



# نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

## (علمی-پژوهشی)

سال هجدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۳

- ۱ نانومواد در تولید هیدروژن سبز: دیدگاه‌های فنی پیرامون انتخاب نانومواد، ویژگی‌ها، روش‌های تولید و کاربردهای تجاری  
مجید میرزایی، طیبہ محبی و مسعود همدانیان
- ۱۷ سنتز نانوچندسازه نیکل-مس به‌عنوان یک ماده آندی کارآمد در پیل سوختی الکلی به‌کمک تابش ریزموج برای اکسایش الکتروکاتالیستی متانول  
محمدعلی کامیابی و بابک جلیلیان
- ۲۷ رابطه کمی ساختار - فعالیت تعدادی از مشتق‌های فلاونوئیدی به‌عنوان مهارکننده‌های استیل‌کولین‌استراز برپایه الگوریتم مونت کارلو  
زهرا نظری، شهین احمدی و علی الماسی راد
- ۴۹ سنتز، شناسایی و کاربرد چارچوب فلز-آلی MIL-۱۰۰ (Fe) به‌عنوان جاذب حشره‌کش ایمیداکلوپرید  
ترانه حاجی‌اشرفی، سارا کامل‌شیخ‌رجه، عطیه حسینیجانی و معصومه محمدنژاد
- ۶۲ حذف آلاینده‌های پساب صنعت خمیر و کاغذ با جاذب‌های زیستی و بررسی عامل‌های موثر  
سید مهدی خوش‌فطرت و علی توکیه
- ۷۲ حذف رنگ آزو (زرد مستقیم ۸۶) از پساب واحدهای رنگزنی پارچه‌های کتان با ۴ سولفو کالیکس [۴] آر  
مجتبی قربانی، سعید تقوایی گنجعلی، علی اکبر طرلانی و مرصده ملک‌زاده





# نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی

## (علمی - پژوهشی)

سال هجدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۳

**صاحب امتیاز:**  
**دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال**

براساس نامه‌ی شماره‌ی ۳/۱۹۶۲۱۹ مورخ ۹/۱۰/۱۳۹۱ ارسال از  
وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، نشریه‌ی "پژوهش‌های کاربردی در شیمی"  
از بهار سال ۹۰، دارای درجه‌ی علمی - پژوهشی است.

**مدیر مسؤول:** دکتر حمیدرضا آقابزرگ

**سرمدیر:** دکتر سعید تقوایی

**مدیر داخلی:** دکتر فرشته مطیعی

**ویراستاران:**

دکتر غلامرضا اسلامپور

دکتر حمیدرضا آقابزرگ

دکتر سعید تقوایی

دکتر علیرضا محجوب

**مسؤول 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: ۰۲۱-۷۷۰۰۹۸۴۸

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 ۴، زمستان 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)

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

## مشاوران علمی (به ترتیب حروف الفبا)

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

نانومواد در تولید هیدروژن سبز: دیدگاه‌های فنی پیرامون انتخاب نانومواد، ویژگی‌ها، روش‌های تولید و کاربردهای تجاری

۱

مجید میرزایی، طیبه محبی و مسعود همدانیان

سنتز نانوچندسازه نیکل- مس به‌عنوان یک ماده آندی کارآمد در پیل سوختی الکلی به‌کمک تابش ریزموج برای اکسایش الکتروکاتالیستی متانول

۱۷

محمدعلی کامیابی و بابک جلیلیان

رابطه کمی ساختار - فعالیت تعدادی از مشتق‌های فلاونوئیدی به‌عنوان مهارکننده‌های استیل‌کولین‌استراز برپایه الگوریتم مونت کارلو

۲۷

زهره نظری، شهین احمدی و علی الماسی راد

سنتز، شناسایی و کاربرد چارچوب فلز-آلی MIL-100 (Fe) به‌عنوان جاذب حشره‌کش ایمیداکلوپرید

۴۹

ترانه حاجی‌اشرفی، سارا کامل‌شیخ‌رجه، عطیه حسینجانی و معصومه محمدنژاد

حذف آلاینده‌های پساب صنعت خمیر و کاغذ با جاذب‌های زیستی و بررسی عامل‌های موثر

۶۲

سید مهدی خوش‌فطرت و علی توکیه

حذف رنگ آزو (زرد مستقیم ۸۶) از پساب واحدهای رنگزنی پارچه‌های کتان با ۴ سولفوکالیکس [۴] آرن

۷۲

مجتبی قربانی، سعید تقوایی گنجعلی، علی اکبر طرلانی و مرصده ملک‌زاده

## نانومواد در تولید هیدروژن سبز: دیدگاه‌های فنی پیرامون انتخاب نانومواد، ویژگی‌ها، روش‌های تولید و کاربردهای تجاری

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

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

۲. دانشجوی دکتری گروه نانوشیمی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران.

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

دریافت: تیر ۱۴۰۳ بازنگری: مرداد ۱۴۰۳ پذیرش: اسفند ۱۴۰۳



DOI: 10.30495/JACR1.1403.1125887

### چکیده

هیدروژن به دلیل فراوانی و ویژگی‌های برجسته‌اش، گزینه‌ای دلخواه برای بسیاری از کاربردهای انرژی بشمار می‌رود. ذخیره‌سازی و تولید آن به عنوان اولویت‌های توسعه‌ای مطرح شده‌اند. همچنین، نقش نانومواد در تولید، ذخیره‌سازی و استفاده تجاری هیدروژن بسیار مهم است. این مقاله به بررسی ویژگی‌های انرژی هیدروژن، هیدروژن سبز، نانومواد مورد استفاده برای تولید، روش‌های تولید آن‌ها و کاربردهای تجاری پرداخته است. در ابتدا، یک مرور کلی بر انرژی هیدروژن و ویژگی‌های اصلی آن ارائه و سپس، اهمیت هیدروژن سبز به دقت بررسی شده است. افزون بر استفاده از نانومواد در تولید هیدروژن سبز، به روش‌های تولید نانومواد نیز توجه شده است. ارزیابی‌های فنی و اقتصادی و امکانات استفاده از هیدروژن در کاربردهای انرژی نیز مطالعه شده است. استفاده از نانوذره‌های سازگار با محیط‌زیست برای تولید هیدروژن به جای نانوذره‌های شیمیایی می‌تواند به کاهش هزینه‌های عملیاتی کمک کند. استفاده دوباره از نانوذره‌ها با استفاده از روش‌های محبوس‌سازی نیز یک راه ممکن برای صرفه‌جویی در هزینه‌ها است. در پایان، برپایه نتیجه‌های پژوهش، جهت‌گیری‌های آینده تشریح شده‌اند.

**واژه‌های کلیدی:** انرژی، هیدروژن سبز، نانومواد، تولید، ذخیره‌سازی، فتوسنتز.

### مقدمه

سوخت‌های فسیلی، مانند زغال‌سنگ، نفت و گاز، بیش از ۷۵ درصد از کل گازهای گلخانه‌ای آزاد شده و به‌طور تقریبی ۹۰ درصد از کل انتشار کربن دی‌اکسید را تشکیل می‌دهند.

هیدروژن به‌طور گسترده‌ای به عنوان یک جایگزین بدون آلودگی و قابل دوام برای سوخت‌های معمولی شناخته شده است.

شکل‌های متفاوت در گیاهان، حیوانات، انسان، سوخت‌های فسیلی و سایر ترکیب‌ها تولید می‌شود. زغال سنگ، آب، زیست‌توده، گاز طبیعی و انواع مواد دیگر همگی ممکن است برای تولید هیدروژن با فرایندهای گرمایی، الکترولیتی یا فوتولیتیکی با ترکیب‌هایی مانند هیدروژن سولفید و بورهیدرید استفاده شوند. با کاهش ذخایر سوخت‌های فسیلی، نگرانی‌های زیست‌محیطی در حال افزایش است و به‌احتمال هیدروژن یکی از گزینه‌های سبز آینده خواهد بود. این یک حامل انرژی شیمیایی است که به‌طور فزاینده‌ای اهمیت پیدا می‌کند و ممکن است روزی از سایر حامل‌های انرژی شیمیایی پیشی گیرد [۶]. نانومواد با اندازه کوچک خود به‌دلیل واکنش‌پذیری بالاتر و ماهیت قابل‌توجه برخی از ویژگی‌ها، سطح بزرگتری نسبت به مواد حجیم مربوط فراهم می‌کنند [۷ و ۸]. در سال‌های اخیر، نانومواد با ویژگی فیزیکی و شیمیایی و اندازه نانو خود در مقایسه با سایر مواد حجیم‌تر، دانشمندان و پژوهشگران را مجذوب خود کرده‌اند. از آنجایی‌که نانومواد ویژگی‌های الکتریکی، الکترونیکی، مکانیکی، مغناطیسی، نوری و سطحی فوق‌العاده‌ای دارند، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. با توجه به ذخیره انرژی، نسبت سطح به حجم بالای این مواد، پیامدهای مهمی دارد. ویژگی‌های اصلی این مواد جدید برای دستگاه‌های ذخیره‌سازی هیدروژن، مساحت سطح بزرگ و قابلیت تجمع نانومواد است. این نانوذره‌ها برپایه شکل، منبع، اندازه و ترکیب شیمیایی گروه‌بندی می‌شوند. انواع نانومواد از منابع متفاوت سنتز و براین‌پایه نام‌گذاری شده‌اند. بسته به کاربردها و نیازهای صنعتی، نانومواد در مقدارهای زیاد تولید می‌شوند. منبع طبیعی و منبع مصنوعی دو منبع اصلی هستند که از راه آن‌ها نانومواد تولید می‌شوند [۹ و ۱۰]. بررسی حاضر به نقش نانومواد در تولید و ذخیره هیدروژن می‌پردازد. هدف اصلی این کار، شناسایی نانومواد برجسته به‌کاررفته در تولید هیدروژن، مراحل درگیر و روش‌ها همراه با کاربردهای آن‌ها است. تحلیل‌های فنی-اقتصادی و جهت‌گیری‌های آتی نیز در

از این‌رو، تا حد زیادی بزرگترین عامل تغییرهای آب‌وهوایی در جهان هستند. کلید حل این فاجعه آب و هوایی جایگزینی زغال سنگ و نفت که در حال حاضر بیشتر آلاینده‌ها را تولید می‌کنند، با منابع انرژی‌های تجدیدپذیر است. نگرانی اصلی در مورد منابع تجدیدپذیر، نوسان‌های قیمت افزون‌بر نیاز به پایداری است. هیدروژن به‌عنوان یک گزینه مناسب در نظر گرفته می‌شود، زیرا سوخت پاک است. توانایی موتورهای احتراق دوگانه سوخت با سطح متفاوت زیست‌گاز برای کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای و همچنین، تأثیر آن بر احتراق و عملکرد موتور توسط چندین پژوهشگر آزمایش شد [۱ و ۲]. برای موتورها، گزینه‌های مناسب زیادی برای جایگزینی وابستگی به سوخت‌های فسیلی وجود دارد. زیست‌دیزل چربی‌های حیوانی (AFBD) نیز به‌عنوان یک گزینه بالقوه بازیابی سوخت از زیست‌توده زباله در نظر گرفته می‌شود [۳]. جدای از سوخت، انرژی هیدروژن برای بسیاری از کاربردها، به‌ویژه در رشد انرژی کارآمد، اقتصادی و پایدار، به‌ویژه برق‌کافنده تقسیم‌کننده آب و سلول‌های سوختی استفاده می‌شود. در حین احتراق، هیدروژن تنها بخار آب از خود ساطع می‌کند و هیچ باقی‌مانده‌ای در اتمسفر باقی نمی‌گذارد، بنابراین، به‌عنوان انرژی پاک نامیده می‌شود. بازده تبدیل انرژی با برق‌کافنده تقسیم آب و سلول‌های سوختی بهبود می‌یابد. به‌کارگیری الکتروکاتالیست‌های پایدار و فراوان برای تسریع در کاهش سرعت واکنش هیدروژن و اکسیژن ضروری است. نانومواد غنی از کربن به‌عنوان الکتروکاتالیست‌های مناسب برای واکنش هیدروژن و اکسیژن معرفی شده‌اند. تقاضا برای یک منبع انرژی غیرآلاینده تبدیل به یکی از مهم‌ترین نگرانی‌ها در آینده می‌شود. هیدروژن به‌دلیل هزینه پایین و اثرات زیست‌محیطی کم، بهترین گزینه در نظر گرفته می‌شود. افزون‌براین، انرژی خورشیدی و منابع آبی فراوان از مزایای بزرگ برای تولید انرژی هیدروژن هستند [۴ و ۵]. هیدروژن یک جزء مهم است و به

نانومواد در تولید هیدروژن سبز: دیدگاه‌های فنی پیرامون انتخاب نانومواد ...

عملکرد آن بیشتر شبیه «حامل انرژی» ثانویه برای الکتریسته است، که ابتدا باید با استفاده از انرژی از منبع دیگری ایجاد شود و سپس به مکانی منتقل شود که انرژی شیمیایی نهان آن به-طور کامل استفاده شود. ویژگی هیدروژن آن را به یکی از بادوام‌ترین گزینه‌ها برای بسیاری از کاربردهای انرژی تبدیل می‌کند. ویژگی اولیه هیدروژن در جدول ۱ ارائه شده است.

پایان این گزارش برپایه حقایق بررسی‌شده از راه گزارش‌ها گنجانده شده است.

#### انرژی هیدروژن و ویژگی آن

هیدروژن ساده‌ترین و فراوان‌ترین عنصر در جهان است. هیدروژن نقش کلیدی در این حامل‌های انرژی در سامانه انرژی جهان دارد. هیدروژن نیز یک سوخت جایگزین مطلوب است. برخلاف زغال‌سنگ و بنزین، هیدروژن منبع اصلی انرژی نیست.

جدول ۱ ویژگی‌های اولیه هیدروژن [۱۱ تا ۱۳]

| عامل                                 | مقدار در واحد SI                                                   |
|--------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|
| وزن مولکولی                          | ۱۰۰۷۸۴ گرم به ازای هر مول                                          |
| فشار بخار                            | ۱۰۱/۲۸۳ در دمای ۲۵۲/۸- درجه سلسیوس                                 |
| چگالی گاز                            | ۰/۱۳۳۱ کیلوگرم بر مترمکعب در نقطه جوش و فشار ۱ اتمسفر              |
| وزن مخصوص گاز                        | ۰/۰۶۹۶ در دمای صفر درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر                     |
| حجم مخصوص گاز                        | ۱۱/۱۹۹ مترمکعب بر کیلوگرم در دمای ۲۱/۱ درجه سلسیوس و فشار ۱ اتمسفر |
| حجم مخصوص مایع                       | ۰/۰۷۱۰ در نقطه جوش و فشار ۱ اتمسفر                                 |
| چگالی مایع                           | ۶۷/۷۶ کیلوگرم بر مترمکعب در نقطه جوش و فشار ۱ اتمسفر               |
| چگالی گاز                            | ۰/۰۸۲۶ کیلوگرم بر مترمکعب                                          |
| نقطه جوش                             | ۲۵۳ درجه سلسیوس در فشار اتمسفری                                    |
| نقطه انجماد/ذوب                      | ۲۵۹- درجه سلسیوس در فشار اتمسفری                                   |
| دمای بحرانی                          | ۲۴۰ درجه سلسیوس                                                    |
| فشار بحرانی                          | ۱۲۹۶ کیلو نیوتن بر مترمربع به صورت مطلق                            |
| گرمای نهان تبخیر                     | ۴۴۶ کیلوژول بر کیلوگرم در نقطه جوش                                 |
| محلول‌پذیری در آب                    | ۰/۰۰۲۴ حجم / حجم در دمای ۱۵/۶ درجه سلسیوس                          |
| ظرفیت گرمایی ویژه در فشار ثابت $C_p$ | ۱۴/۳ کیلوژول بر کیلوگرم درجه سلسیوس                                |
| ظرفیت گرمایی ویژه در حجم ثابت $C_v$  | ۱۰/۱۱ کیلوژول بر کیلوگرم درجه سلسیوس                               |
| دمای خود اشتعالی                     | ۵۸۵ درجه سلسیوس                                                    |
| ارزش گرمایی پایین برپایه وزن         | ۱۱۹/۷۹ کیلوژول بر کیلوگرم                                          |
| ارزش گرمایی بالا برپایه وزن          | ۱۴۲/۰۰۰ کیلوژول بر کیلوگرم                                         |
| ارزش گرمایی پایین برپایه حجم         | ۱۱/۰۰۰ کیلوژول بر مترمکعب در شرایط اتمسفری                         |
| ارزش گرمایی بالا برپایه حجم          | ۱۳/۰۰۰ کیلوژول بر مترمکعب در شرایط اتمسفر                          |
| نسبت هوا به سوخت استوکیومتری         | ۳۴/۲ کیلوگرم بر کیلوگرم در دمای ۲۷ درجه سلسیوس و ۱ اتمسفر          |
| حدود اشتعال‌پذیری درصدحجمی در هوا    | ۴ تا ۷۵ درصد                                                       |
| حدود انفجاری                         | ۱۸/۲ تا ۵۸/۹ درصدحجمی در هوا                                       |
| بیشینه دمای شعله                     | ۱۵۲۷ درجه سلسیوس                                                   |
| بیشینه نرخ احتراق در هوا             | ۲/۷ تا ۳/۵ متر بر ثانیه                                            |



## ویژگی‌های هیدروژن

در مقایسه با بیشتر سوخت‌ها، مانند بنزین، که ارزش گرمایی آن ۴۰ تا ۴۵ MJ/kg در ۲۹۸ K است، هیدروژن دارای ارزش گرمایی هیدروژن ۱۲۰ تا ۱۴۰ MJ/kg است. با این حال، چگالی انرژی حجمی هیدروژن مایع (۸ MJ/L) به‌طور تقریبی ۴ برابر کمتر از سوخت‌های هیدروکربنی مانند بنزین (MJ/L) (۳۲) است. اگرچه گاز هیدروژن چگالی انرژی ثقلی بالاتری نسبت به سوخت‌های هیدروکربنی دارد، ولی به‌دلیل چگالی انرژی حجمی کمتر، به مخزن بزرگتری نیاز دارد. هیدروژن به‌عنوان یک گاز قابل‌اشتعال با دمای اشتعال به‌نسبت پایین، هنگام استفاده خطرانی را ایجاد می‌کند. همچنین، به دلیل اندازه مولکولی کوچک آن‌ها، ممکن است به‌راحتی از مواد عبور کنند و موجب تردی هیدروژنی، تخریب و نشت در برخی مواد شوند [۱۳].

هر وسیله‌ای که به انرژی نیاز دارد، مانند ماشین‌های الکتریکی و وسایل الکترونیکی، ممکن است با استفاده از هیدروژن در سلول‌های سوختی، انرژی بگیرد. تا زمانی که انرژی سلول‌های سوختی با هیدروژن تامین می‌شود، برخلاف باتری‌ها، هرگز نیاز به باردارکردن دوباره یا تمام‌شدن انرژی ندارند. یک پیل سوختی مشابه باتری، کار می‌کند. آند و کاتد به‌ترتیب با هیدروژن و اکسیژن تامین می‌شوند. فقط پروتون‌های بار مثبت می‌توانند از راه غشای الکترولیت به کاتد بروند. پروتون‌ها با بار مثبت می‌توانند از راه کاتد وارد الکترولیت شوند، پروتون‌ها با الکترون‌ها در کاتد به‌هم می‌رسند، با اکسیژن ترکیب می‌شوند و آب را تشکیل می‌دهند. الکترون‌ها می‌توانند از یک مدار خارجی عبور کنند تا الکتروسیسته ایجاد شود [۱۴].

## هیدروژن سبز

هیدروژنی که با استفاده از منابع انرژی تجدیدپذیر یا کم‌کربن ایجاد شود به‌عنوان هیدروژن سبز ( $\text{GH}_2$ ) شناخته می‌شود. در مقایسه با هیدروژن ساخته‌شده از اصلاح بخار گاز طبیعی، هیدروژن سبز کربن بسیار کمتری منتشر می‌کند.

هیدروژن سبز شامل تولید انرژی از روش برق‌کافت و فرایند احتراق است که هیچ زیاده خطرناکی برای محیط‌زیست تولید نمی‌کند. هیدروژن سبز تولیدشده با برق‌کافت آب کمتر از ۰/۱ درصد از کل تولید هیدروژن را تشکیل می‌دهد که می‌توان از آن برای کربن‌زدایی صنعتی مانند تولید فولاد و سیمان که به‌سختی برق‌رسانی می‌شوند، استفاده کرد و در نتیجه تغییرهای آب و هوایی را محدود کرد.

دلیل اصلی استفاده کم از هیدروژن سبز هزینه تولید بالای آن است. با وجود این، پیش‌بینی می‌شود که تقاضا برای هیدروژن افزایش یابد و هزینه‌های تولید هیدروژن کاهش یابد. هیدروژن سبز ممکن است برای ساخت آمونیاک سبز، یک جزء حیاتی در تولید کود، استفاده شود و همچنین، می‌تواند در خطوط لوله فعلی گاز طبیعی مخلوط شود. صنعت هیدروژن برای رقابت با آمونیاک تولیدشده به‌طور سنتی (آمونیاک خاکستری) به آمونیاک سبز نیاز دارد [۱۵].

روشی که امروزه برای تولید بیشتر هیدروژن به‌کار می‌رود، اصلاح بخار متان نام دارد. در این روش، متان داغ و بخار آب در حضور یک کاتالیست با هم واکنش می‌دهند و هیدروژن، کربن مونوکسید و مقدار کمی کربن دی‌اکسید تولید می‌کنند. در مرحله بعدی، کربن مونوکسید با بخار و کاتالیست واکنش داده و هیدروژن و کربن دی‌اکسید بیشتری تولید می‌شود. پس از حذف ناخالصی‌ها و کربن دی‌اکسید، هیدروژن خالص به‌دست می‌آید. هیدروژن می‌تواند از راه فرایند اصلاح بخار از سایر سوخت‌های فسیلی مانند زغال سنگ، پروپان و بنزین نیز تولید شود. در فرایند برق‌کافت آب نیز هیدروژن تولید می‌شود و تنها فراورده جانبی آن اکسیژن است. در این روش، آب در داخل یک سلول الکترولیتی به هیدروژن و اکسیژن تجزیه می‌شود. یکی از دلایل افزایش علاقه به هیدروژن سبز، کاهش سریع هزینه‌های انرژی‌های تجدیدپذیر است [۱۶].

هیدروژن سبز نقش مهمی در دستیابی به اهداف زیست‌محیطی ایفا می‌کند، چراکه حذف انتشار گازهای

تولید می‌شود که آب به هیدروژن و اکسیژن تجزیه شود، فناوری تولید برق هیدروژن سبز هنوز با کارایی و هزینه مطلوب در دسترس نیست. انرژی از منابع تجدیدپذیر مانند زیست‌توده، باد و خورشید نیز در دسترس است و کربن آزاد نمی‌کند. چون هیدروژن سبز در فرایند تولید یا احتراق هیچ گاز مضر را آزاد نمی‌کند و به آسانی قابل ذخیره‌سازی است، می‌تواند در زمان‌های دیگر و برای مقاصد متفاوتی استفاده شود [۱۹ و ۲۰].

#### نانومواد برای انرژی هیدروژن

نانومواد به‌طور چشمگیری در رشد رشته‌های علمی جدید و فناوری‌های نانو تاثیرگذار هستند. اگر قرار است هیدروژن به سوخت اصلی اقتصاد آینده مبتنی بر منابع انرژی تجدیدپذیر تبدیل شود، باید روش‌های تولید و ذخیره هیدروژن سازگار با محیط‌زیست ایجاد شود. به‌طورمعمول، موادی با کمینه یک بعد خارجی ۱۰۰ نانومتر یا کمتر به‌عنوان نانومواد نامیده می‌شوند. برای درک کامل قابلیت انرژی تجدیدپذیر، لازم است در فناوری‌های تبدیل، ذخیره‌سازی و استفاده مؤثر از منابع انرژی تجدیدپذیر پیشرفت‌هایی صورت پذیرد. همچنین، بررسی کامل قابلیت‌های نانومواد در سنتز و ذخیره هیدروژن ضروری است.

در این بخش، مروری کوتاه بر انواع نانومواد، و روش‌های تولید آن‌ها و سپس، بحث گسترده‌ای در مورد نانومواد متفاوتی که برای تولید و ذخیره هیدروژن سبز در کاربردهای متفاوت استفاده می‌شوند، ارائه شده است. نانومواد را می‌توان به‌عنوان نانومواد بر پایه معدنی، کربن، آلی و چندسازه گروه‌بندی کرد. نانومواد معدنی می‌توانند حاوی عناصر فلزی یا غیرفلزی یا به شکل اکسید، هیدروکسید، کالکوژنید یا ترکیب‌های فسفات باشند. این مواد کاربردهای زیادی در الکترونیک، فوتونیک، حسگرهای شیمیایی و زیستی و دستگاه‌های زیست‌پزشکی دارند و برای جامعه ضروری هستند [۲۱ و ۲۲].

#### روش‌های تولید نانومواد

گلخانه‌ای در برخی از بخش‌های اقتصادی چالش‌برانگیز است. استفاده از برق مستقیم، انرژی‌های تجدیدپذیر و بهبود کارایی انرژی می‌تواند به کاهش چشمگیر انتشارات در تولید برق و برخی از انواع حمل و نقل کمک کنند، مانند سفرهای دوربرد، کشتیرانی، هواپیمایی و تولید بتن و فولاد که کربن‌زدایی آن‌ها به دلیل نیاز به سوخت‌های پراثری یا گرمای بالا، چالش‌برانگیز است. هیدروژن سبز می‌تواند این نیاز در بخش حمل و نقل را برآورده سازد. هیدروژن به‌وفور یافت می‌شود و به راحتی قابل دسترس است. می‌توان آن را به مکان‌های دیگر منتقل کرد یا در همان محل تولید استفاده کرد. هیدروژن می‌تواند در مقادیر بزرگ برای مدت‌های طولانی ذخیره شود، در حالی که باتری‌ها قادر به ذخیره‌سازی حجم زیادی از انرژی برای مدت زمان طولانی نیستند [۱۷].

با استفاده از هیدروژن، انرژی کمتری برای انجام کارها لازم است، زیرا هیدروژن به‌طورتقریبی سه برابر انرژی بیشتری نسبت به سوخت‌های فسیلی دارد. هیدروژن سبز همچنین، این مزیت بی‌همتا را دارد که می‌تواند در هر جایی که آب و برق موجود باشد برای تولید برق و گرمای بیشتر تولید شود. کاربردهای متنوعی برای هیدروژن وجود دارد و افزون‌بر استفاده در صنایع، می‌توان هیدروژن سبز را در شبکه‌های لوله‌کشی گاز موجود ذخیره کرد و برای راه‌اندازی وسایل خانگی به کار برد. برق‌کافت یکی از روش‌های سازگار با محیط‌زیست برای تولید هیدروژن است که می‌تواند به‌عنوان نمونه‌ای عملی با قطعه‌های رایج پیاده‌سازی شود.

تولید هیدروژن به‌روش برق‌کافت امکان ذخیره‌سازی انرژی‌های تجدیدپذیر نامنظم را فراهم می‌آورد. در همه روش‌های تولید هیدروژن سبز، از سامانه‌های تولید برق فتوولتائیک ( $PV^1$ ) استفاده می‌شود که از نظر کارایی، هزینه و اقتصادی بودن برای کاربردهای تولید هیدروژن در مقیاس‌های بزرگ و کوچک ارزیابی شده‌اند [۱۸]. چون هیدروژن سبز زمانی

می‌دهند [۲۸]. سنتز نانوذره‌ها با روش تخلیه قوس را می‌توان در حالت تپی یا پیوسته انجام داد [۲۹]. روش سل-ژل یکی از بهترین روش‌ها برای ایجاد نانومواد اکسید فلزی با فعالیت چشمگیر فوتوکاتالیستی است [۳۰]. روش سل-ژل یک روش اقتصادی است و ترکیب شیمیایی فراورده به دلیل گستره دمای پایین به راحتی قابل واپایش است [۲۹]. موارد زیر برخی از قابل توجه‌ترین نانومواد هستند که برپایه نتیجه‌های گزارش شده، سنتز و در تولید هیدروژن استفاده شده‌اند.

#### نانوذره‌های نقره

نانوذره‌های نقره می‌توانند به طور کارآمد از راه هر یک از روش‌های تولیدی که بررسی شده‌اند، تولید شوند. نانوذره‌های نقره (Ag NPs) به دلیل ویژگی‌های بی‌همتا، کاربردهای متنوعی در ثابت‌سازی پروتئین‌ها، صنایع الکترونیک، مواد غذایی و تولیدهای دارویی مبتنی بر زیست‌مواد دارند. پژوهش‌هایی با Ag NPs برای سنتز زیست‌هیدروژن از ماده اولیه گلوکز از روش تخمیر تاریک با استفاده از کشت‌های مختلط در شرایط واپایش شده، انجام شده است [۳۱]. در این مرحله، بهبود در فرایند تولید هیدروژن با نانوذره‌های نقره (Ag NPs) در اندازه ۱۰ تا ۲۰ نانومتر به دست آمد، به شکلی که این روند از این گستره تا رسیدن به پایداری در اندازه ۲۰۰ نانومتر به طور چشمگیری مورد اطمینان است. در کل، بیشترین تولید ۲/۴۸ مول  $H_2$  به ازای هر مول گلوکز در حضور نانوذره‌های نقره با اندازه ۲۰ نانومتر ثبت شد که نشان‌دهنده بهبود تقریبی ۶۷/۶ درصدی در بازده تولید نسبت به شریط کنترل ( $\frac{mol H_2}{mol glucose}$ ) (۱/۴۸) است. تولید میان فراورده‌های دگرگشتی<sup>۳</sup> فعال برای Ag NPs، مانند اتانول، مشتق‌های استات، بوتیرات، والرات و پروپیونات به طور چشمگیری تنظیم شده‌اند. در این مورد، افزایش تولید هیدروژن با افزایش استیک اسید و کاهش چشمگیر در مشتق‌های بوتیریک اسید، اتانول، پروپیونیک اسید و والریک

روش‌های تولید نانومواد بسته به کاربرد ویژه‌ای که برای آن تولید می‌شوند، متفاوت است [۲۳ و ۲۴]. در روش فاز بخار، بخار ناهمگون یا همگن هنگامی که مولکول‌های بخار متراکم می‌شوند، هسته‌هایی را بدون وجود ذره‌ها یا یون‌های ماده خارجی تولید می‌کنند، این فرایند به عنوان هسته‌زایی همگن شناخته می‌شود [۲۵ و ۲۶]. دانه‌های نانوبلوری زمانی تشکیل می‌شوند که اجزای بخار متراکم و دانه‌ها در نتیجه برخورد و ادغام، حجیم شوند. ذره‌های اولیه هنگام کاهش دما جمع می‌شوند تا توده‌ها را تشکیل دهند. سنتز شعله یک فرایند کم‌هزینه و محبوب برای تولید نانوذره‌ها برای کاربرد در صنعت است. تیتانیا، میکروسیلیکا و کربن سیاه معمولی‌ترین انواع نانوذره‌ها هستند که با سنتز شعله با نرخ تولید سالانه بیش از چندین میلیون تن، ساخته می‌شوند. پیش‌ساز پنتاکربونیل آهن در دماهای بالا قرار می‌گیرد تا تکپارهای آهن اکسید را با یک واکنش شیمیایی بخار تشکیل دهد [۲۷]. در روش لیزر فرسایشی، معمولی‌ترین منبع لیزر برای فرسایش، گارنت آلومینیم ایتریم است که با نفوذیمیم دوپه شده است. یک پرتو لیزر بر سطح ماده مورد نظر در مدت فرسایش لیزر با یک زاویه تابش مشخص (۴۵ یا ۹۰ درجه) پرتاب می‌شود. انرژی پرتو لیزر بسته به شدت لیزر، طول موج و مدت زمان تپ<sup>۱</sup> از راه‌های متفاوت به ماده مورد نظر می‌رسد. الکترون‌های آزاد یا محدود درون ماده هدف، انرژی را در طول فرسایش نور گرمایی<sup>۲</sup> جذب می‌کنند. از راه برهم‌کنش‌های برخوردی با سایر الکترون‌های برانگیخته و فوتون‌های شبکه، دمای ماده افزایش می‌یابد و همچنین، الکترون‌های برانگیخته انرژی را منتقل و ماده مورد نظر را ذوب می‌کنند. همان‌طور که مواد مذاب به جذب انرژی پرتو لیزر ادامه می‌دهند، یک ابر پلاسما بر سطح ایجاد می‌شود. در روش تخلیه قوس، دو الکترود که به عنوان کاتد یا آند عمل می‌کنند، ساختار بسیار ساده تخلیه قوس را تشکیل

1. Pulse      2. Photothermal\*      3. Metabolic

\* پدیده نور گرمایی به اثر تبدیل انرژی نورانی به انرژی گرمایی اشاره دارد و زمانی رخ می‌دهد که مواد خاصی نور را جذب و آن را به گرما تبدیل می‌کنند. این فرایند در کاربردهای متفاوتی مانند تولید برق، گرمایش و پزشکی به کار گرفته می‌شود.

۱/۰۱ افزایش یافت. به‌طور کلی، تولید هیدروژن شامل دو مرحله  $\frac{\text{mol}}{\text{kg TS}}$  برای یک رویکرد یکپارچه توصیه می‌شود، استفاده از هر دو روش تخمیر تاریک و روشن برای دستیابی به بازایی هیدروژن بالا از لجن زباله منطقی است. استفاده از نانوذره‌های تیتانیم دی‌اکسید (TiO<sub>2</sub> NPs) به اندازه ۲۵ نانومتر بر بازده تولید هیدروژن که درگیر پروتئین‌هایی مانند نیتروژناز<sup>۱</sup> و جذب هیدروژن در فرایند تخمیر تاریک است، تأثیر دارد. در مقایسه با تیتانیم دی‌اکسید به غلظت ۱۰۰ mg/lit، تولید هیدروژن و فعالیت نیتروژناز به‌طور چشمگیری نسبت به نمونه‌های کنترل بهتر بود. در مقابل، فعالیت جذب هیدروژناز هنگام استفاده از TiO<sub>2</sub> به‌شکل محسوسی کاهش و مقدار زیست‌توده افزایش یافت. افزایش تولید هیدروژن با نانوذره‌های TiO<sub>2</sub> به مقدار تقریبی ۴۶/۱ درصد مشاهده شد و به  $\frac{\text{mol}}{\text{kg TS}}$  ۱/۰۱ رسید.

#### نانوذره‌های آهن

چندین کشت باکتریایی در فرایندهای تولید زیست‌هیدروژن تخمیری تیره با زباله‌های زیستی و کربوهیدرات‌ها، قندها و مواد غذایی با استفاده از نانوذره‌های آهن ارزیابی می‌شوند. اثرها بر تولید تخمیری با استفاده از نانوذره‌های آهن با تخمیر بی‌هوازی گلوکز نشان داده شد که گستره ثابتی ۵۰-۰ میلی گرم در لیتر را در مقایسه با ذره‌های یون Fe<sup>2+</sup> ایجاد کرد. برخلاف شاهد ( $\frac{\text{L}}{\text{kg VS}}$  ۲۴۷)، هر دو ذره‌های Fe<sup>2+</sup> و نانوذره‌های آهن افزایش بازده هیدروژن را در حدود ۱۵ و ۳۷ درصد در غلظت‌های ۱۰ و ۲۵ mg/lit نشان دادند. در این مرحله، بازده هیدروژن بالا با تغییر یک دگرگشته میانی بسیار مهم به مشتق‌های استات بالاتر در بخش بوتیرات و کاهش تثبیت اتانول و پروپیونات، همراه بود. جالب توجه است که نانوذره‌های آهن ۷۵ درصد کاهش تشکیل پروپیونات و ۳۵ درصد کاهش تشکیل پروپیونات در نزدیکی ذره‌های یون Fe<sup>2+</sup> نشان دادند [۳۵]. یک روش مکانیکی نشان می‌دهد که نانوذره‌های آهن می‌توانند به‌طور موثر انتقال الکترون را در قالب یون‌های Fe<sup>2+</sup> بین

اسید در حضور Ag NPs نسبت به نمونه‌های کنترل همراه بوده است. نکته جالب این است که نانوذرات نقره به شکل قابل‌توجهی موجب کاهش نرخ تولید زیست‌توده تحریک‌شده می‌شوند و همچنین فاز تأخیری در تولید هیدروژن را محدود می‌کنند [۳۲].

#### نانوذره‌های طلا

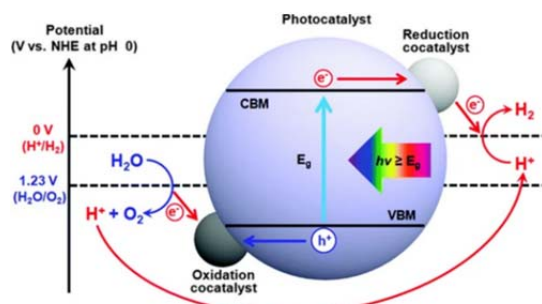
نانوذره‌های طلا (Au NPs) نیز برای افزایش ویژگی هم‌افزایی در واکنش‌های شیمیایی مانند تولید هیدروژن، اکسایش و فرایندهای طبیعی شناخته شده‌اند که این موضوع به‌نوبه‌خود منجر به فعال‌سازی و ثابت‌سازی آنزیم‌ها می‌شود. در مطالعاتی که بر نانوذره‌های طلا به اندازه ۵ نانومتر با پساب‌های صنعتی حاوی ساکارز انجام‌شده، کشت‌های بی‌هوازی به‌طور تقریبی ۶۲/۳ درصد ( $\frac{\text{mol H}_2}{\text{mol hexose}}$  ۲/۲۸) نسبت به نمونه کنترل ( $\frac{\text{mol H}_2}{\text{mol hexose}}$  ۱/۳۸) بازده بیشتری داشته‌اند (جدول ۱). به‌طور غیرمنتظره‌ای، غلظت نانوذره‌های طلا تأثیر مستقیمی بر افزایش تولید هیدروژن داشته است. در طول فرایند تولید هیدروژن، نانوذره‌های طلا ترکیب‌های دگرگشته را دچار تغییر کرده‌اند. پیشرفت‌های چشمگیر در تولید هیدروژن با سطوح بالا و پایین تولید مشتق‌های استیک اسید در مقایسه با بوتیریک اسید و اتانول مرتبط است [۳۳].

#### نانوذره‌های تیتانیم دی‌اکسید

استفاده از نانوذره‌های TiO<sub>2</sub> (۲۵ نانومتر) در بازده تولید هیدروژن شامل پروتئین‌ها (نیتروژناز و جذب هیدروژن) از فرایند تخمیر تاریک است. در پژوهشی [۳۴]، در مقایسه با TiO<sub>2</sub> با غلظت ۱۰۰ mg/lit، تولید هیدروژن و فعالیت نیتروژناز به‌طور چشمگیری نسبت به گروه شاهد بهبود یافت. در مقابل، فعالیت هیدروژناز در حضور TiO<sub>2</sub> به‌طور چشمگیری کاهش پیدا کرد. افزون بر این، زیست‌توده نیز افزایش یافت. تولید هیدروژن با نانوذره‌های TiO<sub>2</sub> با حدود ۴۶/۱ درصد افزایش به  $\frac{\text{mol}}{\text{kg TS}}$



سولفات ( $ZnSO_4$ ) و چهاروجهی‌ها به وجود آید. این تغییرها با افزایش ممان‌های دوقطبی و میدان الکترواستاتیکی ایجاد می‌شود و برای جداسازی الکترون‌ها و حفره‌ها در فرایند تولید هیدروژن با فتوکاتالیست بسیار مفید است [۴۱].



شکل ۱ طرح‌واره فرایند فتوکاتالیستی شکافت آب [۴۰]  
(دارای مجوز از ناشر مربوط)

همچنین، ساختارهای نانودوقلویی در سنتز محلول‌های جامد برای فعالیت‌های فتوکاتالیستی به کاررفته‌اند. هیدروژن از آب بدون نیاز به فلزهای گرانبها و با بازدهی بسیار بالا در برابر نور مرئی تولید می‌شود. جداسازی الکترون‌ها و حفره‌های تولیدشده با نور و همچنین، فعالیت فتوکاتالیز می‌تواند به‌طور چشمگیری با قابلیت ایجادشده با بلورهای نانودوقلویی موازی بهبود یابد. تعداد الکترون‌های آزاد در مرکز دوقلویی بسیار زیاد است و جداسازی موثر دوقلویی از راه محل ایجاد واکنش هیدروژن (الکترون) و واکنش اکسایش ممکن می‌شود [۴۲].

#### نانومواد حالت جامد برای کاربرد ذخیره‌سازی هیدروژن

انرژی خورشیدی به‌طور پیوسته با یک فرایند شناخته‌شده به نام فتوشیمی به هیدروژن تبدیل می‌شود، ولی برای رسیدن به یک اقتصاد مبتنی بر هیدروژن، هنوز با چالش‌های بزرگی در زمینه ذخیره‌سازی هیدروژن مواجه هستیم.

به‌طور کلی، هیدروژن می‌تواند در شکل‌های جامدی مانند ترکیب‌های کربنی، هیدریدهای فلزی و اسکلت‌های آلی فلزی، یا به‌صورت گاز فشرده، مایع کریوژنیک، یا در مواد جامد مناسب

فردوکسین‌ها و هیدروژنازا تسهیل کنند و در نتیجه فعالیت آنزیم‌های کلیدی را ارتقاء دهند. افزون‌براین، نانوذره‌های آهن به آسانی به  $Fe^{2+}$  اکسید و موجب تولید هیدروژنازا و پروتئین‌های آهن-گوگرد از فردوکسین می‌شوند. نانوذره‌های آهن می‌توانند به-طور موثری روش‌های تولید هیدروژن و تخمیر مواد زیست‌توده را تسریع کنند.

#### نانوذره‌های فتوکاتالیست برای تولید هیدروژن

در سامانه فتوکاتالیستی، الکترون‌ها و حفره‌هایی که تحت تأثیر نور در نوارهای رسانش و ظرفیت ایجاد می‌شوند، به سطح فتوکاتالیست‌های ذره‌های ریز منتقل می‌شوند و در واکنش‌های اکسایش و کاهش مشارکت می‌کنند که در نتیجه آن‌ها به‌ترتیب هیدروژن و اکسیژن تولید می‌شود [۳۶ و ۳۷]. با بررسی دقیق سازوکارها و فرایندهای پایه، مشخص می‌شود که شکافتن آب به‌روش فتوکاتالیستی یکی از روش‌های بسیار مؤثر است که نیازمند فتوکاتالیست‌هایی با کاف نوار مناسب است [۳۸]. یک ساختار که نور خورشید فراوانی را جذب و نیم‌واکنش‌های تولید هیدروژن و اکسیژن را فعال می‌کند، باید قابلیت انتقال بار خوبی داشته باشد که الکترون‌ها و حفره‌ها را به‌فصل مشترک نیم‌رسانا/الکترولیت منتقل کند و موجب تأخیر در ترکیب مجدد بار و افزایش واکنش‌پذیری کاتالیستی سطح نیم‌واکنش شود. در چند دهه اخیر، تلاش‌های فراوانی برای دستیابی به این شرایط مهم در فتوکاتالیست‌های طراحی‌شده برای تولید هیدروژن با کارایی بالا از راه آب صورت گرفته است [۳۹]. در شکل ۱، فرایند شکافتن آب با نانوفتوکاتالیست‌ها برای تولید هیدروژن نشان داده شده است. فعالیت فتوکاتالیستی به‌شدت به انتقال و جداسازی بارهای الکتریکی القاءشده به‌وسیله نور، بستگی دارد. برای این کار، از نیم‌رساناهای فتوکاتالیست استفاده می‌شود تا جداسازی بارها را آسان‌تر کند. میدان الکترواستاتیکی درونی روی-ایندیم سولفید ( $ZnIn_2S_4$ ) را می‌توان به دقت تنظیم کرد تا فضای بیشتری ایجاد شود و در نتیجه، کجی بیشتری در ساختارهای روی-ایندیم سولفید، روی

به‌ترتیب تا ۱۸ و ۷ درصد وزنی باشد [۴۵]. این مواد با ترکیب هیدریدهای فلزی با دیگر مواد برای ایجاد ساختارهای بیشتر پیچیده تولید می‌شوند. هیدریدهای فلزی پیچیده قابلیت ذخیره‌سازی هیدروژن به صورت قابل برگشت را فراهم می‌کنند، ولی ممکن است به‌دلیل دماهای بالای عملیاتی و واکنش‌های کند، استفاده از آن‌ها محدود باشد. مواد مبتنی بر کربن مانند گرافن و نانولوله‌های کربنی با ظرفیت‌هایی بین ۶/۳ تا ۸ درصد وزنی، توانایی کمتری در ذخیره‌سازی هیدروژن نسبت به هیدریدهای فلزی و پیچیده دارند. این مواد به‌دلیل سطح وسیع‌تر و هزینه‌های به‌احتمال کمتر، برای کاربردهای ذخیره‌سازی هیدروژن مطلوب هستند. با این حال، معایبی مانند فرایندهای سنتز پیچیده و تمایل به‌زوال در طول زمان دارند [۴۶].

یکی از بزرگ‌ترین چالش‌ها در استفاده از نانومواد حالت جامد برای ذخیره‌سازی هیدروژن، رسیدن به مقدارهای مناسب ذخیره‌سازی هیدروژن به صورت قابل‌برگشت است. حتی اگر ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن واقعی کمتر از مقادیر نظری باشند، ممکن است به‌دلیل مشکلاتی مانند کندی نرخ جذب و آزادسازی هیدروژن، چرخه‌های ناپایدار و دماهای بالای عملیاتی با محدودیت‌هایی روبه‌رو شوند. با ایجاد مواد جدید با ویژگی‌های بهبود یافته و ارتقاء سنتز و فرایندهای پردازش مواد موجود، می‌توان این محدودیت‌ها را کاهش داد [۴۷].

#### امکان‌سنجی/استفاده تجاری هیدروژن

هیدروژن سبز در بسیاری از صنایع کاربرد دارد و یکی از مهم‌ترین کاربردهای آن در بخش حمل و نقل است، جایی که به‌عنوان سوختی عمل می‌کند که فقط آب را به‌عنوان فرآورده جانبی منتشر می‌کند. همچنین، صنایع پتروشیمی و شیمی سبز نیز از این نوع هیدروژن بهره می‌برند. در زمینه استفاده از آن برای گرمایش منازل و تأمین برق نیز پیشرفت‌هایی صورت گرفته است. هیدروژن به‌خودی خود منبع اصلی انرژی مانند نور خورشید، باد یا آب نیست، بلکه نقش یک حامل انرژی را دارد.

ذخیره شود. برخلاف دو روش اول که هیدروژن را به شکل گازی و مایع ذخیره می‌کنند، ذخیره‌سازی هیدروژن به‌صورت جامد می‌تواند با جذب شیمیایی یا فیزیکی هیدروژن در مواد، در دما و فشارهایی نزدیک به شرایط محیطی صورت گیرد. نیاز به مخزن بزرگ برای ذخیره هیدروژن به‌صورت مایع یا گاز، نگرانی‌های ایمنی جدی را برای استفاده در وسایل نقلیه ایجاد می‌کند. بنابراین، ذخیره‌سازی به صورت جامد می‌تواند یک راه‌حل فنی با مزایا و امنیت بالا باشد. دینامیک و ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در حالت جامد به‌شدت تحت تأثیر برهم‌کنش‌های سطحی مواد متفاوت است. برای اینکه سامانه مبتنی بر  $MgH_2$  به یک گزینه قوی برای ذخیره‌سازی هیدروژن تبدیل شود، باید ترمودینامیک آن بهبود یابد. مواد ذخیره‌سازی هیدروژن، ظرفیت بالایی برای ذخیره‌سازی هیدروژن دارند [۴۳].

