

JARC

نشریه پژوهش های کاربردی در شیمی (علمی - پژوهشی)

سال پانزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۰

خلاصه مقاله های این نشریه در پایگاه های زیر نمایه می شود:

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 محمدرضا سهرابی	استاد شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر علی اصغر کتاب	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 آزاده ابراهیمیان	دانشیار شیمی تجزیه، دانشکده فنی فومن، پردیس دانشکده های فنی دانشگاه تهران
دکتر عبدالرضا ابری	دانشیار شیمی آلی، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان
دکتر سیدحمید احمدی	دانشیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر غلامرضا اسلامپور	استاد شیمی فیزیک، دانشگاه خوارزمی
دکتر اکبر ایرانودخت	استادیار مهندسی شیمی، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر یونس ایپکچی	استاد شیمی آلی، دانشگاه گیسن آلمان
دکتر هادی پرستار شهری	دانشیار شیمی، دانشگاه صنعتی شریف
دکتر سجاد پیرسا	دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه ارومیه
دکتر فرهاد رحمانی چپانه	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه کردستان
دکتر مرتضی رضاپور	استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر محمدرضا سازگار	استادیار شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر ماندانا صابر تهرانی	استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکترصدیقه صادق حسنی	استادیار شیمی تجزیه، پژوهشگاه صنعت نفت ایران
دکتر فتح الله صالحی راد	استادیار شیمی فیزیک، 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 بابک عاقل	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی کرمانشاه
دکتر علی عباسیان	استادیار مهندسی پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات
دکتر محمدسعید عیابی	استاد شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر هومن فتوره چی	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه تهران
دکتر نرگس فلاح	استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر
دکتر میرحمیدرضا قریشی	استاد مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
دکتر کریم کاکایی	استاد الکتروشیمی، دانشگاه مراغه
دکتر محمد کرابی	دانشیار مهندسی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران
دکتر محمدرضا گنجعلی	استاد شیمی تجزیه، دانشگاه تهران
دکتر عبدالرضا مقدسی	دانشیار مهندسی شیمی، داشگاه اراک
دکتر ابوالقاسم مقیمی	استاد شیمی آلی، دانشگاه امام حسین (ع)
دکتر مرسده ملک زاده	استادیار شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال
دکتر مریم میرزا آقاییان	دانشیار شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران
دکتر مجتبی هادی بیدخویدی	دانشیار شیمی تجزیه، دانشگاه قم
دکتر هنگامه هنرکار	استادیار شیمی پلیمر، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

طراحی و تهیه کره‌های دولایه توخالی مس-آلومینات به‌عنوان یک نانوکاتالیست ناهمگن برای تهیه ترکیب‌های
۳،۲،۱ - تری‌آزول‌ها ۱

رضا خلیفه، محمد کریمی و مریم رجب زاده

بهینه‌سازی سنتز سبز و مشخصه‌یابی نانوذره‌های مس اکسید با عصاره آبی برگ گیاه چای ترش (*Hibiscus*
۱۲ (*sabdariffa L.*)

سحر صادق نیا، ابراهیم ملاشاهی، علیرضا عینعلی و امید عزیزیان شرمه

تهیه نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید اصلاح‌شده با مایع یونی $[Fe_3O_4@SiO_2@[DABCO-PDO]Cl]$ برای
۲۴ پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های آبی با طیف‌نورسنجی جذب اتمی شعله‌ای

سارا خدادادی، الهه کنوز، علی عزآبادی و علی نیازی

کاهش الکتروشیمیایی گرافن اکسید با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت بر زیرلایه مس ۳۴
مجید میرزایی و چنگیز دهقانیان

تهیه و بررسی بازدارندگی خوردگی پلی‌(اپی‌کلروهیدرین) دارای NTO و $P(OH)_2$ بر فولاد ساده کربنی در محیط
۴۴ هیدروکلریک اسید

فریبرز اتابکی و شهرزاد جهانگیری

تهیه و شناسایی کاتالیست گرافن اکسید پیوندشده به کمپلکس مس-متفورمین و بررسی رفتار کاتالیستی آن در
۶۲ تهیه مشتق‌های تتراهیدروپیریدین در شرایط ملایم

ملیکا افتخار

تاثیر دما و فشار بر گران‌روی روان‌سازهای پلی‌الاستری آلیفاتیک ۷۴
سارا گلابوند و مرتضی زارع

کاتالیست نانوسریم اکسید به‌عنوان کاتالیست موثر در تهیه مواد رنگ‌زای آزو ۸۳
بیتا باقرنژاد

پگیله کردن نسل سوم درخت سان پلی آمیدوآمین پیوندشده با نانوذره های مغناطیسی روکش شده با سیلیکا به عنوان سامانه دارورسانی هدفمند حساس به pH ۹۶
سیداسماعیل محمدی مهر، مهدی فرامرزی و سیدابوطالب موسوی پارسا

تعیین لوزارتان با استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با چارچوب آلی-فلزی MIL-۱۰۱ و روش آمپرولت سنجی تپ تفاضلی ۱۱۰
مهزاد فیروزی، مسعود گیاهی، مصطفی نجفی، سید سعید همای و سید حسین هاشمی موسوی

تهیه نانوجندسازه مغناطیسی مس بر پایه نانوفیبریل سلولز و بررسی کاربرد کاتالیستی آن در کاهش رنگها ۱۲۰
فاطمه علیرمضانی و حنا حیدری

طراحی و تهیه کره‌های دولایه توخالی مس-آلومینات به‌عنوان یک نانوکاتالیست ناهمگن برای تهیه ترکیب‌های ۱،۲،۳-تری‌آزول‌ها

رضا خلیفه^{۱*}، محمد کریمی^۲ و مریم رجب زاده^۳

۱. دانشیار شیمی آلی دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران.
۲. دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران.
۳. دکترای شیمی دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شیراز، شیراز، ایران.

دریافت: مهر ۹۹ بازنگری: آذر ۹۹ پذیرش: دی ۹۹

چکیده

در این پژوهش، ساختارهای توخالی مس-آلومینات با یک روش آب‌گرمایی ساده و به‌کارگیری کره کربن به‌عنوان قالب سخت ساخته شدند. نانوکاتالیست سنتز شده با پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)، میکروسکوپ الکترونی پویشی نشر میدانی (FESEM)، طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS) و شناسایی شد. کارایی کاتالیستی این نانوساختارهای تو خالی برای سنتز مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها از راه واکنش یک مرحله‌ای افزایشی حلقه‌زایی بنزیل هالیدها، آلکیل هالیدها یا اپوکسیدها با سدیم آزید و فنیل استیلن بررسی شد. عامل‌های متفاوت مانند اثر حلال و مقادیر متفاوت کاتالیست بر بازده واکنش نیز مورد بررسی قرار گرفت. یک گروه گسترده‌ای از اپوکسیدها، بنزیل یا آلکیل هالیدها برای به‌دست آوردن مشتقات ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها تحت شرایط بهینه (آب/ اتانول (۱:۱)، ۸۰ °C، ۱۰ دقیقه و ۲ مول درصد کاتالیست) به‌کار گرفته شد. بررسی‌های انجام‌شده نشان داد که ساختارهای دولایه مس-آلومینات بازیافت‌شده تا پنج مرتبه بدون کم‌شدن فعالیت کاتالیستی قابل استفاده است.

واژه‌های کلیدی: کاتالیست‌های همگن، اسپینل مس-آلومینات، ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها

مقدمه

پادسرطان، پادویروس، پادمیکروب، پادآلرژی، پادباکتری و پادالتهاب از مهم‌ترین ترکیب‌های هتروسیکل بشمار می‌روند [۱ و ۲]. با توجه به اهمیت و کاربرد بسیار این ترکیب‌ها چندین روش سنتز برای تهیه ۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها گزارش شده است که شامل واکنش حلقه‌زایی درون ملکولی بیس‌هیدرازون‌ها یا مخلوط هیدرازون‌ها، اکسایش‌های

۳،۲،۱-تری‌آزول‌ها به‌دلیل کاربردهای گسترده در زمینه‌های متفاوت مانند تهیه رنگ‌ها، عکس‌برداری، مهارکننده‌های خوردگی، صنایع نظامی و کشاورزی از اهمیت زیادی برخوردار هستند. به علاوه این ترکیب‌ها به دلیل ویژگی دارویی که از خود نشان می‌دهند مانند ویژگی

گروه جالبی از اکسیدهای فلزی هستند [۸ تا ۱۰]. ویژگی فیزیکوشیمیایی و همچنین، عملکرد کاتالیستی این ساختارها به شدت تحت تاثیر شکل و ریخت این ساختارها هستند. بنابراین، ریخت و شکل‌های متفاوتی از ساختارهای اسپینل مانند ساختارهای کروی، مکعبی، لوله‌ای و ساختارهای تو خالی گزارش شده است [۱۱ تا ۱۴]. از میان ریخت‌های متفاوت، ساختارهای توخالی به دلیل ریخت ویژه، اندازه یکسان، چگالی پایین، سطح تماس زیاد و کاربردهای فراوان، موردتوجه واقع شده‌اند. برای مثال، فضاهای خالی موجود در این ساختارها برای بارگذاری و واپایش سامانه‌های آزادسازی مواد ویژه مانند داروها، ژن‌ها، پپتیدها، و مولکول‌های زیستی مورد استفاده قرار گرفته است [۱۵ و ۱۶]. با توجه به اینکه واژه توخالی به داشتن حفره یا فضاهای خالی داخلی در این ساختارها اشاره دارد، بر این پایه ساختارهایی که فضاهای خالی بزرگ و قابل‌توجهی دارند از این گروه به حساب می‌آیند. از دیدگاه‌های متفاوت نانو ساختارهای توخالی به گروه‌هایی برپایه ریخت آن‌ها (الف)، یعنی ساختارهای کروی، لوله‌ای، الیافی و جعبه توخالی؛ برپایه تعداد پوسته‌های تشکیل‌دهنده (ب)، یعنی ساختارهای تک‌لایه، دولایه و چندلایه، و یا با توجه به تفاوت در جنس پوسته‌ها (ج)، یعنی ساختارهای توخالی آلی، معدنی، بسپاری، سرامیک و فلزی تقسیم می‌شوند [۱۷]. کره‌های توخالی بیشتر با سه روش ساخته می‌شوند که شامل روش استفاده از قالب، روش خودقالبی و روش بدون قالب است. از میان این روش‌ها، روش به‌کارگیری قالب به‌دلیل قابلیت واپایش شکل کره‌های توخالی متداول‌تر است. به‌طور کلی قالب می‌تواند به دو گروه قالب سخت و نرم تقسیم شود که قالب سخت به‌دلیل سادگی فرایند تهیه، بیشتر موردتوجه قرار گرفته و توسعه یافته است [۱۸ و ۱۹]. در این پژوهش، در ادامه کارهای پیشین با هدف طراحی و تهیه کاتالیست‌های همگن برای توسعه روش‌هایی کارآمد و منطبق با شیمی سبز در واکنش‌های تهیه

متفاوت و نیز واکنش حلقه‌زایی ۱،۳-دوقطبی بین آزیدها و آلکین‌ها است. از میان این روش‌ها، واکنش‌های حلقه‌زایی ۱،۳-دوقطبی روشی موثر و قدرتمند برای ساخت گستره وسیعی از ترکیب‌های حلقوی هستند. ۱،۲،۳-تری‌آزول‌ها به‌طورکلی از راه واکنش بین آزیدها و آلکین‌ها تهیه می‌شوند. در روش استاندارد برای تهیه تری‌آزول‌ها به‌طورمعمول نیاز است آلکین و یا آزید شروع کننده، با یک گروه عاملی الکترون‌کشنده و فعال‌کننده جایگزین شود با توجه به اینکه واکنش بیشتر در دمای بالا و در مدت طولانی انجام می‌شود، ملکول‌های ناپایدار ممکن است در چنین شرایطی سالم باقی نمانند. همچنین، واکنش گرمایی حلقه‌زایی بین آلکین‌های انتهایی و آزیدها در بیشتر موارد منجر به تشکیل مخلوطی از همپارهای ۱،۴ و ۱،۵-دو استخلافی ۱،۲،۳-تری‌آزول‌ها می‌شود. به‌کارگیری نمک مس (I) تا حدودی مشکلات یادشده را حل کرده است. کانالیست مس سرعت واکنش را بیش از 10^7 مرتبه افزایش می‌دهد و به‌طور چشمگیری واکنش را به سمت تولید انحصاری همپار ۱ و ۴ به پیش می‌برد، و نیازی به دمای بالا برای انجام واکنش نخواهد بود [۳ و ۴]. اگرچه گونه مس (I) به عنوان یک کاتالیست متداول برای تهیه این ترکیب‌ها شناخته شده است، اما گزارش‌های زیادی وجود دارد که مس (II) [۵]، نانوذره‌های مس (0) [۶] و حتی ساختارهای دوفلزی بر پایه مس [۷] به‌عنوان کاتالیست برای تهیه این ترکیب‌ها به‌کار گرفته شده‌اند. اسپینل‌ها به‌دلیل پایداری و مقاومت در محیط‌های اسیدی و بازی همچنین، بالا بودن نقطه ذوب این ساختارها به‌عنوان بسترهای کاتالیستی، از اهمیت زیادی برخوردار هستند. اسپینل‌ها به دلیل کاربردهای گسترده در رنگدانه‌ها، مواد مغناطیسی، کاتالیست‌ها و مواد نسوز بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. از میان ساختارهای اسپینلی، ساختارهای اسپینل آلومینات با ویژگی‌هایی شامل پایداری گرمایی بالا، مقاومت مکانیکی بالا، آب‌گریزی و اسیدینگی سطح پایین،

شد. به منظور بررسی ساختار بلوری نمونه دستگاه پراش پرتو ایکس با مشخصات XRD D8-Advance, Broker به کار گرفته شد.

تهیه ساختار از کره‌های تو خالی مس-آلومینات

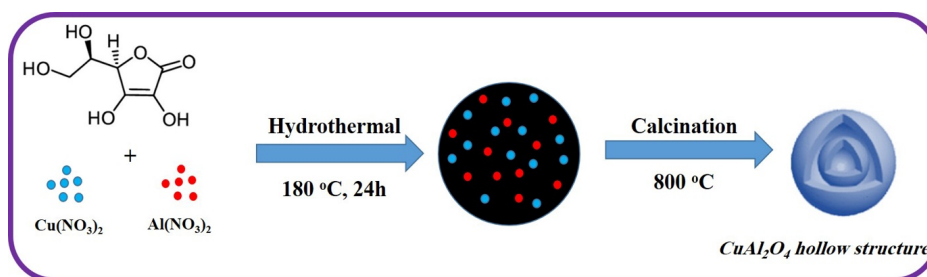
۲۵ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار آسکوربیک اسید، ۱ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار مس نیترات و ۲ میلی‌لیتر محلول ۱ مولار آلومینیم نیترات به ۵۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر افزوده و سپس محلول به دم‌فشار منتقل و ۲۴ ساعت در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۸۰ قرارداد شد. سپس به مخلوط واکنش اجازه داده شد تا رسیدن به دمای محیط سرد شود، رسوب سیاه رنگ به دست آمده (کره‌های کربن حاوی کاتیون‌های مس و آلومینیم) با گریزانه جداسازی و چندین مرتبه با آب مقطر و اتانول شسته شد. برای دستیابی به ساختار مورد نظر رسوب به دست آمده، پس از خشک‌شدن در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۱۰۰ به مدت ۳ ساعت در دمای $^{\circ}\text{C}$ ۸۰۰ کلسینه شد. طرحواره مختصری از تهیه نانوکاتالیست کره‌های دولایه تو خالی مس-آلومینات با به کارگیری کره‌های کربن به عنوان قالب در شکل ۱ آورده شده است. هم‌زمان با تشکیل کره‌های کربنی تحت فرایند آب‌گرمایی، کاتیون‌های فلزی (مس (II) و آلومینیم (III)) بر سطح کربن قرار داده شد، در ادامه ساختارهای کروی تو خالی با پوسته‌ای از جنس مس-آلومینات با حذف کربن طی فرایند کلسینه‌شدن به دست آمد [۲۰].

ترکیب‌های آلی، روشی ساده و هم‌زمان برای تهیه ساختارهای تو خالی مس-آلومینات با نمک‌های مس نیترات و آلومینیم نیترات و آسکوربیک اسید به عنوان منبع تولید قالب کربنی ارایه شد. همچنین، کارایی نانوساختارهای تهیه‌شده به عنوان یک نانوکاتالیست بسیار کارآمد در تهیه انواع $1,2,3$ -تری‌آزول‌ها بررسی شد. بهترین نتیجه‌ها در هر مورد از تهیه $1,2,3$ -تری‌آزول‌ها در یک زمان کوتاه و بازده عالی به دست آمد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پروژه پژوهشی از شرکت مرک با خلوص آزمایشگاهی خریداری شدند. طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ تا دستگاه Bruker AC400 MHz در حضور حلال کلروفرم دوتره (CDCl_3) و حلال دی‌متیل سولفواکسید (DMSO) ثبت شدند. ریخت سطح و ترکیب عناصر کاتالیست با میکروسکوپ الکترونی پویشی MIRA3 TESCAN-XMU مجهز به طیف‌سنج تفکیک انرژی (EDS) با قدرت تفکیک 133 eV در 20 kV تعیین شد. همچنین اندازه و شکل نانوذرات کاتالیستی با میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) با مشخصات (Zeiss, Germany) Leo 912 AB (120 kV) مشخص



شکل ۱ طرحواره تهیه کره‌های دولایه تو خالی مس-آلومینات تحت فرایند آب‌گرمایی

تهیه ۱، ۲، ۳-تری آزولها

محیط سرد، سپس کاتالیست از مخلوط واکنش با گریزانه شد. محلول به دست آمده با اتیل استات استخراج و فاز آلی و آبی جداسازی شدند. در پایان فاز آلی جمع آوری و پس از خارج کردن حلال، ماده به دست آمده با روش تبلور دوباره خالص شد.

نانوکاتالیست کره های تو خالی مس-آلومینات (۲ مول درصد) به مخلوطی از فنیل استیلن (۱ میلی مول)، آلکیل هالید/اپوکسید (۱ میلی مول)، سدیم آزید (۱/۲ میلی مول) در حلال آب/اتانول (۳ میلی لیتر با نسبت ۱:۱) در دمای ۸۰ °C افزوده شد. پس از پایان واکنش، مخلوط واکنش در دمای

نتیجه ها و بحث

داده های طیفی نمونه ها

1-(4-methylbenzyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۲)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 2.29 (s, 3H, CH₃), 5.60 (s, 2H, CH₂), 7.18-7.30 (m, 4H, CH-Aromatic), 7.30-7.47 (m, 3H, CH-Aromatic), 7.84-7.87 (m, 2H, CH-Aromatic), 8.62 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 21.1, 53.3, 121.7, 125.6, 128.3, 129.3, 129.8, 131.4, 133.5, 137.9.

1-(4-bromobenzyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۳)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 5.66 (s, 2H, CH₂), 7.20-7.35 (m, 3H, CH-Aromatic), 7.41 (t, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.56 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.81 (d, 2H, J= 6.0 Hz, CH-Aromatic), 8.82 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 52.6, 121.8, 122.3, 125.6, 128.4, 129.4, 129.8, 130.8, 131.1, 132.1, 135.6, 147.

1-(4-nitrobenzyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۴)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 5.86 (s, 2H, CH₂), 7.31-7.36 (m, 1H, CH-Aromatic), 7.45 (t, 2H, J= 7.2 Hz, CH-Aromatic), 7.58 (d, 2H, J= 8.7 Hz, CH-Aromatic), 7.81 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 8.25 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 8.71 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 52.6, 122.4, 124.4, 125.5, 128.4, 129.3, 130.0, 143.8, 147.7.

1-(2,6-dichlorobenzyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۵)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 5.85 (s, 2H, CH₂), 7.29-7.49 (m, 4H, CH-Aromatic), 7.58 (d, 2H, J= 6.0 Hz, CH-Aromatic), 7.88 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 8.58 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 49.2, 122.1, 125.7, 128.3, 129.3, 130.7, 130.0, 132.0, 136.5, 146.6.

1-phenethyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۶)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 3.23 (t, 2H, J= 7.5 Hz, CH₂), 4.67 (t, 2H, J= 6.9 Hz, CH₂), 7.16-7.35 (m, 6H, CH-Aromatic), 7.45 (t, 2H, J= 7.2 Hz, CH-Aromatic), 7.83 (d, 2H, J= 6.0 Hz, CH-Aromatic), 8.53 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 36.0, 51.1, 121.7, 125.5, 127.0, 128.2, 128.9, 129.1, 129.3, 131.3, 138.0, 146.6.

1-hexyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۷)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 0.90 (t, 3H, J= 9.0, CH₃), 1.31-1.56 (m, 4H, CH₂), 3.32-3.46 (m, 4H, CH₂), 4.30-4.55 (m, 2H, CH₂), 7.34 (t, 1H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.46 (t, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.88 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 8.52 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 14.2, 19.2, 31.7, 53.6, 68.8, 70.9, 72.6, 122.7, 125.5, 128.1, 129.3, 131.4, 146.4.

1-(2-methylallyl)-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۸)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 1.71 (s, 3H, CH₃), 4.91-4.93 (m, 3H, CH₂, CH vinyl), 5.04 (s, 1H, CH vinyl), 7.24-7.44 (m, 3H, CH-Aromatic), 7.38-7.52 (m, 1H, CH-Aromatic), 7.79-7.83 (m, 2H, CH-Aromatic, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 19.7, 30.9, 56.4, 115.4, 119.4, 125.7, 128.1, 128.8, 130.6, 139.4, 148.0.

1-isopentyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole (جدول ۲، ردیف ۹)

¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz, δ, ppm): 0.99 (d, 6H, J= 9.0 Hz, CH₃), 1.55-1.71 (m, 1H, CH), 1.80-1.89 (m, 2H, CH₂), 4.42 (t, 2H, J= 9.0 Hz, CH₂), 7.26-7.46 (m, 3H, CH-Aromatic), 7.74 (s, 1H, HC-N), 7.81-7.85 (m, 2H, CH-Aromatic); ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 22.2, 25.5, 39.0, 48.7, 119.2, 125.7, 128.0, 128.8, 130.7.

1-(allyloxy)-3-(4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propan-2-ol (جدول ۲، ردیف ۱۰)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 4.02-4.10 (m, 4H, CH₂), 4.33-4.40 (m, 1H, CH vinyl), 4.36-4.57 (m, 1H, CH vinyl), 5.16-5.41 (m, 3H, CH₂, OH), 5.89-5.98 (m, 1H, CH vinyl), 7.36 (d, 1H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.47 (t, 2H, J= 6.0 Hz, CH-Aromatic), 7.89 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 8.52 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 53.6, 68.8, 71.9, 72.1, 117.0, 122.7, 125.5, 128.2, 131.4, 135.5, 146.5.

11-butoxy-3-(1H-1,2,3-triazol-1-yl)propan-2-ol: (جدول ۲، ردیف ۱۱)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 0.84-0.91 (m, 5H, CH₃, CH₂), 1.25-1.39 (m, 6H, CH₂), 1.82-1.92 (m, 2H, CH₂), 4.40 (t, 1H, J= 9.0 Hz, CH), 7.34 (t, 1H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.46 (t, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.86 (d, 2H, J= 6.0 Hz, CH-Aromatic), 8.60 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 14.3, 14.3, 22.3, 25.9, 30.0, 31.0, 49.9, 121.6, 125.5, 128.2, 129.3, 131.3, 146.7.

1-phenoxy-3-(4-phenyl-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propan-2-ol (جدول ۲، ردیف ۱۲)

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, δ, ppm): 4.00 (d, 2H, J= 6.0 Hz, CH₂), 4.30-4.33 (m, 1H, CH), 4.47-4.67 (m, 2H, CH₂), 5.73 (s, 1H, OH), 6.93-7.00 (m, 3H, CH-Aromatic), 7.29-7.37 (m, 3H, CH-Aromatic), 7.46 (t, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 7.88 (d, 2H, J= 9.0 Hz, CH-Aromatic), 8.58 (s, 1H, HC-N); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 53.3, 68.3, 69.9, 115.0, 121.2, 122.9, 125.5, 128.2, 129.3, 130.0, 131.3, 143.5, 158.8.

به مدت ۲۴ ساعت منجر به افزایش اندازه کره‌های کربن شده است که تاییدی بر قرار گرفتن کاتیون‌های فلزی بر سطح کربن و لابه‌لای صفحه‌های گرافیتی است. به وضوح در تصویر FESEM شکل ۲-ب افزایش قابل توجه اندازه کربن (افزایش از ۱ میکرومتر به ۴ میکرومتر) دیده می‌شود. در ادامه کره‌های دولایه توخالی مس-آلومینات با کلسینه شدن در دمای ۸۰۰ °C به مدت ۳ ساعت و حذف قالب کروی کربن به دست آمد.

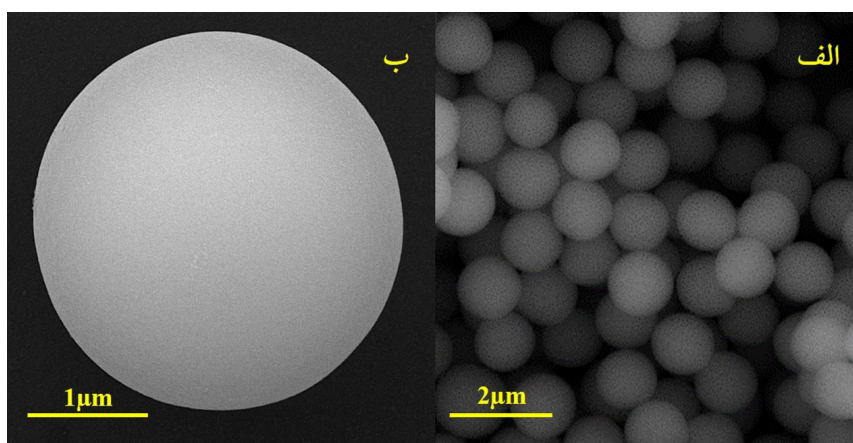
TEM و *FESEM* های تصویرهای

شکل ۲-الف تصویر FESEM کربن تهیه شده، کره‌هایی یکنواخت با سطح صاف و اندازه حدود ۱ میکرومتر را نشان می‌دهد. گروه‌های هیدروکسیل و کربونیل در سطوح کره‌های کربنی مکان‌های فعالی برای جذب یون‌های فلزی فراهم می‌کنند. افزایش محلول‌های ۱ مولار از مس (II) و آلومینیم (III) به محلول ۱ مولار آسکوربیک اسید در دمای اتاق، و قراردادن مخلوط تحت فرایند آب‌گرمایی در دمای ۱۸۰ °C

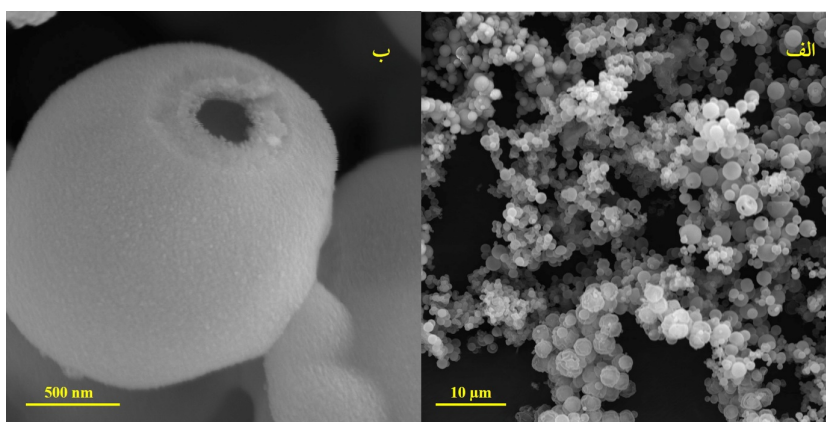
طراحی و تهیه کره‌های دو لایه توخالی مس-آلومینات به ...

تصویر کره‌های تو خالی با قطر ۲ میکرومتر با سطح صاف و متخلخل قابل تشخیص است. همچنین، با تجزیه عنصری با روش پراش انرژی پرتو X (EDX) حضور نانوذرات مس و آلومینیم در ساختار کره‌های چندلایه توخالی مس-آلومینات مورد تایید قرار گرفت (شکل ۳-ج).

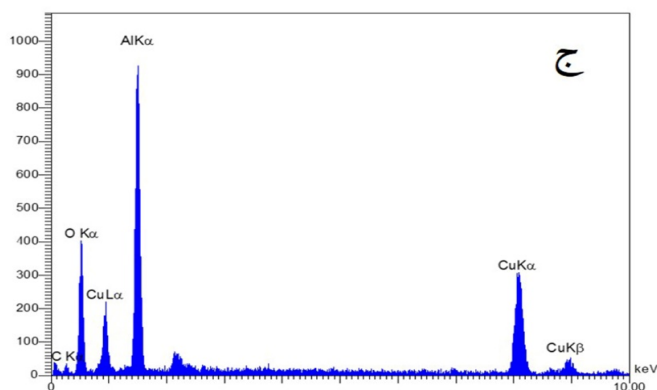
کره‌های توخالی به دست آمده پس از فرایند کلسینه شدن با تصاویر FESEM بررسی شد. تعداد زیادی از کره‌های تو خالی مس-آلومینات با ریخت منظم و یکنواخت در تصویر FESEM با بزرگنمایی کم در شکل ۳-الف مشاهده می‌شود. جزئیات ریخت ساختار تهیه شده در تصویر FESEM با بزرگنمایی بالا در شکل ۳-ب نشان داده شده است. در این



شکل ۲ تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی پوشی کره‌های کربن (الف) و کره‌های کربن حاوی کاتیون‌های فلزی (ب)



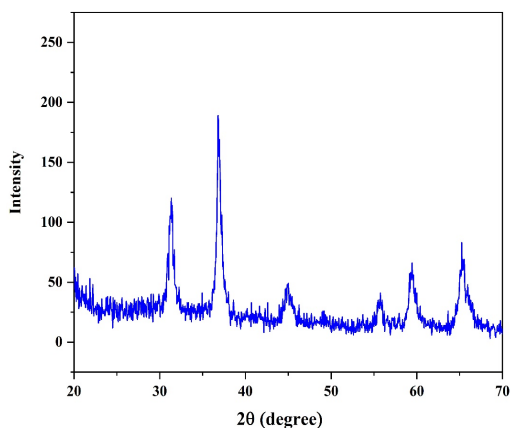
شکل ۳ تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی پوشی (الف) ساختارهای دو لایه مس آلومینات در بزرگنمایی کم (الف)، ساختارهای دو لایه مس آلومینات در بزرگنمایی بالا (ب)، طیف EDS ساختارهای دو لایه مس آلومینات (ج)



ادامه شکل ۳ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پوشی الف) ساختارهای دو لایه مس آلومینات در بزرگنمایی کم (الف)، ساختارهای دو لایه مس آلومینات در بزرگنمایی بالا (ب)، طیف EDS ساختارهای دو لایه مس آلومینات (ج)

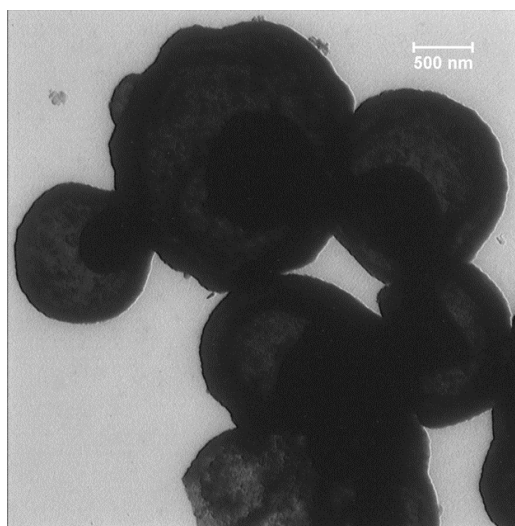
الگوی پراش پرتو ایکس

ساختار بلوری کره‌های دولایه توخالی مس-آلومینات تهیه‌شده، با الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) مربوط (شکل ۵) بررسی شد. پیک‌های مشاهده‌شده در 2θ ۳۱/۳، ۳۶/۹۵، ۴۴/۹۵، ۵۵/۹۵، ۵۹/۵۳ و ۶۵/۴۲ درجه به صفحه‌های بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) نسبت داده می‌شود که تاییدی بر حضور ساختار بلوری CuAl_2O_4 در پوسته نانوکاتالیست تهیه‌شده پس از فرایند کلسینه‌شدن است.



شکل ۵ الگوی پراش پرتو ایکس ساختارهای دو لایه مس آلومینات

برای ریخت‌شناسی دقیق‌تر کره‌های چندلایه توخالی مس-آلومینات، تصویر TEM آن‌ها تهیه شد (شکل ۴). توخالی بودن کره‌ها به روشنی از تضاد بین بخش‌های تیره و روشن و همچنین، دو لایه‌بودن این ساختار در تصویر قابل تشخیص است و کره کوچکتر در کره بزرگتر محصور شده است.



شکل ۴ تصویر میکروسکوپ الکترونی ساختارهای دو لایه مس آلومینات

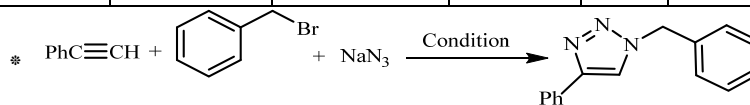
مقدارهای متفاوت کاتالیست مطالعه شد. همچنین، با انجام واکنش مدل در غیاب ساختارهای دو لایه مس آلومینات و مشاهده نشدن فراورده مورد نظر، نقش ساختارهای دو لایه مس آلومینات به عنوان کاتالیست مورد تایید قرار گرفت (جدول ۱، ردیف ۹). استفاده از مقادیر متفاوت کاتالیست (۱، ۲ و ۳ مول درصد) نشان داد که بیشترین فعالیت کاتالیستی زمانی مشاهده می شود که واکنش در حضور ۲ مول درصد کاتالیست در حلال آب/ اتانول در دمای ۸۰ °C انجام شود (جدول ۱، ردیف ۶). افزایش مقدار نانوکاتالیست به ۳ مول درصد تأثیری در بهبود نتیجه ها واکنش نداشت (جدول ۱، ردیف ۷). کاهش مقدار نانوکاتالیست به ۱ مول درصد، بازده واکنش را به ۶۵٪ کاهش داد (جدول ۱، ردیف ۸).

با هدف نشان دادن توانایی ساختارهای دو لایه مس آلومینات در تهیه ترکیب های آلی، واکنش تهیه تری آزول ها در حضور این ساختارها به عنوان کاتالیست بررسی شد. برای تعیین بهترین شرایط برای انجام واکنش، واکنش بنزیل برمید، فنیل استیلین و سدیم آزید در حلال های متفاوت به عنوان واکنش مدل مورد ارزیابی قرار گرفت (جدول ۱، ردیف های ۱-۶). در حلال های استونیتریل (جدول ۱، ردیف ۱)، کلروفرم (جدول ۱، ردیف ۲) و دی متیل فرم آمید (جدول ۱، ردیف ۳) بازده واکنش پایین است، در حالی که حلال های آب و اتانول منجر به تولید فراورده مربوط با بازده ۷۳٪ و ۸۰٪ می شوند (جدول ۱، ردیف های ۴ و ۵). مخلوط آب/ اتانول به دلیل تولید فراورده مورد نظر با بازده ۹۶٪ به عنوان بهترین حلال واکنش انتخاب شد. در طول فرایند بهینه سازی،

جدول ۱ بررسی اثر حلال های متفاوت و مقدارهای متفاوت کاتالیست در واکنش

تهیه ترکیب های ۱،۲،۳-تری آزول ها*

بازده (درصد)	حلال	مقدار کاتالیست (مول درصد)	زمان (دقیقه)	دما (°C)	ردیف
۵۶	استونیتریل	۲	۶۰	۸۰	۱
۴۵	کلروفرم	۲	۶۰	۸۰	۲
۴۰	دی متیل فرم آمید	۲	۶۰	۸۰	۳
۸۰	اتانول	۲	۳۰	۸۰	۴
۷۳	آب	۲	۳۰	۸۰	۵
۹۶	آب/ اتانول (۱:۱)	۲	۱۰	۸۰	۶
۹۶	آب/ اتانول (۱:۱)	۳	۱۰	۸۰	۷
۶۵	آب/ اتانول (۱:۱)	۱	۶۰	۸۰	۸
-	آب/ اتانول (۱:۱)	-	۲۴۰	۸۰	۹



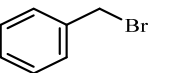
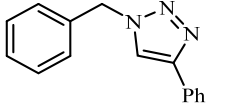
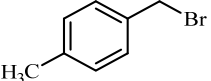
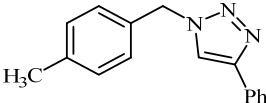
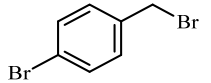
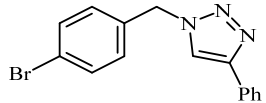
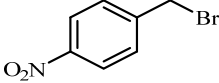
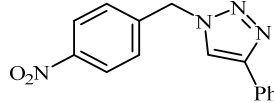
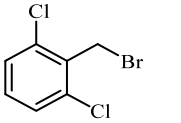
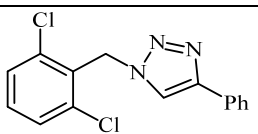
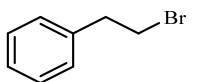
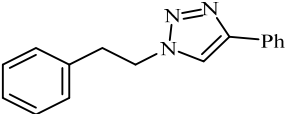
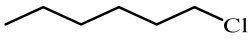
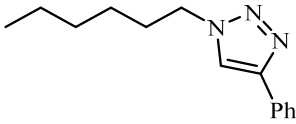
فنیل استیلین و سدیم آزید تحت شرایط بهینه به دست آمده، مورد بررسی قرار گرفت. نتیجه ها در جدول ۲ نمایش داده

واکنش تهیه ترکیب های ۱،۳،۲-تری آزول ها با به کارگیری آلکیل هالیدها یا اپوکسیدهای متفاوت با

آلکیل هالیدهایی مانند ۱-کلروهگزان، ۲-برمواتیل بنزن، ۳-برمو-۲-متیل پروپن و ۱-برمو-۲-متیل پروپان در بازده بالا به فراورده‌های مربوط تبدیل می‌شوند (جدول ۲، ردیف‌های ۶-۹). سپس واکنش‌پذیری اپوکسیدهای استخلاف‌شده با فنیل استیلین و سدیم آزید مورد بررسی قرار گرفت، نتیجه‌ها نشان داد که اپوکسیدهای آلیفاتیک به سرعت واکنش داده و فراورده‌های مربوط را در بازده بالا فراهم می‌کند (جدول ۲، ردیف‌های ۱۰-۱۳).

شده است. همان‌طور که در این جدول مشاهده می‌شود بنزیل هالیدهای متفاوت حاوی گروه‌های کشنده و دهنده الکترون به‌طور مشابه منجر به تشکیل فراورده موردنظر در بازده بالا و مدت زمان کوتاه می‌شود. لازم به ذکر است که بنزیل هالیدهای حاوی گروه دهنده الکترون نسبت به بنزیل هالیدهای حاوی گروه‌های کشنده الکترون در تهیه تری‌آزول‌ها، تشکیل فراورده موردنظر را در بازده بالاتر و مدت کوتاه‌تر فراهم می‌کند (جدول ۲، ردیف‌های ۱ تا ۵).

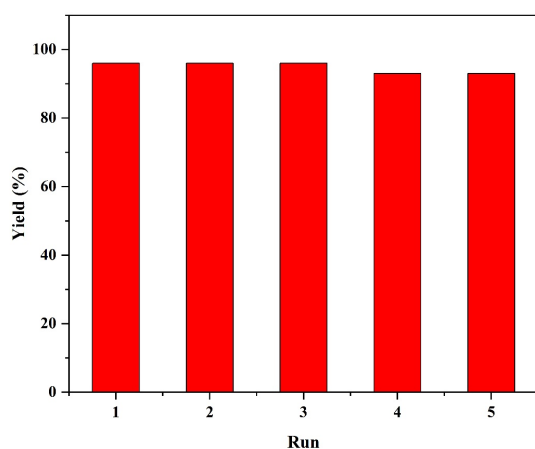
جدول ۲ تهیه ترکیب‌های ۳،۲،۱-تری‌آزول‌های متفاوت با به‌کارگیری سدیم آزید، فنیل استیلین و آلکیل هالید/اپوکسیدهای متفاوت

ردیف	آلکیل هالید/اپوکسید	فراورده	زمان (دقیقه)	بازده (درصد)	بازده* (درصد)
۱			۱۰	۹۶	۶۰
۲			۱۰	۹۵	۶۸
۳			۲۰	۹۲	۳۵
۴			۲۵	۹۱	۳۸
۵			۲۰	۹۰	۳۸
۶			۳۰	۹۰	۲۷
۷			۳۵	۸۵	۲۵

ادامه جدول ۲ تهیه ترکیب های ۳،۲،۱-تری آزول های متفاوت با به کارگیری سدیم آزید، فنیل استیلن و آلکیل هالید/اپوکسیدهای متفاوت

۲۵	۹۰	۳۵			۸
۳۲	۸۹	۳۰			۹
۳۸	۹۵	۲۰			۱۰
۴۷	۹۰	۱۵			۱۱
۵۲	۹۱	۱۵			۱۲
۲۸	۸۹	۲۵			۱۳

* بازده در زمان ۵ دقیقه محاسبه شده است.



شکل ۶ نمودار مربوط به بازده واکنش طی پنج بار استفاده از کاتالیست

فعالیت و قابلیت بازیافت و به کارگیری دوباره از ساختار کره های دولایه توخالی مس-آلومینات به عنوان یک ویژگی مهم و سودمند برای کاتالیست های ناهمگن، در واکنش تهیه تری آزول ها در شرایط بهینه مورد مطالعه قرار گرفت. پس از پایان واکنش، نانوکاتالیست با صاف کردن از مخلوط واکنش جدا و سپس چند بار با اتانول به منظور حذف کامل ناخالصی ترکیب های آلی شسته شد. نانوکاتالیست بازیافت شده در دمای 80°C به مدت ۲ ساعت خشک شد و سپس در واکنش بعدی مورد استفاده قرار گرفت. نتیجه ها نشان داد که نانوکاتالیست بازیافت شده تا پنج بار بدون کم شدن فعالیت کاتالیستی قابل استفاده است (شکل ۶).

فنیل استیلن، سدیم آزید و بنزیل برمید در شرایط متفاوت مورد بررسی قرار گرفت که بهترین شرایط برای تهیه تری آزول مربوط با بازده ۹۶ درصد، دمای ۸۰ °C در حلال آب/ اتانول بود. این نانوساختار در واکنش تهیه دیگر مشتقات تری آزول به عنوان یک کاتالیست، فعالیت بالایی داشت. کارایی و بازده بالای فرآورده‌های تری آزول، زمان کوتاه واکنش، سادگی جداسازی و نیز قابلیت بازیافت و به کارگیری دوباره نانوکاتالیست از مهمترین ویژگی‌های آن بود.

نتیجه‌گیری

ساختار کره‌های دولایه توخالی مس-آلومینات به عنوان یک نانوکاتالیست ناهمگن، جدید و کارآمد با یک روش آب‌گرمایی ساده و کره کربن به عنوان قالب سخت تهیه شد. هم‌زمان با تشکیل کره‌های کربنی، کاتیون‌های فلزی (مس (II) و آلومینیم (III)) بر سطح کربن قرار گرفتند و در ادامه ساختارهای کروی توخالی با پوسته‌ای از جنس مس-آلومینات با حذف کربن در فرایند کلسینه‌شدن به دست آمد. نمونه تهیه‌شده با روش‌های XRD، TEM، FESEM و EDS شناسایی شد. این کاتالیست در واکنش بین

مراجع

- [1] Zhou, C.H.; Wang, Y.; *Curr. Med. Chem.* 19, 239-80, 2012.
- [2] Sharghi, H.; Khalifeh, R.; Doroodmand, M.M.; *Adv. Synth. Catal.* 351, 207-18, 2009.
- [3] Huisgen, R.; *Angew Chem. Int. Ed.* 2, 565-98, 1963.
- [4] Meldal, M., Tornøe, C.W.; *Chem. Rev.* 108, 2952-3015, 2008.
- [5] Haldon, E.; Nicasio, M.C.; Perez, P.J.; *Org. Biomol. Chem.* 13, 9528-50, 2015.
- [6] Alonso, F.; Moglie, Y.; Radivoy, G.; *Acc. Chem. Res.* 48, 2516-28, 2015.
- [7] Pérez, J.M.; Cano, R., Ramón, D.J.; *RSC Adv.* 4, 23943-51, 2014.
- [8] Saberi, A.; Golestani-Fard, F.; Sarpoolaky, H.; Willert-Porada, M.; Gerdes, T., Simon, R.; *J. Alloys Compd.* 462, 142-6, 2008.
- [9] Ryu, H.; Bartwal, K.; *J. Alloys Compd.* 461, 395-8, 2008.
- [10] Zawadzki, M.; *J. Alloys Compd.* 439, 312-20, 2007.
- [11] Ragupathi, C.; Vijaya, J.J.; Kumar, R.T., Kennedy, L.J.; *J. Mol. Struct.* 1079, 182-8, 2015.
- [12] Lv, W.; Liu, B.; Qiu, Q.; Wang, F.; Luo, Z.; Zhang, P., Wei, S.; *J. Alloys Compd.* 479(1-2), 480-3, 2009.
- [13] Zeng, H.; Rice, P.M.; Wang, S.X., Sun, S.; *J. Am. Chem. Soc.* 126, 11458-9, 2004.
- [14] Qian, H.S.; Hu, Y.; Li, Z.Q.; Yang, X.Y.; Li, L.C.; Zhang, X.T., Xu, R.; *J. Phys. Chem. C* 114(41), 17455-9, 2010.
- [15] Zhu, Y.; Shi, J.; Shen, W.; Dong, X.; Feng, J.; Ruan, M., Li, Y.; *Angew Chem. Int. Ed.* 44(32), 5083-7, 2005.
- [16] Qi, J.; Lai, X.; Wang, J.; Tang, H.; Ren, H.; Yang, Y., Jin, Q.; Zhang, L.; Yu, R.; Ma, G.; Su, Z.; Zhao, H. Wang, D.; *Chem. Soc. Rev.* 44, 6749-73, 2015.
- [17] Wang, X.; Feng, J.; Bai, Y.; Zhang, Q., Yin, Y.; *Chem. Rev.* 116, 10983-1060, 2016.
- [18] Prieto, G.; TüysüZ, H.; Duyckaerts, N.; Knossalla, J.; Wang, G.H., SchüTh, F.; *Chem. Rev.* 116, 14056-119, 2016.
- [19] Sasidharan, M.; Nakashima, K.; *Acc. Chem. Res.* 47, 157-67, 2014.
- [20] Rajabzadeh, M.; Khalifeh, R.; Eshghi, H.; Bakavoli, M.; *J. Catal.* 360, 261-9, 2018.

