افزودن نمک به محلول نمونه، زمان واجذب برابر با ۳ دقیقه و ۲۰۰ میکرولیتر کلریدریک اسید ۰/۰۱ مولار در استونیتریل به‌عنوان حلال شویش، انجام شد. تحت شرایط بهینه حد تشخیص‌ها و گستره خطی منحنی واسنجی به ترتیب در گستره ۰/۱۵ تا ۰/۲۵ و ۰/۳۰۰ تا ۵/۰۰ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. انحراف استاندارد نسبی روش به‌عنوان معیاری از دقت در گستره ۴/۵ تا ۶/۴ درصد به دست آمد.

**واژه‌های کلیدی:** چارچوب فلز-آلی، نانوجاذب مغناطیسی، پلی ایندول، پیش‌تغلیظ، استخراج، اندازه‌گیری نیتروفل‌ها.

ترکیب‌ها در نمونه‌های آبی برخوردار نیستند. با توجه به غلظت بسیار کم باقی‌مانده‌های آلاینده‌ها و همچنین، حضور مواد مزاحم در تعیین آنالیت‌های هدف، همواره به یک سامانه مطلوب تمیزسازی نمونه و پیش‌تغلیظ نیاز است.

آلودگی آب‌ها با آلاینده‌های آلی به‌ویژه ترکیب‌های فنلی، به‌دلیل ماهیت بسیار سمی آن‌ها، به‌عنوان معضل محیطی فراگیر در جهان مطرح است. در چند دهه اخیر، این ترکیب‌ها به‌دلیل ماهیت سرطان‌زایی و طعم و بویایی مشتق‌های آن‌ها، به‌عنوان آلاینده‌های بسیار سمی شناخته شده‌اند [۴]. مهم‌ترین منابع فنل‌ها و کلروفنل‌ها شامل پالایشگاه‌ها، صنایع پتروشیمی، صنایع ساخت رزین، پلاستیک، چسب، لاستیک، آهن، فولاد، آلومینیم و کاغذ [۵]، صنعت تصفیه چوب، سموم حشره‌کش، علف‌کش، قارچ‌کش، فرآورده‌های پزشکی و بهداشتی مانند روغن‌های نرم‌کننده، کارخانه‌های تولید چرم و صنایع تولید رنگ است [۶]. آژانس حفاظت محیط‌زیست اروپا (EPA<sup>۱</sup>) و آمریکا، فنل و ترکیب‌های فنلی را به‌عنوان ترکیب‌های دارای اولویت فهرست کرده‌اند.

برپایه آنچه گفته شد ارائه روش‌های سریع و آسان با دقت و درستی بالا برای حذف و اندازه‌گیری ترکیب‌های فنلی از نمونه‌های زیست‌محیطی از اهمیت بالایی برخوردار است. روش‌های تجربی برای استخراج و پیش‌تغلیظ آلاینده‌های آلی، به‌طورعمده شامل استخراج با فاز جامد (جاذب)، استخراج مایع-مایع و روش‌های میکرواستخراج است. در میان این روش‌ها، استفاده از فاز جامد (جاذب) با توجه به کاربرد بسیار آسان و کارایی برتر آن بیشتر به‌کار می‌رود [۷ تا ۹]. سنتز جاذب‌های دارای ویژگی‌های مغناطیسی موجب حذف مراحل وقت‌گیر صاف‌کردن و جداسازی با گریزانه می‌شود. افزون‌براین، به‌دلیل مغناطیسی‌بودن، مقدار هدررفت جاذب‌ها بسیار کمتر و امکان بازیابی آن‌ها به آسانی فراهم می‌شود. در بسیاری از کاربردها لازم است که برای پایداری شیمیایی این نانوذره‌های

بیش از ۶۰ درصد زمان آزمون‌های تجزیه‌ای مربوط به آماده‌سازی نمونه است، درحالی‌که تنها حدود ۷ درصد این زمان درعمل برای اندازه‌گیری اجزای نمونه و بقیه زمان برای جمع‌آوری نمونه و بررسی اطلاعات گردآوری شده است [۱ و ۲]. روش‌هایی مانند حل‌کردن نمونه، خالص‌سازی و استخراج مایع-مایع به‌طورمعمول برای تهیه نمونه‌ها به‌کارگرفته می‌شوند. معایب استخراج مایع-مایع شامل استفاده از حجم زیاد حلال‌های آلی، ظروف شیشه‌ای بزرگ و دست‌وپاگیر و هزینه بالای آن است. افزون بر این، استخراج مایع-مایع بیشتر با نمونه‌های آبی، نامیزه‌هایی ایجاد می‌کند که استخراج آن‌ها را مشکل می‌سازد. این مشکل‌ها با استخراج فاز جامد برطرف می‌شود. بدین ترتیب، استخراج فاز جامد در دهه ۱۹۷۰ به‌عنوان روش جایگزین استخراج مایع-مایع معرفی شد [۳].

همگام با ارتقای کیفیت زندگی بشر در نتیجه توسعه روزافزون فناوری در بخش‌های متفاوت مانند کشاورزی، به‌ویژه با استفاده از کودها و سموم شیمیایی متفاوت، انواع آلاینده‌های خطرناک به‌طورمستقیم و غیرمستقیم به محیط‌زیست و در پایان به زنجیره غذایی وارد می‌شوند [۴]. بشر در تلاش است برای تامین منابع غذایی خود و افزایش آن، از ترکیب‌های گوناگونی مانند سموم دفع آفات، حشره‌کش‌ها، سموم و کودهای شیمیایی متفاوت استفاده کند. از سوی دیگر، رشد صنایع و تولید هرچه‌بیشتر انرژی از منابع گوناگون موجب افزایش آلودگی محیط‌زیست، به‌ویژه هوا و آب آشامیدنی شده است. وجود آلاینده‌های گوناگون در طبیعت و افزایش روز افزون تعداد و نیز غلظت آن‌ها در محیط‌زیست، موجب افزایش اهمیت بررسی و مطالعه هر چه بیشتر آن‌ها شده است. بنابراین، توسعه روش‌های اندازه‌گیری سریع، قابل‌اطمینان و با حساسیت بالا برای تعیین مقدار آلاینده‌ها، یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های پیش روی پژوهشگران شیمی است. به‌هرحال، بیشتر روش‌های اندازه‌گیری موجود، از حساسیت کافی برای تجزیه مستقیم این

1. Environmental Protection Agency (EPA)

سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...

از نمونه‌های آبی زیست‌محیطی بررسی شد. در این راستا، از ویژگی‌های بی‌همتای چارچوب فلز-آلی از نوع MIL-101(Cr)، و نانوذره‌های مغناطیسی استفاده شد. در پایان روشی ساده، سریع، با دقت و درستی و گزینش‌پذیری بالا برای حذف و تعیین مقادیر کم ترکیب‌های نیتروفل‌ها از نمونه‌های محیط‌زیستی ارائه شد. برپایه بررسی‌های انجام‌شده، تاکنون هیچ مطالعه‌ای درخصوص سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل‌دارشده با پلی‌ایندول در تعیین مقدار نیتروفل‌ها گزارش نشده است و پژوهش حاضر از این جهت دارای نوآوری است.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

استونیتریل و متانول با خلوص ۹۹/۹ از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. ایندول (In)، محلول آمونیم هیدروکسید (۲۸ درصد وزنی)، آهن (III) کلرید، فرسولفات شش‌آبه، کروم نیترات شش‌آبه، سود، دی‌متیل‌فرامید (DMF<sup>۴</sup>)، ۴،۱-بنزن دی‌کربوکسیلیک اسید، تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS<sup>۵</sup>)، آمونیم پرسولفات (APS<sup>۶</sup>)، اتانول و استون با درجه خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. ۴-نیتروفل (4-NP)، ۲-نیتروفل (2-NP) و ۴،۲-دی‌نیتروفل (2,4-DNP) با خلوص تجزیه‌ای از شرکت مرک خریداری شدند. آب یون‌زدوده با دستگاه خالص‌سازی آب ساخت شرکت Mili-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) تهیه شد. محلول‌های  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  از آنالیت‌ها در متانول تهیه و در دمای ۴ درجه سلسیوس نگهداری شدند. محلول‌های استاندارد با غلظت‌های موردنظر با رقیق کردن متوالی این محلول‌ها با آب

مغناطیسی بدون پوشش در برابر تجزیه (طی عمل سنتز یا پس از آن) یک سری روش‌های حفاظتی به‌کارگرفته شود. در بیشتر موردها، لایه‌های محافظ نه‌تنها موجب پایداری نانوذره‌ها می‌شوند، بلکه می‌توانند برای عامل‌دارکردن بعدی آن‌ها با نانوذره‌های دیگر با عامل‌های متفاوت، بسته به کاربرد موردنظر، به‌کار روند (۷ تا ۱۰). چارچوب‌های فلز-آلی (MOF<sup>۱</sup>) گروه جالبی از مواد هیبریدی بلوری متخلخل هستند که از بی‌نهایت چارچوب‌های منظم تشکیل‌شده از یون‌های فلزی (یا خوشه‌ها<sup>۲</sup>) در مرکز و پیونددهنده‌های آلی به‌عنوان پل ارتباطی ساخته شده‌اند (۱۱ و ۱۲). MOFها ساختارهای متنوع و بی‌همتایی دارند. به دلیل امکان استفاده از یون‌های فلزی متفاوت و یا پیونددهنده‌های آلی گوناگون در سنتز MOFها، شیمی‌دان‌ها می‌توانند MOFهای متفاوت با توپولوژی، ساختار و تخلخل گوناگون را طراحی کنند. همچنین، توانایی MOFها در عملکرد به‌عنوان میزبان موجب‌شده تا توجه زیادی را در شیمی تجزیه به خود جلب کنند (۱۳). مساحت سطح ویژه بالا، توزیع مناسب و یکنواختی در اندازه حفره‌ها، حجم حفره‌های بالا و تنوع در عامل‌دارکردن سطح MOFها، آن‌ها را به جاذبی مناسب در روش استخراج با فاز جامد برای استخراج آلاینده‌ها از محیط‌های متفاوت تبدیل کرده است (۱۴). تلفیق MOFها با نانوذره‌ها به‌ویژه  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ، نانوذره‌های عامل‌دار یا به‌کارگیری سایر روش‌های عامل‌دارکردن آن‌ها با هدف ساخت نانوچندسازه‌ها، در سال‌های اخیر موردتوجه برخی از پژوهشگران واقع شده است (۱۵). این نانوچندسازه‌ها با حفظ ریخت و ساختار، قابلیت پخش بسیار بالایی را در محیط‌های نمونه‌های متفاوت نسبت به MOF تنها، از خود نشان می‌دهند (۱۶).

در این پژوهش، از نانوجاذب چارچوب فلز-آلی مغناطیسی‌شده با نانوذره‌های آهن اکسید عامل‌دارشده با پلی‌ایندول استفاده و کاربرد آن در استخراج و حذف نیتروفل‌ها

1. Metal organic framework (MOF)

2. Clusters

3. Material institute Lavoisier chromium tetraphthalate

4. Dimethylformamide

5. Tetraethyl orthosilicate

6. Ammonium persulfate

فروسرخ تبدیل فوریه مدل بروکر<sup>۱</sup> و با ساخت قرص KBr، به کار گرفته شد. ویژگی مغناطیسی نانوذره‌ها با دستگاه مغناطیس‌سنج لرزشی نمونه<sup>۲</sup> (VSM) مدل AGFM/VSM 117 (کاشان، ایران) بررسی شد.

#### روش سنتز نانوجاذب مغناطیسی

ابتدا ۷/۲ گرم آهن (II) کلرید به همراه ۷/۸۴ گرم آمونیم فرسولفات در ۴۰۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده حل و سپس این محلول با عبور گاز نیتروژن به مدت ۱۰ دقیقه، اکسیژن‌زدایی شد. در حین اکسیژن‌زدایی هم‌زمان دمای آن به ۸۰ درجه سلسیوس رسانده شد. پس از آن، ۲۰ میلی‌لیتر محلول آمونیم هیدروکسید ۲۵ درصد به محلول در حال هم‌خوردن (۱۰۰۰ دور بر دقیقه) افزوده شد. در طول این فرایند، دمای محلول همواره در ۸۰ درجه سلسیوس نگه داشته شد و گاز نیتروژن نیز برای جلوگیری از ورود اکسیژن به‌طور پیوسته به داخل محلول دمیده شد. پس از پایان واکنش، رسوب نانوذره‌های مغناطیسی با آهنربا از محیط واکنش جدا و چند مرتبه با آب یون‌زدوده، شسته شد. نانوذره‌های به‌دست آمده در آون خلاء در دمای ۷۰ درجه سلسیوس و به مدت ۵ ساعت خشک شدند [۱۷]. در گام بعدی برای نشان دادن لایه سیلیکا بر نانوذره‌های مغناطیسی، یک گرم از نانوذره‌های Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در محلولی شامل ۲۵۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده، ۷۵ میلی‌لیتر اتانول و ۴ میلی‌لیتر آمونیاک غلیظ (۲۸ درصد وزنی) به‌صورت تعلیق در آمد. سپس، ۳ میلی‌لیتر تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) قطره‌قطره به آن افزوده شد [۱۸] و مخلوط به‌دست آمده به‌مدت ۱۰ ساعت در دمای ۴۰ درجه سلسیوس هم‌زده شد [۱۹] و در پایان، پس از شستشو با اتانول، در دمای اتاق خشک شد.

نانوذره‌های پوشیده‌شده با پلی‌ایندول برپایه روش گزارش شده و در حضور آمونیم پرسولفات به‌عنوان اکسنده سنتز شدند [۲۰]. بدین منظور ابتدا نیم گرم Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> به ۱۵۰

تهیه شدند. نمونه‌های واقعی با صافی ۰/۲۲ میکرومتر سلولز استات صاف و در ادامه بدون رقیق‌سازی، استخراج شدند.

#### دستگاه‌ها

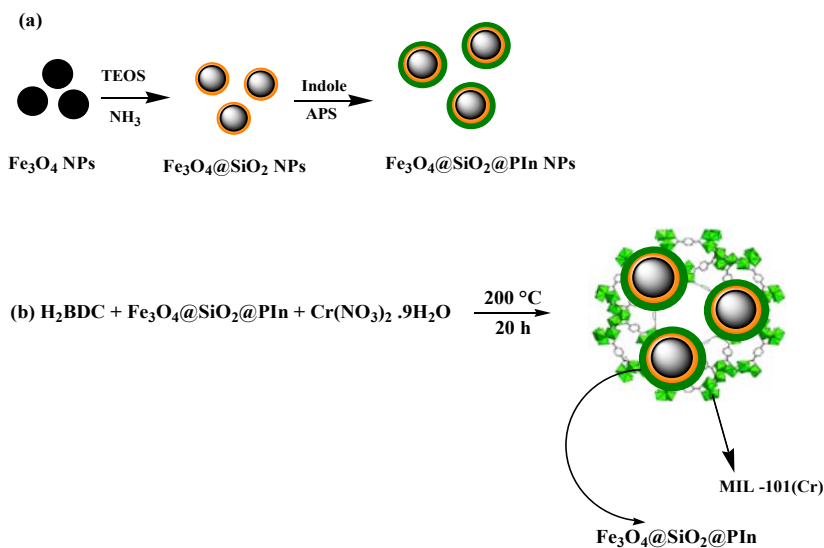
دستگاه سوانگاری مایع با کارایی بالا (HPLC) ساخت کمپانی اجیلنت<sup>۱</sup> سری ۱۲۰۰ شامل سامانه بی‌گازکننده<sup>۲</sup> و مجهز به یک پمپ چهارتایی<sup>۳</sup> و شیر تزریق دستی و حلقه ۱۰۰ میکرولیتری و آشکارساز UV به همراه ستون ODS-3 (mm) ۱۲۵×۴/۶ با قطر ذره‌های ۳ میکرومتر ساخت شرکت MZ-Analysentechnik آلمان بود. پیش‌ستون C18 نیز برای محافظت از ستون و نرم‌افزار ChemStation برای گردآوری و ارزیابی داده‌ها به کار گرفته شدند. برای تهیه فاز متحرک از مخلوط ۱ درصد استیک اسید در آب یون‌زدوده و استونیتریل به نسبت ۶۵ به ۳۵ استفاده و شویش گونه‌ها به صورت ایزوکراتیک با سرعت جریان ۰/۸ میلی‌لیتر بر دقیقه انجام شد. اندازه‌گیری نیتروفل‌ها در طول موج ۲۹۰ nm انجام شد. pH متر ساخت کمپانی متراهم<sup>۴</sup> برای اندازه‌گیری pH نمونه‌ها به کار گرفته شد. هم‌زدن محلول‌ها با همزن مغناطیسی هایدولف<sup>۵</sup> آلمان انجام شد. برای جداسازی جاذب‌ها از محلول یک آهنربا با قدرت میدان مغناطیسی ۱/۴ تسلا استفاده شد. جذب و واجذب نمونه به کمک دستگاه فراصوت سونورکس<sup>۶</sup> ساخت کشور آلمان با فرکانس ۳۵ کیلوهرتز و توان ۳۲۰ وات انجام شد. ریخت‌شناسی و بررسی ابعاد نانوجاذب‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل KYKY 3200 ساخت کشور چین و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss 900 با ولتاژ ۱۵۰ کیلوولت ساخت کشور آلمان انجام شد. برای شناسایی گروه‌های عاملی نانوجاذب، طیف‌سنج

1. Agilent	2. Degasser	3. Quaternary pump	4. Metrohm
5. Heidolph	6. Sonorex	7. Bruker	8. Vibrating sample magnetometer

سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...