با توجه به مساحت زیاد سطح، ویژگی‌های انعطاف‌پذیر و توانایی جذب و رهاسازی هیدروژن به شکل قابل‌برگشت، پژوهش‌های گسترده‌ای در مورد نانوذره‌های جامد به‌عنوان مواد بسیار امیدوارکننده‌ای برای ذخیره‌سازی هیدروژن انجام شده است. در این مطالعه مروری که توسط نویسندگان انجام شده است، سه گروه اصلی نانومواد جامد هیدریدهای فلزی، هیدریدهای فلزی مرکب و مواد مبتنی بر کربن و ویژگی‌های آن‌ها بررسی شده‌اند. هیدریدهای فلزی می‌توانند تا ۲۰ درصد وزنی بیشتر هیدروژن را در مقایسه با دو ماده دیگر ذخیره کنند. با این حال، به‌دلیل مشکل‌هایی مانند کندی سرعت جذب و رهاسازی هیدروژن و پایداری چرخه‌ای نامطلوب، ظرفیت واقعی ذخیره‌سازی هیدروژن آن‌ها ممکن است کمتر باشد. هنگامی که هیدروژن به شکل شیمیایی با فلز پیوند داشته باشد، ماده‌ای جامد به نام هیدرید فلزی تشکیل می‌شود که می‌تواند هیدروژن را با جذب بر سطح خود یا درون ساختار شبکه‌ای خود ذخیره کند [۴۴]. ظرفیت‌های ذخیره‌سازی هیدروژن نظری برای هیدریدهای فلزی مرکب مانند  $LiBH_4$  و  $NaAlH_4$  می‌تواند

کاهش می‌دهد. نانوذره‌ها قابلیت چشمگیری را برای استفاده در بخش شیمیایی برای تولید کودهای سبز نشان داده‌اند. ویژگی‌های منحصر به فرد نانوذره‌ها، مانند نسبت سطح به حجم بالا، واکنش‌پذیری و فعالیت کاتالیتی، آن‌ها را به کاندیدای عالی برای افزایش کارایی کود، کاهش اثرات زیست‌محیطی و تشویق کشاورزی پایدار تبدیل می‌کند. در این بخش، روش‌های متفاوت استفاده از نانوذره‌ها در بخش شیمیایی برای تولید کودهای سبز را بررسی شده است. نانوذره‌ها را می‌توان به‌عنوان کاتالیست یا واکنش‌دهنده در تولید کودهای سبز استفاده کرد که موجب افزایش کارایی و کاهش اثرات زیست‌محیطی می‌شود. از نانوذره‌ها می‌توان برای پاکسازی زباله‌های صنعتی و تبدیل آن به کودهای سبز استفاده کرد و در نتیجه روش‌های مدیریت پسماند سازگار با محیط‌زیست را تقویت کرد. کیفیت و محتوای تغذیه‌ای کودهای سبز را می‌توان با به‌کارگیری نانوذره‌ها به‌عنوان حسگر واپایش و تضمین کرد که آن‌ها به الزامات قانونی پایبند و در حمایت از شیوه‌های کشاورزی پایدار، مفید هستند. پیشبرد شیوه‌های کشاورزی پایدار و کاهش اثرهای زیست‌محیطی تولید کود با استفاده از نانوذره‌ها در بخش شیمیایی برای ایجاد کودهای سبز بسیار امکان‌پذیر است. کودهای سبز می‌توانند با نانوذره‌ها به روش‌های متفاوتی مانند کپسوله‌سازی، پوشش‌دهی و نانوحسگرها بهره‌مند شوند. شیوه‌های کشاورزی پایدار و کاهش اثرهای زیست‌محیطی تولید کود از طریق توسعه و اجرای مستمر نانوذره‌ها در بخش شیمیایی امکان‌پذیر است [۵۰ و ۵۱].

#### آمونیاک سبز در صنعت کود

یکی از معیارهای کلیدی برای کاهش انتشار، به‌ویژه در صنایعی که کاهش انتشار گازهای گلخانه‌ای دشوار است، آمونیاک سبز است. حذف نیاز به سوخت‌های فسیلی، با به‌دست‌آوردن نیتروژن از جو و تولید هیدروژن از برق کافت آب، آمونیاک را دوست‌دار محیط‌زیست می‌کند. فشار و دمای موردنیاز برای واکنش هیدروژن-نیتروژن در طول حلقه سنتز

این به این معناست که برای تولید هیدروژن نیاز به انرژی است و این انرژی زمانی که هیدروژن استفاده می‌شود، آزاد می‌شود. به همین دلیل است که گفته می‌شود هیدروژن می‌تواند به‌عنوان یک روش برای ذخیره‌سازی انرژی به‌کار رود؛ برپایه گزارش‌های بسیار، مصرف هیدروژن در صنایع بیشتر به‌صورت توزیع شده است و به‌طور عمده در تولید آمونیاک، متانول و فرایند اصلاح بخار به‌کار می‌رود [۴۸].

#### صنایع شیمیایی برای تولید کودهای سبز

یکی از عنصرهای خام اصلی که بیشتر در صنایع شیمیایی استفاده می‌شود، هیدروژن است. این یک جزء کلیدی در تولید متانول است که برای ایجاد بسپارهای متعدد و همچنین آمونیاک که منجر به تولید کود می‌شود، به‌کار می‌رود. کودهای سبز کودهای معدنی مبتنی بر نیترات هستند که ساختار فیزیکی و شیمیایی مشابه کودهای ساخته‌شده با سوخت‌های فسیلی دارند، ولی ردپای کربن به‌مقدار چشمگیری کاهش می‌یابد، زیرا با انرژی‌های تجدیدپذیر (نیروی آبی، بادی، خورشیدی) ساخته می‌شوند. هیدروژن موردنیاز برای تولید آمونیاک، که برای تولید کودهای سبز استفاده می‌شود، از آب با برق کافت با به‌کارگیری انرژی تجدیدپذیر به‌دست می‌آید. همه مراحل باقی‌مانده پس از حذف هیدروژن برای تولید آمونیاک سبز به همان شیوه انجام می‌شود. بنابراین، استفاده از کودهای سبز برای کربن‌زدایی تولید مواد غذایی یک روش ساده، موثر و بدون فسیل است. همه کودهای معدنی از آمونیاک به‌عنوان واکنشگر اصلی خود تولید می‌شوند [۴۹]. این شامل به‌کارگیری یک فرایند کاتالیتی است که از بزرگترین فناوری موجود برای کاهش گازهای گلخانه‌ای در طول پردازش استفاده می‌کند. ضرورت تغییر به هیدروژن سبز با توانایی این فناوری برای به‌کمینه رساندن انتشار نیتروژن اکسید ( $N_2O$ )، یک گاز گلخانه‌ای قوی، در طول فرایند تولید کود، برجسته شده است که آسیب‌پذیری در برابر نوسان‌های قیمت گاز طبیعی و کود در مقیاس جهانی را

بی‌همتایشان، نویدهای بی‌همتایی در بهبود کارایی کودهای مبتنی بر آمونیاک سبز نشان داده‌اند [۵۴].

برای ایجاد یک کود آهسته رهش، نانوذرها را می‌توان در یک پوسته بسیار محصور کرد و با آمونیاک سبز ترکیب کرد. این فناوری تحویل طولانی‌مدت کود را تضمین می‌کند و احتمال شستشو را کاهش می‌دهد و در نتیجه جذب مواد مغذی با فراورده کشاورزی را افزایش می‌دهد و اثرات زیست‌محیطی را کاهش می‌دهد. برای بهبود دوام ذره‌های سبز آمونیاک و محدود کردن اتلاف آمونیاک در اثر تبخیر، نانوذرها را می‌توان بر روی سطوح آن‌ها پوشش داد. این فناوری ضمن کاهش اثرهای زیست‌محیطی، کارایی را بهبود می‌بخشد. نانوذرها می‌توانند به‌عنوان حسگر برای تشخیص سطوح مواد مغذی در خاک و ارائه بازخورد به کشاورزان استفاده شوند. این اطلاعات را می‌توان برای تغییر نرخ کاربرد کود که منجر به بازده فراورده بالاتر و اثر زیست‌محیطی کمتر می‌شود، به‌کارگرفت [۵۵].

#### هیدروژن در صنایع پتروشیمی

در صنایع شیمیایی و پتروشیمی معاصر، هیدروژن یکی از مهم‌ترین فراورده‌ها و واسطه‌ها است. امروزه بیشتر با به‌کارگیری روش‌های تبدیل هیدروکربن که با واکنشگرهای مبتنی بر فسیل، ساخته می‌شود.

با توجه به شدت انرژی بالای بخش‌های پتروشیمی، اگر هیدروژن با روش‌های کم‌هزینه و بدون انتشار (مانند جذب و جداسازی کربن) تولید شود، ممکن است کلید کربن‌زدایی این بخش باشد. مواد شیمیایی و ترکیب‌های موسوم به پتروشیمی‌ها به‌طور معمول از نفت خام به‌دست می‌آیند. این فرایندها شامل اکسایش، هیدروژن‌دارشدن، شکست حرارتی، فرایندهای کاتالیستی و روش‌های مشابه دیگر هستند. آن‌ها در ایجاد لاستیک مصنوعی، فراورده‌های لاستیکی مصنوعی، الیاف مصنوعی، پلاستیک، حشره‌کش‌ها، داروها و مواد شوینده و رنگ‌ها به‌کار برده می‌شوند [۵۶].

آمونیاک با منابع تجدیدپذیر انرژی مانند انرژی باد یا خورشید تولید می‌شود.

تولید غذا و تغذیه جمعیتی که به‌سرعت در حال گسترش است، هر دو به‌شدت به نیتروژن، یک ماده مغذی اصلی برای گیاهان، بستگی دارد. مشابه شکل ۲، آمونیاک سبز ممکن است به‌عنوان سوخت زیست‌توده به‌وسیله کارخانه‌های تولید کود برای تولید کودهای نیتروژن استفاده شود [۵۳].



شکل ۲ صنعت کود مبتنی بر انرژی تجدیدپذیر [۵۳]  
(دارای مجوز از ناشر مربوط)

آمونیاک در درجه اول در تولید کودهای پیچیده مانند دی‌آمونیم فسفات و کودهای مبتنی بر نیتروژن (اوره) استفاده می‌شود. پیش‌بینی می‌شود در ده سال آینده، به‌دلیل افزایش جمعیت و افزایش مصرف مواد غذایی، نیاز به کود نیتروژن با نرخ ترکیبی سالانه ۳ درصد افزایش یابد. آمونیاک همچنین، می‌تواند به‌طور مستقیم یا حتی به صورت محلول در آب به خاک تزریق شود. اگرچه آمونیاک بی‌آب به‌طور گسترده در دسترس است و استفاده از آن در خاک ساده است، تحویل آن باید به دقت برنامه‌ریزی شود [۵۲].

آمونیاک سبز، یک جایگزین مناسب برای آمونیاک معمولی، در تجارت کود به‌عنوان یک راه حل بی‌خطر برای محیط‌زیست است. نانوذرها به‌دلیل اندازه کوچک و ویژگی‌های

چرخه عمر برای ارزیابی تأثیرات زیست‌محیطی یک فراورده یا فرایند در طول چرخه عمر به کار می‌رود [۵۹]. روش زیست‌گاز به‌عنوان یک جایگزین عملی برای روش سنتی بازسازی بخار است که می‌توان از آن برای تولید هیدروژن استفاده کرد. مشابه گاز طبیعی، زیست‌گاز مزیت اضافی داشتن یک منبع تجدیدپذیر را دارد که با حذف انتشار متان، که به‌صورت اقتصادی و به مقادیر چشمگیری تولید می‌شود، آلودگی را کاهش می‌دهد. این امر منجر به ایجاد تأسیسات بازیابی گاز محل دفن و هضم‌کننده‌های بی‌هوازی برای درمان زیست‌پسماندها، مانند زباله‌های جامد شهری، کودها و فراورده‌های انرژی می‌شود. افزون بر کاهش زباله‌های محل دفن، تولید زیست‌گاز کودی غنی از مواد مغذی را به‌عنوان یک فراورده جانبی تولید می‌کند [۶۰].

هیدروژن یک عنصر کلیدی در ایجاد سامانه‌های انرژی پایدار و پاک است، ولی هنوز تولید آن از نظر اقتصادی مقرون به صرفه نیست. با وجود پروژه‌های نمایی بسیاری که استفاده از هیدروژن را تشویق می‌کنند و پژوهش‌های جهانی برای ارائه نقشه‌های راه برای پذیرش فناوری، فناوری‌های جدید برای تولید، ذخیره‌سازی، توزیع و استفاده از هیدروژن در حال توسعه هستند [۶۰].

این فناوری‌ها به‌عنوان ابزارهایی برای رسیدن به سامانه‌های انرژی کم‌کربن با پروژه‌هایی که سعی در تسریع پذیرش تجاری این فناوری‌ها دارند، تایید شده‌اند. پسماندهای خانگی به‌عنوان یک ماده معیار برای تولید زیست‌گاز به-کاررفته‌اند. بازیافت پسماندهای به جامعه منفعت می‌رساند [۶۱]. نانوذره‌های سازگار با محیط‌زیست برای تولید هیدروژن به جای نانوذره‌های شیمیایی می‌تواند به کاهش هزینه‌های عملیاتی کمک کند. استفاده دوباره از نانوذره‌ها با روش‌های محبوس‌سازی نیز یک راه ممکن برای صرفه‌جویی در هزینه‌ها است. بازیافت نانوذره‌ها در پژوهش‌های بسیاری با موفقیت نشان داده شده است. هرچند پیشنهاد شده که استفاده از

در فرایند هیدروکراکینگ که فراورده‌های نفتی مانند بنزین و گازوئیل را تولید می‌کند، بیشتر از هیدروژن استفاده می‌شود. برای تولید متانول که از آن برای از بین بردن آلاینده‌هایی مانند گوگرد نیز استفاده می‌شود. این ماده به‌عنوان یک محصول جانبی طی فرایند ذوب تولید می‌شود. کک نفتی باید در دماهای بسیار بالا و با اکسیژن و بخار، در دستگاه‌های تخصصی گازی‌ساز پخته شود تا از این ماده اولیه، هیدروژن تولید شود. [۵۶]. در بسیاری از واکنش‌های شیمیایی با استفاده از هیدروژن، مانند سنتز آمونیاک، متانول و سایر ترکیب‌ها، کاتالیست‌ها ضروری هستند. نانوذره‌های روتنیم، نیکل و آهن فعالیت کاتالیستی خوبی در تبدیل بخار گاز طبیعی برای ایجاد هیدروژن نشان داده‌اند [۵۷].

ذخیره‌سازی هیدروژن به‌دلیل چگالی کم و قابلیت اشتعال قوی این گاز، دشوار است. نانوذره‌ها به‌عنوان مواد ذخیره‌سازی هیدروژن نوید چشمگیری را نشان داده‌اند. هیدریدهای فلزی که از برهم‌کنش نانوذره‌های فلزی با هیدروژن تولید می‌شوند، به‌عنوان مواد ذخیره‌سازی هیدروژن بالقوه، مطالعه شده‌اند. هیدریدهای فلزی ظرفیت ذخیره‌سازی بالایی دارند و می‌توانند هیدروژن را در دماها و فشارهای پایین آزاد کنند. غشاهای انتخابی هیدروژن در بخش پتروشیمی برای جداسازی و تصفیه گاز حیاتی هستند. برای افزایش گزینش‌پذیری و نفوذپذیری، می‌توان نانوذره‌های فلزی مانند پالادیم و پلاتین را به غشاهای بسپار افزود. این نانوذره‌ها می‌توانند انتقال هیدروژن را با غشاء بهبود بخشند و گزینش‌پذیری هیدروژن را نسبت به گازهای دیگر فراهم کنند [۵۸].

#### چرخه عمر و تحلیل فنی-اقتصادی

تحلیل‌های فنی-اقتصادی و چرخه عمر راه‌هایی را برای افزایش سودآوری و در عین حال کاهش تأثیرهای زیست‌محیطی نشان می‌دهند. تحلیل فنی-اقتصادی (TEA) یک ابزار قدرتمند برای سنجش تأثیر پژوهش و توسعه بر اقتصادی‌بودن فرایندهای ادغامی است. یک روش به نام تحلیل



اقتصاد در حال ظهور هیدروژن می‌تواند تغییرهای چشمگیری در بخش انرژی ایجاد کند. هیدروژن سبز و سایر سوخت‌های سنتزی بدون کربن ممکن است در نهایت جایگزین بنزین به- عنوان سوخت حمل و نقل و گاز طبیعی به‌عنوان منبع انرژی شوند [۶۳].

### نتیجه‌گیری

هیدروژن به‌عنوان یک ماده انرژی مفید و کارآمد شناخته می‌شود که می‌تواند جایگزینی برای منابع انرژی سنتی باشد. این پژوهش مروری به بررسی همه مزایا و معایب منابع هیدروژنی پرداخته است. منابع انرژی سنتی دارای معایبی هستند که شامل نرخ تخلیه سریع‌تر، نوسان‌های قیمتی و محدودیت در دسترسی می‌شوند. برای پیگیری بر این چالش‌های اساسی، هیدروژن ممکن است گزینه‌ای بهتر باشد. با این حال، تولید و ذخیره‌سازی هیدروژن به پیشرفت‌های چشمگیری در فناوری نیاز دارد. از نظر فنی، پژوهش‌ها در زمینه هیدروژن هنوز در مراحل ابتدایی خود قرار دارد، زیرا گزینه‌های ذخیره‌سازی محدود و هزینه‌ها بالا هستند. نانومواد به‌عنوان یک گزینه عملی برای بازه گسترده‌ای از کاربردها ظهور کرده‌اند. نقش نانومواد در تولید و ذخیره‌سازی هیدروژن سبز در این مقاله به‌طور مفصل توضیح داده شده است. برپایه نتیجه‌های این پژوهش، نانومواد فلزی در تولید و ذخیره‌سازی هیدروژن عملکرد خوبی داشته‌اند. از نظر فنی، ذخیره‌سازی هیدروژن ضعیف است و برپایه روندهای بازار کنونی، استفاده از هیدروژن هنوز از مواد انرژی موجود گران‌تر است. هیدروژن سبز تولیدشده با نانومواد ممکن است به اندازه نیاز مؤثر واقع شود. با این حال، برپایه نتیجه‌های این پژوهش، می‌توان گفت که پژوهش‌های عمده‌ای در زمینه تولید هیدروژن از طریق تخمیر تاریک انجام شده است. هنوز روش‌های دیگری برای کاوش وجود دارند. افزون‌براین، به جز تعدادی از نانوذره‌ها مانند نقره، طلا، آهن و غیره، کاوش در زمینه سایر نانوذره‌ها برای تولید و ذخیره‌سازی هیدروژن همچنان ادامه دارد.

نانوذره‌های سبز ممکن است به کاهش هزینه‌های عملیاتی کمک کند، ولی از داده‌های جمع‌آوری‌شده از گزارش‌های متفاوت مشخص است که فرایند جذب حتی با نانوذره‌های سبز تولیدشده همچنان، گران است. توسعه نانوذره‌های ارزان‌قیمت و محیط‌زیستی توجه زیادی را به خود جلب کرده است. با این حال، برای اینکه استفاده از آن‌ها در هزینه‌های عملیاتی معمولی جای گیرد، باید تلاش‌های بیشتری صورت گرفته شود.

### چالش‌ها و چشم‌اندازهای آینده

با وجود توانایی‌های موجود برای تسریع در تغییرهای انرژی، اقتصاد مبتنی بر هیدروژن سبز همچنان، با چالش‌هایی در زمینه‌های فنی، اقتصادی و اجتماعی دست و پنجه نرم می‌کند. اگرچه ممکن است بتوان گفت که انرژی‌های تجدیدپذیر گزینه‌ای بهتر از انرژی‌های موجود مبتنی بر سوخت‌های فسیلی هستند، ولی این انرژی‌ها به تنهایی نمی‌توانند پاسخگوی همه مشکل‌های انرژی باشند. استفاده از فناوری‌های تجدیدپذیر، هرچند تاکید شده است، ولی برای رسیدن به اهداف کافی نیست. افزون‌براین، تنها حدود ۱۶/۵ درصد از کل مصرف انرژی با برق تامین می‌شود. برای کاهش بیشتر انتشار گازهای گلخانه‌ای از ۸۳/۵ درصد باقی‌مانده بخش انرژی، نیاز به اقدامات بیشتری است [۶۲]. هیدروژن برای دهه‌ها در پالایشگاه‌ها و صنایع شیمیایی به‌کاررفته و به استفاده از آن به‌عنوان یک منبع انرژی در سال‌های اخیر به‌شدت توجه شده است. با افزایش این علاقه و کاربردهای نهایی، انتظار می‌رود تقاضا برای هیدروژن نیز با رشد سالانه مرکب افزایش یابد.

برای اطمینان از اینکه این تقاضا برای هیدروژن به- طور پایدار و با کمترین تاثیر زیست‌محیطی برآورده شود، تولید هیدروژن باید با کمینه یا بدون انتشار کربن صورت گیرد. تجاری‌سازی و استقرار در مقیاس بزرگ هیدروژن سبز با چالش‌های اساسی روبه‌رو است. از آنجاکه می‌توان از آن به- عنوان سوخت برای حمل و نقل و تولید برق استفاده کرد.

- [1] Fan Z, Zhang X, Li Y, Guo X, Jin Z. Construct 3D NiCo-LDH/Cu<sub>2</sub>O pn heterojunction via electrostatic self-assembly for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022;110:491-502. doi: **10.1016/j.jiec.2022.03.027**
- [2] Mirzaee M, Mohebbi T, Rezakhani D. A Comprehensive review of the corrosion and erosion resistant coating on the fireside in power plant boilers. *Farayandno*. 2023;18(82):73-93. doi: **10.22034/farayand no.2023.2001252.1920**
- [3] Yaman H, Yesilyurt MK, Uslu S. Simultaneous optimization of multiple engine parameters of a 1-heptanol/gasoline fuel blends operated a port-fuel injection spark-ignition engine using response surface methodology approach. *Energy*. 2022;238:122019. doi: **10.1016/j.energy.2021.122019**
- [4] Dincer I. Green methods for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37(2):1954-71. doi: **10.1016/j.ijhydene.2011.03.173**
- [5] Mirzaee M, Mohebbi T. A review of anti-corrosion and erosion protective coatings in offshore wind power devices. *Journal of Studies in Color World*. 2024;14(2):133-59. doi: **10.30509/jscw.2024.82001**
- [6] Rosen MA, Koochi-Fayegh S. The prospects for hydrogen as an energy carrier: an overview of hydrogen energy and hydrogen energy systems. *Energy, Ecology and Environment*. 2016;1:10-29. doi: **10.1007/s40974-016-0005-z**
- [7] Pourhashem S, Seif A, Zhou Z, Ji X, Sgroi MF, Duan J, et al. Theoretical and experimental investigations about the role of MXene nanosheets covered with ZnO quantum dots on barrier resistance of epoxy coatings. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024;12(1):111869. doi: **10.1016/j.jece.2023.111869**
- [8] 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: **10.1016/j.materresbull.2018.09.020**
- [9] Dincer I, Zamfirescu C. Sustainable hydrogen production options and the role of IAHE. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37(21):16266-86. doi: **10.1016/j.ijhydene.2012.02.133**
10. Mirzaee M, Dehghanian C. Pulsed electrodeposition of reduced graphene oxide on NiNiO foam electrode for high-performance supercapacitor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2018;43(27):12233-50. doi: **10.1016/j.ijhydene.2018.04.173**
- [11] Zhang Y, Ying Z, Zhou J, Liu J, Wang Z, Cen K. Electrolysis of the Bunsen reaction and properties of the membrane in the sulfur-iodine thermochemical cycle. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014;53(35):13581-8. doi: **10.1021/ie502275s**
- [12] Roessler PG, Lien S. Activation and de novo synthesis of hydrogenase in Chlamydomonas. *Plant Physiology*. 1984;76(4):1086-9. doi: **10.1104/pp.76.4.1086**
- [13] McCarty RD, Hord J, Roder HM. Selected properties of hydrogen (engineering design data), NBS monograph 168. US: National Bureau of Standards; 1981.
- [14] Dawood F, Anda M, Shafiullah G. Hydrogen production for energy: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2020;45(7):3847-69. doi: **10.1016/j.ijhydene.2019.12.059**
- [15] Staffell I, Scamman D, Abad AV, Balcombe P, Dodds PE, Ekins P, et al. The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system. *Energy & Environmental Science*. 2024;12(1):111869. doi: **10.1016/j.jece.2023.111869**

- 2019;12(2):463-91. doi: **10.1039/C8EE01157E**
- [16] Nikolaidis P, Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes. Renewable and sustainable energy reviews. 2017;67:597-611. doi: **10.1016/j.rser.2016.09.044**
- [17] Majumdar A, Deutch JM, Prasher RS, Griffin TP. A framework for a hydrogen economy. Joule. 2021;5(8):1905-8. doi: **10.1016/j.joule.2021.07.007**
- [18] Zhou Y, Li R, Lv Z, Liu J, Zhou H, Xu C. Green Hydrogen: A promising way to the carbon-free society. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2022;43:2-13. doi: **10.1016/j.cjche.2022.02.001**
- [19] Ko DH, Kang SC, Lee CW, Im JS. Effects of support porosity of Co-Mo/MgO catalyst on methane catalytic decomposition for carbon and hydrogen production. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2022;112:162-70. doi: **10.1016/j.jiec.2022.05.008**
- [20] Oliveira AM, Beswick RR, Yan Y. A green hydrogen economy for a renewable energy society. Current Opinion in Chemical Engineering. 2021;33:100701. doi: **10.1016/j.coche.2021.100701**
- [21] Khin MM, Nair AS, Babu VJ, Murugan R, Ramakrishna S. A review on nanomaterials for environmental remediation. Energy & Environmental Science. 2012;5(8):8075-109. doi: **10.1039/C2EE21818F**
- [22] Yeo M-K, Nam D-H. Influence of different types of nanomaterials on their bioaccumulation in a paddy microcosm: A comparison of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and nanotubes. Environmental Pollution. 2013;178:166-72. doi: **10.1016/j.envpol.2013.03.040**
- [23] 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: **10.1016/j.apsusc.2017.12.145**
- [24] Mirzaee M, Dehghanian C. Synthesis of nanoporous copper foam-applied current collector electrode for supercapacitor. Journal of the Iranian Chemical Society. 2019;16(2):283-92. doi: **10.1007/s13738-018-1505-x**
- [25] Mirzaee M, Rashidi A, Zolriasatein A, Rezaei Abadchi M. A simple, low cost, and template-free method for synthesis of boron nitride using different precursors. Ceramics International. 2021;47(5):5977-84. doi: **10.1016/j.ceramint.2020.10.171**
- [26] Mirzaee M, Rashidi A, Zolriasatein A, Rezaei Abadchi M. Solid-state synthesis and characterization of two-dimensional hexagonal BCN nanosheet using a free template method. Diamond and Related Materials. 2021;115:108350. doi: **10.1016/j.diamond.2021.108350**
- [27] Zhou G, Goshi E, He Q. Micro/Nanomaterials-augmented hydrogen therapy. Advanced Healthcare Materials. 2019;8(16):1900463. doi: **10.1002/adhm.201900463**
- [28] Bhanja P, Bhaumik A. Porous nanomaterials as green catalyst for the conversion of biomass to bioenergy. Fuel. 2016;185:432-41. doi: **10.1016/j.fuel.2016.08.004**
- [29] Niemann MU, Srinivasan SS, Phani AR, Kumar A, Goswami DY, Stefanakos EK. Nanomaterials for hydrogen storage applications: A review. Journal of Nanomaterials. 2008;950967:1-9. doi: **10.1155/2008/950967**
- [30] Mirzaee M, Vaezi M, Palizdar Y. Synthesis and characterization of silver doped hydroxyapatite nanocomposite coatings and evaluation of their antibacterial and corrosion resistance properties in simulated body fluid. Materials Science and Engineering: C. 2016;69:675-84. doi: **10.1016/j.msec.2016.07.057**
- [31] Alaqad K, Saleh TA. Gold and silver nanoparticles: synthesis methods, characterization routes and applications towards drugs. J Environ Anal Toxicol.

- 2016;6(4):525-2161. doi: **10.4172/2161-0525.1000384**
- [32] Janardhanan R, Karuppaiah M, Hebalkar N, Rao TN. Synthesis and surface chemistry of nano silver particles. *Polyhedron*. 2009;28(12):2522-30. doi: **10.1016/j.poly.2009.05.038**
- [33] Shi H, Magaye R, Castranova V, Zhao J. Titanium dioxide nanoparticles: A review of current toxicological data. *Particle and fibre toxicology*. 2013;10:1-33. doi: **10.1186/1743-8977-10-15**
- [34] Schwarz JA, Contescu CI, Putyera K. *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. US: CRC press; 2004.
- [35] Khot LR, Sankaran S, Maja JM, Ehsani R, Schuster EW. Applications of nanomaterials in agricultural production and crop protection: A review. *Crop Protection*. 2012;35:64-70. doi: **10.1016/j.cropro.2012.01.007**
- [36] Pourhashem S, Seif A, Saba F, Nezhad EG, Ji X, Zhou Z, et al. Antifouling nanocomposite polymer coatings for marine applications: A review on experiments, mechanisms, and theoretical studies. *Journal of Materials Science & Technology*. 2022;118:73-113. doi: **10.1016/j.jmst.2021.11.061**
- [37] Mirzaee M, Seif A, Rashidi A, Silvestrelli PL, Zhou Z, Pourhashem S, et al. Investigating the effect of PDA/KH550 dual functionalized h-BCN nanosheets and hybridized with ZnO on corrosion and fouling resistance of epoxy coating: Experimental and DFT studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022;10(6):108746. doi: **10.1016/j.jece.2022.108746**
- [38] Gruere GP, Narrod CA, Abbott L. *Agriculture, food, and water nanotechnologies for the poor: Opportunities, constraints, and role of the Consultative Group on International Agricultural Research*. Netherlands: IFPRI Discussion Paper 1064; 2011.
- [39] Gajanan K, Tijare S. Applications of nanomaterials. *Materialstoday: Proceedings*. 2018;5(1):1093-6. doi: **10.1016/j.matpr.2017.11.187**
- [40] Chen C, Zhou Y, Fang H, Peng X, Jiang L. Progress and challenges in energy storage and utilization via ammonia. *Surface Science and Technology*. 2023;1(1):13. doi: **10.1007/s44251-023-00013-6**
- [41] Peralta-Videa JR, Zhao L, Lopez-Moreno ML, de la Rosa G, Hong J, Gardea-Torresdey JL. Nanomaterials and the environment: A review for the biennium 2008–2010. *Journal of hazardous materials*. 2011;186(1):1-15. doi: **10.1016/j.jhazmat.2010.11.020**
- [42] Ghasemzadeh G, Momenpour M, Omidi F, Hosseini MR, Ahani M, Barzegari A. Applications of nanomaterials in water treatment and environmental remediation. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. 2014;8:471-82. doi: **10.1007/s11783-014-0654-0**
- [43] Ostadi M, Paso KG, Rodriguez-Fabia S, Øi LE, Manenti F, Hillestad M. Process integration of green hydrogen: Decarbonization of chemical industries. *Energies*. 2020;13(18):4859. doi: **10.3390/en13184859**
- [44] Dagdougui H. Models, methods and approaches for the planning and design of the future hydrogen supply chain. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012;37(6):5318-27. doi: **10.1016/j.ijhydene.2011.08.041**
- [45] Froudakis GE. Hydrogen storage in nanotubes & nanostructures. *Materials Today*. 2011;14(7-8):324-8. doi: **10.1016/S1369-7021(11)70162-6**
- [46] Sakintuna B, Lamari-Darkrim F, Hirscher M. Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(9):1121-40. doi: **10.1016/j.ijhydene.2006.11.022**
- [47] Bouaricha S, Dodelet J, Guay D, Huot J, Boily S, Schulz R. Hydriding behavior of Mg–Al and leached Mg–Al compounds prepared by high-energy ball-milling. *Journal of Alloys and Compounds*. 2000;297(1-2):282-93. doi: **10.1016/j.ijhydene.2006.11.022**

- [48] Glenk G, Reichelstein S. Economics of converting renewable power to hydrogen. *Nature Energy*. 2019;4(3):216-22. doi: **10.1038/s41560-019-0326-1**
- [49] Adnan N, Nordin SM, Bahrudin MA, Tareq AH. A state-of-the-art review on facilitating sustainable agriculture through green fertilizer technology adoption: Assessing farmers behavior. *Trends in Food Science & Technology*. 2019;86:439-52. doi: **10.1016/j.tifs.2019.02.040**
- [50] Ahmed A, He P, He P, Wu Y, He Y, Munir S. Environmental effect of agriculture-related manufactured nano-objects on soil microbial communities. *Environment international*. 2023;173:107819. doi: **10.1016/j.envint.2023.107819**
- [51] ul Ain Q, Hussain HA, Zhang Q, Rasheed A, Imran A, Hussain S, et al. Chapter thirteen- Use of nano-fertilizers to improve the nutrient use efficiencies in plants. In: Aftab T, Hakeem KR, editors. *Sustainable plant nutrition*. US: Academic Press 2023. p. 299-321. doi: **10.1016/B978-0-443-18675-2.00013-4**
- [52] Tamhankar S, Green hydrogen by pyroreforming of glycerol. In: *Hydrogen Systems: Enabling Energy Solutions*. 19<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference; 2012 Jun 3-7; Toronto, Canada. Elsevier Procedia; 2013.
- [53] Palys MJ, Daoutidis P. Optimizing renewable ammonia production for a sustainable fertilizer supply chain transition. *ChemSusChem*. 2023;16(22):e202300563. doi: **10.1002/cssc.202300563**
- [54] Dubas ST, Pimpan V. Green synthesis of silver nanoparticles for ammonia sensing. *Talanta*. 2008;76(1):29-33. doi: **10.1016/j.talanta.2008.01.062**
- [55] Qureshi S, Mumtaz M, Chong FK, Mukhtar A, Saqib S, Ullah S, et al. A review on sensing and catalytic activity of nano-catalyst for synthesis of one-step ammonia and urea: Challenges and perspectives. *Chemosphere*. 2022;291:132806. doi: **10.1016/j.chemosphere.2021.132806**
- [56] Valente A, Iribarren D, Dufour J. Life cycle assessment of hydrogen energy systems: A review of methodological choices. *The International Journal of Life Cycle Assessment*. 2017;22:346-63. doi: **10.1007/s11367-016-1156-z**
- [57] Peng B, Tang J, Luo J, Wang P, Ding B, Tam KC. Applications of nanotechnology in oil and gas industry: Progress and perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2018;96(1):91-100. doi: **10.1002/cjce.23042**
- [58] Singh R, Altaee A, Gautam S. Nanomaterials in the advancement of hydrogen energy storage. *Heliyon*. 2020;6(7):e04487. doi: **10.1016/j.heliyon.2020.e04487**
- [59] Zhao G, Nielsen ER, Troncoso E, Hyde K, Romeo JS, Diderich M. Life cycle cost analysis: A case study of hydrogen energy application on the Orkney Islands. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2019;44(19):9517-28. doi: **10.1016/j.ijhydene.2018.08.015**
- [60] Heijungs R. Chain management by life cycle assessment (CMLCA). *Journal of Environmental Science and Sustainable Development*. 2003;3:1-29. doi: **org/10.7454/jessd.v3i1.1045**
- [61] Ajanovic A, Sayer M, Haas R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2022;47(57):24136-54. doi: **10.1016/j.ijhydene.2022.02.094**
- [62] Muradov NZ, Veziroğlu TN. "Green" path from fossil-based to hydrogen economy: An overview of carbon-neutral technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2008;33(23):6804-39. doi: **10.1016/j.ijhydene.2008.08.054**
- [63] Dash SK, Chakraborty S, Roccotelli M, Sahu UK. Hydrogen fuel for future mobility: Challenges and future aspects. *Sustainability*. 2022;14(14):8285. doi: **10.3390/su14148285**

## سنتز نانوچندسازه نیکل-مس به عنوان یک ماده آندی کارآمد در پیل سوختی الکلی به کمک تابش ریزموج برای اکسایش الکتروکاتالیستی متانول

محمدعلی کامیابی<sup>۱\*</sup> و بابک جلیلیان<sup>۲</sup>

۱. استاد تمام گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۲. دانشجوی کارشناس ارشد گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

دریافت: مرداد ۱۴۰۲ بازنگری: اسفند ۱۴۰۲ پذیرش: اسفند ۱۴۰۳



DOI: 10.30495/JACR1.1403.1044398

### چکیده

در این مطالعه، نانوچندسازه‌های دو فلزی نیکل-مس و کاهش گرافن اکسید به‌طور هم‌زمان با به‌کارگیری تابش ریزموج سنتز و کارایی کاتالیستی آن‌ها بررسی شد. روش سنتز پیشنهادی یک فرایند ساده، سریع و قابل‌واپایش بشمار می‌رود. رفتار الکتروشیمیایی کاتالیست سنتز شده برای واکنش اکسایش متانول (MOR) در محیط قلبایی بررسی شد. اثر ملامین بر فعالیت الکتروکاتالیستی نمونه سنتز شده با روش‌های آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای (CV)، زمان-آمپرسنجی (CA) و طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS) مطالعه شد. استفاده از ملامین به‌عنوان منبع نیتروژن برای دپوشدن نیتروژن در شبکه گرافن اکسید کاهش‌یافته تا حدی منجر به تشکیل ساختارهای NiCu-N شد. این پیوند فلز-نیتروژن موجب افزایش فعالیت کاتالیستی نسبت به MOR شد. اثر ملامین با افزایش ۲۰۳ میکروآمپری در جریان و کاهش ۲۰ میلی‌ولتی در پتانسیل شروع در مقایسه با سایر کاتالیست‌های شاهد سنتز شده در طی فعالیت MOR، تایید شد. نتیجه‌ها نشان‌دهنده کارایی عالی کاتالیست سنتز شده به‌عنوان آند در پیل سوختی مستقیم متانول بود.

**واژه‌های کلیدی:** پیل سوختی، تابش ریزموج، اکسایش الکتروکاتالیستی متانول، بسپار رسانا، ملامین.

### مقدمه

دست‌آمده از فناوری‌های فعلی تولید انرژی به‌علت احتراق، مضر برای محیط‌زیست هستند و منجر به بسیاری از نگرانی‌های جامعه جهانی از جمله تغییرهای آب‌وهوا، تخریب لایه اوزون و باران‌های اسیدی می‌شوند، درحالی‌که پیل‌های سوختی سازوکار کارآمد و پاک برای تبدیل انرژی ارائه می‌کنند. افزون‌براین، پیل‌های سوختی برای توسعه پایدار و امنیت انرژی با منابع

پیل سوختی دستگاهی الکتروشیمیایی است که انرژی شیمیایی را بدون واسطه به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. پیل‌های سوختی نسبت به منابع انرژی سنتی مانند موتورهای احتراق داخلی و باتری‌ها مزایای بسیاری دارند. آن‌ها بسیار کارآمد هستند و آلودگی بسیار کمی منتشر می‌کنند. مواد به-



نیکل به دلیل رسانایی بالا و فعالیت الکتروکاتالیستی مناسب و مس به دلیل پایداری الکتروشیمیایی بالا و مقاومت بالا در برابر مسمومیت، گزینه‌های خوبی برای واکنش MOR هستند [۱۳] و [۱۴]. در مقایسه با روش‌های معمول برای تهیه نانوذره‌های فلزی، مانند روش‌های الکتروترسیب هم‌زمان متداول [۱۵] و [۱۶] یا روش آب گرمایی [۱۷]، روش استفاده از تابش ریزموج اقتصادی و قابل‌واپایش‌تر است و از ایجاد گرادیان‌های گرمایی جلوگیری و یک محیط یکنواخت برای واکنش فراهم می‌کند. از این‌رو، ریخت نانوذره‌های فلزی تهیه‌شده با این روش، یکنواخت و قابل‌واپایش است [۱۸ و ۱۹]. از دیگر مزایای این روش، می‌توان به زمان کوتاه‌تر واکنش، بازده بالا، خلوص فراورده، کاهش مواد خطرناک، نانوساختارهایی با اندازه‌های کوچک‌تر و توزیع اندازه‌های یکنواخت‌تر اشاره کرد که امروزه بسیار موردتوجه هستند [۱]. در این پژوهش، با به‌کارگیری تابش ریزموج، نانوچندسازه‌های نیکل-مس و گرافن اکسید کاهش‌یافته، سنتز شدند. در واقع کاهش یون‌های فلزی نیکل و مس هم‌زمان با کاهش گرافن اکسید در حلال اتیلن گلیکول، انجام و در حضور ملامین ( $\text{Me}^3$ )، نانوچندسازه مربوط تهیه و کارایی آن برای اکسایش الکتروکاتالیستی متانول در محیط قلیایی بررسی شد. ملامین به‌عنوان یک منبع غنی از نیتروژن به‌صورت‌های متفاوتی برای اصلاح سطح الکتروود استفاده شد. پلی‌ملامین، به‌عنوان یک بسپار رسانا، شامل گروه‌های آمین و یک حلقه بنزن است که محل‌های پیوند برای جذب و انباشت آنالیت‌ها را فراهم می‌کند و موجب بهبود حساسیت می‌شود [۲۰ تا ۲۲]. در این مطالعه، از ملامین برای دوپه‌کردن نیتروژن در ساختار گرافن اکسید کاهش‌یافته ( $\text{rGO}^4$ ) استفاده و نقش ملامین با تهیه نمونه‌های شاهد مشخص شد.

## بخش تجربی

### مواد شیمیایی

تجدیدپذیر و خوراک‌های انرژی مدرن (برای مثال، هیدروژن) سازگار هستند. در اصل، پیل سوختی وسیله‌ای است که سوخت و اکسند پیوسته به آن وارد می‌شود و جریان الکتریکی از آن به‌دست می‌آید. تفاوت آن با باتری در این است که باتری‌ها حاوی تمام واکنش‌دهنده‌های شیمیایی در ابتدا هستند و جریان الکتریکی از برهم‌کنش‌های مواد داخل باتری به‌دست می‌آید. بنابراین، پس از تخلیه الکتریکی، باتری نیاز به باردار شدن دارند. تفاوت پیل سوختی با مولدهای برق مورد استفاده در منازل و صنعت در این است که یک پیل سوختی می‌تواند به‌گونه‌ای طراحی شود که هیچ آلاینده‌ای در هوا منتشر نکند، نیازی به خنک‌کننده یا آب تغذیه نداشته باشد و بی‌صداتر و ارزان‌تر از مولد برق کار کند. پیل‌های سوختی برای کاربردهایی مانند منابع انرژی کمکی در فضاپیماها و زیردریایی‌ها یا سایر وسایل نقلیه نظامی، جایگزینی مناسب برای مولدهای بنزینی و دیزلی و موتورهای خودرو هستند [۱]. در نتیجه، آن‌ها به‌عنوان دستگاه‌های تبدیل انرژی در آینده در نظر گرفته می‌شوند [۲ و ۳]. پیل‌های سوختی متانولی مستقیم ( $\text{DMFC}^1$ ) به دلیل دمای پایین عملیاتی، راه‌اندازی به‌نسبت سریع و چگالی توان بالا، منبع انرژی امیدوارکننده‌ای برای کاربردهای متفاوت هستند. واکنش اکسایش متانول ( $\text{MOR}^2$ )، واکنش کلیدی در DMFC است [۴ تا ۹]. متانول به دلیل مزایای متفاوت، مانند انرژی ویژه برتر، قیمت مقرون به‌صرفه و حالت فیزیکی مایع که به‌طور روشن ایمنی کارکردی سامانه را تعیین می‌کند، بیش از پیل‌های سوختی دیگر، موردتوجه است [۱۰]. نانومواد مبتنی بر پلاتین در درجه اول به‌عنوان الکتروکاتالیست‌های آندی برای اکسایش متانول استفاده می‌شوند. با این حال، هزینه بالا، مسمومیت سریع کاتالیست، سینتیک به‌نسبت کند و پایداری کم الکتروکاتالیست‌های مبتنی بر پلاتین به‌شدت مانع تجاری‌سازی بیشتر سلول‌های سوختی هستند [۱۱ و ۱۲]. همچنین، گزارش‌های پژوهش‌ها نشان می‌دهد که کاتالیست‌های مبتنی بر

1. Direct methanol fuel cell

3. Melamine (Me)

2. Methanol oxidation reaction

4. Reduced graphene oxide (rGO)

تهیه نانوذره‌های نیکل و مس و گرافن اکسید کاهش یافته برای احیای هم‌زمان گرافن اکسید و نانوذره‌های فلزی نیکل و مس، در مرحله اول، ۵ میلی گرم GO در ۵ میلی لیتر حلال آلی اتیلن گلیکول در یک بشر کوچک ریخته و ۰/۸۵ میلی مول از هر یک از نمک‌های نیکل ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) به مقدار ۳۹/۵ میلی گرم) و مس ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) به مقدار ۳۷/۵ میلی گرم) به آن افزوده شد و با امواج فراصوت مخلوط همگنی به دست آمد. سپس، این مخلوط با دستگاه ریزموج خانگی (۲۴۵۰ مگاهرتز، ۸۵۰ وات) در ۵ نوبت به مدت ۶۰ ثانیه در ۸۵۰ وات گرمادهی و اجازه داده شد تا در دمای محیط آزمایشگاه سرد شود. پس از آن، مخلوط صاف و رسوب سیاه به دست آمده چندین بار با اتانول و آب مقطر شسته و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد. در مرحله دوم، از ترکیب ملامین به عنوان منبع نیتروژن برای دوپه شدن نیتروژن در شبکه گرافن اکسید کاهش یافته استفاده شد؛ بدین ترتیب که پودرهای Ni- $\text{Cu/rGO}$  به دست آمده و ۲ میلی گرم ملامین با ۷ میلی لیتر اتیل الکل در حمام فراصوت همگن و سپس در آن دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شدند. در پایان پودر به دست آمده در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس به مدت سه ساعت در کوره گرمادهی شد و پودر سیاه کاتالیست Ni-Cu/N-rGO به دست آمد. روش سنتز پیشنهادی با تابش ریزموج موثر و سریع است. در واقع در حلال اتیلن گلیکول گرافن اکسید به گرافن اکسید کاهش یافته تبدیل و به طور هم‌زمان و در یک مرحله با نانوذره‌های نیکل و مس کاهش یافته، اصلاح شد [۴ و ۲۴ تا ۲۶]. برای مشخص شدن اثر نانوذره‌های فلزی در اکسایش الکتروکاتالیستی متانول، الکترودی دیگر با استفاده از نانوذره-های نیکل با همین روش تهیه شد که با اختصار به صورت Ni/N-rGO نمایش داده شد. همچنین، برای مشخص شدن اثر ملامین، الکترود شاهدی بدون استفاده از ملامین تهیه و به اختصار به صورت Ni-Cu/rGO نمایش داده شد. برای مشخص شدن زمان افزودن ملامین، الکترود شاهد دیگری تهیه

متانول (۹۹/۶٪)، اتیلن گلیکول، اتانول (۹۶٪)، NaOH (۹۶٪)،  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (۹۵ تا ۹۷٪)،  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (۹۶٪)،  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  و KCl با خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک بودند. همه مواد بدون خالص سازی بیشتر و محلول‌های آبی با دوبار تقطیر در سراسر آزمایش‌ها استفاده شدند.

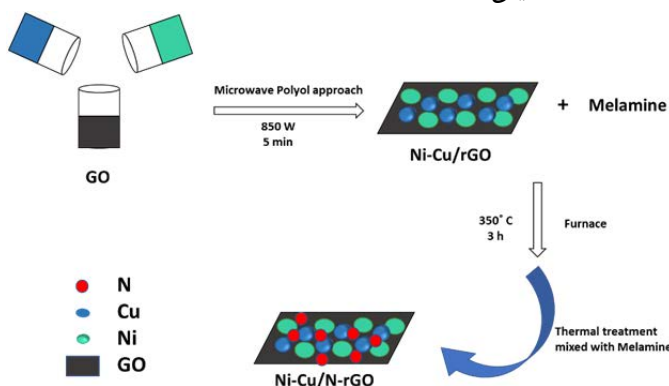
#### دستگاه‌ها

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در یک سلول الکتروشیمیایی مجهز به الکترود کار (الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با قطر ۲ میلی متر)، سیم پلاتین به عنوان الکترود کمکی و  $\text{Ag/AgCl}$  به عنوان الکترود مرجع انجام شد. روش‌های الکتروشیمیایی مانند آمپرولت سنجی چرخه‌ای (CV)، زمان-آمپرسنجی (CA) و طیف سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS) با دستگاه ZIVE LAB و نرم افزار Smart Manager 6.6.4.0 انجام شد. بررسی ساختار نانوکاتالیست با پراش پرتو ایکس (XRD، PHILIPS، PW 1730، هلند، تابش Cu Ka) مشخص شد.

#### تهیه الکتروشیمیایی گرافن اکسید GO

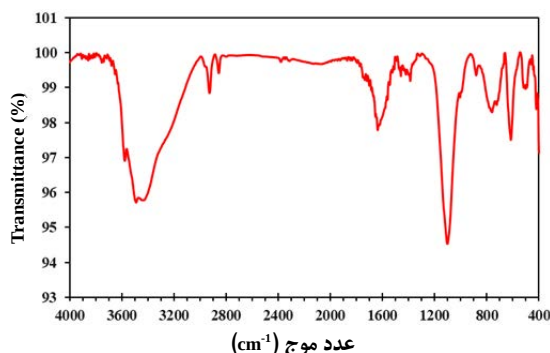
پودر گرافن اکسید از راه یک فرایند الکتروشیمیایی بدون واکنش جانبی، سبز و مقرون به صرفه با لایه برداری الکتروشیمیایی الکترود گرافیت باتری خشک معمولی در الکترولیت آبی  $\text{H}_2\text{SO}_4$  تهیه شد [۲۳]. به طور خلاصه، یک پیل الکتروشیمیایی دو الکترودی برای لایه برداری الکتروشیمیایی مغز باتری راه اندازی شد که مغز گرافیتی باتری به عنوان آند و سیم پلاتین به عنوان کاتد در طول فرایند لایه برداری الکتروشیمیایی استفاده شد. یک پتانسیل ثابت ۲/۵ ولت در ابتدا در دو الکترود به مدت ۱۰ دقیقه اعمال شد. پتانسیل الکترود پس از آن به ۱۰ ولت افزایش و به مدت ۱۰ دقیقه حفظ شد. پودر گرافن اکسید لایه برداری شده با اتانول و آب یون زدوده شسته و با گریزانه جدا و بدون عملیاتی دیگر جمع آوری و در دمای ۵۰ درجه سلسیوس خشک شد.

شد که ملامین در ابتدا به همراه سنتز نانوذره‌های فلزی در سنتز به کار برده شد که به صورت Ni-Cu/N-rGO نمایش داده شد.



شکل ۱ طرح‌واره سنتز کاتالیست Ni-Cu/N-rGO

گستره ۴۰۰ تا  $690\text{ cm}^{-1}$  می‌شود که نشان‌دهنده وجود نانوذره‌های اکسیدهای فلزی مس و نیکل موجود در نمونه است [۲۸].