بهینه‌سازی سنتز سبز و مشخصه‌یابی نانوذره‌های مس اکسید با عصاره آبی برگ گیاه چای ترش (*Hibiscus sabdariffa* L.)

سحر صادق نیا^۱، ابراهیم ملاحاهی^{۲*}، علیرضا عینعلی^۳ و امید عزیزیان شرمه^۴

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۲. استادیار گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۳. دانشیار گروه زیست‌شناسی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

۴. دانشجوی دکترا گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران

دریافت: مرداد ۹۹ بازنگری: بهمن ۹۹ پذیرش: اسفند ۹۹

چکیده

پژوهش حاضر نخستین گزارش از سنتز سبز نانوذره‌های مس اکسید با به‌کارگیری عصاره آبی برگ گیاه چای ترش (*Hibiscus sabdariffa* L.) و مس کلرید ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) است. به‌منظور به‌دست آوردن نانوذره‌ها با شکل و اندازه یکنواخت، عامل‌های مؤثر بر سنتز مانند pH واکنش، حجم و غلظت عصاره، غلظت نمک مس (II) و زمان واکنش بررسی و همه آن‌ها با روش طیف‌نورسنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) بهینه شدند. میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) به ترتیب برای بررسی شکل و اندازه نانوذره‌ها و تشخیص گروه‌های عاملی درگیر در تهیه و تثبیت نانوذره‌های مس اکسید به‌کارگرفته شدند. نتیجه‌ها نشان داد که عصاره می‌تواند یون‌های مس (II) را به اتم‌های مس با اندازه نانومتری کاهش و رنگ محلول را به سبز تغییر دهد. نانوذره‌های به‌دست آمده همگی کروی بودند و میانگین اندازه آن‌ها ۱۰ تا ۲۰ نانومتر بود. همچنین، بهترین شرایط برای تهیه نانوذره‌های مس در pH برابر با ۸، ۹ میلی‌لیتر از عصاره با غلظت ۵٪ و نمک مس با غلظت ۱۰ میلی‌مولار بود. این نانوذره‌ها در ۶ روز پس از تهیه بسیار پایدار بودند.

واژه‌های کلیدی: بهینه‌سازی، سنتز سبز، گل چای ترش، نانوذره‌های مس اکسید

مقدمه

پیش از میلاد مسیح، نخستین کسی بود که واژه اتم را که به معنی تقسیم‌نشدنی در زبان یونانی است برای توصیف ذره‌های سازنده مواد به کار برد [۱]. در سال ۱۹۵۹ ریچارد فاینمن مقاله‌ای را درباره قابلیت‌های فناوری نانو در آینده منتشر ساخت [۲ و ۳]. پس از او پژوهشگران نشان دادند در

از زمان یونان باستان، مردم و به‌ویژه پژوهشگران بر این باور بودند که مواد را می‌توان به اجزاء کوچک تقسیم کرد تا به ذراتی خرد ناشدنی رسید که بنیان مواد را تشکیل می‌دهند. دموکریتوس فیلسوف یونانی در حدود ۴۰۰ سال

به تهیه نانوذره‌های مس اکسید با گیاهان، تولید این نانو ذره‌ها از عصاره برگ گردو [۱۷]، عصاره آلوئه‌ورا [۱۸] و حنا [۱۹] گزارش شده است. گیاه دارویی چای ترش با نام علمی *Hibiscus sabdariffa* L. گیاهی یک ساله و متعلق به خانواده Malvaceae است. این گیاه بومی مناطق گرمسیر و نیم‌گرمسیر است. چای ترش بومی ایران نیست و کشت این گیاه در ایران تنها در استان سیستان و بلوچستان گزارش شده است. گیاه چای ترش حاوی فلاونوئید، آنتوسیانین و مقدار بالایی اسید مانند اگزالیک اسید، سوکسینیک اسید و اسیدهای آلی است [۲۰]. افزون بر آن، مقدار آسکوربیک اسید چای ترش در مقایسه با خانواده مرکبات بیشتر است. در آزمایش‌های انجام‌شده حضور آهن، فسفر، کلسیم، منگنز، آلومینیم، سدیم، پتاسیم، موسیلاژ، گوسپیتین، هیبیسیتین، پروتئین و مواد معدنی و غیره مشاهده شده است. با توجه به بررسی‌های صورت گرفته، این گیاه، حاوی ترکیب‌های پلی‌فنلی است و ویژگی‌های پاداکسیدانی بالایی دارد [۲۱ و ۲۲]. ترکیب‌های پلی‌فنلی، ترکیب‌های کاهنده هستند که افزون بر ویژگی کاهندگی، توانایی پایدارکردن نانوذره‌ها فلزی را دارند [۲۳]. تاکنون مطالعه‌های اندکی در باره تهیه نانوذره‌های فلزی با گیاه چای ترش گزارش شده است [۲۴].

مطالعه حاضر نخستین گزارش سنتز گیاهی نانوذره‌های مس اکسید با گیاه چای ترش رشد یافته در استان سیستان و بلوچستان است. افزون بر آن، عامل‌های موثر بر سنتز شامل pH محلول واکنش، حجم و غلظت عصاره، غلظت نمک مس (II) و زمان واکنش بررسی شده است.

بخش تجربی

مواد و تجهیزات

نمک مس ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)، سدیم هیدروکسید (NaOH) و هیدروکلریک اسید (HCl) از شرکت مرک با خلوص بالا تهیه شدند. میکروسکوپ الکترونی عبوری

صورت کاهش اندازه ذرات یک ماده تا مقیاس نانو، نسبت سطح به حجم ذره افزایش یافته و منجر به تغییرهای گسترده در ویژگی‌های ماده می‌شوند [۴]. برای مثال، این پدیده می‌تواند موجب تغییر ویژگی‌های الکترونی، نوری، دمایی و واکنش‌پذیری شیمیایی ترکیب‌ها شود [۵ و ۶]. به‌طور کلی روش‌های شیمیایی، فیزیکی و زیستی را می‌توان روش‌های متداول برای تولید نانوذره‌ها دانست [۷]. این سه روش خود زیر شاخه دو روش اصلی تولید نانوذره‌ها، یعنی روش بالا به پایین و پایین به بالا هستند [۸]. در سال‌های اخیر، روش‌های زیستی با به‌کارگیری قارچ‌ها [۹]، باکتری‌ها [۱۰] و عصاره گیاهان [۱۱] به‌دلیل سادگی، کم‌هزینه‌بودن، داشتن بازده بالا، غیرسمی و سازگاری با محیط‌زیست، توجه ویژه‌ای را نسبت به سایر روش‌ها به خود جلب کرده است [۱۲]. در این بین، گیاهان به‌دلیل فراوانی و عدم نیاز به شرایط و مواد غذایی خاص برای رشد، گزینه‌ای مناسب برای تهیه سبز نانوذره‌ها به حساب می‌آیند [۱۳]. کامل‌بودن واکنش، کم‌بودن زمان واکنش، تولید نانوذره‌ها با شکل‌های متفاوت و یکنواخت‌بودن اندازه آن‌ها از دیگر مزایای استفاده از گیاهان برای تهیه نانوذره‌ها هستند [۱۴]. در میان انواع نانوذره‌ها و نانومواد، نانوذره‌های مس (II) اکسید از مهم‌ترین اکسیدهای فلزی واسطه هستند که ویژگی‌های بی‌همتایی دارند و در فناوری متفاوتی مرتبط به ابررساناها، حسگرهای گازی و ... به‌کارگرفته می‌شوند [۱۵]. با وجودی که مس یکی از مواد رایج در برنامه‌های متفاوت است، تهیه آن در اندازه‌های نانو به دلیل گرایش شدید به اکسایش و کاهش چالش برانگیز است. برخلاف طلا و نقره، مس بسیار حساس به اکسیژن است و د فاز اکسیدی آن از نظر ترمودینامیکی پایدارتر است. بنابراین، تشکیل یک لایه اکسید سطحی بر نانوذره‌های مس اجتناب‌ناپذیر است [۱۶]. پژوهش‌های بسیاری برای تهیه نانوذره‌های مس اکسید با استفاده از عصاره گیاهان را گزارش شده است. در مطالعه‌های مربوط

(TEM) مدل Zeiss-EM10C برای بررسی شکل و اندازه ذره ها و دستگاه طیف نورسنج فرابنفش مرئی مدل HACH DR-5000 برای بررسی روند تهیه و بهینه سازی عامل های موثر به کار گرفته شدند. برای بررسی گروه های احتمالی دخیل در سنتز از طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) مدل PerkinElmer استفاده شد.

آماده سازی عصاره

برگ گیاه چای ترش از باغ گیاه شناسی دانشگاه سیستان و بلوچستان در خرداد ماه سال ۱۳۹۶ جمع آوری، شسته و پودر شد. ۵ گرم از گیاه پودر شده به درون یک ارلن مایر که حاوی ۱۰۰ میلی لیتر آب دوبار تقطیر بود، منتقل و ۳۰ دقیقه در 40°C گرمادهی و با همزن برقی هم زده شد. مخلوط به دست آمده پس از خنک شدن در دمای اتاق، با کاغذ صافی واتمن ۴۲ صاف شد. حذف کامل ذره های معلق در آن، با دستگاه گریزانه با سرعت ۱۰۰۰۰ rpm در مدت ۳۰ دقیقه انجام شد [۲۵]. عصاره به دست آمده برای مصارف بعدی در یخچال و در دمای صفر تا 4°C نگهداری شد.

تهیه نانوذره های مس اکسید

ابتدا محلول استوک اولیه $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ با غلظت mM ۱۰ تهیه شد. سپس مقدار ۲ میلی لیتر از عصاره به ۴ میلی لیتر از محلول استوک مس (II) در دمای اتاق افزوده شد. مقدار pH این محلول ۲/۶۰ بود. پس از تغییر رنگ محلول به سبز، از محلول حاوی نانوذره های تهیه شده طیف فرابنفش-مرئی گرفته شد. سپس عامل های موثر بر تهیه نانوذره های مس اکسید شامل اثر pH محلول، غلظت و حجم عصاره، غلظت نمک مس (II) و زمان واکنش برای به دست آوردن نانوذره ها با ریخت یکنواخت تر و اندازه کوچکتر، با طیف نورسنجی فرابنفش-مرئی بررسی و بهینه شدند [۲۶].

بررسی اثر pH

برای بهینه سازی مقدار pH، پنج سری محلول شامل ۲ میلی لیتر عصاره و ۴ میلی لیتر محلول نمک مس (II) با

غلظت ۱۰ میلی مولار با pH های ۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰ ساخته شد و طیف های فرابنفش-مرئی آن ها بررسی و pH بهینه انتخاب شد. برای تنظیم pH محلول از محلول های سدیم هیدروکسید و یا هیدروکلریک اسید با غلظت ۰/۱ مولار استفاده شد.

بهینه سازی غلظت عصاره

برای بهینه سازی مقدار غلظت عصاره ی گیاه، ۲ میلی لیتر از عصاره با غلظت های متفاوت ۱ تا ۶٪ وزنی-حجمی به ۴ میلی لیتر محلول نمک مس (II) با غلظت ۱۰ میلی مولار افزوده شد و pH واکنش برابر با pH بهینه، تنظیم شد. از هر یک از محلول ها، جداگانه طیف فرابنفش-مرئی گرفته و در پایان غلظت عصاره بهینه انتخاب شد.

بهینه سازی حجم عصاره

برای بهینه سازی حجم عصاره، مقادیر ۱ تا ۱۰ میلی لیتر از عصاره گیاه با غلظت بهینه شده به ۴ میلی لیتر نمک مس (II) با غلظت ۱۰ میلی مولار افزوده و pH واکنش برابر با pH بهینه، تنظیم شد. طیف فرابنفش-مرئی هر یک از محلول ها بررسی و در پایان حجم عصاره بهینه انتخاب شد.

بهینه سازی غلظت نمک مس (II)

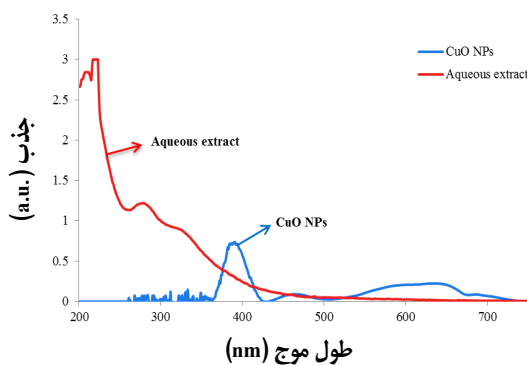
مقدار بهینه شده عصاره را به ۴ میلی لیتر از غلظت های متفاوت محلول نمک مس (II) (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ میلی مولار) افزوده شد و pH واکنش به pH بهینه رسانده شد. با طیف های فرابنفش-مرئی محلول ها، غلظت بهینه نمک مس (II) به دست آمد.

بهینه سازی زمان و بررسی پایداری نانوذره های مس اکسید

برای بهینه سازی بهترین زمان لازم برای انجام واکنش و بررسی پایداری نانوذره های مس اکسید تولید شده، محلولی شامل مخلوط عصاره و نمک مس (II) با شرایط بهینه و در زمان های متفاوت (از لحظه صفر تا ۶ روز پس از سنتز) تهیه و از هر کدام به صورت جداگانه طیف فرابنفش-مرئی گرفته و اثر

زیستی نیز لازم است. استفاده از بستر گیاهی برای تهیه نانوذرها یک روش نو و برپایه اصول شیمی سبز و روشی ساده نسبت به روش‌های پیچیده‌تری چون الکتروشیمیایی، فتوشیمیایی و یا میدان فراصوت است. در تهیه زیستی نانوذرها فلزی بر پایه احیای زیستی، عصاره گیاه به‌عنوان احیاءکننده و پایدارکننده استفاده می‌شود. پژوهش‌های زیادی فعالیت پاداکسیدانی بالای برگ گیاه چای ترش را گزارش کرده‌اند [۲۱]. بنابراین، مطالعه پتانسیل عصاره برگ گیاه چای ترش می‌تواند راهکاری برای استفاده موثر از آن و روشی ارزان و زیست‌سازگار برای تولید نانوذرها باشد.

این پژوهش نخستین گزارش سنتز نانوذره‌های مس اکسید با عصاره برگ گیاه چای ترش است. تولید نانوذرها با این روش به‌صورت یک مرحله‌ای و ارزان است و در زمان بسیار کم، فرایند تکمیل می‌شود. شکل ۱ طیف فرابنفش-مرئی نانوذره‌های مس اکسید تهیه‌شده بدون اعمال شرایط بهینه را نشان می‌دهد.



شکل ۱ طیف‌های فرابنفش-مرئی عصاره آبی برگ گیاه چای ترش و نانوذره‌های مس اکسید زیستی تهیه‌شده با آن

با توجه به این شکل، در طول موج ۳۸۲ نانومتر که مربوط به رزونانس پلاسمون سطحی نانوذره‌های مس اکسید است [۲۷]، طیف عصاره فاقد پیک است و وجود پیک در طول موج موردنظر، به‌دلیل وجود نانوذره‌های مس اکسید در

زمان بررسی شد. بهینه‌سازی‌های انجام‌شده در دمای اتاق صورت گرفت.

مشخصه‌یابی نانوذره‌های مس اکسید

توزیع شکل و اندازه نانوذره‌های مس اکسید تهیه‌شده با اعمال عامل‌های موثر، با دستگاه میکروسکوپ الکترونی بررسی شد. برای آماده‌سازی نمونه، چندین قطره از محلول حاوی نانوذره‌های مس اکسید بر شبکه‌های دستگاه (از جنس مس پوشش داده شده با کربن) قرار داده و پس از تبخیر حلال آن در دمای آزمایشگاه، تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری آن گرفته شد.

برای شناسایی کیفی کاهنده‌ها و پایدارکننده‌های اطراف نانوذره‌های مس اکسید، از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه استفاده شد. بدین منظور ابتدا نمونه حاوی نانوذره‌های مس اکسید تهیه‌شده با اعمال همه عامل‌های موثر پس از خشک و پودرشدن، با پتاسیم برمید مخلوط و به شکل قرص پتاسیم برمید در آمد. سپس طیف آن به همراه عصاره آبی مورد استفاده در گستره ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} ثبت شد.

نتیجه‌ها و بحث

تهیه اولیه نانوذره‌های مس اکسید

نانوزیست‌فناوری، که تلفیقی از علوم فناوری زیستی و نانوفناوری است با هدف تولید مواد در مقیاس نانومتر از راه روش‌های زیستی سازگار با محیط‌زیست در حال توسعه و پیشرفت است. یکی از جنبه‌های مهم در نانوفناوری تهیه نانو مواد با ویژگی‌های بی‌همتا و ابعاد قابل کنترل است. در زیست‌سنتز نانوذره‌ها، اندامگان‌های زیستی مانند باکتری‌ها، قارچ‌ها، اکتانومیسیت‌ها، مخمرها، جلبک‌ها و گیاهان به‌عنوان عامل کاهنده یا عوامل محافظتی به‌کارگرفته می‌شوند. امروزه تهیه نانوذره‌های زیستی با توجه به کارایی آن‌ها در پزشکی و علوم زیستی رو به افزایش است. از سوی دیگر، به‌کارگیری روش‌های سازگار با محیط‌زیست برای تهیه غیرسمی نانومواد

که این رنگ دلیلی بر تهیه موفق این نانوذره‌ها است. مقدار pH محلول به دست آمده با دستگاه pH متر، ۲/۶۰ قرائت شد. برای بررسی اثر pH بر روند تهیه نانوذره‌ها، pH-های بالاتر و کمتر از مقدار اولیه مطالعه و از همه نمونه‌ها طیف فرابنفش-مرئی گرفته شد (شکل ۲-الف). نتیجه‌ها نشان می‌دهد که با افزایش تدریجی pH محلول تا ۸، جذب محلول به صورت چشمگیری افزایش یافته است که دلیلی بر افزایش مقدار نانوذره‌های مس اکسید سنتز شده است. در pH بالاتر (pH = ۱۰) افت محسوسی در مقدار جذب مشاهده می‌شود. در نتیجه، pH برابر با ۸ به عنوان pH بهینه و مناسب انتخاب شد. شکل‌های ۲-ب و ۲-ج روند مقدار جذب در pHهای متفاوت و تغییر رنگ نانوذره‌های مس اکسید به دست آمده را نشان می‌دهد. در بررسی‌های عامل‌های موثر بر تهیه نانوذره‌های نقره، pH یکی از مهم‌ترین عامل‌های موثر بر تهیه نانوذره‌ها است [۲۸]. پیش‌ازین، گزارش‌هایی مبنی بر تأثیر pH بر چگونگی تشکیل نانوذره‌ها به ثبت رسیده است. گزارش‌ها حاکی از آن است که pH بر شکل نانوذره‌ها تأثیر چشمگیری نداشته و تنها اندازه آن‌ها را به میزان زیادی تحت تأثیر قرار می‌دهد [۲۹]. مطالعه‌ها نشان می‌دهند که در pHهای خیلی بالاتر، یون‌های مس (II) آب‌کافت و در نتیجه گونه‌های پایدار هیدروکسیدهای یون مس تشکیل و از ورود این یون‌ها به واکنش کاهش زیستی ممانعت می‌شود [۳۰]. همچنین، در مواردی در pHهای بالاتر ذره‌های بزرگتر می‌توانند تولید شوند [۳۱].

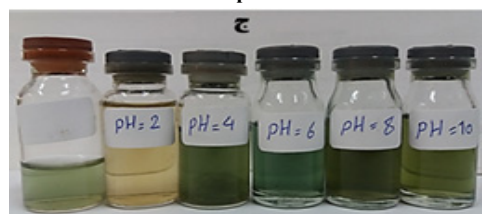
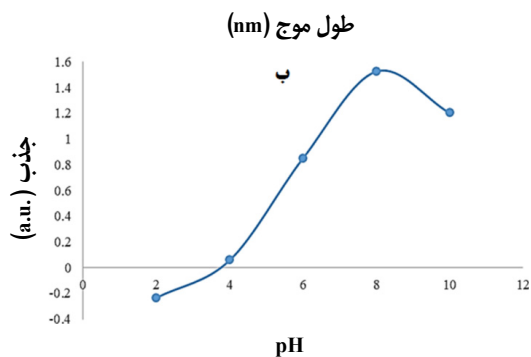
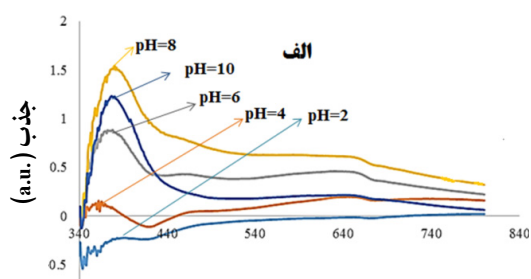
اثر غلظت و حجم عصاره

تأثیر غلظت عصاره بر سنتز نانوذره‌های مس اکسید در شکل ۳ به خوبی نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت عصاره، جذب مربوط به نانوذره‌ها افزایش قابل توجهی داشته که نشان‌دهنده افزایش در مقدار نانوذره‌های تهیه شده است. این افزایش تا غلظت ۵٪ وزنی-

محلول است و عصاره هیچ گونه تداخل و مزاحمتی در تشکیل نانوذره‌های مس اکسید ایجاد نکرده است.

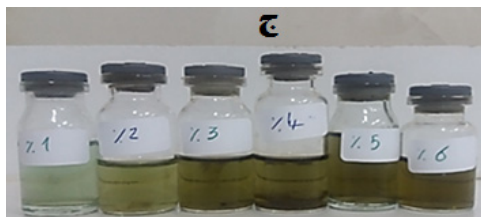
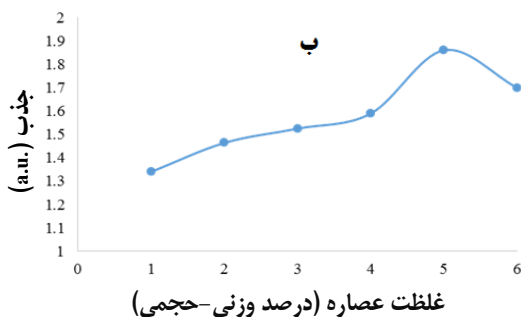
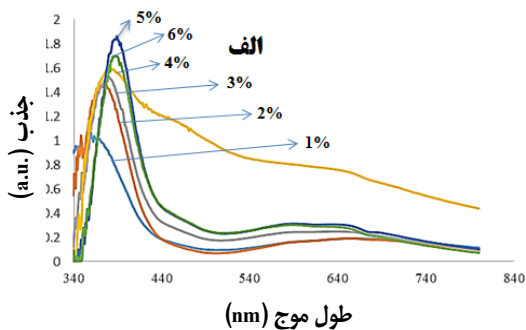
بهینه‌سازی عامل‌های موثر بر تهیه نانوذره‌های مس اکسید
تأثیر pH و واکنش

در بررسی تأثیر pH، پس از افزوده کردن ۲ میلی‌لیتر از عصاره به ۴ میلی‌لیتر از نمک مس (I) با غلظت ۱۰ میلی‌مولار، مشاهده شد که رنگ محلول به رنگ سبز متمایل شده است (شکل ۲-ج).



شکل ۲ تأثیر pH و واکنش تهیه نانوذره‌های مس اکسید بر طیف‌های فرابنفش-مرئی (الف)، جذب (ب) و رنگ (ج) محلول‌های حاوی نانوذره‌های مس اکسید

افزایش در توزیع ذره‌ها، پهنای طیف‌ها افزایش می‌یابد [۳۳] و [۳۴].



شکل ۳ تاثیر غلظت عصاره در تهیه نانوذره‌ها اکسید مس بر طیف‌های فرابنفش-مرئی (الف)، جذب (ب) و رنگ (ج) محلول‌های حاوی این نانوذره‌ها

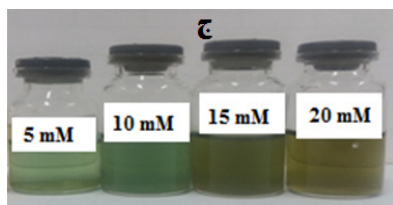
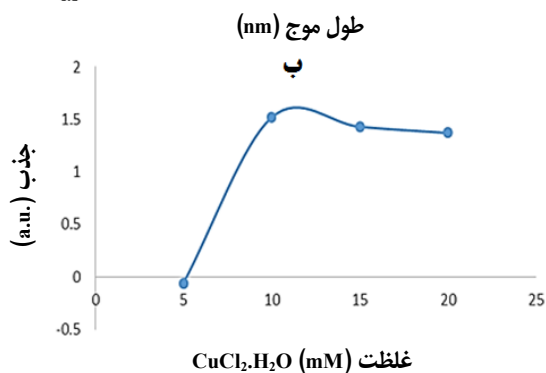
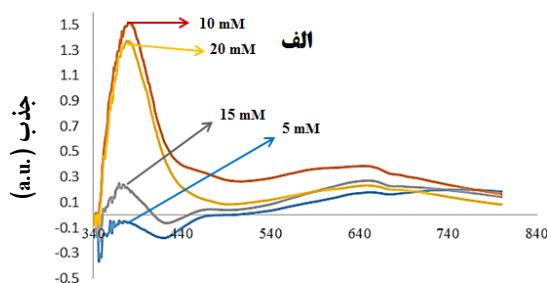
اثر غلظت نمک مس (II)

تأثیر غلظت یون فلزی بر روند تهیه نانوذره‌ها در شکل ۵ به‌خوبی نشان داده شده است. با توجه به این شکل، مشاهده می‌شود که با افزایش تدریجی غلظت یون مس (II) از ۵ به ۱۰ میلی‌مولار، جذب مربوط به محلول حاوی نانوذره‌های مس اکسید افزایش چشمگیری داشته است، ولی در غلظت‌های ۱۵ و

حجمی از عصاره ادامه دارد ولی در غلظت ۶٪ وزنی-حجمی از آن، افت زیادی در مقدار جذب مشاهده می‌شود. در نتیجه، غلظت ۵٪ وزنی-حجمی از عصاره به‌عنوان غلظت بهینه و مناسب عصاره، برای تهیه این نانوذره‌ها انتخاب شد.

در بررسی تأثیر مقدار حجم عصاره مصرفی بر روند سنتز نانوذره‌های مس اکسید، مشاهده شد که با افزایش حجم عصاره، جذب مربوط به نانوذره‌ها، افزایش قابل توجهی داشته است که نشان‌دهنده افزایش مقدار نانوذره‌های سنتز شده است (شکل ۴). این افزایش تا حجم ۹ میلی‌لیتر از عصاره ادامه دارد ولی در حجم ۱۰ میلی‌لیتر از آن، افت زیادی در مقدار جذب مشاهده می‌شود. در نتیجه مقدار ۹ میلی‌لیتر از عصاره به‌عنوان حجم بهینه و مناسب برای تهیه این نانوذره‌ها انتخاب شد.

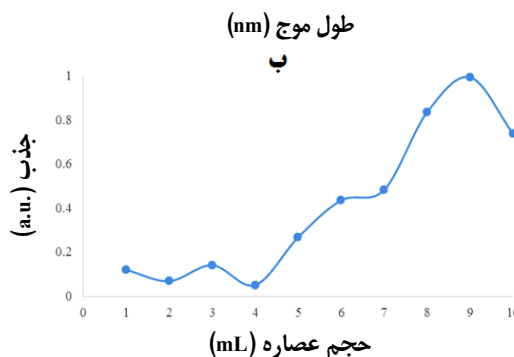
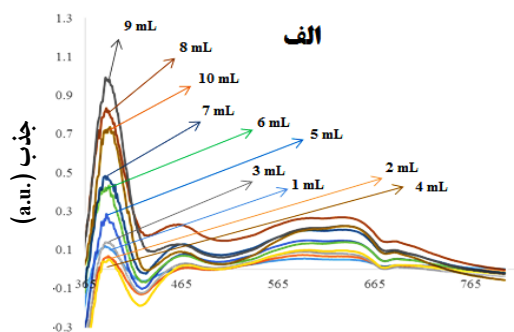
همان‌طوری که در پیش اشاره شد، در تهیه زیستی نانوذره‌ها توسط گیاهان، گیاه نقش کاهندگی یون‌های فلزی و همچنین تثبیت کردن این نانوذره‌ها (پایدار سازی) را ایفا می‌کند [۳۲]. گیاه چای ترش نیز دارای ترکیب‌های طبیعی فراوانی چون ترکیب‌های پاداکسیدانی، فنل‌ها، فلاونوئیدها و . . . است [۲۱]، که این ترکیب‌ها در احیای یون‌های فلزی و تبدیل آن‌ها به اتم‌های فلزی در مقیاس نانو و پایدار کردن نانوذره‌ها تهیه شده نقش مهمی دارند. مطالعه‌ها نشان می‌دهند که، در غلظت‌های و حجم‌های کمتر از میزان بهینه عامل احیاء کننده و پایدار کننده، عمل احیاء کنندگی و پایدار سازی نانوذره‌ها به‌صورت کامل اتفاق نیافتاده و نانوذره‌ها به میزان کمتر و با اندازه درشت‌تری به دست می‌آید. همچنین، با افزودن مقدار بیشتر از بهینه، ذرات پایدارکننده بیشتر تجمع می‌کنند و با اندازه درشت‌تری به‌دست می‌آیند که موجب می‌شوند پایدارسازی به‌طور کامل انجام نشود با بی‌ثبات شدن نانوذره‌ها، از جمعیت نانوذره‌ها پایدار در محیط کم شده و جذب کاهش خواهد یافت. پژوهش‌ها حاکی از آن است که با افزایش در اندازه نانوذره‌ها، میزان جذب کاهش یافته و با



شکل ۵ تاثیر غلظت‌های متفاوت نمک مس در تهیه نانوذره‌های مس اکسید بر طیف‌های فرابنفش-مرئی (الف)، جذب (ب) و رنگ (ج) محلول‌های حاوی این نانوذره‌ها

پژوهش‌های بسیاری تأثیر غلظت یون فلزی بر تهیه نانوذره‌ها را اثبات کرده‌اند. مطالعه‌ها نشان می‌دهد با افزایش غلظت یون فلز، جذب مشاهده شده نیز افزایش می‌یابد. در واقع با افزایش مقدار یون فلز، یون‌های بیشتری کاهش می‌یابد و در نتیجه نانوذره‌های بیشتری تولید خواهد شد [۳۵]. افزایش بیش از اندازه غلظت یون مس (II)، افزایش نامحسوس در مقدار جذب مربوط به نانوذره‌ها را به دنبال دارد که می‌تواند به دلیل چسبندگی نانوذره‌ها و تهیه نانوذره‌هایی با اندازه بزرگتر باشد [۳۶]. با توجه به دلایل ذکر

۲۰ میلی‌مولار، افزایش قابل توجهی در مقدار جذب مربوط به نانوذره‌ها دیده نمی‌شود و حتی به‌طور تقریبی افت اندکی در میزان جذب مشاهده می‌شود. در نتیجه، مقدار غلظت ۱۰ میلی‌مولار از نمک مس (II) به‌عنوان غلظت بهینه و مناسب انتخاب شد.



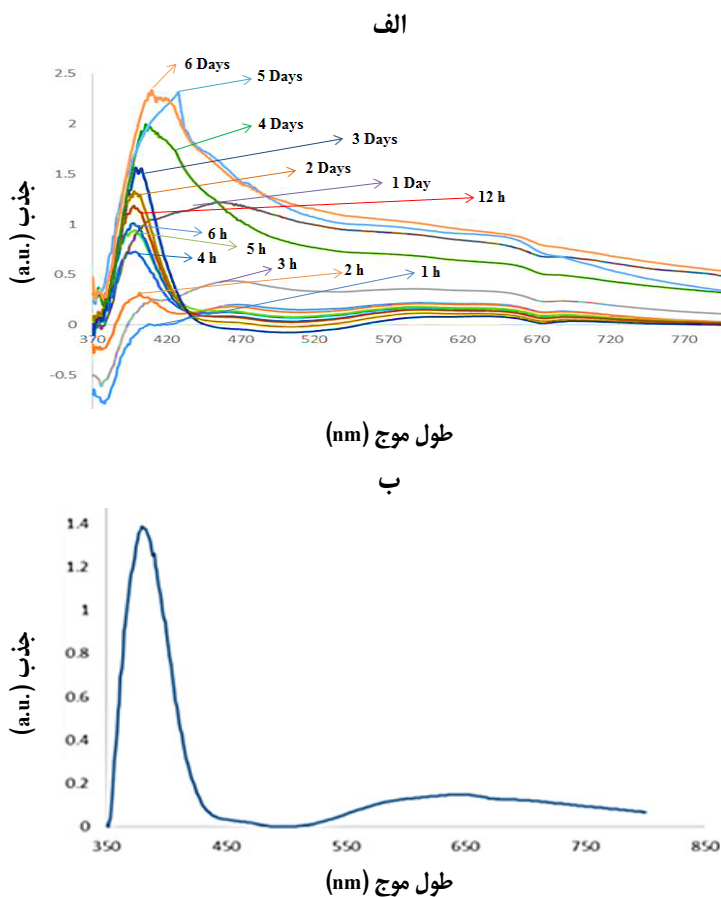
شکل ۶ تاثیر حجم عصاره در تهیه نانوذره‌های مس اکسید بر طیف‌های فرابنفش-مرئی (الف)، جذب (ب) و رنگ (ج) محلول‌های حاوی این نانوذره‌ها

تأثیر زمان مجاوربودن ۴ میلی‌لیتر از نمک مس با غلظت ۱۰ میلی‌مولار با ۹ میلی‌لیتر از عصاره گیاه با غلظت بهینه ۵٪ وزنی-حجمی در pH برابر با ۸ و در دمای ۲۵ C° بر روند واکنش، با طیف‌نورسنج فرابنفش-مرئی نشان داد که متناسب با افزایش زمان، برهم‌کنش میان واکنشگرها افزایش می‌یابد (شکل ۶-الف).

شده غلظت ۱۰ میلی‌مولاری از یون مس (II) به‌عنوان غلظت مناسب انتخاب شد.

اثر زمان واکنش در تهیه نانوذرها

با ثابت نگه‌داشتن شرایط سنتز یستی نانوذره‌های مس اکسید در نقاط بهینه‌شده عامل‌های pH، حجم و غلظت عصاره و غلظت نمک مس، اثر زمان نیز بررسی شد. بررسی



شکل ۶ تأثیر زمان واکنش تهیه نانوذره‌های مس اکسید بر طیف‌های فرابنفش-مرئی (الف) و جذب (ب) محلول‌های حاوی این نانوذرها با اعمال دیگر شرایط بهینه‌شده

گذشت زمان تولید نانوذرها بیشتر خواهد بود. همچنین، عامل زمان، مهم‌ترین عامل برای اثبات پایداری نانوذره‌های تهیه شده است، به‌گونه‌ای که اگر با گذشت زمان، تغییر

زمان نیز همانند عامل‌های مورد بحث، تأثیر بسزایی در تهیه و پایداری نانوذرها دارد [۳۷]. به‌طوری‌که در واکنش‌های این چینی، اگر سنتز کامل انجام نشده باشد، با

این تصویر نشان می‌دهد که نانوذره‌های به‌دست آمده همگی به‌طور تقریبی کروی و میانگین اندازه آن‌ها ۱۰ تا ۲۰ نانومتر است.

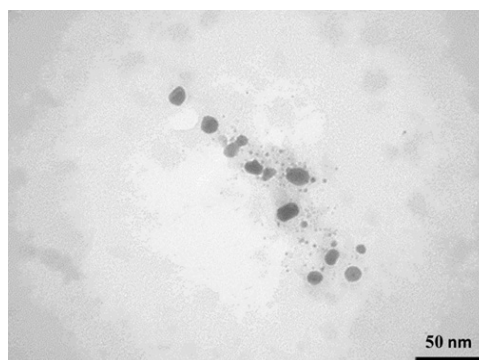
بررسی طیف‌های FTIR

طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه برای شناسایی ترکیب‌های کاهنده و پایدارکننده در اطراف نانوذره‌ها به‌کارگرفته شد (شکل ۸). نوارهایی واضح را در ناحیه‌های 3384 ، 2923 ، 1644 ، 1440 و 1084 cm^{-1} برای عصاره و 3416 ، 1619 ، 1637 ، 1400 و 1096 cm^{-1} برای نانوذره‌های تهیه‌شده، نشان داده شده است. نوارهای 3384 و 3416 cm^{-1} به گروه آمینی (-NH) و هیدروکسیل (-OH) نسبت داده می‌شود که مربوط به ترکیب‌های فنلی و اسیدهای آمینه هستند. نوار 2923 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی C-H گروه‌های متیل (-CH₃) و متیلن (-CH₂) ترکیب‌های آلیفاتیکی و کلروفیل موجود در عصاره است. پیک‌های 1619 ، 1637 ، 1644 و 1644 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه کربونیلی (C=O) و به ترکیب‌های آمیدی نسبت داده می‌شود. پیک‌های موجود در ناحیه‌های 1084 و 1096 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی C-O ترکیب‌های پلی‌ساکاریدی است. وجود نواری در ناحیه 620 cm^{-1} مربوط به پیوند هیدروژنی موجود در سلولز و همی‌سلولز موجود در عصاره است که این ترکیب‌های ذکر شده در تهیه و پایدارسازی نانوذره‌ها نقش دارند [۲۵]. به‌طور کلی این ترکیب‌ها افزون بر کاهش یون‌های مس، اطراف نانوذره‌های مربوط را فراگرفته و عامل پایداری این ذره‌ها شده و از تجمع و کلوخه‌شدن آن‌ها جلوگیری می‌کند.

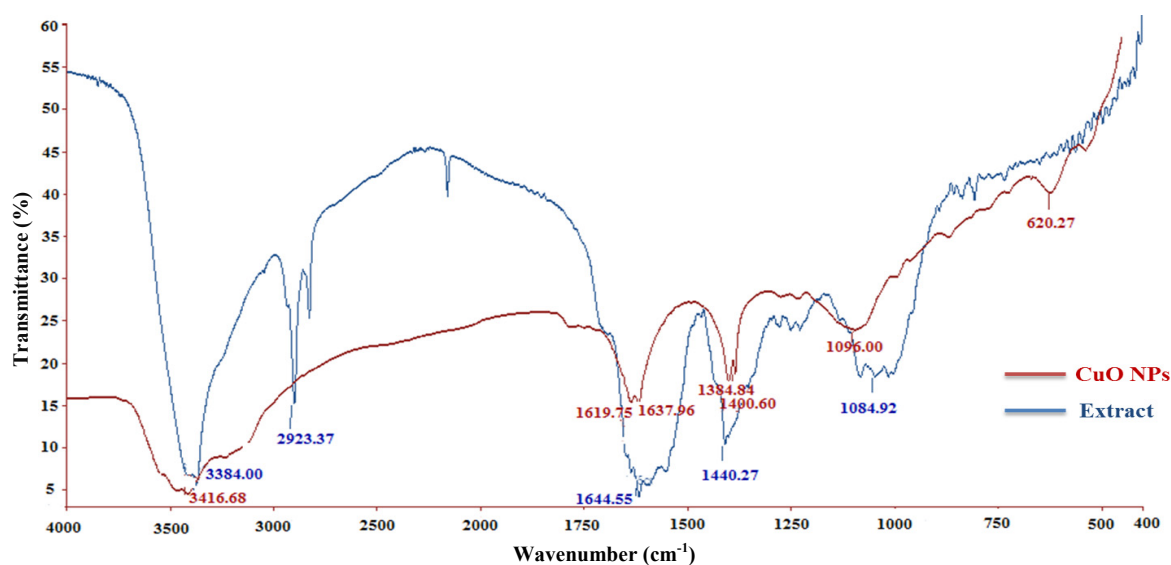
قابل توجهی در مقدار جذب نانوذره‌های مس اکسید مشاهده نشود، می‌توان این‌گونه استنباط کرد که نانوذره‌های به‌دست آمده با گذر زمان به‌طور کامل پایدار هستند. نانوذره‌های به‌دست آمده تا ۶ روز پس از تهیه به‌تقریب پایدار بودند. شکل ۶-ب طیف فرابنفش-مرئی محلول حاوی نانوذره‌های مس اکسید با اعمال همه شرایط بهینه‌شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، طیف تیز و متقارن است و این می‌تواند دلیل تولید نانوذره‌های پایدار با اندازه کوچک و ریخت یکنواخت باشد.

بررسی تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM)

توزیع شکل و اندازه نانوذره‌های مس اکسید تهیه‌شده با میکروسکوپ الکترونی عبوری مطالعه شد. شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذره‌های مس اکسید تهیه‌شده در شرایط بهینه را نشان می‌دهد.



شکل ۷ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذره‌های مس اکسید



شکل ۸ طیف فروسرخ تبدیل فوریه نانوذره‌های مس اکسید و عصاره برگ گیاه چای ترش

می‌رساند. مطالعه حاضر نخستین گزارش از سنتز گیاهی آسان، ارزان و تک‌مرحله‌ای نانوذره‌های مس اکسید دوست‌دار محیط‌زیست با عصاره آبی برگ گیاه چای ترش را نشان داده است. برگ گیاه به‌عنوان یک عامل کاهنده و پایدار کننده در تهیه نانوذره‌های مس اکسید به‌کارگرفته شده است. یکی از محدودیت‌ها در اکثر روش‌های تهیه نانوذره‌ها، پراکنش زیاد نانوذره‌ها است. این محدودیت بزرگ را می‌توان با روش‌های متفاوت مانند، تغییر pH، حجم و غلظت عصاره گیاهی، غلظت محلول نمکی و زمان، رفع کرد و دامنه تغییر اندازه نانوذره‌ها را کاهش داد و به یک شرایط بهینه و مناسب دست پیدا کرد. در این مطالعه نیز تأثیر عامل‌های موثر ذکر شده بررسی و بهینه شدند. شکل و اندازه نمونه به‌دست آمده با شرایط اعمال‌شده مورد مطالعه قرار گرفت. به‌طورکلی، با توجه به نتیجه‌ها این پژوهش و سایر گزارش‌ها مبنی بر تولید نانوذره‌ها با مواد زیستی مانند ریزاندامگان، بیوماس گیاهی و حتی عصاره‌های گیاهی، می‌توان روش‌های زیستی و سبز را به‌عنوان روش‌های مکمل برای روش‌های فیزیکی و شیمیایی تولید این نانوذره‌ها قلمداد کرد. افزون‌براین، با در نظر گرفتن

بر پایه سایر پژوهش‌های انجام شده در زمینه تهیه گیاهی نانوذره‌ها، گیاه می‌تواند نقش عامل کاهنده و پایدارکننده را ایفا کند. مطالعه‌ها نشان می‌دهد که مولکول‌هایی مانند قنل‌ها، فلاونوئیدها و پروتئین‌ها در گیاهان این نقش را بازی می‌کنند [۳۸]. پیش از این نیز تأثیر وجود این مولکول زیستی بر تهیه نانوذره‌ها گزارش شده است [۳۹]. نقش سایر مولکول‌های زیستی مانند گلوکز و مالتوز در تثبیت نانوذره‌ها نیز گزارش شده است [۴۰]. فلاونوئیدها نیز همین نقش را دارند و برخی از پژوهش‌ها وجود این گروه از ترکیب‌های ثانویه را دلیل سنتز نانوذره‌های فلزی دانسته‌اند [۴۰]. همان‌طوری که بیان شد، گیاه چای ترش نیز دارای ترکیب‌های طبیعی فراوانی چون پاداکسیدان‌ها، فنل‌ها، فلاونوئیدها و غیره است که طیف فروسرخ تبدیل فوریه عصاره آبی این گیاه در این پژوهش این ادعا را ثابت می‌کند.

نتیجه‌گیری

استفاده از ظرفیت بالای گیاهان، ما را به‌دست یافتن به نانوذره‌هایی با پایداری خیلی بیشتر از روش‌های شیمیایی

سیاسگزاری

بدین وسیله نویسندگان لازم می‌دانند که مراتب سپاس خود را از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه سیستان و بلوچستان برای ارایه این مقاله اعلام کنند.

جنبه‌های ایمنی و زیست‌محیطی تولید نانوذره‌ها، این روش‌ها به‌عنوان روش‌های دوستدار محیط‌زیست نیز مورد توجه هستند.