(مخلوط ۱). سپس ۰/۷۵ گرم از نانوذره‌های عامل‌دار شده با بسیار وارد ۴۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده شد و به آن ۴ میلی‌مول کروم نیترات ۹ آب‌افزوده شد (مخلوط ۲). در مرحله بعد هر دو مخلوط به یک دم‌فشار منتقل شدند و واکنش به‌مدت ۲۰ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس ادامه یافت. در پایان، جاذب به‌دست‌آمده با آهن‌ربا جمع‌آوری شد و با ۵×۳۰ میلی‌لیتر آب و ۵ بار و هر بار با ۲۰ میلی‌لیتر اتانول شستشو داده شد [۲۱]. برای اثبات سنتز جاذب و قرارگرفتن نانوذره‌ها در ساختار آن، روش‌های XRD، FTIR، VSM، TEM و SEM به کارگرفته شد. طرحواره سنتز MOF مغناطیسی عامل‌دار شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

میلی‌لیتر آب افزوده شد و مخلوط به‌دست آمده به مدت ۱۰ دقیقه زیر امواج فراصوت قرار گرفت. در ادامه ۳ گرم ایندول در ۷۵ میلی‌لیتر اتانول حل و به مخلوط افزوده و مخلوط نیم ساعت هم‌زده شد. در ادامه ۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۴۴ مولار آمونیم پرسولفات (به‌عنوان اکسنده)، قطره‌قطره به مخلوط واکنش افزوده شد. مخلوط واکنش برای تکمیل بسپارش به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق به‌آرامی هم‌زده شد. در پایان نانوذره‌های  $Fe_3O_4@SiO_2$  پوشیده‌شده با پلی‌ایندول به‌صورت رسوب ته‌نشین شدند. رسوب ته‌نشین شده تا زمانی که محلول روی رسوب بی‌رنگ شود با آب مقطر و متانول شسته شد. در پایان رسوب باقی‌مانده در دمای اتاق خشک شد. برای سنتز چارچوب مغناطیسی عامل‌دار شده ابتدا ۴ میلی‌مول از  $H_2BDC$  در ۲۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده حل شد



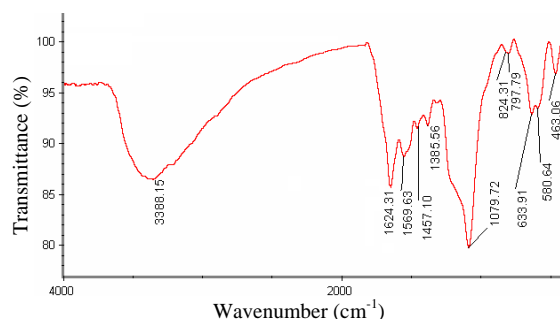
شکل ۱ طرحواره کلی سنتز نانوجاذب مغناطیسی پوشیده‌شده با پلی‌ایندول

شد. پس از آن، در ظرف بسته شد و به مدت ۳/۷ دقیقه زیر امواج فراصوت قرار گرفت. پس از تکمیل فرایند استخراج با قراردادن ظرف آزمایش برروی یک آهنربای قوی، جاذب در زمان کمتر از ۲ دقیقه از محلول نمونه جدا شد. پس از جداکردن ۷۰ میلی‌لیتر از محلول روی جاذب، دوباره مخلوط به مدت ۱۰

روش استخراج

ابتدا ۲۷/۵ میلی‌گرم از نانوجاذب درون یک ظرف شیشه‌ای ۱۰۰ میلی‌لیتری ریخته شد، سپس، ۷۵ میلی‌لیتر از محلول آبی حاوی نیتروفل‌ها به ظرف استخراج افزوده شد. pH مخلوط به‌دست‌آمده با محلول سود در مقدار ۹/۵ تنظیم

طیف FTIR نانوجاذب در شکل ۳ نشان داده شده است. در طیف نانوجاذب، نوار مشاهده شده در  $3386\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش کششی گروه OH و آمین نسبت داده می‌شود. این نوار نشان می‌دهد که سطح نانوذره‌های مغناطیسی با گروه‌های OH و پلی‌ایندول پوشیده شده است. نوار موجود در  $580\text{ cm}^{-1}$  نیز به ارتعاش پیوند Fe-O مربوط است. نوارهای گستره  $1500\text{ cm}^{-1}$  تا  $1650\text{ cm}^{-1}$  نیز به پیوند کربن-کربن دوگانه و کربونیل پیونددهنده نسبت داده می‌شود و حضور پلی‌ایندول و MOF را در ساختار جاذب تایید می‌کند. نوارهای موجود در  $1385\text{ cm}^{-1}$  و  $1457\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب به پیوندهای C-N و C=N موجود در پلی‌ایندول نسبت داده می‌شود. همچنین، نوار موجود در  $1079\text{ cm}^{-1}$  مربوط به پیوند Si-O-Si است و وجود لایه سیلیکا را در ساختار چندسازه تایید می‌کند.



شکل ۳ طیف FTIR نانوجاذب MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@PIn

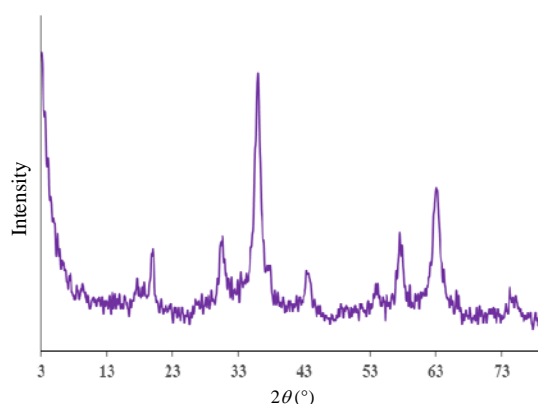
ریخت‌شناسی و بررسی اندازه نانوذره‌ها در جاذب سنتز شده با روش‌های SEM و TEM بررسی شد. تصاویر به‌دست‌آمده در شکل‌های ۴ و ۵ نشان داده شده‌اند. با توجه به تصویر SEM نانوذره‌های مغناطیسی عامل دار شده با پلی‌ایندول کروی شکل با تجمع و تشکیل ذره‌های درشت‌تر هستند که این پدیده به دلیل مساحت سطح ویژه بالا، انرژی سطح بالا و ویژگی مغناطیسی آن‌ها است. با توجه به این تصویر، میانگین اندازه نانوذره‌های عامل دار شده در مقیاس نانومتر بود. در تصویر TEM که مربوط به MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@PIn است

ثانیه هم‌زده شد و محتوی آن یک‌باره وارد ظرف ۶ میلی‌لیتری ته مخروطی شد تا شویش آنالیت‌ها با حجم کمتری از حلال امکان‌پذیر باشد. در مرحله بعد، پس از جدا کردن محلول رویی، مقدار ۲۰۰ میکرو لیتر کلریدریک اسید ۰/۰۱ مولار در استونیتریل به جاذب افزوده شد و محلول به مدت ۳ دقیقه زیر امواج فراصوت قرار گرفت. در پایان، جاذب به کمک آهنربای خارجی جدا و محلول روی جاذب به داخل سرنگ HPLC کشیده شد و مقدار ۱۰۰ میکرو لیتر از آن برای تجزیه به دستگاه HPLC تزریق شد.

## نتیجه‌ها و بحث

### شناسایی نانوجاذب

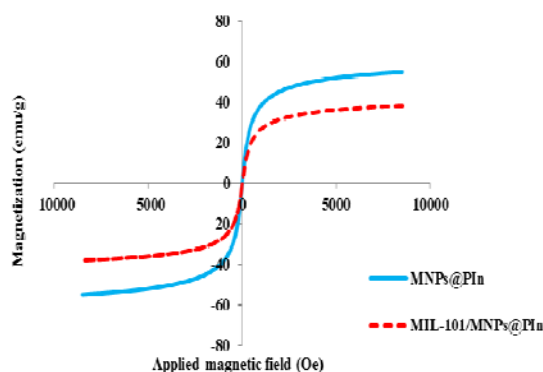
ساختار بلوری نانوجاذب مغناطیسی با روش پراش پرتو ایکس بررسی شد (شکل ۲). ساختار بلوری مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) است و الگوی XRD به‌دست‌آمده به‌طور کامل با ساختار بلوری مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) خالص (JCPDS No.: 19-629) همخوانی دارد. همچنین، قله‌های پراشی موجود در  $2\theta$  برابر با  $9.3^\circ$  و  $19.9^\circ$  مربوط به ساختار بلوری MIL-101 و تاییدی بر سنتز جاذب است [۲۱].



شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نانو جاذب MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@PIn

سنتر و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...

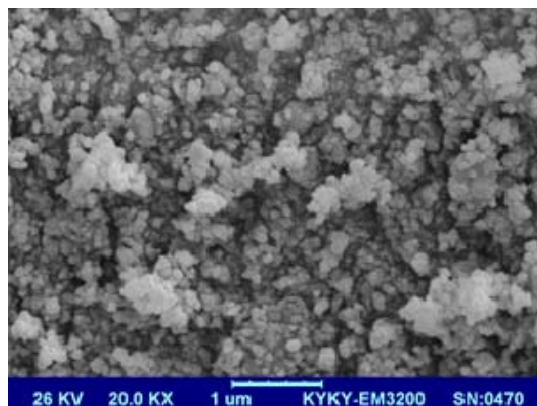
روش VSM برای بررسی ویژگی مغناطیسی نانوذره‌های مغناطیسی عامل دار شده و MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Pin با به کارگیری میدان مغناطیسی در دمای اتاق، به کار گرفته شد. منحنی‌های VSM به دست آمده برای نانوذره‌های مغناطیسی عامل دار شده و MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Pin در شکل ۶ نشان داده شده است. از روی منحنی‌های مغناطیسی VSM می‌توان تشخیص داد که نانوجاذب‌ها ویژگی ابرپارامغناطیس<sup>۳</sup> یا فرومغناطیسی دارند. همچنین، از روی این نمودارها می‌توان مغناطیس اشباع را به دست آورد. هرچه این عدد بزرگتر باشد، با آهنربای ضعیف‌تری می‌توان نانوذره‌های مغناطیسی را از محلول جمع کرد [۲۲].



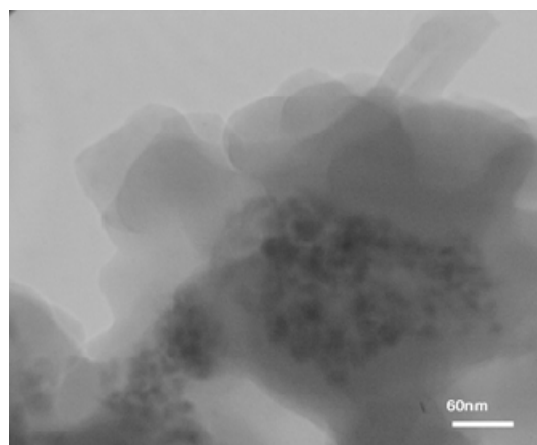
شکل ۶ منحنی‌های VSM نانومواد سنتز شده

نتیجه‌های به دست آمده نشان داد که نانومواد به دست آمده ویژگی ابرپارامغناطیسی دارند، چرا که در غیاب میدان مغناطیسی (مبدأ منحنی)، مغناطیس اشباع صفر است. از روی قسمت مسطح منحنی‌ها مقدار مغناطیس اشباع برای نانوذره‌های مغناطیسی عامل دار شده و MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Pin به ترتیب برابر با ۵۵ و ۳۸ emu g<sup>-1</sup> به دست آمد. مقدار مغناطیس اشباع بالای به دست آمده و نیز ویژگی ابرپارامغناطیسی نانومواد سنتز شده، قابلیت بالای آن‌ها را در روش‌های آماده‌سازی نمونه نشان

(شکل ۵)، بخش‌های تیره مربوط به نانوذره‌های مغناطیسی و بخش‌های روشن‌تر مربوط به MIL-101 است. در این تصویر نانوذره‌ها به خوبی در ساختار بلوری MIL-101 توزیع شده‌اند و مسئله تجمع آن‌ها تا حد زیادی برطرف شده است و در نتیجه می‌توان نتیجه گرفت که این چارچوب فلز-آلی به عنوان یک بستر<sup>۱</sup> و جداکننده<sup>۲</sup> نانوذره‌های عامل دار شده عمل می‌کند [۲۱] و بدین وسیله سطح موثر و مفید در دسترس جاذب افزایش می‌یابد [۲۲].



شکل ۴ تصویر SEM مربوط به نانوذره‌های مغناطیسی عامل دار شده



شکل ۵ تصویر TEM نانوجاذب MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@Pin

1. Support

2. Spacer

3. Superparamagnetic

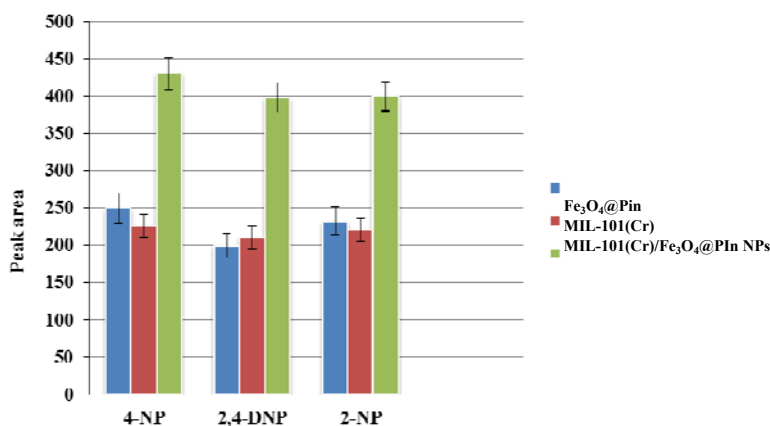
اثر نوع جاذب

نوع جاذب عامل بسیار مهم و تعیین کننده‌ای در فرایند استخراج است. در این کار، قابلیت استخراج MIL-101 و MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@PIn برای استخراج نیتروفلها بررسی شد. برپایه شکل ۷، نانوحندسازه MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@PIn بازده استخراج بالاتری را در مقایسه با سایر جاذبها نشان داد. دلیل این امر وجود پوشش پلی‌ایندول در نانوذره‌های مغناطیسی، وجود MIL-101 ساختار، مساحت سطح بالاتر و قابلیت پخش (Dispersibility) بالاتر این جاذب است. این بازده استخراج بالاتر به علت افزایش برهم‌کنش‌های متفاوت مانند تشکیل پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش π-π و برهم‌کنش‌های آب‌گریز با آنالیت‌های موردنظر است. افزون‌براین، کروم به‌عنوان فلز مرکزی در MIL-101 قابلیت کئوردینه‌شدن با گروه‌های نیترو و فنلی آنالیت‌ها را داشته و بنابراین، بازده استخراج چندسازه MIL-101/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@PIn بیش از سایر جاذبهاست [۲۲].

می‌دهد زیرا با قراردادن آهن‌ریا در خارج ظرف استخراج، به‌آسانی می‌توان جاذب را در زمان کوتاهی جمع‌آوری کرد. همچنین، مقدار مغناطیس اشباع بالای به‌دست آمده نشان‌دهنده ساختار بلوری نانوموادستیزی است.

بهینه‌سازی عامل‌های موثر بر استخراج

اثر عامل‌های متفاوت بر کارایی استخراج مانند نوع جاذب، pH، محلول آبی، مقدار جاذب، حجم نمونه، زمان جذب، نوع و حجم حلال شویش و غلظت نمک در محلول نمونه بررسی شدند. از بین این ۸ عامل ابتدا اثر نوع جاذب، حجم نمونه، نوع حلال شویش و اثر غلظت نمک در محلول نمونه به روش یک متغیر در یک زمان (One variable at a time (OVAT)) بررسی شد. سپس، اثر چهار عامل باقی‌مانده با روش بهینه‌سازی چندمتغیری (Multivariate optimization) برپایه سطح پاسخ (Response surface methodology (RSM)) بررسی و بهینه شد.