شکل ۲ طیف FTIR نانوکاتالیست سنتز شده Ni-Cu/N-rGO

برای بررسی ساختار نمونه سنتز شده، پراش پرتو ایکس (XRD) به کار گرفته شد. شکل ۳ الگوی پراش به دست آمده برای کاتالیست سنتز شده با نانوذره‌های نیکل-مس در  $2\theta$  بین ۵ تا ۸۰ درجه را نشان می‌دهد. در الگوی به دست آمده قله‌های مربوط به صفحه‌های لایه‌های گرافن اکسید کاهش یافته و نیتروژن متصل به آن در زوایای  $26.6^\circ$  و  $26.3^\circ$  پدیدار می‌شوند [۳]. قله‌های پدیدار شده در  $2\theta$  برابر با  $38.6^\circ$  و  $42.5^\circ$  مربوط به

## نتیجه‌ها و بحث

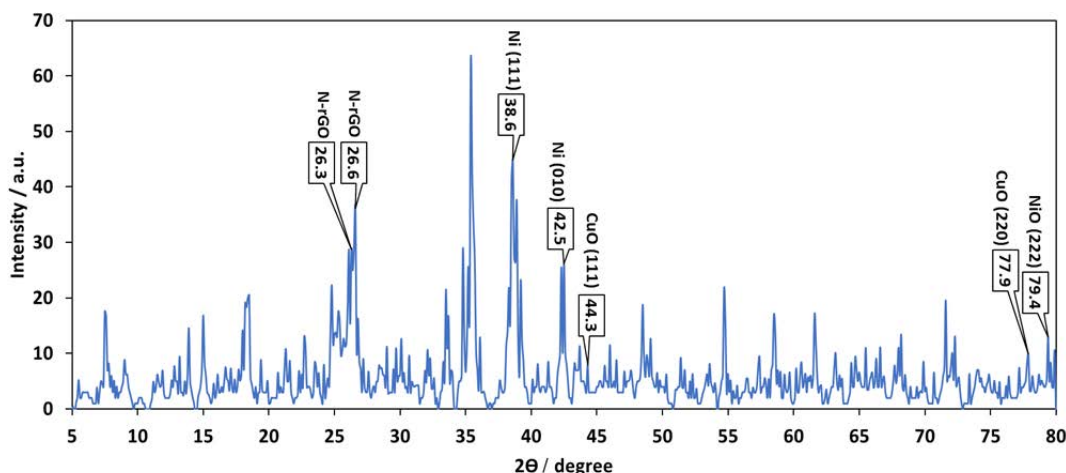
بررسی ویژگی‌های الکتروکاتالیست سنتز شده

شکل ۲ طیف FTIR کاتالیست Ni-Cu/N-rGO را نشان

می‌دهد. در گستره  $3100$  تا  $3600\text{ cm}^{-1}$ ، یک نوار دوتایی پهن مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده ارتعاش‌های کششی مربوط به N-H آمین نوع اول و O-H رطوبت نمونه با هم است. وجود آمین نوع اول با توجه به ساختار ملامین مورد تایید است. همچنین، حضور N-H در ساختار می‌تواند به صورت یک رابط عرضی بین مواد تشکیل‌دهنده و دو اکسید فلز باشد. نوار مشاهده شده در  $2922\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی C-H آلیفاتیک، نوارهای گستره  $1646$  تا  $1653\text{ cm}^{-1}$  و ناحیه  $1600$  به ترتیب مربوط به ارتعاش خمشی آمین نوع اول و کششی C=C حلقه آروماتیکی هستند. از این دو نوار می‌توان نتیجه گرفت که نیتروژن در ساختار و حلقه آروماتیک وجود دارد. نوار  $1099\text{ cm}^{-1}$  مربوط به C-N در  $\text{C-NH}_2$  است که با نوارهای دیگر آمین هم مورد تایید است [۲۷]. با توجه به ساختار نمونه سنتز شده، می‌توان در نظر گرفت که هیدروکسیدهای فلزی در حفره‌های کربنی قرار دارند. ناحیه  $690$  تا  $900\text{ cm}^{-1}$  نیز مربوط به C-H خمشی خارج صفحه آروماتیک است. ارتعاش فلز-اکسیژن موجب ایجاد نوارهایی در

سنتز نانوجندسازه نیکل-مس به عنوان یک ماده آندی کارآمد در پیل سوختی ...

صفحه‌های ۱۱۱ و ۰۱۰ شبکه نیکل است و زاویه  $79.4^\circ$  مربوط به صفحه ۲۲۲ نیکل اکسید است. قله‌ها در زوایای  $44.3^\circ$  و  $77.9^\circ$ ،  $38.6^\circ$  و  $42.5^\circ$  صفحه‌های ۱۱۱ و ۲۲۰ مس اکسید را نشان می‌دهند.



شکل ۳ الگوی XRD کاتالیست سنتز شده Ni-Cu/N-rGO

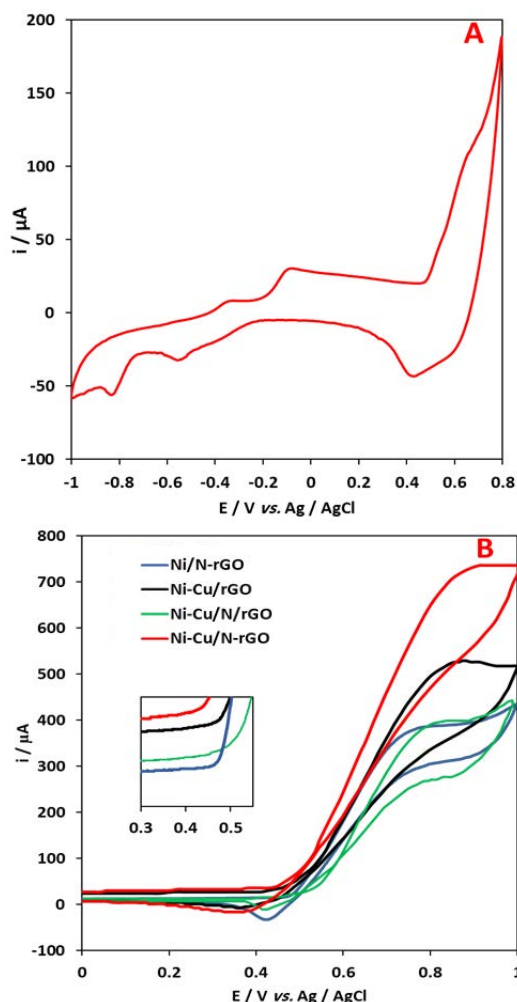
#### بررسی الکتروشیمی کاتالیست سنتز شده

بیشتر از جریان بر سطح الکتروکاتالیست‌های شاهد یعنی Ni/N-rGO، Ni-Cu/rGO و Ni-Cu/N-rGO با چگالی جریان‌های  $534$ ،  $383$  و  $395$  میکروآمپر است. افزون‌براین، پتانسیل شروع در نمودار ولت‌آمپرسنجی اکسایش متانول برای الکتروکاتالیست‌های Ni-Cu/N-rGO برابر  $0.43$  ولت که منفی‌تر از سایر الکتروکاتالیست‌های Ni/N-rGO، Ni-Cu/rGO و Ni-Cu/N-rGO با پتانسیل شروع  $0.45$ ،  $0.46$  و  $0.48$  ولت است. جریان آندی بیشتر و پتانسیل شروع منفی‌تر برای اکسایش متانول نشان دهنده فعالیت الکتروکاتالیستی بهتر الکتروکاتالیست سنتزی Ni-Cu/N-rGO نسبت به سایر حالت‌ها است. افزایش قابل‌توجه در فعالیت الکتروکاتالیستی اکسایش متانول روی سطح الکتروکاتالیست Ni-Cu/N-rGO نسبت به فعالیت‌های الکتروکاتالیست‌های اصلاح شده Ni/rGO، Ni-Cu/rGO و Ni-Cu/N-rGO نشان‌دهنده فعالیت موثر نانوذره‌های Ni-Cu و نیتروژن-دوپه شده با ملامین در گرافن اکسید کاهش‌یافته است که می‌تواند عملکرد الکتروکاتالیستی را با تأثیر هم‌افزایی کاتالیستی نانوذره‌های Ni-Cu و N برای MOR، فراهم کند.

شکل ۴، نمودارهای ولت‌آمپرسنجی الکتروکاتالیست‌های اصلاح شده در حضور و غیاب متانول را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۴-A که جریان زمینه کاتالیست Ni-Cu/N-rGO را نشان می‌دهد، براساس قله‌های آندی در حدود پتانسیل  $-0.3$  و  $-0.1$  ولت مربوط به مس اکسید و در پتانسیل حدود  $0.65$  ولت مربوط به نیکل اکسید، حضور این دو نانوذره‌های فلزی مس و نیکل در ساختار کاتالیست سنتز شده تأیید می‌شود. فعالیت الکتروکاتالیستی این الکتروکاتالیست اصلاح شده برای کاتالیز اکسایش متانول در  $0.1$  مولار NaOH،  $0.18$  مولار متانول مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴-B افزایش جریان که از ویژگی‌های شناخته شده اکسایش متانول روی سطح الکتروکاتالیست است را نشان می‌دهد. به عنوان یک واکنش واپایش شده سینتیکی، فعالیت اکسایش متانول را می‌توان با اندازه‌گیری پیک آندی نشان داد. جریان پیک آندی اکسایش متانول بر روی سطح این الکتروکاتالیست، (Ni-Cu/N-rGO)،  $737$  میکروآمپر است که

همچنین، همان‌طور که در بخش روش کار و تهیه کاتالیست در بالا ذکر شد، از ملامین به دو روش برای این منظور به‌کارگرفته شد که با نمادهای Ni-Cu/N-rGO (حالتی که ملامین در آخرین مرحله سنتز افزوده شده است) و Ni-Cu/rGO (که ملامین از ابتدا با نانوگرافن کاهش یافته به-کار برده شده است). نتیجه‌ها نشان می‌دهد که حالت اول یعنی حالتی که ملامین در آخرین مرحله به سامانه افزوده می‌شود بیشترین کارایی را دارد (شکل ۴-B). مطالعه فعالیت الکتروشیمیایی نمونه‌های ساخته‌شده با تابش ریزموج انجام و پایداری آن‌ها با روش زمان-آمپرسنجی بررسی شد. پایداری نمونه‌ها در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار حاوی ۰/۱۸ مولار متانول در پتانسیل ثابت ۰/۷ ولت بررسی شد. شکل ۵ نمودارهای زمان-آمپرسنجی اکسایش متانول روی الکتروود اصلاح‌شده با الکتروکاتالیست‌های متفاوت سنتز شده بر بستر گرافن اکسید کاهش‌یافته را نشان می‌دهد. افت ناگهانی جریان پس از چند ثانیه اولیه به دلیل پایین آمدن غلظت آنالیت در سطح الکتروود اصلاح‌شده است و در ادامه پدیده نفوذ آنالیت به سطح الکتروود است که فرایندی یکنواخت است. پس از آن، جریان در یک گرادین به نسبت ثابت و کمتر ادامه می‌یابد که نشان‌دهنده پایداری الکتروکاتالیست‌های تهیه‌شده در برابر سمومیت به‌دست‌آمده از اکسایش متانول است. مقایسه نمودار مربوط به Ni-Cu/N-rGO با نمودار مربوط به Ni-Cu/rGO نشان می‌دهد که سرعت کاهش جریان برای Ni-Cu/N-rGO کندتر از سایرین است. همچنین، حالت پایدار آن، جریان بالاتری دارد. این نتیجه به دلیل اثر هم‌افزایی نیتروژن با منبع ملامین و نانوذره‌های فلزی نیکل و مس است که در سنتز این الکتروکاتالیست استفاده شده است.

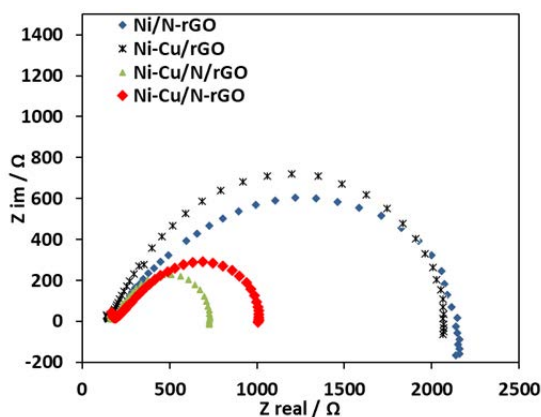
نقش ملامین در افزایش جریان و پتانسیل شروع منفی‌تر اکسایش الکتروکاتالیستی متانول با مقایسه دو نمودار ولت‌آمپرسنجی الکتروود اصلاح‌شده با Ni-Cu/N-rGO و حالتی که ملامین ندارد یعنی Ni-Cu/rGO به‌طور مشخص در شکل ۴ واضح است.



شکل ۴ نمودارهای ولت‌آمپرسنجی چرخه‌ای در جریان زمینه Ni-Cu/N-rGO در سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار (A) و در حضور متانول ۰/۱۸ مولار + سود ۰/۱ مولار برای الکترودهای اصلاح‌شده (B) Ni-Cu/N-rGO، Ni-Cu/rGO، Ni-Cu/N-rGO و Ni/N-rGO با سرعت جاروب ۱۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه

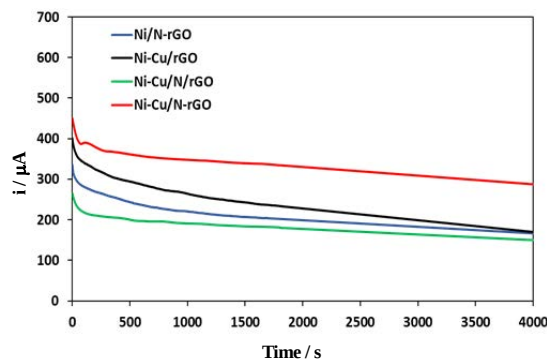
(Ni-Cu/N-rGO) است که تاییدی بر نتیجه‌های اثر الکتروکاتالیستی و پایداری بررسی شده در این مطالعه است.

نقش نانوذره‌های مس در افزایش رسانایی سامانه را نیز به خوبی می‌توان از مقایسه نمودار نایکوئیست الکتروکود اصلاح شده با نانوذره‌های نیکل (بدون استفاده از نانوذره‌های مس) یعنی Ni/N-rGO با حالت‌های دیگر مشاهده کرد. همان‌طور که از شکل ۶ مشاهده می‌شود این الکتروکود اصلاح شده، بیشترین مقاومت سطح را دارد. بررسی رفتار الکتروکاتالیستی و پایداری این الکتروکود نشان داد که فعالیت الکتروکاتالیستی و پایداری آن نسبت به حالت‌های دیگر کمتر است. شکل ۶ همچنین، اثر و نقش مرحله افزودن ملامین را به خوبی نمایش می‌دهد.



شکل ۶ نمودار نایکوئیست کاتالیست‌های سنتز شده Ni/N-rGO، Ni-Cu/rGO، Ni-Cu/N-rGO و Ni-Cu/N-rGO در متانول ۰/۱۸ مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در پتانسیل اعمال شده ۰/۶ ولت

الکتروکود اصلاح شده‌ای که ملامین در مرحله آخر به سامانه افزوده شده است، Ni-Cu/N-rGO، بهتر از حالتی است که ملامین از ابتدا به سامانه افزوده شده است، Ni-Cu/N-rGO که به احتمال حضور ملامین در مرحله اول سنتز منجر به پوشیده شدن گرافن اکسید کاهش یافته می‌شود و



شکل ۵ نمودارهای زمان-آمپرسنجی کاتالیست‌های Ni/N-rGO، Ni-Cu/rGO، Ni-Cu/N-rGO و Ni-Cu/N-rGO در متانول ۰/۱۸ مولار و سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار در پتانسیل اعمال شده ۰/۷ ولت

طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS<sup>۱</sup>) برای مطالعه سطح الکتروکودهای اصلاح شده با کاتالیست‌های سنتزی استفاده شد. درک سرعت انتقال الکترون و مکان‌های الکتروفعال و همچنین، فعالیت ذاتی سطح یک الکتروکاتالیست از نکات مهمی است که با بررسی و تفسیر نمودار نایکوئیست<sup>۲</sup> طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی کاتالیست به دست می‌آیند [۲۹ و ۳۰]. شکل ۶ مقایسه‌ای بین نمودار نایکوئیست الکتروکاتالیست‌های آماده شده در پتانسیل ۰/۶ ولت را نشان می‌دهد. رفتار رهنبدی الکتروشیمیایی الکتروکاتالیست‌ها در محلول سدیم هیدروکسید ۰/۱ مولار حاوی ۰/۱۸ مولار متانول بررسی شد. سرعت انتقال بار و نفوذپذیری الکترولیت از عامل‌های مفیدی هستند که با این مطالعه قابل تشخیص هستند. با توجه به این شکل نقش موثر اجزا و ترتیب ترکیب سنتز شده در مقاومت انتقال بار، در ارتقای رسانایی الکتروکود اصلاح شده با Ni-Cu/N-rGO نسبت به سایر حالت‌ها مشخص است. بر پایه نمودار نایکوئیست طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (شکل ۶)، مقاومت سطحی الکتروکود اصلاح شده با ترکیب Ni-Cu/N-rGO، قطر نیم‌دایره نمودار نایکوئیست، کمتر از سایر الکتروکاتالیست‌های تهیه شده (Ni/N-rGO، Ni-Cu/rGO و

نیتروژن دوپه‌شده فراوان و نانوذره‌های NiCu-N به‌عنوان مکان‌های کاتالیستی فعال، فعالیت و دوام عالی برای MOR در محیط‌های قلبایی را نشان داد. اثرهای هم‌افزایی کاتالیستی نیکل، مس و نیتروژن دوپه‌شده بر گرافن اکسید کاهش‌یافته موجب می‌شود که Ni-Cu/N-rGO فعالیت الکتروکاتالیستی و پایداری عالی را نشان دهد. در تهیه این کاتالیست از فلزهای ارزان قیمت استفاده شد که می‌تواند جایگزین مناسبی برای کاتالیست‌های مبتنی بر فلزهای نجیب باشد و توسعه فناوری‌های مبتنی بر ذخیره و تبدیل انرژی‌های تجدیدپذیر را ارتقاء دهد.

در نتیجه کاهش رسانایی سامانه می‌شود. این نتیجه نیز موافق با نتیجه‌های بخش‌های پیشین این مطالعه است و همگی تایید می‌کنند که الکتروود اصلاح‌شده، Ni-Cu/N-rGO، بهترین حالت برای اکسایش الکتروکاتالیستی متانول است.

## نتیجه‌گیری

به‌طور خلاصه، سنتز نانوجندسازه جدید Ni-Cu/N-rGO برای اکسایش الکتروکاتالیستی متانول به‌عنوان آند در یک پیل سوختی الکلی معرفی و با موفقیت کارایی آن به‌عنوان کاتالیست برای MOR بررسی شد. سنتز این نمونه با یک فرایند ساده و قابل‌و‌اپایش و سریع با به‌کارگیری ریزموج و عملیات گرمایی تهیه شد. نمونه سنتز شده، Ni-Cu/N-rGO، با

## مراجع

- [1] Staff JCE. Batteries and fuel cells. Journal of Chemical Education. 1978;55(6):399. doi: **10.1021/ed055p399**
- [2] Sharaf OZ, Orhan MF. An overview of fuel cell technology: Fundamentals and applications. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2014;32:810-853. doi: **org/10.1016/j.rser.2014.01.012**
- [3] Brett CMA, Brett AMO. Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications. Oxford: Oxford university press; 1993.
- [4] Winter M, Brodd RJ. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?. Chemical Reviews. 2004;104(10):4245-4270. doi: **10.1021/cr020730k**
- [5] Kamyabi MA, Tadayyon-Nosratabad E, Jadali S. A sponge like Pd arrays on Ni foam substrate: Highly active non-platinum electrocatalyst for methanol oxidation in alkaline media. Materials Chemistry and Physics. 2020;257:123626. doi: **org/10.1016/j.matchemphys.2020.123626**
- [6] Jadali S, Kamyabi MA, Solla-Gullón J, Herrero E. Effect of Pd on the Electrocatalytic Activity of Pt towards oxidation of ethanol in alkaline solutions. Appl. Sci. 2021;11(3):1315. doi: **org/10.3390/app11031315**
- [7] Kamyabi MA, Jadali S. Rational design of PdCu nanoparticles supported on a templated Ni foam: The cooperation effect of morphology and composition for electrocatalytic oxidation of ethanol. International Journal of Hydrogen Energy. 2021;46(79):39387-39403. doi: **org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.106**
- [8] Kamyabi MA, Hashemi Heris MK, Jadali S. Easy approach for decorating of poly 4-aminithiophenol with Pd nanoparticles: An efficient electrocatalyst for ethanol oxidation in alkaline media. Journal of Solid State Electrochemistry. 2021;25:1283-1292. doi: **10.1007/s10008-021-04903-3**
- [9] Kamyabi MA, Ebrahimi-Qaratapeh K, Moharramnezhad M. Silica template as a morphology controlling agent for deposition of platinum nanostructure on 3D-Ni-foam and its superior electrocatalytic performance towards methanol oxidation. Journal of Porous Materials. 2020. doi: **org/10.1007/s10934-020-01001-z**
- [10] Edlund D. Methanol fuel cell systems: Advancing towards commercialization. Singapore: Pan



- Stanford Publishing Pte. Ltd.; 2011; doi: **10.4032/9789814303149**
- [11] Hamnett A. Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell. *Catalysis Today*, 1997;38(4):445-457. doi: **org/10.1016/S0920-5861(97)00054-0**
- [12] O'Hayre R, Cha S-W, Colella W, Prinz FB. *Fuel Cell Fundamentals*. US: John Wiley & Sons; 2016. doi: **10.1002/9781119191766**
- [13] Catherin Sesu D, Patil I, Lokanathan M, Parse H, Marbaniang P, Kakade B. Low density three-dimensional metal foams as significant electrocatalysts toward methanol oxidation reaction. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(2):2062-2068. doi: **10.1021/acssuschemeng.7b03480**
- [14] Samanta S, Bhunia K, Pradhan D, Satpati B, Srivastava R. NiCuCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> supported Ni-Cu ion-exchanged mesoporous zeolite heteronano architecture: An efficient, stable, and economical nonprecious electrocatalyst for methanol oxidation. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(2):2023-2036, doi: **10.1021/acssuschemeng.7b03444**
- [15] Jadali S, Kamyabi MA, Alizadeh T. The supported forest-like structure of PtSn as an effective deterrent for acetaldehyde formation during the electrocatalytic oxidation of ethanol. *Fuel*. 2022;325:124780. doi: **10.1016/j.fuel.2022.124780**
- [16] Xie LJ, Wu J-F, Chen C-M, Zhang C-M, Wan L, Wang J-L, et al. A novel asymmetric supercapacitor with an activated carbon cathode and a reduced graphene oxide-cobalt oxide nanocomposite anode. *Journal of Power Sources*. 2013;242:148-156. doi: **10.1016/j.jpowsour.2013.05.081**
- [17] He Q, Li Q, Khene S, Ren X, Lopez F, Lozano-Castello D, et al. High-loading cobalt oxide coupled with nitrogen-doped graphene for oxygen reduction in anion-exchange-membrane alkaline fuel cells. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013;117(17):8697-8707. doi: **10.1021/jp401814f**
- [18] Solano E, Perez-Mirabet L, Martinez-Julian F, Guzman R, Arbiol J, Puig T, et al. Facile and efficient one-pot solvothermal and microwave-assisted synthesis of stable colloidal solutions of MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel magnetic nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*. 2012;14(8):1034. doi: **10.1007/s11051-012-1034-y**
- [19] Hu X, Yu JC, Gong J, Li Q, Li G.  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanorings prepared by a microwave-assisted hydrothermal process and their sensing properties. *Advanced Materials*. 2007;19(17):2324-2329. doi: **org/10.1002/adma.200602176**
- [20] Su YL, Cheng SH. Sensitive and selective determination of gallic acid in green tea samples based on an electrochemical platform of poly(melamine) film. *Anal Chim Acta*. 2015;901:41-50. doi: **10.1016/j.aca.2015.10.026**
- [21] Sepehri Z, Bagheri H, Ranjbari E, Amiri-Aref M, Amidi S, Rouini M, et al. Simultaneous electrochemical determination of isoniazid and ethambutol using poly-melamine/electrodeposited gold nanoparticles modified pre-anodized glassy carbon electrode. *Ionics*. 2018;24:1253-1263. doi: **10.1007/s11581-017-2263-y**
- [22] Leon A, Advincula Rigoberto C. Chapter 11 - Conducting polymers with superhydrophobic effects as anticorrosion coating. In: Tiwari A, Rawlins J, Hihara LH, Eds. *Intelligent coatings for corrosion control*. Boston: Butterworth-Heinemann; 2015. p.409-430. doi: **10.1016/B978-0-12-411467-8.00011-8**
- [23] Liu J, Huanping Yang AB. A green approach to the synthesis of high-quality graphene oxide flakes via electrochemical exfoliation of pencil core. doi: **10.1039/C3RA41366G**
- [24] Jasuja K, Linn J, Melton S, Berry V. Microwave-reduced uncapped metal nanoparticles on graphene: Tuning catalytic, electrical, and raman properties. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010;1(12):1853-1860. doi: **10.1021/jz100580x**
- [25] Sharma S. Rapid microwave synthesis of CO tolerant reduced graphene oxide-supported

- platinum electrocatalysts for oxidation of methanol. The Journal of Physical Chemistry C. 2010;114(45):19459-19466. doi: 10.1021/jp107872z
- [26] Kim Y, Cho ES, Park SJ, Kim S. One-pot microwave-assisted synthesis of reduced graphene oxide/nickel cobalt double hydroxide composites and their electrochemical behavior. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015;33:108-114. doi: org/10.1016/j.jiec.2015.09.023
- [27] Lambert JB, Gronert S, Shurvell HF, Lightner D, Cooks, RG. Organic structural spectroscopy, 2nd Edition. UK: Pearson; 2010.
- [28] Kaur J, Rani S. CuO/NiO nano-composite synthesized from banana peels for grow light. Materials Today: Proceedings. 2023;91(2):1-6.
- [29] Chen Z, He YC, Chen JH, Fu XZ, Sun R, Chen Y, et al. PdCu alloy flower-like nanocages with high electrocatalytic performance for methanol oxidation, J. Phys. Chem. C 2018;122:8976-83. doi: org/10.1021/acs.jpcc.8b01095
- [30] Bandarenka AS. Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy, Analyst 2013;138:5540-54. doi: org/10.1039/c3an00791j

## رابطه کمی ساختار-فعالیت تعدادی از مشتق‌های فلاونوئیدی به‌عنوان مهارکننده‌های استیل‌کولین‌استراز برپایه الگوریتم مونت کارلو

زهرا نظری<sup>۱</sup>، شهین احمدی<sup>۲\*</sup> و علی الماسی راد<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکترای عمومی داروسازی، گروه شیمی دارویی، دانشکده داروسازی، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. دانشیار گروه شیمی دارویی، دانشکده شیمی دارویی، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳. استاد گروه شیمی دارویی، دانشکده داروسازی، علوم پزشکی تهران، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

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



DOI: 10.30495/JACR1.1403.1044821

### چکیده

در سال‌های اخیر، روشی مبتنی بر رویکرد مستقل از بهینه‌سازی مولکول برپایه توصیفگرهای ساختاری مولکولی و توپولوژیکی، به‌عنوان یک رویکرد جذاب در مدل‌سازی QSAR معرفی شده است. یکی از ویژگی‌های کلیدی این رویکرد به استفاده از توصیفگرها برپایه سامانه ورودی-خط ورودی-مولکولی ساده‌شده (SMILES) برای توسعه مدل QSAR اشاره دارد. در این پژوهش، با هدف مطالعه و بررسی QSAR برخی از مشتق‌های فلاونوئیدی به‌عنوان مهارکننده‌های استیل‌کولین‌استراز برپایه الگوریتم مونت کارلو، مجموعه‌ای از ۸۸ مهارکننده استیل‌کولین‌استراز از مقاله‌های معتبر انتخاب شد. ساختار ترکیب‌های با نماد SMILES به‌عنوان فایلهای ورودی نرم افزار تعریف و به‌طور تصادفی به چهار سری شامل آموزش، آموزش نامرئی، واسنجی و مجموعه اعتبارسنجی تقسیم و مدل‌سازی انجام شد. توصیفگرهای بهینه مورد استفاده در مدل از ترکیب SMILES و نمودار بدون هیدروژن برپایه تابع هدف جدید انتخاب شدند. قدرت پیش‌بینی مدل‌ها با مجموعه‌های اعتبارسنجی، ارزیابی شد. نتیجه‌های به‌دست‌آمده از چهار سری تصادفی نشان داد که مدل‌ها پیشگو و قابل اعتماد از لحاظ آماری، هستند. توصیفگرهای بااهمیت افزاینده و کاهنده فعالیت مهارکنندگی استیل‌کولین‌استراز مشتق‌های فلاونوئید شناسایی شدند. همچنین،  $pIC_{50}$  تعداد زیادی از مشتق‌های فلاونوئید طبیعی مهارکننده آنزیم استیل‌کولین‌استراز محاسبه و گزارش شد. با به‌کارگیری مدل به‌دست‌آمده می‌توان  $pIC_{50}$  مشتق‌های فلاونوئید را به‌عنوان مهارکننده آنزیم استیل‌کولین‌استراز با روش بهینه‌سازی مونت کارلو و SMILES ترکیب‌ها، پیش‌بینی کرد.

**واژه‌های کلیدی:** QSAR، فلاونوئیدها، مهارکننده‌های استیل‌کولین‌استراز، SMILES، شاخص آرمانی همبستگی.

## مقدمه

بیماری آلزایمر<sup>۱</sup> یا بیماری فراموشی، یک نوع اختلال عملکرد مغزی است که به تدریج توانایی‌های ذهنی بیمار تحلیل می‌رود. آلزایمر رایج‌ترین شکل زوال عقل است. این بیماری علاج‌ناپذیر را نخستین بار روانپزشک آلمانی به نام آلویز آلزایمر در سال ۱۹۰۶ میلادی معرفی کرد. به‌طور کلی، این بیماری در افراد بالای ۶۵ سال بروز پیدا می‌کند؛ هرچند که آلزایمر زودرس (با شیوع کمتر) ممکن است زودتر از این سن نیز رخ دهد [۱]. یک گزارش نشان می‌دهد که حدود ۴۰ تا ۵۰ میلیون نفر در سراسر جهان از آلزایمر رنج می‌برند و این تعداد تا سال ۲۰۵۰ به حدود ۱۳۱/۵ میلیون نفر افزایش خواهد یافت [۲]. علائم این بیماری با از دست دادن قدرت حفظ اطلاعات به‌ویژه حافظه موقت در دوران پیری آغاز می‌شود و به تدریج با از دست دادن قدرت تشخیص زمان، افسردگی، از دست دادن قدرت تکلم، گوشه‌گیری و سرانجام مرگ در اثر ناراحتی‌های تنفسی به پایان می‌رسد [۳]. ارتباط بین علائم بالینی آلزایمر و اختلال در اعصاب کولینرژیک از دیرباز مشخص شده است. طبق فرضیه‌ای کاهش میانجی عصبی استیل‌کولین به دلیل کاهش تولید آن یا افزایش فعالیت آنزیم تخریب‌کننده آن یعنی استیل‌کولین‌استراز (AChE<sup>۲</sup>) موجب افت توانایی‌های ذهنی می‌شود [۴]. بنابراین، مهار آنزیم AChE، هدف درمانی برای مدیریت اختلالات مانند میاستنی گراویس، گلوکوم، دمانس و بیماری آلزایمر است [۴]. فلاونوئیدهای غذایی طبیعی با توجه به ویژگی‌های مهارکنندگی AChE، پادامیلوئیدوژن، پاداکسندگی و پادالتهابی آن‌ها به عنوان کاندیدهای جایگزین برای درمان آلزایمر توجه چشمگیری را به خود جلب کرده‌اند. شواهد تجربی از این فرضیه حمایت می‌کنند که فلاونوئیدهای ویژه ممکن است تا حدی با تداخل در سایر مسیرهای ایجادکننده آلزایمر مانند تولید و مونتاژ پپتیدهای آمیلوئید-β در توده‌های الیگومری نوروتوکسیک و همچنین، با کاهش تجمع تاو نقش حفاظتی در برابر بیماری آلزایمر ایفا

می‌کنند. شیمی دارویی مدرن بر روی روش‌های طراحی کامپیوتری داروها تمرکز دارد که از نظر زمان و هزینه مناسب هستند [۵ تا ۹]. هر یک از روش‌های شبیه‌سازی کامپیوتری ویژگی‌های بی‌همتای خود را دارند. روش مدل‌سازی رابطه کمی ساختار-فعالیت (QSAR<sup>۳</sup>) نقش مهمی در طراحی دارو دارد [۱۰ و ۱۱]. این روش، الگوهای ساختاری مهارکننده‌ها را بهتر شناسایی می‌کند و بینش بهتری در مورد سازوکار اثر دارو ارائه می‌دهد [۱۲ و ۱۳]. یک مدل QSAR توسعه‌یافته در قالب یک معادله ریاضی ارائه شده است که ویژگی‌های شیمیایی مولکول‌های مورد مطالعه را با فعالیت‌های زیستی آن‌ها مرتبط می‌کند [۱۴ و ۱۵]. روشهای متفاوت QSAR، بر پایه توصیفگرهای متفاوتی هستند که محاسبه برخی از آن‌ها آسان، ولی تفسیر آن‌ها دشوار است، مانند توصیفگرهای توپولوژیکی، در حالی که برخی دیگر به راحتی می‌توانند با ساختارهای شیمیایی مرتبط شوند. با این وجود، روش‌شناسی وابسته به ترکیب با در نظر گرفتن محاسبه‌های، آماده‌سازی مولکول، هم‌ترازی و توسعه مدل، زمان‌بر است [۱۶]. روشی مبتنی بر رویکرد مستقل از بهینه‌سازی مولکول که برپایه ویژگی‌های مولکولی ساختاری و توپولوژیکی است، در سال‌های اخیر به-عنوان یک رویکرد جذاب در مدل‌سازی QSAR معرفی شده است. ویژگی کلیدی این رویکرد به استفاده از توصیفگرها برپایه سامانه ورودی-خط ورودی-مولکولی ساده‌شده (SMILES<sup>۴</sup>) برای توسعه یک مدل QSAR اشاره دارد [۱۷]. در این پژوهش، یک مدل برای ۸۸ مشتق فلاونوئیدی دارای نقش مهارکنندگی استیل‌کولین‌استراز برپایه الگوریتم مونت کارلو ایجاد شد که نسبت به مدل‌های گزارش شده، جامع‌تر بود. تنها SMILES ترکیب‌ها، مستقل از بهینه‌سازی ساختارها، به‌عنوان ورودی مدل به کار گرفته شد. این روش برپایه الگوریتم مونت کارلو با یک تابع هدف جدید به نام شاخص

1. Alzheimer

3. Quantitative structure-activity relationship (QSAR)

2. Acetylcholinesterase (AChE)

4. Simplified molecular-input line-entry system (SMILES)

آموزش نامرئی هر کدام در حدود ۳۰ درصد و به دو سری واسنجی و آزمون هر کدام در حدود ۲۰ درصد از داده‌ها اختصاص یافت. این کار ۴ بار به صورت تصادفی انجام شد [۲۴]. درصد یکسانی سری‌های آموزش، آموزش نامرئی، واسنجی و آزمون داده‌های هر شکافت با سایر شکافته‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است.

جدول ۱ درصد یکسانی ترکیب‌های سری آموزش، آموزش نامرئی، واسنجی و اعتبارسنجی هر شکافت با سایر شکافته‌ها

| سری     | شکافت        |     |      |      |
|---------|--------------|-----|------|------|
|         | ۱            | ۲   | ۳    | ۴    |
| ۱ شکافت | کل داده‌ها   | ۱۰۰ | ۳۰/۷ | ۲۸/۴ |
|         | آموزش        | ۱۰۰ | ۳۰/۲ | ۳۳/۳ |
|         | آموزش نامرئی | ۱۰۰ | ۳۷/۰ | ۳۰/۲ |
|         | واسنجی       | ۱۰۰ | ۱۱/۴ | ۲۸/۶ |
|         | آزمون        | ۱۰۰ | ۴۱/۲ | ۱۷/۶ |
| ۲ شکافت | کل داده‌ها   | ۱۰۰ | ۲۹/۵ | ۲۵/۰ |
|         | آموزش        | ۱۰۰ | ۳۴/۰ | ۲۶/۴ |
|         | آموزش نامرئی | ۱۰۰ | ۳۷/۷ | ۲۶/۴ |
|         | واسنجی       | ۱۰۰ | ۲۲/۹ | ۲۷/۸ |
|         | آزمون        | ۱۰۰ | ۱۷/۱ | ۱۷/۶ |
| ۳ شکافت | کل داده‌ها   | ۱۰۰ | ۲۸/۴ | ۲۸/۴ |
|         | آموزش        | ۱۰۰ | ۳۳/۳ | ۳۳/۳ |
|         | آموزش نامرئی | ۱۰۰ | ۳۰/۸ | ۳۰/۸ |
|         | واسنجی       | ۱۰۰ | ۲۲/۹ | ۲۲/۹ |
|         | آزمون        | ۱۰۰ | ۲۲/۹ | ۲۲/۹ |
| ۴ شکافت | کل داده‌ها   | ۱۰۰ | ۱۰۰  | ۱۰۰  |
|         | آموزش        | ۱۰۰ | ۱۰۰  | ۱۰۰  |
|         | آموزش نامرئی | ۱۰۰ | ۱۰۰  | ۱۰۰  |
|         | واسنجی       | ۱۰۰ | ۱۰۰  | ۱۰۰  |
|         | آزمون        | ۱۰۰ | ۱۰۰  | ۱۰۰  |

انتخاب توصیف‌گرهای مولکولی مناسب

در نرم‌افزار مدل‌سازی کورال، سه گزینه برای انتخاب توصیف‌گرهای بهینه وجود دارد: (۱) توصیف‌گرهای مولکولی بر

آرمانی همبستگی<sup>۱</sup> انجام شد. این تابع جدید افزون بر ضریب تعیین ( $R^2$ ) مدل، خطای میانگین را نیز در بهینه‌سازی وزن توصیف‌گرهای مولکولی در نظر می‌گیرد. مدل قابل اطمینان و پیشگو با چهار تقسیم تصادفی ارزیابی شد. همچنین، به کمک بهترین مدل به دست آمده فعالیت مهارکنندگی استیل‌کولین‌استراز تعدادی از مشتقات طبیعی فلاونوئید پیش-بینی و گزارش شد.

## داده‌ها و روش‌ها

این مطالعه به شکل یک مطالعه درون رایانه‌ای<sup>۲</sup> برپایه مهارکنندگی استیل‌کولین‌استراز، یک سری ۸۸ تایی از مشتقات فلاونوئید صورت پذیرفت.

### سری داده‌ها

در این پژوهش، ۸۸ ترکیب مهارکننده استیل‌کولین‌استراز از مقاله‌های معتبر بین‌المللی انتخاب شدند [۱۸ تا ۲۲]. داده‌های تجربی مربوط به اثر مهارکنندگی این ترکیب‌ها در برابر آنزیم استیل‌کولین‌استراز به صورت  $IC_{50}$  که میانه غلظت بازدارندگی را نشان می‌دهد به کار برده شد. برای مدل‌سازی رابطه کمی ساختار-فعالیت از تابع  $pIC_{50}(-\log IC_{50})$  این ترکیب‌ها که واحد  $IC_{50}$ ، مول بر لیتر است به عنوان متغیر وابسته استفاده شد، که مقدار آن از ۴/۰۶ تا ۸/۲۳ متغیر است. ساختارهای مولکولی ترکیب‌ها با نرم‌افزار رایگان BIOVIA draw 2016 رسم و به صورت نماد SMILES به عنوان داده‌های ورودی کورال استفاده شدند.

### تفکیک داده‌ها

برای ایجاد مدل QSAR، به کمک نرم‌افزار کورال و با روش تصادفی، داده‌ها به چهار سری آموزش، آموزش نامرئی، واسنجی و آزمون تقسیم شدند [۲۳]. به دو سری آموزش و

1. Index of ideality of correlation

2. Insilco

همبستگی یک توصیفگر ویژه را نشان می‌دهد. عامل  $T$ ، ضریب آستانه است و از آن برای تشخیص توصیفگرهای متفاوت مولکولی به‌دست آمده از SMILES به دو گروه فعال و نادر استفاده می‌شود و  $N$  تعداد چرخه‌های بهینه‌سازی مونت کارلو را نشان می‌دهد [۲۷]. وزن‌های همبستگی با روش مونت کارلو و با تابع هدف شاخص آرمانی همبستگی که در مقاله‌های متفاوت به‌عنوان تابع هدف مناسب برای یافتن وزن‌های همبستگی توصیفگرها معرفی شده، به‌دست می‌آیند [۲۸]. در نرم افزار کورال معادله نهایی مدل به‌صورت معادله ۲ است.

$$pIC_{50} = C_0 + C_1 \times DCW(T, N) \quad (2)$$

عامل‌های  $C_0$  و  $C_1$  عدهای ثابت‌اند و برای هر مدل پس از انجام بهینه‌سازی ضرایب و ایجاد رابطه خطی بین متغیر وابسته و  $DCW$  مربوط به مولکول‌ها به‌دست می‌آیند. در واقع به‌کمک معادله ۲ می‌توان با داشتن  $DCW$  هر ساختار، فعالیت ( $pIC_{50}$ ) آن را پیش‌بینی کرد.

#### روش مونت کارلو

معادله ۱ برای محاسبه  $DCW(T, N)$ ، مربوط به هر ترکیب، به وزن همبستگی هر توصیفگر مولکولی نیاز دارد. این ضرایب به کمک روش بهینه‌یابی مونت کارلو به‌دست می‌آیند. تابع هدف مورد استفاده در این پژوهش که همان شاخص آرمانی همبستگی است، به‌صورت معادله ۳ تعریف می‌شود [۲۹].

$$TF = (r_T + r_{iT} - |r_T - r_{iT}| \times 0.1) + IIC \times 0.5 \quad (3)$$

که در آن،  $r_T$  و  $r_{iT}$  به ترتیب ضریب همبستگی برای سری یادگیری و یادگیری نامرئی است. ضریب آرمانی همبستگی برای سری واسنجی با استفاده از معادله ۴ محاسبه می‌شود.

$$IIC = R_{CAL} \times \frac{\min(-MAE_{CAL}, +MAE_{CAL})}{\max(-MAE_{CAL}, +MAE_{CAL})} \quad (4)$$

پایه گراف مولکولی، (۲) توصیف‌گرهای مبتنی بر SMILES و (۳) توصیف‌گرهای هیبریدی که از ترکیب هر دو گراف و SMILES محاسبه می‌شوند [۲۵]. در اینجا، برای ایجاد مدل از توصیف‌گرهای هیبریدی بدون هیدروژن استفاده شد [۲۶]. برای انتخاب توصیف‌گرهای مناسب از بین توصیف‌گرهای هیبریدی یادشده، برپایه جستجوی جامع برای هر مجموعه تصادفی از داده‌ها، چندین مدل متفاوت با گروه‌های متفاوت توصیف‌گرها ایجاد شد و نتیجه‌های مدل‌سازی با این توصیف‌گرها مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و از بین مدل‌های ایجاد شده، بهترین مجموعه توصیف‌گرها انتخاب شدند. معادله ۱ توصیف‌گرهای بهینه مولکولی را برای مدل  $pIC_{50}$  ترکیب‌های مهارکننده کلسترل استر ترانسفر<sup>۱</sup> پروتئین، نشان می‌دهد.

$$DCW(T, N) = \sum CW(S_K) + \sum CW(SS_K) + \sum CW(SSS_K) + CW(BOND) + CW(NOSP) + CW(HALO) + CW(HARD) + CW(PAIR) + CW(Cmax) + CW(Nmax) + CW(Omax) + CW(Smax) \quad (1)$$

در معادله ۱،  $DCW$ ، مجموع ضرایب همبستگی همه توصیف‌گرهای مولکولی مدل برای هر ترکیب،  $S_K$ ،  $SS_K$  و  $SSS_K$  ترکیبی از قطعه‌های تک عضوی، دو عضوی و سه عضوی هستند.  $BOND$  نشان‌دهنده حضور و یا عدم حضور پیوندهای متفاوت دوگانه (=)، سه‌گانه (#) و فضایی (@, @@) است.  $NOSP$  نشان‌دهنده حضور و یا عدم حضور اتم‌های نیتروژن، اکسیژن، گوگرد و فسفر در ساختار ترکیب‌ها است.  $HALO$  نشان‌دهنده حضور و یا عدم حضور هالوژن‌ها در ترکیب‌ها است.  $HARD$  مربوط به حضور  $BOND$ ،  $NOSP$  و  $HALO$  در SMILES ساختارها است. توصیف‌گرهای  $Cmax$ ،  $Nmax$ ،  $Omax$  و  $Smax$  به‌ترتیب، بیشینه تعداد حلقه‌ها، بیشینه تعداد نیتروژن، بیشینه تعداد اکسیژن، و بیشینه تعداد گوگرد در هر ساختار است.  $CW$ ، وزن

که  $\overline{\text{Defect}}_T$ ، میانگین نقص آماری برای سری آموزش است. نقص آماری (Defect) را می‌توان به‌عنوان مجموع نقص‌های آماری تمام ویژگی‌های موجود در نماد SMILES توصیف کرد (معادله ۹).

$$\text{Defect}_{\text{compound}} = \sum_{k=1}^{N_A} \text{Defect}_{A_k} \quad (9)$$

که  $N_A$ ، تعداد توصیفگرهای فعال برای یک ترکیب است. نقص آماری برای یک توصیفگر را می‌توان به‌صورت معادله ۱۰ تعریف کرد.

$$\text{Defect}_{A_k} = \frac{|P_T(A_k) - P_{\text{CAL}}(A_k)|}{N_T(A_k) + N_{\text{CAL}}(A_k)} \quad (A_k > 0) \quad (10)$$

$$\text{Defect}_{A_k} = 1 \quad (A_k = 0)$$

عامل‌های  $P_T(A_k)$  و  $P_{\text{CAL}}(A_k)$ ، به‌ترتیب احتمال یک توصیفگر در سری آموزش و واسنجی هستند.

#### اعتبارسنجی مدل

اعتبارسنجی آماری مدل‌های QSAR ایجادشده برپایه سه روش ارزیابی می‌شود: (۱) اعتبارسنجی داخلی یا اعتبارسنجی متقابل با تعیین  $R^2$ ،  $\text{dIC}$ ،  $\text{CCC}$ ،  $Q^2$  و  $F$  در مجموعه آموزشی، (۲) اعتبارسنجی خارجی با تعیین  $Q_{F1}^2$ ،  $Q_{F2}^2$ ،  $Q_{F3}^2$ ،  $MAE$ ،  $s$ ،  $C_p^2$  و  $\Delta r_m^2$  یا  $\overline{r_m^2}$  با استفاده از ترکیب‌های سری آزمون، و (۳) تصادفی‌سازی داده‌ها یا درهم آمیختگی  $Y$  (جدول ۲). رابطه ریاضی این عامل‌های آماری در مقاله‌ها ارائه [۱۳، ۱۶ و ۳۰ تا ۳۲] و در جدول ۲ خلاصه شده‌اند. در جدول ۲،  $Y_{\text{Obs}}$  نقطه پایانی مشاهده‌شده و  $Y_{\text{Pred}}$  نقطه پایانی پیش‌بینی شده است.  $R^2$  و  $R_0^2$  مقدارهای ضریب تعیین بین نقاط پایانی مشاهده‌شده و پیش‌بینی شده به‌ترتیب با و بدون در نظر گرفتن عرض از مبدأ هستند و  $R^2$  میانگین ضریب تعیین مدل‌های تصادفی‌سازی شده است.

داده‌های مربوط به جمع مقادیر مثبت و منفی  $\Delta_k$  که مشابه خطای مطلق میانگین است، با معادله‌های ۵ تا ۷ محاسبه می‌شوند.

$$-\text{MAE}_{\text{CLB}} = -\frac{1}{N} \sum_{y=1}^{N^-} |\Delta_k| \quad (\Delta_k < 0) \quad (5)$$

$$+\text{MAE}_{\text{CLB}} = +\frac{1}{N} \sum_{y=1}^{N^+} |\Delta_k| \quad (\Delta_k \geq 0) \quad (6)$$

$$\Delta_k = \text{Obs}_k - \text{Calc}_k \quad (7)$$

که در آن‌ها  $y$  تعداد MAEهای مثبت و منفی،  $N^-$  تعداد  $\Delta_k < 0$ ،  $N^+$  تعداد  $\Delta_k \geq 0$ ،  $\text{Obs}_k$  و  $\text{Calc}_k$  مقدارهای آزمایشی و محاسباتی نقطه پایانی ( $\text{pIC}_{50}$ ) است و  $k$  از ۱ تا  $N$  تغییر می‌کند.