مراجع

- [1] Dubeya, S.H.P.; Lahtinen, M.; Sillanpaa, M.; *Process Biochem.* 45(7), 1065–71, 2010.
- [2] Dwivedi, A.G.; Gopoi, K.; *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 369(1-3), 27-33, 2010.
- [3] Mock, J.J.; Barbic, M.; Smith, D.R.; Schultz, D.A.; Schultz, S.; *J. Chem. Phys.* 116(15), 6755-59, 2002.
- [4] Gardea-Torresdey, J.L.; Gomez, E.; Peralta-Videa, J.R.; Parsons, J.G.; Troiani, H.; Troiani, M.; *Langmuir.* 19(4), 1357-1361, 2003.
- [5] Mahendra, R.; Alka, Y.; Aniket, G.; *Biotechnol. Adv.* 27(1), 76-83, 2009.
- [6] Govindaraju, K.; Tamilselvan, S.; Kiruthiga, V.; Singaravelu, G.; *J. Biopestic.* 3(1), 394–399, 2010.
- [7] Nanda, A.; Saravanam, M.; Hil, M.P.; *Nanomedicine* 5, 452-456, 2009.
- [8] Zhanjiang, Z.; Jinpei, L.; *Rare Metal Materials and Engineering* 41(10), 1700-1705, 2012.
- [9] Gajbhiye, M.; Kesharwani, J.; Ingle, A.; Gade, A.; Rai, M.; *Nanomed NBM.* 5, 382-6, 2009.
- [10] Shahverdi, A.R.; Minaeian, S.; Shahverdi, H.R.; Jamalifar, H.; Nohi, A.A.; *Proc Biochem.* 42, 919-23, 2007.
- [11] Shankar, S.S.; Rai, A.; Ahmad, A.; Sastry, M.; *J Colloid Interface Sci.* 275, 496-502, 2002.
- [12] Jianrong, C.; Yuqing, M.; Nongyue, H.; Xiaohua, W.; Sijiao, L.; *Biotech. Advances* 22, 505-518, 2004.
- [13] Ahmad, N.; Sharma, S.; Alam, M.K.; Singh, V.N.; Shamsi, S.F.; Mehta, B.R.; Anjum, F.; *Colloids Surf. B.* 81, 81-86, 2010.
- [14] Wang, Y.; He, X.; Wang, K.; Zhang, X.; Tan, W.; *Colloids and surfaces B, Colloids Surf.* 73, 75-79, 2009.
- [15] Toghroli, H.; Saravani, H.; *Nanoscale* 5(1), 23-32, 2018.
- [16] Salavati-Niasari, M.; Davar, F.; *Mater. Lett.* 63, 441–443, 2009.
- [17] Asemani, M.; Anarjan, N.; *Green Process Synth.* 8, 557-567, 2019.
- [18] Vijay Kumar, P.P.N.; Shameem, U.; Kollu, P.; Kalyani, R.L.; Pammi, S.V.N.; *BioNanoSci.* 5, 135-139, 2015.
- [19] Shi, L-B.; Tang, P.F.; Zhang, W.; Zhao, Y.P.; Zhang, L.CH.; Zhang, H.; *Trop J Pharm Res.* 16(1), 185-192, 2017.
- [20] Mehrzadeh, M.; Valizadeh, J.; Ghasemi, A.; *J. Med. Plants.* 16(64), 107-122, 2017.
- [21] Olusola, O.A.; Olusola, A.O.; Bada, S.O.; Obi, F.O.; *Am. J. Biochem.* 2(2), 1-6, 2012.
- [22] Yurdiansyah, A.; Suhartanti, D.; *IC-GWBT (Conferences)*, 23-24, 2012.
- [23] Nune, S.K.; Chanda, N.; Shukla, R.; Katti, K.; Kulkarni, R.R.; Thilakavathi, S.; Mekapothula, S.; Kannan, R.; Katti, K.V.; *J. Mater. Chem.* 19, 2912 – 2920, 2009.
- [24] Thovhogi, N.; Diallo, A.; Gurib-Fakim, A.; Maaza, M.; *Journal of Alloys and Compounds* 647, 392-396, 2015.
- [25] Azizian Shermeh, O.; Einali, A.; Ghasemi, A.; *Adv Powder Technol.* 28, 3164-3171, 2017.
- [26] Azizian Shermeh, O.; Valizadeh, M.; Taherizadeh, M.; Beigomi, M.; *Appl Nanosci.* 10, 2907-2920, 2020.
- [27] Thamer, N.A.; Muftin, N.Q.; Al-Rubae, S.H.N.; *Asian J. Chem.* 30(7), 1559-1563, 2018.

- [28] Waghmar, S.S.; Deshmukh, A.M.; Sadowski, Z.; Afr. J. Microbiol. Res. 8 (2), 138-146, 2014
- [29] Armendariz, V.; Herrera, I.; Peralta-Videa, J.R.; Jose-Yacaman, M.; Troiani, H.; Santiago, P.P.; J Nanopart Res. 6(4), 377-85, 2014.
- [30] Supraja, S.; Mohammed Ali, S.; Chakravarthy, N.; Jayaprakash Priya, A.; Sagadevan, E.; Kasinathan, M.K.; Sindhu, S.; Arumugam, P.; Int J Chem Tech Research. 5 (1), 271-77, 2013.
- [31] Shenya, D.S.; Mathewa, J.; Philip, D.; Spectrochim Acta A. 79(1), 254-62, 2011.
- [32] Philip, D.; Physica E. 42(5), 1417-24, 2010.
- [33] Azizian-Shermeh, O.; Taherizadeh, M.; Valizadeh, M.; Valizadeh, J.; Qasemi, A.; Naroei, B.; Qom Univ Med Sci J. 11(5), 38-52, 2017.
- [34] Azizian-Shermeh, O.; Valizadeh, J.; Noroozifar, M.; Qasemi, A.; Valizadeh, M.; Eco-phytochemical Journal of Medicinal Plants, 1(4), 1-18, 2016.
- [35] Azizian-Shermeh, O.; Valizadeh, J.; Noroozifar, M.; Qasemi, A.; Journal of Ilam University of Medical Sciences, 24(5), 92-108, 2016.
- [36] Azizian-Shermeh, O.; Taherizadeh, M.; Valizadeh, M.; Qasemi, A.; Beigomi, M.; Kamali Deljoo, M.; Journal of Food Technology and Nutrition, 16(1), 31-48, 2019.
- [37] Azizian-Shermeh, O.; Jalali-Nezhad, A.A.; Taherizadeh, M.; Qasemi, A.; J Inorg Organomet Polym, 31, 279-291, 2021.
- [38] Etemadi, M.; Mohebbi-Kalhari, D.; Azizian-Shermeh, O.; Qasemi, A.; J Fasa Univ Med Sci. 9 (3), 1632-1645, 2017.
- [39] Marambio-Jones, C.; Hoek, E.M.V.; J Nanopart Res. 12(5), 1531-51, 2010.
- [40] Chaloupka, K., Malam, Y.; Seifalian, A.M.; Trends Biotechnol. 28, 580-588, 2010.

تهیه نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید اصلاح شده با مایع یونی [Fe₃O₄@SiO₂@DABCO-PDO]Cl برای پیش تغلیظ و اندازه گیری سرب در نمونه‌های آبی با طیف نورسنجی جذب اتمی شعله‌ای

سارا خدادادی^۱، الهه کنوز^{۲*}، علی عزآبادی^۳ و علی نیازی^۴

۱. دانشجوی دکترای شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران، ایران.
۲. دانشیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران، ایران.
۳. استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران، ایران.
۴. استاد شیمی تجزیه، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکز، تهران، ایران.

دریافت: بهمن ۹۸ بازنگری: خرداد ۹۹ پذیرش: تیر ۹۹

چکیده

در این پژوهش از نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید اصلاح شده با مایع یونی [Fe₃O₄@SiO₂@DABCO-PDO]Cl برای پیش تغلیظ و اندازه گیری مقادیر کم یون سرب در نمونه‌های آبی با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای استفاده شده است. عامل‌های تجربی موثر بر استخراج و پیش تغلیظ سرب بررسی و بهینه‌سازی شدند. تحت شرایط بهینه منحنی واسنجی در گستره غلظت ۰/۸ تا ۱/۶ میکروگرم بر لیتر خطی بود و ضریب تعیین ۰/۹۹۸۶ به دست آمد. عامل پیش‌تغلیظ برای ۵۰ میلی لیتر محلول سرب معادل ۱۰۰ و حد تشخیص روش، ۰/۲۵ میکروگرم بر لیتر به دست آمد. درصد انحراف نسبی روش با ۴ تکرار پی‌درپی در یک روز و بین چند روز به ترتیب ۱/۸ و ۲/۵ به دست آمد. تعیین مقدار سرب با موفقیت در نمونه‌های آبی (آب باران شهر تهران، آب آشامیدنی منطقه شهرک غرب تهران و آب معدنی) به کار برده شد. مقادیر بازده نسبی ۹۰/۶ تا ۹۷/۸ درصد گزارش شد. برای بررسی ساختار و ریخت نانوذادب تهیه شده، پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) به کار گرفته شد.

واژه‌های کلیدی: سرب، نانوذره‌های مغناطیسی آهن اکسید اصلاح شده با مایع یونی، جذب اتمی شعله‌ای، نمونه‌های آبی.

مقدمه

کادمیم، نیکل و جیوه حتی در مقادیر ناچیز نیز سمی و برای سلامتی انسان خطرناک هستند [۱ و ۲]. سرب یک توده سمی جدی است که از راه آب، غذا و هوا به بدن وارد

به‌طور تقریبی تمام فلزهای سنگین در بدن اثرهای زیان بار به جا می‌گذارند. بعضی از این عناصرها مانند سرب،

ایستابرقی^۱، آب گریز و π است، بستگی دارد. از این رو، این مواد به عنوان جاذب در استخراج فاز جامد به کار گرفته می شوند. در این پژوهش، نانوذره های مغناطیسی آهن اکسید اصلاح شده با مایع یونی [DABCO-@SiO₂@Fe₃O₄] [Fe₃O₄@SiO₂@DABCO-] PDO] به عنوان جاذب برای اندازه گیری و پیش تغلیظ یون های سرب استفاده شده است. از مزایای این جاذب می توان به پایداری شیمیایی و ظرفیت جذب بالای آن اشاره کرد. تاثیر عامل های متفاوت مانند pH، غلظت لیگاند، نوع و حجم حلال شوینده، زمان استخراج و واجذب، مقدار جاذب و نمک بررسی و مقدار بهینه هریک از عامل ها انتخاب شد. این روش برای اندازه گیری یون های سرب در نمونه های حقیقی به کار گرفته شد و با بررسی نتیجه ها کارآمد بودن روش اثبات شد.

بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه ها

محلول استاندارد ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر سرب (با حل کردن مقدار مناسب از نمک سرب نیترات در نیتریک اسید ۵٪) از شرکت Chem Lab بلژیک خریداری شد. حلال های متانول، اتانول، استونیتریل و تولوئن از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. FeCl₂.4H₂O و FeCl₃.6H₂O با خلوص ۹۹٪ از شرکت مرک آلمان و تترااتیل اورتوسیلیکات و ۳ کلروپروپیل تری متوکسی سیلان، از شرکت سیگما آلدريج خریداری شدند. محلول های استاندارد روزانه با استفاده از آب یون زدوده تهیه شدند.

برای اندازه گیری جذب محلول ها از دستگاه طیف سنجی جذب اتمی شعله ای PerkinElmer مدل PinAAcle 900T مجهز به لامپ کاتد توخالی سرب به کار برده شد. pH محلول ها با pH متر شرکت Sartorius مدل ۷۸۰ اندازه گیری شد. تکاننده Heidolph مدل KS130 برای

می شود و بیشترین عوارض را برای سلامتی انسان و حیوان دارد [۳]. سرب سمیت بالایی دارد و فلزی سرطان زا بوده که می تواند موجب بیماری های مزمنی مانند سردرد، تحریک پذیری، درد شکم، صدمات عصبی، آسیب کلیه، فشارخون، سرطان ریه و معده و غیره شود [۴]. با توجه به اهمیت اندازه گیری سرب، به کارگیری یک روش تجزیه ای حساس، ساده، تکرارپذیر و دقیق برای اندازه گیری مقادیر کم سرب در نمونه های متفاوت مورد نیاز است. روش های متفاوتی برای اندازه گیری سرب در نمونه های متفاوت به کار گرفته شده اند که برای مثال، می توان به جذب اتمی کوره گرافیتی [۵]، طیف سنجی جرمی پلاسمای جفت شده القایی [۶ و ۷]، طیف سنجی نشر اتمی پلاسمای جفت شده القایی [۸]، جذب اتمی شعله ای اشاره کرد [۹]. از بین روش های یاد شده، طیف سنجی جذب اتمی شعله ای به دلیل هزینه پایین تر و سادگی عملکرد، بیشتر مورد توجه و استفاده قرار گرفته اند. روش استخراج فاز جامد است که یک روش متداول برای استخراج فلزهای سنگین از نمونه های حقیقی است، مزایایی همچون تغلیظ بالا، کاهش مصرف حلال آلی، سادگی و آلوده نبودن فاز پایانی را دارد. استخراج فاز جامد مغناطیسی که در آن ذره های مغناطیسی به عنوان فاز جامد به کار گرفته شده و نیروی جداکننده، میدان مغناطیسی است، نیازی به گریزانه و صاف کردن نمونه پس از فرایند استخراج ندارد. این روش ساده، کارآمد و در حال پیشرفت است [۱۰]. مایع های یونی حلال های دوستدار محیط زیست هستند و از ویژگی های بارز آن ها ویژگی های فیزیکی شیمیایی بی همتا، پایداری گرمایی بالا و رسانایی بالا است [۱۱]. سطوح اصلاح شده با مایع یونی با تغییر کاتیون و آنیون ها در جداسازی به عنوان فاز ساکن با قطبیت کم برای ترکیب های غیرقطبی و در رفتار متضاد (با ساختار قطبی) برای ترکیب های که پروتون دهنده قوی هستند، استفاده می شود. این رفتار به سازوکار جداسازی که شامل برهم کنش های

در دمای 60°C با همزن مکانیکی ۲۲ ساعت هم زده شد. رسوب به دست آمده به یک بشر منتقل و با تولوئن خشک شسته و در آون خلأ با دمای 50°C در مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

تهیه مایع یونی ۱- (۲، ۳-دی هیدروکسی پروپیل)-۱، ۴- بی سیکلو [۲، ۲، ۲] / اوکتانیلیم کلرید

۱۰۰ میلی مول (۱۱/۱۲ گرم) ۱، ۴ دی آزو بی سیکلو [۲، ۲، ۲] اوکتان (DABCO) به یک بالن بازروانی منتقل کرده و سپس ۵۰ میلی لیتر حلال اتانول خالص به آن افزوده شد. ۱۰۰ میلی مول (۸/۳۷ میلی لیتر) ۳-کلرو-۱، ۲ پروپان دی ال به این محلول افزوده شد و ۲۴ ساعت در دمای 120°C تحت هم زدن بازروانی شد. پس از این مدت برای خالص سازی، مایع یونی تهیه شده ([DABCO-PDA]Cl) سه بار با ۱۰ میلی لیتر اتانول شسته شد. پس از آن، حلال، با به کارگیری تبخیرکن چرخان، در مدت ۲ ساعت تبخیر شد [۱۴].

نشاندن مایع یونی [DABCO-PDO]Cl بر روی سطح نانوذره ها مغناطیسی آهن

۲ گرم از نانوذره های $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@Cl$ در ۳۰ میلی لیتر اتانول در یک بشر ریخته، سپس ۱ گرم از مایع یونی [DABCO-PDO]Cl در ۲۰ میلی لیتر اتانول در یک بشر دیگر حل و دو محلول به هم افزوده شدند و به مدت یک ساعت در حمام فراصوت قرار داده شدند. پس از ۲۴ ساعت بازروانی، رسوب به دست آمده به یک بشر منتقل و با اتانول شسته شد و در آون خلأ با دمای 50°C در مدت ۱۲ ساعت خشک شد.

آماده سازی نمونه های آب

بطری های پلی اتیلنی برای نمونه برداری آب باران و آب لوله کشی به کار گرفته شدند. پیش از نمونه برداری بطری ها به ترتیب با شوینده، آب، نیتریک اسید ۱۵٪ و آب یون زدوده به خوبی شسته شدند. نمونه های آب با نیتریک اسید ۲ مولار

هم زدن و ترازوی تجزیه ای مدل HR-200 شرکت AND برای توزین مواد استفاده شد. یک آهنربا با قدرت مغناطیسی ۱/۴ تسلا با ابعاد $5 \times 5 \times 5$ سانتی متر برای جداسازی های مغناطیسی به کار گرفته شد. همچنین، طیف های FTIR و الگوهای XRD ترکیب های تهیه شده به ترتیب با دستگاه های JACS-FTIR-410 و XPERT مدل MPD و BINDER آلمان مدل VD23 و دستگاه حمام فراصوت BANDELIN مدل SONOREX SUPER نیز به کار گرفته شدند.

تهیه نانوذره های مغناطیسی Fe_3O_4

۵ گرم از $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ با ۱۲/۵ گرم از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۶۵ میلی لیتر آب یون زدوده حل شدند و سپس ۲ میلی لیتر کلریدریک اسید غلیظ به محلول افزوده شد (محلول ۱). ۶۰۰ میلی لیتر سدیم هیدروکسید (۱/۵ مولار) در یک بالن ته گرد ریخته و تحت تکان شدید و در دمای 70°C در مدت یک ساعت قطره قطره به محلول ۱ افزوده شد. و نانوذره های مغناطیسی Fe_3O_4 سیاه رنگ تولید شده، در یک بشر ریخته و سه بار با آب یون زدوده شسته و سپس، در آون خلأ با دمای 60°C در مدت ۲۴ ساعت خشک شدند [۱۲].

تهیه $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$

۲ گرم از Fe_3O_4 با ۷۰ میلی لیتر آب یون زدوده در یک بالن ته گرد ریخته شدند و ۱۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفتند. سپس، به این مخلوط، ۵ میلی لیتر آمونیاک و ۵ میلی لیتر تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) افزوده و مخلوط با همزن مکانیکی، ۲۴ ساعت هم زده شد. در پایان مخلوط به یک بشر ریخته و با آب یون زدوده شسته و در آون خلأ با دمای 60°C در مدت ۱۲ ساعت خشک شد [۱۳].

تهیه $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2@Cl$

در یک بالن ته گرد حاوی ۳۰۰ میلی لیتر تولوئن خشک، ۳ میلی لیتر از ۳-کلرو پروپیل تری متوکسی سیلان ریخته و ۳ گرم از $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ به محلول افزوده شد. سپس، مخلوط

دوباره ۱۳ دقیقه هم‌زده شد. فاز روشن (آلی) حاوی یون‌های سرب بود که جذب آن با دستگاه جذب اتمی شعله‌ای خوانده شد. ویژگی‌های لامپ سرب در دستگاه جذب اتمی شعله‌ای در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱ ویژگی‌های لامپ سرب در دستگاه جذب اتمی شعله‌ای

عنصر	نوع لامپ	شکاف (نانومتر)	طول موج (نانومتر)	جریان لامپ (میلی آمپر)
سرب	کاتد توخالی	۰٫۷	۲۸۳/۳۱	۱۰

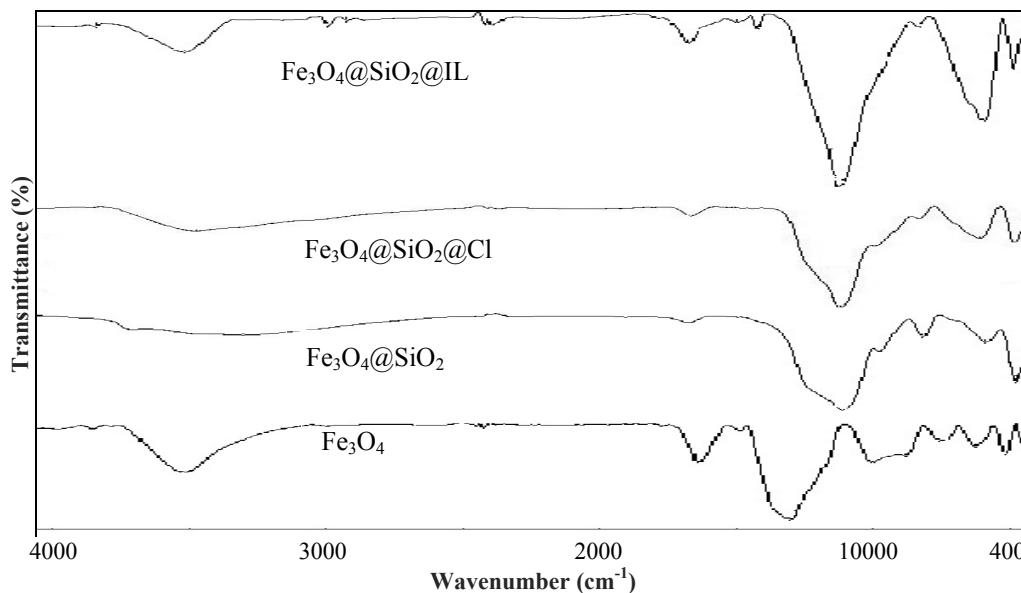
نتیجه‌ها و بحث

بررسی ساختار نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده طیف FTIR نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده با مایع یونی در شکل ۱ نشان داده شده است.

اسیدی شدند تا از رسوب احتمالی کاتیون‌ها و افزایش pH و رشد ریزاندامگان‌ها جلوگیری شود. در پایان همه نمونه‌ها از یک صافی با منفذ ۰٫۴۵ میکرومتر عبور داده شدند.

استخراج سرب (II) با نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده با مایع یونی $[Fe_3O_4@SiO_2@[DABCO-PDO]Cl]$

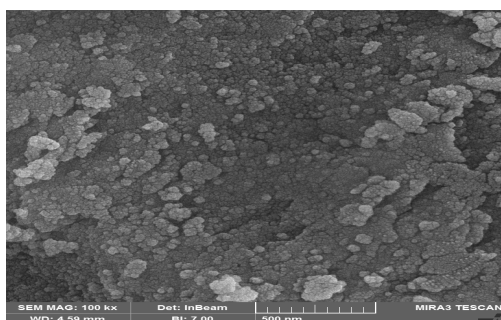
نمونه حاوی سرب به حجم ۲۵ میلی‌لیتر با غلظت ۱ میکروگرم بر لیتر، به لیگاند ۸-هیدروکسی‌کینولین (8-HQ) با غلظت ۰٫۱۰۰۱ مول بر لیتر در یک ارلن افزوده شد. سپس ۵۰ میلی‌گرم از جاذب $[Fe_3O_4@SiO_2@[DABCO-PDO]Cl]$ به محلول سرب که در pH برابر با ۵ تنظیم شده بود، افزوده شد. مخلوط به مدت ۱۳ دقیقه روی تکاننده و با سرعت ثابت ۳۶۰ دور بر دقیقه در دمای محیط هم‌زده شد. پس از جداکردن فاز آبی از فاز ساکن با آهنربا، به فاز ساکن ۲ میلی‌لیتر متانول-نیتریک اسید ۰٫۵ مولار افزوده و



شکل ۱ طیف‌های FTIR نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده با مایع یونی

در نواحی ۵۷۱، ۹۸۰ و 2900 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش پیوند Fe-O در نانوذره آهن اکسید، Si-OH و

با توجه به طیف مشاهده شده، نوار حدود 34550 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی -OH و نوارهای مشاهده شده



شکل ۳ تصویر SEM نانوذره های مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی

بررسی اثر pH

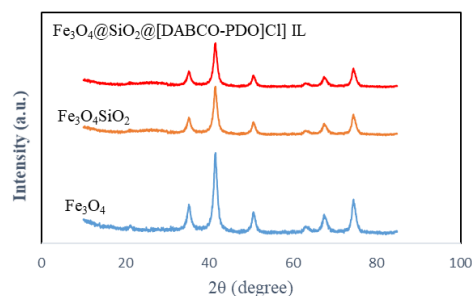
تأثیر مقدار pH در بازیابی یون های سرب با تنظیم pH در بازه ۲ تا ۱۲ بررسی شد. در استخراج سرب، مقدار pH بر بارهای سطح جاذب تأثیر می گذارد و نقش مهمی در تشکیل کمپلکس فلز-کیلیت در نمونه های آبی زیست محیطی و زیستی دارد. بنابراین، بهینه سازی دقیق این عامل برای دستیابی به بازیابی بالای فلزها سنگین بسیار مهم است [۱۶]. نتیجه های گزارش شده در شکل ۴، نشان می دهد که استخراج سرب با افزایش pH در گستره ۱ تا ۵، افزایش می یابد ولی با افزایش بیشتر pH، استخراج کاهش می یابد، به دلیل اینکه در pH پایین، کاتیون ها تمایل کمتری به تشکیل رسوب دارند. بنابراین، pH برابر با ۵ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

بررسی اثر غلظت لیگاند

با توجه به این که کارایی استخراج سرب وابسته به غلظت لیگاند است [۱۷ و ۱۸]، اثر غلظت لیگاند ۸- هیدروکسی کینولین مطالعه شد. غلظت لیگاند تا زمانی که همه سرب استخراج نشده است، افزایش می یابد. کمپلکس یون فلزی سرب با لیگاند به طور قابل توجهی در آب محلول هستند و می توانند از حلال های آلی استخراج شوند. در غلظت های بالاتر از ۰/۰۰۱ مول بر لیتر هیچ تغییری در بازده استخراج مشاهده نشد که نشان دهنده کامل شدن کمپلکس

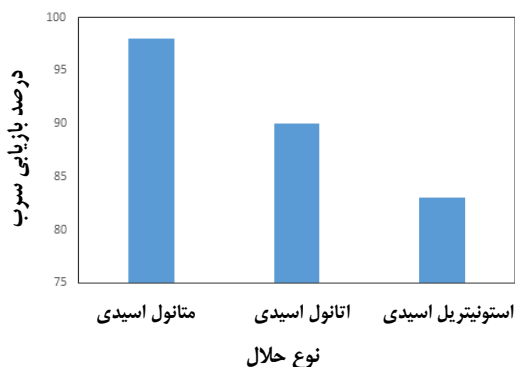
کربن های آلیفاتیک است. ارتعاش های Si-O-Si نیز در حدود ۸۰۰ و ۱۰۹۱ cm^{-1} قابل مشاهده است.

شکل ۲ الگوی XRD ساختار بلوری جاذب تهیه شده را نشان می دهد. در الگوی XRD نانوذره های Fe_3O_4 پوشش داده شده با یک لایه سیلیکای نازک، پیک های اصلی Fe_3O_4 اصلاح شده با نانوذره های Fe_3O_4 خالص همخوانی دارند که نشان می دهد اصلاح سیلیکا هیچ تغییر قابل توجهی در ساختار بلوری Fe_3O_4 به وجود نیاورده است. همان طور که در این شکل مشخص است، پیک های الگوی نمونه $[\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ [\text{DABCO-PDO}]\text{Cl}]$ نسبت به پیک های الگوی Fe_3O_4 پهن تر شده است که نشان می دهد تبلور در نانوذره های Fe_3O_4 اصلاح شده با مایع یونی کاهش یافته است [۱۵].



شکل ۲ الگوهای XRD نانوذره های مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی

ریخت و اندازه نانوذره های مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی با میکروسکوپ الکترونی پویشی مورد بررسی قرار گرفت. تصویر SEM نمونه تهیه شده در شکل ۳ ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می شود، نانوذره ها کروی و میانگین اندازه ذره ها در مقیاس نانومتر است و از گستره توزیع به نسبت مناسبی برخوردارند که بیانگر کارآمد بودن روش تهیه نانوذره های مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی است.



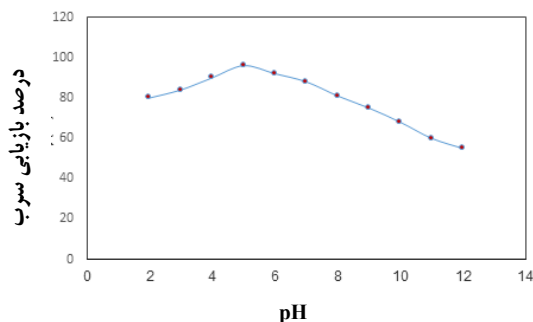
شکل ۵ بررسی اثر نوع حلال شوینده بر درصد بازیابی یون سرب (شرایط آزمون: غلظت محلول سرب ۱ میکروگرم بر لیتر، غلظت لیگاند ۰/۰۰۱ مول بر لیتر، pH برابر با ۵، مقدار جاذب ۵۰ میلی‌گرم، زمان استخراج و واجذب ۱۳ دقیقه)

تأثیر حجم حلال بر استخراج سرب در گستره ۲ تا ۵ میلی‌لیتر بررسی شد. یون‌های سرب تا حجم ۲ میلی‌لیتر افزایش یافتند و پس از آن ثابت باقی ماند. بنابراین، مقدار ۲ میلی‌لیتر به دلیل بازده استخراج بالا به‌عنوان مقدار بهینه حلال انتخاب شد.

بررسی اثر زمان استخراج و واجذب

زمان تماس محلول با جاذب از جمله مشخصه‌های تأثیرگذار بر فرایند استخراج است. به همین دلیل تأثیر زمان استخراج و واجذب فلز سرب در زمان‌های ۲، ۵، ۸، ۱۰، ۱۳، ۱۵، ۲۰، ۳۰ دقیقه بررسی شد. برپایه نتیجه‌ها به‌دست آمده (شکل ۶)، بازده استخراج تا ۱۳ دقیقه افزایش یافت ولی پس از آن ثابت باقی‌ماند.

فلز-کیلیت است. بنابراین، مقدار ۰/۰۰۱ مول بر لیتر از لیگاند ۸-هیدروکسی کینولین برای استخراج سرب انتخاب شد.

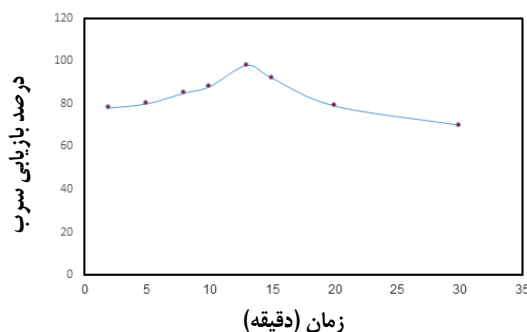


شکل ۴ اثر pH بر درصد بازیابی یون سرب، (شرایط آزمون: غلظت محلول سرب ۱ میکروگرم بر لیتر، غلظت لیگاند ۰/۰۰۱ مول بر لیتر، مقدار جاذب ۵۰ میلی‌گرم، شویش با ۲ میلی‌لیتر متانول-نیتریک اسید ۰/۵ مول بر لیتر، زمان استخراج و واجذب ۱۳ دقیقه)

بررسی اثر نوع و حجم حلال شوینده

قدرت شویش کامل آنالیت جذب‌شده با یک شوینده مناسب بسیار حائز اهمیت است [۱۹]. بنابراین، انتخاب یک حلال با عملکرد مناسب برای پیش‌تخلیظ و استخراج فلزهای سنگین از اهمیت بالایی برخوردار است. برای این منظور در این پژوهش حلال‌های متفاوتی از جمله اتانول-نیتریک اسید ۰/۵ مول بر لیتر، متانول-نیتریک اسید ۰/۵ مول بر لیتر و استونیتریل-نیتریک اسید ۰/۵ مول بر لیتر بررسی شد. همان‌طور که در شکل ۵ نشان داده شده است، از بین این سه حلال، توانایی واجذب حلال متانول-نیتریک اسید ۰/۵ مول بر لیتر بیشتر از بقیه حلال‌ها بود. بنابراین، به‌عنوان حلال شویش انتخاب شد.

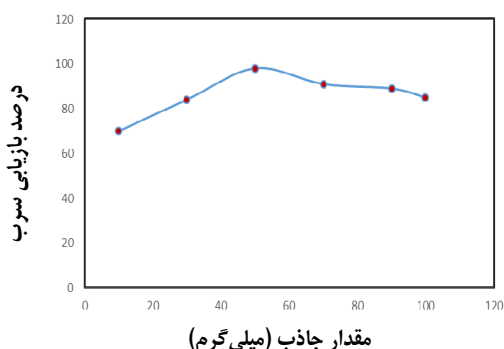
استخراج را داشت و در مقادیر کمتر از ۵۰ میلی گرم، بازده استخراج به علت ناکافی بودن مقدار جاذب برای استخراج کامل کمپلکس سرب، پایین است. شرایط بهینه به دست آمده در روش استخراج فاز جامد سرب با استفاده از نانوذره های مغناطیسی اصلاح شده با مایع یونی دابکو در جدول ۲ نشان داده شده است.



شکل ۶ بررسی اثر زمان استخراج بر درصد بازیابی یون سرب (شرایط آزمون: غلظت محلول سرب ۱ میکروگرم بر لیتر، غلظت لیگاند ۰/۰۰۱ مول بر لیتر، pH برابر با ۵، مقدار جاذب ۵۰ میلی گرم، شویش با ۲ میلی لیتر متانول-نیتریک اسید ۰/۵ مول بر لیتر)

بررسی اثر مقدار جاذب

مقدار جاذب بر مقدار پیش تغلیظ کاتیون فلزی تاثیرگذار است. در غلظت ثابتی از یون های فلزی، هرچه مقدار جاذب بیشتر باشد سطح بزرگتر و مکان های جذب بیشتری در اختیار کاتیون های جذب شونده قرار می گیرند [۲۰]. برای مطالعه تاثیر مقدار جاذب بر استخراج فلز سرب، مقادیر ۱۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در نظر گرفته شد. برپایه نتیجه های به دست آمده (شکل ۷)، ۵۰ میلی گرم از جاذب مایع یونی بیشینه



شکل ۷ بررسی اثر مقدار جاذب بر درصد بازیابی یون سرب (شرایط آزمون: غلظت محلول سرب ۱ میکروگرم بر لیتر، غلظت لیگاند ۰/۰۰۱ مول بر لیتر، pH برابر با ۵، زمان استخراج و واجذب ۱۳ دقیقه)

جدول ۲ شرایط بهینه به دست آمده برای روش استخراج فلز سرب

عاملها	pH	غلظت لیگاند (مول بر لیتر)	مقدار جاذب (میلی گرم)	نوع حلال	حجم حلال (میلی لیتر)	زمان استخراج و واجذب (دقیقه)
مقادیر بهینه	۵	۰/۰۰۱	۵۰	متانول-نیتریک اسید	۲	۱۳

تاثیری بر جذب ندارد. این نتیجه ها نشان می دهد که این روش بسیار مقاوم در برابر غلظت بالای نمک است.

بررسی مزاحمت های یونی

تأثیر برخی یون های مزاحم که در محیط واقعی وجود دارند نیز بر جذب کمپلکس سرب، بررسی شد. یونی مزاحم شناخته می شود که موجب تغییر نشانک جذب در گستره ۵

بررسی اثر نمک

با ثابت نگه داشتن عامل های دیگر، تاثیر قدرت یونی بر عملکرد استخراج فاز جامد با افزودن مقادیر متفاوت نمک سدیم کلرید در گستره صفر تا ۳۰ درصد جرمی حجمی بررسی شد. نتیجه ها نشان داد که مقدار استخراج در گستره غلظتی مورد بررسی به تقریب ثابت است و افزودن نمک هیچ

شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت که نتیجه‌های مربوط در جدول ۴ گزارش شده است. همان‌طور که در نتیجه‌ها دیده می‌شود، روش پیشنهادی حساسیت و پایداری خوبی دارد و توانایی تجزیه سرب در سطوح غلظتی بسیار کم را دارد.

جدول ۴ ارقام شایستگی به‌دست آمده برای استخراج فلز سرب با نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده با مایع یونی

مقدار	عامل
۰٫۹۹۸۶	ضریب تعیین
۰٫۲۵	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)
۱۰۰	عامل پیش‌تغلیظ
۰٫۸ - ۱٫۶	گستره خطی (میکروگرم بر لیتر)
۱٫۸	درصد انحراف نسبی روز (n=4)
۲٫۵	درصد انحراف نسبی بین روزها (n=4)

اندازه‌گیری سرب در نمونه‌های واقعی

برای تعیین کاربرد روش توسعه‌یافته در پژوهش حاضر، روش اندازه‌گیری فلز سرب با نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده با مایع یونی در نمونه‌های آبی متفاوت (آب باران، آب آشامیدنی منطقه شهرک غرب تهران، آب معدنی) به کار گرفته شد. به منظور بهبود صحت روش، آزمون‌های بازده نسبی با افزایش مقادیر متفاوت سرب صورت گرفت. جدول ۵ نتیجه‌های به دست آمده را نشان می‌دهد. همان‌طور که دیده می‌شود، درصد بازده استخراج بین ۹۰ تا ۹۷ به‌دست آمد که صحت روش حاضر را تایید می‌کند.

±% شود [۲۱]. لیگاند ۸-هیدروکسی‌کینولین با تعدادی از فلزهای واسطه و نیم فلزها در محیط اسیدی واکنش می‌دهد، ولی با فلزهای قلیایی و قلیایی‌خاکی و سایر عناصر واکنش نمی‌دهد [۳]. در همه آزمایش‌ها، محلولی از سرب با غلظت ۱ میلی‌گرم بر لیتر به کار گرفته شد. نتیجه این بررسی در جدول ۳ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود یون‌های مزاحم بررسی‌شده در این پژوهش مزاحمت جدی در پیش‌تغلیظ و اندازه‌گیری سرب ایجاد نمی‌کنند.

جدول ۳ اثر یون‌های مزاحم بر استخراج Pb(II)

حد اطمینان (mg l ⁻¹)	ترکیب افزوده‌شده (حاوی یون مزاحم)	یون مزاحم
۱۰۰۰	NH ₄ Cl	Cl ⁻
۴۰۰	NaF	F ⁻
۶۰۰	Na ₃ PO ₄	PO ₄ ³⁻
۵۰۰	Na ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻
۷۰۰۰	NaCl	Na ⁺
۲۰۰۰	CaCl ₂	Ca ²⁺
۱۰	Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Fe ³⁺
۱۰	Zn(NO ₃) ₂	Zn ²⁺
۱۰	Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	Cu ²⁺
۱۰	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Ni ²⁺
۱۰	Co(NO ₃) ₂	Co ²⁺

ارقام شایستگی

برای بررسی کارایی روش، عامل‌های تجزیه‌ای مانند ضریب تعیین، حد تشخیص، دقت و گستره خطی تحت

جدول ۵ اندازه گیری سرب در نمونه های واقعی

نمونه	مقدار سرب افزوده شده ($\mu\text{g l}^{-1}$)	مقدار سرب یافت شده* ($\mu\text{g l}^{-1}$)	درصد بازیابی
آب باران شهر تهران	۰	$10 \pm 1,3$	---
	۲۰	$28,5 \pm 1,1$	۹۲,۵
	۴۰	$46,25 \pm 1,8$	۹۰,۶
آب آشامیدنی منطقه شهرک غرب تهران	۰	$2,2 \pm 2,5$	---
	۲۰	$20,4 \pm 2,3$	۹۱
	۴۰	$39,74 \pm 1,9$	۹۳,۸
آب معدنی	۰	---	---
	۲۰	$19,34 \pm 1,7$	۹۶,۷
	۴۰	$39,12 \pm 1,2$	۹۷,۸

* میانگین سه بار اندازه گیری \pm انحراف استاندارد

انحراف نسبی روش حاضر با روش های دیگری که برای پیش تغلیظ و اندازه گیری فلز سرب به کاررفته است، در جدول ۶ گزارش شده است. این روش در مقایسه با روش های دیگر درصد انحراف نسبی و حد تشخیص پایین تری دارد.

مقایسه روش پیشنهادی با سایر روش
روش پیشنهادی گزارش شده با روش های متفاوتی که برای اندازه گیری و پیش تغلیظ فلز سرب به کار گرفته شده است، مقایسه شد. حد تشخیص، عامل پیش تغلیظ و درصد

جدول ۶ مقایسه روش پیشنهادی استخراج سرب با سایر روش ها

روش	دستگاه اندازه گیری	حد تشخیص (میکروگرم بر لیتر)	عامل پیش تغلیظ	درصد انحراف نسبی	مرجع
استخراج فاز جامد	جذب اتمی شعله ای	۰,۳	۱۰۰	۲,۸	۲۲
استخراج فاز جامد	جذب اتمی شعله ای	۱,۶۶	۲۰۰	۱,۳۴	۲۳
استخراج فاز جامد	جذب اتمی شعله ای	۵,۰	۲۰	۲,۴	۲۴
استخراج فاز جامد	جذب اتمی شعله ای	۰,۲۵	۱۰۰	۱,۸	این پژوهش

به عنوان جاذب به کار گرفته شد. برپایه نتیجه های به دست آمده در این روش به دلیل عدم نیاز به ستون، زمان کمتری صرف جداسازی و پیش تغلیظ می شود و جداسازی مغناطیسی مقدار جداسازی را تا حد زیادی بهبود داده است. این روش می تواند جایگزین روش های گران قیمت دیگری که برای

نتیجه گیری

وارد شدن فلزهای سنگین به آب های محیطی می تواند اثرات زیان باری بر سلامت موجودات زنده داشته باشد، از این رو، در پژوهش حاضر به منظور اندازه گیری فلز سرب، روش استخراج فاز جامد بر پایه نانوذره های مغناطیسی

آمده از این مطالعه نشان داد که نانوذره‌های مغناطیسی اصلاح‌شده با مایع یونی قابلیت بسیار بالایی برای استخراج فلزهای سنگین سرب از محلول‌های آبی دارند.

استخراج فلز سرب به کار می‌رود، شود. با توجه به این که مایع‌های یونی قابل طراحی هستند، کارایی استخراج و گزینش‌پذیری نیز قابل تنظیم است. این روش توسعه‌یافته، سریع، ساده و ارزان برای جذب سریع فلزهای سنگین در حجم‌های زیاد نمونه‌ها است و به‌طور کلی نتیجه‌های به‌دست

مراجع

- [1] Samadi, S.; Kharkhaneh, A.; Moghadam, M.; Zakaria, A.; Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC) 2, 61-73, 1398.
- [2] Lin, H.T.; Wong, S.S.; Li, G.Ch.; Journal of Food and Drug Analysis 12, 74-167, 2004.
- [3] Mehrabad, T.; Sheikhloouie, H.; Arjmandi Rad, F.; Nashrieh Shimi va Mohandesi Shimi Iran (NSMSI) 4, 61-68, 1393.
- [4] Muhammad, S.; Shah, M.T.; Khan, S.; Microchemical Journal 98, 334-341, 2011.
- [5] Bakirdere, S.; Yaroğlu, T.; Tirik, N.; Demiröz, M.; Fidan, A.K.; Maruldali, O.; Karaca, A.; Journal of Spectroscopy 1, 1-7, 2013.
- [6] AL- Rajhi, M.A.; American Journal of Environmental Sciences 10, 283-288, 2014.
- [7] Feist, B.; Mikula, B.; Pytlakowska, K.; Puzio, B.; Buhl, F.; Journal of Hazardous Materials 152, 1122-1129, 2008.
- [8] Trzcinka-Ochocka, M.; Brodzka, R.; Janasik, B.; Journal of Clinical Laboratory Analysis 30, 130-139, 2016.
- [9] Arpa, Ç.; Aridaşir, I.; Journal of Analytical Methods in Chemistry 1, 1-7, 2018.
- [10] Iwasaki, T.; Morikane, R.; Edura, T.; Tokuda, M.; Tsutsui, K.; Wada, Y.; Kawarada, H.; Carbon 45, 2351-2355, 2007.
- [11] Ayata, S.; Bozkurt, S.; Ocakoglu, K.; Talanta 84, 212-215, 2011.
- [12] Hong-Yan Lü, A.; Shu-Hong Yang, A.; Jia Deng, A.; and Zhan-Hui Zhang, A.; Australian Journal of Chemistry 63, 1290-1296, 2010.
- [13] Wang, S.; Zhang, Z.; Liu, B.; Li, J.; Catalysis Science & Technology 3, 2104, 2013.
- [14] Ying, A.; Ni, Y.; Xu, S.; Liu, S.; Yang, J.; Li, R.; Industrial & Engineering Chemistry Research 53, 5678-5682, 2014.
- [15] Sahebi, H.; Konozi, E.; Ezabadi, A.; New Journal of Chemistry 43, 13554-13570, 2019.
- [16] Abdolmohammad-Zadeh, H.; Hassanlouei, S.; Zamani, M.; RSC Adv. 7, 23293-23300, 2017.
- [17] Rezaee, M.; Yamini, Y.; Khanchi, A.; Faraji, M.; Saleh, A.; Journal of Hazardous Materials 178, 766-770, 2010.
- [18] Durukan, I.; Arpa Şahin, C.; Bektaş, S.; Microchemical Journal 98, 215-219, 2011.
- [19] Zhou, Q.; Ding, Y.; Xiao, J.; Analytical and Bioanalytical Chemistry 385, 1520-1525, 2006.
- [20] Mahmoud, M.; Talanta 45, 309-315, 1997.
- [21] Khorasani, R.; Dindarloo, K.; Rahmanian, O.; Goudarzi, B.; Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC) 44, 171-185, 1396.
- [22] Gouda, A.A.; Zordok, W.A.; Turkish Journal of Chemistry 42, 1018-1031, 2018.
- [23] Fasih Ramandi, N.; Shemirani, F.; Talanta 131, 404-411, 2015.
- [24] Şahin, U.; Tokalioglu, S.; Kartal, S.; Ulgen, A.; Chemia Analityczna 50, 529-237, 2005.

کاهش الکتروشیمیایی گرافن اکسید با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت بر زیرلایه مس

مجید میرزایی^{۱*} و چنگیز دهقانیان^۲

۱. دکتری تخصصی دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، پردیس دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.
۲. استاد گروه خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، پردیس دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران.

دریافت: خرداد ۹۹ بازنگری: مرداد ۹۹ پذیرش: شهریور ۹۹

چکیده

در این پژوهش گرافن اکسید با روش‌های ارزان قیمت و سازگار با محیط‌زیست بر زیرلایه مس کاهش یافت. این روش‌ها شامل پتانسیل ثابت و ولتامتری چرخه‌ای بود. در روش ولتامتری چرخه‌ای گرافن اکسید بر زیرلایه مس رسوب‌نشانی شد و کاهش یافت و در روش پتانسیل ثابت ابتدا به روش قطره چکانی، گرافن اکسید رسوب‌نشانی شد و سپس با روش پتانسیل ثابت کاهش یافت. گرافن اکسید کاهش‌یافته با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و طیف‌شناسی فوتوالکترون پرتو ایکس (XPS) و رامان مشخصه‌یابی شد. نتیجه‌ها نشان داد که روش پتانسیل ثابت، بهترین روش در کاهش گرافن اکسید است و بیشینه گروه‌های عاملی کاهش‌یافته و بیشینه چگالی نواقص و چروکیدگی صفحه‌ها را به خود اختصاص داد. طیف‌شناسی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS) نیز ثابت کرد که بیشینه رسانایی متعلق به گرافن اکسید کاهش‌یافته با روش پتانسیل ثابت است. در نتیجه این روش می‌تواند جایگزین روش‌های شیمیایی برای کاهش گرافن اکسید شود و ضعف عمده روش‌های شیمیایی را که استفاده از مواد سمی در کاهش است، برطرف کند.