شکل ۷. بررسی اثر نوع جاذب بر کارایی استخراج

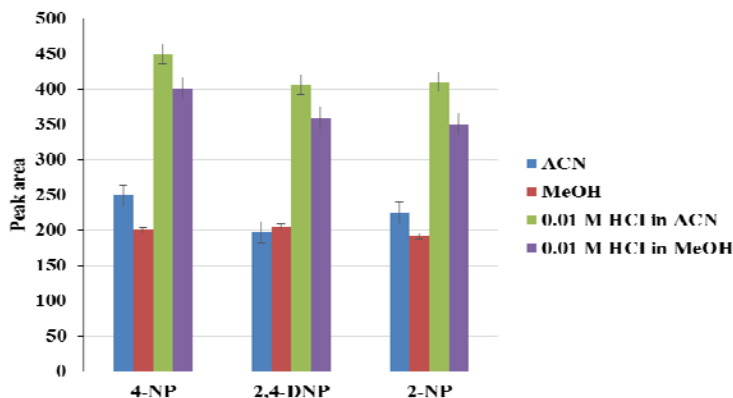


سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...

#### اثر نوع حلال شویش

حلال‌های آزمایش شده، استونیتریل حاوی ۰/۰۱ M HCl در مقایسه با حلال‌های دیگر برای شویش آنالیت‌ها از سطح جاذب، کارایی بهتری را نشان داد (شکل ۸). دلیل این امر حلالیت مناسب آنالیت‌های موردنظر در حلال شویش ذکر شده است [۲۲].

انتخاب حلال شویش مناسب پس از مرحله جذب، مرحله‌ای بسیار مهم پیش از تزریق آنالیت‌ها به دستگاه است. بدین منظور اثر حلال‌های متفاوت مانند متانول، استونیتریل، متانول و استونیتریل حاوی ۰/۰۱ M HCl بررسی شد. از بین

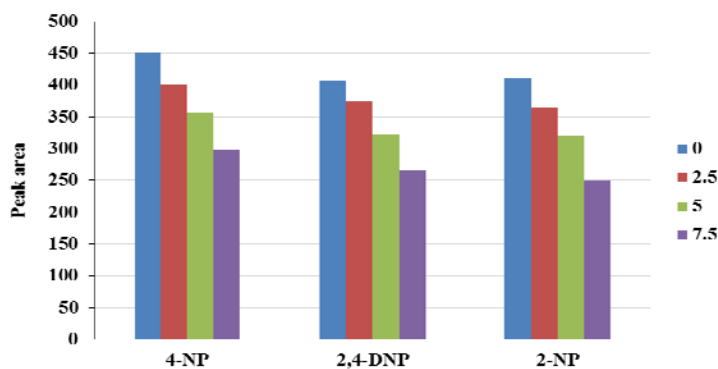


شکل ۸ اثر نوع حلال شویش بر کارایی استخراج

نشان داد (شکل ۹) که استخراج آنالیت‌های موردنظر با افزایش غلظت نمک کاهش می‌یابد. افزودن نمک به نمونه آبی موجب افزایش حلالیت فل‌ها در نمونه و کاهش مقدار استخراج می‌شود.

#### اثر غلظت نمک افزوده شده به محلول نمونه

نمک می‌تواند بر مقدار استخراج گونه‌ها موثر باشد [۲۲]. از این رو، اثر نمک با افزودن نمک NaCl به محلول آنالیت‌ها در گستره ۰ تا ۷/۵ درصد وزنی بررسی شد. نتیجه‌های به دست آمده

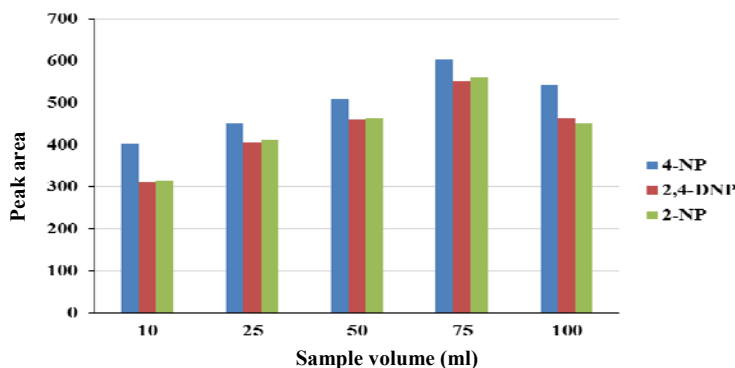


شکل ۹ اثر افزایش نمک بر کارایی استخراج آنالیت‌ها

۱۰) که استخراج آنالیت‌های موردنظر با افزایش حجم نمونه تا ۷۵ میلی‌لیتر افزایش می‌یابد. بنابراین، این حجم به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

اثر حجم نمونه

حجم نمونه اثر بسیار مهمی در عامل تغلیظ و استخراج گونه‌ها دارد. در این رابطه اثر حجم نمونه در گستره ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌لیتر بررسی شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده نشان داد (شکل



شکل ۱۰ اثر حجم نمونه بر کارایی استخراج آنالیت‌ها

برای بهبود دقت مدل) به‌ترتیب برابر با ۴ و ۶ انتخاب شدند. بنابراین، ۳۰ آزمایش طراحی و در ادامه انجام شد.

$$N = 2^f + 2f + C_0 \quad (1) \text{ معادله}$$

قابل ذکر است که این آزمایش‌ها در سطح اطمینان ۹۵ درصد انجام شد. گستره مربوط به هر عامل در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ سطوح بالا و پایین مربوط به عامل‌های بررسی‌شده

نقاط ستاره‌ای ( $\alpha=2$ )		سطح			عامل
$-\alpha$	$+\alpha$	پایین	مرکز	بالا	
۵٫۰	۱۱٫۵	۶٫۵	۸٫۰	۹٫۵	pH محلول نمونه (A)
۱٫۰	۵٫۰	۲٫۰	۳٫۰	۴٫۰	زمان فراصوت (دقیقه) (B)
۱۰٫۰	۵۰٫۰	۲۰٫۰	۳۰٫۰	۴۰٫۰	مقدار جاذب (میلی‌گرم) (C)
۱۲۵	۲۲۵	۱۵۰	۱۷۵	۲۰۰	حجم حلال شویش (میکرولیتر) (D)

1. Central composite design

سنتر و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...

در واقع هدف از روش پیشنهادی بهینه‌سازی هم‌زمان عامل‌های موثر بر استخراج آنالیت‌های مدل است. در پژوهش حاضر، ابتدا پاسخ هر یک از آنالیت‌ها نرمال شد. بدین منظور برای هر آنالیت، همه پاسخ‌ها بر بزرگ‌ترین پاسخ به‌دست‌آمده تقسیم شدند که مقادیری بین ۰ تا ۱ به‌دست آمد. بدین ترتیب برای هر آزمایش یک عدد (میانگین هندسی) به‌دست‌آمد [۲۲]. در پایان میانگین‌های هندسی به‌عنوان مقادیر ورودی برای به‌دست‌آوردن شرایط بهینه و بررسی اثرهای بین عامل‌ها استفاده شدند. با توجه به مقدار  $p$  مدل درجه دو ( $p < 0.05$ )، مدل پیشنهادی برای نتیجه‌ها است. هر چه مقدار  $F$  بزرگتر و یا  $p$  کوچک‌تر باشد، احتمال به‌دست‌آوردن نتیجه‌ها برپایه تصادف و نوفه کمتر می‌شود. این مقدار برای مدل پیشنهادی ۲۶/۶۷ به‌دست آمد که به‌طور چشمگیری بیشتر از سایر مدل‌هاست. نتیجه‌های ANOVA در جدول ۲ مشاهده می‌شود. مقدار  $F$  مدل برابر با ۱۴/۸۱ به‌دست آمد که نشان می‌دهد مدل پیشنهادی معنی‌دار است و تنها ۰/۰۱ درصد احتمال ( $p$ -value) وجود دارد که این مقدار  $F$  ناشی از نوفه باشد. در جدول ANOVA مقادیر  $p$  کمتر از ۰/۰۵ بیانگر عبارت‌های مهم مدل هستند. بنابراین، با توجه به اعداد به‌دست‌آمده مشخص است که هر چهار عامل تاثیر مهمی روی مدل و در نتیجه استخراج دارند. همچنین، مقدار عدم برازش (LOF) که نشان‌دهنده تصادفی‌بودن مدل به‌علت نوفه است، معنی‌دار نیست؛ یعنی مدل اثبات‌شده و نتیجه‌های به‌دست‌آمده مدل منطقی هستند.

جدول ۲ نتیجه‌های تجزیه‌وردايي برای هر عامل

منبع	جمع مربع‌ها	درجه آزادی	میانگین مربع‌ها	مقدار F	مقدار p
مدل	۰/۳۵	۱۴	۰/۰۲۵	۱۴/۸۱	۰/۰۰۱ <
A (pH محلول نمونه)	۰/۰۵۷	۱	۰/۰۵۷	۳۳/۴۲	۰/۰۰۱ <
B (زمان فراصوت (دقیقه))	$۹,۶۰۴ \times 10^{-3}$	۱	$۹,۶۰۴ \times 10^{-3}$	$۵,۶۲ \times 10^{-3}$	۰/۰۳۱۶
C (مقدار جاذب (میلی‌گرم))	۰/۰۱۶	۱	۰/۰۱۶	۹/۴۴	۰/۰۰۷۷
D (حجم حلال شویس (میکرولیتر))	۰/۰۸۸	۱	۰/۰۸۸	۵۱/۷۶	۰/۰۰۰۱ <
AB	$۲,۷۰۲ \times 10^{-7}$	۱	$۲,۷۰۲ \times 10^{-7}$	$۱,۵۸ \times 10^{-4}$	۰/۹۹۱
AC	$۳,۵۵۷ \times 10^{-4}$	۱	$۳,۵۵۷ \times 10^{-4}$	۰/۲۱	۰/۶۵۴۷
AD	$۶,۰۹۵ \times 10^{-6}$	۱	$۶,۰۹۵ \times 10^{-6}$	$۳,۵۶۷ \times 10^{-3}$	۰/۹۵۳۲
BC	$۱,۷۱۲ \times 10^{-4}$	۱	$۱,۷۱۲ \times 10^{-4}$	$۳,۵۶۷ \times 10^{-3}$	۰/۹۵۳۲
BD	$۵,۷۶۴ \times 10^{-5}$	۱	$۵,۷۶۴ \times 10^{-5}$	۰/۳۴	۰/۸۵۶۷
CD	$۳/۴۰۹ \times 10^{-6}$	۱	$۳/۴۰۹ \times 10^{-6}$	$۱,۹۹۵ \times 10^{-3}$	۰/۹۶۵۰
A <sup>2</sup>	$۴,۲۸۳ \times 10^{-3}$	۱	$۴,۲۸۳ \times 10^{-3}$	۲,۵۱	۰/۱۳۴۲
B <sup>2</sup>	۰/۰۳۱	۱	۰/۰۳۱	۱۸/۱۹	۰/۰۰۰۷
C <sup>2</sup>	۰/۱۷	۱	۰/۱۷	۹۷/۹۸	۰/۰۰۰۱ <
D <sup>2</sup>	$۹,۳۸۰ \times 10^{-3}$	۱	$۹,۳۸۰ \times 10^{-3}$	۵/۴۹	
باقی‌مانده	۰/۰۲۶	۱۵	$۱,۷۰۹ \times 10^{-3}$		
نیود برازش	۰/۰۲۰	۱۰	$۲,۰۴۷ \times 10^{-3}$	۱/۹۸	۰/۲۳۳۱
خطای خالص	$۵,۱۶۳ \times 10^{-3}$	۵	$۱,۰۳۳ \times 10^{-3}$		
مجموع	۰/۳۸	۲۹			

جدول ۳ مقادیرهای بهینه پیشنهادی

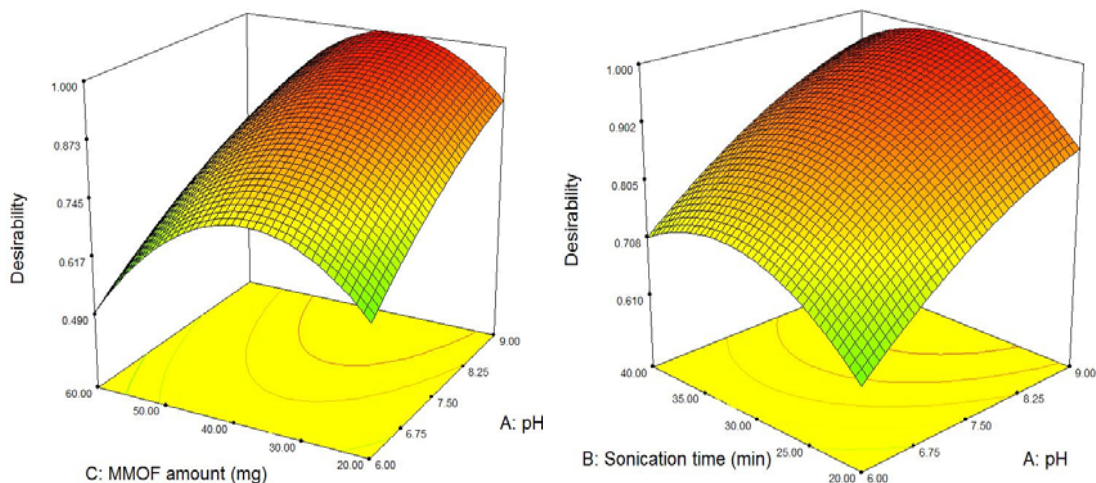
pH	زمان جذب (دقیقه)	مقدار جاذب (میلی گرم)	حجم شوینده (میکرولیتر)	حجم نمونه (میلی لیتر)	مقدار نمک	میانگین هندسی	مطلوبیت
۹٫۵	۳۷	۲۷٫۵	۲۰۰	۷۵	۰	۰٫۸۸۶	۱٫۰۰۰

می‌کند. در pH برابر با ۹٫۵، همه آنالیت‌ها بار منفی دارند و افزون بر برهم‌کنش‌های متفاوت مانند تشکیل پیوند هیدروژنی، برهم‌کنش  $\pi-\pi$ ، برهم‌کنش‌های آب‌گریز و کوئوردینه‌شدن، قابلیت برهم‌کنش تبدیلی آنیونی با پلی‌اِیندول را دارند. در نتیجه، این pH به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شد [۲۳].

یافتن کمترین حجم لازم از حلال شویش برای رسیدن به عامل‌های تغلیظ بالا، بسیار مهم است. با توجه به نتیجه‌های به‌دست‌آمده، مقدار بهینه حجم شوینده ۲۰۰ میکرولیتر است. در حجم‌های کمتر از مقدار بهینه شوینده، با شویش ناکافی آنالیت‌ها از سطح جاذب روبه‌رو هستیم و در حجم‌های بیشتر از ۲۰۰ میکرولیتر، کاهش نشانک به‌علت رقیق‌شدن رخ می‌دهد. برپایه شکل‌های به‌دست‌آمده و نتیجه‌های عددی، نقاط بهینه پیشنهادی با توجه به بیشترین مقدار D، با نرم‌افزار در جدول ۳ ارائه شده است.