#### دامنه کاربرد مدل

فضای فیزیکوشیمیایی، ساختاری یا زیستی، دانش یا اطلاعاتی که مجموعه آموزشی مدل برپایه آن ایجاد و برای پیش‌بینی ترکیب‌های جدید استفاده می‌شود، به‌عنوان دامنه کاربرد مدل شناخته می‌شود. با توجه به اصل سوم سازمان توسعه و همکاری اقتصادی (OECD)، دامنه کاربرد برای اعتبارسنجی مدل QSAR ایجادشده، توصیه می‌شود. در نرم افزار کورال، مدل QSAR مبتنی بر مونت کارلو، پراکندگی ویژگی‌های SMILES در سری‌های آموزش، آموزش نامرئی و واسنجی برای دستیابی به دامنه کاربرد استفاده می‌شود. اگر ترکیبی در گستره دامنه کاربرد قرار نگیرد، به‌عنوان یک داده پرت شناخته می‌شود و پیش‌بینی قابل اعتمادی از آن وجود ندارد. در نرم افزار کورال، اگر نابرابری زیر به‌دست آید، یک ترکیب در گستره دامنه کاربرد مدل قرار می‌گیرد، در غیر این صورت، به‌عنوان یک داده پرت شناخته می‌شود.

$$\text{Defect}_{\text{compound}} < 2 \times \overline{\text{Defect}}_T \quad (8)$$



رابطه کمی ساختار – فعالیت تعدادی از مشتق‌های فلاونوئیدی به عنوان ...

جدول ۲ معادله ریاضی معیارهای متفاوت آماری قابلیت پیش‌بینی برای مدل‌های ایجادشده با کورال

| نوع اعتبارسنجی      | معیار پتانسیل پیش‌بینی                                                                                                                     |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| داخلی               | $R^2 = 1 - \frac{\sum (Y_{obs} - Y_{prd})^2}{\sum (Y_{obs} - \bar{Y})^2}$                                                                  |
|                     | $Q^2 = 1 - \frac{\sum (Y_{prd} - Y_{obs})^2}{\sum (Y_{obs} - \bar{Y}_{train})^2}$                                                          |
| خارجی               | $Q_{F1}^2 = 1 - \frac{\sum (Y_{per(test)} - Y_{obs(test)})^2}{\sum (Y_{obs(test)} - \bar{Y}_{train})^2}$                                   |
|                     | $Q_{F2}^2 = 1 - \frac{\sum (Y_{prd(test)} - Y_{obs(test)})^2}{\sum (Y_{obs(test)} - \bar{Y}_{ext})^2}$                                     |
|                     | $Q_{F3}^2 = 1 - \frac{\sum \frac{(Y_{prd(test)} - Y_{obs(test)})^2}{n_{ext}}}{\sum \frac{(Y_{obs(test)} - \bar{Y}_{train})^2}{n_{train}}}$ |
|                     | $R_m^2 = R^2 \times \left(1 - \sqrt{R^2 - R_0^2}\right)$                                                                                   |
|                     | $CCC = \frac{2 \sum (X - \bar{X})(Y - \bar{Y})}{\sum (X - \bar{X})^2 + \sum (Y - \bar{Y})^2 + n((\bar{X} - \bar{Y})^2)}$                   |
|                     | $MAE = \frac{1}{n} \times \sum  Y_{obs} - Y_{prd} $                                                                                        |
| تصادفی‌سازی داده‌ها | $C_{Rp}^2 = R\sqrt{(R^2 - R_p^2)}$                                                                                                         |

## نتیجه‌ها و بحث

### مدل‌های QSAR

همبستگی (IIC) و روش مونت کارلو برای چهار توزیع تصادفی داده‌ها به سری‌های آموزش، آموزش نامرئی، واسنجی و مجموعه اعتبارسنجی محاسبه‌شده عبارت‌اند از:

مدل‌های QSAR برای ترکیب‌های مهارکننده کلاستریل استرترانسفر پروتئین، برپایه تابع هدف شاخص آرمانی

مدل به‌دست آمده از شکافت ۱:

$$pIC_{50} = 0.2862(\pm 0.0909) + 0.1542(\pm 0.0025) \times DCW(1, 11) \quad (11)$$

$$(n_{TRN} = 28, R_{TRN}^2 = 0.861; \quad n_{iTRN} = 28, R_{iTRN}^2 = 0.823; \\ n_{CAL} = 17, R_{CAL}^2 = 0.850; \quad n_{VAL} = 15, R_{VAL}^2 = 0.888)$$

مدل به‌دست آمده از شکافت ۲:

$$pIC_{50} = -0.2090(\pm 0.0746) + 0.0991(\pm 0.0011) \times DCW(1, 10) \quad (12)$$

$$(n_{TRN} = 29, R_{TRN}^2 = 0.907; \quad n_{iTRN} = 30, R_{iTRN}^2 = 0.867; \\ n_{CAL} = 18, R_{CAL}^2 = 0.721; \quad n_{VAL} = 11, R_{VAL}^2 = 0.912)$$

مدل به دست آمده از شکافت ۳:

$$pIC_{50} = -1.2488(\pm 0.0910) + 0.1793(\pm 0.0022) \times DCW(1, 11) \quad (13)$$

$$(n_{TRN} = 28, R_{TRN}^2 = 0.846; \quad n_{iTRN} = 27, R_{iTRN}^2 = 0.844; \\ n_{CAL} = 17, R_{CAL}^2 = 0.880; \quad n_{VAL} = 16, R_{VAL}^2 = 0.816)$$

مدل به دست آمده از شکافت ۴:

$$pIC_{50} = -2.2701(\pm 0.1051) + 0.1390(\pm 0.0017) \times DCW(1, 8) \quad (14)$$

$$(n_{TRN} = 29, R_{TRN}^2 = 0.868; \quad n_{iTRN} = 29, R_{iTRN}^2 = 0.868; \\ n_{CAL} = 18, R_{CAL}^2 = 0.820; \quad n_{VAL} = 12, R_{VAL}^2 = 0.746)$$

مدل پیشگویی کرد، آمده است. نمایش SMILES مربوط به مشتق‌های فلانوئید با مشخص کردن سری آموزش (+)، آموزش نامرئی (-)، واسنجی (#) و اعتبارسنجی (\*) نیز در این جدول نشان داده شده است. همچنین، دامنه کاربرد مدل برای هر ترکیب در مدل‌های ۱ تا ۴ برپایه معادله مقدار نقص<sup>۲</sup> (معادله ۱۰)، نشان داده شده است (Y نشان‌دهنده این است که ترکیب در دامنه کاربرد مدل وجود دارد و N نشان‌دهنده این است که ترکیب در دامنه کاربرد مدل وجود ندارد). درصد ترکیب‌ها در دامنه کاربرد مدل‌ها به ترتیب ۹۵، ۸۸، ۹۰ و ۸۵ درصد برای مدل‌های ۱ تا ۴ بود. این نشان داد که چهار مدل قادر به پیش‌بینی بیش از ۸۵ درصد از داده‌های جدید هستند.

شکل ۱ نمایش گرافیکی مقدارهای داده‌های  $pIC_{50}$  تجربی در برابر  $pIC_{50}$  پیش‌بینی‌شده چهار مدل را نشان می‌دهند. همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد، همخوانی خوبی بین داده‌های تجربی و پیش‌بینی‌شده در مدل‌های پیشنهادی وجود دارد. این نتیجه‌ها تأیید می‌کنند که همه مدل‌های QSAR ساخته‌شده، قابل اعتماد هستند و به خوبی برازش شده‌اند.

ویژگی‌های آماری مدل‌های QSAR ایجاد و محاسبه‌شده برپایه معادله‌های ۱۱ تا ۱۴ در جدول ۳ نشان داده شده است. این جدول نشان می‌دهد که همه مدل‌های QSAR تولیدشده از نقطه نظر آماری مناسب هستند و با الزامات معیارهای اعتبارسنجی متفاوت همخوانی دارند. استحکام مدل‌های QSAR ایجادشده با مقدارهای عددی  $R^2$  و  $Q^2$  که بیش از ۰/۷ و ۰/۶ بودند نشان داده شد [۳۰]. افزون‌براین، مقدار عددی  $R_m^2$  برای مجموعه اعتبارسنجی همه مدل‌های QSAR طراحی‌شده رضایت‌بخش بود و از معیارهای پیشنهادی روی<sup>۱</sup> و همکارانش پیروی می‌کند [۳۱]. قابل‌اعتماد بودن مدل‌های QSAR ساخته‌شده نیز با آزمون تصادفی‌سازی Y تأیید شد [۳۲]. پس از چندین بار تکرار، مدل‌های تصادفی جدید توسعه یافتند که مقدار  $R^2$  همه آن‌ها کمتر از ۰/۱ بود. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که همبستگی بین  $pIC_{50}$  و توصیفگرهای مولکولی برپایه همبستگی تصادفی نیست. افزون‌براین، برای چهار مدل،  $CR_p^2$  بیشتر از ۰/۷۰ به دست آمد، که همبستگی غیرشاسی مدل‌های توسعه‌یافته را تأیید می‌کند [۳۲].

نتایج  $pIC_{50}$  تجربی که از مقالات معتبر استخراج شده و نتایج پیشگویی چهار مدل در جدول ۴ ارائه شده‌اند. افزون‌برآن، مقدارهای DCW مربوط به هر ترکیب که با قراردادن آن‌ها در معادله‌های ۱۱ تا ۱۴، می‌توان  $pIC_{50}$  را برای هر ترکیب در هر

1. Roy

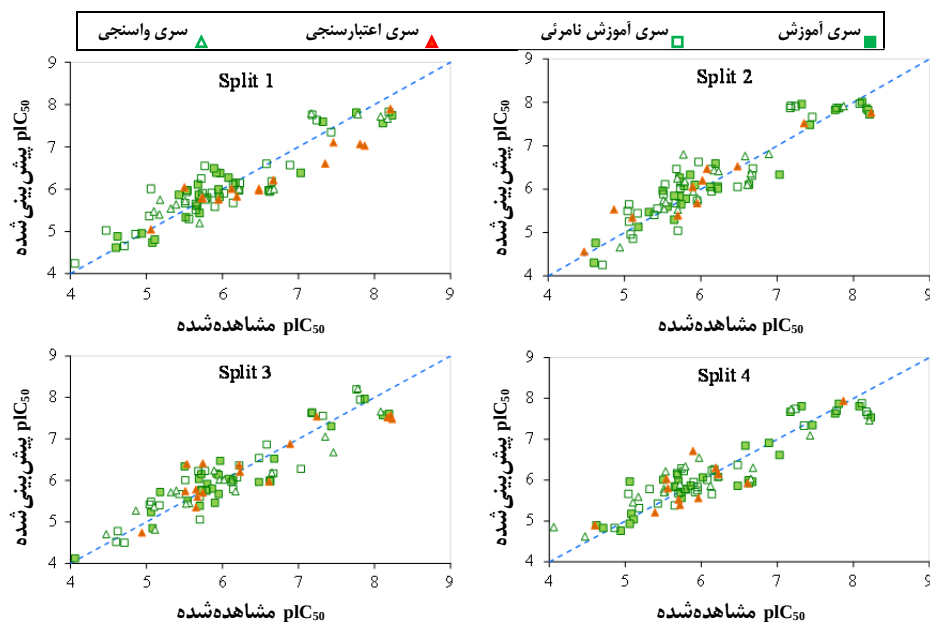
2. Defect value

رابطه کمی ساختار – فعالیت تعدادی از مشتق‌های فلالونوئیدی به عنوان ...

جدول ۳ ویژگی‌های آماری برای مدل‌های QSAR مربوط به اثر مهارکنندگی مشتق‌های فلالونوئید برپایه تابع هدف شاخص آرمانی همبستگی برای شکافت‌های متفاوت

| مدل* | سری          | n  | R <sup>2</sup> | RMSE  | Q <sup>2</sup> | Q <sup>2</sup> <sub>F1</sub> | Q <sup>2</sup> <sub>F2</sub> | Q <sup>2</sup> <sub>F3</sub> | CCC   | IIC   | تصادفی سازی Y | cR <sup>2</sup> <sub>p</sub> | R <sup>2</sup> <sub>m</sub> | ΔR <sup>2</sup> <sub>m</sub> |
|------|--------------|----|----------------|-------|----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------|-------|---------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| ۱    | آموزش        | ۲۸ | ۰/۸۶۱          | ۰/۳۴۹ | ۰/۸۰۷          |                              |                              |                              | ۰/۹۲۵ | ۰/۶۹۶ | ۰/۰۱۲         | ۰/۸۵۵                        |                             |                              |
|      | آموزش نامرئی | ۲۸ | ۰/۸۲۳          | ۰/۴۰۰ | ۰/۸۰۲          |                              |                              |                              | ۰/۹۰۳ | ۰/۵۹۳ | ۰/۰۳۵         | ۰/۸۰۵                        |                             |                              |
|      | واستجی       | ۱۷ | ۰/۸۵۰          | ۰/۴۰۶ | ۰/۷۹۷          | ۰/۸۵۵                        | ۰/۸۴۸                        | ۰/۸۱۷                        | ۰/۹۱۴ | ۰/۹۲۱ | ۰/۰۵۶         | ۰/۸۲۱                        | ۰/۷۴۵                       | ۰/۱۴۳                        |
|      | اعتبارسنجی   | ۱۵ | ۰/۸۸۸          | ۰/۴۷۸ | ۰/۸۴۳          |                              |                              |                              | ۰/۸۵۱ | ۰/۴۸۹ | ۰/۰۶۶         |                              | ۰/۶۷۹                       | ۰/۱۴۹                        |
| ۲    | آموزش        | ۲۹ | ۰/۹۰۷          | ۰/۳۳۱ | ۰/۸۹۴          |                              |                              |                              | ۰/۹۵۱ | ۰/۸۸۹ | ۰/۰۳۹         | ۰/۸۹۲                        |                             |                              |
|      | آموزش نامرئی | ۳۰ | ۰/۸۶۷          | ۰/۴۲۶ | ۰/۸۴۸          |                              |                              |                              | ۰/۹۱۵ | ۰/۶۷۳ | ۰/۰۱۴         | ۰/۸۶۰                        |                             |                              |
|      | واستجی       | ۱۸ | ۰/۷۲۱          | ۰/۳۸۰ | ۰/۶۴۷          | ۰/۶۸۴                        | ۰/۶۸۳                        | ۰/۸۷۱                        | ۰/۸۴۵ | ۰/۸۴۸ | ۰/۰۳۷         | ۰/۷۰۲                        | ۰/۴۹۸                       | ۰/۲۳۴                        |
|      | اعتبارسنجی   | ۱۱ | ۰/۹۱۲          | ۰/۳۳۸ | ۰/۸۵۹          |                              |                              |                              | ۰/۹۴۴ | ۰/۶۶۵ | ۰/۰۹۱         |                              | ۰/۷۸۷                       | ۰/۰۹۷                        |
| ۳    | آموزش        | ۲۸ | ۰/۸۴۶          | ۰/۳۷۰ | ۰/۸۲۲          |                              |                              |                              | ۰/۹۱۶ | ۰/۷۹۷ | ۰/۰۱۷         | ۰/۸۳۷                        |                             |                              |
|      | آموزش نامرئی | ۲۷ | ۰/۸۴۴          | ۰/۳۷۶ | ۰/۸۲۷          |                              |                              |                              | ۰/۹۱۹ | ۰/۸۴۱ | ۰/۰۳۲         | ۰/۸۲۸                        |                             |                              |
|      | واستجی       | ۱۷ | ۰/۸۸۰          | ۰/۳۷۷ | ۰/۸۲۲          | ۰/۸۷۶                        | ۰/۸۷۶                        | ۰/۸۳۷                        | ۰/۹۱۷ | ۰/۹۳۷ | ۰/۰۷۹         | ۰/۸۳۹                        | ۰/۷۶۹                       | ۰/۱۲۱                        |
|      | اعتبارسنجی   | ۱۶ | ۰/۸۱۶          | ۰/۴۷۰ | ۰/۷۶۲          |                              |                              |                              | ۰/۸۸۲ | ۰/۷۵۲ | ۰/۱۲۱         |                              | ۰/۶۵۵                       | ۰/۱۸۷                        |
| ۴    | آموزش        | ۲۹ | ۰/۸۶۸          | ۰/۳۸۶ | ۰/۸۵۰          |                              |                              |                              | ۰/۹۲۹ | ۰/۸۶۹ | ۰/۰۶۲         | ۰/۸۳۶                        |                             |                              |
|      | آموزش نامرئی | ۲۹ | ۰/۸۶۸          | ۰/۳۴۱ | ۰/۸۴۶          |                              |                              |                              | ۰/۹۲۴ | ۰/۵۹۹ | ۰/۰۴۳         | ۰/۸۴۶                        |                             |                              |
|      | واستجی       | ۱۸ | ۰/۸۲۰          | ۰/۴۷۶ | ۰/۷۴۷          | ۰/۸۰۰                        | ۰/۷۸۴                        | ۰/۷۷۸                        | ۰/۸۶۷ | ۰/۹۰۵ | ۰/۰۸۵         | ۰/۷۷۶                        | ۰/۵۹۳                       | ۰/۲۱۴                        |
|      | اعتبارسنجی   | ۱۲ | ۰/۷۴۶          | ۰/۴۱۴ | ۰/۶۰۵          |                              |                              |                              | ۰/۸۶۳ | ۰/۷۷۵ | ۰/۰۹۶         |                              | ۰/۶۴۶                       | ۰/۰۱۷                        |

\* به‌دست‌آمده از شکافت



شکل ۱ نمایش همبستگی بین pIC<sub>50</sub> آزمایشی و محاسباتی برای مدل‌های ۱ تا ۴

جدول ۴ نمایش SMILES مربوط به مشتق‌های فلاونوئید با مشخص کردن سری آموزش (+)، آموزش نامرئی (-)، واسنجی (#) و اعتبارسنجی (\*) و نتیجه‌های آزمایشی و پیش‌گویی هر چهار مدل (قرارگرفتن و قرارنگرفتن در دامنه کاربردی مدل به‌ترتیب با Y و N نشان داده شده است).

| شماره | SMILES                                                  | شکافت |   |   |   | pIC <sub>50</sub><br>آزمایشی | شکافت      |       |       |       |                           |      |      |      |                  |   |   |   |
|-------|---------------------------------------------------------|-------|---|---|---|------------------------------|------------|-------|-------|-------|---------------------------|------|------|------|------------------|---|---|---|
|       |                                                         |       |   |   |   |                              | DCW (T, N) |       |       |       | پیشگویی pIC <sub>50</sub> |      |      |      | دامنه کاربرد مدل |   |   |   |
|       |                                                         | ۱     | ۲ | ۳ | ۴ |                              | ۱          | ۲     | ۳     | ۴     | ۱                         | ۲    | ۳    | ۴    | ۱                | ۲ | ۳ | ۴ |
| ۱     | O=C1C=C(Oc2cc(CCCCCCCCN3CCCC3)ccc12)c4ccc(cc4)c5ccccc5  | +     | # | # | * | ۵٫۹۶                         | ۳۵٫۸۵      | ۶۰٫۳۴ | ۶۲٫۹۲ | ۵۶٫۳۵ | ۵٫۸۲                      | ۵٫۷۸ | ۶٫۰۳ | ۵٫۵۶ | Y                | Y | Y | Y |
| ۲     | COc1ccccc1C2=CC(=O)c3ccc(CCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2          | *     | - | + | * | ۶٫۱۹                         | ۳۵٫۹۳      | ۶۸٫۵۱ | ۶۳٫۲۳ | ۶۱٫۶۸ | ۵٫۸۳                      | ۶٫۵۹ | ۶٫۰۷ | ۶٫۳۰ | Y                | Y | Y | Y |
| ۳     | COc1cccc(c1)C2=CC(=O)c3ccc(CCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2        | +     | # | # | - | ۶٫۱۷                         | ۳۸٫۰۲      | ۶۶٫۹۸ | ۶۱٫۰۷ | ۶۱٫۳۸ | ۶٫۱۵                      | ۶٫۴۳ | ۵٫۷۴ | ۶٫۲۶ | Y                | Y | Y | Y |
| ۴     | COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(CCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2        | -     | - | # | - | ۵٫۷۷                         | ۴۰٫۶۰      | ۷۰٫۶۷ | ۶۴٫۲۶ | ۶۱٫۱۰ | ۶٫۵۵                      | ۶٫۸۰ | ۶٫۲۳ | ۶٫۲۲ | Y                | Y | Y | Y |
| ۵     | COc1ccc(cc1OC)C2=CC(=O)c3ccc(CCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2      | +     | * | + | - | ۶٫۰۸                         | ۳۸٫۸۰      | ۶۷٫۳۲ | ۶۳٫۰۳ | ۵۹٫۵۴ | ۶٫۲۷                      | ۶٫۴۷ | ۶٫۰۴ | ۶٫۱۰ | Y                | Y | Y | Y |
| ۶     | COc1cc(cc(OC)c1OC)C2=CC(=O)c3ccc(CCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2  | +     | - | + | # | ۵٫۹۷                         | ۳۹٫۴۷      | ۶۸٫۹۰ | ۶۵٫۸۰ | ۶۳٫۴۶ | ۶٫۳۸                      | ۶٫۶۳ | ۶٫۴۷ | ۶٫۵۵ | Y                | Y | N | Y |
| ۷     | O=C1C=C(Oc2cc(CCCCCCCCN3CCCC3)ccc12)c4ccccc4Oc5ccccc5   | +     | # | - | + | ۵٫۷۰                         | ۳۵٫۵۵      | ۵۷٫۸۳ | ۶۰٫۱۹ | ۵۹٫۲۲ | ۵٫۷۷                      | ۵٫۵۳ | ۵٫۶۰ | ۵٫۹۶ | Y                | Y | Y | Y |
| ۸     | Oc1ccccc1C2=CC(=O)c3ccc(CCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2           | -     | - | - | # | ۵٫۵۱                         | ۳۴٫۹۰      | ۶۱٫۴۱ | ۶۲٫۸۰ | ۵۷٫۹۸ | ۵٫۶۷                      | ۵٫۸۸ | ۶٫۰۱ | ۵٫۷۹ | Y                | Y | Y | Y |
| ۹     | O=C1C=C(Oc2cc(CCCCCCCCN3CCCC3)ccc12)c4cccc(Oc5ccccc5)c4 | +     | + | + | + | ۵٫۸۰                         | ۳۵٫۷۵      | ۶۰٫۳۴ | ۶۲٫۲۱ | ۵۷٫۸۵ | ۵٫۸۰                      | ۵٫۷۸ | ۵٫۹۲ | ۵٫۷۷ | Y                | Y | N | Y |
| ۱۰    | Oc1cccc(c1)C2=CC(=O)c3ccc(CCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2         | +     | - | + | - | ۵٫۹۵                         | ۳۶٫۹۹      | ۵۹٫۸۸ | ۶۰٫۶۵ | ۵۷٫۶۸ | ۵٫۹۹                      | ۵٫۷۳ | ۵٫۶۷ | ۵٫۷۵ | Y                | Y | Y | Y |
| ۱۱    | O=C1C=C(Oc2cc(CCCCCCCCN3CCCC3)ccc12)c4ccc(Oc5ccccc5)cc4 | #     | + | - | * | ۵٫۷۲                         | ۳۵٫۹۹      | ۶۰٫۹۲ | ۶۱٫۲۹ | ۵۵٫۱۵ | ۵٫۸۴                      | ۵٫۸۳ | ۵٫۷۷ | ۵٫۴۰ | Y                | Y | Y | Y |
| ۱۲    | Oc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(CCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2         | +     | + | + | - | ۵٫۹۲                         | ۳۹٫۵۷      | ۶۳٫۵۷ | ۶۳٫۸۳ | ۵۷٫۴۰ | ۶٫۳۹                      | ۶٫۱۰ | ۶٫۱۷ | ۵٫۷۱ | Y                | Y | Y | Y |
| ۱۳    | Cc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(CCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2         | -     | # | + | - | ۵٫۹۰                         | ۳۴٫۲۵      | ۶۲٫۰۴ | ۵۹٫۳۰ | ۵۹٫۱۲ | ۵٫۵۹                      | ۵٫۹۴ | ۵٫۴۷ | ۵٫۹۵ | Y                | Y | Y | Y |
| ۱۴    | Clc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(CCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2        | *     | * | + | - | ۵٫۹۵                         | ۳۵٫۴۶      | ۵۹٫۳۵ | ۶۳٫۶۲ | ۵۸٫۲۷ | ۵٫۷۶                      | ۵٫۶۸ | ۶٫۱۳ | ۵٫۸۳ | Y                | Y | Y | Y |
| ۱۵    | Brc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(CCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2        | +     | - | - | * | ۵٫۶۷                         | ۳۴٫۴۸      | ۵۹٫۳۵ | ۶۰٫۲۱ | ۵۸٫۲۷ | ۵٫۶۱                      | ۵٫۶۸ | ۵٫۶۱ | ۵٫۸۳ | Y                | Y | Y | Y |
| ۱۶    | O=C1C=C(Oc2cc(CCCCCCCCN3CCCC3)ccc12)c4ccc(cc4)N5CCCC5   | -     | + | + | + | ۵٫۸۶                         | ۳۶٫۴۴      | ۶۵٫۸۹ | ۶۱٫۵۰ | ۵۸٫۵۵ | ۵٫۹۱                      | ۶٫۳۳ | ۵٫۸۱ | ۵٫۸۷ | Y                | N | Y | Y |
| ۱۷    | O=C1C=C(Oc2cc(CCCCCCCCN3CCCC3)ccc12)c4cccc5ccccc45      | -     | - | - | + | ۶٫۱۴                         | ۳۷٫۷۴      | ۶۲٫۰۳ | ۶۲٫۸۵ | ۵۷٫۰۵ | ۶٫۱۱                      | ۵٫۹۴ | ۶٫۰۱ | ۵٫۶۶ | N                | Y | Y | Y |
| ۱۸    | O=C1C=C(Oc2cc(CCCCCCCCN3CCCC3)ccc12)c4ccc(cc4)c5ccccc5  | #     | + | # | - | ۵٫۳۲                         | ۳۴٫۰۷      | ۵۷٫۲۸ | ۶۰٫۹۲ | ۵۷٫۹۱ | ۵٫۵۴                      | ۵٫۴۷ | ۵٫۷۲ | ۵٫۷۸ | Y                | Y | Y | Y |
| ۱۹    | CN(C)c1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(CCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2     | #     | - | - | - | ۵٫۷۰                         | ۳۱٫۸۵      | ۵۲٫۹۲ | ۵۶٫۶۵ | ۵۷٫۱۳ | ۵٫۲۰                      | ۵٫۰۴ | ۵٫۰۶ | ۵٫۶۷ | N                | Y | Y | Y |
| ۲۰    | CCN(CC)CCCCOc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(cc3)N(C)C        | -     | + | + | + | ۵٫۶۵                         | ۳۴٫۷۶      | ۶۱٫۰۲ | ۶۱٫۳۳ | ۵۸٫۳۶ | ۵٫۶۵                      | ۵٫۸۴ | ۵٫۷۸ | ۵٫۸۴ | Y                | Y | Y | Y |

| شکافت            |   |   |   |                           |      |      |      |            |        |       |       | pIC <sub>50</sub><br>آزمایشی | شکافت |   |   |   | SMILES                                                         | شماره |
|------------------|---|---|---|---------------------------|------|------|------|------------|--------|-------|-------|------------------------------|-------|---|---|---|----------------------------------------------------------------|-------|
| دامنه کاربرد مدل |   |   |   | پیشگویی pIC <sub>50</sub> |      |      |      | DCW (T, N) |        |       |       |                              |       |   |   |   |                                                                |       |
| ۴                | ۳ | ۲ | ۱ | ۴                         | ۳    | ۲    | ۱    | ۴          | ۳      | ۲     | ۱     |                              | ۴     | ۳ | ۲ | ۱ |                                                                |       |
| Y                | Y | Y | N | ۵,۸۰                      | ۵,۴۶ | ۵,۵۹ | ۵,۲۹ | ۵۸,۰۶      | ۵۹,۲۴  | ۵۸,۴۸ | ۳۲,۴۶ | ۵,۵۶                         | *     | # | + | - | CN(C)c1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCN4CCCC4)cc3O2               | ۲۱    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۷۳                      | ۵,۴۴ | ۵,۵۴ | ۵,۳۳ | ۵۷,۵۶      | ۵۹,۱۳  | ۵۷,۹۹ | ۳۲,۶۹ | ۵,۵۲                         | #     | # | # | + | CN(C)c1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCN4CCCC4)cc3O2               | ۲۲    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۱۸                      | ۴,۸۵ | ۴,۹۶ | ۴,۷۴ | ۵۳,۵۷      | ۵۵,۲۲  | ۵۲,۰۷ | ۲۸,۸۵ | ۵,۰۸                         | +     | + | - | + | CN(CCCCCOc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(cc3)N(C)C)Cc4cccc4         | ۲۳    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۷۰                      | ۵,۷۴ | ۵,۷۴ | ۵,۷۲ | ۵۷,۳۶      | ۶۱,۱۰  | ۶۰,۰۲ | ۳۵,۲۳ | ۵,۵۱                         | #     | * | # | # | CCN(CC)CCCCCOc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(cc3)N(C)C              | ۲۴    |
| N                | N | N | Y | ۵,۶۶                      | ۵,۴۲ | ۵,۴۹ | ۵,۳۷ | ۵۷,۰۷      | ۵۹,۰۱  | ۵۷,۴۹ | ۳۲,۹۳ | ۵,۰۴                         | -     | - | - | - | CN(C)c1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCCN4CCCC4)cc3O2              | ۲۵    |
| N                | Y | Y | Y | ۵,۵۹                      | ۵,۴۰ | ۵,۴۴ | ۵,۴۰ | ۵۶,۵۷      | ۵۸,۸۹  | ۵۶,۹۹ | ۳۳,۱۶ | ۵,۱۷                         | #     | - | - | # | CN(C)c1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCCN4CCCC4)cc3O2              | ۲۶    |
| N                | N | Y | Y | ۵,۰۴                      | ۴,۸۲ | ۴,۸۶ | ۴,۸۱ | ۵۲,۵۷      | ۵۵,۰۹  | ۵۱,۰۷ | ۲۹,۳۲ | ۵,۱۱                         | +     | # | - | + | CN(CCCCCCOc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(cc3)N(C)C)Cc4cccc4        | ۲۷    |
| Y                | Y | Y | N | ۵,۵۶                      | ۵,۷۱ | ۵,۶۵ | ۵,۷۹ | ۵۶,۳۶      | ۶۰,۸۶  | ۵۹,۰۲ | ۳۵,۷۰ | ۵,۷۴                         | +     | * | + | * | CCN(CC)CCCCCCCCOc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(cc3)N(C)C           | ۲۸    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۵۲                      | ۵,۳۹ | ۵,۳۹ | ۵,۴۴ | ۵۶,۰۷      | ۵۸,۷۸  | ۵۶,۴۹ | ۳۳,۴۰ | ۵,۷۰                         | *     | + | * | + | CN(C)c1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2            | ۲۹    |
| Y                | N | Y | Y | ۵,۴۵                      | ۵,۳۷ | ۵,۳۴ | ۵,۴۷ | ۵۵,۵۷      | ۵۸,۶۶  | ۵۵,۹۹ | ۳۳,۶۳ | ۵,۱۰                         | #     | # | * | # | CN(C)c1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2            | ۳۰    |
| Y                | N | Y | Y | ۴,۹۰                      | ۴,۷۸ | ۴,۷۶ | ۴,۸۸ | ۵۱,۵۷      | ۵۴,۸۶  | ۵۰,۰۷ | ۲۹,۷۹ | ۴,۶۲                         | +     | - | + | + | CN(CCCCCCOc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(cc3)N(C)C)Cc4cccc4        | ۳۱    |
| Y                | N | Y | Y | ۵,۴۳                      | ۵,۶۷ | ۵,۵۵ | ۵,۸۷ | ۵۵,۳۶      | ۶۰,۶۰۳ | ۵۸,۰۲ | ۳۶,۱۶ | ۵,۴۳                         | -     | - | - | + | CCN(CC)CCCCCCCCCOc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(cc3)N(C)C          | ۳۲    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۳۸                      | ۵,۳۵ | ۵,۳۰ | ۵,۵۱ | ۵۵,۰۷      | ۵۸,۵۴  | ۵۵,۴۹ | ۳۳,۸۶ | ۵,۶۵                         | -     | * | + | - | CN(O)c1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCCCCCCN4CCCC4)cc3O2          | ۳۳    |
| Y                | Y | Y | Y | ۴,۷۶                      | ۴,۷۴ | ۴,۶۶ | ۴,۹۵ | ۵۰,۵۷      | ۶۲,۵۴  | ۴۹,۰۷ | ۳۰,۲۶ | ۴,۹۴                         | +     | * | # | + | CN(CCCCCCCCCCOc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(cc3)N(C)C)Cc4cccc4    | ۳۴    |
| Y                | Y | Y | Y | ۴,۶۲                      | ۴,۷۱ | ۴,۵۶ | ۵,۰۳ | ۴۹,۵۷      | ۵۴,۴۹  | ۴۸,۰۷ | ۳۰,۷۳ | ۴,۴۷                         | #     | # | * | - | CN(CCCCCCCCCCCCCOc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(cc3)N(C)C)Cc4cccc4 | ۳۵    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۳۴                      | ۶,۶۸ | ۷,۶۶ | ۷,۱۰ | ۶۹,۱۶      | ۶۷,۱۶  | ۷۹,۳۳ | ۴۴,۱۹ | ۷,۴۶                         | +     | # | - | * | COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(O)cc3O2                             | ۳۶    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۰۹                      | ۷,۳۱ | ۷,۴۸ | ۷,۳۵ | ۶۷,۳۷      | ۷۱,۲۰  | ۷۷,۴۸ | ۴۵,۷۸ | ۷,۴۳                         | #     | + | + | - | COc1cc(cc(OC)c1OC)C2=CC(=O)c3ccc(O)cc3O2                       | ۳۷    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۳۳                      | ۷,۰۶ | ۷,۵۲ | ۶,۶۱ | ۶۹,۰۸      | ۶۹,۵۹  | ۷۷,۸۹ | ۴۰,۹۶ | ۷,۳۵                         | -     | # | * | * | COc1ccc(cc1OC)C2=CC(=O)c3ccc(O)cc3O2                           | ۳۸    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۸۸                      | ۷,۵۷ | ۸,۰۱ | ۷,۵۶ | ۷۳,۰۳      | ۷۲,۹۳  | ۸۲,۸۱ | ۴۷,۱۵ | ۸,۱۱                         | -     | + | + | + | COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCN4CCC(C)CC4)cc3O2               | ۳۹    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۸۱                      | ۷,۶۶ | ۷,۹۷ | ۷,۷۲ | ۷۲,۵       | ۷۳,۵۱  | ۸۲,۴۴ | ۴۸,۱۸ | ۸,۰۸                         | +     | # | - | # | COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCN4CCN(CCO)CC4)cc3O2             | ۴۰    |

| شکافت            |   |   |   |                           |      |      |      |            |       |       |       | pIC <sub>50</sub><br>آزمایشی | شکافت |   |   |   | SMILES                                                   | شماره |
|------------------|---|---|---|---------------------------|------|------|------|------------|-------|-------|-------|------------------------------|-------|---|---|---|----------------------------------------------------------|-------|
| دامنه کاربرد مدل |   |   |   | پیشگویی pIC <sub>50</sub> |      |      |      | DCW (T, N) |       |       |       |                              |       |   |   |   |                                                          |       |
| ۴                | ۳ | ۲ | ۱ | ۴                         | ۳    | ۲    | ۱    | ۴          | ۳     | ۲     | ۱     |                              | ۴     | ۳ | ۲ | ۱ |                                                          |       |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۹۴                      | ۷,۹۷ | ۷,۹۱ | ۷,۰۳ | ۷۳,۴۵      | ۷۵,۴۸ | ۸۱,۸۸ | ۴۳,۷۰ | ۷,۸۷                         | *     | + | # | * | COc1ccc(cc1OC)C2=CC(=O)c3ccc(OCCN4CCC(C)CC4)cc3O2        | ۴۱    |
| Y                | Y | N | Y | ۷,۷۰                      | ۸,۲۲ | ۷,۸۷ | ۷,۷۷ | ۷۱,۷۴      | ۷۷,۰۹ | ۸۱,۴۷ | ۴۸,۵۲ | ۷,۷۸                         | -     | # | - | # | COc1cc(cc(OC)c1OC)C2=CC(=O)c3ccc(OCCN4CCC(C)CC4)cc3O2    | ۴۲    |
| Y                | Y | N | Y | ۷,۸۷                      | ۷,۹۵ | ۷,۸۶ | ۷,۰۶ | ۷۲,۹۵      | ۷۵,۳۶ | ۸۱,۳۸ | ۴۳,۹۳ | ۷,۸۱                         | +     | - | + | * | COc1ccc(cc1OC)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCN4CCC(C)CC4)cc3O2       | ۴۳    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۶۳                      | ۸,۲۰ | ۷,۸۲ | ۷,۸۱ | ۷۱,۳۴      | ۷۶,۹۷ | ۸۰,۹۷ | ۴۸,۷۵ | ۷,۷۶                         | +     | - | + | + | COc1cc(cc(OC)c1OC)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCN4CCC(C)CC4)cc3O2   | ۴۴    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۸۱                      | ۷,۵۶ | ۷,۹۶ | ۷,۶۰ | ۷۲,۵۳      | ۷۲,۸۲ | ۸۲,۳۱ | ۴۷,۳۹ | ۷,۳۲                         | +     | - | + | + | COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCN4CCC(C)CC4)cc3O2        | ۴۵    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۷۴                      | ۷,۶۴ | ۷,۹۲ | ۷,۷۶ | ۷۲,۰۰      | ۷۳,۳۹ | ۸۱,۹۴ | ۴۸,۴۱ | ۷,۱۸                         | #     | + | - | - | COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCN4CCN(CCO)CC4)cc3O2       | ۴۶    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۷۴                      | ۷,۵۴ | ۷,۹۱ | ۷,۶۳ | ۷۲,۰۳      | ۷۲,۷۰ | ۸۱,۸۱ | ۴۷,۶۲ | ۷,۲۴                         | -     | * | - | - | COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCCN4CCC(C)CC4)cc3O2       | ۴۷    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۶۷                      | ۷,۶۳ | ۷,۸۷ | ۷,۷۹ | ۷۱,۵۱      | ۷۳,۲۷ | ۸۱,۴۴ | ۴۸,۶۴ | ۷,۱۷                         | +     | - | - | # | COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCCN4CCN(CCO)CC4)cc3O2     | ۴۸    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۶۷                      | ۷,۵۲ | ۷,۸۶ | ۷,۶۷ | ۷۱,۵۳      | ۷۲,۵۸ | ۸۱,۳۱ | ۴۷,۸۶ | ۸,۱۷                         | -     | * | + | # | COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCCN4CCC(C)CC4)cc3O2       | ۴۹    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۶۰                      | ۷,۶۱ | ۷,۸۲ | ۷,۸۳ | ۷۱,۰۱      | ۷۳,۱۶ | ۸۰,۹۴ | ۴۸,۸۸ | ۸,۱۹                         | -     | + | + | - | COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCCN4CCN(CCO)CC4)cc3O2     | ۵۰    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۵۳                      | ۷,۴۸ | ۷,۷۶ | ۷,۷۴ | ۷۰,۵۳      | ۷۲,۳۵ | ۸۰,۳۱ | ۴۸,۳۲ | ۸,۲۳                         | +     | * | * | + | COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCCCCN4CCC(C)CC4)cc3O2     | ۵۱    |
| Y                | Y | Y | Y | ۷,۴۶                      | ۷,۵۷ | ۷,۷۲ | ۷,۹۰ | ۷۰,۰۱      | ۷۲,۹۲ | ۷۹,۹۵ | ۴۹,۳۵ | ۸,۲۱                         | #     | * | + | * | COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3ccc(OCCCCCCCN4CCN(CCO)CC4)cc3O2   | ۵۲    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۲۱                      | ۵,۷۶ | ۵,۴۰ | ۵,۶۴ | ۵۳,۸۲      | ۶۱,۲۱ | ۵۶,۵۵ | ۳۴,۷۱ | ۵,۳۹                         | *     | # | - | # | COc1cc2OC(=CC(=O)c2cc1OC)c3ccc(cc3)[O]4CCN(Cc5ccccc5)CC4 | ۵۳    |
| Y                | Y | Y | Y | ۴,۸۳                      | ۵,۲۷ | ۵,۵۳ | ۴,۹۴ | ۵۱,۰۹      | ۵۸,۰۴ | ۵۷,۸۶ | ۳۰,۱۵ | ۴,۸۶                         | -     | # | * | - | COc1cc2OC(=CC(=O)c2cc1OC)c3ccc(OCC4CCN(Cc5ccccc5)CC4)cc3 | ۵۴    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۳۱                      | ۵,۷۲ | ۵,۱۲ | ۵,۷۵ | ۵۴,۵۵      | ۶۰,۹۵ | ۵۳,۷۶ | ۳۵,۴۲ | ۵,۱۸                         | -     | + | + | # | COc1cc2OC(=CC(=O)c2cc1OC)c3cccc(c3)[O]4CCN(Cc5ccccc5)CC4 | ۵۵    |
| Y                | Y | Y | Y | ۴,۹۳                      | ۵,۲۳ | ۵,۲۵ | ۵,۰۵ | ۵۱,۸۲      | ۵۷,۷۹ | ۵۵,۰۶ | ۳۰,۸۶ | ۵,۰۶                         | +     | + | - | * | COc1cc2OC(=CC(=O)c2cc1OC)c3cccc(OCC4CCN(Cc5ccccc5)CC4)c3 | ۵۶    |
| Y                | Y | N | Y | ۶,۶۱                      | ۶,۲۸ | ۶,۳۳ | ۶,۳۸ | ۶۳,۹۰      | ۶۴,۵۷ | ۶۵,۹۳ | ۳۹,۵۲ | ۷,۰۳                         | +     | - | + | + | COc1cc2OC=C(C(=O)c2cc1OC)c3ccc(cc3)[O]4CCN(Cc5ccccc5)CC4 | ۵۷    |
| Y                | Y | N | Y | ۶,۲۳                      | ۵,۷۹ | ۶,۴۶ | ۵,۶۸ | ۶۱,۱۷      | ۶۱,۴۱ | ۶۷,۳  | ۳۴,۹۶ | ۶,۱۴                         | -     | - | - | - | COc1cc2OC=C(C(=O)c2cc1OC)c3ccc(OCC4CCN(Cc5ccccc5)CC4)cc3 | ۵۸    |
| Y                | Y | Y | Y | ۶,۷۱                      | ۶,۲۴ | ۶,۰۵ | ۶,۴۹ | ۶۴,۶۴      | ۶۴,۳۲ | ۶۳,۱۳ | ۴۰,۲۳ | ۵,۸۹                         | *     | # | * | + | COc1cc2OC=C(C(=O)c2cc1OC)c3cccc(c3)[O]4CCN(Cc5ccccc5)CC4 | ۵۹    |
| N                | Y | N | Y | ۶,۳۴                      | ۵,۷۵ | ۶,۱۸ | ۵,۷۹ | ۶۱,۹۱      | ۶۱,۱۵ | ۶۴,۴۳ | ۳۵,۶۷ | ۵,۷۹                         | #     | - | # | # | COc1cc2OC=C(C(=O)c2cc1OC)c3cccc(OCC4CCN(Cc5ccccc5)CC4)c3 | ۶۰    |

| شکافت            |   |   |   |                           |      |      |      |            |       |       |       | pIC <sub>50</sub><br>آزمایشی | شکافت |   |   |   | SMILES                                            | شماره |
|------------------|---|---|---|---------------------------|------|------|------|------------|-------|-------|-------|------------------------------|-------|---|---|---|---------------------------------------------------|-------|
| دامنه کاربرد مدل |   |   |   | پیشگویی pIC <sub>50</sub> |      |      |      | DCW (T, N) |       |       |       |                              |       |   |   |   |                                                   |       |
| ۴                | ۳ | ۲ | ۱ | ۴                         | ۳    | ۲    | ۱    | ۴          | ۳     | ۲     | ۱     |                              | ۴     | ۳ | ۲ | ۱ |                                                   |       |
| Y                | Y | Y | Y | ۴,۸۵                      | ۴,۱۲ | ۳,۹۵ | ۴,۲۵ | ۵۱,۲۳      | ۵۰,۶  | ۴۱,۹۱ | ۲۵,۶۶ | ۴,۰۶                         | #     | + | - | - | Cc1c(O)ccc2C(=O)C=C(Oc12)c3ccccc3                 | ۶۱    |
| N                | Y | Y | Y | ۶,۱۴                      | ۶,۰۴ | ۶,۲۵ | ۵,۸۷ | ۶۰,۴۷      | ۶۲,۹۸ | ۶۵,۱۱ | ۳۶,۱۷ | ۵,۶۹                         | +     | + | # | + | Cc1c(OCCCN2CCCC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4       | ۶۲    |
| Y                | Y | N | Y | ۶,۰۷                      | ۶,۰۲ | ۶,۲۰ | ۵,۹۰ | ۵۹,۹۷      | ۶۲,۸۷ | ۶۴,۶۱ | ۳۶,۴۱ | ۶,۰۲                         | +     | # | * | - | Cc1c(OCCCN2CCCC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4       | ۶۳    |
| Y                | Y | Y | Y | ۶,۰۰                      | ۶,۰۰ | ۶,۱۵ | ۵,۹۴ | ۵۹,۴۷      | ۶۲,۷۵ | ۶۴,۱۱ | ۳۶,۶۴ | ۶,۶۲                         | +     | + | # | - | Cc1c(OCCCCN2CCCC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4      | ۶۴    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۹۳                      | ۵,۹۸ | ۶,۱۰ | ۵,۹۸ | ۵۸,۹۷      | ۶۲,۶۳ | ۶۳,۶۲ | ۳۶,۸۸ | ۶,۶۱                         | *     | * | # | + | Cc1c(OCCCCCN2CCCC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4     | ۶۵    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۸۶                      | ۵,۹۶ | ۶,۰۵ | ۶,۰۱ | ۵۸,۴۷      | ۶۲,۵۲ | ۶۳,۱۲ | ۳۷,۱۱ | ۶,۱۲                         | #     | - | + | * | Cc1c(OCCCCCN2CCCC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4     | ۶۶    |
| Y                | Y | Y | Y | ۶,۱۷                      | ۶,۲۳ | ۶,۴۶ | ۶,۱۱ | ۶۰,۷۲      | ۶۴,۲۳ | ۶۷,۲۴ | ۳۷,۷۴ | ۵,۶۸                         | -     | - | - | + | CC1CCCCN1CCOc2ccc3C(=O)C=C(Oc3c2C)c4ccccc4        | ۶۷    |
| Y                | Y | Y | Y | ۶,۱۰                      | ۶,۲۱ | ۶,۴۱ | ۶,۱۵ | ۶۰,۲۲      | ۶۴,۱۱ | ۶۶,۷۴ | ۳۷,۹۸ | ۶,۲۳                         | #     | * | # | - | CC1CCCCN1CCCOc2ccc3C(=O)C=C(Oc3c2C)c4ccccc4       | ۶۸    |
| Y                | Y | Y | Y | ۶,۰۳                      | ۶,۱۹ | ۶,۳۶ | ۶,۱۸ | ۵۹,۷۳      | ۶۳,۹۹ | ۶۶,۲۴ | ۳۸,۲۱ | ۶,۶۵                         | #     | # | # | - | CC1CCCCN1CCCCOc2ccc3C(=O)C=C(Oc3c2C)c4ccccc4      | ۶۹    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۹۶                      | ۶,۱۷ | ۶,۳۱ | ۶,۲۲ | ۵۹,۲۳      | ۶۳,۸۸ | ۶۵,۷۴ | ۳۸,۴۴ | ۶,۶۷                         | +     | - | - | * | CC1CCCCN1CCCCCOc2ccc3C(=O)C=C(Oc3c2C)c4ccccc4     | ۷۰    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۸۹                      | ۶,۱۶ | ۶,۲۶ | ۶,۲۵ | ۵۸,۷۳      | ۶۳,۷۶ | ۶۵,۲۴ | ۳۸,۶۸ | ۵,۷۲                         | #     | + | + | - | CC1CCCCN1CCCCCOc2ccc3C(=O)C=C(Oc3c2C)c4ccccc4     | ۷۱    |
| Y                | Y | Y | Y | ۶,۱۹                      | ۶,۴۲ | ۶,۱۶ | ۵,۹۰ | ۶۱,۵۶      | ۶۵,۴۵ | ۶۴,۰۰ | ۳۶,۳۹ | ۵,۷۴                         | -     | * | - | - | Cc1c(OCCN2CCC(O)CC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4    | ۷۲    |
| Y                | Y | Y | Y | ۶,۲۲                      | ۶,۴۰ | ۶,۱۱ | ۵,۹۴ | ۶۱,۰۶      | ۶۵,۳۳ | ۶۳,۷۰ | ۳۶,۶۲ | ۵,۵۳                         | #     | * | - | - | Cc1c(OCCCN2CCC(O)CC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4   | ۷۳    |
| Y                | Y | Y | Y | ۶,۱۵                      | ۶,۳۸ | ۶,۰۶ | ۵,۹۷ | ۶۰,۵۶      | ۶۵,۲۱ | ۶۳,۲۰ | ۳۶,۸۶ | ۶,۲۲                         | *     | * | + | + | Cc1c(OCCCCN2CCC(O)CC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4  | ۷۴    |
| Y                | Y | Y | Y | ۶,۰۸                      | ۶,۳۶ | ۶,۰۱ | ۶,۰۱ | ۶۰,۰۶      | ۶۵,۰۹ | ۶۲,۷۰ | ۳۷,۰۹ | ۶,۲۲                         | -     | - | + | # | Cc1c(OCCCCCN2CCC(O)CC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4 | ۷۵    |
| Y                | Y | Y | Y | ۶,۰۱                      | ۶,۳۴ | ۵,۹۶ | ۶,۰۵ | ۵۹,۵۶      | ۶۴,۹۸ | ۶۲,۲۰ | ۳۷,۳۳ | ۵,۵۰                         | +     | + | + | * | Cc1c(OCCCCCN2CCC(O)CC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4 | ۷۶    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۹۳                      | ۵,۹۸ | ۶,۱۰ | ۵,۹۸ | ۵۸,۹۷      | ۶۲,۶۳ | ۶۳,۶۲ | ۳۶,۸۸ | ۶,۶۳                         | -     | - | + | # | Cc1c(OCCCCN2CCCC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4      | ۷۷    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۸۶                      | ۵,۹۶ | ۶,۰۵ | ۶,۰۱ | ۵۸,۴۷      | ۶۲,۵۲ | ۶۳,۱۲ | ۳۷,۱۱ | ۶,۴۸                         | +     | + | - | * | Cc1c(OCCCCCN2CCCC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4     | ۷۸    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۷۸                      | ۵,۷۸ | ۶,۰۷ | ۵,۷۶ | ۵۷,۸۹      | ۶۱,۳۲ | ۶۳,۳۲ | ۳۵,۴۶ | ۵,۷۸                         | -     | + | + | # | CN1CCN(CCCCOc2ccc3C(=O)C=C(Oc3c2C)c4ccccc4)CC1    | ۷۹    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵,۷۱                      | ۵,۷۶ | ۶,۰۲ | ۵,۷۹ | ۵,۳۹       | ۶۱,۲۰ | ۶۲,۸۲ | ۳۵,۶۹ | ۵,۷۳                         | +     | + | - | * | CN1CCN(CCCCOc2ccc3C(=O)C=C(Oc3c2C)c4ccccc4)CC1    | ۸۰    |