واژه‌های کلیدی: گرافن اکسید، ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل ثابت و روش‌های الکتروشیمیایی

مقدمه

هیدرازین آبدار و بخار هیدرازین یا هیدرازین به همراه آمونیاک صورت گرفته شد. این کاهنده‌ها بسیار سمی هستند و باید با احتیاط فراوان به‌کارگرفته شود [۳]. افزون‌براین، رسیدن به گرافن به نسبت خالص با روش‌های شیمیایی دشوار است. بنابراین، توسعه یک روش کارآمد و مؤثر که بتوان فیلم گرافنی را بر زیرلایه رسانا رسوب‌نشانی کرد، به‌عنوان چالش تلقی شده است. روش‌های رسوب‌دهی باید

گرافن، یک‌لایه نازک دوبعدی با ریختی بی‌همتا به‌عنوان الکتروود پیشنهاد شده است. گرافن ویژگی‌های بی‌همتایی مانند رسانایی الکتریکی بالا (200 S/m)، مساحت سطح بالا ($2600\text{ m}^2/\text{g}$) و پایداری شیمیایی را دربردارد [۱ و ۲]. کاهش شیمیایی گرافن اکسید (GO) با حذف گروه‌های عاملی با ترکیب‌هایی مانند هیدروکوئینون^۱، سدیم تتراهیدروبورات^۲،

1. Hydroquinone

2. NaBH_4

مقدار گروه‌های عاملی C=C/C-C از ۴۹٫۱ در GO به ۷۴٫۲٪ افزایش یافته بود. رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی دومرحله‌ای با آماده‌سازی یک الکتروود اصلاح‌شده همراه با رسوب‌نشانی صورت گرفت. ساخت الکتروود اصلاح‌شده با روش‌هایی مانند پوشش‌دهی چرخشی^۶، غوطه‌وری^۷ یا قطره چکانی^۸ در محلول GO انجام شد. با اعمال این روش، یو^۹ و همکارانش [۹] رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی rGO را با به‌کاربردن روش قطره چکانی و سپس اعمال پتانسیل ثابت ۱٫۰- تا ۱٫۶V، ۱٫۵- تا ۰٫۷ و ۱٫۰- تا ۱٫۰V انجام گرفت. برای مثال، با اعمال ولتاژ ۱٫۵- تا صفر ولت شمار گروه‌های عاملی اپوکسی به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافت و گروه‌های کربنی sp² نیز افزایش یافت. کاهش در پتانسیل‌های ۱٫۰- تا ۱٫۰V به مدت ۴۰۰۰ s ساختار کربنی sp² را تا ۶۱٫۱٪ بهبود داد.

با توجه به مقدمه ارایه‌شده، اهمیت روش‌های الکتروشیمیایی در کاهش گرافن اکسید مشخص بود. در این پژوهش برای کاهش گرافن اکسید، مقایسه‌ای بین روش‌های ارزان‌قیمت و سازگار با محیط‌زیست و ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت شده انجام و سپس با روش‌های مشخصه‌یابی پیشرفته، کاهش گرافن اکسید بررسی شد.

بخش تجربی

آماده‌سازی زیرلایه

زیر لایه مس به دلایل آسان‌سازی تامین الکترون برای لایه گرافن اکسید و تبدیل آن به گرافن کاهش یافته، تنوع به‌کارگیری در انواع تراشه‌های الکتریکی و الکترونیکی، قیمت مناسب، آماده‌سازی ساده و به‌کارگیری در صنایع برق‌کافنده‌های قلبی‌دما پایین، به‌عنوان زیرلایه انتخاب شد. زیرلایه‌های مسی با خلوص بالا (۹۹٫۸٪، آلفا ایسر^{۱۰}) در

به‌طور کامل با زیرلایه‌های متفاوت و پیچیده از جمله پلاستیکی سازگار باشد و فرایند در دمای پایین‌تری صورت گیرد [۴]. در سال‌های اخیر، تهیه الکتروشیمیایی گرافن توجه‌های زیادی را به خود جلب کرد. در مقایسه با روش‌های شیمیایی این روش امتیازهای زیادی مانند سادگی، صرفه‌جویی در زمان و سازگاری با محیط‌زیست دارد. افزون‌براین، بسیاری از آلودگی‌های موجود در روش شیمیایی، در این روش دیده نمی‌شود. هیلدر^۱ [۵] اثرات رسانایی محیط رسوب‌نشانی از تعلیق آبی GO را با اعمال ولتاژ ۱٫۰- تا ۱٫۲- ولت مورد بررسی قرارداد. بر پایه آزمون‌های صورت گرفته مقدار بهینه رسانایی برای رسوب‌نشانی در گستره ۴ تا ۲۵ mScm⁻¹ است. برپایه اندازه‌گیری‌های ولتامتری چرخه‌ای (CV) و ولتامتری پالسی، گائو^۲ [۶] شرح داد که چگونه گروه‌های عاملی هیدروکسیل و اپوکسید بر صفحه‌های GO در ولتاژهای اعمالی ۱٫۵- تا صفر ولت در مقایسه با ۱٫۳- تا صفر ولت سریع‌تر کاهش یافته‌اند. چن^۳ و همکارانش [۷] به‌طور مستقیم با روش ولتامتری چرخه‌ای از کاهش محلول کلئیدی GO، نانوصفحه‌های گرافن را بر الکتروود کربن شیشه‌ای (GCE) رسوب‌نشانی کردند. پیش از ولتامتری چرخه‌ای، گرافن اکسید در محلول بافر فسفاتی (PBS^۴) تحت فراصوت قرارگرفت و سپس در معرض حباب‌های نیتروژن قرار گرفت. در منحنی ولتامتری چرخه‌ای، کاهش الکتروشیمیایی برگشت‌ناپذیر GO با حضور پیک‌های کاتدی در ۱ V- مشخص شد. لیو^۵ و همکارانش [۸] با روش الکتروفوریتیک، فیلم‌های گرافن اکسید کاهش یافته (rGO) را لایه‌نشانی کردند که از نظر ریخت، شباهت بسیاری به GO داشت، ولی برپایه نتیجه‌های XPS بیشتر گروه‌های عاملی حاوی اکسیژن حذف شده بود، به‌طوری‌که

1. Hilder

4. Phosphate-buffered saline

7. Dip Coating

10. Alfa Aesar

2. Guo

5. Liu

8. Drop casting

3. Chen

6. Spin Coating

9. Yu

صورت گرفت. کاهش گرافن اکسید در محلول ۱ مولار KOH، در مدت ۲۰۰ s و پتانسیل ۱/۸ V- نسبت به کالومل اشباع صورت گرفت. ریخت‌شناسی و ترکیب عناصر پوشش‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی (CamScan- MV2300) ارزیابی شد. ترکیب فاز نمونه‌ها نیز با پراش پرتو ایکس (XRD) با پرتو CuK α و دستگاه Philips PC-APD مشخص شد. مشخصه‌یابی ساختاری با طیف‌شناسی رامان با دستگاه Horiba Jobin Yvon LabRAM و لنز شیئی ۱۰۰ و لیزر ۶۳۳ nm تعیین شد. تجزیه عنصری سطح نمونه‌ها با طیف‌شناسی فوتوالکترونی پرتو ایکس (XPS^۲) با به‌کارگیری دستگاه Thermo Electron Multilab 2000 صورت گرفت. پیش از طیف‌گیری XPS، نمونه‌ها تحت خلأ خشک شدند و پوشش کلی و جزیی از پوشش‌ها و عناصر آن‌ها صورت گرفت؛ به‌ویژه برای بررسی گروه‌های عاملی حذف‌شده گرافن اکسید پس از کاهش الکتروشیمیایی، در منطقه C1s پوشش جزیی گرفت و برازش پیک‌ها با نرم افزار Casa XPS انجام شد.

نتیجه‌ها و بحث

مشخصه‌یابی نمونه‌ها با SEM و BET

تصاویر SEM از فیلم‌های گرافن اکسید کاهش‌یافته با روش الکتروشیمیایی (ERGO^۳) که در سرعت پویش ۱ mV/s با ۵۰ CV رسوب‌نشانی و کاهش یافته، در شکل ۱- الف آورده شده است. در این شکل، ساختار سه بعدی ERGO که ساختاری موجی شکل است پوشش داده شده که نتیجه موجود افزایش رسانایی و سطح ویژه و ایجاد یک ساختار متخلخل شد. تصاویر SEM از سطح ERGO تهیه‌شده با روش پتانسیل ثابت در شکل ۱- ب نشان داده شده است. به‌منظور دستیابی به دید بهتر از نانو صفحه‌های گرافنی، یک نمایی با بزرگنمایی بالاتر در پیوست شکل آمده

ابعاد $0.5 \times 1 \times 2$ cm³ برش داده شد. با سنباده‌های ۲۲۰، ۳۲۰، ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۲۰۰، ۲۰۰۰، ۲۵۰۰ و ۳۰۰۰ سطح زیرلایه آماده‌سازی و با ذره‌های آلومینای ۰/۳ تا ۰/۵ میکرون پرداخت شد. سپس برای چربی‌زدایی، استون و برای جلوگیری از تشکیل مس اکسید، کلریدریک اسید رقیق به‌کارگرفته شد و نمونه مسی آماده‌سازی شد. 1 cm^2 از زیرلایه انتخاب و بقیه سطح با نوارچسب غیررسانا پوشانده شد.

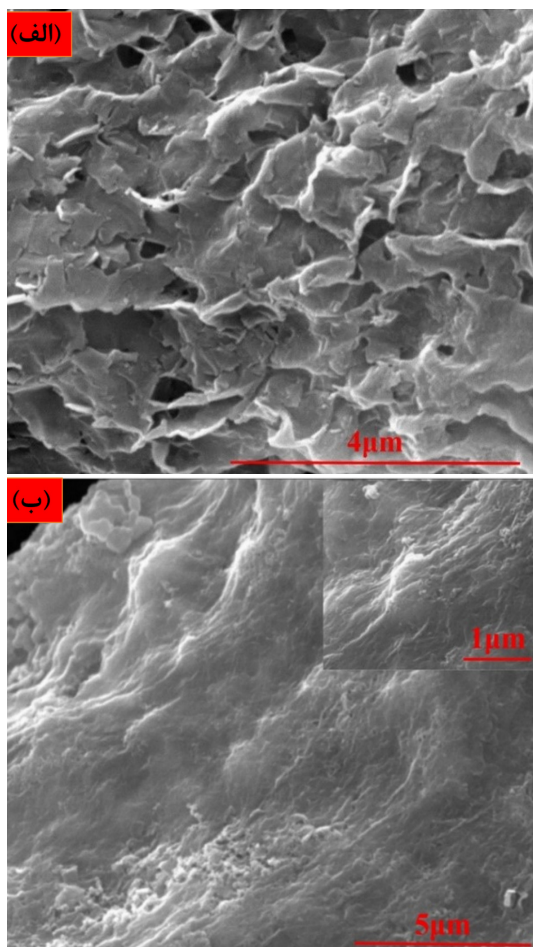
کاهش الکتروشیمیایی گرافن اکسید با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت

GO مورد استفاده در این پژوهش به صورت پودری و با خلوص بالا از شرکت سیگما-آلدریج خریداری شد. GO به کمک فراصوت در محلول PBS با غلظت ۰/۰۶۷ M پراکنده و pH در ۹/۸ تنظیم شد تا GO با غلظت ۱ mg/ml به‌دست آید. برای کاهش الکتروشیمیایی GO، روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت به‌کارگرفته شد. سامانه ولتامتری چرخه‌ای به‌کارگرفته شده سه الکترودی بود که الکترود کاری مس و الکترود کمکی و مرجع نیز به ترتیب الکترود پلاتین و الکترود اشباع کالومل (SCE) بود. تعداد چرخه‌ها ده، سرعت روبش ۵۰ mV/s و پتانسیل در گستره صفر تا ۱/۵ V بود. کاهش GO با پتانسیواستات سولارترون ۱۲۷۸ انجام شد. باوجود تک مرحله‌ای بودن روش ولتامتری چرخه‌ای برای رسوب‌نشانی گرافن اکسید و کاهش آن، مصرف گرافن اکسید بسیار بالا بود و در نتیجه هزینه‌ها افزایش می‌یافت. بنابراین، برای رفع این مشکل، ابتدا گرافن اکسید با روش قطره چکانی بر سطح پوشش داده شد و سپس با روش پتانسیل ثابت، گرافن اکسید کاهش یافت. برای این منظور ۲۰ μl از گرافن اکسید پراکنده‌شده بر مس چکانده و با روش پوشش‌دهی چرخشی^۱ با سرعت ۳۰۰ rpm و در مدت ۳۰۰ s پوشش‌دهی انجام شد. خشک‌کردن این نمونه به مدت یک شبانه روز در دمای ۲۵ °C

1. Spin Coating

2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)

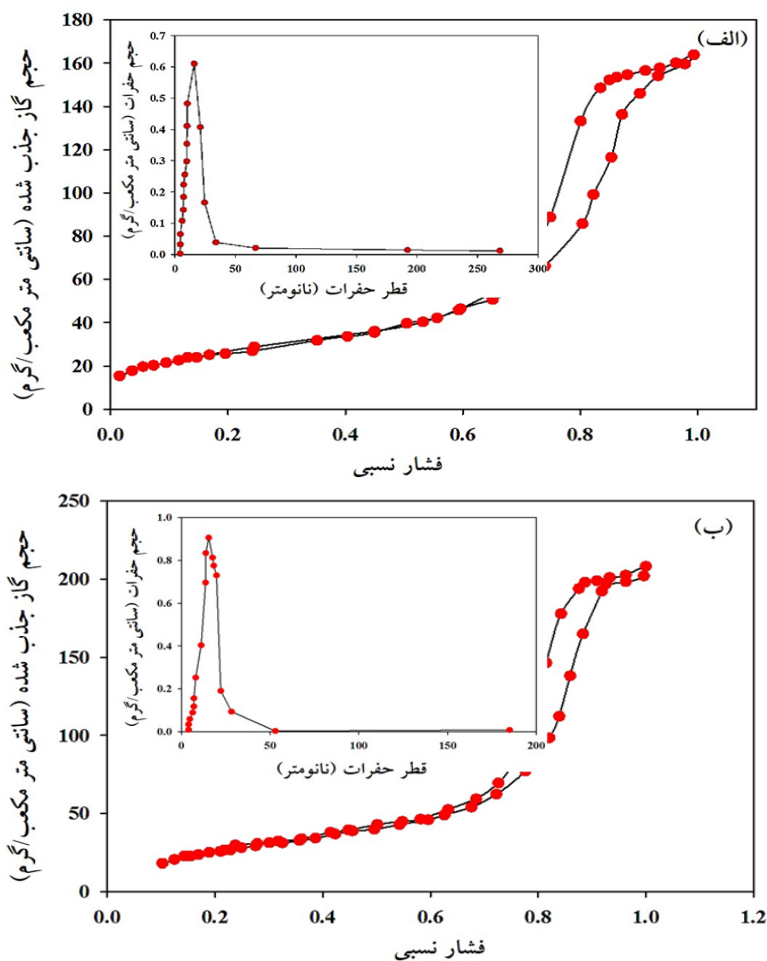
3. Electrochemically reduced graphene oxide (ERGO)



شکل ۱ تصاویر SEM گرافن اکسید کاهش یافته با روش ولتامتری چرخه‌ای (الف) و پتانسیل ثابت (ب)

است. برپایه این شکل‌ها، یک ساختار زبر و ناهموار نیز برای فیلم‌ها دیده می‌شود که بیانگر چین خوردن صفحه‌های گرافنی در طول کاهش الکتروشیمیایی است. دستیابی به چنین ساختاری برای بهبود تماس الکترونت و الکتروود مطلوب است که به نوبه خود رسانایی الکتریکی را افزایش می‌دهد. بهبود رسانایی الکتریکی با طیف‌شناسی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS^۱) بررسی شد. افزون‌براین، فضای خالی بین صفحه‌های گرافنی، مسیر دسترسی برای نفوذ یون‌ها را آسان کرده که نتیجه آن تماس کامل الکتروولیت با صفحه‌ها است. سطح ویژه BET برای گرافن اکسید کاهش یافته با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت و جریان ثابت به ترتیب برابر با ۸۹۱، ۹۵۶ m²/g است. برپایه مدل BJH، میانگین قطر تخلخل‌ها نیز به ترتیب برابر با ۱۰۶۹ و ۹۳۶ nm است. این نمودارها در شکل‌های ۲-الف و ب آورده شده است. هر دو نمودار هم‌دما نوع چهارم است و با توجه به نمودار قطر حفره‌ها برپایه مدل BJH، مزومتخلخل بودن دو ساختار تایید می‌شود. حضور این ساختارهای مزومتخلخل، انتقال جرم الکتروولیت در درون الکتروودها را نیز ارتقاء می‌دهد و به‌عنوان یک نتیجه‌گیری، واکنش‌های اکسایش-کاهش سریع‌تر و فرایندهای شارژ و دشارژ لایه دوگانه موجب بهبود عملکرد الکتروشیمیایی می‌شود [۱۰]. نتیجه‌ها نشان داد که روش پتانسیل ثابت موجب چین خوردگی بیشتری در صفحه می‌شود که نشان می‌دهد روش پتانسیل ثابت کارایی بیشتری در کاهش گرافن اکسید دارد.

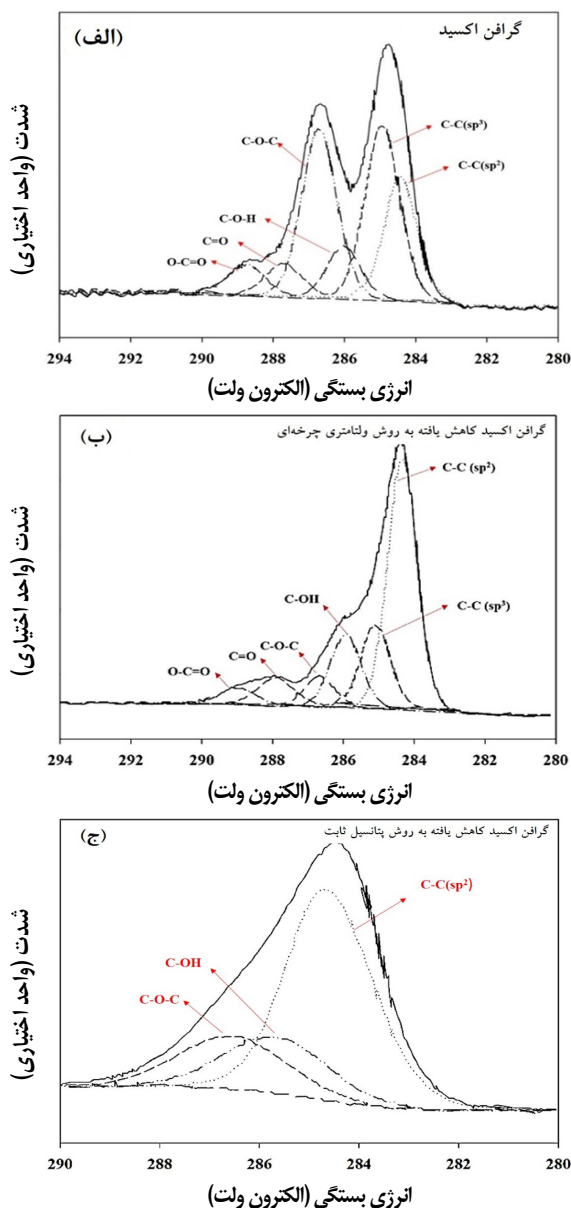
1. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)



شکل ۲ نمودارهای هم‌دم جذب و واجذب به همراه نمودار توزیع حفره‌ها برای گرافن اکسید کاهش یافته با روش های ولتامتری چرخه‌ای (الف) و پتانسیل ثابت (ب)

بررسی طیف‌های XPS نمونه‌ها
 طیف‌های XPS نمونه‌ها در شکل ۳ آورده شده‌اند. در شکل ۳-الف، طیف XPS در ناحیه C1s از ترکیب GO با تفکیک بالا آورده شده است که مشخص‌کننده گروه‌های عاملی متفاوت مرتبط با اتم‌های کربن است. تفکیک پیک‌های طیف C1s برای GO شامل هیدروکسیل (eV) ۲۸۵٫۲-۲۸۶٫۲، اپوکسی-اتر (eV) ۲۸۶٫۲-۲۸۷٫۲، کربونیل (eV) ۲۸۸٫۲-۲۸۹٫۲ و کربوکسیلات (eV) ۲۸۸٫۲-۲۸۹٫۲ است. در سرعت پویش ۵۰ mV/s کاهش درصد پیوندهای اپوکسید (C-O-C) و افزایش پیوند هیدروکسیل (C-O-H) را داریم. چون گروه‌های عاملی (C-O-C) در گرافن اکسید حالت حلقه‌حلقه داشته، این گروه‌ها متمایل به باز شدن حلقه‌ها در طول واکنش کاهش و سپس ایجاد پیوندهای (C-O-H) را داشته‌اند. به همین دلیل مقدار (C-O-H) در طول

بررسی طیف‌های XPS نمونه‌ها
 طیف‌های XPS نمونه‌ها در شکل ۳ آورده شده‌اند. در شکل ۳-الف، طیف XPS در ناحیه C1s از ترکیب GO با تفکیک بالا آورده شده است که مشخص‌کننده گروه‌های عاملی متفاوت مرتبط با اتم‌های کربن است. تفکیک پیک‌های طیف C1s برای GO شامل هیدروکسیل (eV) ۲۸۵٫۲-۲۸۶٫۲، اپوکسی-اتر (eV) ۲۸۶٫۲-۲۸۷٫۲، کربونیل (eV) ۲۸۸٫۲-۲۸۹٫۲ و کربوکسیلات (eV) ۲۸۸٫۲-۲۸۹٫۲ است. در سرعت پویش ۵۰ mV/s کاهش درصد پیوندهای اپوکسید (C-O-C) و افزایش پیوند هیدروکسیل (C-O-H) را داریم. چون گروه‌های عاملی (C-O-C) در گرافن اکسید حالت حلقه‌حلقه داشته، این گروه‌ها متمایل به باز شدن حلقه‌ها در طول واکنش کاهش و سپس ایجاد پیوندهای (C-O-H) را داشته‌اند. به همین دلیل مقدار (C-O-H) در طول



شکل ۳ طیف‌های XPS با تفکیک بالا در ناحیه کربن نمونه‌های گرافن اکسید (الف)، گرافن اکسید کاهش یافته با سرعت پویش ۵۰ mV/s (ب) و گرافن اکسید کاهش یافته با روش پتانسیل ثابت و پتانسیل صفر تا ۱٫۱ V (ج)

واکنش‌های کاهش بیشتر می‌شود. برپایه کار پژوهشی وینیکانوجا^۱ کاهش الکتروشیمیایی (C-O-C) منجر به تشکیل پیوندهای sp^2 (C=C) و گروه‌های عاملی هیدروکسیلی می‌شود [۱۱ و ۱۲].

در سرعت پویش ۵۰ mV/s، کربن sp^2 و گروه‌های عاملی C-OH افزایش یافته‌اند که در توافق با واکنش‌های باز شدن حلقه‌های C-O-C است. از طرف دیگر پس از کاهش الکتروشیمیایی، تغییر ناچیز در گروه‌های عاملی C=O و O-C=O ایجاد شده که بیانگر قابلیت ضعیف این روش در کاهش گروه‌های عاملی است.

پیک C1s طیف XPS با تفکیک بالا از ERGO، به دست آمده با پتانسیل ثابت، در شکل ۳-ج آورده شده که گروه‌های عاملی متفاوت مانند C=C (کربن هیبرید شده sp^2 در حلقه‌های آروماتیک، ۲۸۴٫۳ eV)، C-O (۲۸۶٫۸ eV) و C-OH (۲۸۵٫۷ eV) [۱۳ و ۱۴] در آن موجود است. برپایه این شکل، کاهش قابل توجهی در گروه‌های عاملی اکسیژن موجود در ERGO نسبت به GO دیده می‌شود که تاییدکننده حذف عمده گروه‌های عاملی کربوکسیل‌ها در طی کاهش الکتروشیمیایی است.

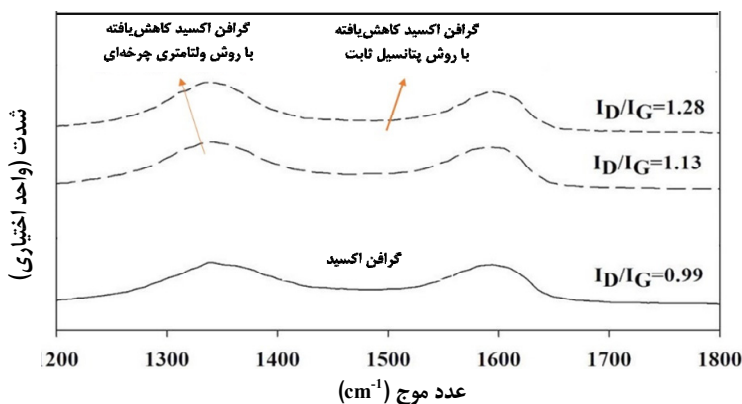
مقایسه طیف XPS نمونه‌های تهیه شده با دو روش، تایید می‌کند که با روش پتانسیل ثابت، بیشتر گروه‌های عاملی حذف شد. بنابراین، روش پتانسیل ثابت نسبت به روش ولتامتری چرخه‌ای، نیروی محرکه بیشتری برای حذف گروه‌های عاملی داشت. نتیجه کاهش گروه‌های عاملی در جدول ۱ آورده شده است.

بررسی طیف های رامان نمونه ها

شکل ۴ طیف های رامان نمونه های GO و گرافن اکسید کاهش یافته با روش های ولتامتری چرخه ای و پتانسیل ثابت را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، نوار گستره 1340 تا 1355 cm^{-1} (نوار D) مرتبط با وضعیت E_{2g} گرافیت است [۱۵] که همراه با ارتعاش اتم های کربن sp^2 در یک شبکه دوبعدی هگزاگونال است، در حالی که نوار گستره 1595 تا 1605 cm^{-1} (نوار G) مربوط به تقارن A_{1g} وضعیت فوتون های K-point است [۱۶] که تنها زمانی فعال می شوند که حلقه های کربن sp^2 نزدیک یک لبه یا نقص باشد. در واقع شدت نوار D مرتبط با نواقص و بی نظمی در نمونه است [۱۷ و ۱۸]. مقدار I_D/I_G برای گرافن اکسید کاهش یافته با روش ولتامتری چرخه ای بالاتر از مقدار مربوط به GO (۰٫۹۹) است که در توافق با گزارش های پیشین است.

جدول ۱ ترکیب عناصر گرافن اکسید و گرافن اکسید کاهش یافته با روش های ولتامتری چرخه ای و پتانسیل ثابت و توزیع گروه های عاملی بدست آمده از تجزیه قله C1s

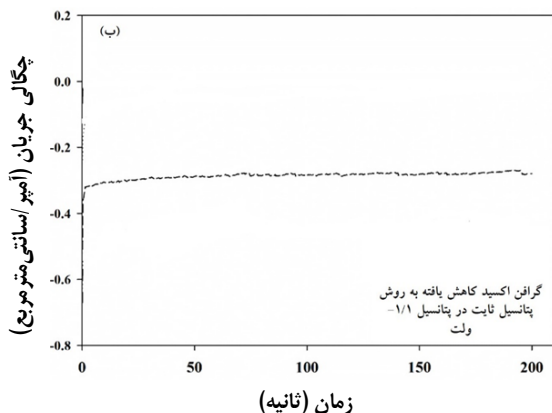
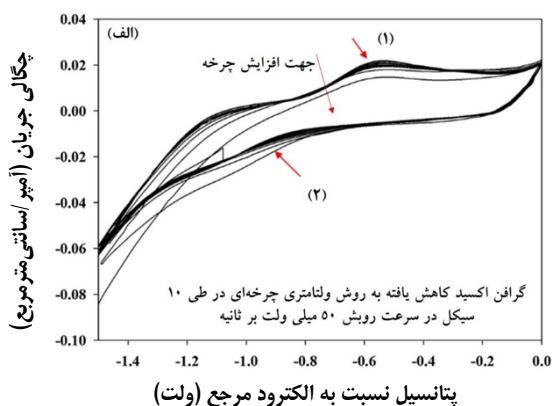
نمونه	درصد اتمی گروه های عاملی سطحی (%)			
	C=C (sp ²)	C-OH	C-O	COOR
گرافن اکسید	۱۱٫۸	۶٫۴	۴۱٫۶	۴۰٫۲
گرافن اکسید کاهش یافته با روش ولتامتری چرخه ای	۴۷٫۱	۱۵٫۸	۳۷٫۱	-
گرافن اکسید کاهش یافته با روش پتانسیل ثابت	۵۸٫۱	۲۴٫۱	۱۷٫۸	-



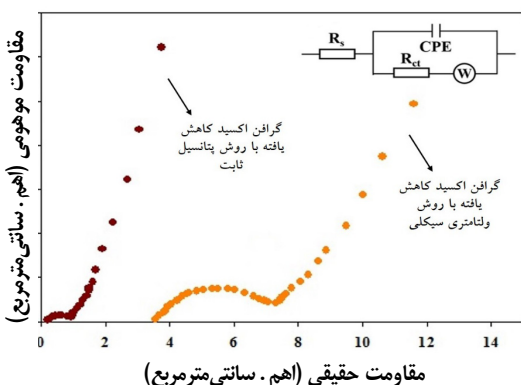
شکل ۴ طیف های رامان نمونه های GO و گرافن اکسید کاهش یافته با روش های ولتامتری چرخه ای و پتانسیل ثابت

در نتیجه کاهش الکتروشیمیایی دوباره چارچوب کربنی sp^2 را بازیابی کرده است؛ این نتیجه به تشکیل خوشه های شبکه کربنی sp^2 کوچک تر در اثر کاهش الکتروشیمیایی نسبت داده می شود. در نتیجه طیف های رامان نمونه ها نیز تایید

با به کارگیری روش پتانسیل ثابت، شدت I_D/I_G افزایش یافت که نشان دهنده افزایش چگالی نواقص در نمونه ها بود. در واقع در روش پتانسیل ثابت افزایش I_D/I_G (۱/۲۸) چگالی و بالایی از نواقص را در گرافن اکسید کاهش یافته ایجاد و



شکل ۵ منحنی‌های جریان-زمان برای گرافن اکسید کاهش‌یافته با روش‌های ولتامتری چرخه‌ای (الف) و پتانسیل ثابت (ب)



شکل ۶ مقایسه عامل‌های گرافن اکسید کاهش‌یافته با روش پتانسیل ثابت و ولتامتری چرخه‌ای با به‌کارگیری آزمون EIS

می‌کند که در این پژوهش روش پتانسیل ثابت نسبت به روش ولتامتری چرخه‌ای بهترین روش برای کاهش گرافن اکسید است. همچنین، بررسی‌ها نشان می‌دهد که اگر شدت اکسید (I_G/I_D) کمتر از ۰/۸ باشد، تعداد لایه‌های شکل گرفته کمتر از ۶ است. در نتیجه، تعداد لایه‌های ERGO در روش ولتامتری چرخه‌ای بیشتر از ۶ لایه، و در روش پتانسیل ثابت کمتر از ۶ لایه است [۱۹].

روش الکتروشیمیایی اмпданانس (EIS) برای مشخصه‌یابی نمونه‌ها

شکل ۵-الف نمودار رسوب نشانی و کاهش گرافن اکسید از راه ولتامتری چرخه‌ای بر زیرلایه مسی را نشان می‌دهد، جایی که قله آندی (۱) و قله کاتدی (۲) در نمودارها دیده می‌شود [۱۱].

کاهش قله جریان در اثر افزایش سرعت پوشش نشان‌دهنده این بود که رسوب گرافن با موفقیت انجام شده است. قله آندی به برخی گروه‌های عاملی فعال بر صفحه‌های گرافنی نسبت داده می‌شود که به قدری پایدار هستند که با فرایندهای ولتامتری چرخه‌ای قابل کاهش نیستند و قله کاتدی نیز به کاهش الکتروشیمیایی GO نسبت داده می‌شود [۱۹]. شکل ۵-ب نمودار جریان-زمان کاهش GO بر زیرلایه مس را ارائه می‌دهد. افزایش جریان با پتانسیل کاهش، نشان‌دهنده رسوب گرافن بر زیرلایه مس است. در پتانسیل‌های کاهش بالا، متعاضد شدن شدید گاز اکسیژن در الکتروده مشاهده شد که روند کاهش را مختل کرد. الکتروشیمیایی الکترودها با آزمون EIS مطالعه شد که نتیجه در شکل ۶ نشان داده شده است. این شکل نشان می‌دهد که در روش پتانسیل ثابت نسبت به روش ولتامتری چرخه‌ای، مقاومت انتقال بار کاهش و درجه نفوذ یون‌ها افزایش یافته است. مقدار مقاومت پوشش گرافن کاهش‌یافته با روش پتانسیل ثابت کمتر از ۱ اهم و برای روش ولتامتری چرخه‌ای کمتر از ۱۰ اهم بود.

پتانسیل ثابت نسبت به روش ولتامتری چرخه‌ای بیشتر بود که نشان‌دهنده مقاومت کمتر گرافن کاهش‌یافته بود که با آزمون EIS نیز اثبات شد.

نتیجه‌گیری

گرافن اکسید با روش ولتامتری چرخه‌ای بر زیرلایه مس رسوب‌نشانی و کاهش یافت. همچنین، در روش پتانسیل ثابت یک فرایند دو مرحله‌ای (قطره چکانی و کاهش GO با روش پتانسیل ثابت) برای رشد گرافن اکسید کاهش‌یافته بر مس به‌کاربرده شد. روش به‌کاربرده‌شده ساده، ارزان قیمت و سازگاری خوبی با محیط‌زیست داشت. نتیجه‌ها نشان داد که بهترین روش کاهش گرافن اکسید که در آن درصد کاهش گروه‌های عاملی بیشتر بود و بالاترین مقدار I_D/I_G را داشت، روش پتانسیل ثابت بود. همچنین، برپایه تصاویر SEM، بیشترین مقدار چروکیدگی متعلق به روش پتانسیل ثابت بود که نتیجه آن افزایش رسانایی است که آزمون EIS نیز این نتیجه را ثابت کرد.

مقادیر عامل‌ها با نرم افزار ZSimp Win و برازش نمودار انجام شد که نتیجه‌های مربوط در جدول ۲ آمده است.

جدول ۲ عامل‌های استخراج شده از نمودار EIS با مدار معادل برازش

شده

عامل	کاهش با روش ولتامتری چرخه‌ای	کاهش با روش پتانسیل ثابت
مقاومت سری معادل (ESR) (Ω)	۳,۵۴۳	۰/۱
مقاومت انتقال بار (Ω)	۷,۸۸۴	۰,۹۳۵
مقاومت واربرگ ($\Omega.s^{0.5}$)	۰,۶۲۵	۰,۴۷۸

برپایه مشاهدات SEM در روش پتانسیل ثابت یک ساختار منظم وجود داشته و توزیع یکنواختی از گرافن اکسید کاهش‌یافته بر زیرلایه مسی موجود بود که توانست نفوذ یون و انتقال الکترون‌ها از فصل مشترک زیرلایه مسی و گرافن اکسید کاهش‌یافته را آسان کند [۲۰ و ۲۱].

از طرفی طیف‌های XPS هم ثابت کرد که درصد کاهش گروه‌های عاملی موجود بر گرافن اکسید با روش

مراجع

- [1] Davies, A.; Yu, A.; CAN.; J. Chem. Eng. 89, 1342-1357, 2011.
- [2] Bhat, U.; Meti, S.; Mater.Res. Fou. 64, 181-189, 2020.
- [3] Horn, M.; Gupta, B.; MacLeod, J.M.; Liu, J.; Motta, N.; Curr. Opin. Green Sustain. Chem. 17, 42-48, 2019.
- [4] Yang, Z.; Tian, J.; Yin, Z.; Cui, C.; Qian, W.; Wei, F.; Carbon 141, 467-480, 2019.
- [5] Hilder, M.; Winther-Jensen, B.; Li, D.; Forsyth, M.; MacFarlane, D.R.; Phys.Chem. Chem. Phys. 13, 9187-9193, 2011.
- [6] Guo, .H.L.; Wang, X.F.; Qian, Q.Y.; Wang, F.B.; Xia, X.H.; ACS Nano 3, 2653-2659, 2009.
- [7] Chen, L.; Tang, Y.; Wang, K.; Liu, C.; Luo, S.; Electrochem. commun. 13, 133-137, 2011.
- [8] Liu, S.; Ou, J.; Wang, J.; Liu, X.,; Yang, S.; J. Appl. Electrochem. 41, 881-884, 2011.
- [9] Yu, H.; He, J.; Sun, L.; Tanaka, S.; Fugetsu, B.; Carbon 51, 94-101, 2013.
- [10] Kundu, M.; Liu, L.; J. Power Sources. 243, 676-681, 2013.
- [11] Lesiak, B.; Appl.; Surf. Sci. 452, 223-231, 2018.

- [12] Wong, S.I.; Lin, H.; Sunarso, J.; Wong, B.T.; Jia, B.; Proc SPIE Int Soc Opt Eng. 11201, 112010L, 2019.
- [13] Wei, A.; Mater. Res. Bull. 48, 2855-2860, 2013.
- [14] Okhay, O.; Tkach, A.; Staiti, P.; Lufano, F.; Electrochim. Acta. 353, 136540-136546, 2020.
- [15] Ferrari, A.C.; Phys. Rev. Lett. 97, 187401-187406, 2006.
- [16] Tuinstra, F.; Koenig, J.L.; J. Chem. Phys. 53, 1126-1130, 1970.
- [17] Jiang, Y.; Lu, Y.; Li, F.; Wu, T.; Niu, L.; Chen, W.; Electrochem. commun. 19, 21-24, 2012.
- [18] Park, S.; Ruoff, R.S.; Nat. Nanotechnol. 4, 217-223, 2009.
- [19] Shao, Y.; Wang, J.; Engelhard, M.; Wang, C.; Lin, Y.; J. Mater. Chem. 20, 743-748, 2010.
- [20] Stoller, M.D.; Park, S.; Zhu, Y.; An, J.; Ruoff, R.S.; Nano Lett. 8, 3498-3502, 2008.
- [21] Singh, A.; Ojha, A.K.; Chem. Phys. 530, 110607-110612, 2020.

تهیه و بررسی بازدارندگی خوردگی پلی(اپی کلروهیدرین) دارای NTO و $P(OH)_2$ بر فولاد ساده کربنی در محیط هیدروکلریک اسید

فریبرز اتابکی^۱ و شهرزاد جهانگیری^۲

۱. دانشیار شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

۲. دانشجوی دکترا دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران.

دریافت: مرداد ۹۹ بازنگری: آذر ۹۹ پذیرش: آذر ۹۹

چکیده

در این پژوهش ترکیب‌های ۳-نیترو-۱،۲،۴-تری‌آزول-۵-اون (NTO) و $P(OH)_2$ با استخلاف کلرید موجود در ترکیب پلی(اپی کلروهیدرین) (PECH)، جایگزین و بازده بازدارندگی این ترکیب‌ها برای فولاد غوطه‌ور در محیط یک مولار هیدروکلریک اسید بررسی شد. این ترکیب‌ها با روش‌های طیف‌سنجی فرسوخ تبدیل فوریه (FTIR) و رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR) و تجزیه عنصری (CHN) و تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-Vis) شناسایی شدند. همچنین، ویژگی ضدخوردگی این ترکیب در محلول اسیدی با آزمون‌های طیف‌سنجی رهنبدی الکتروشیمیایی (EIS) و قطبش بررسی شده است. نتیجه‌ها نشان داد که نمونه حاوی NTO و $P(OH)_2$ بیشینه مقدار بازدارندگی خوردگی را دارد. این بازده با افزایش غلظت بازدارنده در محلول اسیدی افزایش یافت که بیانگر غلبه سازوکار جذب در بهبود ویژگی بازدارندگی سامانه بود. همچنین، نتیجه‌های آزمون قطبش نشان داد که این بازدارنده‌ها در محیط اسیدی به صورت بازدارنده مخلوط عمل کرده و با جذب بر سطح فولاد در محیط خورنده هر دو واکنش آندی و کاتدی خوردگی را تحت تاثیر قرار دادند. نتیجه‌های به‌دست آمده از FE-SEM و EDS سطح نمونه فولادی غوطه‌ور در محلول هیدروکلریک اسید با و بدون بازدارنده‌ها، موید نتیجه‌های به‌دست آمده از ارزیابی‌های الکتروشیمیایی است.

واژه‌های کلیدی: ۳-نیترو-۱،۲،۴-تری‌آزول-۵-اون (NTO)، پلی(اپی کلروهیدرین) (PECH)، طیف‌سنجی رهنبدی

الکتروشیمیایی، قطبش

مقدمه

می‌گیرد، محلول‌های اسیدی است که شامل واحدهایی مانند اسیدشویی، تولید اسیدها و خطوط انتقال اسیدها است. از این رو، مطالعه خوردگی و بازدارندگی خوردگی در این محیط‌ها اهمیت دارد [۱ تا ۳]. هیدروکلریک اسید از

خوردگی یکی از چالش‌های دنیای امروز است که با اقتصاد، ایمنی و محیط‌زیست گره خورده است. یکی از محیط‌هایی که فولاد در آن در معرض خوردگی شدید قرار

شود و جذب شیمیایی از این راه انجام پذیرد [۱۷ و ۱۸]. بنابراین، می‌توان پیش‌بینی کرد که یک ترکیب آلی هرچه ناجوراتم‌ها و حلقه‌های آروماتیک بیشتری داشته باشد، ویژگی بازدارندگی بیشتری نیز خواهد داشت [۱۹ و ۲۰]. در این راستا، پژوهش‌های بسیاری پیرامون تهیه ترکیب‌های آلی حاوی ناجوراتم‌ها و حلقه‌های آروماتیک بسیار برای دستیابی به بازده بازدارندگی بالاتر در محیط‌های اسیدی انجام پذیرفته است [۲۱ تا ۲۴]. در این زمینه پژوهش‌های بسیاری انجام پذیرفته است که در ادامه به برخی از این پژوهش‌ها اشاره شده است. در پژوهشی بنعلی^۲ و همکارانش [۲۵] با جایگزین کردن گروه نفتیل^۳ به جای گروه فنیلی در مولکول دی‌فنیل‌تیواوره، به بررسی تغییر ویژگی بازدارندگی این ترکیب برای فولاد سردکارشده در محیط ۰/۵ مولار سولفوریک اسید پرداختند. نتیجه‌ها این پژوهش نشان داد که با افزودن ۰/۲ میلی‌مولار از بازدارنده حاوی گروه نفتیل به محلول اسیدی، بازده بازدارندگی تا حدود ۹۶٪ افزایش پیدا کرد. در پژوهشی دیگر راگمینی^۴ و همکارانش [۲۶] با افزودن گروه‌های متیل به ساختار شیمیایی ۵-(۲-متیل- H_{11} -بنزو[d]ایمیدازول-۱-یل)-متیل-۳،۴-اکسادی‌آزول-۲-تیول^۵ مشاهده کردند که با افزایش تعداد گروه‌های متیل در ساختار این بازدارنده آلی، بازده بازدارندگی آن در محلول ۰/۵ مولار سولفوریک اسید افزایش یافته است. این افزایش بازده می‌تواند به دلیل بزرگتر شدن مولکول این ترکیب آلی در اثر افزودن گروه‌های متیل بسیار بر ساختار شیمیایی آن باشد. در پژوهشی دیگر، دیوتا و همکارانش [۲۷] با جایگزینی گروه‌های فنیلی در ساختار ۲-فنیل‌بنزایمیدازول بازدارنده جدیدی تهیه کردند که بازده بازدارندگی فولاد غوطه‌ور در محیط ۱ مولار HCl را تا بیش

پرکاربردترین اسیدهایی است که در صنعت آبکاری، حلال‌سازی و اسیدشویی به کار برده می‌شود [۴ و ۵]. بنابراین، مطالعه خوردگی و رفتار بازدارندگی خوردگی در این محیط‌ها مهم است. یکی از ساده‌ترین و ارزان‌ترین روش‌های جلوگیری از خوردگی به‌کارگیری ترکیب‌های آلی یا معدنی است که به بازدارنده‌های خوردگی موسوم هستند [۶]. این ترکیب‌ها با افزوده‌شدن در حد بسیار کم (چند ppm) به الکترولیت خورنده می‌توانند با سازوکارهای متفاوتی از خوردگی فلزها و آلیاژها جلوگیری به‌عمل آورند [۷ تا ۹]. بیشتر پژوهش‌ها در این زمینه پیرامون بازدارندگی خوردگی در محلول‌های اسیدی بوده است به‌علت اینکه در این محیط‌ها به‌طور معمول لایه اکسیدی ایجادشده بر سطح فلز (لایه رویین) در الکترولیت حل و خوردگی آغاز می‌شود [۳ و ۱۰]. مهم‌ترین سازوکار بازدارنده‌ها در محلول اسیدی جذب فیزیکی و یا شیمیایی بر سطح فلز یا آلیاژ و ایجاد لایه‌های نانومتری بر سطح آن است. این لایه نازک از ترکیب‌های جذب‌شده بر سطح فلز موجب می‌شود که از حمله عوامل خورنده به اتم‌های قرار گرفته بر سطح فلز جلوگیری به‌عمل آید [۱۱]. این نوع جذب ناشی از انتقال بار و یا اشتراک الکترون بین مولکول بازدارنده و سطح فلز است. بنابراین، ساده‌ترین سازوکار بازدارندگی از راه جذب سطحی این ترکیب‌ها و انسداد مکان‌های فعال سطح است که موجب می‌شود از تماس سطح با محیط خورنده جلوگیری به‌عمل آید [۴ و ۱۲]. بازدارنده‌های آلی به‌طور معمول ناجوراتم‌های اکسیژن، نیتروژن، گوگرد و فسفر دارند [۱۳ و ۱۴] و جذب شیمیایی از راه انتقال الکترون از این اتم‌ها به اوربیتال‌های خالی موجود در اتم‌های واقع بر سطح فلز اتفاق می‌افتد [۱۵] و [۱۶]. همچنین، وجود حلقه‌های آروماتیک در ساختار مولکولی بازدارنده‌های آلی می‌تواند منجر به اشتراک‌گذاری الکترون‌های π موجود در این حلقه‌ها با اوربیتال خالی فلزها

1. Passive layer

2. Benali

3. Naphthyl

4. Rugmini

بخش تجربی

مواد مورد استفاده

در این پژوهش از فولاد ساده کربنی خریداری شده از شرکت فولاد مبارکه اصفهان استفاده شد. عناصر موجود در این فولاد در جدول ۱ گزارش شده است.