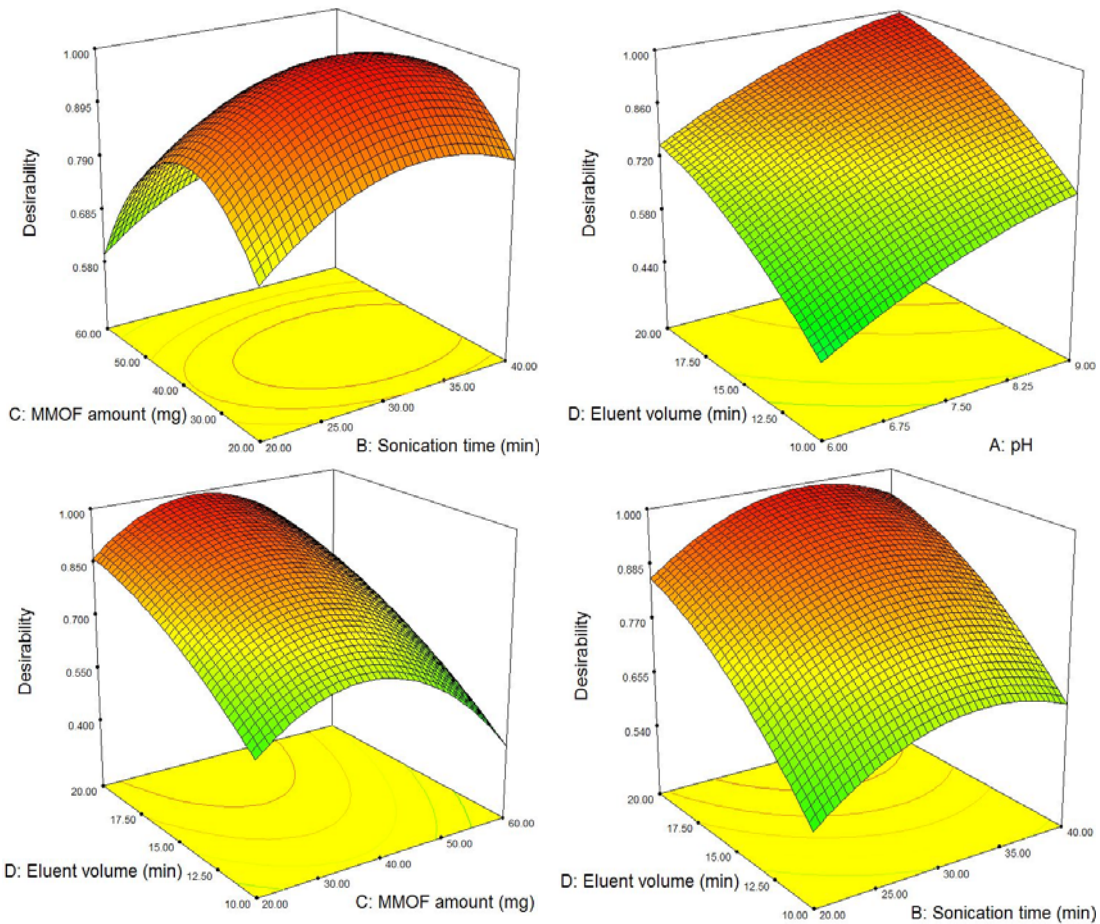
مقادیر  $R^2$  و  $R_{adj}^2$  تعدیل‌شده ( $R^2$ -Adjusted) برای مدل پیشنهادی به‌ترتیب برابر ۰٫۹۳۲۵ و ۰٫۸۶۹۵ به‌دست آمدند. مقادیر  $R^2$  بیشتر از ۰٫۸ نشان می‌دهد که مدل چند جمله‌ای درجه دو برای توصیف نتیجه‌های تجربی کافی است. نمودارهای سه بعدی (سطح پاسخ) به‌دست آمده از نرم‌افزار در شکل ۱۱ مشاهده می‌شوند که در آن‌ها مقدار مطلوب زیاد (High desirability) با رنگ تیره و مقدار مطلوب کم (Low desirability) با رنگ روشن نشان داده شده‌اند. این شکل سطح پاسخ تابع D را نشان می‌دهد که می‌توان نقطه بهینه به‌دست‌آمده با نرم‌افزار را در آن به‌راحتی پیدا کرد.

تعیین pH بهینه از دو جنبه حائز اهمیت است، اول این که pH نمونه تعیین‌کننده فرم غالب آنالیت‌ها است و از طرف دیگر بار سطحی جاذب را تحت تاثیر قرار می‌دهد که این موضوع خود نقش بسیار مهمی در استخراج نیتروفل‌ها ایفاء



شکل ۱۱ نمودارهای سه بعدی و سطح پاسخ‌های به‌دست‌آمده با طراحی CCD

سنتز و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...



ادامه شکل ۱۱ نمودارهای سه بعدی و سطح پاسخهای به دست آمده با طراحی CCD

جدول ۴ ارقام شایستگی روش حاضر در شرایط بهینه

انحراف استاندارد نسبی *** (%)	بازیابی استخراج ** (%)	عامل تغلیظ * R <sup>2</sup>	گستره پویای خطی	حد شناسایی (میکروگرم بر لیتر)	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	آنالیت
۱۰٫۵	۵۲٫۰	۰٫۹۹۷	۰٫۵-۳۰۰	۰٫۵	۰٫۲	2-NP
۱۱٫۱	۶۲٫۴	۰٫۹۹۸	۰٫۵-۳۰۰	۰٫۵	۰٫۱۵	4-NP
۹٫۴	۶٫۴	۰٫۹۹۹	۰٫۷-۳۰۰	۰٫۷	۰٫۲۵	2,4-DNP

\* عامل تغلیظ برای هر آنالیت به عنوان نسبت شیب منحنی‌های واسنجی با و بدون پیش‌تغلیظ محاسبه شد.

\*\* بازیابی استخراج

\*\*\* انحراف استاندارد نسبی (n = 3) برای محلول با غلظت ۲۰ میکروگرم به دست آمده است.

درصد انحراف استاندارد نسبی<sup>۵</sup> (RSD%) نیز برای تعیین مقدار تکرارپذیری یا دقت روش بررسی شد. به همین منظور، استخراج محلولی با غلظت ۲۰ میکروگرم بر لیتر، سه بار تکرار شد و مقدار انحراف استاندارد نسبی در یک روز کاری و در چند روز کاری<sup>۶</sup> (طی سه روز متوالی) با به کارگیری میانگین اندازه‌گیری‌ها محاسبه شد. نتیجه‌های این بررسی‌ها در جدول ۴ آورده شده است.

#### تجزیه نمونه‌های واقعی

به منظور بررسی کارایی روش استخراجی ذکر شده، استخراج آنالیت‌ها از دو نمونه آب باران و رودخانه با شرایط بهینه انجام شد. این نمونه‌ها در ظروف شیشه‌ای در بسته جمع‌آوری و تا زمان اندازه‌گیری در یخچال نگهداری شدند. لازم به ذکر است که نمونه‌ها پیش از استخراج با صافی سلولز استات صاف و سپس بدون انجام رقیق‌سازی، استخراج شدند. نتیجه‌های به دست آمده از اندازه‌گیری ترکیب‌های موردنظر در نمونه‌های واقعی مذکور در جدول ۵ آورده شده‌اند. نمونه آب باران آلوده به هر سه ترکیب بود. به منظور ارزیابی درستی روش، درصد بازیابی نسبی بر پایه معادله ۴ محاسبه شد. درصد بازیابی‌های نسبی به دست آمده بین ۹۰ تا ۱۰۳ بود که نشان‌دهنده کاربردپذیری مناسب این روش برای اندازه‌گیری هم‌زمان آنالیت‌های موردنظر است. همچنین، انحراف استانداردهای به دست آمده کمتر از ۹/۲ درصد بود که نشان‌دهنده دقت مناسب روش در تجزیه نمونه‌های واقعی است.

#### تعیین ارقام شایستگی<sup>۱</sup> روش

برای معتبرسازی<sup>۲</sup> روش استخراج، عامل‌های تجزیه‌ای آن شامل حد تشخیص، انحراف استاندارد نسبی، ضریب تعیین منحنی واسنجی، گستره دینامیکی، عامل تغلیظ<sup>۳</sup> (EF) و درصد بازیابی<sup>۴</sup> بررسی شدند که نتیجه‌های آن در جدول ۴ آمده است. عامل تغلیظ هر گونه از تقسیم شیب منحنی واسنجی آن پس از استخراج به شیب منحنی واسنجی همان‌گونه پیش از استخراج به دست آمد. بر پایه مقادیر به دست آمده روش موردنظر دارای عامل‌های تغلیظ مناسب است. عامل تغلیظ، درصد بازیابی و درصد بازیابی نسبی با معادله‌های ۲، ۳ و ۴ محاسبه شدند [۲۳].

$$EF = \frac{Slope_2}{Slope_1} \quad (2)$$

$$ER\% = \frac{C_a \times V_a}{C_i \times V_i} \times 100 = EF \times \frac{V_a}{V_i} \times 100 \quad (3)$$

$$RR\% = \frac{C_{found} - C_{real}}{C_{added}} \times 100 \quad (4)$$

در این معادله‌ها  $Slope_2$  و  $Slope_1$  به ترتیب شیب منحنی واسنجی پیش (منحنی واسنجی به دست آمده از تزریق مستقیم) و پس از استخراج و همچنین،  $V_i$  و  $V_a$  به ترتیب حجم حلال شویش و حجم محلول اولیه نمونه هستند.  $C_{real}$ ،  $C_{found}$  و  $C_{added}$  به ترتیب غلظت آنالیت پس از افزودن مقدار مشخصی از محلول استاندارد به نمونه حقیقی، غلظت آنالیت در نمونه واقعی و غلظت مقدار مشخص محلول استاندارد افزوده شده به نمونه واقعی است. حدود تشخیص روش با استخراج و اندازه‌گیری محلول‌های با غلظت‌های کمتر از یک میکروگرم بر لیتر از آنالیت‌های موردنظر، بر پایه نشانک به نوبه برابر با ۳ ارزیابی و محاسبه شدند [۱۲].

1. Figures of merit	2. Validation	3. Enhancement factor	4. Recovery percentage
5. Relative standard deviation	6. Between- day		

سنتر و کاربرد چارچوب فلز-آلی مغناطیسی عامل دار شده با پلی ایندول...

جدول ۵ اندازه‌گیری نیتروفل‌ها در نمونه‌های واقعی

انحراف استاندارد نسبی (%) (n=3)	بازیابی نسبی (%)	غلظت (میکروگرم در لیتر)		آنالیت	نمونه
		به دست آمده	افزوده		
۶٫۹	-	۵٫۱	-	4-NP	آب باران
۶٫۸	۹۴	۱۴٫۵	۱۰٫۰		
۸٫۲	-	۳٫۹	-	2,4-DNP	
۷٫۰	۱۰۳	۱۴٫۲	۱۰٫۰		
۹٫۱	-	۴٫۲	-	2-NP	
۷٫۵	۹۰	۱۳٫۲	۱۰٫۰		
-	-	n.d*	-	4-NP	آب رودخانه
۶٫۴	۹۷	۹٫۷	۱۰٫۰		
-	-	n.d	-	2,4-DNP	
۷٫۷	۱۰۲	۱۰٫۲	۱۰٫۰		
-	-	n.d	-	2-NP	
۵٫۲	۹۰	۹٫۰	۱۰٫۰		

\* تشخیص داده نشد.

### نتیجه‌گیری

و درستی خوب و گستره خطی وسیع در گستره غلظتی مورد بررسی داشتند. این روش در مقایسه با کارهای پیشین برای استخراج و اندازه‌گیری آنالیت‌های مورد نظر مزیت‌هایی مانند دقت و حساسیت بالا، مصرف کم حلال آلی و جاذب، زمان بسیار کوتاه استخراج، ظرفیت استخراج بالا و بازده استخراج قابل قبول را داشت. درصد بازیابی‌های نسبی به دست آمده برای نمونه‌های واقعی نشان‌دهنده کاربردپذیری مناسب این روش برای اندازه‌گیری هم‌زمان آنالیت‌های مورد نظر و انحراف استانداردهای به دست آمده نشان‌دهنده دقت مناسب روش در تجزیه نمونه‌های واقعی بود.

در این پژوهش برای نخستین بار، روشی ساده و سریع برای استخراج نیتروفل‌ها با استفاده از چارچوب فلز-آلی عامل دار شده با پلی‌ایندول به طور موفقیت‌آمیزی ارائه و به کار گرفته شد. آنالیت‌های تغلیظ شده با دستگاه سوانگاری مایع با کارایی بالا با آشکارساز UV تعیین مقدار شدند. روش پیشنهادی به دلیل ویژگی مغناطیسی جاذب بسیار سریع و آسان بود. همچنین، نانوجاذب سنتز شده به مراحل زمان‌بر و سخت برای عامل‌دار کردن نیاز نداشت. عامل‌های مؤثر بر فرایند جداسازی و استخراج با به کارگیری روش طراحی آزمایش مختلط مرکزی و تابع انتخاب شرایط مطلوب بهینه شدند. روش پیشنهادی، دقت

- [1] Fritz JS. Analytical solid-phase extraction. New York: John Wiley & Sons; 1999.
- [2] Lee HB, Peart TE. Supercritical carbon dioxide extraction of resin and fatty acids from sediments at pulp mill sites. *Journal of Chromatography A*. 1992;594(1-2):309-15. doi: [org/10.1016/0021-9673\(92\)80344-T](https://doi.org/10.1016/0021-9673(92)80344-T)
- [3] Thurman EM, Mills MS. Solid-phase extraction: Principles and practice. New York: Wiley; 1998.
- [4] Lambropoulou DA, Albanis TA. Liquid-phase micro-extraction techniques in pesticide residue analysis. *J Biochem Biophys Methods*. 2007;70(2):195-228. doi: [org/10.1016/j.jbbm.2006.10.004](https://doi.org/10.1016/j.jbbm.2006.10.004)
- [5] Dimou AD, Sakkas VA, Albanis TA. Photodegradation of trifluralin in natural waters and soils: degradation kinetics and influence of organic matter. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2004;84(1-3):173-82. doi: [org/10.1080/0306731031000149660](https://doi.org/10.1080/0306731031000149660)
- [6] Tong C, Guo Y, Liu W. Simultaneous determination of five nitroaniline and dinitroaniline isomers in wastewaters by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography with ultraviolet detection. *Chemosphere*. 2010;81(3):430-5. doi: [org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.066](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.06.066)
- [7] Mohseni SF, Manoochchri M, Taromi FA. A novel poly(2-mercaptobenzothiazole) coated magnetic nanoadsorbent derived from ZIF-8 for preconcentration/determination of palladium and silver. *RSC advances*. 2022;12(55):35849-59.
- [8] Rezabeyk S, Manoochchri M. Selective extraction and determination of beryllium in real samples using amino-5,8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone functionalized magnetic MIL-53 as a novel nanoadsorbent. *RSC Advances*. 2020;10(60):36897-905. doi: [org/10.1039/D0RA05408A](https://doi.org/10.1039/D0RA05408A)
- [9] Asgharinezhad AA, Esmaeilpour M, Siavoshani AY. Extraction and preconcentration of Ni (ii), Pb (ii), and Cd (ii) ions using a nanocomposite of the type Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@polypyrrole-polyaniline. *RSC Advances*. 2022;12(30):19108-14. doi: [org/10.1039/d2ra03077b](https://doi.org/10.1039/d2ra03077b)
- [10] Tarighat MA, Rezaei A, Abdi G. Efficient catalytic extraction of metal ions in some Persian Gulf algae samples using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>-(3-chloropropyl)trimethoxysilane-l-cysteine nanocomposite and clustering of water samples according to alga metal pollution. *Applied Nanoscience*. 2023;14(1):89-107. doi: [org/10.1007/s13204-023-02949-5](https://doi.org/10.1007/s13204-023-02949-5)
- [11] Heydari N, Ghorbani-Kalhor E, Asgharinezhad AA, Bahram M, Vardini MT. Determination of phthalate esters in real matrixes after extraction with a novel magnetic nano-material derived from a metal-organic framework. *Microchemical Journal*. 2023;191:108704. doi: [org/10.1016/j.microc.2023.108704](https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.108704)
- [12] Asgharinezhad AA, Ebrahimzadeh H. A novel polymer coated magnetic porous carbon nanocomposite derived from a metal-organic framework for multi-target environmental pollutants preconcentration. *Journal of Chromatography A*. 2020;1634:461664. doi: [org/10.1016/j.chroma.2020.461664](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2020.461664)
- [13] Asgharinezhad AA, Ebrahimzadeh H. Magnetic porous carbon nanocomposite derived from cobalt based-metal-organic framework for extraction and determination of homo and hetero-polycyclic aromatic hydrocarbons. *Talanta*. 2021;233:122526. doi: [org/10.1016/j.talanta.2021.122526](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122526)
- [14] Jalilian N, Ebrahimzadeh H, Asgharinezhad AA. A nanosized magnetic metal-organic framework of type MIL-53 (Fe) as an efficient sorbent for coextraction of phenols and anilines prior to their quantitation by HPLC. *Microchimica Acta*. 2019;186:1-8. doi: [org/10.1007/s00604-019-3698-9](https://doi.org/10.1007/s00604-019-3698-9)
- [15] Jalilian N, Ebrahimzadeh H, Asgharinezhad AA. Preparation of magnetite/multiwalled



- carbon nanotubes/metal-organic framework composite for dispersive magnetic micro solid phase extraction of parabens and phthalate esters from water samples and various types of cream for their determination with liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*. 2019;1608:460426. doi: [org/10.1016/j.chroma.2019.460426](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2019.460426)
- [16] Heydari N, Ghorbani-Kalhor E, Asgharinezhad A, Bahram M, Vardini MT. Application of magnetic porous carbon nanosorbent derived from the pyrolysis of magnetic r-MIL-88 for the extraction and determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples. *Iranian Chemical Engineering Journal*. 2024;23(132):132-148. [In Persian] doi: [10.22034/IJCHE.2023.378709.1270](https://doi.org/10.22034/IJCHE.2023.378709.1270)
- [17] Asgharinezhad AA, Mollazadeh N, Ebrahimzadeh H, Mirbabaei F, Shekari N. Magnetic nanoparticles based dispersive micro-solid-phase extraction as a novel technique for coextraction of acidic and basic drugs from biological fluids and waste water. *Journal of Chromatography A*. 2014;1338:1-8. doi: [org/10.1016/j.chroma.2014.02.027](https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.027)
- [18] Sadeghi S, Aboobakri E. Magnetic nanoparticles with an imprinted polymer coating for the selective extraction of uranyl ions. *Microchimica Acta*. 2012;178:89-97. doi: [org/10.1007/s00604-012-0800-y](https://doi.org/10.1007/s00604-012-0800-y)
- [19] Abolhasani J, Khanmiri RH, Ghorbani-Kalhor E, Hassanpour A, Asgharinezhad AA, Shekari N, Fathi A. An Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@polypyrrole magnetic nanocomposite for the extraction and preconcentration of Cd (ii) and Ni (ii). *Analytical Methods*. 2015;7(1):313-20. doi: [org/10.1039/C4AY01991A](https://doi.org/10.1039/C4AY01991A)
- [20] Saleh M, Chandra V, Kemp KC, Kim KS. Synthesis of N-doped microporous carbon via chemical activation of polyindole-modified graphene oxide sheets for selective carbon dioxide adsorption. *Nanotechnology*. 2013;24(25):255702. doi: [10.1088/0957-4484/24/25/255702](https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/25/255702)
- [21] Mousavi SH, Manoochehri M, Taromi FA. Fabrication of a novel magnetic metal-organic framework functionalized with 2-aminothiophenol for preconcentration of trace silver amounts in water and wastewater. *RSC Advances*. 2021;11(23):13867-75. doi: [org/10.1039/D1RA00420D](https://doi.org/10.1039/D1RA00420D)
- [22] Mehraban M, Manoochehri M. Determination of chlorophenols in water by liquid chromatography method after magnetic solid phase extraction based on SiO<sub>2</sub>/MIL-101@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoadsorbent. *Separation Science Plus*. 2020;3(5):150-7. doi: [org/10.1002/sscp.201900076](https://doi.org/10.1002/sscp.201900076)
- [23] Asgharinezhad AA, Karami S, Ebrahimzadeh H, Shekari N, Jalilian N. Polypyrrole/magnetic nanoparticles composite as an efficient sorbent for dispersive micro-solid-phase extraction of antidepressant drugs from biological fluids. *International Journal of Pharmaceutics*. 2015;494(1):102-12. doi: [org/10.1016/j.ijpharm.2015.08.001](https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.08.001)

## پیش‌بینی طول عمر کاتالیست فرایند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه اصفهان با استفاده از داده‌های کارکردی

اکبر ایراندوخت

استادیار بازنشسته پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران.