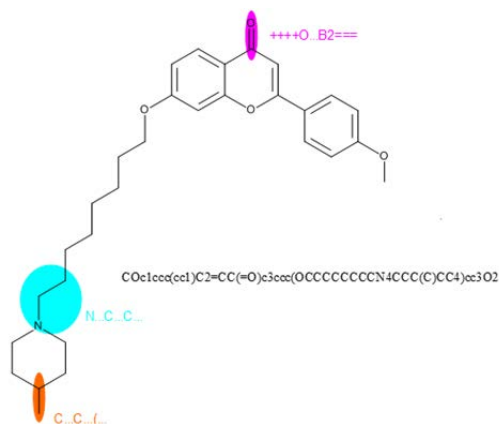
ادامه جدول ۴

| شکافت            |   |   |   |                           |      |      |      |            |       |       |       | pIC <sub>50</sub><br>آزمایشی | شکافت |   |   |   | SMILES                                                  | شماره |
|------------------|---|---|---|---------------------------|------|------|------|------------|-------|-------|-------|------------------------------|-------|---|---|---|---------------------------------------------------------|-------|
| دامنه کاربرد مدل |   |   |   | پیشگویی pIC <sub>50</sub> |      |      |      | DCW (T, N) |       |       |       |                              |       |   |   |   |                                                         |       |
| ۴                | ۳ | ۲ | ۱ | ۴                         | ۳    | ۲    | ۱    | ۴          | ۳     | ۲     | ۱     |                              | ۴     | ۳ | ۲ | ۱ |                                                         |       |
| Y                | Y | Y | Y | ۶٫۹۱                      | ۶٫۸۸ | ۶٫۸۱ | ۶٫۵۷ | ۶۶٫۰۶      | ۶۸٫۴۷ | ۷۰٫۷۹ | ۴۰٫۷۰ | ۶٫۸۹                         | +     | * | # | - | CCN(CC)CCCCOc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1C)c3ccccc3              | ۸۱    |
| Y                | N | Y | Y | ۶٫۸۴                      | ۶٫۸۷ | ۶٫۷۶ | ۶٫۶۰ | ۶۵٫۵۶      | ۶۸٫۳۵ | ۷۰٫۲۹ | ۴۰٫۹۴ | ۶٫۵۸                         | +     | - | # | - | CCN(CC)CCCCOCc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1C)c3ccccc3             | ۸۲    |
| Y                | N | Y | Y | ۶٫۳۷                      | ۶٫۵۴ | ۶٫۵۲ | ۵٫۹۷ | ۶۲٫۱۷      | ۶۶٫۲۵ | ۶۷٫۸۷ | ۳۶٫۸۶ | ۶٫۴۸                         | -     | - | * | * | CN(C)CCCCOCc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1C)c3ccccc3               | ۸۳    |
| Y                | N | Y | Y | ۶٫۳۰                      | ۶٫۵۲ | ۶٫۴۷ | ۶٫۰۱ | ۶۱٫۶۷      | ۶۶٫۱۴ | ۶۷٫۳۷ | ۳۷٫۱۰ | ۶٫۶۸                         | #     | + | - | # | CN(C)CCCCOCc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1C)c3ccccc3               | ۸۴    |
| Y                | Y | Y | Y | ۶٫۰۳                      | ۵٫۵۱ | ۵٫۶۹ | ۵٫۹۷ | ۵۹٫۷۴      | ۵۹٫۵۷ | ۵۹٫۵۰ | ۳۶٫۸۶ | ۵٫۵۴                         | *     | + | # | + | Cc1c(OCCCCN2CCOCC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4           | ۸۵    |
| Y                | Y | Y | Y | ۵٫۹۷                      | ۵٫۴۹ | ۵٫۶۴ | ۶٫۰۱ | ۵۹٫۲۵      | ۵۹٫۴۶ | ۵۹٫۰۰ | ۳۷٫۱۰ | ۵٫۰۶                         | +     | - | - | - | Cc1c(OCCCCCN2CCOCC2)ccc3C(=O)C=C(Oc13)c4ccccc4          | ۸۶    |
| Y                | Y | N | N | ۴٫۹۰                      | ۴٫۵۲ | ۴٫۳۰ | ۴٫۶۲ | ۵۱٫۵۸      | ۵۳٫۱۸ | ۴۵٫۴۸ | ۲۸٫۰۶ | ۴٫۶۰                         | *     | - | + | + | COC(=O)[C@@H]1CCCN1CCCCOc2ccc3C(=O)C=C(Oc3c2C)c4ccccc4  | ۸۷    |
| N                | Y | N | N | ۴٫۸۳                      | ۴٫۵۰ | ۴٫۲۵ | ۴٫۶۵ | ۵۱٫۰۸      | ۵۳٫۰۶ | ۴۴٫۹۸ | ۲۸٫۲۹ | ۴٫۷۱                         | +     | - | - | - | COC(=O)[C@@H]1CCCN1CCCCOCc2ccc3C(=O)C=C(Oc3c2C)c4ccccc4 | ۸۸    |



### تفسیر مدل و پیش‌بینی فعالیت فلاونوئیدهای طبیعی

تفسیر مکانیکی، یکی دیگر از نتیجه‌های مهم مدل‌سازی QSAR است. به این معنی که توصیفگر افزایشده و کاهشده فعالیت گزارش شود و برپایه این نتیجه‌ها بتوان ترکیب‌هایی با فعالیت بالا پیشنهاد کرد. در روش بهینه‌سازی مونت کارلو به کمک نرم افزار کورال، با توجه به علامت و مقدارهای وزن همبستگی توصیفگرها می‌توان توصیفگرهای افزایشده یا کاهشده فعالیت را تشخیص داد. برای تشخیص عوامل افزایشده و کاهشده، سه اجرای مستقل مونت کارلو روی هر شکافت انجام می‌شود و ضرایب مربوط به توصیفگرها دارای سه حالت متفاوت خواهند بود. اگر ضریب یک توصیفگر در هر سه اجرا مثبت باشد، در این صورت به‌عنوان توصیفگر افزایشده معرفی می‌شود. در صورتی که ضریب توصیفگر منفی باشد، توصیفگر کاهشده خواهد بود و در صورتی که این ضریب در برخی اجراها مثبت و در برخی از اجراها منفی شود، این توصیفگر تعریف نشده است.



شکل ۲ مشتق فلاونوئید مهارکننده آنزیم استیل کولین استراز ( ترکیب شماره ۵۱) با بالاترین اثر مهارکنندگی در بین ترکیب‌ها موجود در مدل همراه با برخی عامل‌های ساختاری افزایشده فعالیت

از توصیفگرهای افزایشده، می‌توان به حضور همزمان اکسیژن و پیوند دوگانه (++++O...B2==)، حضور دست‌کم یک حلقه (1.....)، توالی یک نیتروژن آلیفاتیک و دو کربن آلیفاتیک

(N...C...C...)، و توالی دو کربن آلیفاتیک همراه با شاخه-دارشدن ((...C...C...)) اشاره کرد. یک توصیفگر کاهشده مشترک در هر چهار شکافت هم وجود دارد که توالی کربن آلیفاتیک، شاخه‌دارشدن و پیوند دوگانه ((...C...)) است. در مورد توصیفگر توالی یک نیتروژن آلیفاتیک و دو کربن آلیفاتیک (N...C...C...)، به‌عنوان توصیفگر افزایشده، می‌توان به مثال‌هایی اشاره کرد. ترکیب شماره ۸۱ ( $pIC_{50}=6.89$ ) و ۸۳ ( $pIC_{50}=6.48$ ) از نظر ساختاری خیلی شبیه به هم هستند، با این تفاوت که ترکیب شماره ۸۱ دارای این توصیفگر و ترکیب ۸۳ بدون این توصیفگر است. در مورد توصیفگر افزایشده ((...C...C...))، با بررسی داده‌ها، به صورت کلی می‌توان گفت با افزایش تعداد n که همان افزایش تعداد کربن‌های آلیفاتیک است، فعالیت افزایش پیدا کرده است. در چندین چارچوب کلی متفاوت از داده‌ها، به‌صورت کلی این روند افزایشی مشاهده می‌شود. برای مثال، ترکیب شماره ۲۸ ( $pIC_{50}=5.51$ ) در مقایسه با ترکیب شماره ۲۴ ( $pIC_{50}=5.74$ ) ترکیب شماره ۲۹ ( $pIC_{50}=5.70$ ) در مقایسه با ترکیب شماره ۲۵ ( $pIC_{50}=5.04$ )، ترکیب شماره ۴۹ ( $pIC_{50}=8.17$ ) در مقایسه با ترکیب شماره ۴۵ ( $pIC_{50}=7.32$ )، ترکیب شماره ۴۸ ( $pIC_{50}=7.17$ ) در مقایسه با ترکیب شماره ۶۴ ( $pIC_{50}=6.62$ )، ترکیب شماره ۶۹ ( $pIC_{50}=6.64$ ) در مقایسه با ترکیب شماره ۶۷ ( $pIC_{50}=5.97$ )، ترکیب شماره ۷۲ ( $pIC_{50}=5.74$ ) در مقایسه با ترکیب شماره ۸۴ ( $pIC_{50}=6.68$ )، ترکیب شماره ۸۳ ( $pIC_{50}=6.48$ )، فعالیت افزایش پیدا کرده است. به‌عنوان نتیجه مدل‌سازی، فعالیت یک سری از فلاونوئیدها برپایه بهترین مدل (مدل مربوط به شکافت ۳) که بالاترین عامل‌های آماری برای سری واسنجی را داشت،  $pIC_{50}$  مربوط به تعدادی از فلاونوئیدهای طبیعی پیشگویی و گزارش شدند. نام فلاونوئیدها و نتیجه‌های این پیشگویی در جدول ۵ گزارش شده

جامعی که در مقالات معتبر انجام شده است، فعالیت تعدادی از این ترکیب‌ها به صورت تجربی در آزمایشگاه اندازه‌گیری شده است که قابل مقایسه با فعالیت‌های به‌دست‌آمده از راه مدل است. مقادیرهای تجربی  $pIC_{50}$  این ترکیب‌ها در جدول ۵ همراه با ذکر مرجع مربوط آمده است.

است. همان‌طور که در جدول مشاهده می‌شود تعدادی از فلاونوئیدهای طبیعی گزارش شده، فعالیتی بیش از فعال‌ترین ترکیب‌های موجود در مدل دارند. ترکیب‌های شماره ۳۵، ۵۴، ۶۰ و ۶۲ تا ۶۶ دارای  $pIC_{50}$  بالای ۸ هستند. این ترکیب‌ها به‌عنوان ترکیب‌های فعال طبیعی برای مهار آنزیم استیل‌کولین‌استراز می‌توانند استفاده شوند. برپایه جستجوی

جدول ۵ نام، SMILES فلاونوئیدهای طبیعی و  $pIC_{50}$  پیشگویی‌شده آن‌ها برپایه بهترین مدل (مدل ۳)

| شماره | نام فلاونوئید      | SMILES                                                                                 | شکافت ۳ | $pIC_{50}$ گزارش‌شده | مرجع |
|-------|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------|----------------------|------|
| ۱     | آرتلاستیسین        | <chem>CC(=CCC1=C(Oc2c(CC=C(C)C)c(O)c(CC=C(C)C)c(O)c2C1=O)c3ccc(O)cc3O)C</chem>         | ۷/۷۷    | -                    | -    |
| ۲     | آرتلاستین          | <chem>CC(=CCc1c(O)c(CC=C(C)C)c2OC3=C(C(Oc4cc(O)ccc34)C=C(C)C)C(=O)c2c1O)C</chem>       | ۵/۳۷    | -                    | -    |
| ۳     | آرتلاستوکرومن      | <chem>CC(=CCc1c2OC(C)(C)C=Cc2c(O)c3C(=O)C4=C(Oc13)c5ccc(O)cc5OC4C=C(C)C)C</chem>       | ۷/۲۴    | -                    | -    |
| ۴     | آرتوکارپسین        | <chem>CC(=CCc1c(O)cc2OC(=CC(=O)c2c1O)c3ccc(O)cc3O)C</chem>                             | ۴/۵۲    | -                    | -    |
| ۵     | آرتلاستوکارپین     | <chem>CC(=CCc1c(O)c(CC=C(C)C)c2OC3=C(CC(Oc4cc(O)ccc34)C(C)(C)O)C(=O)c2c1O)C</chem>     | ۵/۱۷    | -                    | -    |
| ۶     | کارپلاتوفوران      | <chem>CC(=CCc1c2OC(Cc2c(O)c3C(=O)C4=C(Oc13)c5ccc(O)cc5OC(C4)C(C)(C)O)C(C)(C)O)C</chem> | ۶/۱۱    | -                    | -    |
| ۷     | آرتلاستوفوران      | <chem>CC(=CCC1=C(Oc2c3CC(Oc3c(CC=C(C)C)c(O)c2C1=O)C(C)(C)O)c4ccc(O)cc4O)C</chem>       | ۷/۵۹    | -                    | -    |
| ۸     | پریمولتین          | <chem>Oc1cccc2OC(=CC(=O)c12)c3cccc3</chem>                                             | ۳/۵۱    | -                    | -    |
| ۹     | کریسین             | <chem>Oc1cc(O)c2C(=O)C=C(Oc2c1)c3cccc3</chem>                                          | ۴/۵۰    | [۳۳]                 | -    |
| ۱۰    | تکتوکریزین         | <chem>COc1cc(O)c2C(=O)C=C(Oc2c1)c3cccc3</chem>                                         | ۴/۴۷    | [۳۴]                 | -    |
| ۱۱    | پرایتین            | <chem>Oc1ccc(O)c2C(=O)C=C(Oc12)c3cccc3</chem>                                          | ۵/۱۸    | -                    | -    |
| ۱۲    | اپیزین             | <chem>Oc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3c(O)cc(O)cc3O2</chem>                                      | ۷/۳۵    | ۵/۱۱                 | [۳۵] |
| ۱۳    | آکاستین            | <chem>COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3c(O)cc(O)cc3O2</chem>                                     | ۷/۴۲    | -                    | -    |
| ۱۴    | گنکوانین           | <chem>COc1cc(O)c2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(O)cc3</chem>                                     | ۵/۳۸    | -                    | -    |
| ۱۵    | اکیوئیدینین        | <chem>COc1cc(O)c2C(=O)C=C(Oc2c1)c3cccc3O</chem>                                        | ۵/۰۶    | ۴/۹۸                 | [۳۶] |
| ۱۶    | بایکلین            | <chem>Oc1cc2OC(=CC(=O)c2c(O)c1O)c3cccc3</chem>                                         | ۴/۷۳    | ۴/۹۶                 | [۳۷] |
| ۱۷    | اوروکسیلین         | <chem>COc1c(O)cc2OC(=CC(=O)c2c1O)c3cccc3</chem>                                        | ۴/۴۷    | -                    | -    |
| ۱۸    | نگلتین             | <chem>COc1cc2OC(=CC(=O)c2c(O)c1O)c3cccc3</chem>                                        | ۴/۸۰    | -                    | -    |
| ۱۹    | نوروگونین          | <chem>Oc1cc(O)c2C(=O)C=C(Oc2c1O)c3cccc3</chem>                                         | ۵/۴۹    | -                    | -    |
| ۲۰    | ووگونین            | <chem>COc1c(O)cc(O)c2C(=O)C=C(Oc12)c3cccc3</chem>                                      | ۵/۵۲    | ۵/۲۰                 | [۳۶] |
| ۲۱    | جرالدون            | <chem>COc1cc(ccc1O)C2=CC(=O)c3ccc(O)cc3O2</chem>                                       | ۶/۸۲    | -                    | -    |
| ۲۲    | تیتونین            | <chem>COc1ccc2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(OC)c(O)c3</chem>                                    | ۵/۶۰    | -                    | -    |
| ۲۳    | لوتولین            | <chem>Oc1cc(O)c2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(O)c(O)c3</chem>                                   | ۵/۸۷    | ۴/۷۶                 | [۳۷] |
| ۲۴    | ۶-هیدروکسی لوتولین | <chem>Oc1ccc(cc1O)C2=CC(=O)c3c(O)c(O)c(O)cc3O2</chem>                                  | ۷/۴۵    | -                    | -    |

رابطه کمی ساختار – فعالیت تعدادی از مشتق‌های فلاونوئیدی به عنوان ...

|    |                          |                                                               |      |   |   |
|----|--------------------------|---------------------------------------------------------------|------|---|---|
| ۲۵ | کرایزوربول               | <chem>COc1cc(ccc1O)C2=CC(=O)c3c(O)cc(O)cc3O2</chem>           | ۷,۳۷ | - | - |
| ۲۶ | دیوسمتین<br>(کریزواربول) | <chem>COc1ccc(cc1O)C2=CC(=O)c3c(O)cc(O)cc3O2</chem>           | ۷,۳۷ | - | - |
| ۲۷ | پیلوین                   | <chem>COc1cc(O)c2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(OC)c(O)c3</chem>        | ۶,۰۹ | - | - |
| ۲۸ | ولوتین                   | <chem>COc1cc(O)c2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(O)c(OC)c3</chem>        | ۶,۰۹ | - | - |
| ۲۹ | نورارتوکارپتین           | <chem>Oc1ccc(C2=CC(=O)c3c(O)cc(O)cc3O2)c(O)c1</chem>          | ۶,۹۲ | - | - |
| ۳۰ | آرتوکارپتین              | <chem>COc1cc(O)c2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(O)cc3O</chem>           | ۵,۶۵ | - | - |
| ۳۱ | اسکوتلارین               | <chem>Oc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3c(O)c(O)c(O)cc3O2</chem>          | ۷,۹۵ | - | - |
| ۳۲ | هیسپیدولین               | <chem>COc1c(O)cc2OC(=CC(=O)c2c1O)c3ccc(O)cc3</chem>           | ۵,۰۷ | - | - |
| ۳۳ | سوربیفولین               | <chem>COc1cc2OC(=CC(=O)c2c(O)c1O)c3ccc(O)cc3</chem>           | ۵,۳۹ | - | - |
| ۳۴ | پکتولیناریژنین           | <chem>COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3c(O)c(OC)c(O)cc3O2</chem>        | ۸,۱۶ | - | - |
| ۳۵ | سیرسیماریتین             | <chem>COc1cc2OC(=CC(=O)c2c(O)c1OC)c3ccc(O)cc3</chem>          | ۵,۱۰ | - | - |
| ۳۶ | میکانین                  | <chem>COc1ccc(cc1)C2=C(O)C(=O)c3c(O)c(OC)c(OC)cc3O2</chem>    | ۷,۶۶ | - | - |
| ۳۷ | ایزوسکوتلارئین           | <chem>Oc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3c(O)cc(O)c(O)c3O2</chem>          | ۷,۹۰ | - | - |
| ۳۸ | زاپوتینین                | <chem>COc1ccc2OC(=CC(=O)c2c1O)c3c(OC)cccc3OC</chem>           | ۵,۴۰ | - | - |
| ۳۹ | زاپوتین                  | <chem>COc1ccc2OC(=CC(=O)c2c1OC)c3c(OC)cccc3OC</chem>          | ۵,۱۲ | - | - |
| ۴۰ | سروسلیین                 | <chem>COc1cc(OC)cc(c1)C2=CC(=O)c3c(OC)c(OC)ccc3O2</chem>      | ۷,۹۶ | - | - |
| ۴۱ | التین                    | <chem>COc1c(O)c2C(=O)C=C(Oc2c(OC)c1OC)c3cccc3</chem>          | ۵,۳۵ | - | - |
| ۴۲ | تریستین                  | <chem>Oc1cc(O)c2C(=O)C=C(Oc2c1)c3cc(O)c(O)c(O)c3</chem>       | ۶,۰۱ | - | - |
| ۴۳ | تریسین                   | <chem>COc1cc(cc(OC)c1O)C2=CC(=O)c3c(O)cc(O)cc3O2</chem>       | ۷,۱۷ | - | - |
| ۴۴ | کوریمبوسین               | <chem>COc1cc(O)c2C(=O)C=C(Oc2c1)c3cc(OC)c(OC)c(OC)c3</chem>   | ۶,۵۲ | - | - |
| ۴۵ | نپتین                    | <chem>COc1c(O)cc2OC(=CC(=O)c2c1O)c3ccc(O)c(O)c3</chem>        | ۵,۱۷ | - | - |
| ۴۶ | پدالیتین                 | <chem>COc1cc2OC(=CC(=O)c2c(O)c1O)c3ccc(O)c(O)c3</chem>        | ۵,۴۹ | - | - |
| ۴۷ | نودی فلورتین             | <chem>COc1cc(ccc1O)C2=CC(=O)c3c(O)c(O)c(O)cc3O2</chem>        | ۷,۵۱ | - | - |
| ۴۸ | جاسیوسیدین               | <chem>COc1cc(ccc1O)C2=CC(=O)c3c(O)c(OC)c(O)cc3O2</chem>       | ۷,۶۶ | - | - |
| ۴۹ | سیرسیلیول                | <chem>COc1cc2OC(=CC(=O)c2c(O)c1OC)c3ccc(O)c(O)c3</chem>       | ۵,۲۰ | - | - |
| ۵۰ | اوپاتیلین                | <chem>COc1ccc(cc1OC)C2=CC(=O)c3c(O)c(OC)c(O)cc3O2</chem>      | ۷,۹۰ | - | - |
| ۵۱ | سیرسیلینول               | <chem>COc1cc(ccc1O)C2=CC(=O)c3c(O)c(OC)c(OC)cc3O2</chem>      | ۷,۸۱ | - | - |
| ۵۲ | اوپاتورین                | <chem>COc1ccc(cc1O)C2=CC(=O)c3c(O)c(OC)c(OC)cc3O2</chem>      | ۷,۸۱ | - | - |
| ۵۳ | سینستین                  | <chem>COc1ccc(cc1OC)C2=CC(=O)c3c(OC)c(OC)c(OC)cc3O2</chem>    | ۸,۱۹ | - | - |
| ۵۴ | هیپولاتین                | <chem>Oc1ccc(cc1O)C2=CC(=O)c3c(O)cc(O)c(O)c3O2</chem>         | ۷,۴۱ | - | - |
| ۵۵ | اونوپوردین               | <chem>COc1c(O)cc(O)c2C(=O)C=C(Oc2c1)c3ccc(O)c(O)c3</chem>     | ۶,۲۲ | - | - |
| ۵۶ | وایتین                   | <chem>COc1cc(O)c2C(=O)C=C(Oc2c1OC)c3cccc(O)c3OC</chem>        | ۵,۷۰ | - | - |
| ۵۷ | نوادنسن                  | <chem>COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3c(O)c(OC)c(O)c(OC)c3O2</chem>    | ۸,۴۱ | - | - |
| ۵۸ | زانتومیکرول              | <chem>COc1c(O)c2C(=O)C=C(Oc2c(OC)c1OC)c3ccc(O)cc3</chem>      | ۵,۴۹ | - | - |
| ۵۹ | تنگرتین                  | <chem>COc1ccc(cc1)C2=CC(=O)c3c(OC)c(OC)c(OC)c(OC)c3O2</chem>  | ۸,۷۰ | - | - |
| ۶۰ | سرپیلین                  | <chem>COc1ccc(C2=CC(=O)c3c(O)cc(OC)c(OC)c3O2)c(OC)c1OC</chem> | ۷,۸۷ | - | - |

|    |            |                                                                 |      |   |   |
|----|------------|-----------------------------------------------------------------|------|---|---|
| ۶۱ | هیمنوکسین  | <chem>COc1ccc(cc1OC)C2=CC(=O)c3c(O)c(OC)c(O)c(OC)c3O2</chem>    | ۸,۴۲ | - | - |
| ۶۲ | گاردنین دی | <chem>COc1ccc(cc1O)C2=CC(=O)c3c(O)c(OC)c(OC)c(OC)c3O2</chem>    | ۸,۳۳ | - | - |
| ۶۳ | نوبیلین    | <chem>COc1ccc(cc1OC)C2=CC(=O)c3c(OC)c(OC)c(OC)c(OC)c3O2</chem>  | ۸,۷۱ | - | - |
| ۶۴ | اسکاپوسین  | <chem>COc1cc(cc(O)c1OC)C2=CC(=O)c3c(O)c(OC)c(O)c(OC)c3O2</chem> | ۸,۳۴ | - | - |

### مقایسه مدل با مدل‌های گزارش شده

گزارش‌های بسیاری در مورد مدلسازی QSAR برخی از مشتقات فلاونوئیدی دارای نقش مهارکنندگی استیل‌کولین‌استراز وجود دارد. در سال ۲۰۱۴، گویال و همکارانش یک مدل QSAR سه بعدی بر ۲۴ مشتق فلاونوئید با توصیفگرهای استخراج شده از نرم افزار VLifeQSAR و به کمک روش حداقل مربع‌های جزئی ارائه کردند. حدود ۱۹ ترکیب در سری آموزش و ۵ ترکیب در سری آزمون به صورت تصادفی قرار گرفتند (جدول ۶). در این مدل، نتایج آماری مدل مقایر  $R^2$  برای سری آموزش و آزمون به ترتیب، ۰/۸۲۲۷ و ۰/۷۸۹۳ گزارش شد [۳۸]. در سال ۲۰۱۷، داس و همکارانش یک مدل QSAR بر ۲۱ مشتق فلاونوئیدی را به روش وایازش<sup>۱</sup> خطی گام‌به‌گام برازش دادند. توصیفگرهای مولکولی به کمک نرم‌افزار ChemSketch استخراج شد. در این مطالعه، به علت کوچک بودن تعداد داده‌ها از تقسیم داده‌ها به دو سری آموزش و آزمون چشم‌پوشی و تنها به اعتبارسنجی درونی اکتفا شد. مقدار  $R^2$  برای مدل ۰/۷۳۵ به دست آمد [۳۹]. در سال ۲۰۱۸ موتوکوماران و همکارانش، تحلیل تصویر چندمتغیره- رابطه کمی ساختار- فعالیت (MIA-QSAR) بر روی ۵۹ مشتق فلاونوئید را با روش حداقل مربع‌های جزئی انجام دادند. داده‌ها به روش تصادفی به دو سری آموزش و آزمون به ترتیب با تعداد ۳۹ و ۱۳ ترکیب تقسیم شد و مقدار  $R^2$  برای سری آموزش و آزمون به ترتیب ۰/۹۵۵ و ۰/۹۴۸ به دست آمد. در این روش باوجود مقدار  $R^2$  به نسبت بالا، تفسیر روشی از متغیرهای افزایشنده و کاهنده ارائه نشد [۴۰]. در سال ۲۰۱۹ کارماکار و

همکارانش ۳۰ ترکیب فلاونوئید را سنتز کردند و یک مدل QSAR بر روی آن‌ها بدون انجام اعتبارسنجی خارجی ارائه دادند. آن‌ها از توصیفگرهای نرم‌افزار دارگون و PaDEL در ایجاد مدل استفاده کردند و از روش وایازش تقریب عملکرد ژنتیکی (GFA)، برای مدلسازی بهره گرفتند و مقدار  $R^2$  ۰/۶۸۳ را برای مدل گزارش کردند. آن‌ها حضور یک گروه هیدروکسیل در موقعیت ۳ حلقه فلاون را به عنوان توصیفگر افزایشنده معرفی کردند [۴۱]. در سال ۲۰۲۳ سوفی و همکارانش یک مدل QSAR بر روی ۴۵ مشتق از فلاونوئیدها برازش دادند. آن‌ها داده‌ها را به روش تصادفی به ترتیب به دو سری آموزش و آزمون ۳۶ و ۹ تایی تقسیم کردند. توصیفگرها به کمک کم آفیس و کم اسکچ استخراج و به روش وایازش خطی گام‌به‌گام، برازش انجام شد. برپایه نتایج مدلسازی مقادیر  $R^2$  برای سری آموزش و آزمون به ترتیب، ۰/۸۰۱ و ۰/۸۲۴ به دست آمد. در این مطالعه، از جمله عوامل اصلی حاکم بر فعالیت پادکولین استراز، انکسار مولی گزارش شد. آنها حدود ۲۳ مشتق جدید هم برپایه توصیفگرهای مهم، گزارش کردند [۴۲]. در سال ۲۰۲۳، نور و همکارانش یک مدل QSAR، بر روی ۳۱ مشتق از فلاونوئید با نقش مهارکنندگی استیل کولین استراز برازش دادند. آن‌ها ساختار ترکیب‌ها را به روش DFT، بهینه و داده‌ها را به روش تصادفی به دو سری آموزش (۲۵ ترکیب) و آزمون (۶ ترکیب) تقسیم کردند. آنها از ویژگی‌های الکترونیکی، توصیفگرهای توپولوژیکی و لیپینسکی به کمک وایازش خطی چندگانه برای ایجاد مدل بهره بردند و مقدار  $R^2$  برای سری آموزش و آزمون به ترتیب ۰/۷۸۹ و ۰/۷۶۰ گزارش کردند. آن‌ها برپایه نتایج مدلسازی ۹ مشتق جدید از فلاونوئید طراحی و گزارش کردند [۴۳]. با توجه به مرور کاملی که از

1. Regression

رابطه کمی ساختار – فعالیت تعدادی از مشتق‌های فلاونوئیدی به عنوان ...

تفسیر نبودند. برای مقایسه نتیجه‌های مدل‌سازی حاضر با مدل‌های گزارش‌شده توسط سایر پژوهشگران برای مشتقات فلاونوئیدی به عنوان مهارکننده‌های استیل‌کولین‌استراز، با یک بررسی جامع، شش مدل در جدول ۶ گزارش شده است.

مدل‌های QSAR در این زمینه بیان شد، یکی از نقص‌های کلی در مدل‌ها تعداد بسیار کم ترکیب‌ها و گاهی عدم اعتبارسنجی خارجی مدل‌ها است. افزون‌برآن، همان‌طور که اشاره شد، برخی از مدل‌ها مانند مدل MIA-QSAR قابل

جدول ۶ مقایسه مدل‌های QSAR گزارش‌شده برای مدل‌سازی مشتقات فلاونوئیدی به‌عنوان مهارکننده‌های استیل‌کولین‌استراز

| شماره | تعداد کل ترکیب‌ها | تعداد ترکیب‌ها در سری آموزش | تعداد ترکیب‌ها در سری آزمون | نوع توصیفگر و یا نرم‌افزار مورد استفاده                     | مدل وایزشی                   | $R^2_{train}$ | $R^2_{test}$ | مرجع        |
|-------|-------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------|--------------|-------------|
| ۱     | ۲۴                | ۱۹                          | ۵                           | VLifeQSAR                                                   | حداقل مربع‌های جزئی          | ۰/۸۲۳         | ۰/۷۸۹        | [۳۸]        |
| ۲     | ۲۱                | ۲۱                          | –                           | ACD ChemSketch                                              | وایزش خطی چندگانه گام‌به‌گام | ۰/۷۳۵         | –            | [۳۹]        |
| ۳     | ۵۲                | ۳۹                          | ۱۳                          | 2D image Descriptors                                        | حداقل مربع‌های جزئی          | ۰/۹۵۵         | ۰/۹۴۸        | [۴۰]        |
| ۴     | ۳۰                | ۳۰                          | –                           | Dragon and PaDEL                                            | وایزش خطی چندگانه            | ۰/۶۸۳         | –            | [۴۱]        |
| ۵     | ۴۵                | ۳۶                          | ۹                           | Chemoffice and ChemsSketch                                  | وایزش خطی چندگانه گام‌به‌گام | ۰/۸۰۱         | ۰/۸۲۴        | [۴۲]        |
| ۶     | ۳۱                | ۲۵                          | ۶                           | Electronic Properties, Lipinski and Topological Descriptors | وایزش خطی چندگانه گام‌به‌گام | ۰/۷۸۹         | ۰/۷۶۰        | [۴۳]        |
| ۷     | ۸۸                | ۷۲                          | ۱۶                          | CORAL                                                       | وایزش خطی                    | ۰/۸۴۶         | ۰/۸۱۶        | مطالعه حاضر |

روشنی از توصیفگرها ارائه نمی‌دهد. مدل ارائه‌شده حاضر دارای مقادیر ضریب تعیین ( $R^2$ ) به‌نسبت بالایی در مقایسه با سایر روش‌های ارائه شده است. یکی دیگر از نتیجه‌های این مطالعه پیش‌بینی و گزارش  $pIC_{50}$  بیش از ۶۰ مشتق فلاونوئیدی طبیعی به عنوان مهارکننده‌های استیل‌کولین‌استراز است که تنها فعالیت تعداد محدودی از این ترکیب‌ها در آزمایشگاه اندازه‌گیری و در مقاله‌ها گزارش شده است.

### نتیجه‌گیری

روش‌های محاسباتی به‌عنوان ابزاری قدرتمند در طراحی و پیش‌بینی فعالیت داروها علیه بیماری‌های گوناگون، جایگاه ویژه‌ای یافته‌اند و توجه روزافزونی را به خود جلب کرده‌اند. در این پژوهش، مدل‌های QSAR برای ۸۸ مشتق فلاونوئیدی به‌عنوان مهارکننده‌های استیل‌کولین‌استراز، با روش مونت‌کارلو

همان‌گونه که در جدول خلاصه شده، مطالعه حاضر نسبت به مطالعه‌های دیگر، بیشترین تعداد داده‌ها در سری آموزش و آزمون را دارند. توصیفگرهای به‌کاررفته در این مدل تنها برپایه فرمت SMILES ترکیب‌ها، بدون نیاز به بهینه‌سازی سه بعدی ساختار که روشی وقت‌گیر است، ایجاد شده است. در مدل‌های شماره ۲ و ۴، اعتبارسنجی خارجی برای مدل‌سازی انجام نشده است و فقط سری آموزش وجود دارد. در مورد مدل شماره ۳، مدل‌سازی برپایه تصویر دو بعدی مشتقات فلاونوئیدی انجام شده است. در این مورد نمی‌توان تفسیر روشی از مدل برپایه سری‌های عاملی یا سایر توصیفگرهای مولکولی ارائه داد. در مورد مدل شماره ۱، مدل وایزشی مورد استفاده، از نوع روش حداقل مربع‌های جزئی است. بنابراین، این مدل هم، تفسیر

مولکولی در طی چندین مرحله اجرای روش مونت کارلو شناسایی شدند. افزون بر این، فعالیت مهارکنندگی استیل کولین استراز بیش از ۶۰ مشتق فلاونوئیدی طبیعی به عنوان مهارکننده های استیل کولین استراز پیش بینی و مقدار IC<sub>50</sub> آن ها گزارش شد. برپایه نتایج به دست آمده از مدل سازی، امکان طراحی و شناسایی ترکیب های جدید با فعالیت مهارکنندگی بالاتر برای مقابله با بیماری آلزایمر فراهم شده است.

و برپایه شاخص آرمانی همبستگی (IIC) توسعه داده شدند. فرایند ساخت این مدل ها با به کارگیری نرم افزار CORAL و توصیف گر هیبریدی بهینه ای انجام گرفت که ترکیبی از SMILES و HFGs بود. مدل های پیشنهادی با شاخص های اعتبارسنجی داخلی و خارجی و همچنین آزمون تصادفی سازی Y ارزیابی شدند. نتایج حاکی از ضریب تعیین رضایت بخش برای داده های آزمون بود. توصیف گرهای مؤثر در افزایش یا کاهش فعالیت مهارکنندگی استیل کولین استراز ترکیب های مورد مطالعه، با تحلیل وزن همبستگی ویژگی های متفاوت

## مراجع

- [1] Migliaccio R, Cacciamani F. The temporal lobe in typical and atypical Alzheimer disease. *Handb Clin Neurol*. 2022;187:449-66. doi: **10.1016/B978-0-12-823493-8.00004-3**
- [2] Prince M, Wimo A, Guerchet M, Ali GC, Wu YT, Prina M. World Alzheimer Report 2015-The Global Impact of Dementia: An analysis of prevalence, incidence, cost and trends. London: Alzheimer's Disease International (ADI); 2015.
- [3] Prince M, Bryce R, Albanese E, Wimo A, Ribeiro W, Ferri CP. The global prevalence of dementia: A systematic review and metaanalysis. *Alzheimers Dement*. 2013;9(1):63-75.e2. doi: **10.1016/j.jalz.2012.11.007**
- [4] Khan H, Amin S, Kamal MA, Patel S. Flavonoids as acetylcholinesterase inhibitors: Current therapeutic standing and future prospects. *Biomedicine & Pharmacotherapy*. 2018;101:860-70. doi: **10.1016/j.biopha.2018.03.007**
- [5] Soleymani N, Ahmadi S, Shiri F, Almasirad A. QSAR and molecular docking studies of isatin and indole derivatives as SARS 3CLpro inhibitors. *BMC Chemistry*. 2023;17(1):32. doi: **10.1186/s13065-023-00947-w**
- [6] Lorenz S, Amsel AK, Puhlmann N, Reich M, Olsson O, Kümmerer K. Toward application and implementation of in silico tools and workflows within benign by design approaches. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021;9(37):12461-75. doi: **10.1021/acssuschemeng.1c03070**
- [7] Zhao P, Peng Y, Xu X, Wang Z, Wu Z, Li W, et al. In silico prediction of mitochondrial toxicity of chemicals using machine learning methods. *Journal of Applied Toxicology*. 2021;41(10):1518-26. doi: **10.1002/jat.4141**
- [8] Azimi A, Ahmadi S, Kumar A, Qomi M, Almasirad A. SMILES-based QSAR and molecular docking study of oseltamivir derivatives as influenza inhibitors. *Polycyclic aromatic compounds*. 2022;43(4):3257-3277. doi: **10.1080/10406638.2022.2067194**
- [9] Nikkar M, Sayyadikordabadi R, Alizadeh O, Ghasemi G. Lipophilicity and biological activity study of several caspofungin antifungal drugs using QSAR and Monte Carlo methods. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*. 2022;41(12):4132-4150. doi: **10.30492/IJCCE.2022.535892.4880**
- [10] Ahmadi S, Ghanbari H, Lotfi S, Azimi N. Predictive QSAR modeling for the antioxidant activity of natural compounds derivatives based on Monte Carlo method. *Molecular Diversity*. 2021;25(1):87-97. doi: **10.1007/s11030-019-10026-9**
- [11] Shahin A, Roohallah K, Maryam M. Prediction of anti-cancer activity of 1,8-naphthyridin derivatives by using of genetic

- algorithm-stepwise multiple linear regression. 2018;28(3):181-194. **doi: 10.29252/iau.28.3.181**
- [12] Ahmadi S, Moradi Z, Kumar A, Almasirad A. SMILES-based QSAR and molecular docking study of xanthone derivatives as  $\alpha$ -glucosidase inhibitors. Journal of Receptors and Signal Transduction. 2022;42(4):361-372. **doi: 10.1080/10799893.2021.1957932**
- [13] Hamzehali H, Lotfi S, Ahmadi S, Kumar P. Quantitative structure–activity relationship modeling for predication of inhibition potencies of imatinib derivatives using SMILES attributes. Scientific Reports. 2022;12(1):21708. **doi: 10.1038/s41598-022-26279-8**
- [14] Ahmadi S, Abdolmaleki A, Jebeli Javan M. In silico study of natural antioxidants. Vitam Horm. 2023;121:1-43. **doi: 10.1016/bs.vh.2022.09.001**
- [15] Ghiassi T, Ahmadi S, Ahmadi E, Talei Bavi Olyai M, Khodadadi Z. The index of ideality of correlation: QSAR studies of hepatitis C virus NS3/4A protease inhibitors using SMILES descriptors. SAR and QSAR in Environmental Research. 2021;32(6):495-520. **doi: 10.1080/1062936X.2021.1925344**
- [16] Ghasedi N, Ahmadi S, Ketabi S, Almasirad A. DFT based QSAR study on quinolone-triazole derivatives as antibacterial agents. Journal of Receptors and Signal Transduction. 2022;42(4):418-428. **doi: 10.1080/10799893.2021.1988971**
- [17] Ahmadi S, Mardinia F, Azimi N, Qomi M, Balali E. Prediction of chalcone derivative cytotoxicity activity against MCF-7 human breast cancer cell by Monte Carlo method. Journal of Molecular Structure. 2019;1181:305-311. **doi: 10.1016/j.molstruc.2018.12.089**
- [18] Luo W, Chen Y, Wang T, Hong C, Chang LP, Chang CC, et al. Design, synthesis and evaluation of novel 7-aminoalkyl-substituted flavonoid derivatives with improved cholinesterase inhibitory activities. Bioorganic & medicinal chemistry. 2016;24(4):672-680. **doi: 10.1016/j.bmc.2015.12.031**
- [19] Luo W, Su Y-B, Hong C, Tian RG, Su LP, Wang YQ, et al. Design, synthesis and evaluation of novel 4-dimethylamine flavonoid derivatives as potential multi-functional anti-Alzheimer agents. Bioorganic & medicinal chemistry. 2013;21(23):7275-7282. **doi: 10.1016/j.ejmech.2016.06.022**
- [20] Singh M, Kaur M, Singh N, Silakari O. Exploration of multi-target potential of chromen-4-one based compounds in Alzheimer's disease: Design, synthesis and biological evaluations. Bioorganic & Medicinal Chemistry. 2017;25(24):6273-6285. **doi: 10.1016/j.bmc.2017.09.012**
- [21] Shen Y, Zhang J, Sheng R, Dong X, He Q, Yang B, et al. Synthesis and biological evaluation of novel flavonoid derivatives as dual binding acetylcholinesterase inhibitors. Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry. 2009;24(2):372-380. **doi: 10.1080/14756360802187885**
- [22] Li RS, Wang XB, Hu XJ, Kong LY. Design, synthesis and evaluation of flavonoid derivatives as potential multifunctional acetylcholinesterase inhibitors against Alzheimer's disease. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters. 2013;23(9):2636-2641. **doi: 10.1016/j.bmcl.2013.02.095**
- [23] Ghaedi A. Predicting the cytotoxicity of ionic liquids using QSAR model based on SMILES optimal descriptors. Journal of Molecular Liquids. 2015;208:269-279. **doi: 10.1016/j.molliq.2015.04.049**
- [24] Benfenati E, Toropov AA, Toropova AP, Manganaro A, Gonella Diaza R. CORAL software: QSAR for anticancer agents. Chemical biology & drug design. 2011;77(6):471-476. DOI: 10.1111/j.1747-0285.2011.01117.x
- [25] Das NR, Sharma T, Mallick A, Toropova AP, Toropov AA, Achary PGR. Computational approach in designing and development of novel inhibitors of AKR1C1. In: Swarnkar T, Patnaik S, Mitra P, Misra S, Mishra M, editors. Ambient Intelligence in Health Care. Singapore: Springer; 2023. p. 325-337. **doi: 10.1007/978-981-19-6068-0\_32**

- [26] Toropova AP, Toropov AA. CORAL: QSAR models for carcinogenicity of organic compounds for male and female rats. *Computational biology and chemistry*. 2018;72:26-32. doi: **10.1016/j.compbolchem.2017.12.012**
- [27] Singh R, Kumar P, Devi M, Lal S, Kumar A, Sindhu J, et al. Monte Carlo based QSGFEAR: prediction of Gibb's free energy of activation at different temperatures using SMILES based descriptors. *New Journal of Chemistry*. 2022;46(39):19062-19072. doi: **10.1039/D2NJ03515D**
- [28] Ahmadi S, Lotfi S, Kumar P. Quantitative structure–toxicity relationship models for predication of toxicity of ionic liquids toward leukemia rat cell line IPC-81 based on index of ideality of correlation. *Toxicology Mechanisms and Methods*. 2022;32(4):302-312. doi: **10.1080/15376516.2021.2000686**
- [29] Ahmadi S. Mathematical modeling of cytotoxicity of metal oxide nanoparticles using the index of ideality correlation criteria. *Chemosphere*. 2020;242:125192. doi: **10.1016/j.chemosphere.2019.125192**
- [30] Golbraikh A, Tropsha A. Beware of q<sup>2</sup>!. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*. 2002;20(4):269-276. doi: **10.1016/S1093-3263(01)00123-1**
- [31] Roy PP, Roy K. QSAR studies of CYP2D6 inhibitor aryloxypropanolamines using 2D and 3D descriptors. *Chemical Biology & Drug Design*. 2009;73(4):442-455. doi: **10.1111/j.1747-0285.2009.00791.x**
- [32] Rücker C, Rücker G, Meringer M. y-Randomization and its variants in QSPR/QSAR. *Journal of chemical information and modeling*. 2007;47(6):2345-2357. doi: **10.1021/ci700157b**
- [33] Taslimi P, Caglayan C, Gulcin İ. The impact of some natural phenolic compounds on carbonic anhydrase, acetylcholinesterase, butyrylcholinesterase, and  $\alpha$  glycosidase enzymes: An antidiabetic, anticholinergic, and antiepileptic study. *Journal of Biochemical and Molecular Toxicology*. 2017;31(12):21995. doi: **10.1002/jbt.21995**
- [34] Cuong NM, Khanh PN, Nhung LTH, Ha NX, Huong TT, Baueroova K, et al. Acetylcholinesterase inhibitory activities of some flavonoids from the root bark of *Pinus krempfii* Lecomte: in vitro and in silico study. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*. 2024;42(9):4888-4901. doi: **10.1080/07391102.2023.2223664**
- [35] Balkis A, Tran K, Lee YZ, Balkis KN, Ng K. Screening flavonoids for inhibition of acetylcholinesterase identified baicalein as the most potent inhibitor. *Journal of Agricultural Science*. 2015;7(9):26-35. doi: **10.5539/jas.v7n9p26**
- [36] Goel N, Garg A, Nagendra C, Reddy AM, Biswas R, Natarajan R, et al. In-vitro and in-silico cholinesterase inhibitory activity of bioactive molecules isolated from the leaves of *Andrographis nallamalayana* JL Ellis and roots of *Andrographis beddomei* CB Clarke. *Journal of Molecular Structure*. 2024;1301:137406. doi: **10.1016/j.molstruc.2023.137406**
- [37] Xie Y, Yang W, Chen X, Xiao J. Inhibition of flavonoids on acetylcholine esterase: Binding and structure–activity relationship. *Food & Function*. 2014;5(10):2582-2589. doi: **10.1039/c4fo00287c**
- [38] Goyal M, Grover S, Dhanjal JK, Goyal S, Tyagi C, Grover A. Molecular modelling studies on flavonoid derivatives as dual site inhibitors of human acetyl cholinesterase using 3D-QSAR, pharmacophore and high throughput screening approaches. *Medicinal Chemistry Research*. 2014;23:2122-2132. doi: **10.1007/s00044-013-0810-2**
- [39] Das S, Laskar MA, Sarker SD, Choudhury MD, Choudhury PR, Mitra A, et al. Prediction of anti Alzheimer's activity of flavonoids targeting acetylcholinesterase in silico. *Phytochemical Analysis*. 2017;28(4):324-331. doi: **10.1002/pca.2679**
- [40] Muthukumaran P, Rajiniraja M. MIA-QSAR based model for bioactivity prediction of flavonoid derivatives as acetylcholinesterase inhibitors. *Journal of Theoretical Biology*.



- 2018;459:103-110. doi: 10.1016/j.jtbi.2018.09.030
- [41] Karmakar A, Ambure P, Mallick T, Das S, Roy K, Begum NA. Exploration of synthetic antioxidant flavonoid analogs as acetylcholinesterase inhibitors: An approach towards finding their quantitative structure–activity relationship. *Medicinal Chemistry Research*. 2019;28:723-741. doi: 10.1007/s00044-019-02330-8
- [42] Soufi H, Moussaoui M, Baammi S, Baassi M, Salah M, Daoud R, et al. Multi-combined QSAR, molecular docking, molecular dynamics simulation, and ADMET of flavonoid derivatives as potent cholinesterase inhibitors. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*. 2024;42(12):6027-6041. doi: 10.1080/07391102.2023.2238314
- [43] Nour H, Hashmi MA, Belaidi S, Errougui A, El Kouali M, Talbi M, et al. Design of acetylcholinesterase inhibitors as promising anti Alzheimer's agents based on QSAR, molecular docking, and molecular dynamics studies of liquiritigenin derivatives. *ChemistrySelect*. 2023;8(32):e202301466. doi: 10.1002/slct.202301466

## سنتز، شناسایی و کاربرد چارچوب فلز-آلی MIL-100 (Fe) به عنوان جاذب حشره کش ایمیداکلوپرید

ترانه حاجی اشرفی<sup>۱\*</sup>، سارا کامل شیخ رجه<sup>۲</sup>، عطیه حسین جانی<sup>۳</sup> و معصومه محمدنژاد<sup>۴</sup>

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

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

۳. دانشجوی دکتری شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران.