از ۹۰٪ افزایش داد. در این پژوهش، با جایگزینی ترکیب‌های ۳-نیترو-۱،۲،۴-تری‌آزول-۵-اون (NTO) و $P(OH)_2$ با کلرید موجود در ترکیب پلی (اپی کلروهیدرین) به بررسی ویژگی بازدارندگی این بازدارنده‌ها در محیط هیدروکلریک اسید پرداخته شد.

جدول ۱ عناصر موجود در فولاد ساده کربنی مورد استفاده

عنصر	Fe	V	Nb	Cu	Al	Ni	Si	P	Mn	Cr	S	C
درصد وزنی	مانده	۰/۰۰۲	۰/۰۰۳	۰/۰۱۱	۰/۰۵۴	۰/۲۷	۰/۰۱۳	۰/۰۱	۰/۱۹۲	۰/۰۰۶	۰/۰۰۶	۰/۰۵۳

حذف شدند. فرآورده پس از تبخیر فاز آلی و خالص‌سازی به دست آمد. در شکل ۱ طرحواره روش تهیه فرآورده PECH/NTO نشان داده شده است.

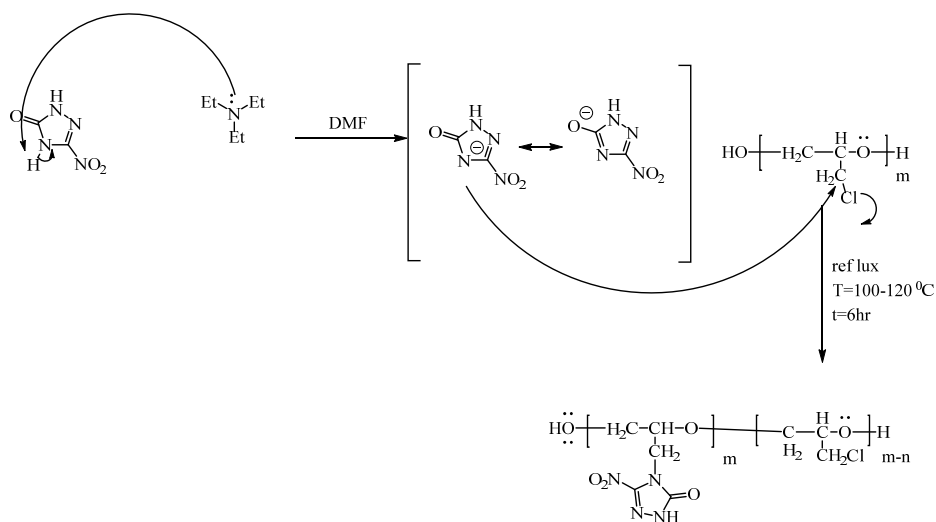
تهیه بازدارنده $PECH/NTO/P(OH)_2$

۰/۲ میلی‌مول فسفروس تری کلرید (PCl_3) با ۵ میلی‌لیتر حلال دی‌کلرومتان به یک بالن ۵۰ میلی‌لیتری مجهز به چگالنده و دماسنج و قیف تزریق افزوده شد. سپس ۱/۵ میلی‌مول محلول PECH/NTO و ۶ میلی‌مول تری‌اتیل‌آمین قطره‌قطره به آن تزریق شد. مخلوط واکنش در دمای ۵- تا صفر درجه سلسیوس قرار گرفت. پس از پایان تزریق مواد، مخلوط واکنش ۲ ساعت در دمای $20^\circ C$ قرار گرفت. سپس ۲ میلی‌لیتر آب مقطر به مخلوط واکنش تزریق شد و یک شبانه روز در دمای اتاق با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. پس از آن، مخلوط به دست آمده به یک قیف جداکننده منتقل شد. لایه آلی ۳ بار با آب مقطر شسته شد و در پایان فرآورده مورد نظر از فاز آلی استخراج و خشک شد. مسیر کلی تهیه بازدارنده $PECH/NTO/P(OH)_2$ در (شکل ۲) نشان داده شده است.

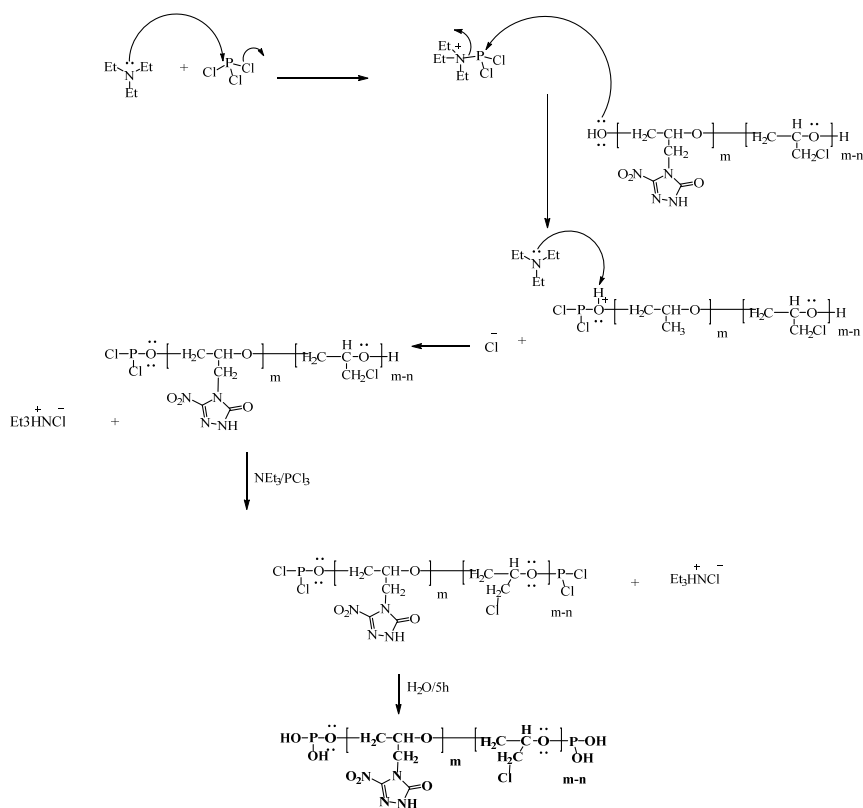
برای آماده‌سازی سطوح نمونه‌های فولادی، ابتدا سطح آن‌ها با سمباده‌های ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ پرداخت و سپس با استون چربی‌زدایی شدند. برای بررسی‌های الکتروشیمیایی به جز ناحیه (1×1) سانتی‌متر، بقیه قسمت‌ها با مخلوط بی‌زوکس-کلیفونی پوشش داده شد. ترکیب‌های فسفروس تری کلرید (PCl_3)، ۳-نیترو-۱،۲،۴-تری‌آزول-۵-اون (NTO) و پلی(اپی کلروهیدرین) (PECH) تولیدشده در دانشگاه صنعتی مالک اشتر و تری‌اتیل‌آمین (Et_3N) و دی‌متیل‌فرم‌آمید (DMF) از شرکت مرک آلمان خریداری شد.

تهیه بازدارنده PECH/NTO

۰/۱ میلی‌مول پلی(اپی کلروهیدرین) در ۵ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل‌فرم‌آمید (DMF) حل شد. سپس ۰/۱۵ میلی‌مول تری‌اتیل‌آمین و ۰/۱۵ میلی‌مول ۳-نیترو-۱،۲،۴-تری‌آزول-۵-اون (NTO) به آن افزوده شد. مخلوط واکنش به مدت ۶ ساعت در دمای $100^\circ C$ تا $120^\circ C$ با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس مخلوط واکنش به درون قیف جداکننده تزریق شد و NTO اضافی و حلال DMF با فاز آبی از فاز آلی



شکل ۱ طرحواره تهیه PECH/NTO



شکل ۲ طرحواره تهیه PECH/NTO/P(OH)₂

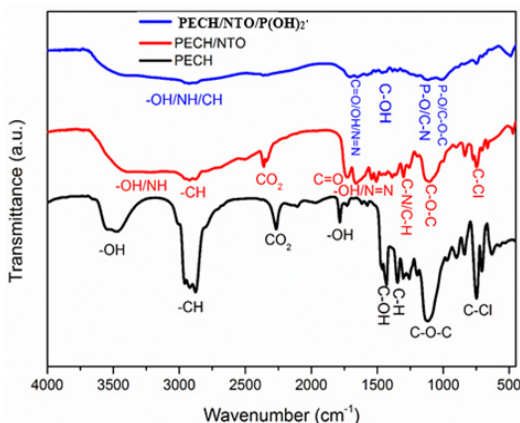
دستگاه‌های مورد استفاده

برای شناسایی ترکیب‌های آلی تهیه‌شده طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی (UV-Vis) به‌کارگرفته شد. طیف‌های FTIR با قرص‌های KBr از نمونه‌ها در گستره عدد موج 400 تا cm^{-1} با 4000 دستگاه Pekin-Elmer spectrometer به‌دست آمد. همچنین، بررسی طیف‌های UV-Vis نمونه‌ها با دستگاه Hitachi U-3010 UV-Vis spectrophotometer در گستره طول موج 200 تا 800 نانومتر انجام شد. برای ریخت‌شناسی سطح فولاد پس از غوطه‌وری در محیط با و بدون بازدارنده از میکروسکوپ الکترونی پوشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل MIRA TESCAN مجهز به سامانه EDS استفاده شد. آزمون‌های قطبش تافل و رهنبدی برپایه سامانه سه الکترودی انجام و از الکترود اشباع کالومل به‌عنوان الکترود مرجع و از الکترود گرافیت به‌عنوان الکترود کمکی استفاده شد. اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی با پتانسیواستات/گالوانواستات مدل PARSTAT 2273 صورت گرفت. الکترود کار پیش از انجام آزمایش برای رسیدن به حالت پایدار 20 دقیقه در محلول قرار گرفت. برای آزمون قطبش پتانسیل در گستره -250 میلی‌ولت از ناحیه کاتدی با نرخ 1 میلی‌ولت بر ثانیه، تا $+250$ میلی‌ولت در ناحیه آندی حول مقدار پتانسیل مدار باز (OCP) پویش شد. همه آزمایش‌ها در دمای ثابت از راه کنترل دما با حمام آب انجام شد. مقاومت قطبش با شیب نمودار پتانسیل بر حسب لگاریتم جریان محاسبه شد. آزمون رهنبدی الکتروشیمیایی در گستره فرکانسی 10 میلی‌هرتز تا 100 کیلوهرتز با پتانسیل متناوب 10 میلی‌ولت حول پتانسیل مدار باز انجام شد. از نرم افزار ZsimpWin برای برآزش داده‌های آزمایشگاهی بر مدار معادل الکتروشیمیایی استفاده شد.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی ترکیب‌های تهیه‌شده

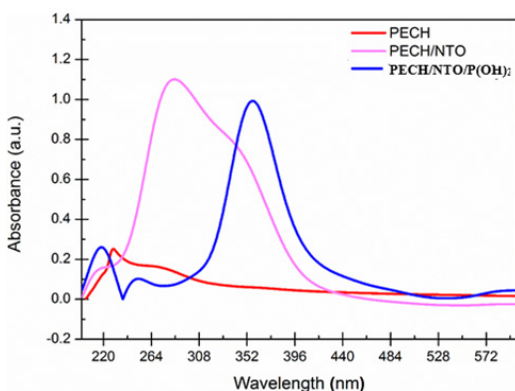
برای بررسی پیوندهای شیمیایی ایجادشده در ترکیب-های آلی تهیه‌شده، روش‌های FTIR، UV-Vis و NMR به‌کارگرفته شد. طیف‌های FTIR نمونه‌های PECH، PECH/NTO و $PECH/NTO/P(OH)_2$ در شکل ۱ نشان داده شده‌اند.



شکل ۱ طیف‌های FTIR مربوط به نمونه‌های PECH، PECH/NTO و $PECH/NTO/P(OH)_2$

در طیف FTIR نمونه PECH پیک واقع شده در عدد موج 1780 و 3475 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاش کششی و خمشی پیوندهای O-H موجود در ساختار شیمیایی ترکیب مربوط است [۲۸ و ۲۹]. پیک‌های واقع شده در 2876 و 2931 cm^{-1} نیز به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن و متقارن پیوندهای C-H در این ترکیب آلی است [۳۰]. پیک‌های پدیدار شده در 1123 ، 1348 و 1429 cm^{-1} نیز به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوندهای C-OH، خمشی پیوندهای C-H و کششی پیوندهای C-

برای تایید تشکیل موفقیت آمیز ترکیب آلی تهیه شده، طیف‌سنجی UV-Vis به‌کاربرده شده که نتیجه در شکل ۲ نشان داده شده است. برپایه این شکل، طیف UV-Vis مربوط به نمونه PECH دارای یک پیک در طول موج ۲۲۹ نانومتر و یک شانه در طول موج حدود ۲۲۷ نانومتر است که به ترتیب انتقال الکترونی $\pi \rightarrow \pi^*$ گروه‌های Cl-C و انتقال الکترونی $n \rightarrow \pi^*$ پیوندهای C-O را نشان می‌دهد [۳۱ و ۴۱]. در طیف مربوط به نمونه‌های PECH/NTO و PECH/NTO/P(OH)₂ محل وقوع شدن پیک اول به طول موج‌های کمتری جابجا شده است که موید جایگزینی استخلاف‌های کلراید با ترکیبات نیتروژن دار و فسفر دار است. به علاوه در این دو نمونه پیک جدیدی در طول موج حدود ۳۵۰ نانومتر قابل مشاهده است که می‌تواند مربوط به انتقال الکترونی $n \rightarrow \pi^*$ در پیوندهای N-O باشد [۴۲]. بنابراین، جایگزینی موفقیت آمیز شاخه‌های کلریدی در ترکیب‌های PECH/NTO و PECH/NTO/P(OH)₂ با آزمون UV-Vis نیز قابل اثبات است.



شکل ۲ طیف‌های UV-Vis نمونه‌های PECH، PECH/NTO و PECH/NTO/P(OH)₂

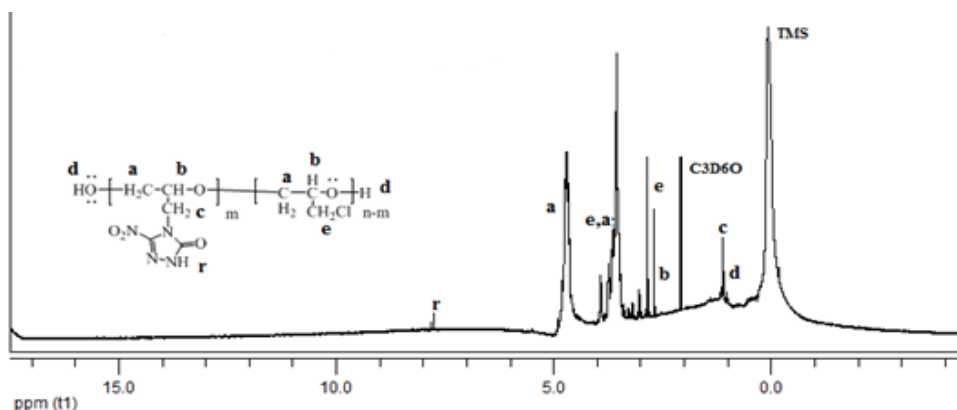
برپایه شکل ۳، طیف HNMR مربوط به نمونه PECH/NTO یک پیک در ناحیه ۷ تا ۷٫۸ ppm مربوط به

O-C است [۳۱]. پیک مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-Cl نیز در 748 cm^{-1} نمایان شده است [۳۲]. در طیف نمونه PECH/NTO، پیک پهن واقع شده در 3000 تا 3800 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای O-H و N-H است [۳۳]. ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H نیز موجب ایجاد پیک جذبی در 2874 و 2920 cm^{-1} شده است [۳۴]. پیک قرار گرفته در عدد موج 1720 cm^{-1} نیز می‌تواند به ارتعاش کششی پیوندهای C=O مربوط شود [۳۵]. پیک‌های مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای N=N، خمشی پیوندهای N-H و خمشی پیوندهای O-H در گستره عدد موج 1380 تا 1680 cm^{-1} قرار گرفته‌اند [۳۵ و ۳۶]. پیک واقع شده در 3475 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-N و ارتعاش خمشی پیوند C-H است [۳۷ و ۳۸]. وجود این پیک‌ها موید تشکیل پیوندهای نیتروژن دار در ساختار شیمیایی ترکیب آلی تهیه‌شده است. همچنین، پیک‌های واقع شده در 744 و 1103 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C-O-C و C-Cl است [۳۹].

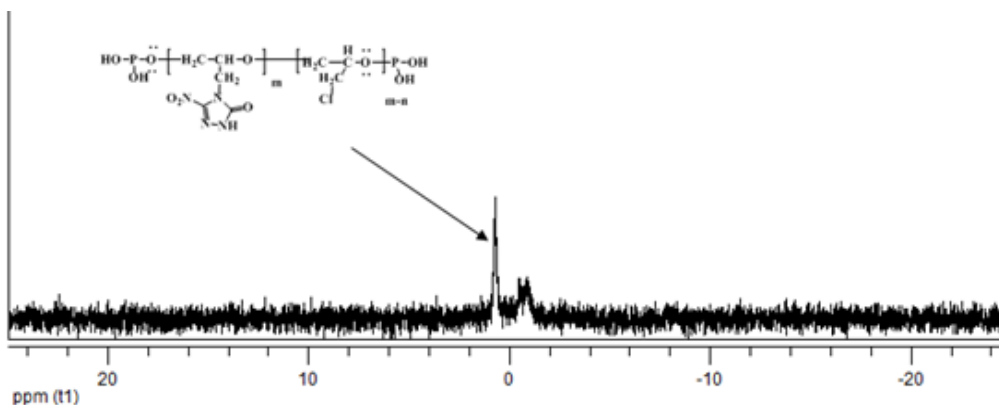
پیک بسیار پهن واقع شده در عدد موج‌های بالا در طیف FTIR مربوط به نمونه PECH/NTO/P(OH)₂ بیانگر وجود تعداد بسیار زیاد پیوندهای X-H (مانند O-H، N-H و C-H) در ساختار شیمیایی این ترکیب آلی است [۱۶]. افزون‌بر آن، پیک واقع شده در عدد موج 1700 cm^{-1} می‌تواند به ارتعاش کششی پیوندهای C=O و N=N و ارتعاش خمشی پیوند O-H مربوط باشد [۳۶]. ارتعاش‌های کششی متقارن و نامتقارن P-O و همچنین، ارتعاش‌های کششی پیوندهای C-N و C-O-C موجب ایجاد پیک‌های بسیار هم‌پوشانی کرده در گستره 1000 cm^{-1} تا 1200 cm^{-1} شده است [۴۰].

پیک ناحیه ppm ۱/۳ پروتون (d) مربوط به OH رانشان می‌دهد. برپایه شکل ۴، طیف PNMR مربوط به PECH/NTO/PCl₃ شکل‌گیری واسطه‌های متفاوت را نشان داده است در حالی که در پایان فرایند، فرآورده اصلی پیکی در ناحیه ppm ۰/۰۸۷ را نشان داده است.

پروتون (r)NH گروه تری‌آزول دارد. پیک ناحیه ppm ۳/۸ پروتون‌های (a,e) OCH₂ و CH₂Cl گروه PECH/NTO و پیک ناحیه ppm ۲/۵ پروتون (b) مربوط به OCH متصل به گروه تری‌آزول را نشان می‌دهد. پیک ناحیه ppm ۱/۸ پروتون (c) مربوط به NCH₂ متصل به PECH و NTO و



شکل ۳ طیف HNMR نمونه PECH/NTO



شکل ۴ طیف PNMR نمونه PECH/NTO / P(OH)₂

۳۸۰ مشاهده می‌شود که حداکثر تخریب آن نیز در دمای C° ۳۳۵ رخ داده است. وجود این پیک تخریبی به دلیل تجزیه پیوند اتری موجود در اسکلت بسیار است. برای ترکیب پلی(اپی کلروهیدرین) حاوی NTO سه مرحله کاهش وزن در گستره‌های ۱۶۰ تا C° ۲۵۰

بررسی و تفسیر تجزیه وزن‌سنجی گرمایی پلی(اپی کلروهیدرین) حاوی NTO با توجه به نمودار تجزیه وزن‌سنجی گرمایی مربوط به پلی(اپی کلروهیدرین) که در شکل ۵ آورده شده است، یک پیک تخریبی در گستره دمایی C° ۲۸۰ تا

تجزیه عنصری (CHNS) پلی(اپی کلروهیدرین حاوی NTO) داده‌های به‌دست آمده از تجزیه عنصری اطلاعات کمی مفیدی در مورد مقدار جایگزینی و قرارگیری گروه‌های موردنظر در ساختار بسیار را می‌دهد. مقدار نظری و درصد وزنی عناصر کربن، هیدروژن و نیتروژن برای پلی(اپی-کلروهیدرین) حاوی NTO در جدول ۲ آورده شده است. تفاوت درصد نظری و تجربی نیتروژن، بیانگر این است که ۲۴٫۲۶٪ از کلرهای موجود در ساختار پلی(اپی کلروهیدرین) با NTO جایگزین شده‌اند.

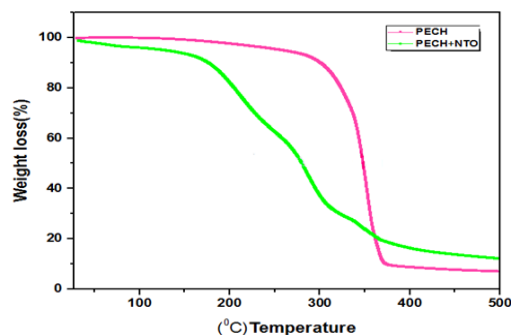
جدول ۲ نتیجه تجزیه عنصری بسیار تهیه‌شده PECH/NTO

تفاوت N نظری و عملی	N (wt %)		H (wt %)		C (wt %)	
	نظری	تجربی	نظری	تجربی	نظری	تجربی
۲۴٫۲۶٪	۳۰	۲۸٫۷	۶٫۸۸	۲٫۳	۴۷٫۹۷	۳۲

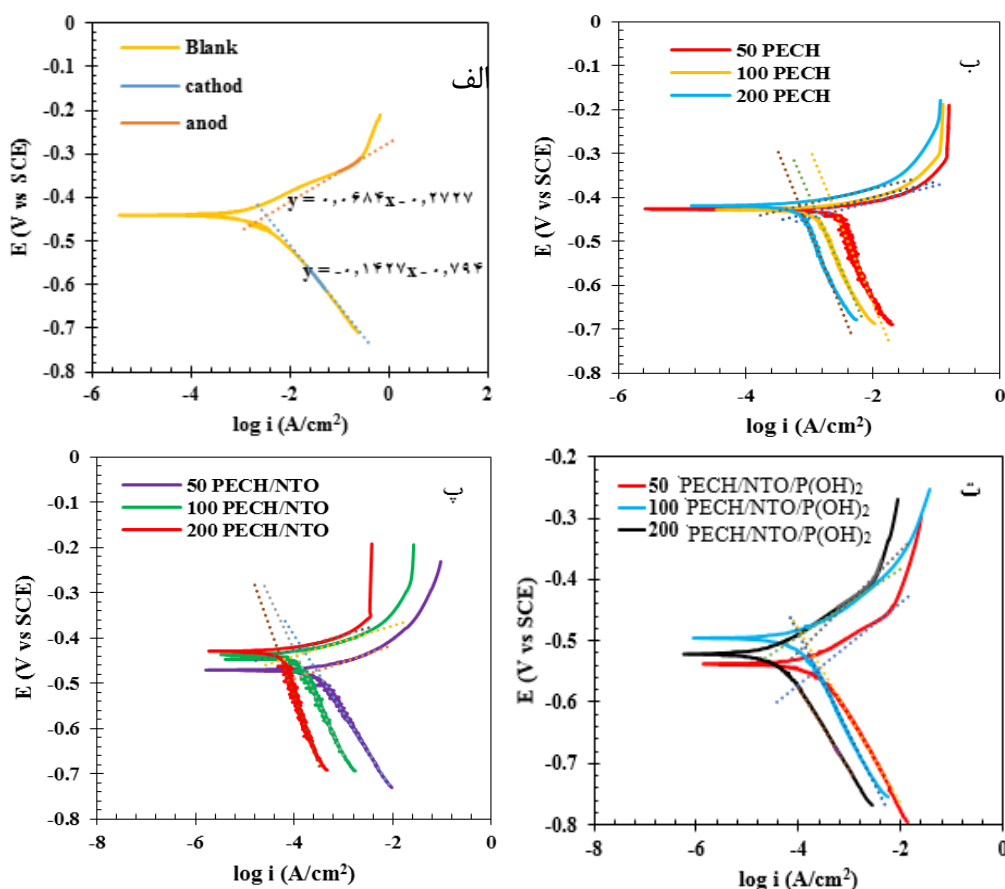
ارزیابی‌های الکتروشیمیایی

شکل ۶ نمودارهای قطبش کاتدی و آندی فولاد ساده کربنی غوطه‌ور در محلول ۱ مولار HCl در غیاب و در حضور غلظت‌های متفاوت (۵۰ ppm، ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm) از بازدارنده‌های PECH، PECH/NTO و PECH/NTO/P(OH)₂ در دمای محیط را نشان می‌دهد.

و ۲۶۵ تا ۳۲۱ C° و ۳۳۹ تا ۴۲۶ C° دیده می‌شود. نخستین کاهش وزن با بیشینه ۱۶۶ C° مربوط به تجزیه و تخریب NTO و خروج گاز نیتروژن از ترکیب است و دومین کاهش وزن با بیشینه ۲۷۲ C° مربوط به خروج گروه نیترو از NTO است و سومین کاهش وزن با بیشینه ۳۳۷ C° در اثر تخریب پیوندهای اتری در اسکلت بسیار است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، پلی(اپی کلروهیدرین) بیشترین پایداری گرمایی را دارد. کاهش وزن به میزان ۱۰٪ برای پلی(اپی کلروهیدرین) در دمای ۲۸۲ C° و برای پلی(اپی کلروهیدرین) حاوی NTO در دمای ۱۶۶ C° رخ داده است. با حضور ترکیب‌های نیتروژن‌دار و پرانرژی در پلی(اپی کلروهیدرین) سه شکست مشاهده می‌شود.



شکل ۵ نمودار آنالیز وزن‌سنجی گرمایی مربوط به PECH و PECH/NTO.



شکل ۶ نمودارهای قطبش فولاد ساده کربنی غوطه‌ور در محلول ۱ مولار HCl بدون بازدارنده (الف)، در حضور غلظت‌های متفاوت (۵۰ ppm، ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm) از بازدارنده PECH (ب)، در حضور غلظت‌های متفاوت (۵۰ ppm، ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm) از بازدارنده PECH/NTO (پ) و در حضور غلظت‌های متفاوت (۵۰ ppm، ۱۰۰ ppm و ۲۰۰ ppm) از بازدارنده PECH/NTO/P(OH)₂ (ت)

در معادله ۱، i_{corr}^0 و i_{corr}^i به ترتیب چگالی جریان خوردگی بدون و با حضور بازدارنده در محیط اسیدی است. همچنین، مقادیر مقاومت قطبش و نرخ خوردگی به ترتیب از معادله‌های ۲ و ۳ به دست آمده است.

$$R_p = (\beta_a \times \beta_c) / (2.303 \times i_{corr} \times (\beta_a + \beta_c)) \quad (2)$$

$$CR = 0.0016 \times i_{corr} \times (M.W) / d \quad (3)$$

در جدول ۳ عامل‌های به دست آمده از برون‌یابی تافل مربوط به آزمون قطبش شامل پتانسیل خوردگی (E_{corr})، چگالی جریان خوردگی (i_{corr})، شیب شاخه‌های آنودی (β_a) و کاتدی (β_c)، مقاومت قطبش (R_p)، بازده بازدارندگی (IE %) و نرخ خوردگی (CR) گزارش شده است. مقادیر بازده بازدارندگی با معادله ۱ به دست آمده است.

$$IE \% = 100 \times (i_{corr}^0 - i_{corr}^i) / i_{corr}^0 \quad (1)$$

در معادله ۳، M.W و d به ترتیب جرم مولکولی و چگالی فلز در حال خورده شدن است.

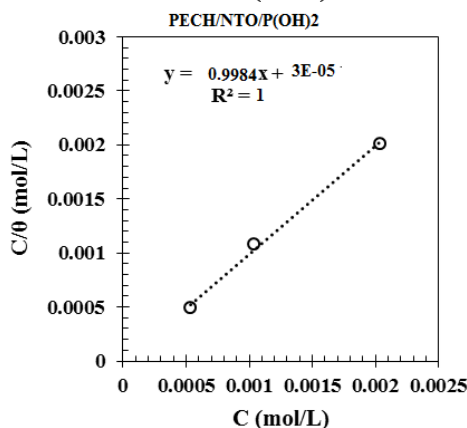
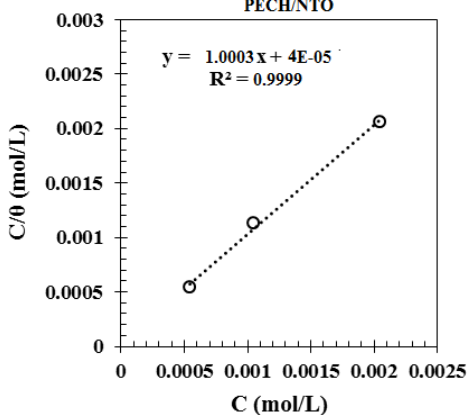
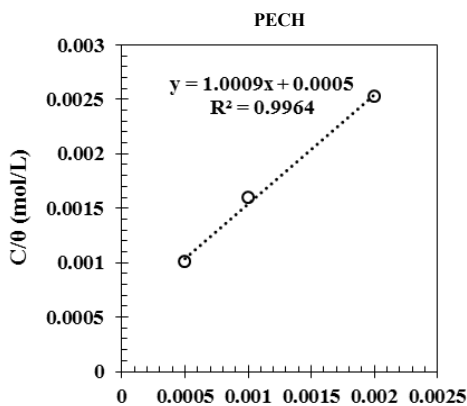
جدول ۳ عامل‌های به دست آمده از برون‌یابی تافلی شاخه‌های آندی و کاتدی در آزمون قطبش

CR (mmy)	% IE	β_a (v.dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (v.dec ⁻¹)	E_{corr} SCE (V)	R_p (ohm.cm ²)	i_{corr} (μ A/cm ²)	غلظت (ppm)	نمونه
۳۸,۵۱	-	۰,۰۶۸	۰,۱۴۳	-۰,۴۴	۵,۹۰	۳۳۹۲,۷۷	-	Blank PECH
۱۹,۳۸	۴۹,۶۷	۰,۰۳۶	۰,۳۵۲	-۰,۴۳	۸,۳۰	۱۷۰۷,۵۲	۵۰	
۱۴,۳۶	۶۲,۷۲	۰,۰۳۶	۰,۳۳۵	-۰,۴۲	۱۱,۱۶	۱۲۶۴,۷۹	۱۰۰	
۸,۰۵	۷۹,۱۹	۰,۰۳۴	۰,۳۶۱	-۰,۴۲	۱۹,۱۱	۷۰۵,۹۳	۲۰۰	
۲,۳۰	۹۴,۰۲	۰,۰۳۷	۰,۱۷۲	-۰,۴۷	۴۵,۱۵	۲۰۲,۸	۵۰	PECH/NTO
۱,۷۴	۹۵,۴۷	۰,۰۳۴	۰,۲۳۵	-۰,۴۳	۱۱۳,۵۷	۱۵۳,۵۶	۱۰۰	
۰,۶۷	۹۸,۲۶	۰,۰۳۱	۰,۳۰۳	-۰,۴۳	۳۴۴,۸۰	۵۸,۸۸	۲۰۰	
۲,۰۰	۹۴,۷۹	۰,۰۶۷	۰,۱۴۲	-۰,۵۴	۱۱۱,۸۵	۱۷۶,۷۰	۵۰	PECH/NTO/P(OH) ₂
۱,۱۵	۹۷,۰۰	۰,۰۵۵	۰,۱۶۳	-۰,۴۹	۱۷۵,۷۶	۱۰۱,۵۹	۱۰۰	
۰,۴۹	۹۸,۷۲	۰,۰۸۴	۰,۱۳۴	-۰,۵۲	۵۱۷,۸۸	۴۳,۳۹	۲۰۰	

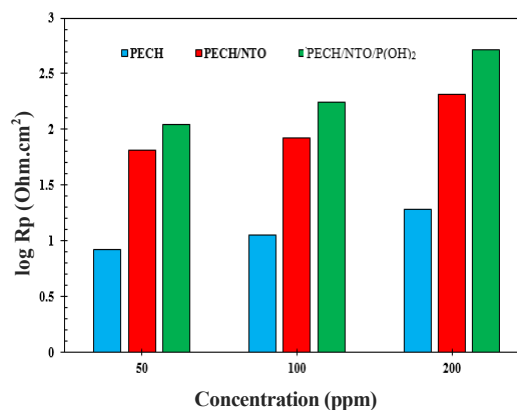
مربوط به مقاومت قطبش ترکیب‌های آلی مورد استفاده در شکل ۷ نشان داده شده است. برپایه شکل ۷ دیده می‌شود که مقاومت قطبش نمونه‌ها با افزایش غلظت بازدارنده‌ها افزایش یافته است. همچنین، مشاهده می‌شود که ترتیب افزایش مقاومت قطبش برای بازدارنده‌های مورد بررسی به صورت $PECH/NTO < PECH/NTO/P(OH)_2$ است. هم‌دماهای جذب می‌تواند اطلاعات بنیادی از برهم‌کنش‌های بین مولکول بازدارنده و سطح فلز را در اختیار بگذارد. با توجه به اینکه فرایند بازدارندگی ترکیب‌های آلی تهیه شده به دلیل جذب مولکول این ترکیب‌ها به سطح فلز و در نتیجه پوشش‌دادن سطح است، بنابراین، مقدار پوشش‌دهی سطح را می‌توان به طور مستقیم به کارایی بازدارندگی ربط داد (معادله ۴).

با توجه به شکل ۶ و جدول ۳، هر دو شاخه آندی و کاتدی خوردگی الکتروود با افزایش غلظت بازدارنده تحت تاثیر قرار گرفته و چگالی جریان آن‌ها کاهش یافته است. بنابراین، افزودن این بازدارنده‌ها موجب کاهش انحلال آندی فلز و همچنین، به تاخیر افتادن واکنش کاهش هیدروژن (واکنش کاتدی) شد. فرایندهای الکتروشیمیایی بر سطح فلز بستگی به جذب بازدارنده دارد که این جذب به ساختار مولکولی بازدارنده مرتبط است. مشاهده می‌شود که بازدهی بازدارنده‌ها با افزایش غلظت افزایش می‌یابد که بیانگر جذب بیشتر مولکول‌های بازدارنده بر سطح و در نتیجه پوشش گسترده‌تر سطح با مولکول‌های ترکیب‌های آلی است. بنابراین، این ترکیب‌ها به عنوان بازدارنده‌های جذبی عمل می‌کنند. هیچ روند مشخصی در تغییرهای E_{corr} در حضور غلظت‌های متفاوت بازدارنده‌ها مشاهده نشد که این بیانگر حاکم بودن سازوکار بازدارندگی مختلط است. برای مقایسه بهتر عملکرد بازدارندگی این بازدارنده‌ها، نمودار ستونی

با یکدیگر نداشته‌اند [۴۳]. نتیجه‌های ترمودینامیکی به‌دست آمده با به‌کارگیری مدل لانگمویر در جدول ۴ گزارش شده است.



شکل ۸ تغییرهای C/θ بر حسب غلظت بازدارنده برای بررسی مدل جذب لانگمویر



شکل ۷ تغییرهای مقاومت قطبش بازدارنده‌های PECH، PECH/NTO و PECH/NTO/P(OH)₂ در غلظت‌های متفاوت

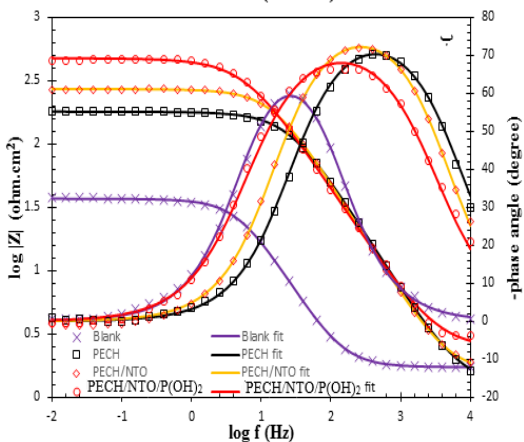
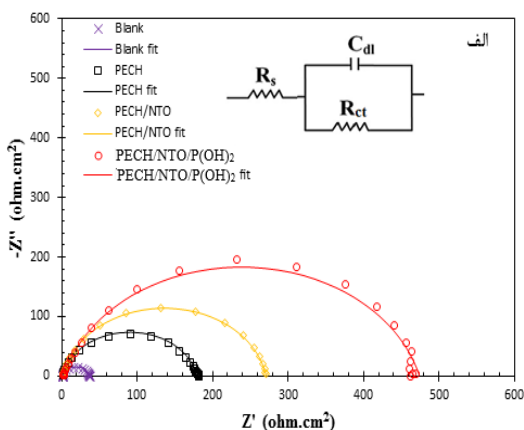
$$\theta = IE \% / 100 \quad (۴)$$

در معادله ۴، θ پوشش‌دهی سطح و $IE \%$ بازده بازدارندگی است. از مقادیر پوشش‌دهی سطح به‌دست آمده از اندازه‌گیری‌های آزمون قطبش برای به‌دست آوردن هم‌دمای جذب استفاده می‌شود. هم‌دمای جذب لانگمویر یکی از پرکاربردترین مدل‌های ترمودینامیکی است که معادله آن به‌صورت معادله ۵ بیان شده است.

$$KC = (1-\theta) / \theta \quad (۵)$$

که در آن، K و C به ترتیب مقدار ثابت جذب لانگمویر و غلظت بازدارنده است. در شکل ۸ تغییرهای C/θ بر حسب غلظت بازدارنده برای بررسی مدل جذب لانگمویر رسم شده است. برپایه شکل ۸، در هر سه بازدارنده نمودارهای C/θ بر حسب غلظت خطوط مستقیمی با شیب به تقریب واحد به‌دست آمده‌اند که نشان می‌دهد فرایند جذب از الگوی هم‌دمای جذب لانگمویر پیروی می‌کند. بنابراین، برپایه پیش فرض‌های مدل لانگمویر می‌توان ادعا کرد که جذب بازدارنده‌ها بر سطح به صورت تک لایه بوده، مناطق جذب تمایل یکسانی به جذب ترکیب‌های آلی داشته و مولکول‌های جذب‌شونده برهم‌کنشی

بازدارنده‌ها به عمل آمد که نتیجه‌ها در شکل ۹ نشان داده شده است.



شکل ۹ نمودارهای نایکوئیست (الف) و باد (ب) مربوط به فولاد غوطه‌ور در محیط اسیدی بدون بازدارنده و با ۲۰۰ ppm از بازدارنده‌های موردبررسی

شکل ۹-الف نمودار نایکوئیست فولاد ساده کربنی را در محلول یک مولار HCl بدون بازدارنده و با ۲۰۰ ppm از بازدارنده‌های PECH، PECH/NTO و PECH/NTO/P(OH)₂ نشان می‌دهد. هر یک از نمودارها یک نیم‌دایره خازنی را نشان می‌دهد که مربوط به مقاومت انتقال بار و خازن لایه دوگانه الکتریکی است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، نمونه بدون بازدارنده نیم‌دایره‌ای با کمترین شعاع و

جدول ۴ نتیجه‌های به‌دست آمده از مدل هم‌دمای لانگمویر برای جذب بازدارنده‌های مورد مطالعه بر سطح فولاد

ΔG_{ads} (kJ/mol)	K_{ads} (l/mol)	نمونه
-۲۸٫۴۹	۲۰۰۰	PECH
-۳۹٫۳۳	۲۵۰۰	PECH/NTO
-۳۵٫۷۵	۳۳۳۳٫۳	PECH/NTO/P(OH) ₂

در جدول ۴ مقدار ΔG_{ads} از معادله ۶ به‌دست آمده است [۴۴].

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln (55.5 K_{ads}) \quad (۶)$$

که در آن، مقادیر R و T به ترتیب ثابت جهانی گازها و دمای مطلق (بر حسب کلونین) است مقادیر منفی ΔG_{ads} در جدول ۳ بیانگر آن است که جذب بازدارنده‌ها بر سطح فولاد از نظر ترمودینامیکی فرایندی خودبه‌خودی است. همچنین، منفی‌تر بودن مقدار این عامل در نمونه PECH/NTO/P(OH)₂ بیانگر آن است که سهولت جذب این بازدارنده نسبت به دو بازدارنده دیگر بیشتر است. افزون‌بر آن، مقادیر بالای به‌دست آمده برای K_{ads} نشان‌دهنده تمایل ترمودینامیکی بالای این بازدارنده‌ها به جذب بر سطح فلز است [۴۵]. می‌دانیم که اگر مقدار قدر مطلق ΔG_{ads} به‌دست آمده برای یک جذب‌شونده بر جاذب مساوی یا کمتر از ۲۰ kJ/mol باشد، فرایند جذب یک فرایند فیزیکی و اگر این مقدار مساوی یا بیشتر از ۴۰ kJ/mol باشد، جذب شیمیایی سازوکار غالب جذب است [۴۶]. با توجه به مقادیر گزارش‌شده در جدول ۳، مشاهده می‌شود که مقدار قدر مطلق ΔG_{ads} برای هر سه بازدارنده مقداری بین ۲۰ تا ۴۰ kJ/mol است که این به معنی حاکم بودن سازوکار جذب فیزیکی-شیمیایی در هر سه بازدارنده است. برای بررسی دقیق‌تر سازوکار بازدارندگی ترکیب‌های آلی تهیه‌شده، آزمون EIS بر فولاد غوطه‌ور در محیط اسیدی با و بدون

معادل مورد استفاده برای این مدل سازی در شکل ۹-الف نمایش داده شده است. در این مدار معادل، R_{ct} مقاومت انتقال بار، Q_{dl} عنصر فاز ثابت مربوط به لایه دوگانه و R_s مقاومت محلول است. برای همخوانی صحیح مدار معادل با داده‌های آزمایشگاهی رهنبدی، لازم است از عنصر فاز ثابت به جای خازن ایده‌آل استفاده شود. علت این جایگزینی در بسیاری از موارد مربوط به ناهمگنی سطح در اثر زبری میکروسکوپی سطح الکتروود است. همخوانی داده‌های به دست آمده از آزمایش با داده‌های به دست آمده از مدل سازی الکتروشیمیایی در شکل ۹ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نتیجه‌های به دست آمده از مدل سازی با نتیجه‌های آزمایشگاهی به خوبی همخوانی دارد که این به معنای درستی نتیجه‌های به دست آمده از این مدل سازی است. نتیجه‌های به دست آمده از این همخوانی در جدول ۵ نشان داده شده است.

بازدارنده $PECH/NTO/P(OH)_2$ نیم‌دایره‌ای با بیشینه شعاع را دارد. همچنین، پس از $PECH/NTO/P(OH)_2$ برای فولاد غوطه‌ور در محیط حاوی $PECH/NTO$ و $PECH$ قطر شعاع نیم‌دایره کوچکتر می‌شود. این نتیجه نشان می‌دهد که حضور بازدارنده در محیط اسیدی مقاومت انتقال بار برای شروع و ادامه فرایند خوردگی را افزایش می‌دهد و بازدارنده $PECH/NTO/P(OH)_2$ بیشینه مقاومت در برابر خوردگی را موجب می‌شود. همچنین، رهنبدی در کمترین بسامد (شکل ۹-ب) که نماینده مقاومت کلی سامانه در برابر خوردگی است نیز همین روند را برای بازدارنده‌های مورد بررسی نشان داده است. با توجه به تک قله‌ای بودن منحنی‌های باد-زاویه فاز می‌توان نتیجه گرفت که می‌بایست از مدار معادل تک ثابت زمانه برای مدل سازی الکتروشیمیایی داده‌های به دست آمده استفاده کرد. مدار

جدول ۵ نتیجه‌های به دست آمده از مدل سازی داده‌های آزمون رهنبدی بر مدار معادل الکتروشیمیایی تک ثابت زمانه

نمونه‌ها	R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	CPE_{dl} ($S \cdot sec^n / cm^2$)	n	R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	C_{dl} (F / cm^2)	η (%)
شاهد	۱,۴۵	8.89×10^{-6}	۰,۸۳	۳۵,۶	1.41×10^{-5}	-
PECH	۱,۳۹	6.98×10^{-6}	۰,۸۵	۱۷۹,۹	1.36×10^{-5}	۷۹,۷
PECH/NTO	۲,۲۱	7.69×10^{-6}	۰,۸۵	۳۰۴,۶	1.06×10^{-5}	۸۸,۳
PECH/NTO/P(OH) ₂	۲,۲۸	3.94×10^{-6}	۰,۸۷	۴۶۳,۴	7.45×10^{-6}	۹۲,۳

همان‌طور که در جدول ۵ قابل مشاهده است ترتیب بیشینه مقاومت انتقال بار به صورت $PECH/NTO/P(OH)_2 < PECH < PECH/NTO <$ شاهد است که این نتیجه، نتیجه‌های به دست آمده از آزمون قطبش را تایید می‌کند. همچنین، مشاهده می‌شود که با ترتیب گفته شده در بالا مقدار خازن لایه دوگانه کاهش می‌یابد. این کاهش ظرفیت خازن لایه دوگانه نشان می‌دهد که مولکول‌های بازدارنده جایگزین مولکول‌های آب بر سطح فلز می‌شوند. بنابراین، با توجه به کم‌تربودن ثابت دی‌الکتریک مولکول‌های آلی نسبت به مولکول‌های آب، کاهش ظرفیت خازن لایه دوگانه در اثر جذب بازدارنده بر سطح فولاد قابل توجیه است. همچنین، در

در جدول ۵ مقدار بازده بازدارندگی (η %) با معادله ۷ به دست آمده است.

$$\eta \% = 100 \times (R_{ct}^i - R_{ct}^0) / R_{ct}^i \quad (7)$$

که در آن، R_{ct}^i و R_{ct}^0 به ترتیب مقاومت انتقال بار با و بدون حضور بازدارنده است. همچنین، ظرفیت خازن معادل لایه دوگانه الکتریکی (C_{dl}) از معادله ۸ به دست آمده است.