دریافت: تیر ۱۴۰۳ بازنگری: شهریور ۱۴۰۳ پذیرش: شهریور ۱۴۰۳



<https://doi.org/10.30495/JACRI.1403.1126232>

### چکیده

کاتالیست‌های تبدیل در پالایشگاه‌های نفت و صنایع پتروشیمی با گذشت زمان کاری در اثر نشست کک بر سطح آن دچار کاهش فعالیت می‌شوند و در پایان پس از چند دوره کاری، کاتالیست باید تعویض شود. در این کار پژوهشی، با در نظر گرفتن یک واکنش برگشت‌ناپذیر، افزایش عدد اکتان فرآورده واکنشگاه مدل‌سازی شد. همچنین، سرعت غیرفعال‌شدن، یک واکنش توانی در نظر گرفته شد. ثابت سرعت هر دو واکنش توابع آرنیوسی برحسب دما، فرض شدند. با استفاده از آزمون‌های کارکردی انجام‌شده، داده‌های چهار دوره کاری گردآوری شد. پس از تخمین مقدار عامل‌های مدل، مقایسه جدول تجزیه وردایی و همچنین، مقایسه مقدارهای عدد اکتان آزمون‌ها با عدد اکتان پیش‌بینی‌شده با مدل، درستی نتیجه‌های مدل‌سازی و همخوانی آن‌ها با داده‌های آزمون به اثبات رسید. میانگین انحراف مطلق اعداد اکتان برای ۶۲ آزمون معادل ۰/۸۵۶ به دست آمد. حالت‌های متفاوت برای تعیین عمر نهایی کارکرد کاتالیست تبدیل با مدل‌سازی به دست آمد. براین پایه اگر کمینه عدد اکتان قابل قبول در دمای EOR معادل ۸۹ در نظر گرفته شود، این کاتالیست می‌تواند ۸۱۳۴ روز کار کند که به تقریب برابر با ۲۲/۳ سال می‌شود. اگر کمینه عدد اکتان را ۸۸ فرض کنیم، عمر کاتالیست به حدود ۳۰ سال افزایش خواهد یافت. نمودارهای تغییرهای فعالیت و عدد اکتان در دماهای ثابت و زمان عملکرد برای کاتالیست تبدیل پالایشگاه نفت اصفهان توسعه داده شد.

**واژه‌های کلیدی:** فرایند تبدیل کاتالیستی، غیرفعال‌شدن کاتالیست تبدیل، نشست کک، پیش‌بینی عمر نهایی کاتالیست، داده‌های آزمون کارکردی.

## مقدمه

توسط لاپینسکی<sup>۱</sup> و همکارانش با جزئیات شرح داده است. آن‌ها شرایط خوراک، فرآورده‌ها، کاتالیست‌ها و پیشرفت‌های انجام‌شده در فرایند را ارائه دادند و برپایه نتیجه‌های به‌دست‌آمده، عامل اصلی غیرفعال‌شدن کاتالیست‌های تبدیل را نشست کک بر سطح کاتالیست دانستند [۱۰].

شرکت ABB دستگاه برخط اندازه‌گیری عدد اکتان را در ۲ دقیقه برپایه طیف‌شناسی فروسخ نزدیک توسعه داد. کنترل عدد اکتان RON در واقع کارایی واحد، الگوی بهره‌فرآورده‌ها، دمای واکنشگاه و غیرفعال‌شدن کاتالیست را تعیین می‌کند [۱۱].

رشیدزاده و همکارانش [۱۲] غیرفعال‌شدن کاتالیست هیدروکراکینگ آیزوماکس در اثر نشست کک روی سطح کاتالیست را بررسی کردند. برای مدل‌سازی ۵ شبه ماده را فرض نموده و آزمون‌های کارکردی ۱/۵ سال را جمع‌آوری کردند. سینتیک واکنش‌های اصلی از مرتبه اول و دوم بوده و برای هر واکنش اصلی یک ضریب غیرفعال‌شدن از نوع نمایی در نظر گرفتند.

آذرپور و علوی غیرفعال‌شدن کاتالیست پالادیم بر پایه کربنی را برای خالص‌سازی هیدروژنی مطالعه کردند. در اینجا مرتبه معادله توانی غیرفعال‌شدن در اثر کلوخه‌شدن فلز فعال در بازه ۲ تا ۳ به‌دست آمد [۱۳].

ارانی و همکارانش [۱۴] مدل‌سازی یک واحد تبدیل با کاتالیست R62 را که حاوی ۰/۲۲ درصد پلاتین و ۰/۴۴ رنیم بود را انجام دادند. در کار ایشان خوراک با ۱۷ شبه‌ماده و ۱۵ واکنش شیمیایی از نوع لانگمویر-هینشلوود-هوگن-واتسن در نظر گرفته شده بود. همچنین، مدل غیرفعال‌شدن به‌صورت توانی در نظر گرفته شد. داده‌های یک سال و نیم واحد صنعتی تبدیل برای تعیین عامل‌های سینتیکی به‌کار برده شد. در پایان نشان داده شد که نتیجه‌های به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی با داده‌های واحد صنعتی همخوانی خوبی دارد.

فرایند تبدیل کاتالیستی در پالایشگاه‌های نفت برای تولید بنزین مرغوب با عدد اکتان (RON<sup>۱</sup>) بالا و در صنایع پتروشیمی برای تولید آروماتیک‌ها، کاربرد گسترده‌ای دارند. کاتالیست‌های این فرایند مانند سایر کاتالیست‌های صنعتی با گذشت زمان فعالیت خود را از دست می‌دهند. غیرفعال‌شدن کاتالیست‌های صنعتی در افت کارکرد واکنشگاه‌های شیمیایی اهمیت بسیار زیادی دارد تا جایی که در مراجع مربوط به طراحی و تحلیل واکنشگاه‌های شیمیایی فصل مهمی را به خود اختصاص می‌دهد [۱ و ۲]. در منابع علمی تخمین طول عمر فقط تعداد اندکی از کاتالیست‌ها آمده است، برای مثال، می‌توان به تخمین عمر کاتالیست شیفتهای دمای بالا [۳]، هیدروژن‌دار کردن کربن دی‌اکسید [۴] و نانوکاتالیست آهن اکسید در فرایند اکسایش فنل [۵] اشاره کرد. فرومنت<sup>۲</sup> و دی پائو<sup>۳</sup> روش‌های متفاوت تعیین سینتیک غیرفعال‌شدن این کاتالیست‌ها را مشابه تعیین سینتیک واکنش‌های اصلی بررسی کرده‌اند. برای رسیدن به این هدف در طول‌های متفاوت واکنشگاه آزمایشگاهی، نمونه‌برداری و در شرایط متفاوت فرایند و غلظت واکنشگرها، سینتیک واکنش‌های اصلی به همراه سینتیک تشکیل کک بر حسب سازوکار لانگمویر-هینشلوود-هوگن-واتسون بررسی شده است [۶]. کارهای بنیادی مربوط به تعیین سینتیک غیرفعال‌شدن این کاتالیست‌ها در اثر تولید کک بر سطح آن‌ها توسط فرومنت بررسی و مدل‌سازی شده است [۷ و ۸]. آنچیتا<sup>۴</sup> و ایسانزه مدل‌های گوناگون غیرفعال‌شدن برای تشکیل کک بر کاتالیست FCC<sup>۶</sup> را با معادله توانی کاهش فعالیت بررسی و مقدار عددی مرتبه غیرفعال‌شدن را با توجه به منابع علمی در بازه ۲/۲ تا ۴/۴۸ گزارش کردند [۹]. فرایند پلات فرمینگ<sup>۷</sup> شرکت UOP

1. Research Octane Number (RON)  
6. Fluid catalytic cracking (FCC)

2. Froment  
7. Plat-Fforming

3. De Pauw  
8. Lapinsky

4. Ancheyta

5. Isunz

جدول ۱ ویژگی‌های کاتالیست تبدیل پالایشگاه اصفهان

۲	سایش (درصد وزنی)
۰/۱۸	Pt (درصد وزنی)
۲۰۰	مساحت سطح (مترمربع بر گرم)
۶۶۰	چگالی (کیلوگرم بر مترمکعب)
۵۰۷۶۸	جرم کاتالیست (کیلوگرم)

جدول ۲ ویژگی‌های خوراک و شرایط کارایی کاتالیست تبدیل پالایشگاه اصفهان

۱۱۱۹۰۰	دبی جرمی خوراک (کیلوگرم بر مترمکعب)
۱۴۹/۶	دبی حجمی خوراک (مترمکعب بر ساعت)
۷۴۷/۹	چگالی خوراک (کیلوگرم بر مترمکعب)
۰/۷۵۱	وزن مخصوص خوراک
۱۰۶۹	میانگین وزن مولکولی خوراک (کیلوگرم بر مول)
۵۱۵-۴۹۰	دمای ورودی (درجه سلسیوس)

در جدول‌های ۳ تا ۵ داده‌های آزمون کارکردی برای دوره‌های سوم، چهارم و پنجم کاتالیست تبدیل، آمده است. برای هر دوره شروع کارکرد (SOR<sup>۱</sup>) و پایان کارکرد (EOR<sup>۲</sup>) نیز آورده شده است. در ستون‌های متفاوت این جدول‌ها به ترتیب شماره و زمان انجام آزمون کارکردی بر حسب روز از شروع دوره کاری، دمای ورودی واکنشگاه و عدد اکتان فرآورده خروجی ذکر شده است. هرچند داده‌های آزمون کارکردی برای دوره‌های اول و دوم کاتالیست تبدیل در دسترس نیست. برای دوره ششم که هنوز واحد در حال کار است چند سری آزمون کارکردی در جدول ۶ نشان داده شده است.

سیف محدثی و صدیقی [۱۵] یک واحد صنعتی تبدیل کاتالیستی را با کاتالیست R62 با نرم افزار Petrosim شبیه‌سازی کردند. داده‌های سه دوره واحد صنعتی برای تخمین عامل‌های مورد نیاز در شبیه‌سازی به کار برده شد. بررسی ایشان عمر دوره چهارم کاتالیست را ۶۷۹ روز برآورد کرد. در عمل پس از ۷۱۹ روز در دمای ۵۱۰ درجه سلسیوس، واحد تبدیل خاموش شد.

مدلسازی رفتار کاتالیست‌های غیرفعال‌شونده نیز توسط پژوهشگران بررسی و مطالعه شده است [۸، ۱۶ تا ۱۸]. در این کار پژوهشی، عمر نهایی کاتالیست تبدیل پالایشگاه اصفهان تعیین و مشخص شد در چه زمانی باید کاتالیست تعویض شود. با توجه به بررسی انجام‌شده، این کار برای بار نخستین صورت پذیرفته است.

### روش پیش‌بینی عمر نهایی کاتالیست صنعتی تبدیل

کاتالیست تبدیل با گذشت زمان فعالیت خود را از دست می‌دهد. برای جبران افت فعالیت کاتالیست، دمای واکنشگاه را به تدریج افزایش می‌دهند. این افزایش دما تا رسیدن به بیشینه دمای مجاز برای کاتالیست ادامه می‌یابد. سپس، واحد خاموش و پس از عملیات احیا که در طی آن کاتالیست، فعالیت خود را بازیابی می‌کند، دوباره کارکرد واحد شروع می‌شود. کاتالیست تبدیل چند دوره دیگر نیز می‌تواند کار کند. از آن‌جا که در عملیات احیا، فعالیت کاتالیست صددرصد بازیافت نمی‌شود و بعضی تغییرهای ماندگار در کاتالیست ایجاد می‌شود که نتیجه نهایی آن عدم افزایش عدد اکتان RON در مقدار طراحی یا اقتصادی است. در چنین حالتی، کاتالیست باید تعویض شود.

همان‌گونه که اشاره شد، در این کار پژوهشی، با استفاده از داده‌های کارکردی عمر نهایی کاتالیست تبدیل پالایشگاه اصفهان تعیین و مشخص شد در چه زمانی باید کاتالیست تعویض شود. ویژگی‌های کاتالیست و فرایند تبدیل پالایشگاه اصفهان در جدول‌های ۱ و ۲ آمده است.

1. Start of run (SOR)  
2. End of run (EOR)

جدول ۴ نتیجه‌های چند آزمون کارکردی برای دوره چهارم عملکرد کاتالیست تبدیل

ردیف	دما (درجه سلسیوس)	عمر دوره (روز)	عدد اکتان (RON)
۱	۴۹۱٫۱	۲۲	۹۶٫۵
۲	۴۹۶٫۳	۲۶۷	۹۶٫۲
۳	۴۹۴٫۵	۳۴۳	۹۵٫۱
۴	۵۰۱٫۹	۵۸۸	۹۴٫۰
۵	۵۰۵٫۷	۶۶۴	۹۳٫۴
۶	۵۰۸٫۰	۶۸۰	۹۴٫۲
۷	۵۱۱٫۲	۷۳۸	۹۳٫۴
۸	۵۱۵٫۰	۸۷۱	۸۹٫۷

جدول ۵ نتیجه‌های چند آزمون کارکردی برای دوره پنجم عملکرد کاتالیست تبدیل

ردیف	دما (درجه سلسیوس)	عمر دوره (روز)	عدد اکتان (RON)
۱	۴۹۱٫۰	۹	۹۵٫۳
۲	۴۹۴٫۳	۹۸	۹۵٫۷
۳	۵۰۰٫۰	۱۳۸	۹۶٫۸
۴	۴۹۶٫۶	۲۶۶	۹۵٫۰
۵	۵۰۲٫۳	۳۶۰	۹۴٫۰
۶	۵۰۸٫۰	۴۸۸	۹۲٫۳
۷	۵۰۷٫۳	۴۹۴	۹۱٫۶
۸	۵۱۶٫۸	۶۰۱	۸۸٫۲

جدول ۶ نتیجه‌های چند آزمون کارکردی برای دوره در حال کار ششم کاتالیست تبدیل

ردیف	دما (درجه سلسیوس)	عمر دوره (روز)	عدد اکتان (RON)
۱	۴۹۵٫۰	۴	۹۶٫۸
۲	۴۹۰٫۳	۱۲۴	۹۵٫۰
۳	۴۹۰٫۴	۲۱۲	۹۴٫۸
۴	۴۹۲٫۵	۲۹۴	۹۴٫۴
۵	۴۹۸٫۴	۳۸۷	۹۵٫۲
۶	۴۹۹٫۰	۴۷۰	۹۳٫۵
۷	۵۰۳٫۰	۵۷۵	۹۲٫۷
۸	۵۰۶٫۰	۵۹۶	۹۳٫۹
۹	۵۰۷٫۰	۶۰۸	۹۴٫۲
۱۰	۵۰۵٫۰	۶۳۱	۹۳٫۰
۱۱	۵۰۸٫۰	۶۴۱	۹۴٫۴