۴. استادیار گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه الزهراء، تهران، ایران.

دریافت: آذر ۱۴۰۳ بازنگری: بهمن ۱۴۰۳ پذیرش: اسفند ۱۴۰۳



DOI: 10.30495/JACR1.1403.1193373

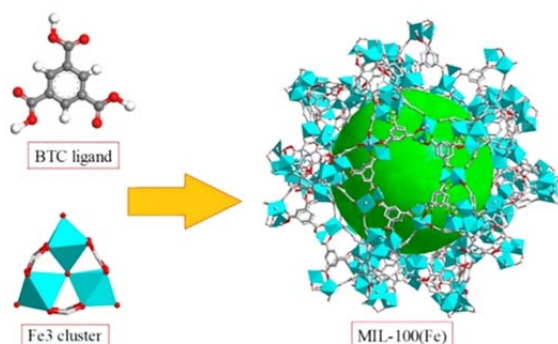
### چکیده

ایمیداکلوپرید به عنوان حشره کش یکی از این آفت کش ها با سمیت بالا، حلالیت به نسبت بالا و پایداری طولانی در آب است و موجب نگرانی زیست محیطی زیادی شده است. در این پژوهش، حذف آفت کش ایمیداکلوپرید به وسیله جاذب MIL-100 (Fe) با طیف-سنجی فرابنفش-مرئی بررسی شد. اثر عامل های متفاوت مانند زمان، pH و مقدار جاذب بر فرایند بر جذب بررسی شد. بهینه سازی عامل های ذکر شده نشان داد که در pH برابر ۳، مدت ۶۰ دقیقه و مقدار جاذب ۵ میلی گرم، ۶۶ درصد از آلاینده مذکور از محیط آبی حذف می شود. همدمای جذب و سینتیک این آلاینده بر MIL-100(Fe) نیز مطالعه شد و نشان داد مدل همدمای جذبی لانگمویر همخوانی بیشتری نسبت به مدل همدمای جذبی فرنلچ دارد و سینتیک این واکنش از معادله درجه دوم پیروی می کند.

**واژه های کلیدی:** آفت کش، ایمیداکلوپرید، چارچوب های فلز-آلی، MIL-100(Fe)، بر جذب.

## مقدمه

مزیت چشمگیری برای حذف دارند [۳ و ۶]. تا به امروز، MIL-100(Fe) برای حذف یون‌های فلزهای سنگین و آلودگی‌های آلی از پساب‌های صنعتی استفاده و بررسی شده است [۴، ۶ و ۷]. در شکل ۱ طرح‌واره ساختار کلی MIL-100(Fe) نشان داده شده است.



شکل ۱ آهن هشت‌وجهی و لیگاند BTC، طرح‌واره ساختار سه بعدی MIL-100 (Fe)

ایمیداکلوپرید از گروه شیمیایی نئونیکوتینوئیدها است و یکی از پرمصرف‌ترین حشره‌کش‌های جهان است که به‌صورت تماسی و گوارشی به‌ویژه بر حشره‌های مکنده اثر خود را برجای می‌گذارد. ایمیداکلوپرید به‌عنوان یک نوروتوکسین عمل می‌کند که در سامانه اعصاب مرکزی با عمل آنتاگونیستی<sup>۴</sup> که در محل سیناپس گیرنده‌های نیکوتینی ایجاد می‌کند، اختلال به‌وجود می‌آورد و موجب مرگ حشره می‌شود. مواد شیمیایی با دخالت در انتقال محرک‌ها در سامانه عصبی حشره به‌طورویژه، موجب بسته‌شدن مسیر نورونی نیکوتینرژیک می‌شوند. با مسدودکردن گیرنده‌های استیل‌کولین نیکوتین، ایمیداکلوپرید مانع از انتقال امواج از راه اعصاب و موجب فلج حشره‌ها و مرگ ناگهانی می‌شود [۳]. از آنجایی که ایمیداکلوپرید بیشتر به گیرنده‌های نورونی حشره‌ها متصل می‌شود تا به گیرنده‌های نورونی پستانداران، این حشره‌کش سمیت بیشتری برای حشره‌ها نسبت

در دهه‌های اخیر، پیچیدگی‌های محیط‌زیست و سلامت انسان موجب شده است تا پژوهشگران با جدیت بیشتری در جستجوی راهکارهای نوین برای کاهش خطرهای ناشی از حشره‌کش‌ها برآیند. در این راستا، نانومواد و چارچوب‌های فلز-آلی<sup>۱</sup> به‌دلیل ویژگی‌های یگانه ساختاری و عملکردی خود، به‌عنوان یکی از گزینه‌های نویدبخش مطرح شده‌اند. چارچوب‌های فلز-آلی یکی از گروه‌های مهم مواد متخلخل هستند که کاربرد گسترده‌ای در جذب و جداسازی دارند [۱ و ۲]. یکی از نمونه‌های مهم در بین MOF‌های سنتز شده تاکنون، MIL-100(Fe) با فرمول شیمیایی  $\text{Fe}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2)_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  است که به‌دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی یگانه کاربردهای قابل‌توجهی پیدا کرده است. این چارچوب فلز-آلی از خانواده MIL‌ها است که توسط کریستین سره<sup>۳</sup> و همکارانش نخستین بار موفق به سنتز آن شده‌اند. این گروه از چارچوب‌های فلز-آلی توسط این گروه پژوهشی و به افتخار موسسه مواد لاوازیه فرانسه، MIL نامیده شده است [۳]. به‌دلیل پایداری شیمیایی زیاد و پایداری در آب، این ماده از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. همچنین، MIL-100(Fe) دو مجموعه منفذ مزومتخلخل (با قطر ۲۵ تا ۲۹ آنگستروم) دارد که از راه پنجره‌های میکرومتخلخل (با قطر ۵/۵ تا ۶/۸ آنگستروم) در دسترس است و مساحت سطح بالا دارد [۲ تا ۵]. در این ترکیب، مکان‌های اسید لوئیس آهن با حذف دو مولکول آب انتهایی از آهن هشت‌وجهی و خروج جزئی آنیون‌ها از راه فعالسازی در خلأ در دسترس قرار می‌گیرند. بدین ترتیب MIL-100(Fe) تعداد زیادی از مکان‌های اسید لوئیس آهن تأییدشده را در منافذ خود دارد. این مشخصه‌های ساختاری حاکی از آن است که این مواد

1. Metal-organic framework (MOF)

3. Christian Serre

2. Material Institute Lavoisier (MIL)

4. Antagonistic

سنتز، شناسایی و کاربرد چارچوب فلز-آلی (Fe)-MIL-100 به عنوان جاذب ...

### سنتز جاذب MIL-100(Fe)

MIL-100(Fe) به روش بازروانی سنتز شد. ابتدا ۰/۳۷۸ گرم ۱،۳،۵-بنزن تری کربوکسیلیک اسید با ۰/۸۰۸ گرم آهن (III) نیترات ۹ آبه مخلوط و ۲ میلی لیتر آب یون زدوده به- عنوان حلال به آن افزوده شد. سپس، مخلوط به دست آمده به- مدت ۱۲ ساعت در دمای ۹۵ درجه سلسیوس بازروانی شد. در مرحله بعد و به منظور استخراج حلال، مخلوط ۱:۱ اتانول/آب یون زدوده، (۷۰ میلی لیتر اتانول و ۷۰ میلی لیتر آب یون زدوده) تهیه و به محلول به دست آمده از مرحله اول افزوده و دوباره در دمای ۷۰ درجه سلسیوس و ۳۵۰ rpm به مدت ۲۴ ساعت بازروانی شد. لازم به ذکر است که در طی ۲۴ ساعت مرحله استخراج حلال، حلال ۱:۱ اتانول/آب یون زدوده ۳ بار به کمک دستگاه گریزان با سرعت ۱۰۰۰ rpm و در مدت ۱۰ دقیقه تعویض شد. در مرحله آخر ترکیب به کمک گریزان از حلال جدا شد و به بوتله چینی انتقال یافت تا در مدت ۹ ساعت در آن خالص با دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس خشک و فعالسازی شود [۱۱].

### شناسایی فاز جاذب MIL-100(Fe) سنتز شده

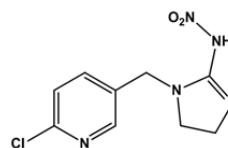
برای شناسایی ساختاری فاز جاذب MIL-100(Fe)، طیف سنجی FTIR و پراش پرتو ایکس پودری (XRD) به کار گرفته شد. همچنین، روش BET برای به دست آوردن مساحت سطح، میانگین قطر حفره ها و حجم حفره ها و برای بررسی ویژگی های ظاهری و ریخت شناسی MOF سنتز شده، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) به کار گرفته شد.

### نتیجه ها و بحث

#### بررسی طیف FTIR

در طیف ارائه شده در شکل ۳ نوار پهنی که در ناحیه  $\text{cm}^{-1}$  ۳۴۰۴ مشاهده می شود، بیانگر ارتعاش های کششی OH- و خمشی OHO مربوط به آب آزاد و آب کتوردینه شده است. نوار

به پستانداران دارد. همچنین، این حشره کش از راه برگ، ساقه و ریشه جذب گیاه می شود و به آسانی با شیره گیاهی به سایر نقاط گیاه منتقل می شود و آفات مقاوم به ویژه مقاوم در مقابل سموم فسفره دار آلی را به خوبی واپایش می کند [۸]. از نظر علم شیمی، ایمیداکلوپرید یک سامانه کلرونیوکوتینیل است و سازوکار عمل آن بدین صورت است که با پیوند برگشت ناپذیر به گیرنده های استیل کولین نیکوتین حشره، نقش خود را ایفا می کند. نام شیمیایی ایمیداکلوپرید، نیتروژن [۱]-[۶-کلرو-۳-پیریدیل (متیل)]-۵،۴-دی هیدرو ایمیدازول-۲-یل [نیترا مید است که در شکل ۲ ساختار شیمیایی آن نمایش داده شده است.



شکل ۲ ساختار شیمیایی ایمیداکلوپرید

در راستای علاقمندی این گروه پژوهشی به بررسی کاربرد چارچوب های فلز-آلی به عنوان جاذب آلاینده های زیست محیطی [۹ و ۱۰]، در این پژوهش حذف آفت کش ایمیداکلوپرید از محیط آبی با جاذب MIL-100(Fe) با طیف-سنجی UV-Vis مطالعه شد. عامل های متفاوت مانند زمان، pH، مقدار جاذب بر فرایند جذب و همچنین، هم دماهای جذب و سینتیک این آلاینده بر MIL-100(Fe) بررسی شد. نتیجه های بررسی های انجام شده نشان داد که این چارچوب فلز-آلی که یک ماده هیبریدی معدنی-آلی است می تواند به عنوان یک جاذب قدرتمند در جذب آلاینده ایمیداکلوپرید از محیط آبی عمل کند.

### کارهای تجربی

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (JARC)

سال هجدهم، شماره ۴، زمستان ۱۴۰۳

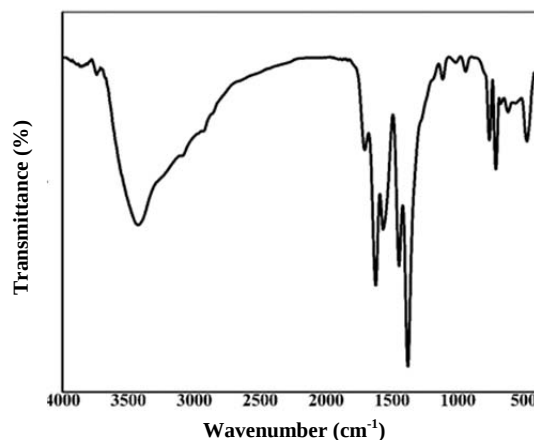
می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود الگوی ترکیب سنتز شده با الگوی پراش MIL شبیه‌سازی شده هم‌خوانی دارد که نشان‌دهنده سنتز موفقیت‌آمیز MIL-100(Fe) است [۱۱].

*ریخت‌شناسی با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)*  
در شکل ۴ نتیجه‌های به‌دست‌آمده از تصاویر دریافتی از FESEM نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، ترکیب سنتز شده به‌واسطه تجمع ذره‌های مجزای چندوجهی به‌صورت توده‌هایی انباشته شده به‌دست آمده است. این ریخت‌شناسی، مطابق با ریخت‌شناسی هشت وجهی ساختار MIL-100 است که در متون علمی اشاره شده است [۱۳]. همچنین، تجزیه و تحلیل محاسباتی BFDH برای تخمین سطوحی که به‌احتمال در ریخت خارجی پدیدار می‌شوند، انجام شد [۱۴]. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که در MIL-100(Fe)، صفحه (111) که در  $2\theta$  برابر با  $21^\circ$  پدیدار می‌شود و صفحه‌های معادل آن از نظر بلورشناسی، مهم‌ترین نقش را در تعیین شکل بلوری<sup>۱</sup> هشت‌وجهی دارند (شکل ۴).

*نتیجه‌های به‌دست‌آمده از روش BET*  
نتیجه‌های به‌دست‌آمده از روش BET نشان می‌دهد که مساحت سطح ترکیب سنتز شده  $10^3 \times 10638 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  و حجم حفره‌ها  $0.1299 \text{ m}^3.\text{g}^{-1}$  و میانگین شعاع حفره‌ها ۱۷ تا ۱۵ nm است که با مقدارهای گزارش شده [۱۵] هم‌خوانی دارد. هم‌دمای جذب و واجذب  $\text{N}_2$  نمونه MIL-100(Fe) سنتز شده در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس، در شکل ۱۲-ب نشان داده شده است.

بررسی کاربرد MIL-100(Fe) به‌عنوان جاذب حشره کش /ایمیداکلوپرید

جذبی در ناحیه  $3087 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی ArC-H است. ارتعاش‌های خمشی آروماتیک در  $709$  و  $760 \text{ cm}^{-1}$  را می‌توان به ArC-H نسبت داد. نوارهایی که در گستره‌های  $1569$  تا  $1627 \text{ cm}^{-1}$  و  $1379$  تا  $1448 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود، به‌ترتیب مشخص‌کننده ارتعاش‌های نامتقارن و متقارن گروه کربوکسیل متصل به فلز (COO-M) هستند که کمتر از گستره عدهای موج مربوط به شیوه‌های ارتعاشی متناظر گروه کربونیل در لیگاند بنزن تری‌کربوکسیلیک اسید آزاد ( $\text{cm}^{-1}$ )  $1690-1760$  هستند. این وضعیت نشان می‌دهد که گروه‌های کربوکسیلیک اسید در لیگاند بنزن تری‌کربوکسیلیک اسید، به‌طور کامل پروتون‌زدایی شده و با یون‌های فلز واکنش داده است. نوارهای جذبی در  $1112 \text{ cm}^{-1}$  و گستره  $711$  تا  $759 \text{ cm}^{-1}$ ، به‌ترتیب نمایانگر ارتعاش‌های داخل صفحه‌ای و خارج صفحه‌ای گروه‌های C-H است. وجود نوار جذبی در ناحیه  $428 \text{ cm}^{-1}$  بیانگر ارتعاش‌های خمشی مربوط به Fe-O-Fe است [۱۰] تا [۱۲].



شکل ۳ طیف FTIR متعلق به MIL-100(Fe) سنتز شده

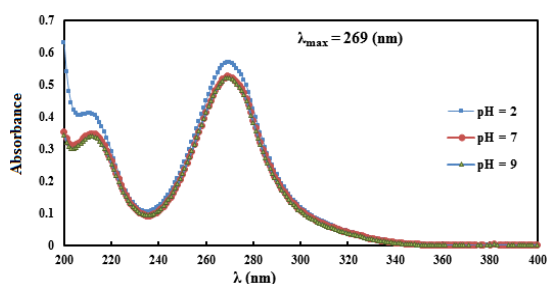
*الگوی پراش پرتو ایکس MIL-1015-f0(Fe)*  
شکل ۱۱-ب الگوی پراش MIL سنتز شده و مقایسه آن با الگوی پراش MIL شبیه‌سازی شده (شکل ۱۱-الف) را نشان

سنتز، شناسایی و کاربرد چارچوب فلز-آلی MIL-100 (Fe) به عنوان جاذب ...

رفتارهای برجذب ایمیداکلوپرید بر روی MIL-100(Fe)، در شرایط متفاوت بررسی شد تا شرایط بهینه برای حذف بیشترین مقدار ایمیداکلوپرید از محلول آبی مشخص شود. برای بررسی عامل‌های موثر بر فرایند برجذب ایمیداکلوپرید، عامل‌هایی مانند زمان، pH و مقدار جاذب بررسی شد.

#### بررسی طیف جذبی/ایمیداکلوپرید

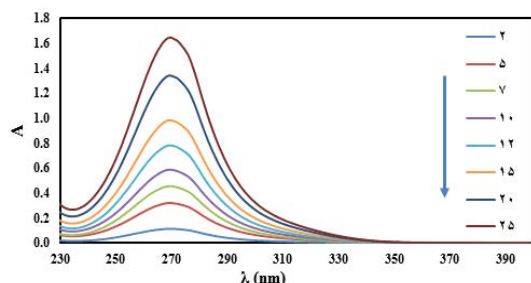
برای محاسبه  $\lambda_{\max}$  محلول‌هایی از ایمیداکلوپرید در pH های اسیدی، بازی و خنثی تهیه و طیف جذبی مربوط به ایمیداکلوپرید گرفته شد که در شکل ۵ نشان داده شده است. بیشینه جذب برای محلول ایمیداکلوپرید در طول موج ۲۶۹ nm ثبت شد. بنابراین، آزمایش‌های موردنظر در  $\lambda_{\max}$  تعیین شده، انجام شدند.



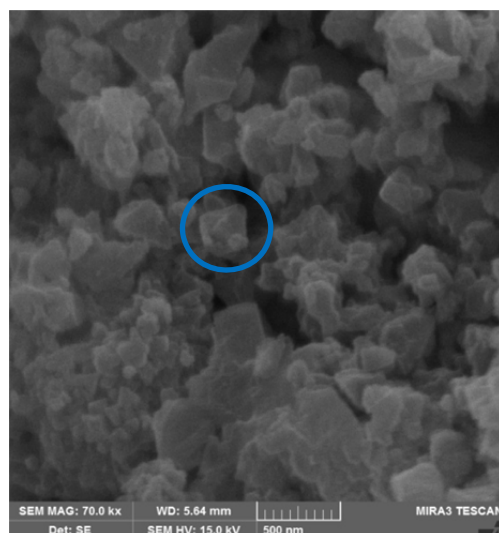
شکل ۵ طول موج بیشینه ایمیداکلوپرید در pH های متفاوت

#### رسم منحنی واسنجی محلول‌های استاندارد/ایمیداکلوپرید

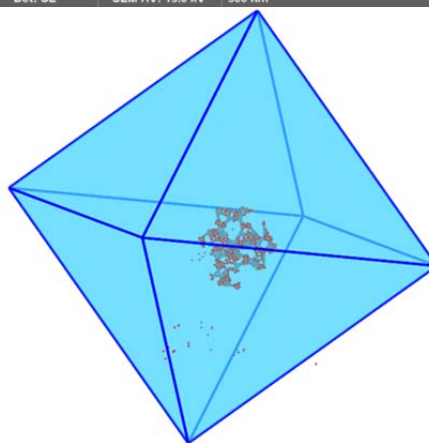
منحنی واسنجی، برای پیدا کردن ناحیه خطی و ارتباط شدت قله جذبی با غلظت، رسم شد. محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت با رقیق‌سازی از محلول مادر ایمیداکلوپرید ساخته شد که در شکل ۶ طیف جذبی آن‌ها نشان داده شده است و برپایه شکل ۷، منحنی واسنجی از معادله خط  $A = 0.0671 C - 0.0268$  پیروی کرد و مقدار  $R^2$  برابر با ۰/۹۹۷۷ به دست آمد.



شکل ۶ طیف جذبی تغییرهای قله UV-Vis ناشی از تغییرهای غلظت محلول آبی ایمیداکلوپرید



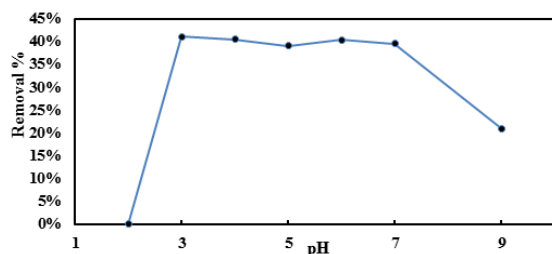
(الف)



(ب)

شکل ۴ تصویر FESEM از MIL-100(Fe) سنتز شده (الف) و نتیجه شکل بلوری به دست آمده از تجزیه و تحلیل BFDH (ب)

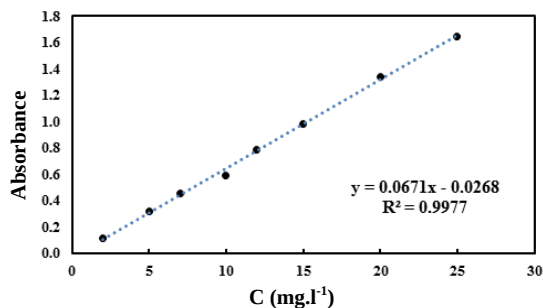
شد. شکل ۸ نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بررسی اثر pH بر فرایند حذف ایمیداکلوپرید را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود بیشترین حذف در pH برابر با ۳ رخ داده است. بنابراین، pH برابر با ۳ به‌عنوان مقدار بهینه برای حذف ایمیداکلوپرید از محلول آبی انتخاب شد. به‌طور کلی بسیاری از MOFها تحت شرایط اسیدی (pH برابر با ۳ تا ۵) بهترین عملکرد را دارند که با پروتونه‌شدن گروه‌های عاملی و برهم‌کنش‌های بار سطحی هم‌خوانی دارد.



شکل ۸ تاثیر pH (۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۹) بر جذب ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe)

#### بررسی اثر زمان در فرایند بر جذب

یکی دیگر از عامل‌های موثر در برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده زمان تماس است. برای بررسی اثر زمان، محلولی از ایمیداکلوپرید با غلظت  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  تهیه شد. پیش از افزودن جاذب و انجام فرایند جذب، طیف جذبی UV-Vis محلول گرفته شد. سپس، ۲ میلی‌گرم از MIL-100(Fe) به محلول افزوده شد و در گستره زمانی ۶۰ دقیقه به‌فاصله ۱۵ دقیقه و در گستره ۶۰ تا ۱۵۰ دقیقه به‌فاصله ۳۰ دقیقه، پس از جداسازی جاذب، از محلول باقی‌مانده، دوباره طیف جذبی گرفته شد. برای به‌دست آوردن زمان بهینه، درصد حذف ایمیداکلوپرید با معادله ۱ محاسبه و نمودار تغییرهای آن نسبت به زمان رسم شد که نتیجه‌های آن در شکل ۹ قابل مشاهده است.



شکل ۷ منحنی واسنجی ایمیداکلوپرید

#### بررسی عامل‌های موثر در جذب ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe)

در فرایند بر جذب، عامل‌های بسیاری مانند pH محلول، زمان تماس بین جاذب و جذب‌شونده و وزن جاذب تاثیرگذار هستند. بنابراین، هر یک از این عامل‌ها بررسی شد تا شرایط بهینه برای جذب مشخص شود. لازم به ذکر است که برای مقایسه بهتر تاثیر عامل موردبررسی، عامل‌های دیگر در شرایط ثابت نگه داشته شد. درصد کاهش حذف‌شونده با معادله ۱ محاسبه شد.

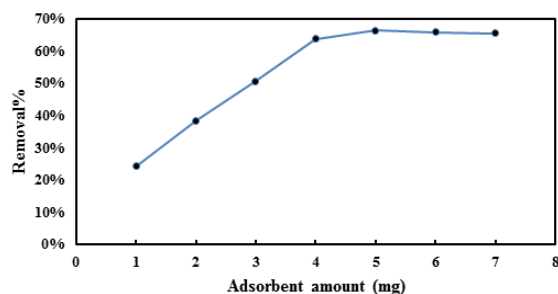
$$(۱) \quad \text{درصد کاهش حذف‌شونده} = ((C_0 - C_e) / C_0) \times 100$$

که در آن  $C_0$  ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) غلظت اولیه آلاینده و  $C_e$  ( $\text{mg.l}^{-1}$ ) غلظت تعادلی آلاینده است.

#### بررسی اثر pH در فرایند بر جذب

یکی از عامل‌های موثر در برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده، pH محلول است. برای بهینه‌سازی pH محلول، محلول‌هایی از ایمیداکلوپرید با غلظت  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  در pH های متفاوت ۲، ۳، ۴، ۵، ۶، ۷ و ۹ تهیه شدند و پیش از افزودن جاذب و انجام فرایند جذب، از آن‌ها طیف جذبی گرفته شد. پس از افزودن جاذب و انجام فرایند جذب، مقدار حذف ایمیداکلوپرید از معادله ۱ محاسبه و نمودار تغییرهای آن نسبت به pH رسم

سنتز، شناسایی و کاربرد چارچوب فلز-آلی MIL-100 (Fe) به عنوان جاذب ...



شکل ۱۰ تاثیر مقدار MIL-100(Fe) مصرفی در حذف ایمیداکلوپرید

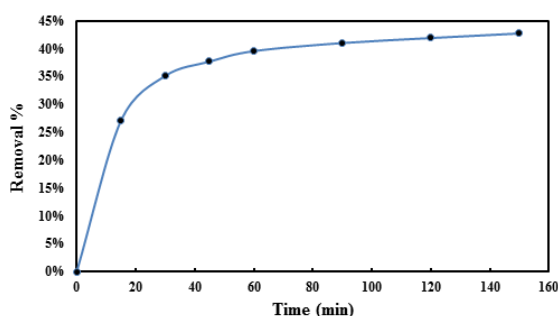
با توجه به شکل ۱۰ با افزایش مقدار جاذب تا ۵ mg، درصد حذف افزایش یافته و پس از این مقدار مکان‌های جذبی جاذب موجود اشباع و در نهایت با حضور مقادیر بیشتر جاذب، تعادل بین جذب و دفع مولکول‌های آلاینده برقرار شده است. با توجه به این نتیجه‌ها، مقدار ۵ میلی‌گرم به عنوان مقدار بهینه جاذب انتخاب شد. بنابراین، شرایط بهینه برای حذف ایمیداکلوپرید شامل ۵ میلی‌گرم جاذب، pH برابر با ۳ و مدت زمان ۶۰ دقیقه بود که حذفی برابر ۶۶ درصد از آنالیت ایمیداکلوپرید با جاذب MIL-100(Fe) را دربرداشت.

شناسایی فاز جاذب MIL-100(Fe) سنتز شده پس از عمل جذب

برای بررسی ساختار جاذب MIL-100(Fe) پس از انجام عمل جذب سم ایمیداکلوپرید و پی‌بردن به آن که پس از عمل جذب ساختار دستخوش چه تغییری شده بود، پراش پرتو ایکس و روش BET به کار گرفته شد.

مطالعه‌های پراش پرتو ایکس

در الگوی پراش پرتو ایکس پودری پس از جذب سم ایمیداکلوپرید با جاذب MIL-100(Fe) (شکل ۱۱) تغییر خاصی مشاهده نشد که نشان می‌داد جذب سم بر ساختار بلوری جاذب



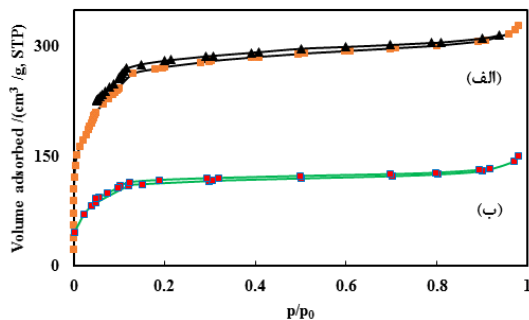
شکل ۹ نمودار درصد حذف ایمیداکلوپرید بر حسب زمان با MIL-100(Fe)

با توجه به منحنی شکل ۹، تا زمان ۶۰ دقیقه، مقدار جذب ایمیداکلوپرید با جاذب MIL-100(Fe) از محلول آبی افزایش یافته و از زمان ۶۰ دقیقه به بعد با گذشت زمان، ظرفیت جذب جاذب ثابت است. در توجیه این اثر باید اشاره کرد که در ابتدای فرایند جذب، تعداد مکان‌های جذب در دسترس، در جاذب زیاد است، ولی با گذشت زمان این مکان‌ها اشغال می‌شوند. در نتیجه، با کاهش مکان‌های جذبی، درصد حذف این آلاینده با جاذب ثابت باقی می‌ماند. از این رو، زمان ۶۰ دقیقه به عنوان زمان بهینه در نظر گرفته شد.

بررسی تاثیر مقدار MIL-100(Fe) در فرایند برگذب

از دیگر عامل‌های موثر در برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده، مقدار جاذب است. برای بررسی این عامل، ۱، ۲، ۳، ۴، ۵ و ۶ میلی‌گرم MIL-100(Fe) به محلول‌های ایمیداکلوپرید با غلظت  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  افزوده شد. درصد حذف با معادله ۱ محاسبه شد. با افزایش مقدار MIL-100(Fe)، درصد برگذب ایمیداکلوپرید، افزایش می‌یابد (شکل ۱۰) که به دلیل افزایش مکان‌های جذبی موجود در سطح MIL-100(Fe) است.





شکل ۱۲ همدماهای جذب و واجذب  $N_2$  نمونه‌های (الف) Imid/MIL-100(Fe) و (ب) MIL-100(Fe)

#### مطالعه همدماهای جذب

##### همدم لانگمویر

همدم لانگمویر در مورد جذب سطحی تک لایه معتبر است و با معادله ۲ نمایش داده می‌شود.

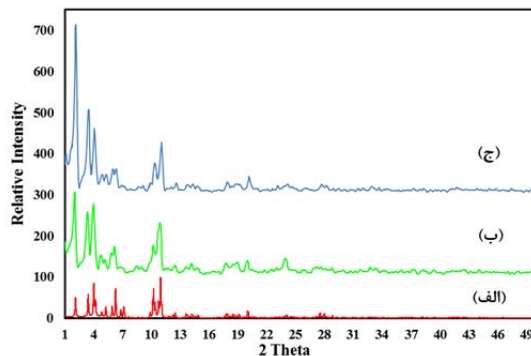
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (2)$$

در معادله ۲، عامل‌های  $q_m$  بیانگر بیشینه ظرفیت جذب سطحی  $(mg\ g^{-1})$ ،  $q_e$  غلظت تعادلی آنالیت بر روی جاذب  $(mg\ g^{-1})$  که از معادله ۳ به دست می‌آید،  $C_e$  غلظت تعادلی آنالیت در محلول در حالت تعادلی  $(mg\ l^{-1})$  و  $b$  ثابت لانگمویر  $(l\ mg^{-1})$  هستند.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)v}{m} \quad (3)$$

در معادله ۳،  $C_0$  غلظت اولیه آلاینده،  $(l)$  حجم محلول و  $m$  وزن جاذب مورد استفاده است. برپایه معادله ۲ و با رسم نمودار  $1/q_e$  بر حسب  $1/C_e$ ، معادله خطی به دست می‌آید که با توجه به شیب و عرض از مبدا آن می‌توان مقادیر  $q_m$  و  $b$  را محاسبه کرد. این همدم با استفاده از نتیجه‌های آزمایش و معادله‌های ۲ و ۳ برای مدل لانگمویر به دست آمد و برپایه آن، نمودار جذبی همدم رسم شد که در شکل ۱۳ نشان

سنتز شده تغییری ایجاد نکرده بود. همچنین، هیچ قله جدیدی در الگوی پراش Imid/MIL-100(Fe) دیده نشد.



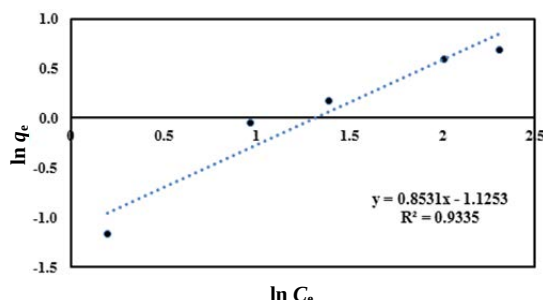
شکل ۱۱ الگوهای پراش شبیه‌سازی شده (الف)، MIL-100(Fe) سنتز شده (ب) و Imid/MIL-100(Fe) (ج)

#### بررسی همدمای جذب و واجذب آنالیز BET

در شکل ۱۲ همدماهای جذب و واجذب برای MIL-100(Fe) و Imid/MIL-100(Fe) آورده شده است. حجم حفره‌های جاذب پس از جذب سم ایمیداکلوپرید، به مقدار چشمگیری کاهش یافت (۴۷/۳۹ درصد). این کاهش حجم به علت حضور مولکول‌های سم ایمیداکلوپرید در حفره‌های MIL-100(Fe) است. همچنین، مساحت سطح MIL-100(Fe) نیز پس از جذب سم، ۵۹/۴۸ درصد کاهش پیدا کرد. از طرفی مقایسه داده‌های ارائه شده در شکل ۱۲ حاکی از آن است که هر دو همدم از همدمای جذب نوع I پیروی می‌کنند. (این نوع همدم که بیشتر با نام لانگمویر خوانده می‌شود، بیانگر ترکیب‌هایی است که حفره‌های بسیار کوچکی دارند ( $< 2\ nm$ )).

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

که در آن  $C_e$  غلظت آنالیت در محلول در حالت تعادلی (l)  $mg^{-1}$  و  $K_f$  ثابت فرندلیچ  $(l\ mg^{-1})(1/n)$  هستند. برپایه معادله خطی ۵،  $\ln K_f$  عرض از مبدا و  $\frac{1}{n}$  شیب خط و نشان‌دهنده شدت جذب و  $K$  نمایانگر ظرفیت جذب است. ثابت  $n$  در این معادله ماهیت برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده را توصیف می‌کند. بزرگ‌تر بودن مقدار این ثابت از عدد یک نشان‌دهنده فیزیکی بودن ماهیت برهم‌کنش است، ولی اگر  $n$  کوچکتر از یک باشد جذب به طریق شیمیایی انجام می‌گیرد. با معادله‌های ۳ و ۵ برای مدل فرندلیچ، نمودار هم‌دما جذبی رسم شد (شکل ۱۴). این نمودار از معادله  $Y = 0.7424X - 0.9581$  با مقدار  $R^2$  برابر با ۰/۹۳۳۵، پیروی می‌کند.



شکل ۱۴ نمودار خطی آزمایش هم‌دما جذبی فرندلیچ ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe) در pH برابر با ۳ و با ۵ میلی گرم جاذب

#### بررسی نمودارهای هم‌دما به دست آمده

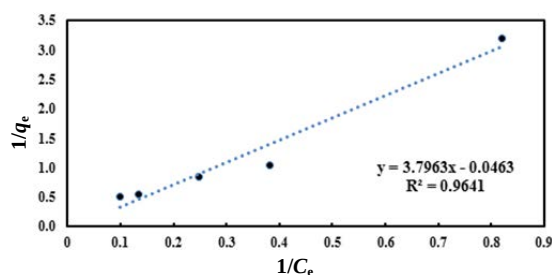
با بررسی دو هم‌دما مطالعه شده و مقایسه  $R^2$  نمودار هم‌دما لانگمویر برابر با ۰/۹۶۴۱ و  $R^2$  نمودار هم‌دما فرندلیچ برابر با ۰/۹۳۳۵ می‌توان بیان کرد که مدل جذب ایمیداکلوپرید بر جاذب MIL-100(Fe) با هم‌دما جذبی لانگمویر همخوانی بیشتری دارد. البته نزدیکی ضریب‌های وایزش<sup>۱</sup> برای دو مدل بررسی شده گویای آن است که جذب ایمیداکلوپرید بر جاذب

داده شده است. این نمودار از معادله  $Y = 3.728X - 0.288$  با مقدار  $R^2$  برابر با ۰/۹۶۴۱، پیروی می‌کند.

عامل اصلی معادله لانگمویر که صورت منحنی هم‌دما را نشان می‌دهد، یک ثابت بدون بعد به نام عامل تعادل (RL) است که با معادله ۴ تعیین می‌شود که در آن  $C_e$  غلظت تعادلی آلاینده  $(mg\ l^{-1})$  و  $b$  عدد ثابت مدل هم‌دما جذبی لانگمویر  $(mg\ l^{-1})$  است.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_e} \quad (4)$$

هم‌دما با توجه به مقدار این فاکتور می‌تواند به صورت غیرمطلوب، خطی، مطلوب یا برگشت‌ناپذیر مطرح شود. زمانی که مقدار این فاکتور بین عدد صفر و یک باشد نشان‌دهنده این است که جذب ماده جذب‌شونده بر روی جاذب مطلوب است. اگر این فاکتور بزرگتر از یک باشد بیانگر هم‌دما نامطلوب، اگر برابر یک باشد بیانگر هم‌دما خطی و زمانی که برابر صفر شود، بیانگر هم‌دما غیرقابل بازگشت است.



شکل ۱۳ نمودار خطی آزمایش هم‌دما جذبی لانگمویر ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe) در شرایط pH برابر با ۳ و ۵ میلی گرم جاذب

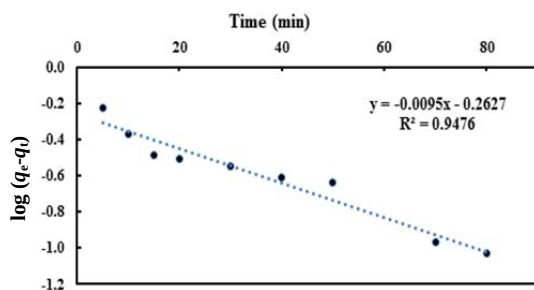
#### هم‌دما فرندلیچ

معادله دیگر برای جذب سطحی هم‌دما، هم‌دما فرندلیچ است که برای تعیین کمی سامانه‌های جذب سطحی تعادلی به کار می‌رود. در این هم‌دما انرژی‌های سطح ناهمگن است. صورت عمومی معادله فرندلیچ از معادله ۵ پیروی می‌کند.

یکی از مطالعه‌های مهم در فرایند جذب، بررسی سینتیک جذب و محاسبه ثابت سرعت فرایند است که به مطالعه‌های سینتیک معروف است. برای تعیین ثابت سرعت واکنش جذبی و اینکه کدام مدل سینتیکی برای فرایند جذب سطحی ایمیداکلوپرید بر MIL-100(Fe) صدق می‌کند، از نتیجه‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش، استفاده شد.

برای بررسی مدل سینتیکی شبه‌درجه اول برپایه معادله ۷، نمودار  $\log(q_e - q_t)$  بر حسب  $t$  رسم شد (شکل ۱۵). با توجه به معادله به‌دست‌آمده  $(Y = -0.0095 X - 0.2627)$ ، مقدار  $k_1$  ثابت سرعت برابر با  $0.0095 \text{ min}^{-1}$  و مقدار  $R^2$  برابر با ۰/۹۶۴۱ به‌دست آمد.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (۷)$$



شکل ۱۵ مدل سینتیکی شبه مرتبه اول برای جذب ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe)

برای بررسی مدل سینتیکی شبه‌درجه دوم برپایه معادله ۹ نمودار  $\frac{t}{q_t}$  بر حسب  $t$  رسم شد (شکل ۱۶). با توجه به معادله به‌دست‌آمده

$(Y = 0.5071 X + 1.6351)$ ، مقدار  $k_2$  ثابت سرعت برابر با  $0.5071 \text{ min}^{-1}$  و مقدار  $R^2$  برابر با ۰/۹۹۵۳، به‌دست آمد.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (۹)$$

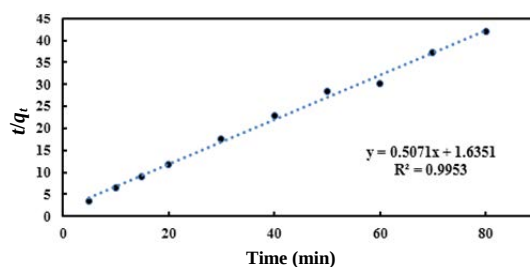
MIL-100(Fe) از هر دو الگوی جذبی پیروی می‌کند. مقدار عامل  $q_m$  در هم‌دما لانگمویر که بیشینه ظرفیت جذب جاذب است، ۲۱/۵۹ میلی‌گرم بر گرم است که نشان‌دهنده آن است که جاذب MIL-100(Fe) دارای ظرفیت مطلوبی برای جذب است. عامل  $b$  در هم‌دما لانگمویر که نشان‌دهنده میل ترکیبی بین جاذب و جذب‌شونده است، برابر ۰/۱۷۵۷ است. یکی دیگر از عامل‌ها  $R_L$  است که با معادله‌های ۲ تا ۴ مقدار آن، برای واکنش جذب سطحی ایمیداکلوپرید بر روی MIL-100(Fe) محاسبه شد و مقدار آن بین صفر و یک  $(0 < R_L < 1)$  به‌دست آمد. بنابراین، جذب ایمیداکلوپرید بر روی MIL-100(Fe) مطلوب است. ثابت  $K_f$  در هم‌دما فرن‌دلیچ که نشان‌دهنده ظرفیت جذب جاذب است، برابر با ۰/۳۳۴۵ به‌دست آمد. با توجه به اینکه مدل جذبی از هم‌دما لانگمویر پیروی می‌کند، ظرفیت جذب جاذب در مدل فرن‌دلیچ می‌بایست کمتر از مدل لانگمویر محاسبه شود که این موضوع تایید شد. از طرفی عامل دیگر در مدل فرن‌دلیچ ثابت  $n$  است که در این معادله ماهیت برهم‌کنش بین جاذب و جذب‌شونده را توصیف می‌کند. بزرگ‌تر بودن مقدار این ثابت از عدد یک، نشان‌دهنده فیزیکی بودن ماهیت برهم‌کنش است، اما اگر  $n$  کوچکتر از یک باشد جذب به طریق شیمیایی انجام می‌گیرد. در این پژوهش مقدار آن ۱/۱۷۲۱ محاسبه شد. عامل‌های محاسبه‌شده این دو مدل جذبی در جدول ۱ آورده شده است.

جدول ۱ ثابت‌های مدل لانگمویر و فرن‌دلیچ برای جذب ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe)

| لانگمویر  |        |        |         | فرن‌دلیچ |        |        |
|-----------|--------|--------|---------|----------|--------|--------|
| $R_L$     | $R^2$  | $b$    | $Q_m$   | $R^2$    | $n$    | $K_f$  |
| $R_L < 1$ | ۰/۹۶۴۱ | ۰/۱۷۵۷ | ۲۱/۵۹۸۲ | ۰/۹۳۳۵   | ۱/۱۷۲۱ | ۰/۳۳۴۵ |

بررسی سینتیک جذب ایمیداکلوپرید بر MIL-100(Fe)

سنتر، شناسایی و کاربرد چارچوب فلز-آلی MIL-100 (Fe) به عنوان جاذب ...



شکل ۱۶ مدل سینتیکی شبه مرتبه دوم برای جذب ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe)

نتیجه‌های به‌دست‌آمده از بررسی مدل‌های سینتیکی

مقدارهای به‌دست‌آمده برای این دو مدل سینتیکی از نمودارهای شکل‌های ۱۵ و ۱۶، در pH برابر ۳، با ۵ میلی‌گرم جاذب و ایمیداکلوپرید با غلظت اولیه  $8 \text{ mg.l}^{-1}$  در جدول ۲ ارائه شده‌اند.

جدول ۲ ضریب‌های سینتیک درجه اول و دوم جذب ایمیداکلوپرید با MIL-100(Fe)

| غلظت<br>ایمیداکلوپرید<br>( $\text{mg.l}^{-1}$ ) |       | سینتیک درجه اول |             |        | سینتیک درجه دوم |        |        |
|-------------------------------------------------|-------|-----------------|-------------|--------|-----------------|--------|--------|
|                                                 |       | $q_e$ (Exp)     | $q_e$ (cal) | $K_1$  | $q_e$ (cal)     | $K_2$  | $R^2$  |
| ۸                                               | ۱۹۹۱۶ | ۰/۵۴۶۱          | ۰/۲۱۸۰      | ۰/۹۴۷۶ | ۱/۹۷۱۹          | ۰/۱۵۷۲ | ۰/۹۹۵۳ |

مطالعه‌های سینتیک جذب نشان داد که ضریب تعیین ( $R^2$ ) معادله شبه‌درجه اول به مقدار ۰/۹۶۴۱، کمتر از مقدار آن در معادله شبه‌درجه دوم (۰/۹۹۵۳) است. از طرفی تفاوت زیادی در ظرفیت جذب در حالت تعادل به‌دست‌آمده از نتیجه‌های تجربی ( $q_e$  (exp)) به مقدار ۰/۹۹۱۶ و ظرفیت جذب در حالت محاسبه‌شده ( $q_e$  (cal)) به مقدار ۰/۵۴۶۱، در معادله شبه‌درجه اول وجود دارد؛ درحالی‌که تفاوت بسیار کمی در ظرفیت جذب در حالت تعادل به‌دست‌آمده از نتیجه‌های تجربی ( $q_e$  (exp)) به مقدار ۰/۹۹۱۶ و ظرفیت جذب در حالت محاسبه‌شده ( $q_e$  (cal)) به مقدار ۰/۹۷۱۹، در معادله شبه‌درجه دوم وجود دارد. بنابراین، بررسی نتیجه‌ها گویای مقدار ضریب تعیین معادله شبه‌درجه دوم بالاتر

و تفاوت بسیار کم بین ظرفیت جذب در شرایط تعادل محاسباتی ( $q_e$  (cal)) و ظرفیت جذب در شرایط تعادل ( $q_e$  (exp)) در معادله سینتیک شبه‌درجه دوم است. ازاین‌رو، مدل سینتیک درجه اول مدل مناسبی برای جذب ایمیداکلوپرید بر MIL-100(Fe) نیست و مدل شبه‌درجه دوم می‌تواند به خوبی برای بیان سینتیک جذب ایمیداکلوپرید بر MIL-100(Fe) منظور شود.

### نتیجه‌گیری

در این پژوهش به بررسی حذف سم ایمیداکلوپرید از محیط آبی به کمک طبقه مهمی از مواد هیبریدی آلی-معدنی یعنی چارچوب‌های فلز-آلی (MOF) پرداخته شده است. برپایه نتیجه‌ها، حذف سم ایمیداکلوپرید با MIL-100 (Fe) از محلول با افزایش زمان تا ۶۰ دقیقه، افزایش مقدار جاذب به مقدار ۵ میلی‌گرم و pH برابر ۳، افزایش می‌یابد به‌طوری‌که ۶۶ درصد این سم از محیط آبی حذف می‌شود. ظرفیت جذب بالای MIL-100 (Fe) در حذف آلاینده مذکور به دلیل ساختار یگانه متخلخل و مساحت سطح بالای آن است که به موجب آن MIL-100 (Fe) را به بستر مناسبی برای حذف سم ایمیداکلوپرید تبدیل می‌کند. همچنین، مطالعه سینتیکی ایمیداکلوپرید با جاذب MIL-100(Fe) نشان داد که مدل شبه‌درجه دوم با مقدار  $R^2$  برابر با ۰/۹۹۵۳ و با تفاوت بسیار کم ظرفیت جذب در حالت تعادل به‌دست‌آمده از نتیجه‌های تجربی ( $q_e$  (exp)) به مقدار ۰/۹۹۱۶ و ظرفیت جذب در حالت محاسبه شده ( $q_e$  (cal)) به مقدار ۰/۹۷۱۹، می‌تواند مدل مناسبی برای بیان سینتیک جذب ایمیداکلوپرید بر MIL-100(Fe) باشد. درک سازوکار جذب و شناخت چگونگی برهم‌کنش جاذب و جذب‌شونده در طراحی جاذب برپایه چارچوب‌های فلز-آلی اهمیت دارد. در توجیه سازوکار جذب ایمیداکلوپرید بر جاذب باید پذیرفت که برهم‌کنش‌های ضعیف بین مولکولی مانند  $\pi\cdots\pi$  و نیروهای قوی الکتروستاتیک در موقع جذب ایمیداکلوپرید بر جاذب MIL-100(Fe) موثر هستند. براین‌پایه، ایمیداکلوپرید بهتر می‌تواند روی

مناسب در محیط‌های آبی، هزینه پایین‌تر تولید نسبت به ترکیب‌های چندسازه‌ای و چارچوب‌های فلز-آلی دوپه‌شده یا عامل‌دارشده است و معایب آن نسبت به سایر ساختارهای مطالعه‌شده، بازدهی و ظرفیت جذب پایین‌تر و نیاز به کاربری در محیط‌های اسیدی است.