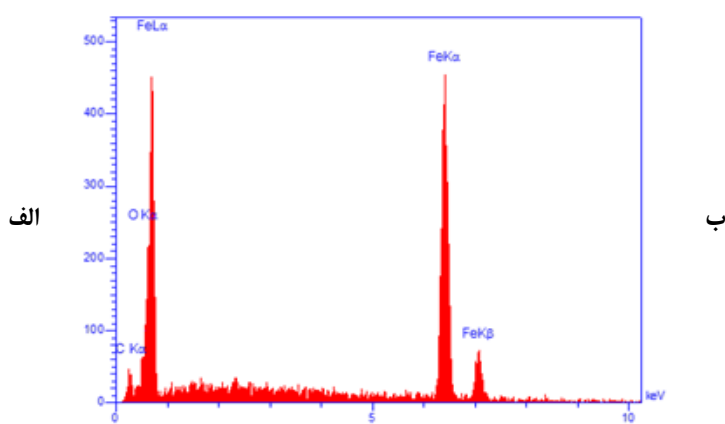
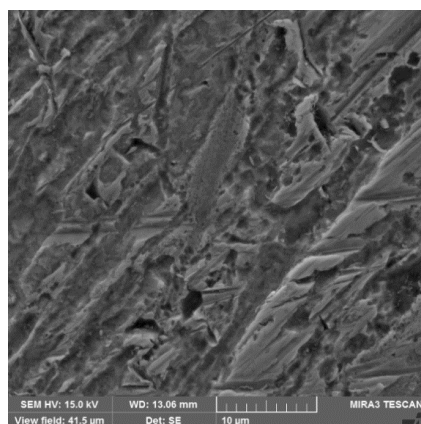
$$C_{dl} = CPE_{dl}^{1/n} \cdot ((R_s \cdot R_{ct}) / (R_s + R_{ct}))^{(1-n)/n} \quad (8)$$

۱۰-پ) مشاهده می‌شود که نایکناختی سطح کاهش یافته و سطح فولاد به نسبت صاف می‌شود. این به معنای کاهش شدت حمله عوامل خوردنده به سطح فولاد به دلیل ایجاد لایه-ای از فراورده‌ها برپایه بازدارنده مورد استفاده بر سطح الکتروده است. وجود عناصر کربن و کلر در طیف EDS (شکل ۱۰-۱) مویذ جذب ترکیب آلی بر سطح فولاد است. با این وجود لایه تشکیل شده به دلیل ضخامت بسیار کم بازده بازدارندگی کمی ایجاد کرده است. در حضور بازدارنده PECH/NTO توجه به افزایش ضخامت لایه ایجاد شده و تشکیل فیلمی به نسبت متراکم بر سطح فولاد، بازده بازدارندگی افزایش یافته است. در شکل ۱۰-۱-ث این فیلم بر سطح قابل مشاهده است و وجود عنصر نیتروژن در طیف EDS مربوط به این نمونه مویذ تشکیل این فیلم محافظ است. در الکترولیت حاوی بازدارنده PECH/NTO/P(OH)₂ تراکم لایه ایجاد شده بر سطح فولاد افزایش یافته است که این افزایش می‌تواند به دلیل وجود ناجوراتم فسفر در ساختار ترکیب این ماده باشد که در طیف EDS نیز قابل مشاهده است. افزایش تراکم فیلم ایجاد شده بازده بازدارندگی را افزایش داده و اثر محافظت‌کنندگی بیشتری از سطح فولاد داشته است.

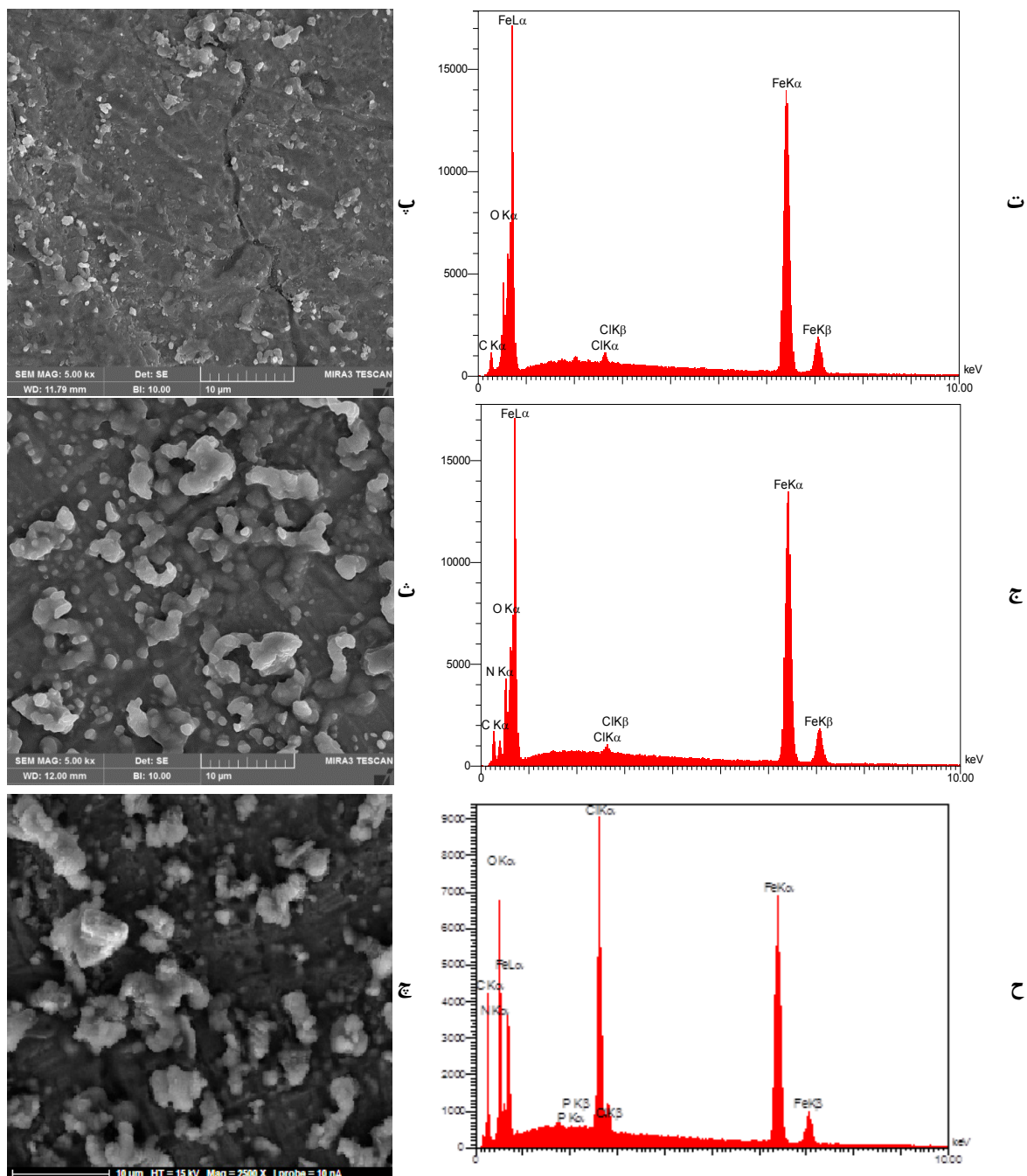
حضور بازدارنده با بازده بازدارندگی بالاتر، عامل توانی عنصر فاز ثابت (n) افزایش یافته است که نشان‌دهنده افزایش میزان همگنی و یکنواختی سطح در حضور این بازدارنده‌ها و نزدیک شدن ظرفیت عنصر فاز ثابت به حالت خازنی ایده‌آل است. افزایش مقاومت انتقال بار و کاهش میزان ثابت خازنی می‌تواند نمایانگر کاهش میزان خوردگی سطح فولاد در محلول اسیدی و بازدارندگی مناسب ترکیب‌های آلی تهیه شده باشد.

ریخت‌شناسی سطح

برای ریخت‌شناسی و تجزیه عنصری سطح نمونه فولادی غوطه‌ور در محلول هیدروکلریک اسید حاوی و فاقد بازدارنده‌ها، بررسی سطحی با میکروسکوپ پوششی الکترونی گسیل میدان (FE-SEM) و آزمون EDS انجام شد (شکل ۱۰-۱). در شکل ۱۰-الف مشاهده می‌شود که فولاد غوطه‌ور در محیط اسیدی فاقد بازدارنده به شدت مورد حمله عوامل خوردنده موجود در الکترولیت قرار گرفته و سطحی به‌طور کامل غیریکنواخت و زبر ایجاد کرده است. نبود ناجوراتم‌ها در بازدارنده (طیف EDS در شکل ۱۰-ب) و نبود فراورده‌های جذب بازدارنده بر سطح فولاد، مویذ نبود بازدارندگی در این نمونه است. با افزودن بازدارنده PECH به محلول (شکل



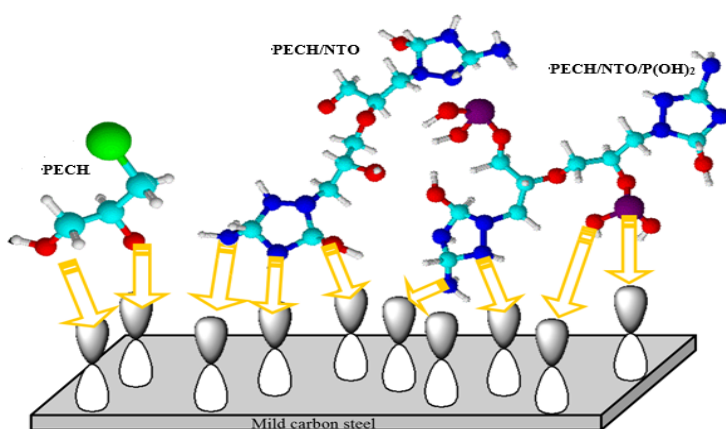
شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپی و طیف‌های EDS نمونه شاهد (الف و ب)، محلول حاوی بازدارنده PECH (پ و ت)، محلول حاوی بازدارنده PECH/NTO (ث و ج) و محلول حاوی بازدارنده PECH/NTO/P(OH)₂ (چ و ح)



ادامه شکل ۱۰ تصاویر میکروسکوپی و طیف‌های EDS نمونه شاهد (الف و ب)، محلول حاوی بازدارنده PECH (پ و ت)، محلول حاوی بازدارنده PECH/NTO (ث و ج) و محلول حاوی بازدارنده PECH/NTO/P(OH)₂ (چ و ح)

بنابراین، کوچک بودن مولکول موجب پوشاندگی اندک سطح و تراکم کم لایه محافظتی بر سطح الکتروود شده است. در محلول حاوی PECH/NTO افزایش قابل توجه تعداد ناجوراتمها، افزوده شدن ناجوراتم نیتروژن به ترکیب، وجود حلقه‌های حاوی کربن و نیتروژن و همچنین، بزرگتر شدن مولکول ترکیب شیمیایی تهیه شده، جذب شونده‌گی و در نتیجه بازده بازدارندگی این ترکیب را به شکل قابل توجهی افزایش داده است که اثر آن در نتیجه‌های آزمون‌های الکتروشیمیایی مشاهده شد. همان‌طور که گفته شد، ناجوراتم فسفر با توجه به داشتن چگالی الکترونی بالا می‌تواند به‌عنوان یک الکترون‌دهنده بسیار قوی عمل کرده و جذب سطحی بازدارنده را افزایش دهد. با افزودن بازدارنده PECH/NTO/P(OH)₂ به الکتروولیت، وجود ناجوراتم فسفر موجب جذب شیمیایی مستحکم‌تر ترکیب تهیه شده بر سطح فولاد شد. این بهبود جذب در نتیجه‌های ترمودینامیکی به‌دست آمده از هم‌دمای جذب لانگمویر مشاهده شد. این بهبود جذب موجب افزایش مقاومت به خوردگی و تراکم فیلم رویین بر سطح فولاد شده است.

به‌طور کلی ثابت شده که بازده بازدارندگی یک بازدارنده به چهار عامل وابسته است. این عامل‌ها شامل تعداد و نوع ناجوراتم‌های موجود در بازدارنده، تعداد حلقه‌های بنزنی، اندازه مولکولی و حلالیت بازدارنده در محیط مورد استفاده است [۴۷]. بنابراین، با افزایش تعداد ناجوراتم‌ها و حلقه‌های بنزنی و همچنین، افزایش اندازه بازدارنده می‌توان بازده بازدارندگی ترکیب تولیدی را افزایش داد. همچنین، با افزایش چگالی الکترونی موجود بر ناجوراتم، جذب شیمیایی ترکیب آلی حاوی آن ناجوراتم افزایش می‌یابد. بنابراین، ترتیب بهبود ویژگی بازدارندگی در ترکیب‌های حاوی ناجوراتم‌های متفاوت به‌صورت، اکسیژن > گوگرد > نیتروژن > فسفر است. بنابراین، وجود فسفر در ترکیب آلی می‌تواند جذب شیمیایی آن ترکیب بر سطح فلزی را به صورت قابل توجهی افزایش دهد. در شکل ۱۱ طرحواره‌ای از سازوکار بازدارندگی ترکیب‌های آلی تهیه شده، نشان داده شده است. از شکل ۱۱ مشاهده می‌شود که در نمونه PECH وجود دو ناجوراتم اکسیژن در ساختار این ترکیب آلی می‌تواند منجر به جذب آن بر سطح فولاد شود.



شکل ۱۱ طرحواره‌ای از سازوکار بازدارندگی ترکیب‌های آلی مورد مطالعه

نتیجه گیری

مقاومت انتقال بار در حضور بازدارنده‌ها افزایش و ظرفیت خازن لایه دوگانه الکتریکی کاهش یافت که نشان‌دهنده جایگزینی مولکول‌های بازدارنده به جای مولکول‌های آب جذب‌شده بر سطح الکتروود بود و مقادیر منفی انرژی آزاد گیبس بیانگر جذب خودبه‌خودی مولکول‌های بازدارنده بر سطح بود. همچنین، از نتیجه‌های به‌دست آمده از FE-SEM و EDS مشاهده شد که فولاد غوطه‌ور در محیط اسیدی فاقد بازدارنده، به‌شدت مورد حمله عوامل خوردنده موجود در الکترولیت قرار گرفت و سطحی به‌طور کامل غیریکنواخت و زبر ایجاد داشت. با افزودن بازدارنده به محلول، نایکنواختی سطح کاهش یافت و سطح فولاد به نسبت صاف شد. این به معنای کاهش شدت حمله عوامل خوردنده به سطح فولاد به‌دلیل ایجاد لایه‌ای از فراورده‌ها برپایه بازدارنده به‌کارگرفته شده بر سطح الکتروود بود که ترتیب بازدارندگی آن‌ها به صورت $PECH > PECH/NTO/P(OH)_2$ بود.

ترکیب‌های تهیه‌شده با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) و رزونانس مغناطیس هسته‌ای (NMR) و تجزیه عنصری (CHN) و تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش (UV-Vis) مورد بررسی قرار گرفته‌اند. همچنین، بازده بازدارندگی این ترکیب‌ها با آزمون‌های الکتروشیمیایی بررسی و مشاهده شد که با افزایش غلظت بازدارنده‌ها سازوکار جذب مقاومت به خوردگی افزایش پیدا کرد. نتیجه‌های آزمون‌های الکتروشیمیایی نشان داد که ترتیب بازده بازدارندگی نمونه‌های تهیه‌شده به‌صورت $PECH < PECH/NTO < PECH/NTO/P(OH)_2$ بود و بازدارنده‌ها، چگالی جریان هردو بخش آندی و کاتدی تافل را کاهش دادند. بنابراین، سازوکار بازدارندگی را می‌توان از نوع مختلط برشمرد. برپایه محاسبه‌های ترمودینامیکی جذب بازدارنده بر سطح به‌صورت فیزیکی-شیمیایی بود و از الگوی جذب لانگمویر پیروی کرده بود.

مراجع

- [1] Mousavi, M.; Mohammadalizadeh, M.; Khosravan, A.; Corros. Sci. 53, 3086-3091, 2011.
- [2] Jokar, M.; Farahani, T.S.; Ramezanzadeh, B.; J. Taiwan Inst. Chem. E. 63, 436-452, 2016.
- [3] Hamadi, L.; Mansouri, S.; Oulmi, K.; Kareche, A.; Egypt. J. Pet. 27, 1157-1165, 2018.
- [4] Chugh, B.; Singh, A.K.; Thakur, S.; Pani, B.; Pandey, A.K.; Lgaz, H.; Chung, I.M.; Ebenso, E.E.; J. Phys. Chem. C. 123, 22897-22917, 2019.
- [5] Mazhar, A.A.; Arab, S.T.; Noor, E.A.; J. Appl. Electrochem. 31, 1131-1140, 2001.
- [6] Saji, V.S.; Recent Patents on Corrosion Science. 2, 6-12, 2010.
- [7] Umoren, S.A.; Solomon, M.M.; Obot, I.B.; Suleiman, R.K.; J. Ind. and Eng. Chem. 76, 91-115, 2019.
- [8] Atabaki, F.; Jahangiri, Sh.; Sadati, Z.; Advanced Materials and Novel Coatings 6, 1669-1679, 2018.
- [9] Atabaki, F.; Jahangiri, Sh.; Pahnava, Z.; Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 55, 1161-1172, 2019.
- [10] Shahmoradi, A.R.; Talebibahmanbigloo, N.; Javidparvar, A.A.; Bahlakeh, G.; Ramezanzadeh, B.; J. Mol. Liq. 304, 112751, 2020.
- [11] Verma, C.; Ebenso, E.E.; Bahadur, I.; Quraishi, M.A.; J. Mol. Liq. 266, 577-590, 2018.
- [12] Rani, B.E.A.; Basu, B.B.J.; Int. J. Corros. 2012, 1-15, 2012.
- [13] Atabaki, F.; Noorollahy Bastam, N.; Hafizi-Atabak, H.M.R.; Radvar, M.; Jahangiri, Sh.; IJCCE. 1, 2020.
- [14] Atabaki, F.; Jahangiri, Sh.; J. Appl. Chem.

- 11, 67-74, 2017.
- [15] Krim, O.; Messali, M.; Hammouti, B.; Elidrissi, A.; Khaled, K.; Salghie, R.; Lgaze, H.; Portug. Electrochim. Acta. 34, 213-229, 2016.
- [16] Javidparvar, A.A.; Naderi, R.; Ramezanzadeh, B.; J. Hazard. Mater. 389, 122135, 2020.
- [17] Loto, R.T.; Loto, C.A.; Fedotova, T.; Int. J. Electrochem. Sci. 7, 10763–10778, 2012.
- [18] Obot, I.B.; Obi-Egbedi, N.O.; Umoren, S.A.; Int. J. Electrochem. Sci. 4, 863–877, 2009.
- [19] Ahmed, S.K.; Ali, W.B.; Khadom, A.A.; Int. J. Ind. Chem. 10, 159–173, 2019.
- [20] Salman, M.; Ansari, K.R.; Haque, J.; Srivastava, V.; Quraishi, M.A.; Mazumder, M.A.J.; J. Heterocycl. Chem. 57, 2157–2172, 2020.
- [21] Al-Baghdadi, S.B.; Hashim, F.G.; Salam, A.Q.; Abed, T.K.; Gaaz, T.S.; Al-Amiery, A.A.; Kadhum, A.A.H.; Reda, K.S.; Ahmeda, W.K.; Results. Phys. 8, 1178–1184, 2018.
- [22] Ahmed, M.H.O.; Al-Amiery, A.A.; Al-Majedy, Y.K.; Kadhum, A.A.H.; Mohamad, A.B.; Gaaz, T.S.; Results. Phys. 8, 728–733, 2018.
- [23] Zhang, T.; Jiang, W.; Wang, H.; Zhang, S.; Mater. Chem. Phys. 237, 121866, 2019.
- [24] About, H.; El Faydy, M.; Benhiba, F.; Rouifi, Z.; Boudalia, M.; Guenbour, A.; Zarrok, H.; Lakhrissi, B.; Oudda, H.; Warad, I.; Zarrouk, A.; J. Bio. Tribo. Corros. 5, 1-15, 2019.
- [25] Benali, Y.H.O.; Larabi, L.; M.s Mekelleche, S.; J. Mater. Sci. 41, 7064–7073, 2006.
- [26] Ammal, P.R.; Prajila, M.; Joseph, A.; J. Environ. Chem. Eng. 6, 1072–1085, 2018.
- [27] Dutta, A.; Saha, S.K.; Adhikari, U.; Banerjee, P.; Sukul, D.; Eval. Prog. Plann. 2017.
- [28] Javidparvar, A.A.; Ramezanzadeh, B.; Ghasemi, E.; J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 61, 356–366, 2015.
- [29] Dong, Q.; Kumada, N.; Yonesaki, Y.; Takei, T.; Kinomura, N.; J. Ceram. Soc. Jap. 117, 881–886, 2009.
- [30] Javidparvar, A.A.; Ramezanzadeh, B.; Ghasemi, E.; Corros. 72, 761–774, 2016.
- [31] Javidparvar, A.A.; Naderi, R.; Ramezanzadeh, B.; Bahlakeh, G.; J. Ind. Eng. Chem. 72, 196–213, 2018.
- [32] Kumar Trivedi, M.; Pharm. Anal. Acta. 06, 1-5, 2015.
- [33] Javidparvar, A.A.; Naderi, R.; Ramezanzadeh, B.; J. Mol. Liq. 284, 415–430, 2019.
- [34] Yu, Y.H.; Lin, Y.Y.; Lin, C.H.; Chan, C.C.; Huang, Y.C.; Polym. Chem. 5, 1-49, 2014.
- [35] Parhizkar, N.; Ramezanzadeh, B.; Shahrabi, T.; J. Ind. Eng. Chem. 64, 1-49, 2018.
- [36] Bharanidharan, S.; Saleem, H.; Subashchandrabose, S.; Suresh, M.; Ramesh Babu, N.; Arch. Chem. Res. 01, 1-14, 2017.
- [37] Yang, Y.; Wang, J.; Zhang, J.; Liu, J.; Yang, X.; Zhao, H.; Langmuir. 25, 11808–11814, 2009.
- [38] Wang, H.; Xiao, Z.; Yang, J.; Lu, D.; Kishen, A.; Li, Y.; Chen, Z.; Que, K.; Zhang, Q.; Deng, X.; Yang, X.; Cai, Q.; Chen, N.; Cong, Ch.; Guan, B.; Li, T.; Zhang, X.; Sci. Rep. 7, 1-13, 2017.
- [39] Khoshtinat, K.; Barzegar, M.; Sahari, M.A.; Hamidi, Z.; J. Agr. Sci. Tech. 19, 97–111, 2017.
- [40] Kakiuti, Y.; Kida, S.; Quagliano, J.V.; Spectrochim. Acta. 19, 201–211, 1963.
- [41] Kunkely, H.; Vogler, A.; Inorg. Chem. Commun. 4, 692–694, 2001.
- [42] Zou, S.; Li, R.; Kobayashi, Liu, H. J.; Fan, J.; Chem. Comm. 49, 1906-1908, 2013.
- [43] Sheshmani, S.; Akhundi Nematzadeh, M.; Shokrollahzadeh, S.; Ashori, A.; Int. J. Biol. Macromol. 80, 475–480, 2015.
- [44] Khaled, K.F.; Amin, M.A.; J. Appl. Electrochem. 39, 2553–2568, 2009.
- [45] Mahdavian, M.; Ashhari, S.; Electrochim. Acta. 55, 1720–1724, 2010.
- [46] Touir, R.; Belakhmima, R.A.; Touhami, M.; Lakhrissi, L.; El Fayed, M.; Lakhrissi, B.; Essassi, El M.; J. Mater. Environ. Sci. 4(6), 921–930, 2013.
- [47] Ramezanzadeh, M.; Bahlakeh, G.; Sanaei, Z.; Ramezanzadeh, B.; Appl. Surf. Sci. 463, 1058–1077, 2019.

تهیه و شناسایی کاتالیست گرافن اکسید پیوندشده به کمپلکس مس-متفورمین و بررسی رفتار کاتالیستی آن در تهیه مشتق‌های تتراهیدروپیریدین در شرایط ملایم

ملیکا افتخار*

استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد قشم، قشم، ایران

دریافت: بهمن ۹۸ بازنگری: فروردین ۹۹ پذیرش: اردیبهشت ۹۹

چکیده

در این پژوهش، در ابتدا صفحه‌های گرافن اکسید از گرافیت به روش هامر ساخته شد. سپس، مولکول متفورمین با پیوندهای کوآلانسبی بین گروه‌های آمینی متفورمین و گروه‌های کربونیل گرافن اکسید به سطح گرافن اکسید تهیه شده متصل شد. همچنین، مس به نیتروژن‌های مولکول متفورمین کئوردینه و کمپلکس مس-متفورمین گرافن اکسید تهیه شد. این کاتالیست با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف‌شناسی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، تجزیه عنصری با روش طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES)، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA)، میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) و طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS) شناسایی شد که نتیجه‌های به‌دست آمده، پیوند موفقیت‌آمیز این کمپلکس را بر بستر گرافن اکسید تایید کردند. فعالیت کاتالیستی کاتالیست تهیه‌شده در واکنش تهیه مشتق‌های تتراهیدروپیریدین از راه واکنش آریل آلدهیدها، آریل آمین‌ها و اتیل استواسات مورد بررسی قرار گرفت. این واکنش‌ها در زمان کم با بازده بالا در حضور کاتالیست تهیه‌شده جدید، انجام شد. پس از چند بار واکنش در حضور این کاتالیست، کاهش قابل‌توجهی در فعالیت آن و یا فروشویی مس مشاهده نشد.

واژه‌های کلیدی: گرافن اکسید، مس، کمپلکس، تتراهیدروپیریدین، کاتالیست ناهمگن

مقدمه

کنار یکدیگر قرار گرفته‌اند. گرافن، یک، دو و چند لایه دارد که هر یک ویژگی و همچنین، کاربردهای خود را دارند [۲]. از ویژگی‌های دیگر گرافن که به‌شدت مورد توجه است، ویژگی‌های رسانایی، گرمایی و الکتریکی آن است. به‌عبارت دیگر، گرافن رسانایی خیلی خوبی برای گرما و الکتریسیته است، به‌همین دلیل می‌تواند جایگزین مناسبی برای فلز مس در صنعت الکتریکی و گرمایی باشد [۳ تا ۵]. با اکسایش

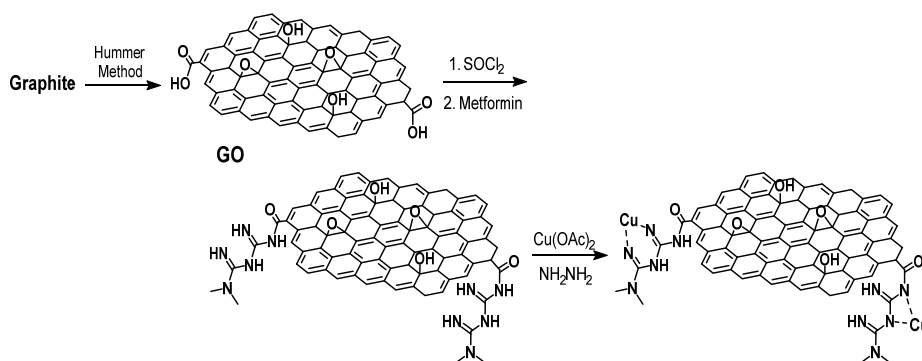
گرافن یک ماده شگفت‌انگیز و خالص است که به‌دلیل ساختار ساده و منظمش (برخاسته از چیدمان منظم تنگاتنگ اتم‌های کربن) ویژگی‌های بی‌همتا و قابل‌توجهی دارد که هر یک می‌توانند انقلابی بزرگ در حوزه‌های متفاوت علم و صنعت ایجاد کنند [۱]. گرافن ساختاری دوبعدی و یک شبکه شش‌ضلعی از اتم‌های کربن است که با پیوند کووالانسی در

پیریدینیم هیدروژن سولفات $([PySO_3H][HSO_4])$ ،
 $FeCl_3/SiO_2$ ، $TiCl_4/SiO_2$ ، $Al_2O_3/BF_3/Fe_3O_4$
 $PbCr_xFe_{12-x}O_{19}$ ، $MgFe_2O_4/Cellulose/SO_3H$
 سریم آمونیم نترات (CAN) و $Fe@Si-Gu-Prs$ گزارش شده
 است [۲۳ تا ۳۳]. این روش‌ها مزایایی دارند، ولی متاسفانه
 معایبی مانند، شرایط ناسازگار با محیط زیست و سخت، بازده کم،
 زمان‌های طولانی و استفاده از حلال‌های سمی و غیرسبز دارند
 که ارایه روش‌های ملایم و سازگار با محیط زیست و سبز هنوز
 نیز توصیه می‌شود.

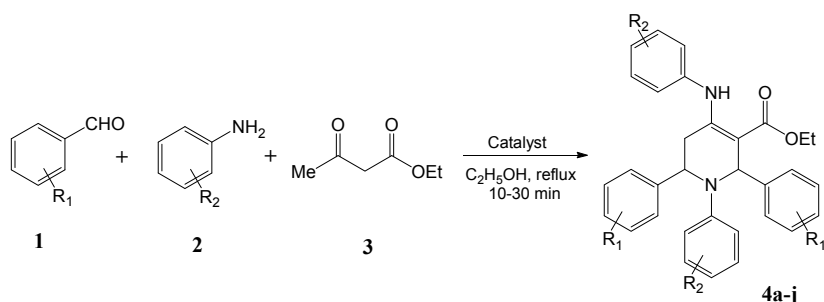
در این مطالعه، در ابتدا صفحه‌های گرافن اکسید از
 گرافیت ساخته شد و سپس مولکول متفورمین با پیوندهای
 کوالانسی به گرافن اکسید متصل و در پایان مس به
 نیتروژن‌های مولکول متفورمین کئوردینه شد. پس از کاهش
 مس، کمپلکس مس-متفورمین گرافن اکسید تهیه شد (شکل
 ۱). پس از شناسایی کامل ساختار کاتالیست، فعالیت
 کاتالیستی آن در واکنش تهیه مشتقات تتراهیدروپیریدین با
 واکنش آریل آلدهیدها، آریل آمین‌ها و اتیل استواسات مورد
 بررسی قرار گرفت (شکل ۲). با توجه به بررسی‌های کامل ما،
 تاکنون پژوهشی مبنی بر تهیه مشتقات تتراهیدروپیریدین با
 کمپلکس مس-متفورمین گرافن اکسید گزارش نشده است.

گرافن با اکسندده‌های سنتی، گروه‌های عاملی مانند
 هیدروکسیل و اپوکسید در سطح و کربوکسیل در لبه‌های
 گرافن به وجود می‌آید که موجب جداشدن و تک لایه‌شدن
 گرافن می‌شود [۶ تا ۸]. گرافن اکسید به دلیل داشتن
 گروه‌های عاملی ذکر شده می‌تواند به لیگندهای آلی و
 کاتالیست‌ها از راه جذب فیزیکی و پیوندهای شیمیایی
 متصل شده و به عنوان کاتالیست موثر در تهیه شیمیایی مواد
 عمل کند [۹ تا ۱۴].

ترکیب‌های ناجورحلقه کاربرد گسترده‌ای در تولید
 فراورده‌های دارویی، صنایع کشاورزی و دامپزشکی دارند. آن‌ها
 به‌عنوان پاداکسایش، پادخوردگی و به‌عنوان حدواسط‌های آلی
 نیز کاربرد دارند [۱۵]. در این زمینه، تتراهیدروپیریدین‌ها و
 مشتق‌های آن‌ها، یکی از ترکیب‌های مفید برای تشکیل
 هسته بسیاری از فراورده‌های طبیعی و دامنه وسیعی از ترکیب-
 های فعال زیستی و دارویی هستند [۱۶]. با توجه به ویژگی‌های
 گسترده دارویی و زیستی تتراهیدروپیریدین‌ها [۱۷ تا ۱۹]، ارایه
 روش‌های جدید برای تهیه این ترکیب‌ها از اهمیت ویژه‌ای
 برخوردار است و توجه زیادی از شیمیدانان آلی و دارویی را به
 خود جلب کرده است [۲۰ تا ۲۲]. در سال‌های اخیر تهیه مشتق-
 های تتراهیدروپیریدین با کاتالیست‌هایی مانند دی‌اتانول آمونیم
 هیدروژن سولفات (DHS)، عصاره لیمو، سولفونیک اسید



شکل ۱ طرحواره تهیه کاتالیست گرافن اکسید عامل دار شده با کمپلکس مس-متفورمین



شکل ۲ طرحواره تهیه مشتق‌های تتراهیدروپیریدین در مجاور کاتالیست گرافن اکسید عامل‌دار شده با کمپلکس مس-متفورمین

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی و حلال‌های مورد استفاده در این پژوهش از شرکت مرک خریداری و بدون تغییر یا خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند. نقطه ذوب فراورده با دستگاه Electrothermal 9100 اندازه‌گیری شد. طیف‌های FTIR با طیف‌سنج فروسخ تبدیل فوریه Avatar 370 FTIR Thermo Nicolet Spectrometer ثبت شدند. طیف‌های H-NMR و C-NMR با دستگاه رزونانس مغناطیسی Bruker AC, 400 MHz میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل Zeiss Leo912AB(120kV) ساخت آلمان برای بررسی ریخت نمونه تهیه‌شده و میکروسکوپ الکترونی پوشی مدل S4160 Hitachi ساخت ژاپن مجهز به دستگاه TESCAN, VEGA3LMU برای تجزیه عنصری نمونه‌ها با روش طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) به کار گرفته شد. تجزیه عنصری نمونه‌ها نیز با روش پلاسمای جفت‌شده القایی (ICP) با دستگاه مدل VISTA-PRO از شرکت واریان انجام شد.

روش تهیه کاتالیست

در ابتدا صفحه‌های گرافن اکسید از گرافیت با روش هامر ساخته شد [۳۴] و سپس مولکول‌های متفورمین با

پیوندهای کوالانسی بین گروه‌های آمینی متفورمین و گروه‌های کربونیل گرافن اکسید با سطح گرافن اکسید تهیه‌شده پیوند خوردند [۳۵]. سپس، برای تهیه کمپلکس مس-متفورمین، ۱۰ میلی‌گرم مس استات به ۵۰ میلی‌گرم گرافن اکسید-متفورمین در ۲۰ میلی‌لیتر متانول در شرایط فراصوت افزوده و مخلوط ۱۲ ساعت بازروانی شد. کاتالیست جامد سیاه رنگ به‌دست آمده با گریزانه با دور ۸۰۰۰ rpm در مدت ۲۰ دقیقه جدا و برای حذف مس استات باقی‌مانده، چند بار با آب شسته شد. سپس، ۱۲ ساعت در آون خلأ برای خشک‌شدن قرار گرفت. برای کاهش مس (II) به مس (0)، ۱۰۰ میکرولیتر هیدرازین هیدرات ۸۰ درصد را به ۲۰ میلی‌گرم مخلوط کمپلکس مس-متفورمین پیوند خورده به گرافن اکسید و ۶۰ میلی‌لیتر آب افزوده و مقداری آمونیم هیدروکسید ۲۵ درصد برای تنظیم pH در ۱۰، به مخلوط افزوده شد. سپس، مخلوط برای ۲ ساعت در دمای ۱۰۰ C° بازروانی شد. کاتالیست به‌دست آمده، با گریزانه جدا و چند بار با آب شسته و سپس به مدت ۱۲ ساعت در آون خلأ برای خشک‌شدن قرار گرفت.

روش عمومی تهیه مشتق‌های تتراهیدروپیریدین

در حضور کاتالیست در این روش، مخلوطی از ۲ میلی‌مول آریل آلدهید، ۲ میلی‌مول آریل آمین، ۱ میلی‌مول اتیل استواستات و ۱۵ مول درصد کاتالیست در یک بالن ریخته و

اتانول، بلورهای فرآورده با بازده بالا به دست آمدند و با روش-های FTIR، NMR، Mass و تعیین نقطه ذوب شناسایی شدند تا از ساخت و خلوص فرآورده اطمینان به دست آید.

در حلال اتانول و شرایط بازروانی همزده شد. انجام واکنش با سوانگاری لایه نازک بررسی شد. پس از کامل شدن واکنش، کاتالیست با گریزانه جدا شد. از بلوری شدن دوباره محلول با

نتیجه‌ها و بحث

داده‌های طیفی برخی از فرآورده‌های به دست آمده

ترکیب جامد سفید 4b (جدول ۲)

اتیل ۱-(۳-یدوفنیل)-۴-(۳-یدوفنیل)آمینو-۲،۶-دی فنیل-۵،۶،۱-تتراهیدروپیریدین-۳-کربوکسیلات

FTIR (KBr): 3251, 3056, 2966, 2855, 1651, 1595, 1448, 1372, 1252, 1071 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.53 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3CH_2), 2.72 (dd, $J = 14.0, 2.0$ Hz, 1H, $\text{H}'-5$), 2.84 (dd, $J = 14.4, 5.4$ Hz, 1H, $\text{H}''-5$), 4.30-4.33 (m, 1H, OCH_aH_b), 4.40-4.48 (m, 1H, OCH_aH_b), 5.08-5.18 (m, 1H, H-6), 6.26-6.33 (m, 1H, ArH), 6.37 (s, 1H, H-2), 6.49 (m, 1H, ArH), 6.63 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, ArH), 6.76 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 6.85 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, ArH), 6.94 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, ArH), 7.15-7.29 (m, 9H, ArH), 7.43 (d, $J = 6.8$ Hz, 1H, ArH), 10.29 (s, 1H, NH) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 16.0, 34.6, 56.3, 59.3, 61.2, 95.1, 96.6, 99.9, 113.5, 122.7, 126.3, 126.5, 127.3, 127.3, 127.6, 127.8, 128.8, 129.6, 130.2, 131.5, 135.5, 136.1, 140.2, 142.9, 144.2, 149.3, 156.4, 169.3 ppm; MS (EI, 70 eV): $m/z = 726$ [M^+].

ترکیب جامد سفید 4d (جدول ۲)

اتیل ۱-(۴-بروموفنیل)-۴-(۴-بروموفنیل)آمینو-۲،۶-بیس(۴-متوکسی فنیل)-۶،۵،۲،۱-تتراهیدروپیریدین-۳-کربوکسیلات

FTIR (KBr): 3239, 3064, 2979, 2834, 1647, 1603, 1462, 1370, 1248, 1068 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.47 (t, $J = 8.0$ Hz, 3H, CH_3CH_2), 2.70 (dd, $J = 15.4, 2.7$ Hz, 1H, $\text{H}'-5$), 2.83 (dd, $J = 15.4, 5.6$ Hz, 1H, $\text{H}''-5$), 3.79 (s, 6H, OCH3), 4.27-4.35 (m, 1H, OCH_aH_b), 4.42-4.49 (m, 1H, OCH_aH_b), 5.04 (s, 1H, H-6), 6.20 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, ArH), 6.29 (s, 1H, H-2), 6.39 (d, $J = 6.80$ Hz, 2H, ArH), 6.76-6.88 (m, 5H, ArH), 7.04-7.24 (m, 7H, ArH), 10.26 (s, 1H, NH) ppm; ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 15.9, 34.7, 55.8, 56.4, 56.5, 58.8, 61.1, 100.2, 109.5, 114.8, 115.3, 115.8, 120.3, 128.3, 128.5, 128.7, 132.7, 133.1, 135.1, 136.2, 138.2, 147.1, 156.5, 159.4, 160.1, 169.3 ppm; MS (EI, 70 eV): $m/z = 692$ [M^+].

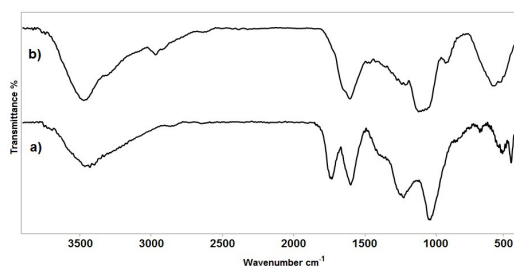
ترکیب جامد سفید 4f (جدول ۲)

اتیل ۱-(۴-کلروفنیل)-۱-(پارا-تولیل)-۴-(پارا-تولیل آمین)-۶،۵،۲،۱-تتراهیدروپیریدین-۳-کربوکسیلات

FTIR (KBr): 3244, 3035, 2978, 2917, 2855, 1654, 1594, 1516, 1485, 1254, 1175, 1074 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 1.48 (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 2.19 (s, 3H), 2.31 (s, 3H), 2.71 (dd, $J = 2.4, 15.2$ Hz, 1H), 2.78 (dd, $J = 5.2, 15.2$ Hz, 1H), 4.30-4.38 (m, 1H), 4.41-4.49 (m, 1H), 5.08 (br s, 1H), 6.30 (t, $J = 8, 11.2$ Hz, 3H), 6.40 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 6.90 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.98 (d, $J = 8$ Hz, 2H), 7.07 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.24-7.29 (m, 6H), 10.23 (br s, 1H) ppm; ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 14.8, 20.1, 20.9, 33.6, 54.9, 57.3, 59.7, 97.3, 113.0, 125.8, 125.8, 127.8, 128.1, 128.3, 128.7, 129.6, 132.0, 132.7, 135.0, 135.9, 141.2, 142.8, 144.4, 156.2, 168.0 ppm; MS (EI, 70 eV): $m/z = 571$ [M^+].

بررسی طیف‌های FTIR نمونه‌ها

برای بررسی ساختار شیمیایی نانوکاتالیست و اثبات عامل‌دارشدن سطح گرافن اکسید با کمپلکس مس-متفورمین، طیف FTIR نمونه‌ها گرفته شد. طیف FTIR مربوط به بستر گرافن اکسید (شکل ۳-ا)، یک نوار جذبی پهن در ناحیه 3405 cm^{-1} نشان می‌دهد که مشخصه ارتعاش کششی پیوند O-H گروه‌های هیدروکسی و کربوکسیلیک اسید سطح گرافن اکسید است.

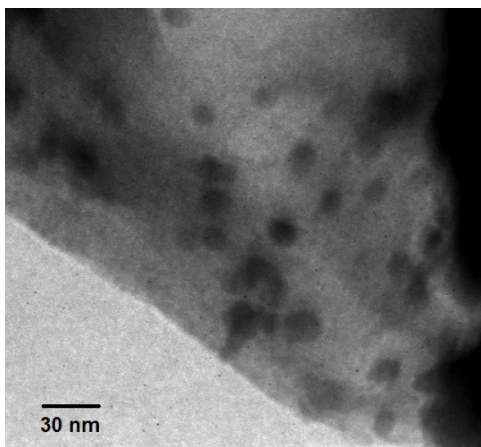


شکل ۳ طیف‌های FTIR گرافن اکسید (a) و گرافن اکسید پیوندخورده به مس-متفورمین (کاتالیست نهایی) (b)

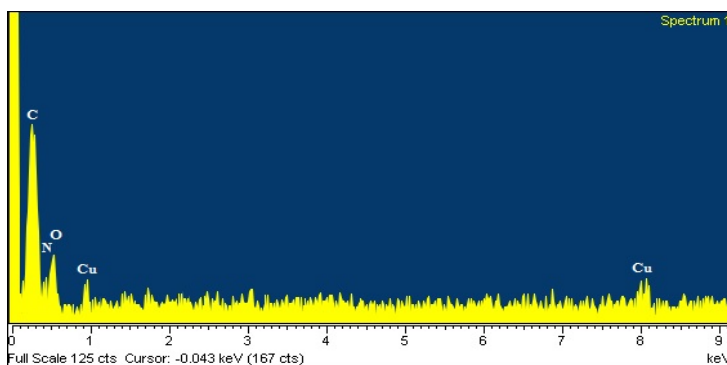
نوارهای جذبی شاخص در 1716 cm^{-1} و $1587, 1222$ مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوندهای C=O کربوکسیلیک‌اسید، C=C حلقه‌های آروماتیک و C-O گروه اپوکسی هستند [۳۵]. پس از عامل‌دارشدن گرافن اکسید با کمپلکس مس-متفورمین، نوارهای جذبی شاخص به ترتیب در 3359 cm^{-1} و 1595 cm^{-1} ظاهر شده‌اند که مربوط به گروه‌های O-H، N-H و C=N هستند. همان‌طور که مشاهده می‌شود ارتعاش کششی پیوند C=O از 1716 به 1595 cm^{-1} منتقل شده است که به دلیل تشکیل پیوند آمیدی روی سطح گرافن اکسید و نشان‌دهنده پیوند موفق متفورمین با بستر گرافن اکسید است. همچنین، پیک‌های ضعیف ظاهر شده در ناحیه 2930 cm^{-1} مربوط به

ارتعاش‌های کششی پیوند C-H لیگاند متفورمین است (شکل ۳-ب).

تصویر میکروسکوپی الکترونی TEM و طیف EDS در تصویر TEM کاتالیست تهیه‌شده (شکل ۴)، مشاهده می‌شود که کاتالیست سطحی یکنواخت دارد و از صفحه‌هایی با مقیاس حدود یک میکرومتر و تک لایه تشکیل شده است. همچنین، نقاط سیاه رنگ روی صفحه گرافن، نشان می‌دهد تشکیل کمپلکس مس-متفورمین با موفقیت انجام شده است. برای بررسی ترکیب عنصری کاتالیست تهیه‌شده، تجزیه عنصری (با روش EDS) به کار گرفته شد. طیف مربوط حضور عناصر کربن، نیتروژن، اکسیژن و مس را نشان می‌دهد که با ساختار شیمیایی کاتالیست همخوانی دارد (شکل ۵). همچنین، عدم وجود عنصر کلر در این طیف، نشان‌دهنده کاهش موفق مس (II) به مس (0) است.