جدول ۳ نتیجه‌های چند آزمون کارکردی برای دوره سوم عملکرد کاتالیست تبدیل

ردیف	دما (درجه سلسیوس)	عمر دوره (روز)	عدد اکتان (RON)
۱	۴۹۰٫۰	۰	۹۸٫۰
۲	۴۹۷٫۷	۱۶۳	۹۷٫۳
۳	۵۰۵٫۰	۱۶۴	۹۶٫۶
۴	۵۰۵٫۰	۱۷۹	۹۶٫۷
۵	۵۰۵٫۰	۱۹۵	۹۶٫۷
۶	۵۰۵٫۰	۲۱۰	۹۶٫۸
۷	۵۰۵٫۰	۲۲۶	۹۶٫۵
۸	۵۰۶٫۰	۲۴۱	۹۷٫۲
۹	۵۰۶٫۰	۲۵۷	۹۷٫۱
۱۰	۵۰۶٫۰	۲۷۲	۹۶٫۹
۱۱	۵۰۶٫۰	۲۸۸	۹۶٫۹
۱۲	۵۰۶٫۰	۳۰۴	۹۷٫۲
۱۳	۵۰۶٫۰	۳۱۹	۹۶٫۸
۱۴	۵۰۶٫۰	۳۳۴	۹۶٫۶
۱۵	۵۰۷٫۰	۳۵۰	۹۶٫۸
۱۶	۵۰۷٫۰	۳۶۵	۹۶٫۶
۱۷	۵۰۷٫۰	۳۸۰	۹۶٫۵
۱۸	۵۰۷٫۰	۳۹۵	۹۵٫۷
۱۹	۵۰۷٫۰	۴۱۰	۹۶٫۰
۲۰	۵۰۷٫۰	۴۲۵	۹۶٫۲
۲۱	۵۰۸٫۰	۴۴۰	۹۶٫۲
۲۲	۵۰۸٫۰	۴۵۵	۹۶٫۴
۲۳	۵۰۰٫۴	۴۵۷	۹۶٫۴
۲۴	۵۰۸٫۰	۴۷۰	۹۵٫۹
۲۵	۵۰۹٫۰	۴۸۵	۹۶٫۲
۲۶	۵۱۰٫۰	۵۰۰	۹۶٫۰
۲۷	۵۱۰٫۰	۵۱۵	۹۶٫۳
۲۸	۵۱۰٫۰	۵۲۹	۹۶٫۸
۲۹	۵۰۱٫۹	۵۳۳	۹۵٫۸
۳۰	۵۱۰٫۰	۵۴۴	۹۶٫۶
۳۱	۵۰۲٫۳	۶۳۴	۹۳٫۸
۳۲	۵۰۵٫۴	۷۳۲	۹۲٫۸
۳۳	۵۱۰٫۸	۸۵۴	۹۲٫۸
۳۴	۵۱۳٫۰	۸۶۷	۹۲٫۰
۳۵	۵۱۴٫۷	۸۸۸	۹۱٫۲

ثابت سرعت غیرفعال شدن نیز تابعی آرنیوسی از دما در نظر گرفته می‌شود. از این رو، با انتگرال‌گیری از معادله ۴، معادله ۵ به دست می‌آید.

$$a = [1 + (d-1) \times k_{d0} e^{(-E_d/RT)} \times TOS]^{1/(1-d)} \quad (5)$$

برای تعیین عامل‌ها در معادله‌های یادشده از داده‌های آزمون‌های کارکردی دوره‌های ۳ تا ۶ و وایزش غیرخطی استفاده می‌شود. برای رسیدن به این هدف، مجموع مربع‌های خطا ( $SSE^1$ ) در معادله ۶ باید کمینه شود.

$$SSE = \sum_{i=1}^{62} (RON_{i,pred.} - RON_{i,test\ run})^2 \quad (6)$$

در معادله ۶،  $RON_{i,pred.}$  و  $RON_{i,test\ run}$  به ترتیب عدد اکتان پیش‌بینی شده و آزمون کارکردی  $i$  ام است.

برای به دست آوردن بهترین مقادیر عامل‌های معادله‌های یادشده، یعنی  $d$ ،  $E_d$ ،  $k_{d0}$ ،  $E_a$  و  $k_0$  ابتدا حدس اولیه‌ای برای پنج عامل یادشده در نظر گرفته می‌شود و با معادله‌های ۳ و ۵، معادله ۶ برای همه آزمون‌های کارکردی به دست می‌آید. سپس، با روش برنامه‌ریزی غیرخطی آنقدر مقادیر عامل‌های پنج‌گانه تغییر داده می‌شوند تا اینکه معادله ۶ کمینه شود. ابزار مناسب برای این کار نرم افزار بهینه یاب Solver در میکروسافت اکسل است که به آسانی در دسترس پژوهشگران است.

### نتیجه‌ها و بحث

برای به دست آوردن مقادیر عددی عامل‌های پنج‌گانه از همه داده‌های آزمون‌های کارکردی دوره‌های ۳ تا ۶ استفاده شد. در جدول ۷ مقدار این عامل‌ها آورده شده است.

به علت پیچیده بودن خوراک ورودی واکنشگاه که نفتای سنگین است، سینتیک واکنش‌های تبدیل برای همه ترکیب‌های شیمیایی موجود در خوراک و همچنین، سینتیک غیرفعال شدن واکنش‌های اصلی در دسترس نیست. پژوهشگران برای پیروی بر این مشکل‌ها از شبه‌ماده‌ها برای مدل‌سازی و تعیین عامل‌های سینتیکی واکنش‌های اصلی و غیرفعال شدن آن‌ها استفاده می‌کنند. حال با توجه به اینکه چند شبه‌ماده در نظر گرفته شود و کدام واکنش‌ها به حساب آید، نتیجه‌ها از کار یک پژوهشگر با پژوهشگر دیگر متفاوت خواهد شد. از آنجاکه برابند واکنش‌های ناشناخته گوناگون انجام شده در واکنشگاه‌های تبدیل کاتالیستی در پایان موجب افزایش عدد اکتان فراورده می‌شود، فرض شد که فقط یک واکنش برگشت‌ناپذیر مرتبه اول انجام و خوراک به فراورده تبدیل شود (معادله ۱).



سرعت تغییرهای عدد اکتان از خوراک به فراورده برابر است (معادله ۲):

$$\text{Rate} = (d \text{ RON} / d(w/F_0)) = k \times a \times \text{RON} \quad (2)$$

که در آن  $w$ ،  $F_0$ ،  $k$  و  $a$  به ترتیب جرم کاتالیست، دبی جرمی خوراک، ثابت سرعت و فعالیت کاتالیست است. با توجه به معادله آرنیوس برای تغییرهای ثابت سرعت نسبت به دما و انتگرال‌گیری از معادله ۲، می‌توان نوشت (معادله ۳):

$$RON_{\text{exit}} = RON_{\text{inlet}} \times e^{k_0 e^{(-E_d/RT)} \times a \times (w/F_0)} \quad (3)$$

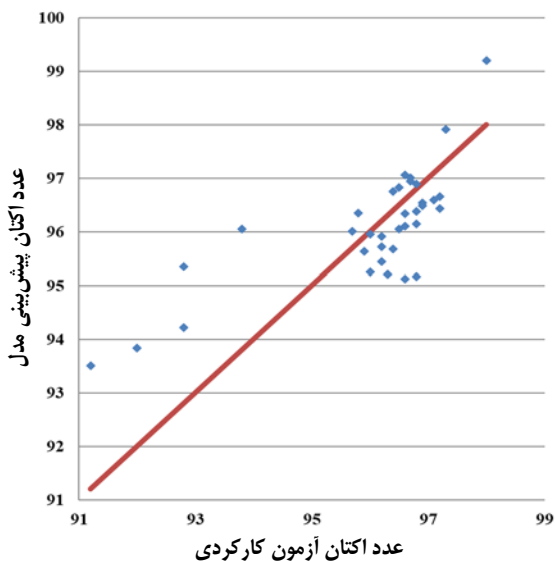
فعالیت کاتالیست با گذشت زمان افت پیدا می‌کند (معادله ۴).

$$(da/d(tos)) = -k_d \times a^d \quad (4)$$

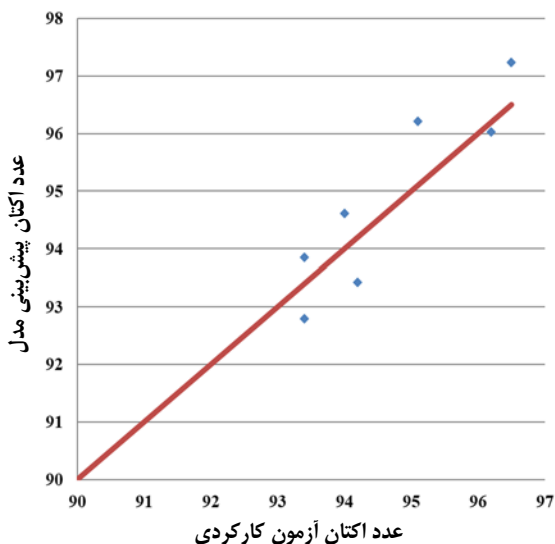
در معادله ۴،  $d$  بیانگر توان غیرفعال شدن است و TOS بیانگر زمان کارکرد کاتالیست است.

1. Sum of squared error

پیش‌بینی طول عمر کاتالیست فرایند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه ...



شکل ۱ مقایسه عدد اکتان آزمون کارکردی دوره سوم با عدد اکتان پیش‌بینی مدل



شکل ۲ مقایسه عدد اکتان آزمون کارکردی دوره چهارم با عدد اکتان پیش‌بینی مدل

جدول ۷ مقادیر عددی عامل‌های مدل فعالیت و غیرفعال شدن

عامل	مقدار بهینه به دست آمده
$d$	۲۲,۱۷۱۷۴
$k_{d0}$	۵,۱۸E+۹
$E_d/R$	۲۴۹۰۶/۰۲
$k_0$	۰,۱۴۰۶۴۳
$E_0/R$	- ۷۵۸,۹۲۸

تجزیه وردایی<sup>۱</sup> مدل به دست آمده در این پژوهش، در جدول ۸ آورده شده است. در این جدول مجموع مربع‌های کل و مجموع مربع‌های وایزش به ترتیب برابر با ۲۴۴/۴۰۷ و ۱۶۹/۹۶ محاسبه شده است. از سوی دیگر مقدار ضریب نسبت  $F$  که برابر با میانگین مربع‌های وایزش بر روی میانگین مربع‌های باقی‌مانده‌هاست برابر با ۳۲/۵۳ شده است.

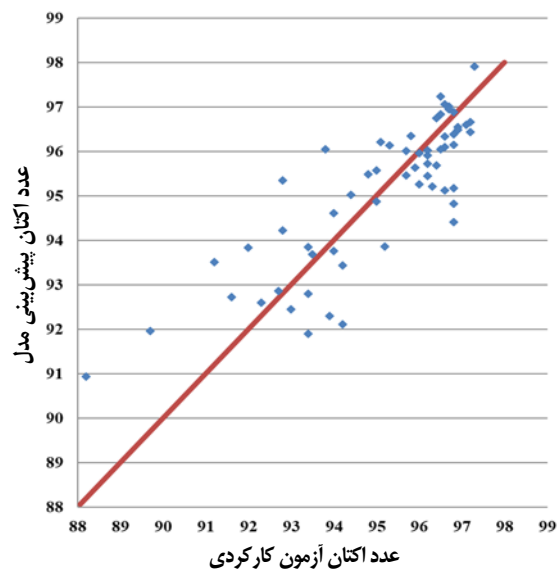
مقدار بحرانی  $F$  با توجه به درجه آزادی مدل وایزش و درجه آزادی باقی‌مانده‌ها بر پایه جدول‌های استاندارد آماری برابر با ۲/۵۳۳ است. مشاهده می‌شود که نسبت  $F$  مدل وایزش خیلی بیشتر از مقدار نسبت  $F$  بحرانی شده است. نتیجه اینکه مدل وایزش با عامل‌های محاسبه شده از دیدگاه آماری به-طور کامل پذیرفتنی نیست.

جدول ۸ تجزیه وردایی مدل

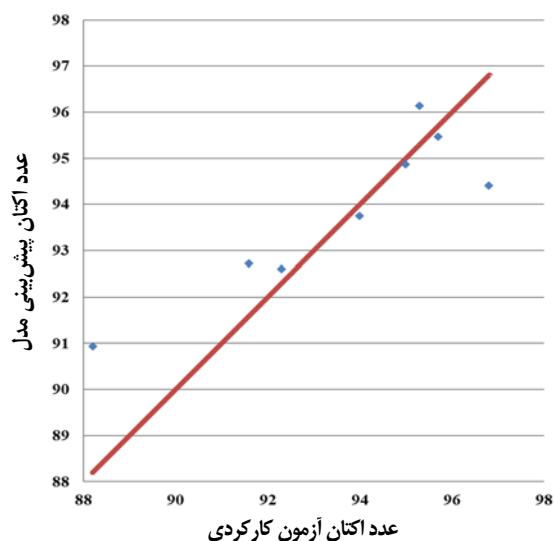
منبع تغییرها	درجه آزادی	مجموع مربع‌ها	میانگین مربع‌ها	نسبت $F$
وایزش	۴	۱۶۹,۹۵۷۷	۴۲,۴۸۹۴	۳۲,۵۳۰۸
باقی‌مانده	۵۷	۷۴,۴۴۹۳	۱,۳۰۶۱	
کل	۶۱	۲۴۴/۴۰۷۰		

در شکل‌های ۱، ۲ و ۳ مقایسه عدد اکتان پیش‌بینی شده با مقدارهای اندازه‌گیری شده در آزمون‌های کارکردی دوره‌های سوم و چهارم و پنجم نشان داده شده است.

1. Analysis of variance (ANOVA)



شکل ۴ مقایسه عدد اکتان آزمون کارکردی دوره‌های سوم تا ششم با عدد اکتان پیش‌بینی مدل



شکل ۳ مقایسه عدد اکتان آزمون کارکردی دوره پنجم با عدد اکتان پیش‌بینی مدل

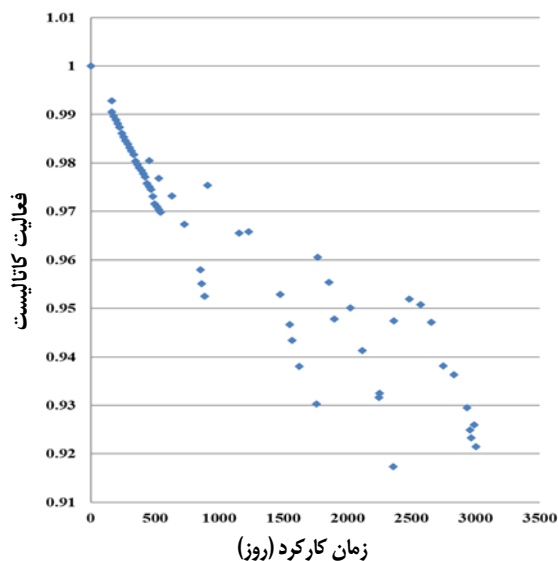
$$R_i = RON_{i \text{ Exp.}} - RON_{i \text{ Pred.}} \quad (7)$$

معیارهای آماری AAD که میانگین مطلق انحراف عدد اکتان پیش‌بینی مدل از عدد اکتان اندازه‌گیری شده در آزمون‌های کارکردی برای دوره‌های ۳، ۴، ۵ و ۶ و کل داده‌های آزمون‌های کارکردی در جدول ۹ آمده است. از سوی دیگر در شکل ۷ فعالیت کاتالیست در برابر زمان کارکرد کاتالیست TOS نشان داده شده است. بررسی این شکل نشان می‌دهد که هر چند با عملیات احیا در هر دوره فعالیت کاتالیست افزایش می‌یابد، در عین حال به تدریج با افزایش شماره دوره‌های کاری فعالیت افت پیدا می‌کند.

در شکل ۴ مقایسه همه عددهای اکتان پیش‌بینی شده و مقادیرهای عدد اکتان همه آزمون‌های کارکردی نشان داده شده است. بررسی شکل‌های ۱ تا ۴ نشان می‌دهد که داده‌ها در اطراف خطی راست با ضریب زاویه یک توزیع شده‌اند. همچنین، در شکل‌های ۵ و ۶ مقادیرهای باقی‌مانده عدد اکتان در برابر شماره آزمون کارکردی و مقادیرهای عدد اکتان اندازه‌گیری شده در آزمون‌های کارکردی نشان داده شده‌اند. بررسی شکل‌های ۵ و ۶ نشان می‌دهد که توزیع باقی‌مانده‌ها برپایه معادله ۷، از روند خاصی پیروی نمی‌کنند و به بیان دیگر، الگوی آنها کاتوره است.