سطح جذب شود. از طرفی مکان‌های اسید لوئیس موجود رو و درون MIL-100(Fe) که با قرارگیری در دمای بالا فعال می‌شوند، مکان‌های مناسبی برای جذب ایمیداکلوپرید هستند. همچنین، منافذ MIL-100(Fe) سبب به دام‌افتادن ایمیداکلوپرید در جاذب می‌شود. مزایای ساختار MIL-100(Fe)، سنتز ساده و پایداری

## مراجع

- [1] Zhao X, Wang Y, Li DS, Bu X, Feng P. Metal-organic frameworks for separation. *Advanced Materials*. 2018;30(37):1705189. doi: 10.1002/adma.201705189
- [2] Han J, Xu D, Huang Y, Hua Y, Ding X, Lin Z, et al. Developing fine-tuned MOF membranes for highly efficient separation and adsorption of chemical pollutant in water. *Chemical Engineering Journal*. 2024;154508. doi: org/10.1016/j.cej.2024.154508
- [3] Horcajada P, Surblé S, Serre C, Hong D-Y, Seo Y-K, Chang J-S, et al. Synthesis and catalytic properties of MIL-100 (Fe), an iron (III) carboxylate with large pores. *Chemical Communications*. 2007;27:2820-2. doi: org/10.1039/B704325B
- [4] Chang M, Tang C, Wang C-C, Zhao C. From ore to MOF: a case of MIL-100 (fe) production from iron ore concentrates. *Progress in Natural Science: Materials International*. 2024;34(1):66-73. doi: org/10.1016/j.pnsc.2024.01.013
- [5] Flores CV, Obeso JL, Viltres H, Peralta RA, Ibarra IA, Leyva C. Efficient and effective removal of toluene from aqueous solution using MIL-100 (Fe). *Environmental Science: Water Research & Technology*. 2024;10(9):2142-7. doi: 10.1039/D4EW00503A
- [6] Dhakshinamoorthy A, Alvaro M, Garcia H. Aerobic oxidation of benzylic alcohols catalyzed by metal-organic frameworks assisted by TEMPO. *Acs Catalysis*. 2011;1(1):48-53. doi: org/10.1007/s10934-017-0489-8
- [7] Fang Y, Yang Z, Li H, Liu X. MIL-100 (Fe) and its derivatives: from synthesis to application for wastewater decontamination. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27:4703-24. doi: org/10.1016/j.cej.2014.07.119
- [8] Agostoni V, Chalati T, Horcajada P, Willaime H, Anand R, Semiramoth N, et al. Towards an improved anti - HIV activity of NRTI via metal - organic frameworks nanoparticles. *Advanced Healthcare Materials*. 2013;2(12):1630-7. doi: 10.1002/adhm.201200454
- [9] Mohammadnejad M, Hajiashrafi T, Rashnavadi R. An erbium-organic framework as an adsorbent for the fast and selective adsorption of methylene blue from aqueous solutions. *Journal of Porous Materials*. 2018;25:761-9. doi: org/10.1007/s10934-017-0489-8
- [10] Mohammadnejad M, Hajiashrafi T, Rashnavadi R. Highly efficient determination of malachite green in aquatic product using Tb-organic framework as sorbent. *Journal of Porous Materials*. 2018;25:1771-81. doi: org/10.1007/s10934-018-0590-7
- [11] Zhang F, Shi J, Jin Y, Fu Y, Zhong Y, Zhu W. Facile synthesis of MIL-100 (Fe) under HF-free conditions and its application in the acetalization of aldehydes with diols. *Chemical Engineering Journal*. 2015;259:183-90. doi: org/10.1016/j.cej.2014.07.119
- [12] Leclerc H, Vimont A, Lavalley J-C, Daturi M, Wiersum AD, Llwellyn PL, et al. Infrared study of the influence of reducible iron (III) metal sites on the adsorption of CO, CO<sub>2</sub>, propane, propene and

- propyne in the mesoporous metal-organic framework MIL-100. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(24):11748-56. **doi: org/10.1039/C1CP20502A**
- [13] Tan F, Liu M, Li K, Wang Y, Wang J, Guo X, et al. Facile synthesis of size-controlled MIL-100 (Fe) with excellent adsorption capacity for methylene blue. *Chemical Engineering Journal*. 2015;281:360-7. **doi: org/10.1039/C1CP20502A**
- [14] Docherty R, Clydesdale G, Roberts K, Bennema P. Application of Bravais-Friedel-Donnay-Harker, attachment energy and Ising models to predicting and understanding the morphology of molecular crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1991;24(2):89. **doi: 10.1088/0022-3727/24/2/001**
- [15] Shi J, Hei S, Liu H, Fu Y, Zhang F, Zhong Y, et al. Synthesis of MIL - 100 (Fe) at low temperature and atmospheric pressure. *Journal of Chemistry*. 2013;2013(1):792827. **doi: org/10.1155/2013/792827**
- [16] Mirbagheri NS, Heizmann PA, Trouillet V, Büttner J, Fischer A, Vierrath S. Adsorptive and photo-Fenton properties of bimetallic MIL-100 (Fe, Sn) and MIL-100 (Fe, Ir) MOFs toward removal of tetracycline from aqueous solutions. *Materials Advances*. 2024;5(14):5724-37. **doi: org/10.1016/j.chemosphere.2021.129648**
- [17] Férey G, Serre C, Mellot - Draznieks C, Millange F, Surblé S, Dutour J, et al. A hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted chemistry, simulation, and powder diffraction. *Angewandte Chemie*. 2004;116(46):6456-61. **doi.org/10.1002/ange.200460592**

## حذف آلاینده‌های پساب صنعت خمیر و کاغذ با جاذب‌های زیستی و بررسی عامل‌های موثر

سید مهدی خوش فطرت<sup>۱\*</sup> و علی توکیه<sup>۲</sup>

۱. استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت‌الله بروجردی، بروجرد، ایران.

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آیت‌الله بروجردی، بروجرد، ایران.

دریافت: بهمن ۱۴۰۳ بازنگری: اسفند ۱۴۰۳ پذیرش: اسفند ۱۴۰۳



DOI: 10.30495/JACR1.1403.1197141

### چکیده

آلودگی پساب‌های صنایع کاغذ با آلاینده‌های متنوع شیمیایی و زیستی یک چالش زیست‌محیطی مهم است. در این پژوهش، باگاس به عنوان جاذب زیستی انتخاب و پس از مشخصه‌یابی آن با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، امکان حذف آلاینده‌های موجود در پساب صنعت خمیر و کاغذسازی با آن مطالعه شد. پژوهش در محیط آزمایشگاه انجام و عامل‌های موثر در حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی (COD) پساب مانند pH، دما و غلظت و زمان تماس جاذب بررسی شدند. نتیجه‌های آزمایش‌ها نشان داد که جاذب زیستی باگاس در غلظت‌های بالاتر و زمان‌های طولانی‌تر تماس، به طور معنی‌داری کارایی حذف COD و سایر آلاینده‌ها را افزایش می‌دهد. همچنین، pH نقشی موثر داشت. آزمایش‌های بسیار نشان داد که ۵ گرم باگاس در لیتر با زمان تماس ۳۰ دقیقه و در pH برابر ۸/۹ بهترین کارایی را در حذف COD (۷۸/۶ درصد) داشت. این بازدهی در مقایسه با سایر جاذب‌های مورد مطالعه، یعنی پیت (حدود ۴۵ درصد) و الیاف خاص (حدود ۵۲ درصد)، به طور چشمگیری بالاتر بود. نتیجه‌های این پژوهش می‌تواند به بهبود فناوری‌های تصفیه پساب و استفاده از مواد طبیعی در فرایندهای زیست‌محیطی کمک کند.

**واژه‌های کلیدی:** صنعت خمیر و کاغذ، آلاینده‌ها، باگاس، بر جذب، اکسیژن‌خواهی شیمیایی.

### مقدمه

رنگ‌ها، رادیونوکلئیدها، پلاستیک‌ها، نانوذره‌ها و عامل‌های بیماری‌زا اشاره کرد [۱ تا ۳]. این آلاینده‌ها موجب تغییر ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی آب می‌شوند و در نتیجه کیفیت آب را کاهش می‌دهند. سالانه با سنتز ترکیب‌های جدید، تنوع و تعداد این آلاینده‌ها افزایش می‌یابد. چنین آلاینده‌هایی سمی هستند و در صورت تجاوز از غلظت مجاز، بر موجودات زنده

از آلاینده‌های مهم تولیدشده در صنایع می‌توان به آلاینده‌های متفاوتی مانند علف‌کش‌ها، فنل‌ها، فسفات، نیترات‌ها، مواد آلی، مواد مغذی، فراورده‌های دارویی و مراقبت شخصی، مواد پلی و پرفلوئوروآلکیل، بیوسیدها، فلزهای سنگین،

حذف آلاینده‌های پساب صنعت خمیر و کاغذ با جاذب‌های زیستی...

تأثیر منفی می‌گذارند [۴]. برای مثال، حدود ۴۰ درصد از دریاچه‌ها و رودخانه‌های کره زمین با فلزهای سنگین آلوده شده‌اند که می‌تواند به دلیل فعالیت‌های صنعتی، کشاورزی و خانگی باشد. فلزهای سنگین زیست‌تخریب‌پذیر نیستند و تمایل به تجمع زیستی دارند [۵]. این فلزها پایدار هستند و می‌توانند به‌طور مستقیم یا غیرمستقیم بر اندامگان‌های متفاوت زیستی تأثیر بگذارند. بسیاری از یون‌های فلزهای سنگین سمی یا سرطان‌زا هستند و حتی در غلظت‌های بسیار کم، می‌توانند موجب آسیب به اندامگان‌های بسیاری مانند ریه‌ها، کلیه‌ها، کبد، پروستات، مری، معده و پوست شوند [۶]. همچنین، می‌توانند موجب اختلالات و بیماری‌های عصبی مانند بیماری‌های آلزایمر و پارکینسون شوند. بنابراین، حذف این آلاینده‌ها از پساب بسیار مهم است. روش‌های زیادی برای تصفیه آلاینده‌های آبی مانند جذب، تبادل یونی، رسوب، جداسازی غشایی، تبدیل الکتروشیمیایی و تجزیه زیستی به‌کارگرفته شده است [۷]. روش‌های متداول مانند تبادل یونی و حذف الکتروشیمیایی، معایب بسیاری از جمله حذف ناقص، نیاز به انرژی بالا و تولید لجن سمی را نشان می‌دهند [۸]. بنابراین، نیاز است راه‌حل‌های مؤثر و سازگار با محیط‌زیست توسعه یابد. فرایند «برجذب» به دلیل انعطاف‌پذیری، هزینه کم، عملکرد بالا، بازسازی کارآمد و سازگاری با محیط‌زیست به‌طور گسترده‌ای به‌کارگرفته شده است [۹]. به‌طور کلی، تمرکز بر استفاده از مواد طبیعی و تجدیدپذیر به‌عنوان جاذب در فرایند جذب است. در این زمینه، جاذب‌های زیستی به دلیل فراوانی و ماهیت غیرسمی توجه گسترده‌ای را به خود جلب کرده‌اند [۱۰].

تفاله نیشکر (باگاس) و مواد جانبی به‌دست‌آمده از آن (خاکستر و پیت) به گونه مؤثری می‌توانند آلودگی‌های پساب صنعت خمیر و کاغذ را برطرف کنند. سومیانونتاناکون<sup>۱</sup> و همکارانش در سال ۲۰۲۳، کربن فعال ساخته‌شده از باگاس نیشکر را با اکسایش نیتریک اسید، اصلاح و ظرفیت آن را برای

حذف سرب ارزیابی کردند [۱۱]. نتیجه‌های تجربی نشان داد که اصلاح با نیتریک اسید موجب افزایش گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن (یعنی هیدروکسیل، کربوکسیل، کربونیل و استر) بر سطوح جاذب می‌شود. وجود گروه‌های عاملی سطحی ظرفیت جذب نمونه‌ها را برای حذف یون فلزهای سنگین مانند  $Pb^{2+}$  از محلول آبی تحت تأثیر قرار داد.

به‌طور خلاصه، کربن فعال اصلاح‌شده از باگاس نیشکر یک جاذب جدید، مفید و ارزان، با ظرفیت حذف کارآمد یون‌های محلول‌های آبی است [۱۱]. نانوبلورهای سلولز و نانوبلورهای سلولز اصلاح‌شده با سوکسینیک انیدرید از خمیر باگاس سودا تحت عامل‌های متفاوت برای حذف یون‌های فلزهای سنگین  $Cd^{2+}$  و  $Pb^{2+}$  از محلول‌های آبی توسط اشرفی بیرگانی و همکارانش در سال ۲۰۲۲ استفاده شد. نتیجه‌ها نشان داد که هر دو نوع جاذب اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده ظرفیت جذب بالاتری برای یون‌های سرب نسبت به یون‌های کادمیم داشتند.

سلولز زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه باگاس نیشکر به‌عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌های رنگی بلور ویولت و متیلن‌بلو نیز بررسی شده است [۱۲]. النعیم و همکارانش در سال ۲۰۲۲، تأثیر عامل‌های متفاوت مانند زمان تماس، مقدار جاذب، غلظت رنگ، دما و pH را بر مقدار جذب آلاینده‌های رنگی بررسی کردند. نتیجه‌ها نشان داد که مدل لانگمویر برای مطالعه رفتار تعادلی جذب رنگ‌های بلور ویولت و متیلن‌بلو با جاذب یادشده مناسب است. پیشنهاد شد که سازوکارهای شیمیایی ممکن است بر حذف رنگ‌های بلور ویولت و متیلن‌بلو تأثیر بگذارد.

بنابراین، در این پژوهش، امکان حذف آلاینده‌های موجود در پساب صنعت خمیر و کاغذسازی با جاذب‌های زیستی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی بررسی شد. در این راستا، سلولز زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه باگاس نیشکر یک ماده مؤثر، سازگار با محیط‌زیست و کم هزینه [۱۳]، به‌عنوان جاذب استفاده شد. همچنین، تأثیر عامل‌هایی مانند مقدار جاذب، pH، زمان تماس

1. Somyanonthanakun

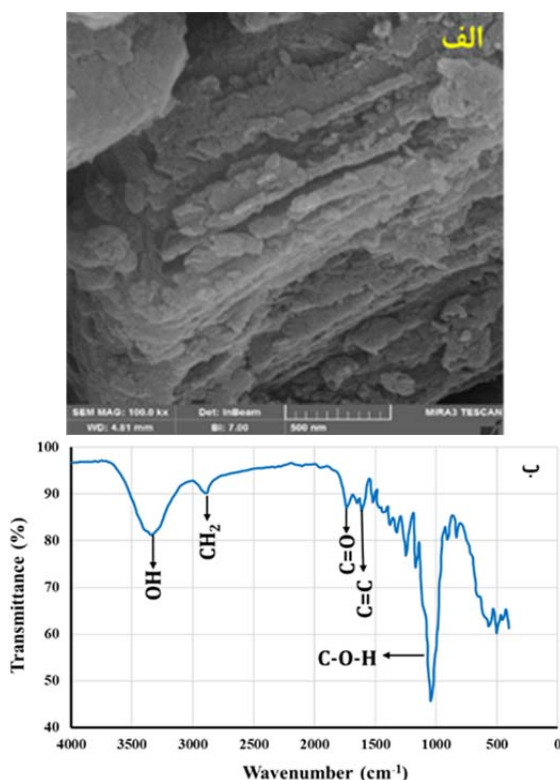


تکرار شدند تا دقت و اعتبار نتیجه‌ها تضمین شود.

## نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌یابی باگاس مورد استفاده

برای توصیف ریخت شناسی باگاس مورد استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) به کار گرفته شد. تصویر FESEM مربوط به باگاس (شکل ۱-الف) نشان می‌دهد که این ترکیب شامل لایه‌های پیوسته‌ای است که ممکن است با لیگنین و همی سلولز تشکیل شده باشد.



شکل ۱ تصویر FESEM (الف) و طیف FTIR (ب) جاذب باگاس

طیف FTIR در شکل ۱-ب برای جاذب باگاس، نشان‌دهنده حضور گروه‌های عاملی متفاوت است که در فرایند جذب آلاینده‌ها در آب نقش دارند. نوار پهن مشاهده‌شده در ۳۳۳۴ cm<sup>-1</sup> به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل (OH) در باگاس

بر مقدار حذف آلاینده‌ها بررسی شد تا شرایط بهینه برای دستیابی به بیشینه کارایی در حذف آلاینده‌ها تعیین شود. هم-دماهای جذب برای درک بهتر سازوکارهای حذف آلاینده‌ها نیز مطالعه شد.

## کارهای تجربی

مواد و دستگاه‌ها

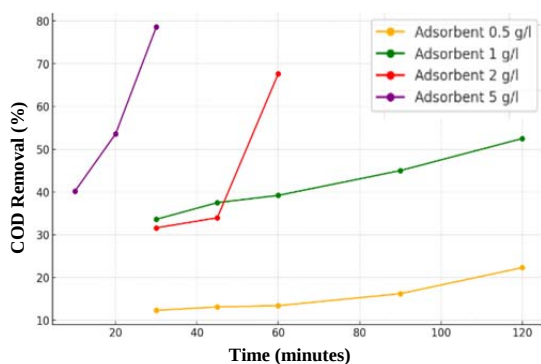
باگاس، پیت و الیاف خاص مورد استفاده در این پژوهش از کارخانه قند پارس تهیه شدند. مواد شیمیایی شامل سدیم هیدروکسید و هیدروکلریدریک اسید برای تنظیم pH، از شرکت قطران شیمی تهیه شدند. پساب کارخانه کاغذ پارس برای بررسی کارایی جاذب مورد نظر، استفاده شد. تحلیل ویژگی‌های ریخت‌شناختی با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل S4160 ساخت شرکت هیتاچی ژاپن انجام شد. طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) با طیف‌سنج Shimadzu مدل Spectrum GX ثبت شدند. برای اندازه‌گیری مقدار اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) از دستگاه طیف‌سنج Hach مدل DR 1900 ساخت آمریکا استفاده شد.

## روش پژوهش

این پژوهش به صورت آزمایشگاهی و با هدف ارزیابی کارایی جاذب‌های زیستی (پیت، الیاف خاص، باگاس) در حذف آلاینده‌های پساب کارخانه کاغذ پارس انجام گرفت. عامل‌ها و سطوح پژوهش در این مطالعه برپایه بررسی تأثیر عامل‌های متفاوت مانند مقدار جاذب، pH و زمان تماس بر مقدار حذف آلاینده‌ها انتخاب شدند. در این راستا، مقدار حذف COD که به طور کلی نشان‌دهنده کارایی جاذب‌ها در جذب آلاینده‌ها است، اندازه‌گیری شد. این عامل‌ها به طور ویژه، برپایه نتیجه‌های تجربی و نیاز به یافتن شرایط عملیاتی مناسب برای دستیابی به بیشینه کارایی در حذف آلاینده‌ها از پساب‌های صنعت خمیر و کاغذسازی، انتخاب شدند. نمونه‌برداری تصادفی از پساب در شرایط فعال کارخانه صورت گرفت. همه آزمایش‌ها سه بار

حذف آلاینده‌های پساب صنعت خمیر و کاغذ با جاذب‌های زیستی...

جاذب در لیتر در زمان ۶۰ دقیقه به درصد حذف ۶۷/۷ درصد می‌رسد که نشان‌دهنده کارایی بالاتر نسبت به غلظت‌های پایین‌تر است. در نهایت، ۵ گرم جاذب در لیتر بالاترین کارایی حذف را نشان می‌دهد و حتی در زمان کوتاه ۳۰ دقیقه به بیشینه درصد حذف ۷۸/۶ دست می‌یابد. این نتیجه‌ها نشان می‌دهند که افزایش مقدار جاذب و زمان تماس، به‌طور مؤثری کارایی حذف COD را بهبود می‌بخشد، به‌گونه‌ای که مقدارهای بالاتر جاذب به حذف مؤثرتر آلاینده‌ها منجر می‌شود. به‌طور کلی، نتیجه‌ها نشان می‌دهند که با افزایش مقدار جاذب‌ها، مقدار حذف آلاینده‌ها بهبود یافته است. این بهبود به دلیل افزایش تعداد مکان‌های فعال برای جذب آلاینده‌ها و افزایش تماس آلاینده‌ها با جاذب‌ها است.



شکل ۲ کارایی جاذب با مقدارهای متفاوت برای حذف COD در زمان‌های متفاوت

#### تأثیر pH بر کارایی جاذب‌ها

برای تحلیل تأثیر pH بر کارایی جاذب‌ها در کاهش COD، تغییرهای pH در هر غلظت جاذب به صورت مستقل و با میانگین درصد حذف COD در زمان‌های متفاوت مقایسه شد. برپایه شکل ۳، با مقدار ۰/۵ گرم جاذب در لیتر، مشاهده می‌شود که با افزایش pH از ۸ به ۹/۵، درصد حذف COD از ۱۷/۵۳ به ۳۳/۳۳ درصد (در زمان ۱۲۰ دقیقه) افزایش یافته است. این نتیجه نشان می‌دهد که در این غلظت، pH بالاتر موجب

مربوط است. در  $2880\text{ cm}^{-1}$ ، نواری مشاهده می‌شود که به کشش‌های متقارن و نامتقارن گروه  $\text{CH}_2$ - مربوط است. همچنین، وجود نوارهایی در  $1740\text{ cm}^{-1}$  و  $1610\text{ cm}^{-1}$  به ترتیب نشان‌دهنده ارتعاش کششی گروه کربونیل ( $\text{C=O}$ ) و گروه آلکن ( $\text{C=C}$ ) است. نوار با شدت زیاد مربوط به ارتعاش کششی گروه کربوکسیلیک اسید ( $\text{C-OH}$ ) در  $1053\text{ cm}^{-1}$ ، نشان‌دهنده احتمال حضور ترکیبات اسیدی در باگاس است.

#### ارزیابی داده‌های آزمایشگاهی (حذف اکسیژن‌خواهی شیمیایی ( $\text{COD}^1$ ))

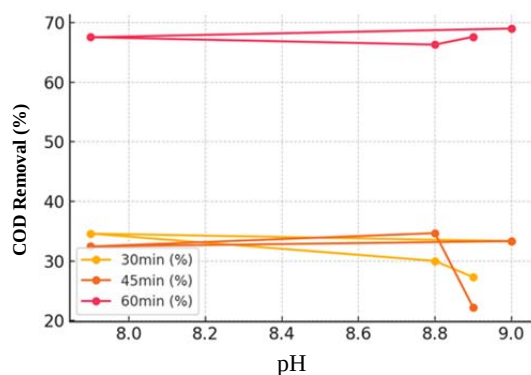
تأثیر عامل‌های متفاوت شامل pH، زمان تماس و مقدار جاذب‌ها بر درصد حذف COD و روندهای جذب مناسب‌ترین جاذب با مدل‌های لانگمویر و فروندلیچ بررسی شد.

#### اثر غلظت جاذب

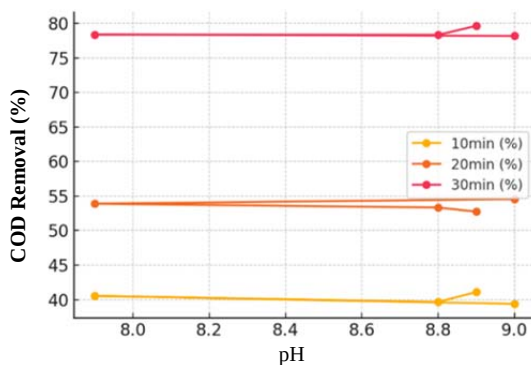
به‌طور کلی، نتیجه‌ها نشان داد که جاذب با غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر کمترین کارایی را داشت و با افزایش غلظت به ۱، ۲، و ۵ گرم بر لیتر، کارایی حذف به‌طور چشمگیری افزایش یافت (شکل ۲). همچنین، مشاهده شد که در همه غلظت‌ها، با افزایش زمان تماس، مقدار حذف COD افزایش یافت، هرچند که این افزایش در زمان‌های پایانی و با نزدیک شدن جاذب به حالت اشباع، کمتر شد. بهترین عملکرد مربوط به غلظت ۵ گرم بر لیتر و زمان تماس ۳۰ دقیقه بود که توانست حدود ۷۸/۶ درصد از COD را حذف کند. این نتیجه‌ها تأیید می‌کند که مقدار بالاتر جاذب و زمان تماس طولانی‌تر می‌تواند به کارایی بهتر در حذف آلاینده‌ها منجر شود. در غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر، کمترین کارایی مشاهده می‌شود و درصد حذف COD در طول زمان به تدریج افزایش می‌یابد، ولی نسبت به سایر غلظت‌ها درصد حذف پایین‌تری دارد. با ۱ گرم جاذب در لیتر، با افزایش زمان تماس، کارایی حذف بهبود یافته و درصد حذف بیشتری نسبت به غلظت ۰/۵ گرم بر لیتر مشاهده می‌شود. با ۲ گرم

1. Chemical oxygen demand (COD)

برای مقدار ۲ گرم جاذب در لیتر، تا pH برابر با ۸/۸ تغییرات چشمگیری در درصد حذف COD مشاهده نمی‌شود. هرچند که با افزایش pH به ۸/۹ به‌ویژه در زمان‌های کمتر تغییر حذف COD به‌نسبت محسوس است (شکل ۵). این روند برای مقدار ۵ گرم جاذب در لیتر نیز رخ داد (شکل ۶).



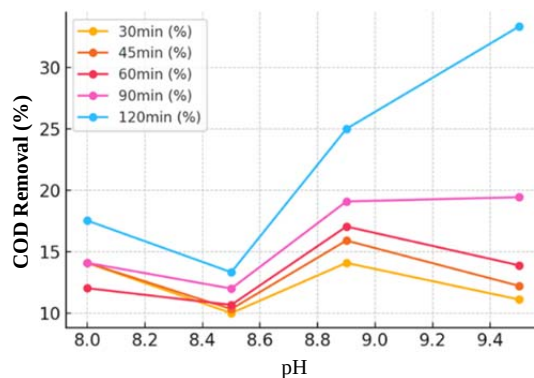
شکل ۵ تاثیر pH بر کارایی حذف با مقدار ۲ گرم جاذب در لیتر



شکل ۶ تاثیر pH بر کارایی حذف با مقدار ۵ گرم جاذب در لیتر

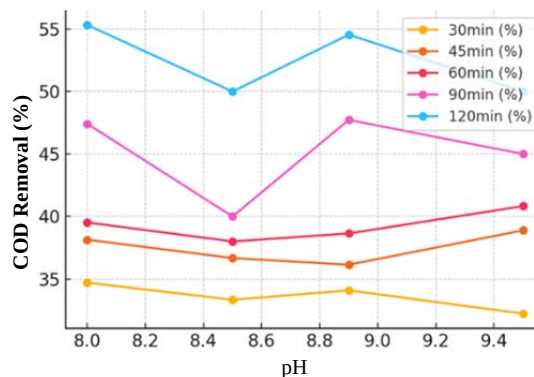
با توجه به داده‌های موجود، بهترین گستره pH برای حذف آلاینده‌ها به‌نظر می‌رسد که بین ۸/۸ تا ۹/۵ باشد، زیرا در این گستره، جاذب‌ها کارایی بهتری در کاهش COD داشته‌اند.

افزایش کارایی حذف آلاینده‌ها شده است. همچنین، در pH بالاتر (بین ۸/۹ تا ۹/۵) کارایی بهتری را در حذف COD نشان داده است.



شکل ۳ تاثیر pH بر کارایی حذف با مقدار ۰/۵ گرم جاذب در لیتر

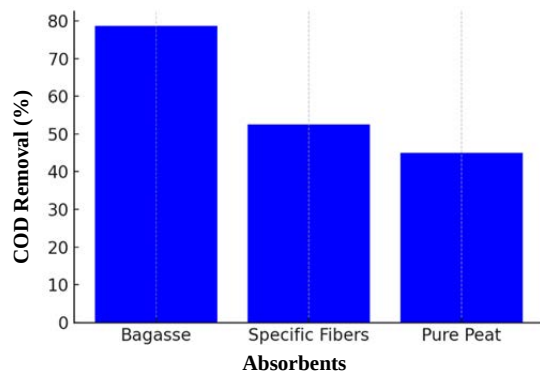
همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، با مقدار ۱ گرم جاذب در لیتر و تغییر pH در گستره ۸ تا ۹/۵، در زمان ۱۲۰ دقیقه، درصد حذف COD از ۵۵/۳۳ درصد در pH برابر با ۸ به ۵۴/۵۵ درصد در pH برابر با ۸/۹ تغییر کرده است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که افزایش pH تا حدودی کارایی حذف را کاهش داده است، ولی تفاوت چندانی مشاهده نمی‌شود.



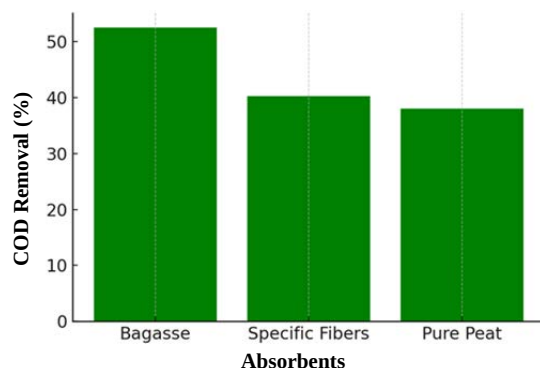
شکل ۴ تاثیر pH بر کارایی حذف با مقدار ۱ گرم جاذب در لیتر

حذف آلاینده‌های پساب صنعت خمیر و کاغذ با جاذب‌های زیستی...

#### تأثیر زمان تماس



شکل ۷ مقایسه کارایی جاذب‌ها در حذف COD با مقدار ۵ گرم جاذب در لیتر در زمان تماس ۳۰ دقیقه



شکل ۸ مقایسه کارایی جاذب‌ها در حذف COD با مقدار ۱ گرم جاذب در لیتر در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه

#### تحلیل جامع داده‌ها برای شناسایی شرایط بهینه

برپایه داده‌های به‌دست‌آمده، شرایط مناسب برای حذف آلاینده‌های موجود در پساب خروجی کارخانه کاغذ پارس با جاذب‌های زیستی (پیت، الیاف خاص، و باگاس) شناسایی شد. بهترین شرایط برای حذف COD با توجه به سه عامل کلیدی یعنی مقدار جاذب، pH، و زمان تماس تعیین شد. در این مطالعه، مشخص شد که ۵ گرم جاذب در لیتر، بیشترین کارایی را در حذف COD داشته است. در این غلظت و با زمان تماس ۳۰ دقیقه، درصد حذف COD به ۷۸/۶ درصد رسید که این مقدار در مقایسه با غلظت‌های پایین‌تر به‌طور چشمگیری بیشتر بود. این نتیجه‌ها نشان داد که افزایش مقدار جاذب منجر به

برپایه داده‌های به‌دست‌آمده با افزایش زمان تماس، مقدار حذف COD به‌طور کلی افزایش یافت که نشان‌دهنده بهبود کارایی جاذب‌ها در جذب آلاینده‌ها بود. برای مثال، برای ۵ گرم جاذب در لیتر، در زمان ۱۰ دقیقه، درصد حذف COD برابر با ۴۰/۲ درصد بود. با افزایش زمان تماس به ۲۰ دقیقه، درصد حذف COD به ۵۳/۶ درصد رسید. در زمان ۳۰ دقیقه، درصد حذف COD به ۷۸/۶ درصد افزایش یافت، که بالاترین مقدار حذف در این غلظت و این دوره زمانی بود. این روند نشان می‌دهد که زمان تماس بیشتر، فرصت بیشتری را برای واکنش‌های شیمیایی و جذب مؤثر آلاینده‌ها فراهم می‌کند و به جاذب اجازه می‌دهد تا آلاینده‌های بیشتری را جذب کند. بنابراین، زمان تماس یک عامل کلیدی در بهبود کارایی جذب جاذب‌ها است.

#### مقایسه جاذب‌های متفاوت (پیت، الیاف و باگاس)

با بررسی نتیجه‌های به‌دست‌آمده برای جاذب‌های متفاوت (باگاس، الیاف خاص و پیت خالص) در شرایط متفاوت غلظت و زمان تماس، مشاهده شد که عملکرد جاذب‌ها به‌طور چشمگیری با تغییر این دو عامل متفاوت بود. در غلظت‌های بالاتر و زمان‌های تماس طولانی‌تر، کارایی حذف COD افزایش یافت. کارایی جاذب‌های یادشده با مقدار ۵ گرم جاذب در لیتر و در زمان تماس ۳۰ دقیقه در شکل ۷ با یکدیگر مقایسه شده‌اند.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، باگاس بهترین عملکرد را در حذف COD نشان داده است (۷۸/۶ درصد). این نشان می‌دهد که باگاس، به‌دلیل ویژگی‌های سطحی و قابلیت جذب بالا، توانسته است در شرایط یادشده نسبت به دو جاذب دیگر، کارایی بهتری داشته باشد. روند یادشده برای کارایی جاذب‌های یادشده با مقدار ۱ گرم جاذب در لیتر و مدت تماس ۱۲۰ دقیقه نیز مشاهده شد (شکل ۸).

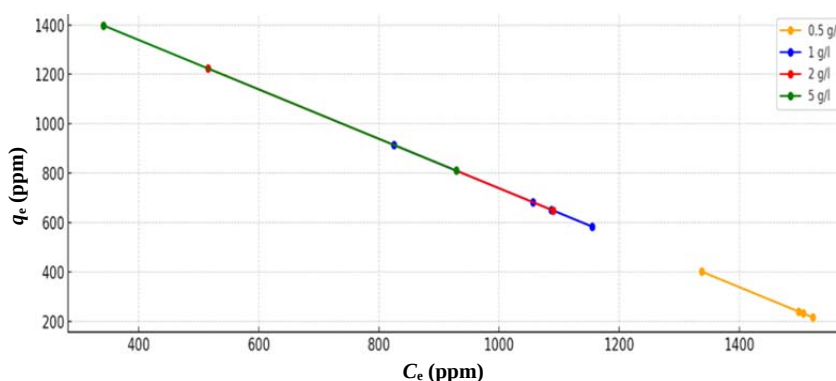
آلاینده‌ها از محیط‌های آبی فراهم می‌کنند. در این پژوهش، هم‌دماهای لانگمویر و فرن‌دلیچ به‌عنوان مدل‌های متداول، بررسی شدند.

#### هم‌دما لانگمویر

مدل هم‌دما لانگمویر بر پایه سه فرضیه اصلی بنا شده است: (۱) سطح جاذب یکنواخت است و تمام مکان‌های جاذب انرژی یکسانی دارند. (۲) جاذب مولکول‌ها به‌صورت یک لایه رخ می‌دهد و مولکول‌های جاذب‌شده با یکدیگر تداخل ندارند. (۳) ظرفیت جاذب جاذب محدود است و پس از رسیدن به بیشینه ظرفیت، افزایش غلظت مولکول‌ها تأثیری بر مقدار جاذب ندارد. معادله هم‌دما لانگمویر به‌صورت زیر است:

$$\frac{K_e C_e}{K_e C_e + 1} = \frac{q_e}{q_{\max}} \quad (1)$$

که در آن  $q_e$  مقدار ماده جاذب‌شده،  $q_{\max}$  بیشینه ظرفیت جاذب،  $K_e$  ثابت هم‌دما و  $C_e$  غلظت تعادلی است. شکل ۹، نشان‌دهنده مقدار جاذب ( $q_e$ ) در برابر غلظت تعادلی ( $C_e$ ) برای مقدارهای متفاوت جاذب باگاس (۰/۵، ۱، ۲ و ۵ گرم در لیتر) است.



شکل ۹ هم‌دما لانگمویر فرایند حذف

افزایش تعداد مکان‌های فعال برای جذب آلاینده‌ها شد و کارایی حذف را بهبود بخشید. همچنین، بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف نشان داد که pH بین ۸/۸ تا ۹/۵ مناسب‌ترین گستره برای جذب بهتر آلاینده‌ها بود. زمان تماس نیز به‌عنوان یکی از عامل‌های مؤثر بر کارایی حذف آلاینده‌ها بررسی و مشخص شد که با افزایش زمان تماس از ۱۰ دقیقه به ۳۰ دقیقه، میزان حذف آلاینده‌ها به‌طور چشمگیری افزایش یافت. به‌طور خلاصه، شرایط بهینه برای حذف بیشترین مقدار COD با جاذب‌های زیستی شامل ۵ گرم جاذب در لیتر، گستره pH بین ۸/۸ تا ۹/۵ و زمان تماس ۳۰ دقیقه بود. در این شرایط، جاذب‌ها، به‌ویژه باگاس، بیشترین کارایی را در حذف آلاینده‌ها داشت. این نتیجه‌ها به پژوهشگران و مدیران محیط‌زیست کمک می‌کند تا در طراحی و پیاده‌سازی سامانه‌های تصفیه پساب از این شرایط بهینه استفاده کنند و بهبود چشمگیری در کیفیت پساب خروجی به‌دست آورند.

#### هم‌دماهای جاذب

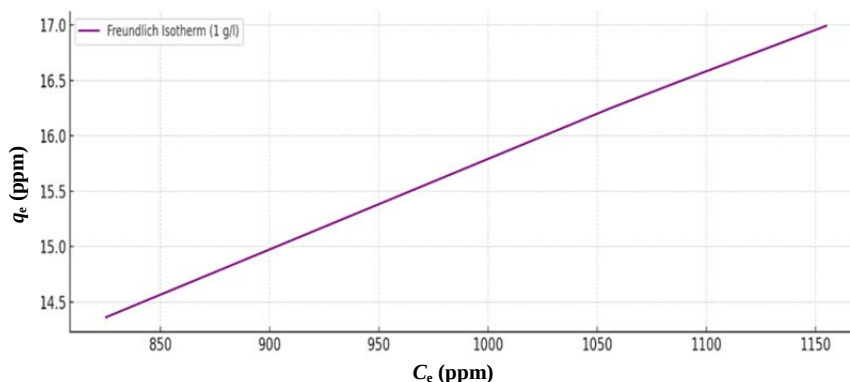
هم‌دماهای جاذب به‌عنوان مدل‌هایی برای توصیف تعادل جذب مواد در سطح جاذب‌ها به‌کارگرفته می‌شوند. این هم‌دماها اطلاعات مفیدی را در مورد کارایی و ظرفیت جاذب‌ها در حذف

حذف آلاینده‌های پساب صنعت خمیر و کاغذ با جاذب‌های زیستی...

آزمایش باشد که این جاذب را به گزینه‌ای مؤثر برای حذف آلاینده‌ها تبدیل کرده است.

#### هم‌دمای فروندلیچ

مدل هم‌دمای فروندلیچ یک مدل تجربی است که برای توصیف جذب بر روی جاذب‌های غیرهمگن به کار گرفته می‌شود. شکل ۱۰ مقدار جذب را برای یک مقدار ویژه (۱ گرم در لیتر) برپایه مدل فروندلیچ نشان می‌دهد. نظریه‌های مربوط به ثابت  $K_F$  و نمای  $n$  به صورت فرضی برای این نمودار در نظر گرفته شده است.



شکل ۱۰ هم‌دمای فروندلیچ فرایند حذف

بطور کلی، نتایج این پژوهش نشان می‌دهد جاذب مورد مطالعه با ترکیب سازوکارهای جذب شیمیایی (برپایه مدل لانگمویر) و فیزیکی (برپایه مدل فروندلیچ)، از ظرفیت جذب بالا و میل ترکیبی قابل توجه برخوردار است. این ویژگی‌های یگانه، کارایی بالای جاذب را در حذف آلاینده‌ها تأیید می‌کند و آن را به گزینه‌ای مناسب برای کاربردهای عملی تصفیه تبدیل می‌کند.

مقایسه درصد حذف COD با جاذب‌های مورد مطالعه در این پژوهش و پژوهش‌های دیگر

نتایج برآزش داده‌ها با مدل لانگمویر نشان می‌دهد که جاذب مورد مطالعه ظرفیت جذب بالایی ( $q_e$  برابر با ۰/۹۸ ppm) دارد که کارایی آن را نسبت به دیگر جاذب‌ها برتر می‌سازد. ثابت تعادل جذب ( $K_e$  برابر با  $۵/۲ \text{ L ppm}^{-1}$ ) بیانگر تمایل شدید جاذب به آلاینده و تشکیل پیوندهای قوی است که به احتمال ماهیت شیمیایی دارند و فرایند جذب را گرمازا می‌کند. این نتایج، که با مطالعات مشابه همخوانی دارد، نشان می‌دهد جذب به صورت تک‌لایه‌ای و بر سطحی همگن رخ داده است. بهبود عامل‌های جذب در مقایسه با پژوهش‌های پیشین می‌تواند ناشی از اصلاحات ساختاری جاذب یا بهینه‌سازی شرایط

نتیجه برآزش داده‌ها با مدل فروندلیچ ( $= ۰/۵۸ (\frac{\text{mg g}^{-1}}{(\text{ppm})^{1/n}})$ ) نشان‌دهنده جذب مطلوب و فیزیکی آلاینده‌ها بر سطحی غیرهمگن است. مقدار بالای  $K_F$  بیانگر ظرفیت جذب بالا و  $n > 1$  مؤید سهولت فرایند جذب است. این نتایج بیانگر کارایی برتر جاذب مورد مطالعه نسبت به پژوهش‌های مشابه است که به احتمال ناشی از ویژگی‌های یگانه جاذب و شرایط بهینه‌سازی شده آزمایش است. رفتار گرمازای سامانه و همخوانی نتایج با مدل فروندلیچ، کارایی این جاذب را در حذف آلاینده‌ها تأیید می‌کند.

حذف COD نسبت به سایر جاذب‌ها نشان داده است. بنابراین، باگاس می‌تواند در حذف آلاینده‌ها از پساب‌های صنعتی موثر باشد.

در جدول ۱ مقایسه‌ای از مقدار حذف COD در این پژوهش و مطالعه‌های پیشین ارائه شده است. همان‌گونه که از این جدول مشاهده می‌شود، جاذب باگاس با مقادیر و زمان‌های متفاوت تماس به‌طور چشمگیری کارایی بهتری در

جدول ۱ مقایسه درصد حذف COD باگاس با جاذب‌های دیگر

| جاذب مورد استفاده                   | غلظت جاذب (گرم در لیتر) | pH    | زمان تماس (دقیقه) | درصد حذف COD | مرجع       |
|-------------------------------------|-------------------------|-------|-------------------|--------------|------------|
| یاگاس                               | ۵                       | ۸٫۸-۹ | ۳۰                | ۷۸٫۶         | پژوهش حاضر |
| کربن فعال یاگاس                     | ۰٫۵                     | ۷     | ۳۰                | ۳۱٫۲         | [۱۱]       |
| نانوبلور سلولز                      | ۱                       | ۸     | ۱۲۰               | ۴۵٫۰         | [۱۲]       |
| سلولز زیست‌تخریب‌پذیر بر پایه یاگاس | ۱                       | ۸     | ۶۰                | ۵۴٫۰         | [۱۳]       |

عنوان یکی از عامل‌های مهم در فرایند جذب نقش داشت. افزایش زمان تماس موجب افزایش فرصت برای جذب بیشتر آلاینده‌ها شد. غلظت جاذب یکی دیگر از عامل‌های مؤثر بر مقدار جذب آلاینده‌ها بود. در این پژوهش مشخص شد که افزایش مقدار جاذب به نحو معنی‌داری موجب کاهش غلظت آلاینده‌ها شد. مقدار ۵ گرم جاذب در لیتر، بیشترین کارایی را در حذف COD، داشت. در این غلظت و با زمان تماس ۳۰ دقیقه، درصد حذف COD به ۷۸٫۶ درصد رسید که این مقدار در مقایسه با مدارهای پایین‌تر به‌طور چشمگیری بیشتر بود. مقایسه کارایی این جاذب با جاذب‌های زیستی استفاده‌شده در پژوهش‌های دیگر نشان داد که باگاس به‌طور چشمگیری از کارایی بالاتری برخوردار است. در مجموع، این روش پژوهش امکان بررسی دقیق و علمی تأثیر جاذب‌های زیستی در تصفیه پساب صنعتی را فراهم آورد.

## نتیجه‌گیری

استفاده از باگاس به‌عنوان جاذب زیستی به‌دلیل ساختار متخلخل آن و قابلیت جذب بالا، در بسیاری از مطالعه‌ها به‌عنوان یک روش مؤثر برای کاهش آلاینده‌های آلی و معدنی مطرح شده است. ساختار سلولزی باگاس موجب می‌شود تا فلزهای سنگین و ترکیب‌های آلی به‌خوبی جذب شوند و به کاهش آلودگی آب کمک کنند. پیت، به‌عنوان ماده‌ای زیستی، به‌دلیل ویژگی‌های یگانه مانند سطح بالای جذب و قابلیت بالا در نگهداری مواد آلاینده، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. نتیجه‌های این پژوهش نشان داد که استفاده از جاذب‌های زیستی مانند باگاس و پیت، در حذف آلاینده‌های موجود در پساب صنعت خمیر و کاغذ مؤثر است. pH یکی از عامل‌های کلیدی در کارایی جذب بود. تنظیم pH موجب بهبود چشمگیر کارایی جذب آلاینده‌ها شد. زمان تماس نیز به-

## مراجع

- [1] Srihanam P, Prapasri A, Janthar M, Leangtanom P, Thongsomboon W. Efficient dye removal using manganese oxide-modified nanocellulosic films from sugarcane bagasse. International Journal of

- Biological Macromolecules. 2024;280:135910. doi: [org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135910](https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.135910)  
 [2] Al-Hazmi HE, Luczak J, Habibzadeh S, Hasanin MS, Mohammadi A, Esmaeili A, et al. Polysaccharide nanocomposites in wastewater

- treatment: A review. *Chemosphere*. 2024;347:140578. doi: **org/10.1016/j.chemosphere.2023.140578**
- [3] Bhatt A, Sahu N, Dada AC, Prajapati SK, Arora P. Assessing sustainability of microalgae-based wastewater treatment: Environmental considerations and impacts on human health. *Journal of Environmental Management*. 2024;354:120435. doi: **org/10.1016/j.jenvman.2024.120435**
- [4] Ye S, Chen Y, Yao X, Zhang J. Simultaneous removal of organic pollutants and heavy metals in wastewater by photoelectrocatalysis: A review. *Chemosphere*. 2021;273:128503. doi: **org/10.1016/j.chemosphere.2020.128503**
- [5] Shoma K, Kansha Y. Comprehensive review of industrial wastewater treatment techniques. *Environmental Science and Pollution Research*. 2024;31(39):51064-51097. doi: **org/10.1007/s11356-024-34584-0**
- [6] Ramírez-Coronel AA, Mohammadi MJ, Sh Majdi H, Zabibah RS, Teherian M, Prosetio DB, et al. Hospital wastewater treatment methods and its impact on human health and environments. *Reviews on Environmental Health*. 2024; 39(3):423-434. doi: **org/10.1515/reveh-2022-0216**
- [7] Kallawar, GA, Bhanvase BA. A review on existing and emerging approaches for textile wastewater treatments: Challenges and future perspectives. *Environmental Science and Pollution Research*. 2024;31(2):1748-1789. doi: **org/10.1007/s11356-023-31175-3**
- [8] Zamora-Ledezma C, Negrete-Bolagay D, Figueroa F, Zamora-Ledezma E, Ni M, Alexis F, et al. Heavy metal water pollution: A fresh look about hazards, novel and conventional remediation methods. *Environmental Technology & Innovation*. 2021;22:101504. doi: **org/10.1016/j.eti.2021.101504**
- [9] Salehi E, Shams S. A review of renewable biosorbents for pollutant removal by adsorption process. *Advanced and Intelligent Materials Mechanics Journal*. 2022;2(3):257-298. doi: **org/10.52547/masm.2.3.257**
- [10] Rajendran S, Priya AK, Senthil Kumar P, Hoang TKA, Sekar K, Chong KY, et al. A critical and recent developments on adsorption technique for removal of heavy metals from wastewater-A review. *Chemosphere*. 2022;303:135146. doi: **org/10.1016/j.chemosphere.2022.135146**
- [11] Somyanonthanakun W, Ahmed R, Krongtong V, Thongmee S. Studies on the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions using sugarcane bagasse-based modified activated carbon with nitric acid: Kinetic, isotherm and desorption. *Chemical Physics Impact*. 2023;6:100181. doi: **org/10.1016/j.chphi.2023.100181**
- [12] Ashrafi Birgani S, Talaeipour M, Hemmasi A, Bazyar B, Larijani K. Removal of heavy metal ions using cellulose nanocrystals and succinic anhydride-modified cellulose nanocrystals prepared from bleached soda bagasse pulp. *BioResources*. 2022;17(3):4886. doi: **org/10.15376/biores.17.3.4886-4904**
- [13] Omer AS, El Naeem GA, Abd-Elhamid AI, Farahat OOA, El-Bardan AA, Soliman HMA, et al. Adsorption of crystal violet and methylene blue dyes using a cellulose-based adsorbent from sugarcane bagasse: Characterization, kinetic and isotherm studies. *Journal of Materials Research and Technology*. 2022;19:3241-54. doi: **org/10.1016/j.jmrt.2022.06.045**



## حذف رنگ آزو (زرد مستقیم ۸۶) از پساب واحدهای رنگزنی پارچه‌های کتانی با ۴-سولفو کالیکس [۴]آرن

مجتبی قربانی<sup>۱\*</sup>، سعید تقوایی گنجعلی<sup>۲\*</sup>، علی اکبر طرلانی<sup>۳</sup> و مرسده ملک‌زاده<sup>۴</sup>

۱. دانشجوی دکترا دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۲. استاد دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

۳. دانشیار پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

۴. استادیار دانشکده شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

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



DOI: 10.30495/JACR1.1403.1044845

### چکیده

مقاله حاضر روش سنتز ۲۳،۱۷،۱۱،۵-پاراترشیوبوتیل کالیکس [۴]آرن و ۲۳،۱۷،۱۱،۵-تتراسولفونیک اسید کالیکس [۴]آرن (4-S-calix[4]) و استفاده از 4-S-calix[4] یا همان مشتق سولفونه ۲۳،۱۷،۱۱،۵-پاراترشیوبوتیل کالیکس [۴]آرن به عنوان میزبان مولکولی مؤثری برای جذب رنگ آزو زرد مستقیم ۸۶ در محیط آبی را نشان می‌دهد. پاراترشیوبوتیل کالیکس [۴]آرن و مشتق سولفونه شده آن با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) شناسایی شدند. این ماده شیمیایی به دلیل ثبات و داشتن شکل مخروطی سخت، توان بالقه‌ای را در برهم‌کنش‌های میزبان و مهمان نشان می‌دهد. از این رو، مولکول 4-S-calix[4] برای بررسی ویژگی کمپلکس و شدت جذب رنگ زرد مستقیم ۸۶ به عنوان مهمان استفاده شدند. ثابت تشکیل ( $K_f$ ) برای کمپلکس 4-S-calix[4]\*DY86 با مقایسه شدت جذب، تخمین زده شد. مقدار تخمین زده شده برای ثابت تشکیل برابر با  $10^4 \times 4/6 M^{-1}$  بود. نسبت استوکیومتری کمپلکس با نمودار بنسی هیلدبراند به صورت ۱:۱ تعیین شد.