شکل ۴ تصویر TEM کاتالیست تهیه‌شده

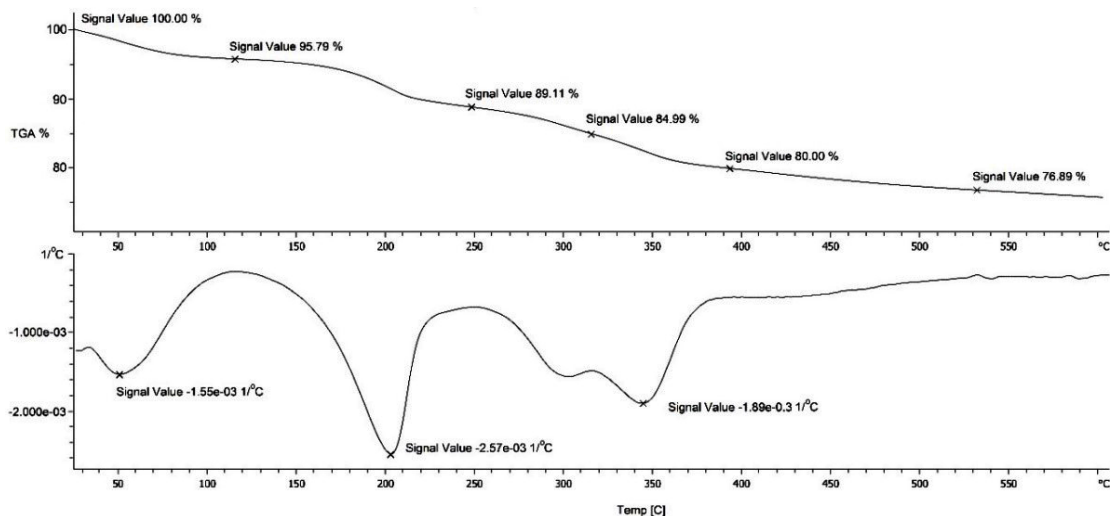


شکل ۵ طیف EDS کاتالیست تهیه شده

دمایی ۲۰۰ تا ۴۰۰ °C را می‌توان به تجزیه بخش آلی فلزی شامل کمپلکس مس-متفورمین موجود در ساختار نسبت داد (۱۵ درصد). به دلیل ساختار کربنی بستر، به‌طور قطع نمی‌توان ادعا کرد که لیگاند آلی در کدام مرحله حذف شده‌است. اما آنچه واضح است سطح بستر کاتالیست حاوی ترکیبی آلی بوده که از بستر حذف شده است. آخرین افت وزن در ناحیه بیشتر از ۲۰۰ °C را می‌توان به تخریب بستر گرافن اکسید باقی مانده نسبت داد.

تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA)

TGA برای بررسی پایداری گرمایی کاتالیست نهایی به‌کار گرفته شد. نمودار مربوط چند مرحله کاهش وزن اساسی در ناحیه‌های ۵۰ تا ۵۵۰ °C را نشان می‌دهد (شکل ۶). کاهش وزن اول تا دمای ۱۲۰ °C مربوط به حذف آب جذب سطحی شده بر کاتالیست است که حدود ۵ درصد از وزن کاتالیست کاهش یافته است. کاهش وزن در گستره دمایی ۱۲۰ تا ۲۰۰ °C را می‌توان به حذف آب باقی‌مانده و گروه‌های عاملی بر سطح گرافن، اپوکسی و کربوکسیل، نسبت داد. کاهش وزن در گستره

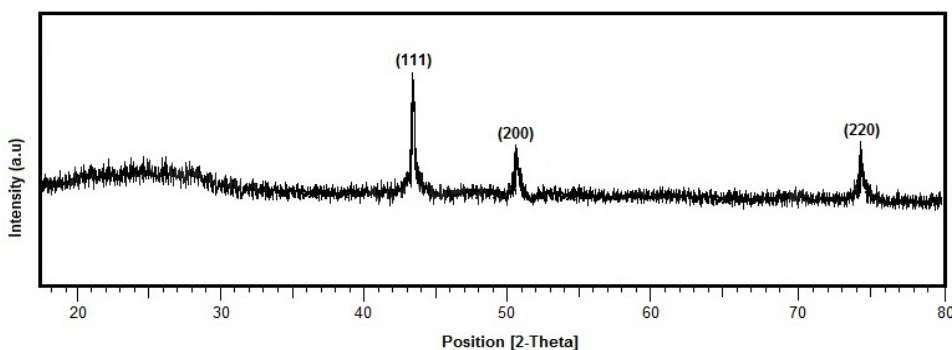


شکل ۶ نتیجه تجزیه وزن‌سنجی گرمایی کاتالیست تهیه شده

نشان‌دهنده صفحه‌های گرافن اکسید [۳۵] و پیک‌های تیز در ناحیه‌های ۴۳٫۷، ۵۰٫۷ و ۷۴٫۳ 2θ نشان‌دهنده فلز مس است [۳۷].

پراش پرتو ایکس یا XRD

در شکل ۷، الگوی XRD مربوط به گرافن اکسید عامل‌دار شده با کمپلکس مس-متفورمین مشاهده می‌شود. در این الگو، برآمدگی به نسبت پهن مشاهده شده در $2\theta = 24.4$



شکل ۷ الگوی XRD کاتالیست تهیه شده

کاتالیست به دست آمد (ردیف ۴). مقادیر کمتر کاتالیست منجر به افزایش زمان واکنش و کاهش بازده فراورده شد و افزایش مقدار کاتالیست به ۲۰ مول درصد نیز تاثیر چشمگیری بر افزایش بهره واکنش نداشت. در مرحله بعد، برای دستیابی به دمای بهینه، واکنش مور نظر در دماهای متفاوت انجام و در پایان شرایط بازروانی به عنوان بهترین دما از دید بازده فراورده و زمان واکنش انتخاب شد (ردیف‌های ۶-۸). پس از به دست آوردن مقدار بهینه کاتالیست و دما، اثر حلال نیز بررسی شد. واکنش در حلال‌های متفاوت و همچنین، شرایط بدون حلال نیز انجام شد (ردیف‌های ۹-۱۴). نتیجه‌ها نشان داد که واکنش در حضور حلال‌های قطبی بهتر از حلال‌های غیر قطبی و شرایط بدون حلال انجام می‌شود. بنابراین، بهترین شرایط، بازروانی اتانول در حضور ۱۵ مول درصد از کاتالیست انتخاب شد (ردیف ۴). در پایان، با توجه به بازده‌ها و زمان‌های واکنش، کاتالیست گرافن اکسید عامل‌دار شده با کمپلکس مس-متفورمین، به عنوان کاتالیستی موثر و کارآمد در تهیه

تعیین مس در نمونه‌ها با تجزیه عنصری ICP-OES

برای محاسبه میزان مس کمپلکس شده بر سطح گرافن اکسید برای کاتالیست استفاده نشده و کاتالیست استفاده شده پس از شش بار در واکنش مدل از آنالیز طیف‌سنج پلاسمای جفت شده القایی ICP-OES استفاده شد. بر این پایه، مقدار مس تثبیت شده در استفاده نشده و کاتالیست استفاده شده پس از شش بار به ترتیب ۶/۰۲ و ۵/۸۳ درصد وزنی محاسبه شد.

روش تهیه مشتق‌های تتراهیدروپیریدین

برای دستیابی به شرایط استاندارد و بهینه، واکنش بنزالدهید، آنیلین و اتیل استواتات، در حضور کاتالیست به عنوان واکنش مدل انتخاب شد و در شرایط متفاوت مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۱). در ابتدا، تاثیر مقادیر متفاوت کاتالیست بر بازده واکنش بررسی شد (ردیف‌های ۱-۵). واکنش در غیاب کاتالیست پس از ۳ ساعت، انجام نشد. ولی با حضور کاتالیست، بازده واکنش افزایش و زمان واکنش کاهش یافت. بیشترین بازده در حضور ۱۵ مول درصد

جدول ۱. بهینه‌سازی شرایط واکنش* برای تهیه مشتق

تتراهیدروپیریدین 4a

ردیف	شرایط واکنش	مقدار کاتالیست (مول درصد)	زمان (دقیقه)	درصد بازده**
۱	اتانول و بازروانی	---	۱۸۰	---
۲	اتانول و بازروانی	۵	۶۰	۵۹
۳	اتانول و بازروانی	۱۰	۲۰	۸۱
۴	اتانول و بازروانی	۱۵	۲۰	۹۵
۵	اتانول و بازروانی	۲۰	۲۰	۹۶
۶	دمای محیط و اتانول	۱۵	۳۰	۵۱
۷	۵۰°C و اتانول	۱۵	۲۰	۷۰
۸	۶۵°C و اتانول	۱۵	۲۰	۹۵
۹	۸۰°C و بدون حلال	۱۵	۳۰	۴۶
۱۰	۱۰۰°C و بدون حلال	۱۵	۳۰	۶۸
۱۱	آب و بازروانی	۱۵	۲۰	۷۸
۱۲	متانول و بازروانی	۱۵	۲۰	۶۹
۱۳	استونیتریل و بازروانی	۱۵	۲۰	۴۴
۱۴	دی‌کلرومتان و بازروانی	۱۵	۲۰	ناچیز

* شرایط واکنش: بنزآلدهید (۲ میلی‌مول)، آنیلین (۲ میلی‌مول) و اتیل‌استوآستات (۱ میلی‌مول) در حضور مقادیر متفاوت کاتالیست و دماهای متفاوت
** بازده جداسازی شده

تتراهیدروپیریدین‌ها از راه واکنش تک ظرف و سه جزئی آریل آلدهیدها، آریل آمین‌ها و اتیل استوآستات و در حضور حلال اتانول و شرایط بازروانی گزارش شد. برای گسترش روش ارایه شده، با شرایط بهینه، مشتق‌های متفاوتی از تتراهیدروپیریدین‌ها تهیه شد. همان‌گونه که در جدول ۲ قابل مشاهده است، مشتق‌های گوناگون آریل آلدهید و آریل آمین حاوی گروه‌های استخلافی متفاوت الکترون‌کشنده و الکترون‌دهنده با اتیل است است واکنش داده شد و فرآورده‌های متناظر با بازده مناسب به دست آمد. گروه‌های استخلافی الکترون‌دهنده و همچنین، الکترون‌کشنده شامل متیل، متوکسی، سیانو، کلرو، برم، یدو و نیترو در این واکنش‌ها آزمایش شدند که در همه موارد نتیجه‌های قابل قبولی به دست آمد.

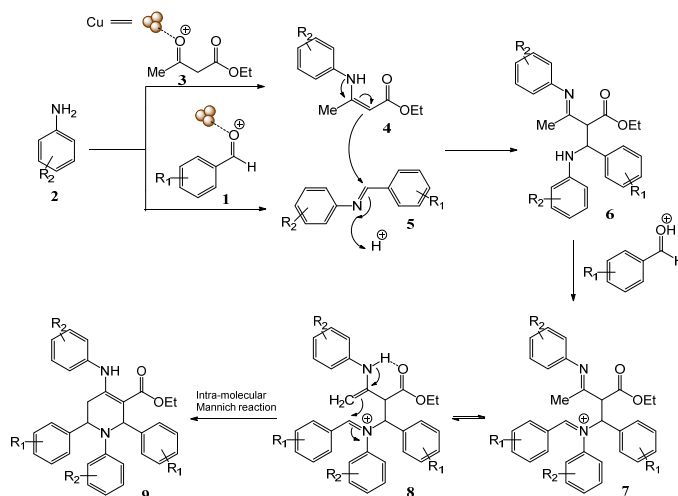
سازوکار پیشنهادی

در این واکنش، ابتدا آریل آمین (۲) با اتیل‌استوآستات فعال شده (۳) با کاتالیست واکنش می‌دهد و بتانامین (۴) ایجاد می‌شود (شکل ۸). همچنین، یک مولکول دیگر از آریل آمین با آریل آلدهید (۱) فعال شده با کاتالیست نیز واکنش داده و با حذف یک مولکول آب، ایمین (۵) تولید می‌شود. در مرحله بعد بتانامین (۴) و ایمین (۵) از راه واکنش مانیخ بین مولکولی، ترکیب حدواسطی (۶) را ایجاد می‌کنند، در ادامه از واکنش بین این حدواسط (۶) با یک مولکول دیگر از آریل آلدهید و با از دست‌دادن یک مولکول آب، حدواسط دیگری (۷) ایجاد می‌شود. این حدواسط (۷) در حضور کاتالیست به توتومریسم (۸) و سپس با واکنش مانیخ درون مولکولی با از دست‌دادن یک پروتون، فرآورده تتراهیدروپیریدین (۹) ایجاد می‌شود.

جدول ۲ تهیه مشتق‌های تتراهیدروپیریدین در حضور کاتالیست گرافن اکسید عامل‌دار شده با کمپلکس مس-متفورمین

ردیف	R ₁	R ₂	فرآورده	زمان (دقیقه)	درصد بازده*	نقطه ذوب (°C) به دست آمده	نقطه ذوب (°C) گزارش شده	مرجع
۱	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	4a	۲۰	۹۵	۱۷۱-۱۷۲	۱۷۵-۱۷۶	۳۸
۲	C ₆ H ₅	3-IC ₆ H ₄	4b	۱۵	۹۴	۱۷۰-۱۷۲	۱۷۰-۱۷۲	۳۹
۳	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4c	۲۰	۹۱	۱۶۴-۱۶۶	۱۶۵-۱۶۷	۴۰
۴	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	4d	۳۰	۸۸	۱۸۴-۱۸۶	۱۸۴-۱۸۶	۳۹
۵	4-ClC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4e	۱۰	۹۶	۲۲۶-۲۲۸	۲۲۸-۲۳۰	۴۱
۶	4-ClC ₆ H ₄	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4f	۱۰	۹۶	۲۲۴-۲۲۷	۲۲۷-۲۲۹	۴۲
۷	4-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4g	۳۰	۹۰	۲۲۷-۲۲۹	۲۲۷-۲۲۹	۳۸
۸	4-CH ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	4h	۳۰	۸۶	۲۲۰-۲۲۲	۲۱۹-۲۲۲	۴۳
۹	4-CNC ₆ H ₄	4-BrC ₆ H ₄	4i	۱۰	۹۴	۲۱۸-۲۲۰	۲۲۰-۲۲۳	۴۰
۱۰	4-NO ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	4j	۱۰	۹۳	۲۴۵-۲۴۸	۲۴۷-۲۵۰	۳۸

* شرایط واکنش: آریل آلدهید (۲ میلی‌مول)، آریل آمین (۳ میلی‌مول)، اتیل استواسات (۱ میلی‌مول)، کاتالیست (۱۵ مول درصد) در بازروانی اتانول
** بازده جداسازی شده

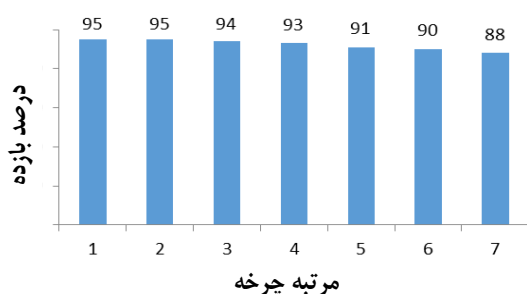


شکل ۸ طرحواره سازوکار واکنش تهیه مشتق‌های تتراهیدروپیریدین در حضور کاتالیست گرافن اکسید عامل‌دار شده

بازیابی کاتالیست

گزینه جدا و برای حذف فرآورده‌ها، با استون شسته شد و در آن خلأ برای استفاده دوباره در واکنش‌های بعدی خشک‌شد. نتیجه‌ها نشان داد، کاتالیست بازیافتی را می‌توان برای بیشتر از شش بار مورد استفاده قرار داد، بدون اینکه تغییر چشمگیری در فعالیت آن مشاهده شود (شکل ۹).

قابلیت بازیابی دوباره کاتالیست نیز بررسی شد. برای دستیابی به این هدف، واکنش بنزالدهید، آنیلین و اتیل استواسات در حضور کاتالیست گرافن اکسید عامل‌دار شده با مس-متفورمین انجام شد. پس از پایان واکنش، کاتالیست با



شکل ۹ بازیابی کاتالیست پس از ۶ بار استفاده

مقایسه کاتالیست با کاتالیست‌های گزارش شده

برای نشان دادن قابلیت و بهره‌وری کاتالیست و روش ارایه شده، اثرات کاتالیست تهیه شده در تهیه مشتق 4a با دیگر روش‌ها و کاتالیست‌های گزارش شده مقایسه شد (جدول ۳). همان‌طور که در جدول ۳ مشاهده می‌شود، کاتالیست گرافن اکسید عامل دار شده، واکنش تهیه تراهدروپیریدین را در زمان‌های بسیار کمتر و با بازده بیشتری نسبت به سایر روش‌های گزارش شده انجام می‌دهد.

جدول ۳ مقایسه قابلیت کاتالیست گرافن اکسید عامل دار شده با کمپلکس مس و دیگر کاتالیست‌های ارایه شده

ردیف	کاتالیست	شرایط واکنش	زمان (دقیقه)	درصد بازده*	مرجع
۱	مایع یونی	۱۰۰ °C و بدون حلال	۵۲	۸۷	[۴۴]
۲	نانومگنت عامل دار شده با پلی فسفریک اسید	بازروانی و اتانول	۲۷۰	۹۱	[۴۵]
۳	نیترات بیسموت	دمای اتاق و اتانول	۳۰	۷۹	[۴۶]
۴	ید	دمای اتاق و متانول	۴۸۰	۸۱	[۳۶]
۵	گرافن اکسید عامل دار شده با کمپلکس مس	بازروانی و اتانول	۲۰	۹۵	این پژوهش**

* بازده جداسازی شده

** شرایط واکنش: بنزالدهید، آنیلین و اتیل استواستات

نتیجه گیری

در این مقاله، روشی آسان و کارآمد برای تهیه مشتق‌های تراهدروپیریدین‌ها با واکنش تک ظرف و سه جزئی آریل آلدئیدها، آریل آمین‌ها و اتیل استواستات و در شرایط گرمایی و در حضور حلال اتانول به‌عنوان حلال سبز و سازگار با محیط‌زیست و کاتالیست جدید گرافن اکسید عامل دار شده با کمپلکس مس-متفورمین گزارش شد. شرایط ملایم واکنش، کاتالیست زیست‌تخریب‌پذیر، بازده بالا و جداسازی آسان فرآورده‌های واکنش، زمان کم واکنش از ویژگی‌های بارز این

روش است. همچنین، مهم‌ترین ویژگی این پژوهش، جداسازی آسان کاتالیست و استفاده چندباره آن در واکنش‌های بعدی بدون کاهش چشمگیر در فعالیت کاتالیستی است که از آن می‌توان در دیگر واکنش‌های شیمی استفاده کرد.

سپاسگزاری

از حمایت‌های مالی معاونت پژوهشی و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد قشم صمیمانه قدردانی می‌شود.

مراجع

- [1] Stankovich, S.; Dikin, D.A.; Dommett, G.H.; Kohlhaas, K.M.; Zimney, E.J.; Stach, E.A.; Ruoff, R.S.; Nature, 442, 282-286, 2006.
- [2] Novoselov, K.S.; Geim, A.K.; Morozov, S.V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S.V.; Grigorieva, I.V.; Firsov, A.A.; Science 306, 666-669, 2004.
- [3] Fan, Y.; Wang, L.; Li, J.; Li, J.; Sun, S.; Chen, F.; Jiang, W.; Carbon 48, 1743-1749, 2010.
- [4] Tombros, N.; Jozsa, C.; Popinciuc, M.; Jonkman, H.T.; Van Wees, B.J.; Nature, 448, 571-574, 2007.
- [5] Balandin, A.A.; Ghosh, S.; Bao, W.; Calizo, I.; Teweldebrhan, D.; Miao, F.; Lau, C.N.; Nano Lett. 8, 902-907, 2008.
- [6] Marcano, D.C.; Kosynkin, D.V.; Berlin, J.M.; Sinitskii, A.; Sun, Z.; Slesarev, A.; Alemany, L.B.; Lu, W.; Tour, J.M.; ACS Nano 4, 4806-4814, 2010.
- [7] Keyhaniyan, M.; Shiri, A.; Eshghi, H.; Khojastehnezhad, A.; New J. Chem. 42, 19433-19441, 2018.
- [8] Khojastehnezhad, A.; Bakavoli, M.; Javid, A.; Khakzad Siuki, M.M.; Moeinpour, F.; Catal. Lett. 149, 713-722, 2019.
- [9] Ghadamyari, Z.; Shiri, A.; Khojastehnezhad, A.; Seyedi, S.M.; Appl. Organomet. Chem. 33(9), e5091, 2019.
- [10] Ataie, F.; Davoodnia, A.; Khojastehnezhad, A.; Polycycl. Aromat. Comp. 41(4), 781-794, 2021.
- [11] Rohaniyan, M.; Davoodnia, A.; Khojastehnezhad, A.; Beyramabadi, S.A.; Eurasian Chem. Commun. 2, 329-339, 2020.
- [12] Ghadamyari, Z.; Khojastehnezhad, A.; Seyedi, S.M.; Shiri, A.; ChemistrySelect 4, 10920-10927, 2019.
- [13] Khojastehnezhad, A.; Bakavoli, M.; Javid, A.; Khakzad Siuki, M.M.; Shahidzadeh, M.; Res. Chem. Intermed. 45, 4473-4485, 2019.
- [14] Hoseini, Z.; Davoodnia, A.; Khojastehnezhad, A.; Pordel, M.; Eurasian Chem. Commun. 2, 398-409, 2020.
- [15] DeWitt, S.H.; Czarnik, A.W.; Acc. Chem. Res. 29(3), 114-122, 1996.
- [16] Misra, M.; Pandey, S.K.; Pandey, V.P.; Pandey, J.; Tripathi, R.; Tripathi, R.P.; Bioorg. Med. Chem. 17, 625-633, 2009.
- [17] Ho, B.; Crider, A.M.; Stables, J.P.; Eur. J. Med. Chem. 36, 265-286, 2001.
- [18] Zhou, Y.; Gregor, V.E.; Ayida, B.K.; Winters, G.C.; Sun, Z.; Murphy, D.; Haley, G.; Bailey, D.; Froelich, J.M.; Fish, S.; Webber, S.E.; Bioorg. Med. Chem. Lett. 17, 1206-1210, 2007.
- [19] Petit, S.; Nallet, J.P.; Guillard, M.; Dreux, J.; Chermat, R.; Poncellet, M.; Bulach, C.; Eur. J. Med. Chem. 26, 19-32, 1991.
- [20] Lebold, T.P.; Leduc, A.B.; Kerr, M.A.; Organic Lett. 11, 3770-3772, 2009.
- [21] Murty, M.S.R.; Ram, K.R.; Yadav, J.S.; Tetrahedron Lett. 49, 1141-1145, 2008.
- [22] Davis, F.A.; Chao, B.; Rao, A.; Org. Lett. 3, 3169-3171, 2001.
- [23] Petrović Z.D.; Simijonović D.; Đorović J.; Milovanović V.; Marković Z.; Petrović V.P.; ChemistrySelect. 2, 11187-11194, 2017.
- [24] Khan, M.M.; Khan Saigal, S.; Sahoo, S.C.; ChemistrySelect. 3, 1371-1380, 2018.
- [25] Mohammadi, S.; Abbasi, M.; Res. Chem. Intermed. 41, 8877-8890, 2015.
- [26] Babaei, E.; Mirjalili, B.B.F.; Res. Chem. Intermed. 44, 3493-3505, 2018.
- [27] Bamoniri, A.; Mirjalili, B.B.F.; Tarazian, R.; J. Chem. Sci. 127, 885-895, 2015.
- [28] Safaei-Ghomi, J.; Ziarati, A.; J. Iran. Chem. Soc. 10, 135-139, 2013.
- [29] Maleki, A.; Jafari, A.A.; Yousefi, S.; J. Iran. Chem. Soc. 14, 1801-1813, 2017.
- [30] Sobhani-Nasab, A.; Ziarati, A.; Rahimi-Nasrabadi, M.; Res. Chem. Intermed. 43, 6155-6165, 2017.
- [31] Wang, H.J.; Mo L, P.; Zhang, Z.H.; ACS Comb. Sci. 13, 181-185, 2011.
- [32] Eshghi, H.; Khojastehnezhad, A.; Moeinpour, F.; Rezaeian, S.; Bakavoli, M.;

- Teymouri, M.; Rostami, A.; Haghbeen, K.; Tetrahedron 71, 436-444, 2015.
- [33] Gupta, A.; Kaur, R.; Singh, D.; Kapoor, K.K.; Tetrahedron Lett. 58, 2583-2587, 2017.
- [34] Hummers, Jr.; William, S.; Offeman, R.E.; J. Am. Chem. Soc. 80, 1339-1339, 1958.
- [35] Raoufi, F.; Monajjemi, M.; Aghaei, H.; Zare, K.; Ghaedi, M.; ChemistrySelect 5, 211-217, 2020.
- [36] Khan, A.T.; Khan, M.M.; Bannuru, K.K.R.; Tetrahedron 66, 7762-7772, 2010.
- [37] Betancourt-Galindo, R.; Reyes-Rodriguez, P.Y.; Puente-Urbina, B.A.; Avila-Orta, C.A.; Rodríguez-Fernández, O.S.; Cadenas-Pliego, G.; Lira-Saldivar, R.H.; García-Cerda, L.A.; J. Nanomater. 2014, 2014.
- [38] Wang, H.J.; Mo, L.P.; Zhang, Z.H.; ACS Comb. Sci. 13, 181-185, 2011.
- [39] Eshghi, H.; Khojastehnezhad, A.; Moeinpour, F.; Bakavoli, M.; Seyedi, S.M.; Abbasi, M.; RSC. Adv. 4, 39782-39789, 2014.
- [40] Zhou, Q.; Wan, Y.; Zhang, X.; Zhang, L.; Zou, H.; Cui, H.; Zhou, S.I.; Wang, H.; Wu, H.; Tetrahedron 71, 7070-7072, 2015.
- [41] Mukhopadhyay, C.; Rana, S.; Butcher, R.J.; Schmiedekamp, A.M.; Tetrahedron Lett. 52, 5835-5840, 2011.
- [42] Ramachandran, R.; Jayanthi, S.; Jeong, Y.T.; Tetrahedron 68, 363-369, 2012.
- [43] Aboonajmi, J.; Mousavi, M.R.; Maghsoodlou, M.T.; Hazeri, N.; Masoumnia, A.; Res. Chem. Intermed. 41, 1925-1934, 2015.
- [44] Shaterian, H.R.; Azizi, K.; J. Mol. Liquids 180, 187-191, 2013.
- [45] Rahimizadeh, M.; Seyedi, S.M.; Abbasi, M.; Eshghi, H.; Khojastehnezhad, A.; Bakavoli, M.; J. Iran. Chem. Soc. 12, 839-844, 2015.
- [46] Brahmachari, G.; Das, S.; Tetrahedron Lett. 53, 1479-1484, 2012.

تأثیر دما و فشار بر گرانروی روان‌سازهای پلی‌الاستری آلیفاتیک

سارا گلابوند^۱ و مرتضی زارع^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

۲. استادیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران.

دریافت: مرداد ۹۹ بازنگری: بهمن ۹۹ پذیرش: بهمن ۹۹

چکیده

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های روان‌سازها که نقش مهمی در فرایندهای گرما و انتقال جرم دارد، گرانروی است. بررسی وابستگی فشاری و دمایی گرانروی روان‌سازها برای بسیاری از کاربردهای صنعتی لازم است. در این پژوهش، برای بررسی وابستگی فشاری و دمایی گرانروی روان‌سازهای تهیه‌شده شامل پلی‌الاسترهای آلیفاتیک، داده‌های گرانروی قابل دسترس در گزارش‌های علمی در گستره وسیعی از فشار و دما مورد استفاده قرار گرفت. مقادیر تجربی با دو معادله خطی به صورت تابعی از فشار و دما توصیف شده‌اند. این معادله‌های خطی، ساده و دقیق امکان برون‌یابی قابل اعتماد داده‌های گرانروی برای روان‌سازهای مورد مطالعه را فراهم می‌کنند. افزون‌براین‌ها، معادله‌ای که در سال‌های اخیر برای نشان‌دادن وابستگی همزمان گرانروی به دما و فشار برای مایع‌های یونی پیشنهاد شده بود، برای روان‌سازها به کار گرفته و نشان داده شد که همبستگی مناسبی با داده‌های تجربی دارند.

واژه‌های کلیدی: پلی‌الاسترهای آلیفاتیک، روان‌سازها، گرانروی، وابستگی فشار و دما

مقدمه

در برابر اکسایش و خوردگی از ویژگی‌های دیگر آن‌ها است [۳].

در اوایل دهه ۱۹۸۰ میلادی استرهای بسپاری نخستین فرآورده‌ها تجاری بازار بودند. روان‌سازهای پلی‌الاستری از نظر زیست‌محیطی مطلوب است و می‌توان آن‌ها را از منابع تجدیدپذیر تهیه کرد. از طرفی این ترکیب‌ها زیست‌تخریب‌پذیر هستند و به‌طور عمده در سامانه‌های خنک‌کننده استفاده می‌شوند. پنتاریتول استرها مولکول‌های پیچیده و قطبی دارند. پنتاریتول تترآلکیل استرها چهارشاخه و نسبت به سایر استرها بسیار محکم و سخت هستند. این ویژگی مربوط

روان‌سازها موادی هستند که یک لایه نازک روغنی بین سطح‌های در حال تماس ایجاد می‌کنند و با کاهش اصطکاک و سایش، موجب تسهیل حرکت نسبی سطح‌ها می‌شوند [۱]. افزون‌براین هدف اصلی، روان‌سازها موجب جلوگیری از خوردگی، انتقال گرما، انتقال قدرت و حذف ذره‌های به‌دست آمده از سایش می‌شوند [۲]. یک روان‌ساز مناسب بایستی نقطه انجماد پایین و نقطه جوش زیاد داشته باشد تا در گستره دمایی زیاد، به صورت مایع باشد. همچنین، پایداری هیدرولیکی بالا، پایداری گرمایی بالا و مقاومت بالا

$$(1/\eta)^\phi = a + bT \quad (1)$$

که در معادله ۱، a و b ثابت‌های وابسته به مواد و ϕ توان مشخصه است. این معادله سه عاملی وابستگی گران‌روی به دما را برای گستره وسیعی از مایع‌های یونی با صحت بالا توصیف می‌کند. معادله ۱ به‌طور موفقیت‌آمیزی به‌عنوان یک معادله دو عاملی با یک توان جهانی ($\phi = 0.3$) استفاده شده است [۸ تا ۱۲]. در این‌جا، برای نخستین بار، امکان استفاده از معادله ۱ برای توصیف وابستگی دمایی گران‌روی روان‌سازهای تهیه‌شده، در فشار ثابت، بررسی می‌شود.

گران‌روی مایع‌های یونی با افزایش فشار به‌صورت غیرخطی افزایش می‌یابد. بر مبنای این رفتار، در سال‌های اخیر معادله‌ای برای توصیف وابستگی گران‌روی مایع‌های یونی به فشار ارایه شد [۱۳].

$$\eta^\phi = A + BP \quad (2)$$

که در آن A و B ثابت‌های برازش و ϕ توان مشخصه است. این معادله سه عاملی وابستگی گران‌روی به فشار را برای گستره وسیعی از مایع‌های یونی با درستی بالا توصیف می‌کند. معادله ۲ به‌طور موفقیت‌آمیزی به‌عنوان یک معادله دو عاملی با یک توان جهانی ($\phi = 0.3$) استفاده شده است. در این پژوهش، برای نخستین بار، امکان استفاده از معادله ۲ برای توصیف وابستگی فشاری گران‌روی روان‌سازهای تهیه‌شده، در دمای ثابت، بررسی شد. برای ارزیابی توانایی معادله‌های به‌کار گرفته شده در بازتولید داده‌های تجربی، انحراف مطلق میانگین (AAD %) مورد استفاده قرار گرفت (معادله ۳).

$$AAD\% = 100 \times \frac{1}{N} \sum_N |\eta_{\text{expt.}} - \eta_{\text{calc.}} / \eta_{\text{expt.}}| \quad (3)$$

به ساختار مولکولی و ویژگی فیزیکی (چگالی، گران‌روی و دمای انتقال شیشه‌ای) آن‌ها است [۴].

گران‌روی یک فاکتور قابل‌توجه در تعیین عملکرد و عمر فرسودگی باتاقلان و چرخ‌دنده است. انرژی مورد نیاز یک دستگاه کمپرسور را می‌توان با کاهش گران‌روی روان‌ساز کاهش داد. برای محاسبه‌های بازده انرژی به‌دست آمده با روان‌سازهای جدید، آگاهی از تابعیت دمایی و فشاری گران‌روی لازم است، بنابراین، اندازه‌گیری‌های تجربی گران‌روی و تحلیل توانایی مدل‌های مهندسی برای توصیف رفتار گران‌روی روان‌سازها بسیار اهمیت دارد [۴ تا ۷].

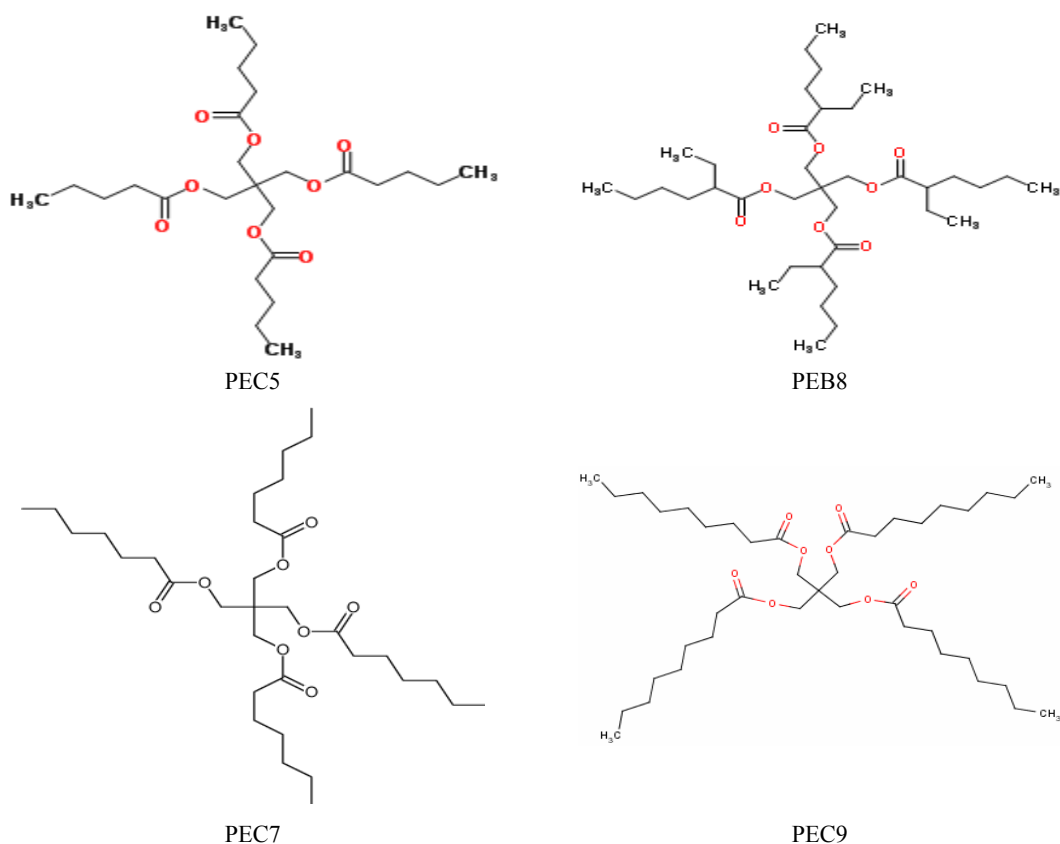
در کار حاضر، گران‌روی به‌عنوان یک ویژگی انتقالی مهم در روان‌سازهای تهیه‌شده پلی‌آل‌استر مطالعه شد. برای توصیف وابستگی گران‌روی به دما در فشار ثابت، معادله سبک‌روی بررسی شد. سپس داده‌های گران‌روی در فشار بالا، برای توصیف وابستگی فشاری گران‌روی در شرایط هم‌دما به‌کار گرفته شد. همچنین، از معادله‌ای، که در سال‌های اخیر با گروه پژوهشی ما برای مایع‌های یونی پیشنهاد شد، برای نخستین‌بار به منظور توصیف وابستگی همزمان گران‌روی روان‌سازها به دما و فشار استفاده شد.

بخش تجربی

در سال ۲۰۱۰ قتی و همکارانش [۸ و ۹] وابستگی دمایی گران‌روی مایع‌های یونی بر پایه ایمیدازولیم، پیریدینیم، پیرولیدینیم، آمونیم چهارتایی و نیکوتینیم را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها نشان دادند که مایع‌های یونی رفتار غیر آرنیوسی از خود نشان می‌دهند. آن‌ها سبک‌روی^۱ (عکس گران‌روی) را به‌عنوان تابعی از دما بررسی کردند و معادله ۱ را برای توصیف وابستگی دمایی گران‌روی پیشنهاد کردند.

اندازه‌گیری گران روی برای این ترکیبها در دامنه‌های متفاوت دمایی و فشاری انجام شده است. نام شیمیایی، نام اختصاری، فرمول شیمیایی، نام آیوپاک، و منابع مورد استفاده ترکیبهای مورد بررسی در جدول ۱ فهرست شده و طرحواره ساختار شیمیایی آنها نیز در شکل ۱ آمده است.

که در این جا η_{expt} گران روی تجربی و η_{calc} گران روی به دست آمده از معادله‌های ۱ و ۲ است. برای دستیابی به داده‌های تجربی گران روی T روان سازهای تهیه شده پلی‌آل استرها آلایفاتیک، در دماها و فشارهای متفاوت، جست‌وجوی کامل در پژوهش‌های معتبر صورت گرفت.



شکل ۱ طرحواره ساختار شیمیایی روان سازهای تهیه شده مورد مطالعه

جدول ۱ نام شیمیایی، نام اختصاری و آیوپاک به همراه فرمول شیمیایی روان سازهای تهیه شده مورد مطالعه

مرجع	نام اختصاری	نام ترکیب	فرمول	نام آیوپاک
[۵]	PEB8	pentaerythritol tetra-2-ethylhexanoate	$C_{37}H_{68}O_8$	[3-(2-ethylhexanoyloxy)-2,2-bis(2-ethylhexanoyloxymethyl)propyl] 2-ethylhexanoate
[۴]	PEC5	pentaerythritol tetrapentanoate	$C_{25}H_{44}O_8$	3-(Pentanoyloxy)-2,2bis[(pentanoyloxy)methyl]propyl valerate
[۴]	PEC7	pentaerythritol tetraheptanoate	$C_{33}H_{60}O_8$	[3-heptanoyloxy-2,2-bis(heptanoyloxymethyl)propyl] heptanoate
[۵]	PEC9	pentaerythritol tetranonanoate	$C_{41}H_{76}O_8$	[3-nonanoyloxy-2,2-bis(nonanoyloxymethyl)propyl] nonanoate

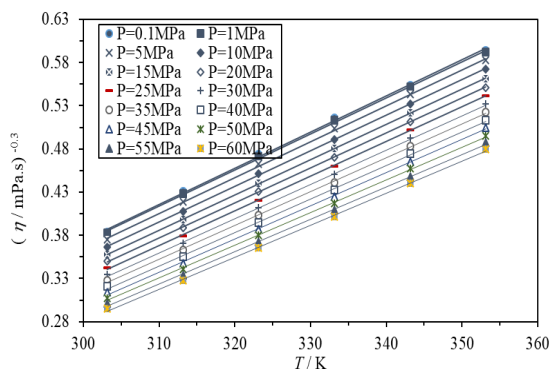
نتیجه‌ها و بحث

مطالعه وابستگی گرانروی به دما

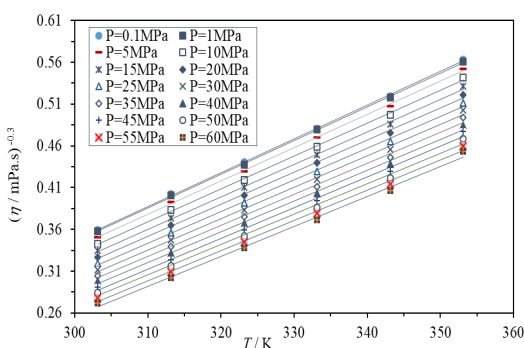
وابستگی به دما گرانروی پلی‌آل‌استرهای آلیفاتیک شامل پنتاریتول تتر-۲-اتیل‌هگزانوات (PEB8)، پنتاریتول تتراپنتانوات (PEC5)، پنتاریتول تتراهپتانوات (PEC7)، و پنتاریتول تترانوانوات (PEC9) مورد مطالعه قرار گرفت. رابطه گرانروی پلی‌آل‌استرهای آلیفاتیک با دما به صورت غیرخطی بوده و در یک فشار ثابت مطابق با انتظار، با افزایش دما گرانروی کاهش می‌یابد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که روند زیر بین گرانروی کاهش می‌یابد. بررسی‌ها نشان می‌دهد که روند زیر بین گرانروی روان‌سازهای پنتاریتول استری مورد مطالعه برقرار است.

$\eta(PEB8) > \eta(PEC9) > \eta(PEC7) > \eta(PEC5)$ که با افزایش اندازه مولکول و درجه شاخه‌دار شدن آن گرانروی افزایش می‌یابد. با افزایش طول زنجیره، مولکول‌ها آزادی حرکت کمتری دارند و در نتیجه اصطکاک بیشتر شده و گرانروی زیاد می‌شود.

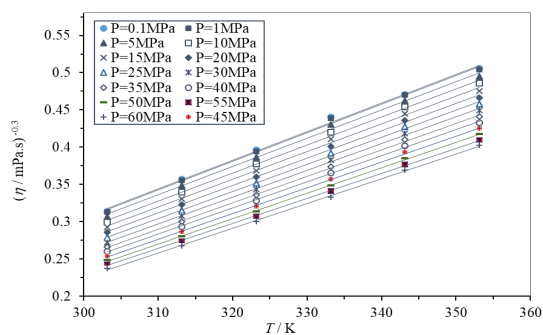
داده‌های مربوط به گرانروی تجربی در دماهای متفاوت با معادله ۱ با مقدار ثابت $\phi = 0.3$ برازش شده است. نمودار مقادیر $\eta^{0.3}$ بر حسب دما برای PEB8، PEC5، PEC7 و PEC9 به ترتیب در شکل‌های ۲ تا ۵ رسم شده است. همان‌گونه که مشخص است، در هر چهار مورد $\eta^{0.3}$ تابعی خطی از دما است.



شکل ۳ نمودار $\eta^{0.3}$ بر حسب T برای PEC5 در فشارهای متفاوت



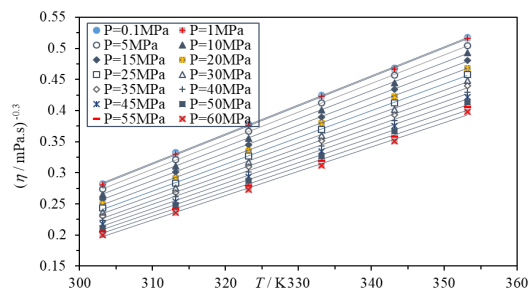
شکل ۴ نمودار $\eta^{0.3}$ بر حسب T برای PEC7 در فشارهای متفاوت



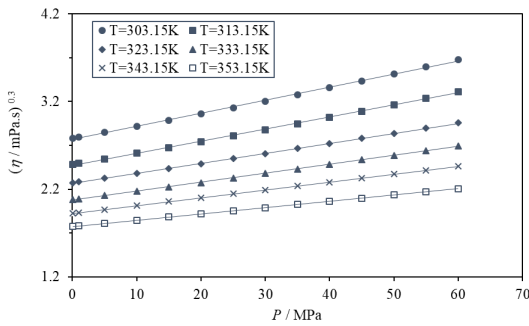
شکل ۵ نمودار $\eta^{0.3}$ بر حسب T برای PEC9 در فشارهای متفاوت

مطالعه وابستگی گرانروی به فشار

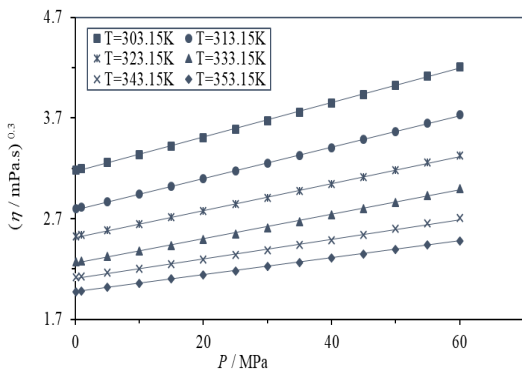
وابستگی به فشار گرانروی روان‌سازهای تهیه‌شده پلی‌آل‌استری آلیفاتیک در دمای ثابت بررسی شد. تغییرهای گرانروی این ترکیب‌ها با فشار، مطابق با انتظار به صورت



شکل ۲ نمودار $\eta^{0.3}$ بر حسب T برای PEB8 در فشارهای متفاوت



شکل ۸ نمودار تغییر $\eta^{0.3}$ بر حسب P برای PEC7 در دماهای متفاوت



شکل ۹ نمودار تغییر $\eta^{0.3}$ بر حسب P برای PEC9 در دماهای متفاوت

مطالعه وابستگی هم‌زمان گرانروی به دما و فشار

در این بخش، هدف بررسی رفتار گرانروی روان سازه‌های تهیه شده به‌عنوان تابع هم‌زمانی از دما و فشار است. در شرایط هم‌دما ضرایب معادله ۲ یعنی $\eta^\phi = A + BP$ و A و B تابعی از دما خواهند بود. در سال‌های اخیر نشان داده‌ایم [۱۳] که برای مایع‌های یونی، A و B تابع مرتبه دومی از دما هستند.

$$A = A_0 + A_1.T + A_2.T^2 \quad (۴)$$

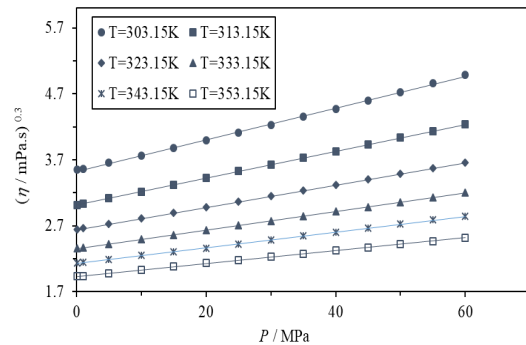
$$B = B_0 + B_1.T + B_2.T^2 \quad (۵)$$

با جایگذاری A و B در معادله ۲، معادله ۶ به دست می‌آید.