پیش‌بینی طول عمر کاتالیست فرایند تبدیل کاتالیستی پالایشگاه ...

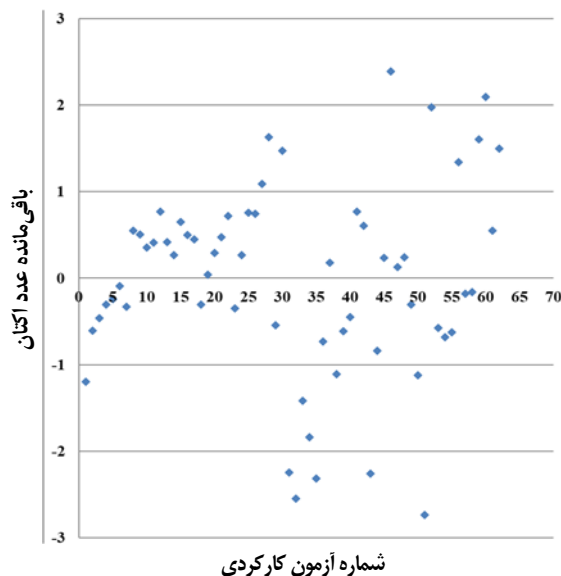


شکل ۷ افت فعالیت کاتالیست تبدیل در برابر زمان کارکرد بر حسب روز

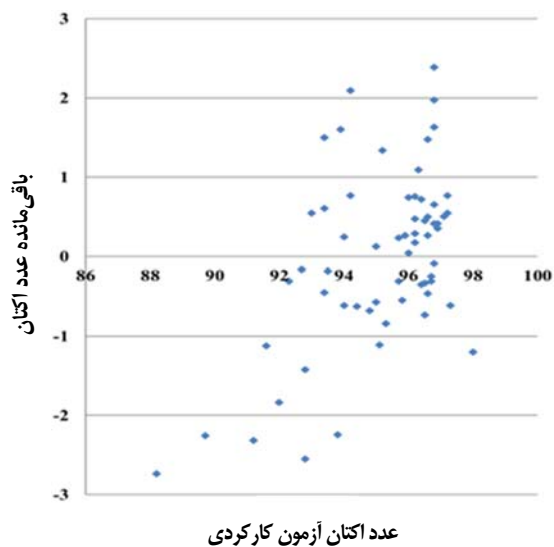
جدول ۹ مقادیر عددی AAD برای دوره‌های کارکرد کاتالیست تبدیل

AAD	شماره دوره کاری
۰٫۷۷۵۵۷۲	سوم
۰٫۸۲۸۷۱۲	چهارم
۰٫۹۹۹۴۰۵	پنجم
۱٫۰۲۴۹۸۸	ششم
۰٫۸۵۶۸۵۲	سوم تا ششم

حالت‌های تعیین عمر نهایی کاتالیست تبدیل پالایشگاه اصفهان نتیجه‌های به‌دست آمده از این کار پژوهشی و همچنین، داده‌های به‌دست آمده از عملکرد کاتالیست در واکنشگاه‌های صنعتی نشان داد که با گذشت زمان عدد اکتان کاهش می‌یافت. همچنین، برای مقابله با کاهش فعالیت کاتالیست که اثر خود را در افت عدد اکتان نشان می‌داد، لازم بود که دمای ورودی واکنشگاه افزایش یابد. تجربه عینی به‌دست آمده در واحدهای تبدیل نشان داد که هر قدر عدد اکتان نهایی کمتر در نظر گرفته می‌شد، عمر نهایی کاتالیست بیشتر می‌شد. از آنجاکه بیشینه دمای واکنشگاه در شرایط دمایی EOR بود و با توجه به اینکه کمینه قابل قبول



شکل ۵ باقی مانده عدد اکتان بر حسب شماره آزمون کارکردی



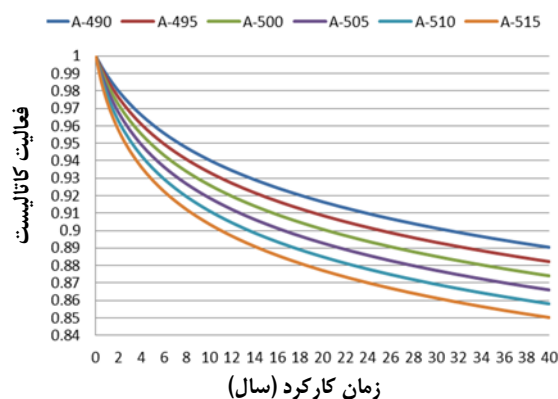
شکل ۶ باقی مانده عدد اکتان بر حسب عدد اکتان اندازه‌گیری شده در آزمون‌های کارکردی

پیش‌بینی کرده‌اند، به‌طور کامل قابل قبول باشد. البته اگر زمان دوره‌های اول و دوم کارکرد واحد به این مقادیر افزوده شود، عمر نهایی کاتالیست در این دو حالت، ۲۲ و ۳۰ سال برآورد می‌شود.

عدد اکتان در خروجی واحد در شرایط EOR چقدر در نظر گرفته می‌شود، با حل مدل‌سازی انجام‌شده، مقدارهای متفاوت عمر کاتالیست به دست می‌آید. در جدول ۱۰ این حالت‌ها ارائه شده است. با توجه به داده‌های آزمون‌های کارکردی، به نظر می‌رسد حالت‌های ۳ و ۴ که عمر کاتالیست را به ترتیب ۱۶ و ۲۳ سال

جدول ۱۰ حالت‌های متفاوت عمر محاسبه‌شده کاتالیست تبدیل پالایشگاه اصفهان

شماره حالت	کمینه قابل قبول عدد اکتان	فعالیت کاتالیست	عمر محاسبه‌شده (روز)	عمر نهایی (روز)	عمر محاسبه‌شده (سال)	عمر نهایی (سال)
۱	۹۱	۰٫۹۱۶۲۳	۲۶۱۳	۴۹۸۶	۷٫۲	۱۳٫۷
۲	۹۰	۰٫۹۰۱۳۹	۳۸۹۳	۶۲۶۶	۱۰٫۷	۱۷٫۲
۳	۸۹	۰٫۸۸۶۳۸	۵۷۶۲	۸۱۳۵	۱۵٫۸	۲۲٫۳
۴	۸۸	۰٫۸۷۱۲۱	۸۵۱۹	۱۰۸۹۲	۲۳٫۳	۲۹٫۸
۵	۸۷	۰٫۸۵۵۸۶	۱۲۶۳۴	۱۵۰۰۷	۳۴٫۶	۴۱٫۱
۶	۸۶	۰٫۸۴۰۳۳	۱۸۸۴۶	۲۱۲۱۹	۵۱٫۶	۵۸٫۱

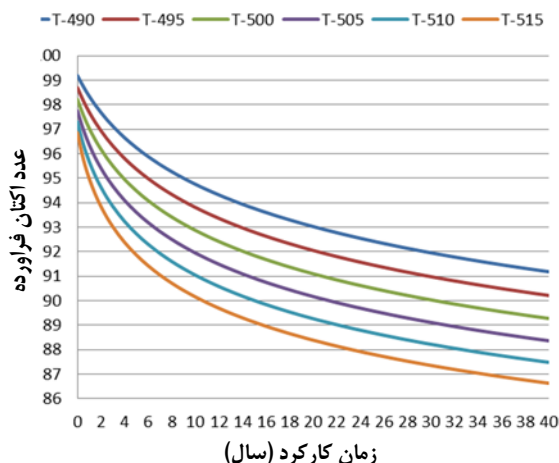


شکل ۸ تغییرهای فعالیت کاتالیست در دماهای ثابت

#### بررسی اثر دما و زمان بر فعالیت کاتالیست و عدد اکتان خروجی واکنشگاه

پیش از این گفته شد که فعالیت کاتالیست‌ها تابع دمای ورودی به واکنشگاه و زمان کارکرد آن است. همچنین، کیفیت فرآورده خروجی واکنشگاه نیز که اثر خود را در عدد اکتان خروجی نشان می‌دهد، تابعی از دمای ورودی واکنشگاه و زمان کارکرد است. در شکل‌های ۸ و ۹ اثر این دو متغیر عملیاتی بر فعالیت و عدد اکتان خروجی واحد تبدیل پالایشگاه نفت اصفهان به روشنی نمایش داده شده است. از این دو منحنی می‌توان برای تصمیم‌گیری‌های متفاوت کارکردی واحد و همچنین، آموزش کارکنان فنی واحد تبدیل با کاتالیست R62 استفاده کرد.

تجزیه وردایی و همچنین، مقایسه مقدارهای عدد اکتان آزمون‌های کارکردی با عدد اکتان پیش‌بینی‌شده با مدل، درستی نتیجه‌های مدل‌سازی و همخوانی آن‌ها با داده‌های آزمون‌های کارکردی به اثبات رسید. میانگین انحراف مطلق اعداد اکتان برای آزمون‌های کارکردی دوره سوم و چهارم و پنجم به ترتیب معادل ۰٫۷۸، ۰٫۸۴ و ۰٫۹۹ محاسبه شد. میانگین انحراف مطلق اعداد اکتان برای ۶۲ آزمون کارکردی معادل ۰٫۸۵۶ به دست آمد. حالت‌های متفاوت برای تعیین عمر نهایی کارکرد کاتالیست تبدیل با استفاده از مدل‌سازی به دست آمد. براین‌پایه، اگر کمینه عدد اکتان قابل قبول در دمای EOR معادل ۸۹ در نظر گرفته شود، این کاتالیست می‌تواند ۸۱۳۴ روز کار کند که به تقریب برابر با ۲۲/۳ سال می‌شود. در صورتی که کمینه عدد اکتان قابل قبول در دمای EOR معادل ۸۸ در نظر گرفته شود، این کاتالیست می‌تواند ۱۰۸۹۲ روز کار کند که حدود ۳۰ سال می‌شود.



شکل ۹ تغییرهای عدد اکتان فرآورده واکنشگاه تبدیل در دماهای ثابت

## نتیجه‌گیری

در این کار پژوهشی، با در نظر گرفتن یک واکنش برگشت-ناپذیر افزایش عدد اکتان فرآورده واکنشگاه تبدیل پالایشگاه اصفهان مدل‌سازی شد. با داده‌های شش دوره کاری آزمون‌های کارکردی انجام‌شده، پیش‌بینی مقادیر عامل‌های مدل، جدول

## مراجع

- [1] Nauman EB. Chemical reactor design optimization and scale up. New York: MacGraw – Hill; 2002.
- [2] Froment GF, Bischoff KB, De Wilde J. Chemical Reactor Analysis and Design. 3<sup>rd</sup> edition. USA: John Wiley & Sons Inc; 2011.
- [3] Rahmatullah R, Putri RW, Mahendra B, Arofi HT, Hadi CS. Catalyst lifetime analysis for high-temperature shift converter (104-D1) at urea factory. CHEESA. 2023;6(2):76-84. doi: 10.25273/cheesa.v6i2.15986.76-84
- [4] Liang Y, Zhang Y. Data-driven approaches for predicting catalyst performance in CO<sub>2</sub> hydrogenation. Journal of Computing and Electronic Information Management. 2024;14(2):80-86. doi: 10.54097/2c9dk233
- [5] Hamad KI, Humadi JI, Issa YS, Ghani SA, Ahmed MA, Hassan AA. Enhancement of activity and lifetime of nano-iron oxide catalyst for environmentally friendly catalytic phenol oxidation process. Cleaner Engineering and Technology. 2022;11:100570. doi: org/10.1016/j.clet.2022.100570
- [6] De Pauw RP, Froment GF. Deactivation of the platinum reforming catalyst in a tubular reactor. Chemical Engineering science. 1975;60:789- 801. doi: org/10.1016/0009-2509(75)80043-1
- [7] Froment GF. Modeling of catalyst deactivation by coke formation. In: Bartholomew CH, But JB, editors. Catalyst deactivation. Netherlands: Elsevier Science Publishers; 1991. p. 53-58.
- [8] Froment GF. Coke formation in catalytic processes: Kinetics and catalyst deactivation. In: Bartholomew CH, Fuentes GF, editors. Catalyst Deactivation. Netherlands: Elsevier Science Publishers; 1997. p. 53-68.

- [9] Ancheyta JJ, and Isunza FL. Analysis of deactivation models based on time-on-stream (TOS) theory for fluid catalytic cracking process. *Journal of the Mexican Chemical Society*. 2000;44(3):183-187.
- [10] Lapinski M, Baird L, James R. UOP Platforming Process, Chapter 4.1. In: Myers RA, editor. *Handbook of Petroleum Refining Processes*. New York: McGraw-Hill Companies; 2004. p. 4.1-4.31
- [11] Kelly J. Reforming reformate octane measurement. *HYDROCARBON ENGINEERING*. 2002;9:48-51.
- [12] Rashidzadeh M, Ahmad A, Sadighi S. Studying of catalyst deactivation in a commercial hydrocracking process (ISOMAX). *Journal of Petroleum Science and Technology*. 2011;1(1):46-54. doi: [org/10.22078/jpst.2010.26](https://doi.org/10.22078/jpst.2010.26)
- [13] Azarpour A, Alwi SRW. Prediction of industrial catalysts deactivation rate using first principle model and operating data. *Malaysian Journal of Analytical Sciences*. 2017;21(1):204-212. doi: [org/10.17576/mjas-2017-2101-24](https://doi.org/10.17576/mjas-2017-2101-24)
- [14] Arani HM, Shirvani M, Safdarian K, Dorostkar E. Lumping procedure for a kinetic model of catalytic naphtha reforming. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2009;26(4):723-732.
- [15] Seif Mohaddecy R, Sadighi S. Predicting catalyst lifetime. *Petroleum Technology Quarterly*. 2013;1000840:1-8.
- [16] Birtill JJ. Systematic Procedures for interpretation and modeling of catalyst deactivation using integral fixed-bed reactors. *I & EC Research*. 2011;50:3145-3158. doi: [org/10.1021/ie101481y](https://doi.org/10.1021/ie101481y)
- [17] Krishnaswamy S, Kittrell JR. Analysis of temperature-time data for deactivating catalysts. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev*. 1979;18(N3):399- 403.
- [18] Bartholomew CH, Farrauto RJ. *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*. USA: John Wiley & Sons; 2006. doi: [10.1002/9780471730071](https://doi.org/10.1002/9780471730071)

## MXene-based supercapacitors and its future prospects

T. Mohebbi<sup>1</sup>, M. Mirzaee<sup>2,\*</sup>, M. Hamdani<sup>3,\*</sup>

1. Ph.D Student of Chemistry Department, Kashan university, Kashan, Iran.

2. Assistant Prof. of Non-metallic Materials Research Group, Niroo Research Institute, Tehran, Iran.

3. Associate Prof. of Chemistry Department, Kashan University, Kashan, Iran.

**Abstract:** MXenes have a series of amazing properties due to their unique structure and tunable chemical functional groups. The application of MXenes in electrochemical energy storage, especially showing high potential in supercapacitor applications, has attracted special attention. Compared to other materials, MXenes have high mechanical flexibility, high energy density, and good electrochemical performance, so they are especially suitable as electrode materials for supercapacitors. However, similar to other 2D materials, due to strong van der Waals forces, MXene layers inevitably undergo stacking, leading to a severe loss of electrochemically active sites. If the layers of MXenes can be suppressed effectively, their electrochemical performance will be enhanced. Structural optimization of MXenes and composite doping of MXenes with other materials are two strategies with significant effects. This review summarizes recent advances in MXene synthesis, fundamental properties, and composite materials with a focus on the latest electrochemical performance of MXene-based electrodes/devices and presents new challenges and opportunities that MXene faces in energy storage.

**Keywords:** Composite, MXene, Supercapacitor

## Synthesis of silver-doped zinc dioxide nanoparticles by sol-gel and coprecipitation techniques and comparison of physico-chemical properties and antibacterial activities of them

M. Shabaninia<sup>1</sup>, M. Khorasani<sup>2,\*</sup>, S. Baniyaghoob<sup>3</sup>

1. PhD Student of Inorganic Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2. Assistant Prof. of Department of Polymer Engineering Color & Coatings Industry, Amirkabir University of Technology, Tehran, Iran.

3. Assistant prof. of Inorganic Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

**Abstract:** In this research, silver-doped zinc oxide nanoparticles were synthesized using sol-gel and coprecipitation methods and the antibacterial behavior of them was evaluated. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) identified the functional groups of synthesized samples and confirmed that Ag was doped well into ZnO nanoparticles. X-ray diffraction (XRD) confirmed the hexagonal wurtzite structure for the nanoparticles synthesized by using both methods. Surface morphology, particle size and composition of Ag-ZnO nanoparticles were studied by scanning electron microscope (SEM). The SEM images showed the agglomerations of the particles synthesized by using both methods but in sol-gel method morphology of nanoparticles depended on pH of precursor. Morphology changes from irregular forms of sheet-shaped to rod-shaped nanoparticles was observed when pH increased from 7 to 10. Antibacterial behaviors of the synthesized nanoparticles against Escherichia coli (E. Coli) as a gram-negative bacteria and Staphylococcus aureus as a gram-positive bacteria were evaluated by disk diffusion test method, and it was observed that the antibacterial activity of ZnO improved by Ag doping. Our results showed that synthesized nanoparticles show more antibacterial activity against S. aureus than E. Coli.