**واژه‌های کلیدی:** زرد مستقیم ۸۶، نمودار بنسی هیلدبراند، ۴-سولفو کالیکس [۴]آرن، جذب.

### مقدمه

منسوجات، چرم، رنگرزی، مواد غذایی، بنزین، فناوری لیزر، کاغذ، رنگ، جوهر، چاپگر، نمایشگرهای بلوری مایع، سامانه‌های الکترواپتیکی و لوازم آرایشی کاربرد گسترده‌ای دارند. به‌طور تقریبی ۱۰ تا ۱۵ درصد از خروجی کلی رنگ‌های آزو به

رنگ‌های آزو، گروهی از رنگ‌ها هستند که از راه جفت‌شدن ترکیب‌های دیازونیم با فنل‌ها یا آمین‌های آروماتیک، سنتز می‌شوند. این رنگ‌ها در صنایع متفاوت، از جمله الیاف و

محیط منتشر می‌شود [۱ و ۲]. رنگ‌های آزو و فراورده‌های تخریب به‌دست‌آمده از آن‌ها سمیت ذاتی هستند و توانایی سرطان‌زایی و جهش‌زایی در بسیاری از گونه‌های زنده را دارند. بنابراین، به‌کارگیری یک روش پیش‌تصفیه برای حذف مؤثر پساب حاوی رنگ‌های آزو لازم است [۳]. آمین‌های آروماتیک با فرایند کاهش رنگ‌های آزو سنتز می‌شوند. برخی از آمین‌های آروماتیک که شامل گروه‌های هیدروکسیل یا کربوکسیل هستند با تماس مستقیم یا قرارگرفتن در محیط، خطر چشمگیری برای سلامتی انسان ایجاد می‌کنند. اکسایش زیست‌شیمیایی راه‌حل مؤثری برای تصفیه رنگ‌های آزو نیست. یک رویکرد بسیار کارآمد برای حذف این رنگ‌ها از پساب، به‌کارگیری روش استخراج جامد-مایع است. این روش شامل استفاده از جاذب‌های معدنی یا آلی است که از منابع طبیعی و مصنوعی مشتق شده‌اند. برای مثال، می‌توان به کربن فعال، زئولیت‌ها، دانه‌های کوارتز و پلی‌آمین‌ها اشاره کرد. به‌طورمعمول ترکیبی از روش‌های فیزیکوشیمیایی و زیستی برای تصفیه پساب رنگی به‌کارگرفته می‌شود. این روش‌ها، شامل صافش و لخته‌سازی [۴]، اکسایش از طریق ازن‌زنی [۵]، انعقاد [۴]، جذب [۶ و ۷]، رنگ‌زدایی با قارچ [۸]، تجزیه الکتروشیمیایی و فوتوکاتالیستی است. در مقایسه با سایر روش‌های حذف، جذب دارای ظرفیت حذف کل مولکول رنگ، سادگی، سرعت، مقرون‌به‌صرفه‌بودن و قابلیت به‌کارگیری دوباره است [۶]. جاذب‌های متفاوتی، مانند کربن فعال، کیتین، خاک رس، خاکستر بادی، زغال‌سنگ نارس، سیلیکا و بیوجار در مطالعه‌های پیشین به‌کارگرفته شده‌اند [۷ و ۹]. میتال<sup>۱</sup> و همکارانش از ضایعات خاکستر و کیک سويا به‌عنوان جاذب برای جذب متیل اورانژ استفاده کردند [۱۰]. لیسنکو<sup>۲</sup> و همکارانش [۱۱] مفهوم به‌کارگیری جاذب‌های کربنی مبتنی بر سلولز را برای تصفیه آب آلوده به‌رنگ‌های آلی، مطرح کردند. ناماسیوایام<sup>۳</sup> و همکارانش یک روش جذب با

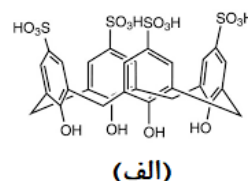
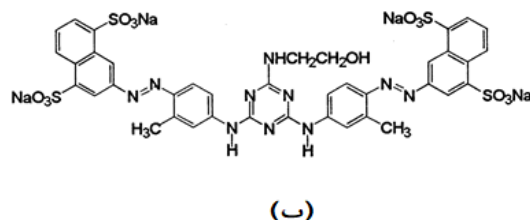
به‌کارگیری کربن فعال مشتق‌شده از مغز گشنیز برای حذف مؤثر کنگو قرمز از پساب را ارائه کردند [۱۲]. پاون<sup>۴</sup> و همکارانش روش سل-ژل را برای سنتز ژروژل هیبریدی آنیلین-پروپیل سیلیکا به‌منظور جذب قرمز کنگو از محلول‌های آبی، به‌کارگرفتند [۱۳]. در سال‌های اخیر، بر مطالعه روش‌های جداسازی شیمیایی و توسعه مواد استخراج جدید به‌منظور جداسازی مولکول‌ها و یون‌ها، تمرکز چشمگیری شده است. ساختارهای فوق مولکولی می‌توانند به‌عنوان بلوک‌های ساختمانی برای ساخت ترکیب‌های پیچیده و مکان‌هایی برای پیوند گروه‌های عاملی استفاده شوند. گیرنده‌های درشت‌حلقه، شامل اترهای تاجی [۱۴]، کریپتاند‌ها، سیکلودکسترین‌ها، اسفراندها [۱۵ و ۱۶] و کالیکس‌آرن‌ها [۱۷ و ۱۸] هستند. الیگومرهای حلقوی فنل که گروه‌های اتیلن آن‌ها را به‌هم پیوند می‌دهند، به‌عنوان ترکیب‌های کالیکس‌آرن شناخته می‌شوند [۱۹]. کالیکس‌آرن استوانه‌ای هستند و دارای ابعاد حفره متفاوتی هستند. از این‌رو تشکیل بسیاری از کمپلکس‌های میزبان-مهمان را تسهیل می‌کنند. قطر حفره داخلی کالیکس [۴] آرن حدود ۳/۰ Å است. جذب و فلورسانس پرتو فرابنفش به‌دلیل وجود واحدهای فنلی در داخل کالیکس‌آرن‌ها رخ می‌دهد. در نتیجه، پژوهش‌های زیادی روی فتوفیزیک کالیکس‌آرن‌ها انجام شده است. کالیکس‌آرن‌ها به‌دلیل ویژگی‌های چشمگیر خود، به‌عنوان مولکول میزبان استفاده می‌شوند [۲۰]. برهم-کنش‌های ضعیف، مانند پیوندهای هیدروژنی، الکترواستاتیکی،  $\pi$ - $\pi$  و گشتاورهای دوقطبی-دوقطبی، تأثیر زیادی بر تشکیل ساختارهای پیچیده دارند [۲۱ و ۲۲]. از آنجایی‌که پاراترشیوبوتیل کالیکس [۴] آرن‌ها حلالیت محدودی در آب دارند، می‌توان با فرایند مشتق‌سازی، کالیکس‌آرن‌های محلول در آب به‌دست آورد [۱۹]. سنتز انواع متفاوت کالیکس‌آرن‌ها با ویژگی انحلال‌پذیری مشخص شرح داده شده است [۲۳ تا ۲۶]. انواع متفاوتی از مشتق‌های محلول در آب کالیکس‌آرن‌ها، از جمله

اتانول، متانول، استون،  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  و  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ، از شرکت مرک و رنگ زرد مستقیم ۸۶ از شرکت الوان ثابت، تهیه شد.

سنتز ۵،۱۱،۱۷،۲۳-پاراترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن

سنتز پاراترشیوبوتیل کالیکس[۴]آرن برپایه روش گوتچه و همکارانش انجام شد [۲۷]. ۲۰ گرم (۰/۱۳۳ مول) پارا ترشیو بوتیل فنل پودر شده به یک بالن دو لیتری سه دهانه که به همزن مکانیکی، مبرد بازروانی و دماسنج مجهز بود، منتقل شد. ۰/۲۴ گرم (۰/۰۰۶ مول) سدیم هیدروکسید با ۲۰ میلی لیتر محلول ۳۷ درصد فرمالدئید در یک ظرف مجزا مخلوط و سپس به بالن اصلی منتقل شد. محلول به دست آمده ۴۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. پس از آن، دمای بالن با حمام پارافینی به ۱۲۰ درجه سلسیوس افزایش یافت و تا تبدیل رنگ محلول از روشن به یک توده زرد تیره، در این دما نگه داشته شد. سپس، بالن از حمام روغن خارج شد تا به دمای اطراف برسد. پس از سرد کردن، ۱۶۰ میلی لیتر دی فنیل اتر گرم به داخل بالن حاوی محلول افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۲ ساعت در دمای اتاق هم زده شد تا انحلال کامل مخلوط واکنش در دی فنیل اتر به دست آمد. بالن دوباره وارد حمام روغن شد و تا دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس گرم و به مدت ۲ ساعت، به طور مداوم هم زده شد و در طی آن گاز نیتروژن از یک دهانه وارد از دهانه دیگر خارج شد. در طول این مدت، رنگ محلول از زرد به خاکستری تبدیل شد. پس از توقف تبخیر آب، دهانه بالن بسته شد و محتویات داخل بالن با شوف بالن به مدت ۴ ساعت در دمای ۲۵۰ درجه سلسیوس، تحت بازروانی قرار گرفت. رنگ خاکستری به قهوه‌ای و سپس به سیاه تغییر کرد. پس از آن، ۱۶۰ میلی لیتر اتیل استات برای ایجاد رسوب به بالن افزوده شد. ترکیب به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. این ترکیب به مدت ۴۸ ساعت دست نخورده باقی ماند تا رسوب سفید رنگی به دست آید. رسوب جمع آوری شده، با به کارگیری صافی شیشه‌ای، صاف شد. رسوب به دست آمده به ترتیب با ۲۰

سولفوناتو، آمینو، نیترو، کربوکسیل و فسفوناتو کالیکس آرن‌ها سنتز شده است. کالیکس آرن‌های سولفونه شده، حلالیت بالایی در آب از خود نشان می‌دهند. کالیکس آرن‌های محلول در آب ویژگی‌های آب‌گریز و آب‌دوست دارند و می‌توانند، به طور مؤثر مولکول‌های شیمیایی خنثی و گونه‌های یونی را در خود محصور کنند. هدف از این مطالعه تبدیل محیط آب‌گریز کالیکس[۴]آرن‌ها به محیط آب‌دوست کالیکس[۴]آرن‌ها از راه پیوند سرهای آب‌دوست  $\text{SO}_3^-$  بود. مولکول میزبان آب‌دوست که یک مشتق سولفونه شده از پاراترشیوبوتیل کالیکس [۴] آرن‌هاست، در بررسی ویژگی‌های کمپلکس و شدت جذب رنگ زرد مستقیم ۸۶ (DY86)، به عنوان مهمان، استفاده شد. شکل ۱ طرح‌واره ساختارهای شیمیایی پاراسولفوناتو کالیکس[۴]آرن و رنگ آزو را نشان می‌دهد که دارای حلالیت در آب هستند.



شکل ۱ طرح‌واره ساختارهای شیمیایی پاراسولفوناتو کالیکس[۴]آرن (الف) و زرد مستقیم ۸۶ (ب)

## بخش تجربی

### مواد و روش‌ها

ترکیب پاراترشیوبوتیل فنل از شرکت آکرس<sup>۲</sup>، فرمالدئید، سدیم هیدروکسید، سولفوریک اسید، دی فنیل اتر، اتیل استات،

حذف رنگ آزو (زرد مستقیم ۸۶) از پساب واحدهای رنگرزی پارچه‌های ...

acidic H exchanged +3H<sub>2</sub>O), 8.66 (s, 8H of Ar); <sup>13</sup>C-NMR  $\delta$  (ppm): 35.02 (Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 131.02 (C(H) of Ar), 132.53 (Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 140.29 and 155.95 (C-OH and C-SO<sub>3</sub>H); FTIR  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 1049, 1187, 3188, 3431.

## نتیجه‌ها و بحث

### بررسی طیف‌های FTIR

شکل ۱-الف طیف فروسرخ تبدیل فوریه ترکیب کالیکس[۴]آرن را نشان می‌دهد. گروه‌های فنلی در cm<sup>-1</sup> ۳۱۷۹ نشان داده می‌شوند. ناحیه طیفی ۱۴۰۰ تا ۱۶۰۰ cm<sup>-1</sup> به وجود حلقه‌های آروماتیک نسبت داده می‌شود. نوار مشاهده‌شده در ۲۹۵۴ cm<sup>-1</sup> مربوط به فرکانس ارتعاشی گروه‌های CH<sub>3</sub> است. نوار مشاهده‌شده در ۱۰۴۱ cm<sup>-1</sup> مربوط به C-O-C-اتر است. نوارهایی که در عدددهای موجی cm<sup>-1</sup> ۲۹۰۴ و ۲۸۶۷ مشاهده می‌شوند، به ترتیب به ارتعاش‌های متقارن C-H گروه‌های متیل و متیلن مربوط هستند. نوارهایی که در عدددهای موج cm<sup>-1</sup> ۱۶۰۳، ۱۴۸۱ و ۱۳۰۷ مشاهده می‌شوند، مربوط به حالت‌های ارتعاشی مرتبط با کشش پیوندهای کربن-کربن (C-C) و خمش پیوندهای کربن-کربن-هیدروژن (C-C-H) در حلقه‌های آروماتیک هستند. نوارهای مشاهده‌شده در ۱۱۵۷، ۱۱۲۴، ۱۱۰۱، ۱۰۴۱ و ۹۴۶ cm<sup>-1</sup> به خمش درون صفحه پیوندهای آروماتیک C-H نسبت داده می‌شوند. نوارهایی که در ۸۱۶، ۷۸۲ و ۷۳۸ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شوند، نشان‌دهنده حالت‌های ارتعاشی مرتبط با خمش خارج از صفحه پیوندهای آروماتیک کربن-هیدروژن (C-H) و کربن-کربن (C-C) است. حالت‌های ارتعاشی که در ۱۴۴۸، ۱۳۶۱، ۱۲۴۲ و ۸۹۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده می‌شوند، به ترتیب به ارتعاش‌های خمشی، جنبانه‌ای، پیچشی و گهواره‌ای گروه عاملی CH<sub>2</sub> نسبت داده می‌شوند. نوار مشاهده‌شده در ۱۲۸۵ cm<sup>-1</sup> به حالت تغییر شکل گروه CH<sub>3</sub> نسبت داده می‌شود. نوارهای مشاهده‌شده در ۸۷۱ و ۷۸۲ cm<sup>-1</sup> به حالت‌های ارتعاشی مرتبط با ارتعاش‌های کششی C-C، خمشی C-C-H خارج از صفحه نسبت داده

میلی‌لیتر اتیل استات و ۱۰ میلی‌لیتر استیک اسید ۱N و در پایان با ۱۰ میلی‌لیتر استون، شسته شد. در پایان، کالیکس[۴]آرن بلوری با رنگ سفید درخشان با بازده ۴۸ درصد به دست آمد که نقطه ذوب آن ۳۴۲-۳۴۴ درجه سلسیوس و داده‌های طیفی آن به شرح زیر بود.

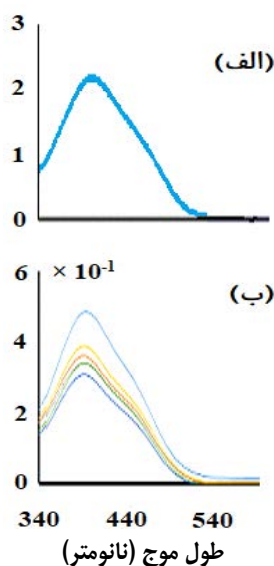
<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  (ppm): 0.34 (s, 4H), 1.21 (s, 36H), 3.50 (d, 4H, J=12.8 Hz), 4.26 (d, 4H, J=12.8 Hz), 7.05 (s, 8H); <sup>13</sup>C-NMR  $\delta$  (ppm): 31.5, 32.4, 34.0, 126.1, 128.2, 144.5, 146.8; FTIR  $\nu_{\max}$  (cm<sup>-1</sup>): 1200, 1400, 2953, 3169.

سنتر ۲۳، ۱۷، ۱۱، ۵-تتراسولفونیک اسید کالیکس[۴]آرن (4-S-calix[4])

سنتر 4-S-calix[4] برپایه روش لامارتین<sup>۱</sup> و همکاریانش انجام شد [۲۸]. ۱۰ میلی‌لیتر سولفوریک اسید غلیظ (با خلوص ۹۷ درصد) به یک بالن ۱۰۰ میلی‌لیتری دو دهانه مجهز به چگالنده و همزن مغناطیسی ریخته و ۲/۵ گرم تتر-پارا-ترشیو-بوتیل کالیکس[۴]آرن، به تدریج افزوده شد. مخلوط به دست آمده به مدت ۴ ساعت در دمای ۸۰ درجه سلسیوس تحت بازروانی قرار گرفت. مخلوط واکنش با صافی شیشه‌ای با تخلخل ۳، صاف شد. رسوب تیره باقی مانده روی صافی دو بار با ۲/۵ میلی‌لیتر اتانول در دمای ۰ درجه سلسیوس شسته شد. رسوب به دست آمده به ۵۰ میلی‌لیتر متانول افزوده شد. سپس، ۰/۵ گرم زغال فعال به محلول به دست آمده، افزوده شد. پس از آن، مخلوط به ظرفی حاوی ۲۵۰ میلی‌لیتر اتیل استات، افزوده شد. در پایان، محلول با کاغذ صافی، صاف شد. رسوب به دست آمده در گستره دمایی ۳۰ تا ۴۰ درجه سلسیوس در خلاء خشک شد. در پایان، بلورهای قهوه‌ای روشن 4-S-calix[4] با بازده ۵۰ درصد به دست آمد که نقطه ذوب آن ۳۰۰ درجه سلسیوس و داده‌های طیفی آن به شرح زیر بود.

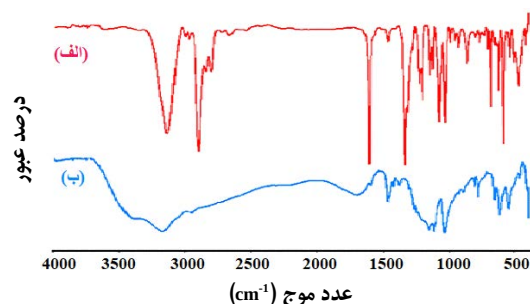
<sup>1</sup>H-NMR  $\delta$  (ppm): 5.80 (s, 4Ar-CH<sub>2</sub>-Ar), 5.97 (s, 14H, (8

طیف جذبی زرد مستقیم ۸۶ در محلول آبی در غلظت‌های متفاوت 4-S-calix[4] در شکل ۲-ب نشان داده شده است. در غلظت  $10^{-4} \text{ M}$  نمونه 4-S-calix[4] کاهش جذب مشاهده شد که با یک جابه‌جایی آبی ۲ نانومتر از طول موج اولیه ۳۹۵ نانومتر همراه بود. در غلظت  $10^{-4} \text{ M}$  ۲ نمونه 4-S-calix[4] جذب کاهش نسبی و یک جابه‌جایی به سمت طول موج کوتاه‌تر، یعنی ۳۹۲ نانومتر در ناحیه آبی را نشان داد. در غلظت  $10^{-4} \text{ M}$  ۱۰٪ از 4-S-calix[4] افزایش جذب مشاهده شد و یک جابه‌جایی به سمت ناحیه قرمز در طول موج ۳۹۳ نانومتر مشاهده شد. هنگامی که غلظت 4-S-calix[4] افزایش یافت، شدت نوارها کاهش اولیه و به دنبال آن افزایش را نشان داد که با یک جابه‌جایی قرمز در طیف یعنی ۳۹۴ و ۳۹۵ نانومتر همراه بود. این تغییرها در نتیجه تشکیل کمپلکس بین 4-S-calix[4] و زرد مستقیم ۸۶ مشاهده شد.



شکل ۲ طیف‌های جذبی زرد مستقیم ۸۶ با غلظت  $5.0 \times 10^{-5}$  مولار در pH برابر با ۷/۰ (الف) و در چندین غلظت از 4-S-calix[4] در گستره ۰/۰ تا ۰/۵ میلی‌مولار (ب)

می‌شود. نواری که در عدد موج  $816 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود به ارتعاش کششی پیوندهای کربن-کربن (C-C) نسبت داده می‌شود. نواری که در عدد موج  $708 \text{ cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود، مربوط به ارتعاشی خمشی پیوندهای کربن-هیدروژن به خارج از صفحه مولکولی است [۲۹]. طیف فروسرخ تبدیل فوریه کالیکس[۴] آرن سولفون‌ده شده در شکل ۱-ب نشان داده شده است. نوارهای جذبی که در گستره طیفی  $950$  تا  $1040 \text{ cm}^{-1}$  و  $650 \text{ cm}^{-1}$  دیده می‌شوند، به ترتیب به وجود ارتعاش‌های کششی گروه‌های عاملی  $\text{S=O}$  و ارتعاش کششی پیوندهای C-S نسبت داده می‌شوند. ناپدید شدن نوار در  $2954 \text{ cm}^{-1}$  که مربوط به ارتعاشی گروه‌های  $\text{CH}_3$  متصل به گروه ترشیوبوتیل است، ممکن است به حذف گروه‌های ترشیوبوتیل از ساختار حلقه نسبت داده شود. وجود یک نوار در  $1038 \text{ cm}^{-1}$  ممکن است به جذب اثر C-O-C نسبت داده شود [۳۰].



شکل ۳ طیف‌های FTIR نمونه‌های ۵،۱۱،۱۷،۲۳-پاراترشیوبوتیل کالیکس[۴] آرن (الف) و ۵،۱۱،۱۷،۲۳-تتراسولفونیک اسید کالیکس[۴] آرن (ب)

#### بررسی طیف‌های جذبی

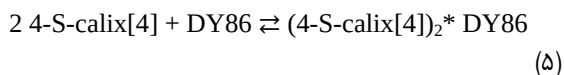
طیف جذبی زرد مستقیم ۸۶ در آب در pH برابر با ۷ ثبت شد (شکل ۲-الف). نوار جذبی با طول موج ۳۹۵ نانومتر برای زرد مستقیم ۸۶ مشاهده شد. طیف جذب زرد مستقیم ۸۶ در غلظت  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  با قانون بیر همخوانی داشت. از این رو، غلظت  $5 \times 10^{-5} \text{ M}$  در آزمایش‌ها به کار گرفته شد.

حذف رنگ آزو (زرد مستقیم ۸۶) از پساب واحدهای رنگزنی پارچه‌های ...

با مقدار  $K_{f1}$  بیشتر باشد). مقدار  $K_{f1}$  با به‌کارگیری نمودار دوگانه متقابل محاسبه شد.

$$(1/\Delta_i) = (1/K_{f1} \times \Delta_{\max} \times [4-S-calix[4]]_i + (1/\Delta_{\max}) \quad (4)$$

در معادله ۴،  $\Delta_i$  نشان‌دهنده تفاوت مشاهده‌شده در جذب مهمان با افزودن  $4-S-calix[4]$  است.  $\Delta_{\max}$  نشان‌دهنده تفاوت مشاهده‌شده در جذب مهمان هنگام محصورشدن در داخل مولکول میزبان است. نمودار  $1/(A-A_0)$  در برابر  $1/[4-S-calix[4]]$  یک رابطه خطی را نشان می‌دهد (شکل ۳-الف). اگر نسبت استوکیومتری ۲:۱ فرض شود، می‌توان نوشت:



ثابت تعادل ( $K_{f2}$ ) با معادله ۶ نشان داده می‌شود:

$$K_{f2} = ([\text{میزبان}]^2 / [\text{مهمان}] [\text{کمپلکس}]) \quad (6)$$

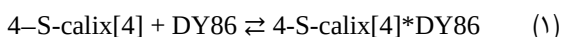
با توجه به  $[(4-S-calix[4])_2 * DY86] \gg [4-S-calix[4]]_0$  می‌توان نوشت:

$$(1/\Delta_i) = (1/K_{f2} \times \Delta_{\max} \times [4-S-calix[4]]_i^2 + (1/\Delta_{\max}) \quad (7)$$

ممکن است با رسم  $1/(A-A_0)$  در برابر  $1/[4-S-calix[4]]_0^2$  یک خط مستقیم به‌دست آید (شکل ۳-ب).

تعیین ثابت تشکیل کمپلکس  $4-S-calix[4]*DY86$

نسبت استوکیومتری ۱:۱ برای کمپلکس تشکیل شده بین  $4-S-calix[4]$  و رنگ آزو  $DY86$  و نمودار بنسی هیلدبراند<sup>۱</sup> به‌کارگرفته شد. ایجاد تعادل برای تشکیل کمپلکس به‌صورت زیر فرض شد:



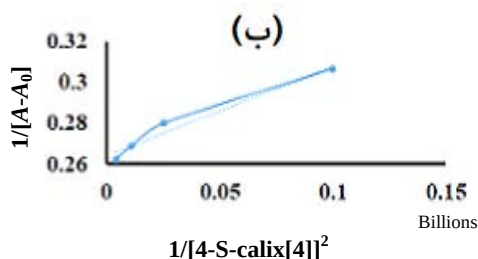
ثابت تعادل  $K_{f1}$  عبارت است از نسبت غلظت‌های  $4-S-calix[4]$  و  $DY86$  در هنگام پیوند به غلظت دو واکنش‌دهنده به‌طور جداگانه است (معادله ۲).

$$K_{f1} = ([\text{میزبان}] [\text{مهمان}] / [\text{کمپلکس}]) \quad (2)$$

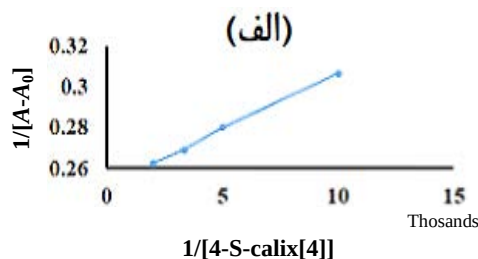
غلظت‌های تعادلی  $4-S-calix[4]$  و  $DY86$  به‌ترتیب با  $4-S-calix[4]$  و  $[DY86]$  و غلظت تعادلی کمپلکس به‌صورت  $[4-S-calix[4]*DY86]$  نشان داده می‌شوند. نتیجه‌های تجربی نشان می‌دهد که جذب  $DY86$  با تشکیل کمپلکس بهبود می‌یابد. به‌طور کلی، همبستگی بین غلظت‌های تعادلی و جذب به‌صورت زیر نشان داده می‌شود.

$$([DY86]/[4-S-calix[4]*DY86]) = ((A_1-A_0)/(A-A_0)) \quad (3)$$

متغیر  $[DY86]_0$  غلظت اولیه  $DY86$  را نشان می‌دهد،  $A$  نشان‌دهنده جذب در غلظت معینی از  $4-S-calix[4]$  و  $A_0$  و  $A_1$  به‌ترتیب نشان‌دهنده جذب  $DY86$  در یک محلول آبی به‌صورت خالص و کمپلکس هستند. غلظت مولکول میزبان ( $4-S-calix[4]$ ) باید بیست برابر بیشتر از مولکول مهمان ( $DY86$ ) باشد (غلظت  $4-S-calix[4]$  باید از غلظت کمپلکس



شکل ۳ نمودار بنسی هیلدبراند که نسبت استوکیومتری ۱:۱ و ۲:۱ را بین 4-S-calix[4] و DY86 نشان می‌دهد.



### نتیجه‌گیری

کالیکس[۴] آرن ۲۳، ۱۷، ۱۱، ۵-تتراسولفونیک اسید (4-S-calix[4]) که ترکیبی با حفره‌های آب‌گریز و گروه‌های آبدوست است، سنتز و برای جذب رنگ آزو محلول در آب به‌کارگرفته شد. تغییرهای مشاهده‌شده در طیف جذب ممکن است به تشکیل کمپلکس بین زرد مستقیم ۸۶ و 4-S-calix[4] نسبت داده شود. شدت جذب در غیاب و حضور مشتق کالیکسارن اندازه‌گیری شد. نسبت استوکیومتری ۱:۱ برای واکنش بین 4-S-calix[4] و DY86 نشان داده شد. ثابت تشکیل کمپلکس  $10^4 \times 4/6$  محاسبه شد.

### سپاسگزاری

از حمایت و همکاری دانشگاه آزاد اسلامی (واحد تهران شمال) و پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران (CCERCI) کمال تشکر و قدردانی را داریم.

نمودارهای بنسی هیلدبراند تمایل بیشتری به تمرکز بر غلظت‌های کمتر در مقایسه با غلظت‌های بالاتر دارند. شیب رابطه خطی تحت تأثیر مختصات y نقطه با کمترین غلظت است. با این حال، مقادیر  $K$  به‌دست‌آمده از نمودارهای بنسی هیلدبراند ممکن است به‌عنوان تخمین‌های اولیه برای عامل‌ها در مطالعه وایازش غیرخطی (NLR) که با به‌کارگیری برنامه SAS/STAT انجام شده است، باشد. مطالعه حاضر، نسبت استوکیومتری ۱:۱ را برپایه نمودارهای بنسی هیلدبراند پیشنهاد می‌کند. معادله با اندازه‌گیری‌های جذب و غلظت‌های 4-S-calix[4] برآورده می‌شود.

$$A = ((A_0 + A_1 K_1 [4-S-calix[4]]_0) / (1 + K_1 [4-S-calix[4]]_0)) \quad (8)$$

### مراجع

- [1] Field JA, Lettinga G, Svitelskaya A, Slenders P, Borger A, Tan NC. Degradation of azo dye Mordant Yellow 10 in a sequential anaerobic and bioaugmented aerobic bioreactor. *Water Science and Technology*. 2000;42(5-6):337-44. doi: 10.2166/wst.2000.0533
- [2] Kokol V, Doliška A, Eichlerová I, Baldrian P, Nerud F. Decolorization of textile dyes by whole cultures of *Ischnoderma resinsum* and

by purified laccase and Mn-peroxidase. *Enzyme and Microbial Technology*. 2007;40(7):1673-7.

doi: 10.1016/j.enzmictec.2006.08.015

- [3] Sklyar V, Kalyuzhnyi S. Biomineralisation of azo dyes and their breakdown products in anaerobic-aerobic hybrid and UASB reactors. *Water Science and Technology*.

- 2000;41(12):23-30. **doi: 10.2166/wst.2000.0233**
- [4] Moghaddam SS, Moghaddam MR, Arami M. Coagulation/flocculation process for dye removal using sludge from water treatment plant: Optimization through response surface methodology. *J Hazard Mater.* 2010;175(1-3):651-7. **doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.10.058**
- [5] Santos VP, Pereira MF, Faria PC, Órfão JJ. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of modified activated carbons. *Journal of Hazardous Materials.* 2009;162(2-3):736-42. **doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05.090**
- [6] Dabrowski A. Adsorption - from theory to practice. *Adv Colloid Interface Sci.* 2001;93(1-3):135-224. **doi: 10.1016/S001-8686(00)00082-8**
- [7] Uzun I. Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan. *Dyes and Pigments.* 2006;70(2):76-83. **doi: 10.1016/j.dyepig.2005.04.016**
- [8] Rodriguez Couto S. Dye removal by immobilised fungi. *Biotechnol Adv.* 2009;27(3):227-35. **doi:10.1016/j.biotechadv.2008.12.001**
- [9] Praveen S, Jegan J, Bhagavathi Pushpa T, Gokulan R, Bulgariu L. Biochar for removal of dyes in contaminated water: an overview. *Biochar.* 2022;4(1):1-16. **doi: 10.1007/s42773-022-00131-8**
- [10] Mittal A, Malviya A, Kaur D, Mittal J, Kurup L. Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials. *J Hazard Mater.* 2007;148(1-2):229-40. **doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.028**
- [11] Lysenko AA, Astashkina OV, Shevchenko AO, Udaltsova NN, Ibragimova RI, Khrankova NV, Timoshenko SI, Kryukova OV. Method of purification of carbon sorbent. RU2141450 patent. 1999.
- [12] Namasivayam C, Kavitha D. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments.* 2002;54(1):47-58. **doi: 10.1016/S0143-7208(02)00025-6**
- [13] Pavan FA, Dias SLP, Lima EC, Benvenuti EV. Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel. *Dyes and Pigments.* 2008;76(1):64-9. **doi: 10.1016/j.dyepig.2006.08.027**
- [14] Lee M, Oh SY, Pathak TS, Paeng IR, Cho BY, Paeng KJ. Selective solid-phase extraction of catecholamines by the chemically modified polymeric adsorbents with crown ether. *J Chromatogr A.* 2007;1160(1-2):340-4. **doi: 10.1016/j.chroma.2007.06.033**
- [15] Yilmaz E, Memon S, Yilmaz M. Removal of direct azo dyes and aromatic amines from aqueous solutions using two beta-cyclodextrin-based polymers. *J Hazard Mater.* 2010;174(1-3):592-7. **doi: 10.1016/j.jhazmat.2009.09.093**
- [16] Bilensoy E. Cyclodextrins in pharmaceuticals, cosmetics, and biomedicine. US: John Wiley & Sons; 2011. **doi: 10.1002/9780470926819**
- [17] Chen M, Shang T, Fang W, Diao G. Study on adsorption and desorption properties of the starch grafted p-tert-butyl-calix[n]arene for butyl Rhodamine B solution. *J Hazard Mater.* 2011;185(2-3):914-21. **doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.09.107**
- [18] Gutsche CD. Calixarenes: An introduction. UK: Royal Society of Chemistry; 2008. **doi: 10.1039/9781847558190**
- [19] Ryzhkina IS, Kiseleva YV, Murtazina LI, Solovieva SE, Manin NG, Konovalov AI. Disperse systems based on a dodecyl derivative of p-sulfonatocalix[6]arene: Self-organization and physicochemical properties in a wide range of concentrations and temperatures. *Macrocyclics.* 2017;10(2):190-5. **doi: 10.6060/mhc170518r**
- [20] Habibi Z, Taghvaei-Ganjali S, Zadnardi R, Mehrazar M. Calixarene dimers as host molecules for inositol hexaphosphate, IP6, in aqueous solution. *Letters in Organic Chemistry.* 2018;15(9):747-52. **doi: 10.2174/1570178615666171221142658**
- [21] Sgarlata C, Bonaccorso C, Gulino FG, Zito V, Arena G, Sciotto D. Inclusion of aromatic and



- aliphatic anions into a cationic water-soluble calix[4]arene at different pH values. *Tetrahedron Letters*. 2009;50(14):1610-3. doi: **10.1016/j.tetlet.2009.01.100**
- [22] Tian L, Zhou S, Zhao J, Xu Q, Li N, Chen D, et al. Sulfonate-modified calixarene-based porous organic polymers for electrostatic enhancement and efficient rapid removal of cationic dyes in water. *J Hazard Mater*. 2023;441:129873. doi: **10.1016/j.jhazmat.2022.129873**
- [23] Taghvaei-Ganjali S, Zadmard R, Saber-Tehrani M. Immobilization of chlorosulfonyl-calix[4]arene onto the surface of silica gel through the directly estrification. *Applied Surface Science*. 2012;258(16):5925-32. doi: **10.1016/j.apsusc.2011.09.019**
- [24] Razaghian F, Taghvaei-Ganjali S, Hashemi MM, Zadmard R, Dehaghi SM. Copper-catalyzed synthesis of a novel inherently chiral calix[4]arene pyrazine derivative. *Letters in Organic Chemistry*. 2018;15(11):922-5. doi: **10.2174/1570178615666180412121751**
- [25] Lakomehsari KR, Ganjali ST, Zadmard R, Roshan M. A novel azo-calixaren derivative based on 2,6-diamino pyridine: Synthesis, characterization and antibacterial evaluation. *Letters in Organic Chemistry*. 2017;14(4):300-4. doi: **10.2174/1570178614666170321122533**
- [26] Hassibi E, Ganjali ST, Hashemi MM, Zadmard R, Dehaghi SM. Conformational mobility study in mono quinone derivative of calix[4]arene by low temperature NMR spectroscopy. *Letters in Organic Chemistry*. 2020;17(2):101-6. doi: **10.2174/1570178616666190228130119**
- [27] Gutsche CD, Iqbal M, Stewart D. Calixarenes. 19. Syntheses procedures for p-tert-butylcalix[4]arene. *The Journal of Organic Chemistry*. 2002;51(5):742-5. doi: **10.1021/jo00355a033**
- [28] Lamartine R, De Vains JB, Choquard P, Marcillac A, inventors. Transdiffusia SA, assignee. Process for the dealkylating sulfonation of p-alkyl calixarenes. US5,952,526 patent. 1999.
- [29] Furer VL, Borisoglebskaya EI, Zverev VV, Kovalenko VI. The hydrogen bonding and conformations of p-tert-butylcalix[4]arene as studied by IR spectroscopy and by DFT calculations. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2005;62(1-3):483-93. doi: **10.1016/j.saa.2005.02.001**
- [30] Handayani D, Frimadasi W, Kusumaningsih T, editors. Synthesis and characterization of chitosan-pt-butylcalix[4]arene acid. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018. doi: **10.1088/1757-899X/333/1/012011**

## **Nanomaterials in the production of green hydrogen: Technical perspectives on the selection of nanomaterials, characteristics, production methods, and commercial applications**

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

1. Assistant professor of Non-metallic Materials Research Group, Niroo Research Institute, Tehran, Iran.

2. Ph.D Student of Chemistry Department, Kashan University, Kashan, Iran.

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

**Abstract:** Hydrogen production has garnered significant attention due to increased awareness of the depletion of fossil fuel resources. Storage and production have been highlighted as developmental priorities. Additionally, the role of nanomaterials in the production, storage, and commercial use of hydrogen is of great importance. This article examined the energy characteristics of hydrogen, green hydrogen, nanomaterials used for production, their production methods, and commercial applications. Initially, a general overview of hydrogen energy and its main characteristics was provided. Then, the importance of green hydrogen was carefully reviewed. Besides using nanomaterials in green hydrogen production, nanomaterials' production methods were also considered. Technical and economic evaluations and the possibilities of using hydrogen in well-known energy applications were studied. Using environmentally friendly nanoparticles for hydrogen production instead of chemical nanoparticles can help reduce operational costs. Reusing nanoparticles through entrapment methods is also possible to save on cost. In conclusion, future directions based on the research findings are outlined.

**Keywords:** Energy, Green hydrogen, Nanomaterials, Production, Storage, Photosynthesis.

## Microwave-assisted synthesis of nickel-copper nanocomposite as an efficient anode material in alcohol fuel cell for methanol electrocatalytic oxidation

M.A. Kamyabi<sup>1,\*</sup>, B. Jalilian

1. Professor of Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.
2. MSc. Student of Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, Zanjan, Iran.

**Abstract:** In this study, the synthesis and application of bimetallic nickel-copper nanocomposites and reduction of graphene oxide simultaneously using microwaves were performed. The proposed synthesis method is a simple, fast and controllable process. The electrochemical behavior of the synthesized catalyst was investigated for methanol oxidation reaction (MOR) in alkaline medium. The effect of melamine on the electrocatalytic activity of the synthesized catalyst was studied by cyclic voltammetry (CV), chronoamperometry (CA) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods. Also, investigating the effect of melamine as a source of nitrogen leading to nitrogen doping in the reduced graphene oxide network showed that it partially had led to the formation of NiCu-N structures. The metal-nitrogen bond increased the catalytic activity towards MOR. The promoting effect of melamine was proved by an increase of 203  $\mu\text{A}$  in the current and a decrease of 20 mV in the onset potential compared to other synthesized control catalysts during MOR activity. The results indicated the excellent performance of the synthesized catalyst as an anode in a direct methanol fuel cell.

**Keywords:** Fuel Cell, Microwave radiation, Electrocatalytic oxidation of methanol, Conductive polymer, Melamine.

## Quantitative structure-activity relationship of some flavonoid derivatives as acetylcholinesterase inhibitors based on Monte Carlo algorithm

Z. Nazari<sup>1</sup>, S. Ahmadi<sup>2,\*</sup>, A. Almasirad<sup>3</sup>

1. M.D. Student of Pharmacy, Department of Medicinal Chemistry, Faculty of Pharmacy, Tehran Medical Science, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2. Associate Prof. of Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Chemistry, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

3. Professor of Department of Medicinal Chemistry, Faculty of Pharmacy, Tehran Medical Sciences, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

**Abstract:** A method based on an independent approach of molecule optimization based on structural and topological molecular features has recently been introduced as an attractive approach in the QSAR modeling. A key feature of this approach refers to the use of descriptors based on the Simplified Molecular Input Line Input System (SMILES) to develop the QSAR model. In this research, by studying the QSAR of some flavonoid derivatives as acetylcholinesterase inhibitors based on the Monte Carlo algorithm, a set of 88 acetylcholinesterase inhibitors was selected from peer reviewed papers. The structures of the compounds in SMILES format were defined as software input files and randomly divided into four series including training, invisible training, calibration and validation sets and modeling was done. The optimal descriptors used in the model were selected from the combination of SMILES and hydrogen suppressor graph based on a new objective function. Finally, the predictive power of models was evaluated by validation sets. The results of four random series showed that predictive and statistically reliable models were obtained. The most important descriptors that increase and decrease the acetylcholinesterase inhibitory activity of flavonoid derivatives were identified. Finally, acetylcholinesterase inhibitory ( $pIC_{50}$ ) of a large number of natural flavonoid derivatives were calculated and reported. Using the obtained model, it is possible to predict  $pIC_{50}$  of flavonoid derivatives as acetylcholinesterase enzyme inhibitors using Monte Carlo and SMILES optimization methods.

**Keywords:** QSAR, Flavonoids, Acetylcholinesterase inhibitor, SMILES, Index of ideality of correlation.

## Synthesis, characterization and application of MIL-100(Fe) metal-organic framework as an adsorbent for the imidacloprid insecticide

T. Hajiashrafi<sup>1,\*</sup>, S. Kamelsheykhraji<sup>2</sup>, A. Hosseini<sup>3</sup>, M. Mohammadnejad<sup>4</sup>

1. Assistant Prof. of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.
2. MSc. Student of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.
3. PhD. Student of Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.
4. Assistant Prof. of Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

**Abstract:** Imidacloprid as an insecticide is one of these pesticides, which has high toxicity, relatively high solubility and long-term stability in water, and has created a significant environmental concern. In this research, the removal of imidacloprid pesticide was investigated by using MIL-100(Fe) adsorbent and UV-Vis device. The effects of different parameters such as time, pH, and adsorbent on the adsorption process were investigated. Optimization of effective parameters was shown that at pH=3, 60 minutes, and 5 mg adsorbent, 66% of the pollutants were removed from the aqueous solution. Also, the adsorption isotherms and kinetics of this pollutant were studied on the MIL-100 (Fe) adsorbent, which indicated that Langmuir adsorption isotherm model was more consistent with the Freundlich adsorption isotherm model, and the kinetics of this reaction follow the quadratic equation.

**Keywords:** Pesticide, Imidacloprid, Metal-Organic Frameworks, MIL-100(Fe), Adsorption.

## Removal of pollutants from pulp and paper industry wastewater using biosorbents and evaluation of effective parameters

S.M. Khoshfetrat<sup>1,\*</sup>, A. Tokiyeh<sup>2</sup>

1. Assistant Prof. of Department of Chemistry, Faculty of Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran.

2. MSc. Student of Department of Chemistry, Faculty of Science, Ayatollah Boroujerdi University, Boroujerd, Iran.

**Abstract:** The contamination of paper industry effluents with diverse chemical and biological pollutants represents a significant environmental challenge. In this study, bagasse was investigated as a biosorbent for pollutant removal from pulp and paper industry wastewater. The adsorbent was characterized using Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) and field emission scanning electron microscopy (FESEM) prior to application. The laboratory-scale study examined critical parameters affecting chemical oxygen demand (COD) removal, including pH, adsorbent concentration, and contact time. Additionally, pH played a crucial role. Multiple tests revealed that bagasse achieved optimal COD removal efficiency (78.6%) at an adsorbent concentration of 5 g/l, a contact time of 30 minutes, and a pH of 9.8. This performance was notably superior to that of other tested adsorbents, namely peat (~45%) and specialty fibers (~52%). The findings of this study can contribute to advancing wastewater treatment technologies and promoting the use of natural materials in environmental processes.

**Keywords:** Pulp and paper industry, Pollutants, Bagasse, Adsorption, Chemical oxygen demand.

## Removal of azo dye (Direct Yellow 86) from the wastewater of linen fabric dyeing units using 4-sulfocalixarene

M. Ghorbani<sup>1,\*</sup>, S. Taghvai Ganjali<sup>2,\*</sup>, A.A. Tarlani<sup>3</sup>, M. Saber Tehrani<sup>4</sup>

1. PhD Student of Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Professor of Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Associate Prof. of Chemistry and Chemical Engineering Research Institute of Iran (CCERCI), Tehran, Iran.
4. Assistant Prof. of Faculty of Chemistry, Tehran North Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

**Abstract:** This article presents the synthesis method of 5,11,17,23-para-tert-butyl calix[4]arene and 5,11,17,23-tetrasulfonic acid calix[4]arene (4-S-calix[4]) and the use of 4-S-calix[4], the sulfonated derivative of 5,11,17,23-para tert-butyl calix[4]arene, as a very efficient molecular host for the adsorption of Direct Yellow 86, an azo dye, in an aqueous environment. Para-tert-butyl calix[4]arene and sulfonated derivative of para-tert-butyl calix[4]arene were identified using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Due to its stability and rigid conical form, this chemical displays potency potential in host-guest interactions. Hence, the compound 4-S-calix[4] was used as a guest molecule in order to examine the characteristics of the complex and the absorption intensity of Direct Yellow 86 dye. The estimation of the formation constant ( $K_f$ ) for the complex between 4-S-calix[4] and DY86 was conducted by comparing the absorption intensity. The formation constant was predicted to be  $4.6 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ . The stoichiometric ratio of the compound was discovered to be 1:1 by the use of the Benesi-Hildebrand diagram.

**Keywords:** Direct yellow 86, Benesi Hildebrand diagram, 4-sulfocalix[4]arene, Absorption.

## Editorial Board

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

## Advisory Board

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



**Nanomaterials in the production of green hydrogen: Technical perspectives on the selection of nanomaterials, characteristics, production methods, and commercial applications** 81

M. Mirzaee, T. Mohebbi, M. Hamedanian

**Microwave-assisted synthesis of nickel-copper nanocomposite as an efficient anode material in alcohol fuel cell for methanol electrocatalytic oxidation** 82

M.A. Kamyabi, B. Jalilian

**Quantitative structure-activity relationship of some flavonoid derivatives as acetylcholinesterase inhibitors based on Monte Carlo algorithm** 83

Z. Nazari, S. Ahmadi, A. Almasirad

**Synthesis, characterization and application of MIL-100(Fe) metal-organic framework as an adsorbent for the imidacloprid insecticide** 84

T. Hajiashrafi, S. Kamelsheykhrajeh, A. Hosseini, M. Mohammadnejad

**Removal of pollutants from pulp and paper industry wastewater using biosorbents and evaluation of effective parameters** 85

S.M. Khoshfetrat, A. Tokiyeh

**Removal of azo dye (Direct Yellow 86) from the wastewater of linen fabric dyeing units using 4-sulfocalixarene** 86

M. Ghorbani, S. Taghvai Ganjali, A.A. Tarlani, M. Saber Tehrani

# JARC

## Journal of Applied Research in Chemistry

Vol. 18, No. 4, Winter 2025

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

**Tel-Fax: 021-77009848**

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

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





- **Nanomaterials in the production of green hydrogen: Technical perspectives on the selection of nanomaterials, characteristics, production methods, and commercial applications** 81  
M. Mirzaee, T. Mohebbi, M. Hamedanian
- **Microwave-assisted synthesis of nickel-copper nanocomposite as an efficient anode material in alcohol fuel cell for methanol electrocatalytic oxidation** 82  
M.A. Kamyabi, B. Jalilian
- **Quantitative structure-activity relationship of some flavonoid derivatives as acetylcholinesterase inhibitors based on Monte Carlo algorithm** 83  
Z. Nazari, S. Ahmadi, A. Almasirad
- **Synthesis, characterization and application of MIL-100(Fe) metal-organic framework as an adsorbent for the imidacloprid insecticide** 84  
T. Hajiahrabi, S. Kamelshaykhrajeh, A. Hosseini, M. Mohammadnejad
- **Removal of pollutants from pulp and paper industry wastewater using biosorbents and evaluation of effective parameters** 85  
S.M. Khoshfetrat, A. Tokiyeh
- **Removal of azo dye (Direct Yellow 86) from the wastewater of linen fabric dyeing units using 4-sulfocalixarene** 86  
M. Ghorbani, S. Taghvai Ganjali, A.A. Tarlani, M. Saber Tehrani