**Keywords:** Silver-doped zinc dioxide nanoparticles, Sol-gel, Coprecipitation, Antibacterial activity.

## Biosynthesis of Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs magnetic nanocomposite using the *Petasites hybridus* rhizome water extract and its application in the synthesis of new spiropyrrolopyridine derivatives with antioxidant and antimicrobial properties

**K. Khandan-Barani<sup>1,\*</sup>, F. Sheikholeslami-Farahani<sup>2</sup>, Z. Azizi<sup>3</sup>, Z. Hossaini<sup>4</sup>**

1. Assistant prof. of Department of Chemistry, Zahedan Branch, Islamic Azad University, Zahedan, Iran.

2. Assistant prof. of Department of Chemistry, Firoozkooh Branch, Islamic Azad University, Firoozkooh, Iran.

3. Associate Prof. of Department of Chemistry, Karaj Branch, Islamic Azad University, Karaj, Iran.

4. Associate Prof. of Department of Chemistry, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran.

**Abstract:** In recent years, the use of plant extracts in the synthesis of metal nanoparticles has attracted a lot of attention. In this research, the biosynthesis of magnetic nanoparticles of Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs MNCs was carried out using the aqueous extract of the *Petasites hybridus* rhizome, which has a reducing and stabilizing role. X-Ray diffraction (XRD), Field emission scanning electron microscopy (FESEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) and transmission electron microscopy (TEM) were used to confirm the structure of the synthesized nanocatalyst. Magnetic nanoparticles of Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs MNCs as a high-performance catalyst for the preparation of a new family of functionalized spiropyrrolopyridines with antioxidant and antimicrobial properties through one-pot condensation reactions of isatin, primary amines, ethyl 2,4-dioxo-4-aryl butanoate, ammonium acetate and electron deficient acetylenic compounds were used in water as solvent at room temperature. The antioxidant property of some compounds prepared using diphenyl-picrylhydrazine (DPPH) radical was investigated. Also, in this research work, the antimicrobial activity of the synthesized compounds was investigated in the vicinity of gram-positive and gram-negative bacteria and compared with streptomycin and gentamicin as two standard antibacterial drugs. Short reaction time, easy purification steps and high yield of products are the advantages of this method.

**Keywords:** Heterogeneous organometallic catalyst, Aqueous extract of the *Petasites hybridus* rhizome, Isatin, Activated acetylenic compounds.

## Preparation, characterization, and investigation of antibacterial activity of polyacrylonitrile/silver metal-organic framework/chitosan nanoparticles/N-acetylcysteine multi-component fibrous composites

Z. Ansari-Asl<sup>1,\*</sup>, H. Rashidi-Kia<sup>2</sup>, E. Darabpour<sup>3</sup>

1. Associate Prof. of Department of Chemistry, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

2. MSc Student of Department of Chemistry, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

3. Assistant Prof. of Department of Biology, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

**Abstract:** In this research, fibrous composites with antibacterial activities including polyacrylonitrile (PAN), chitosan nanoparticles (CSNPs), silver metal-organic framework, and N-acetylcysteine (NAC) were prepared by electrospinning method. The prepared fibers were studied using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and elemental mapping using energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The obtained results of the antibacterial studies against *Escherichia coli* (*E. coli*) and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) showed that the addition of silver metal-organic framework as well as the antibacterial compounds such as CSNPs and NAC led to the improvement of the antibacterial properties of the fibers. Therefore, these compounds have the potential to be used in medical fields such as wound healing.

**Keywords:** Metal-organic framework, Chitosan, N-acetylcysteine, Polyacrylonitrile, Composite, Antibacterial activity



## Efficient and novel one-pot synthesis of hybridized pyrroles linked to indene in water

A. Rezvanian<sup>1,\*</sup>, Z. Albughobeish<sup>2</sup>

1. Assistant Prof. of Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

2. MSc Student of Department of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

**Abstract:** In this research, a new method for the synthesis of hybrid indene-pyrroles molecules is presented with high efficiency by taking advantages of the multicomponent reactions, such as the simplicity of the reaction method, the use of less solvent, and shorter reaction time. In this method, there is no need to separate any intermediates. The one-pot four-component reaction between ninhydrin, acetophenone, first-type amine and ethyl acetoacetate in water solvent at 60 °C in the presence of sodium hydroxide led to the synthesis of indene-pyrrole hybrid molecules. In this way, an electrophilic intermediate was created from the reaction of ninhydrin with acetophenone in the playing medium. Then, an enamine intermediate was formed by performing a condensation reaction between the first type amine and ethyl acetoacetate. Next, with the nucleophilic attack and Michael increase of the enamino intermediate to the electrophilic intermediate and then the intramolecular nucleophilic attack of the amine group on the carbonyl ketone, a pyrrole ring was formed. Finally, the indene-pyrrole hybrid derivative was obtained by removing water.

**Keywords:** Green chemistry, hybrid organic compounds, pyrrole-indene, ninhydrin, enamine.

## Synthesis and application of metal-organic framework functionalized with poly(indole) to extract and measure phenolic compounds in environmental samples

M. Manoochehri<sup>1,\*</sup>, S.A. Noori<sup>2</sup>

1. Associate Professor of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2. PhD Student of Applied Chemistry, Department of Chemistry, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

**Abstract:** In this research, a new nanoabsorbent was synthesized based on a metal-organic magnetic framework coated with polyindole. This nanoabsorbent was then used for the extraction, pre-concentration, and determination of small amounts of nitrophenols in water samples. First, the synthesized adsorbent was identified using various methods including x-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Vibrating sample magnetometry (VSM), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The SEM and TEM images confirmed the nanostructure of the adsorbent, while the XRD pattern checked and confirmed its phase structure. Additionally, the VSM results showed that the synthesized nanoabsorbent has superparamagnetic properties. Finally, all of these methods confirmed the successful synthesis of the nanoabsorbent. The central composite design (CCD) method was employed to identify and optimize the parameters that affect pre-concentration. After adsorption and washing, nitrophenols were measured using a high-performance liquid chromatography device equipped with an ultraviolet detector. The optimal extraction conditions were as follows: pH of the sample solution, 9.5; absorption time, 3.7 minutes; amount of absorbent, 27.5 mg; sample volume, 75 ml; washing solvent, 200  $\mu$ l of 0.01 M hydrochloric acid in acetonitrile; desorption time, 3 minutes without adding salt to the sample solution. Under these optimal conditions, the limit of detection and the linear range of the calibration curve were obtained in the range of 0.15-0.25 and 5.0-300  $\mu$ g/liter, respectively. The relative standard deviation of the method, as a measure of accuracy, was obtained in the range of 4.5-4.6%. Finally, the desired adsorbent was used for rapid extraction and pre-concentration of nitrophenols in water samples.

**Keywords:** Metal-organic framework; Magnetic nanosorbent, Polyindole, Preconcentration, Extraction, Measurement of nitrophenols



## Prediction of the total lifetime of the catalytic reforming catalyst for Isfahan refinery using test run data

**A. Irandoukht**

Retired Assistant Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

**Abstract:** Catalytic reforming catalysts in petroleum refineries and petrochemical complexes decline their activities due to coke formation on the pores of the catalysts with time on stream. Finally, after several cycles of regeneration and operation, the catalyst has to be replaced. In this research, an irreversible reaction of increasing the octane number of the reforming reactor product was modeled. Also, the rate of deactivation was considered as a power law function. The rate constants of both main reaction and deactivation were assumed to be Arrhenius functions of temperature. The data of the test runs of Isfahan refinery for four cycles were collected. After estimating the parameters of the model, comparing the analysis of variance table, and also comparing the octane number of the test runs against the octane number predicted by the model, the accuracy of the modeling results and their matching with the test run data were proved. The average absolute deviation of octane numbers for all 62 test runs was equal to 0.856. Different scenarios to determine the final operating life of the reforming catalyst were obtained using modeling results. Therefore, by considering the minimum acceptable research octane number at EOR temperature to be equal to 89, this catalyst can work for 8134 days, which is almost equal to 22.3 years. If the minimum acceptable research octane number was to be 88, the life of the catalyst would increase to around 30 years. In addition, the family curves of activity and research octane number at constant temperatures with respect to time on stream were developed for catalytic reforming catalyst.

**Key words:** Catalytic reforming process, Deactivation of the reforming catalyst, Coke deposition, Prediction of the final lifetime of catalyst, Test run data.

## Editorial Board

<i>H. R. Aghabozorg</i>	<i>Prof., Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>M. R. Jafari Nasr</i>	<i>Prof., Petrochemical Research and Technology Co.</i>
<i>A. A. Katbab</i>	<i>Prof., Polymer Science Faculty, Amirkabir University of Technology</i>
<i>M. Khosravi</i>	<i>Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch</i>
<i>H. Mahdavi</i>	<i>Prof., Department of Chemistry, University of Tehran</i>
<i>A. R. Mahjoub</i>	<i>Prof., Department of Chemistry, Tarbiat Modares University</i>
<i>M. R. Sohrabi</i>	<i>Prof., Faculty of Chemistry, University of Tehran</i>
<i>S. Taghvaei-Ganjali</i>	<i>Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch</i>
<i>R. Zadmand</i>	<i>Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran</i>

## Advisory Board

<i>Abbasian, A.</i>	<i>Assistant Prof. of Organic Chemistry, Islamic Azad University, Science and Research Branch</i>
<i>Davallo M.</i>	<i>Associate Prof. of Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Ehsani, M.R.</i>	<i>Professor of Chemical Engineering, Isfahan University of Technology</i>
<i>Ezzatzadeh E.</i>	<i>Assistant Prof. of Organic Chemistry, Islamic Azad University, Ardabil Branch</i>
<i>Fakoor M.</i>	<i>Assistant Prof. of Applied Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Fatoorehchi, H.</i>	<i>Assistant Prof. of Chemical Engineering, University of Tehran</i>
<i>Ganjali, M.R.</i>	<i>Professor of Analytical Chemistry, University of Tehran</i>
<i>Hadi Bidakhavidi, M.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, University of Qome</i>
<i>Heidari H.</i>	<i>Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Alzahra University</i>
<i>Honarkar, H.</i>	<i>Assistant Prof., of Polymer Chemistry, Iran Polymer and Petrochemical Institute</i>
<i>Ipaktschi, Y.</i>	<i>Professor of Organic Chemistry, University of Giessen, Germany</i>
<i>Irاندokht, A.A.</i>	<i>Assistant Prof. of Chemical Engineering, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Islampour, R.</i>	<i>Professor of Physical Chemistry, Kharazmi University</i>
<i>Mirzaaghayan, M.</i>	<i>Professor of Organic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Iran</i>
<i>Moghimi, A.</i>	<i>Professor of Organic Chemistry, Imam-Hossein University</i>
<i>Mojtahedi, M.M.</i>	<i>Professor of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Iran</i>
<i>Parastar Shahri, H.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, Sharif University of Technology</i>
<i>Pirsa, S.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, Urmia University</i>
<i>Pouretedal H.R.</i>	<i>Professor of Analytical Chemistry, Malek Ashtar University of Technology</i>
<i>Pourmortazavi, S.M.</i>	<i>Associate Prof. of Analytical Chemistry, Malek Ashtar University of Technology</i>
<i>Rahmani F.</i>	<i>Assistant Prof. of Chemical Engineering, University of Kurdistan</i>
<i>Rezapour, M.</i>	<i>Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Saber Tehrani M.</i>	<i>Assistant Prof. of Applied Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Sadegh Hassani, S.</i>	<i>Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Research Institute of Petroleum Industry</i>
<i>Sedaghat S.</i>	<i>Professor of Applied Chemistry, Islamic Azad University Shahr-e-Qods Branch</i>
<i>Sheydaei M.</i>	<i>Professor of Applied Chemistry, Kharazmi University</i>
<i>Tadayon, F.</i>	<i>Assistant Prof., of Analytical Chemistry, Islamic Azad University, North Tehran Branch</i>
<i>Tarlani, A.A.</i>	<i>Associate Prof. of Inorganic Chemistry, Institute of Chemistry and Chemical Engineering of Iran</i>
<i>Zahedi P.</i>	<i>Associate Prof. of Chemical Engineering, University of Tehran</i>

- MXene-based supercapacitors and its future prospects** 99  
T. Mohebbi, M. Mirzaee, M. Hamdani
- Synthesis of silver-doped zinc dioxide nanoparticles by sol-gel and coprecipitation techniques and comparison of physico-chemical properties and antibacterial activities of them** 100  
M. Shabaninia, M. Khorasani, S. Baniyaghoob
- Biosynthesis of Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs magnetic nanocomposite using the Petasits hybridus rhizome water extract and its application in the synthesis of new spiropyrrrolopyridine derivatives with antioxidant and antimicrobial properties** 101  
K. Khandan-Barani, F. Sheikholeslami-Farahani, Z. Azizi, Z. Hossaini
- Preparation, characterization, and investigation of antibacterial activity of polyacrylonitrile/silver metal-organic framework/chitosan nanoparticles/N-acetylcystine multi-component fibrous composites** 102  
Z. Ansari-Asl, H. Rashidi-Kia, E. Darabpour
- Efficient and novel one-pot synthesis of hybridized pyrroles linked to indene in water** 103  
A. Rezvanian, Z. Albughobeish
- Synthesis and application of metal-organic framework functionalized with poly(indole)to extract and measure phenolic compounds in environmental samples** 104  
M. Manoochehri, S.A. Noori
- Prediction of the total lifetime of the catalytic reforming catalyst for Isfahan refinery using test run data** 105  
A. Irandoukht



# JARC

## Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 18, No. 2, Summer 2024

*Copyright and Publisher:*  
*Islamic Azad University, North Tehran Branch*

---

### Scientific Rank Certificate

The Ministry of Science, Research and Technology Commission of Assessment and Certification of publications at its session dated 22/9/1391 has assigned the rank of "*Scientific-Research Journal*" to the  
JOURNAL of APPLIED RESEARCH IN CHEMISTRY  
Ref. No.: 3/196219; Dated: 29 December 2012

---

**Manager-in-Chief: Prof. H. R. Aghabozorg**  
**Editor-in-Chief: Prof. S. Taghvaei**  
**Executive Manager: Assistant Prof. F. Motiee**

### *Editors:*

**Prof. R. Islampour**  
**Prof. H. R. Aghabozorg**  
**Prof. S. Taghvaei**  
**Prof. A. R. Mahjoub**

### *Head of Secretariat:*

***M. Alem (Ph. D)***

### *Designer:*

**M. Saki Entezami**

### **Address:**

**Shahid Babae Highway (West to East), Tehran, Shahid  
Abbaspour Blvd., Haghhighieh Haghmiyeh, Tehran, Iran.**

**Tel-Fax: 021-77009848**

**Email: [jacr@iau-tnb.ac.ir](mailto:jacr@iau-tnb.ac.ir)**

**[www.jacr.ir](http://www.jacr.ir)**



# JARC

## Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 18, No. 2, Summer 2024

ISSN: 1735-9937



Islamic Azad University

- **MXene-based supercapacitors and its future prospects** 99  
T. Mohebbi, M. Mirzaee, M. Hamdani
- **Synthesis of silver-doped zinc dioxide nanoparticles by sol-gel and coprecipitation techniques and comparison of physico-chemical properties and antibacterial activities of them** 100  
M. Shabaninia, M. Khorasani, S. Baniyaghoob
- **Biosynthesis of Cu/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@MWCNTs magnetic nanocomposite using the Petasits hybridus rhizome water extract and its application in the synthesis of new spiropyrrlopyridine derivatives with antioxidant and antimicrobial properties** 101  
K. Khandan-Barani, F. Sheikholeslami-Farahani, Z. Azizi, Z. Hossaini
- **Preparation, characterization, and investigation of antibacterial activity of polyacrylonitrile/silver metal-organic framework/chitosan nanoparticles/N-acetylcystine multi-component fibrous composites** 102  
Z. Ansari-Asl, H. Rashidi-Kia, E. Darabpour
- **Efficient and novel one-pot synthesis of hybridized pyrroles linked to indene in water** 103  
A. Rezvanian, Z. Albughobeish
- **Synthesis and application of metal-organic framework functionalized with poly)indole(to extract and measure phenolic compounds in environmental samples** 104  
M. Manoochehri, S.A. Noori
- **Prediction of the total lifetime of the catalytic reforming catalyst for Isfahan refinery using test run data** 105  
A. Irandoukht