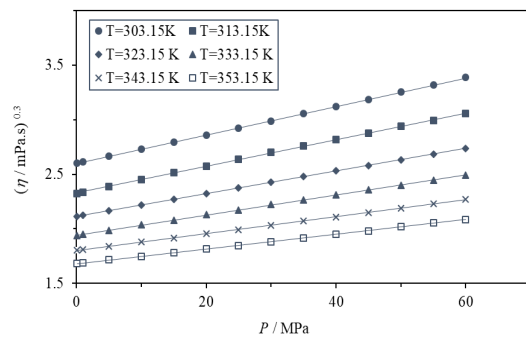
$$\eta^\phi = (A_0 + A_1.T + A_2.T^2) + (B_0 + B_1.T + B_2.T^2)P \quad (۶)$$

($\phi = 0.3$)

غیرخطی بود و در یک دمای ثابت با افزایش فشار، گرانروی افزایش می‌یافت. داده‌های مربوط به گرانروی تجربی در دماهای متفاوت با معادله ۲ با مقدار ثابت $\phi = 0.3$ برازش شد. نمودار مقادیر $\eta^{0.3}$ بر حسب فشار برای روان سازه‌های پلی‌الاستری آلیفاتیک موردنظر، در شکل‌های ۶ تا ۹ رسم شده است. همان‌گونه که مشخص است، $\eta^{0.3}$ تابعی خطی از فشار است. دلیل این‌که با افزایش فشار، گرانروی زیاد می‌شود این است که در اثر اعمال فشار بر مایع، حجم آزاد کاهش می‌یابد، برهم‌کنش بین مولکول‌ها بیشتر می‌شود و در نتیجه گرانروی افزایش می‌یابد.



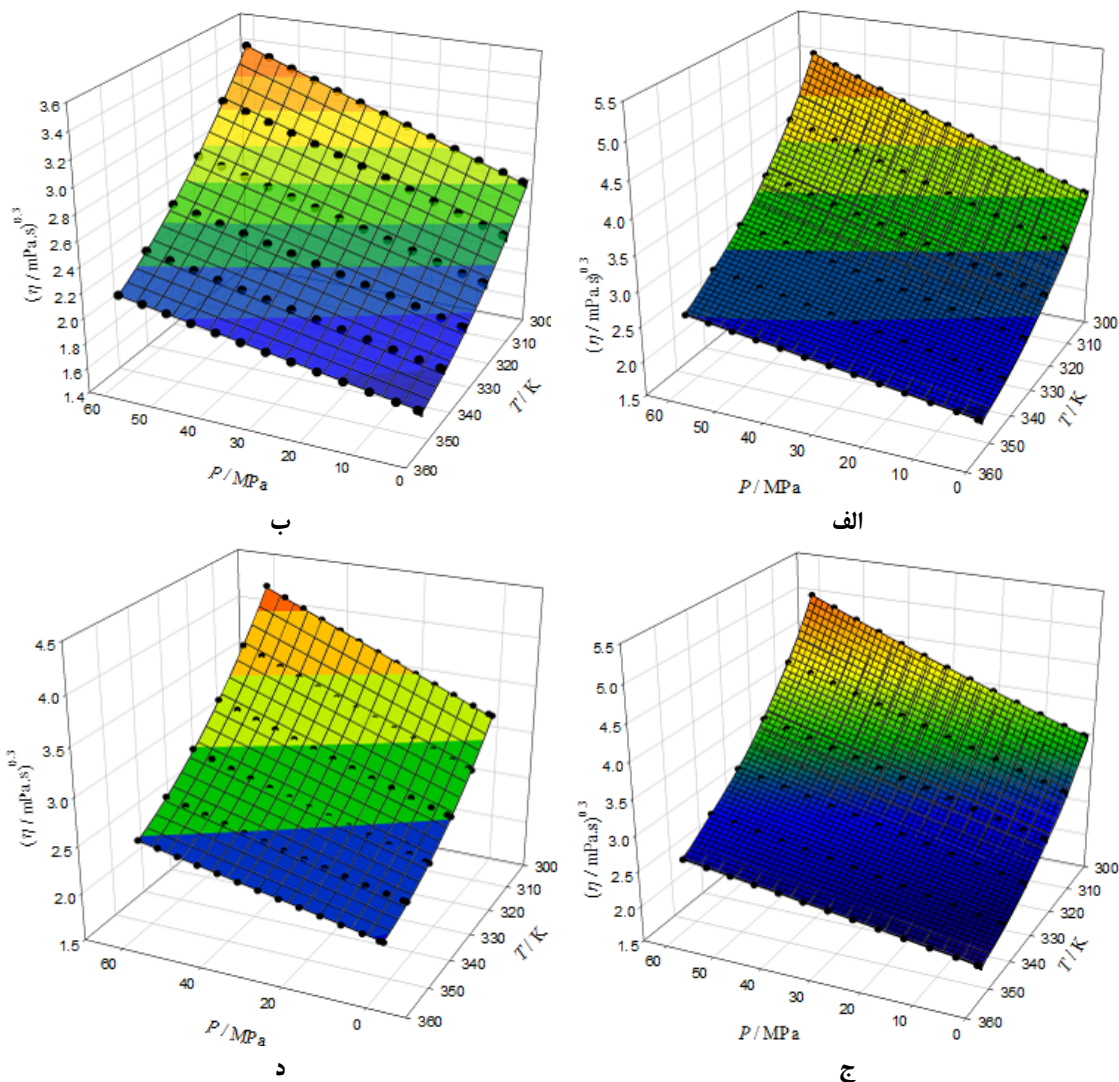
شکل ۶ نمودار تغییر $\eta^{0.3}$ بر حسب P برای PEB8 در دماهای متفاوت



شکل ۷ نمودار تغییر $\eta^{0.3}$ بر حسب P برای PEC5 در دماهای متفاوت

این معادله برای توصیف وابستگی همزمان گرانروی به دما و فشار برای روان‌سازهای تهیه‌شده مورد مطالعه قرار گرفت. در این‌جا کل داده‌های $\eta-T-P$ در برازش به‌کارگرفته شد و با ثابت نگه‌داشتن مقدار ϕ ($\phi=0.3$) مقادیر عامل‌های A_0, A_1, A_2, B_0 به‌دست آمدند. نمودارهای $\eta(T, P)$ برای روان‌سازهای مورد بررسی در شکل ۱۰ آمده است.

این معادله برای توصیف وابستگی همزمان گرانروی به دما و فشار برای روان‌سازهای تهیه‌شده مورد مطالعه قرار گرفت. در این‌جا کل داده‌های $\eta-T-P$ در برازش به‌کارگرفته شد و با ثابت نگه‌داشتن مقدار ϕ ($\phi=0.3$) مقادیر عامل‌های A_0, A_1, A_2, B_0 به‌دست آمدند. نمودارهای $\eta(T, P)$ برای روان‌سازهای مورد بررسی در شکل ۱۰ آمده است.



شکل ۱۰ نمودار $\eta^{0.3}$ بر حسب دما (T) و فشار (P) برای روان‌سازهای مورد بررسی در دماها و فشارهای متفاوت: (الف) PEB8، (ب) PEC5، (ج) PEC7 و (د) PEC9

٪ برای PEC5، ۲/۱۲٪ برای PEB8 و مقدار میانگین ۱/۳۴ باز تولید می‌کند. با تحلیل وردایی (ANOVA) کیفیت و قابلیت اطمینان برازش‌ها بررسی شد. نتیجه‌های تحلیل وردایی در جدول ۳ آورده شده است. مقادیر بالای F نشان‌دهنده اهمیت مدل وایزش است. همچنین، در تمام موارد مقدار P بسیار کوچک است، که این نیز نشان‌دهنده کیفیت بالای مدل وایزش است.

همان‌گونه که مشخص است، در یک فشار ثابت، با افزایش دما، η کاهش یافته و در یک دمای ثابت، با افزایش فشار، η افزایش می‌یابد. همخوانی خوبی بین نقاط تجربی و سطوح به‌دست آمده از برازش معادله ۶ مشاهده می‌شود. عامل‌های برازش معادله ۶ و مقادیر R^2 و % AAD در جدول ۲ آورده شده است. مقادیر R^2 برای روان‌سازهای مورد مطالعه بالای ۰/۹۹۹ است. این معادله گران‌روی‌ها را با % AAD بین ۰/۷۵

جدول ۲ عامل‌های مربوط به برازش معادله ۶ ($A_0, A_1, A_2, B_0, B_1, B_2$)، مقادیر R^2 و % AAD برای روان‌سازهای تهیه‌شده مورد مطالعه

AAD %	R^2	$10^7 \cdot B_2$ (mPa s) ^{0.3} ·MPa ⁻¹ ·K ⁻²	$-10^4 \cdot B_1$ (mPa s) ^{0.3} ·MPa ⁻¹ ·K ⁻¹	$10^2 \cdot B_0$ (mPa s) ^{0.3} ·MPa ⁻¹	$10^5 \cdot A_2$ (mPa s) ^{0.3} ·K ⁻²	$-10^2 \cdot A_1$ (mPa s) ^{0.3} ·K ⁻¹	A_0 (mPa s) ^{0.3}	روان ساز
۲/۱۲	۰/۹۹۹۵۸	۲۱/۵۳۰۰	۱۶/۹۷۵۰	۳۴/۰۷۳	۳۹/۰۵۱	۲۸/۷۴۶	۵۴/۷۶۴	PEB8
۰/۷۵	۱/۰۰۰۰۰	۱/۰۱۸۶	۱/۹۸۵۴	۶/۴۰۲۹	۱۸/۶۹۶	۱۴/۰۸۳	۲۸/۱۰۴	PEC5
۱/۵۷	۱/۰۰۰۰۰	۲/۰۸۶۳	۲/۹۱۳۲	۸/۴۱۴۰	۱۷/۰۴۶	۱۳/۱۳۵	۲۶/۹۱۳	PEC7
۰/۹۴	۰/۹۹۹۷۰	۰/۳۹۹۶	۲/۰۳۳۳	۷/۵۱۱۸	۳۰/۷۳۱	۲۲/۵۳۲	۴۳/۲۲۷	PEC9

جدول ۳ تحلیل وردایی (ANOVA) برای روان‌سازهای تهیه‌شده مورد مطالعه

P	F	میانگین مربعات	مجموع مربعات	درجه آزادی	منشا	روان ساز
<۰/۰۰۰۱	۲۱۵۰۸	۹/۵۳۴۰	۴۷/۶۶۹۸	۵	وایزش	PEB8
		۰/۰۰۰۴	۰/۰۳۴۶	۷۸	باقیمانده	
		۰/۵۷۴۸	۴۷/۷۰۴۴	۸۳	کل	
<۰/۰۰۰۱	۷۳۵۱۹	۳/۰۲۳۵	۱۵/۱۱۷۵	۵	وایزش	PEC5
		۰/۰۰۰۰۴	۰/۰۰۳۲	۷۸	باقیمانده	
		۰/۱۸۲۲	۱۵/۱۲۰۷	۸۳	کل	
<۰/۰۰۰۱	۱۸۶۵۲	۳/۶۳۴۰	۱۸/۱۷۰۲	۵	وایزش	PEC7
		۰/۰۰۰۲	۰/۰۱۵۲	۷۸	باقیمانده	
		۰/۲۱۹۱	۱۸/۱۸۵۴	۸۳	کل	
<۰/۰۰۰۱	۵۲۴۳۳	۵/۱۹۳۳	۲۵/۹۶۶۶	۵	وایزش	PEC9
		۰/۰۰۰۰۹۹	۰/۰۰۷۷	۷۸	باقیمانده	
		۰/۳۱۲۹	۲۵/۹۷۴۳	۸۳	کل	

مشاهده می‌شود، مقدار انحراف نسبی بین ۴- و ۴+ درصد متغیر است. همچنین، نمودار گران روی محاسبه‌شده از معادله

انحراف نسبی بین داده‌های گران روی تجربی و مقادیر به‌دست آمده از معادله ۶ بر حسب فشار برای روان‌سازهای مورد مطالعه در شکل ۱۱ رسم شده است. همان‌گونه که

همان‌طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، نتیجه خوبی بین گران‌روی محاسبه‌شده و گران‌روی تجربی وجود دارد ($R^2=0.999948$). به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که معادله ۶ می‌تواند به خوبی وابستگی دمایی و فشاری گران‌روی روان‌سازهای تهیه‌شده موردنظر را با دقت بالا توصیف کند. افزون‌برآن، به نظر می‌رسد توان $\phi=0.3$ افزون بر انواع متفاوت مایع‌های یونی، برای روان‌سازهای تهیه شده پلی‌آل‌استری آلیفاتیک نیز معتبر است.

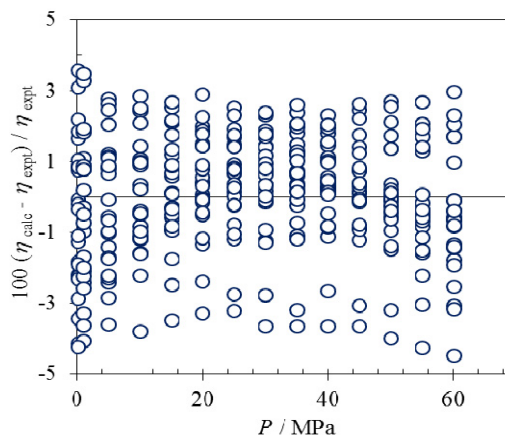
نتیجه‌گیری

در این کار، وابستگی گران‌روی به دما و فشار برای روان‌سازهای تهیه‌شده پلی‌آل‌استری آلیفاتیک بررسی شد. بررسی‌ها نشان داد که معادله‌های $a+bT$ و $(1/\eta)^\phi = A+BP$ که پیش از این در مورد مایع‌های یونی پیشنهاد شده بودند، در مورد این گروه از مایع‌های مولکولی نیز کاربرد دارند و می‌توانند وابستگی گران‌روی به دما و به فشار را توصیف کنند. نکته جالب توجه اینکه مقدار توان ϕ در مورد روان‌سازها با مایع‌های یونی یکسان است ($\phi=0.3$). به نظر می‌رسد ϕ برابر با ۰.۳ یک توان جهانی است. همچنین، وابستگی هم‌زمان گران‌روی به دما و فشار با معادله پیشنهادشده به خوبی توصیف شده است.

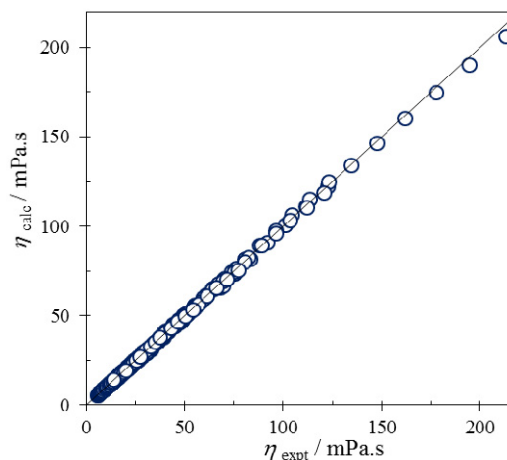
سپاسگزاری

بدین‌وسیله از حمایت مالی معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه شهید چمران اهواز در قالب پژوهانه (SCU.SC98.202) در انجام این پژوهش تشکر و قدردانی می‌شود.

۶ بر حسب گران‌روی تجربی در شکل ۱۲ نشان داده شده است.



شکل ۱۱ انحراف نسبی η_{calc} از η_{expt} به دست آمده از معادله ۶ با $\phi=0.3$ با به کارگیری ضرایب جدول ۲ به عنوان تابعی از فشار برای همه داده‌های تجربی روان‌سازهای تهیه‌شده مورد مطالعه



شکل ۱۲ همخوانی بین η_{calc} و η_{expt} به دست آمده از معادله ۶ با $\phi=0.3$ برای همه داده‌های تجربی روان‌سازهای تهیه‌شده مورد مطالعه (نتیجه برازش خطی منجر به معادله $\eta_{\text{calc}} = 0.99318 \eta_{\text{expt}} + 0.21306$ با R^2 برابر با ۰.۹۹۹۹۴۸ شد.)

مراجع

- [1] Paredes, X.; Fandino, O.; Pensado, A.S.; Comunas, M.J.P.; Fernandez, J.; Tribol Lett. 45(1), 89–100, 2012.
- [2] Paredes, X.; Pensado, A.S.; Comunas, M.J.P.; Fernandez, J.; J. Chem. Eng. Data 55(9), 3216–3223, 2010.
- [3] Pensado, A.S.; Comunas, M.J.P.; Fernandez, J.; Tribol Lett. 31(2), 107–118, 2008.
- [4] Pensado, A.S.; Comunas, M.J.P.; Fernandez, J.; Ind. Eng. Chem. Res. 45(26), 9171–9183, 2006.
- [5] Pensado, A.S.; Comunas, M.J.P.; Lugo, L.; Fernandez, J.; Ind. Eng. Chem. Res. 45(7), 2394–2404, 2006.
- [6] Moosavi, M.; Zangi, F.; Iran. J. Chem. Chem. Eng. 38(2), 127–144, 2019.
- [7] Yousefi, F.; Iran. J. Chem. Chem. Eng. 2019, Accepted.
- [8] Ghatee, M.H.; Zare, M.; Moosavi, F.; Zolghadr, A.R.; J. Chem. Eng. Data 55(9), 3084–3088, 2010.
- [9] Ghatee, M.H.; Zare, M.; Zolghadr, A.R.; Moosavi, F.; Fluid Phase Equilib. 291, 188–194, 2010.
- [10] Ghatee, M.H.; Zare, M.; Fluid Phase Equilib. 311, 76–82, 2011.
- [11] Ghatee, M.H.; Zare, M.; Pakdel, L.; Fluid Phase Equilib. 336, 98–103, 2012.
- [12] Zare, M.; Ghatee, M.H.; Sami, R.; Fluid Phase Equilib. 488, 27–39, 2019.
- [13] Darabi, L.; Zare, M.; Chem. Phys. 539, 110933, 2020.

کاتالیست نانوسریم اکسید به عنوان کاتالیست موثر در تهیه مواد رنگزای آزو

بیبا باقرنژاد*

استادیار گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران.

دریافت: مهر ۹۹ بازنگری: آبان ۹۹ پذیرش: دی ۹۹

چکیده

رنگ‌های آزو دارای فعالیت‌های پادزیستی، پادقارچی و پادHIV هستند. همچنین، از ترکیب‌های آزو برای تشخیص قطعی بیماری آلزایمر با تصویربرداری از پلاک‌های آمیلوئیدی در مغز بیمار آلزایمری به کار گرفته شده است. در این پژوهش، نانوسریم اکسید به عنوان کاتالیست موثر در تهیه مواد رنگزای آزو بر پایه نفتول‌ها، زانتن‌ها و هیدروکسی کومارین‌ها مورد استفاده قرار گرفت. شرایط ملایم، سرعت بالا و زمان کوتاه واکنش، سادگی روند جداسازی فرآورده‌ها، بازده و خلوص بالای مشتق‌های تهیه‌شده و قابل‌بازیابی بودن کاتالیست مورد استفاده از مزایای روش ارائه شده است. ساختار ترکیب‌های تهیه‌شده از مقایسه ویژگی فیزیکی آن‌ها با موارد گزارش شده پیشین و به کمک داده‌های طیف‌شناسی فرسوخ تبدیل فوریه و $^1\text{H-NMR}$ تعیین شد.

واژه‌های کلیدی: رنگزای آزو، نانوسریم اکسید، نفتول، مشتق‌های بنزالدهیدها

مقدمه

محدودیت اصلی این کاتالیست‌ها، عدم سازگاری آن‌ها با محیط‌زیست است. از طرفی، امروزه جلوگیری از ایجاد آلودگی زیست‌محیطی به عنوان یک مسئله اصلی در جهان است [۴]. نمک‌های دیازونیم آروماتیک واحدهای ساختاری مهمی در تهیه رنگ‌های آزو هستند که از دی‌آزودارشدن آریل آمین‌ها با استفاده از نیتروس اسید تهیه می‌شوند. روش بدون حلال با به کارگیری انواع متفاوت ترکیب‌های تثبیت‌شده بر اکسیدهای معدنی، مواد معدنی یا بسپارها، سبب تبدیل گروه‌های عاملی آلی به صورت انتخابی‌تر و کارآمدتر می‌شود [۵]. همچنین، می‌توان رنگ‌های آزو را در شرایط بدون

ترکیب‌های آزو به دلیل ویژگی فیزیکی، شیمیایی و زیستی ویژه، کاربرد گسترده‌ای در صنایع دارویی، آرایشی، غذایی، صنعت رنگرزی/ نساجی، نوری، زیست‌شیمی، زیست‌فیزیک و شیمی تجزیه دارند. در دهه‌های اخیر، شیمی رنگ‌های آلی پیشرفت زیادی کرده است که دلیل آن کاربرد رنگ‌ها در زمینه‌های متفاوت مانند دستگاه‌های الکترونیکی، اپتیک‌های خطی و غیرخطی، چاپ و تکثیر، حسگرها و زیست‌پزشکی [۱ تا ۳] است. کاتالیست‌های اسید-باز برای تشکیل کمی فرآورده‌های موردنظر، بسیار موثر هستند، ولی

حلال نیز تهیه کرد [۶ و ۷]. نمک‌های دیازونیم حدواسط-های بسیار مهمی در تهیه ترکیب‌های آروماتیک هستند [۸]. از این ترکیب‌ها به‌عنوان معرف‌های تجزیه‌ای، در صنعت رنگ، به‌عنوان داروهای شیمی درمانی [۹]، گیرنده‌های کایرال [۱۰]، بلورهای مایع [۱۱]، مواد شیشه‌ای جدید [۱۲] و ایجادکننده‌های کایرال در نورشیمی [۱۳] استفاده می‌شود. ترکیب‌های آزو به دلیل خواص فیزیکی، شیمیایی و زیستی ویژه، کاربرد گسترده‌ای در صنایع دارویی، آرایشی، غذایی، صنعت رنگرزی/ نساجی، اپتیک، زیست‌شیمی، زیست‌فیزیک و شیمی تجزیه دارند [۱۴]. از آنجا که تهیه برخی از رنگ‌های آزو بر پایه ۱- یا ۲-نفتول به دمای پایین و اسیدهای مایع غلیظ نیاز دارد، افزون‌بر تحمیل هزینه بالا، سبب خوردگی واکنشگاه‌ها و تجهیزات نیز می‌شود. در سال‌های اخیر، اسیدهای جامد ناهمگن متفاوت برای تهیه رنگ‌های آزو به‌کارگرفته شده است [۱۵]. اگرچه به‌طور معمول بازده این فرآورده‌های تهیه‌شده رضایت بخش است، ولی به‌کارگیری نانومواد به دلیل ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی خاص در سال‌های اخیر بسیار موردتوجه قرار گرفته است. طی چند دهه گذشته، نانوذره‌های فلزی به‌دلیل کاربردهای نهانی به‌عنوان کاتالیست، توجه‌های زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۱۶]. نسبت سطح به حجم بالای نانوذره-ها فلزی، سبب فعالیت بالای آنان می‌شود [۱۷]. یکی از نانومواد موردتوجه بسیار در سال‌های اخیر، سریم اکسید است که کاربردهای گسترده‌ای در بخش‌های متفاوت مانند کاتالیست خودکار آگروز، کاتالیست واکنش تبدیل آب-گاز (WGS^۱)، حسگرهای اکسیژن، حسگرهای غشایی نفوذ اکسیژن، سلول‌های سوختی، شیشه‌های پرداخت مواد، کاربرد الکتروکرومی نازک فیلم، زیست‌فناوری، شیمی محیط‌زیست و پزشکی داشته است [۱۸].

زانتن و آنالوگ‌های آن کاربرد وسیعی در صنایع پزشکی و دارویی به‌عنوان پاداکسنده [۱۹]، پادمالاریا، دافع حشرات و پادلوسمیک [۲۰ تا ۲۳]، پاددرد [۲۴]، پادباکتری و پادقارچ [۲۵]، پادویروس [۲۶]، پادالتهاب [۲۷] و پادسرطان [۲۸] دارند. همچنین، از این ترکیب‌ها در رنگ‌ها و رنگدانه‌ها و نیز به‌عنوان حسگرهای لومینسانس استفاده می‌شود. به‌طور کلی، رنگ‌های زانتن ویژگی‌های مناسبی از قبیل حلالیت زیاد در آب، پایداری نوری زیاد، بازده کوانتومی فلورسانس بالا، و ضریب خاموشی مولی بالا دارند و از آن‌ها به‌عنوان هسته فلورسانسی برای ردیاب‌های فلورسنت که در طول موج نشر به نسبت بزرگ کار می‌کنند، استفاده می‌شود [۲۹]. ۴-هیدروکسی کومارین یکی از اجزای مهم در بسیاری از فرآورده‌های طبیعی و سنتزی است که فعالیت‌های زیستی گسترده [۳۰] مانند پادانعقاد خون [۳۱]، پاداسپاسم [۳۲] و پادHIV دارد [۳۳]. همچنین، از این ماده به‌عنوان معرف تجزیه‌ای به‌طور گسترده استفاده می‌شود [۳۴]. فعالیت شیمیایی و دارویی مشتقات ۴-هیدروکسی کومارین نیز به‌دلیل فعالیت زیستی و کاربردهای دارویی متنوع موردتوجه شیمی دارویی قرار گرفته است. رنگ‌های حاوی اجزای دی آزوی هتروسیکل، به دلیل قدرت رنگرزی بالا و درخشندگی زیاد توجه‌های زیادی را به خود جلب کرده است. رنگ‌های هیدروکسی آزو به دلیل کاربرد گسترده در زمینه‌های متفاوت شیمی دارویی و صنایع رنگرزی، پرکاربردترین نوع از مواد رنگرزی هستند. از این ترکیب‌ها به‌طور عمده برای رنگ کردن بسترها در مطالعه‌های زیستی و پزشکی و همچنین در زمینه اپتیک غیرخطی و دستگاه‌های ذخیره‌سازی نوری استفاده می‌شود [۳۵ و ۳۶]. روش‌های متفاوتی برای تهیه رنگ‌های آزوی ارایه شده است [۳۷ تا ۴۲]. در پژوهش حاضر، تهیه مواد رنگزای آزو برپایه نفتول‌ها، زانتن‌ها و هیدروکسی کومارین‌ها در حضور کاتالیست نانوسریم اکسید بررسی شد. واکنش به‌راحتی در شرایط ملایم و دمای اتاق

1. Water-gas shift

سال پانزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۰

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

یون زدوده حل و مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. به این محلول آبی، محلول ۰/۵ مولار آمونیاک افزوده شد تا اینکه محلول در pH حدود ۸/۵ ژله‌ای شد. ژل تهیه‌شده با آب مقطر در دمای جوش شسته و در مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ °C خشک شد. ژل خشک‌شده به مدت دو ساعت در دمای ۷۰۰ °C در کوره کلسینه شد.

روش عمومی تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه نفتول در حضور نانوسریم اکسید

۱ میلی‌مول آمین آروماتیک با ۲ میلی‌مول سدیم نیتريت در هاون ساییده شده تا یک مخلوط همگن به‌دست آید. سپس، ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست نانوسریم اکسید به مخلوط افزوده و ده دقیقه همزده شد. پیشرفت واکنش با به‌کارگیری TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پی‌گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، مخلوطی از ۱ میلی‌مول ۱-نفتول یا ۲-نفتول که در ۲ میلی‌لیتر سود ده درصد حل شده بود به آن افزوده و ده دقیقه همزده شد. پیشرفت واکنش با به‌کارگیری TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۶:۱ پی‌گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، مخلوط واکنش با آب مقطر سه بار و هر بار ۱۰ میلی‌لیتر شسته و با استون نیز سه بار و هر بار ۵ میلی‌لیتر شسته شد (در حضور ۲-نفتول فقط یک فراورده ولی در حضور ۱-نفتول دو فراورده به‌دست آمد). فراورده به‌دست آمده از ۲-نفتول در اتانول نوبلور شد. دو فراورده به‌دست آمده از ۱-نفتول ابتدا با ستون سوانگاری جدا و سپس هر کدام در اتانول نوبلور شدند (شکل ۱).

صورت گرفت. برای چیرگی بر محدودیت‌های روش‌های معمول، از یک کاتالیست نانوی کارآمد به نام کاتالیست سریم اکسید و پایه‌های متفاوت استفاده شد. فراورده‌ها با بازده بالاتر و در زمان کوتاه‌تر نسبت به روش‌های پیشین تهیه شدند. با توجه به نتایج به‌دست آمده، روش انتخاب‌شده برای سنتز مشتق‌ها در حضور کاتالیست نانوسریم اکسید برای همه مشتق‌ها با گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده با بازده خوب قابل‌انجام بود.

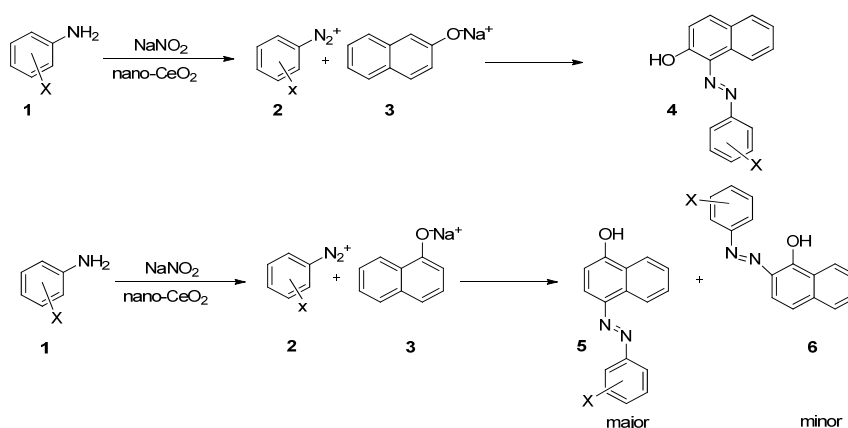
بخش تجربی

مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی و حلال‌های مورد‌استفاده در این پژوهش از شرکت مرک تهیه شدند و بدون خالص‌سازی دوباره مورد استفاده قرار گرفتند. برای اندازه‌گیری نقطه ذوب فراورده‌های تهیه‌شده، روش لوله موین و دستگاه الکتروترمال ۹۲۰۰ به‌کارگرفته شد. طیف‌های HNMR با دستگاه بروکر ۲۵۰ مگاهرتز و با استفاده از تترامتیل‌سیلان به عنوان استاندارد داخلی، ثبت شدند. طیف‌های FTIR با دستگاه ترموسابنتیفیک نیکولت ۱۰ و با استفاده از قرص پتاسیم برمید گزارش شدند. برای بررسی چگونگی پیشرفت واکنش و زمان پایان آن، روش سوانگاری لایه نازک (TLC) با صفحه آلومینیمی و سیلیکاژل و لامپ فرابنفش به‌کارگرفته شد. اندازه و ریخت نانوذرات سریم اکسید با میکروسکوپ‌های الکترونی پویشی و عبوری بررسی شد.

سنتز نانوسریم اکسید (CeO_2)

پودر نانوسریم اکسید با استفاده از سریم (III) کلرید هفت آبه و محلول آمونیاک و به‌کارگیری یک روش رسوب‌سازی منتشرشده، تهیه شد [۴۳]. ابتدا سریم (III) کلرید در آب

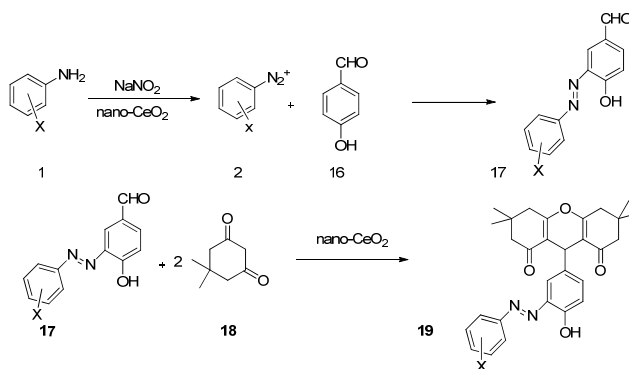


شکل ۱ تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه نفتول در حضور نانوسریم اکسید

TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پی‌گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، به مخلوط آب افزوده و رسوب به‌دست آمده صاف و در اتانول نوبلور شد. به فرآورده ۲ میلی‌مول دیمدون، ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست نانوسریم اکسید افزوده و در دمای 110°C هم‌زده شد. پس از کامل شدن واکنش، به مخلوط ۱۰ میلی لیتر اتانول داغ افزوده و صاف شد. به حلال زیرصافی آب مقطر افزوده و رسوب به‌دست آمده صاف شد. رسوب در اتانول نوبلور شد (شکل ۲).

روش عمومی تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه زانتن در حضور نانوسریم اکسید

۱ مول آمین آروماتیک با ۲ میلی‌مول سدیم نیتريت در هاون ساییده شد تا یک مخلوط همگن به‌دست آید. سپس، ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست نانوسریم اکسید به مخلوط افزوده و ده دقیقه هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۳:۱ پی‌گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، ۱ میلی‌مول ۴-هیدروکسی بنزالدهید به آن افزوده و در ۵ میلی‌لیتر اتانول بازروانی شد. پیشرفت واکنش با

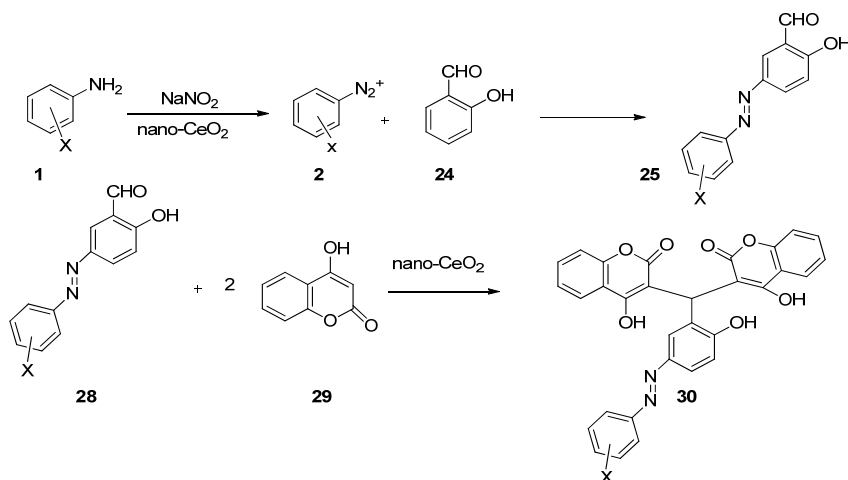


شکل ۲ تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه زانتن در حضور نانوسریم اکسید

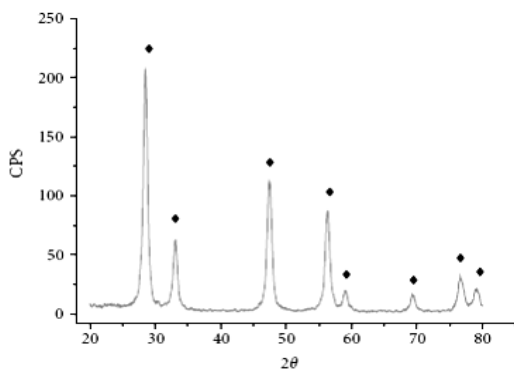
شد. میزان پیشرفت واکنش با TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۱:۶ پی‌گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، به مخلوط آب افزوده و رسوب به دست آمده صاف و در اتانول نوبلور شد. به فرآورده ۲ میلی‌مول از ۴-هیدروکسی کومارین و ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست نانوسریم اکسید افزوده و در دمای ۱۱۰ °C هم‌زده شد. پس از کامل شدن واکنش، به مخلوط ۱۰ میلی‌لیتر اتانول داغ افزوده و صاف شد. به حلال زیرصافی آب مقطر افزوده و رسوب به دست آمده صاف و در اتانول نوبلور شد (شکل ۳).

روش عمومی تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه هیدروکسی کومارین در حضور نانوسریم اکسید

۱ میلی‌مول آمین آروماتیک با ۲ میلی‌مول سدیم نیتريت در هاون ساییده شد تا یک مخلوط همگن به دست آید. سپس ۵۰ میلی‌گرم کاتالیست نانوسریم اکسید به مخلوط افزوده و ده دقیقه هم‌زده شد. پیشرفت واکنش با استفاده از TLC در مخلوطی از حلال‌های اتیل استات و n-هگزان به نسبت ۱:۳ پی‌گیری شد. پس از کامل شدن واکنش، یک میلی‌مول سالیسیل آلدهید به آن افزوده و در ۵ میلی‌لیتر اتانول بازروانی



شکل ۳ تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه هیدروکسی متان در حضور نانوسریم اکسید



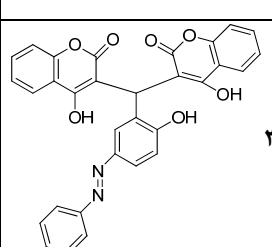
شکل ۴ الگوی XRD نانوسریم اکسید

نتیجه‌ها و بحث

ساختار نانوی کاتالیست با روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD)، تصویرهای میکروسکوپ‌های الکترونی پویشی و عبوری تایید شد. اندازه ذره‌ها در حدود ۲۰ نانومتر بود (شکل‌های ۴ تا ۶).

توضیح می‌دهند، ولی در این پژوهش، روش تهیه مواد رنگ‌زا با سه پایه نفتول‌ها، زانتین‌ها و هیدروکسی‌کومارین‌ها در حضور کاتالیست نانوسریم اکسید بیان شده است. نتیجه‌های مربوط به آزمایش‌های انجام‌شده برای تهیه مواد رنگ‌زای آزو در حضور نانوسریم اکسید برپایه نفتول در جدول ۳، برپایه زانتن در جدول ۴ و بر پایه هیدروکسی‌کومارین‌ها در جدول ۵ آورده شده است. با توجه به نتیجه‌های به‌دست آمده، روش انتخاب‌شده برای تهیه مشتق‌ها در حضور کاتالیست نانوسریم اکسید برای همه مشتق‌های آلدهید آروماتیک با گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده و در شرایط بدون حلال بازده خوب قابل انجام است.

جدول ۱ مقدار بهینه‌سازی کاتالیست نانوسریم اکسید

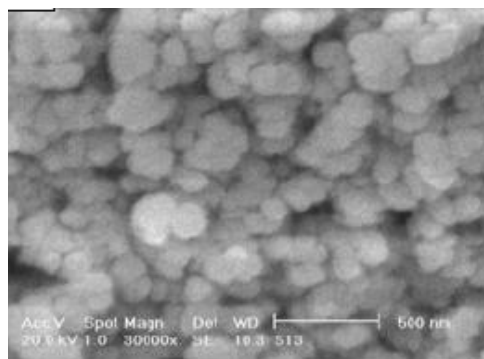
ردیف	فراورده	بازده* (%)	مقدار کاتالیست (گرم)
۱		۷۷	۰/۰۲
۲		۸۱	۰/۰۳
۳		۹۰	۰/۰۵
۴		۹۰	۰/۱

* بازده‌ها با اندازه‌گیری وزنی به‌دست آمده‌اند.

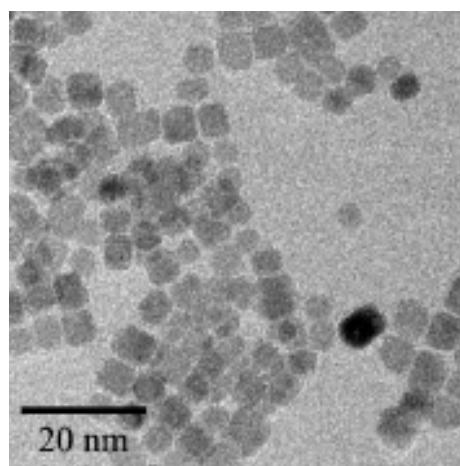
جدول ۲ واکنش انتخاب حلال مناسب در حضور نانوسریم اکسید با حلال‌های متفاوت

ردیف	حلال	بازده* (%)	زمان (دقیقه)
۱	آب	۸۷	۱
۲	استونیتریل	۸۸	۱
۳	متیلن کلراید	۷۰	۱
۴	متانول	۸۷	۱
۵	اتانول	۹۰	۱
۶	بدون حلال	۸۷	۱

* بازده‌ها با اندازه‌گیری وزنی به‌دست آمده‌اند.



شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی پوششی نانوسریم اکسید



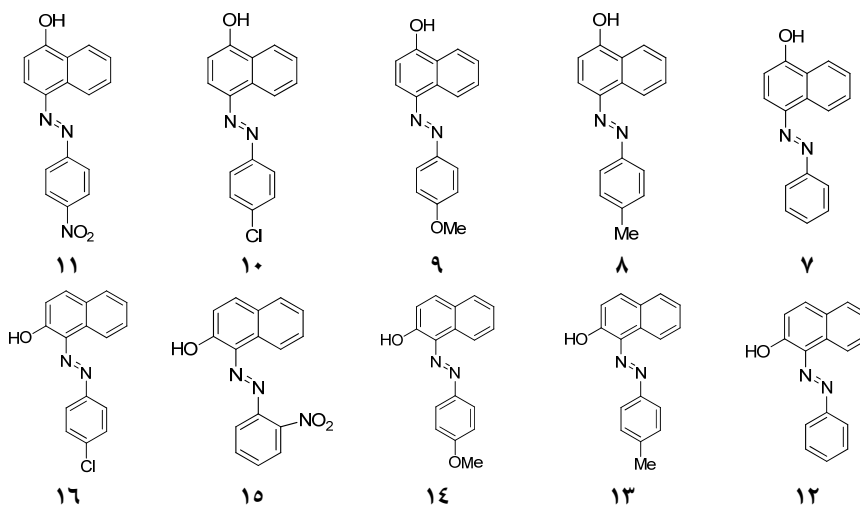
شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوسریم اکسید

در این پژوهش، با کاتالیست نانوسریم اکسید گروهی از رنگ‌زاهای آزو با بازده و خلوص بالا تهیه شدند. برای بهینه‌سازی مقدار کاتالیست، واکنش تهیه ترکیب ۳۱ (جدول ۵) به‌عنوان نمونه انتخاب شد. نتیجه‌های آرایه شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که مقدار ۰/۰۵ گرم از کاتالیست نانوسریم اکسید، بهترین عملکرد را از نظر بازده داشته است. برای انتخاب حلال، واکنش تهیه ترکیب ۳۱ با حلال‌های متفاوتی انجام شد که نتیجه‌ها در جدول ۲ درج شده است. در این آزمایش‌ها، نتیجه بهتر در حلال اتانول به‌دست آمد. به طور معمول همه پژوهش‌ها، تهیه مواد رنگ‌زا را بر یک پایه

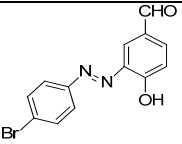
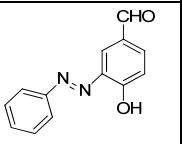
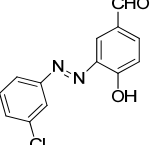
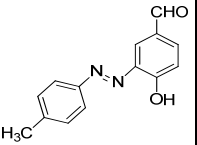
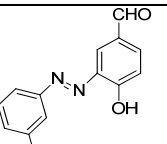
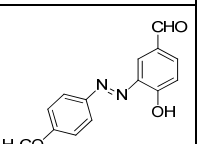
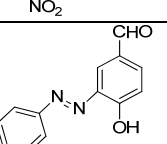
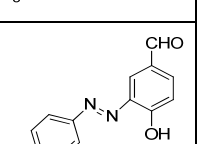
جدول ۳ نتیجه‌های مربوط به تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه نفتول در حضور نانوسریم اکسید

ردیف	ماده اولیه	استخلاف X	شماره فراورده*	بازده (%)	نقطه ذوب تجربی (°C)	نقطه ذوب نظری (°C)
۱	۱-نفتول	H	۷	۹۰	۲۰۸-۲۱۰	[۴۳]۲۰۹-۲۰۷
۲	۱-نفتول	4-methyl	۸	۹۶	۲۱۲-۲۱۳	[۴۳]۲۱۱-۲۱۳
۳	۱-نفتول	4-methoxy	۹	۹۴	۱۷۲-۱۷۳	[۴۳]۱۷۳-۱۷۵
۴	۱-نفتول	4-chloro	۱۰	۹۶	۲۳۰-۲۳۲	[۴۳]۲۲۹-۲۳۱
۵	۱-نفتول	4-nitro	۱۱	۹۳	۱۹۰-۱۹۱	[۴۳]۱۸۸-۱۹۰
۶	۲-نفتول	H	۱۲	۹۰	۱۲۴-۱۳۶	[۴۴]۱۳۳-۱۳۴
۷	۲-نفتول	4-met	۱۳	۹۲	۱۳۶-۱۳۴	[۴۴]۱۳۲-۱۳۴
۸	۲-نفتول	4-methoxy	۱۴	۹۳	۱۴۲-۱۴۱	[۴۴]۱۳۹-۱۴۱
۹	۲-نفتول	2-nitro	۱۵	۹۴	۲۰۶-۲۰۴	[۴۴]۲۰۳-۲۰۵
۱۰	۲-نفتول	4-Chloro	۱۶	۹۲	۱۷۶-۱۶۶	[۴۵]۱۶۵-۱۶۶

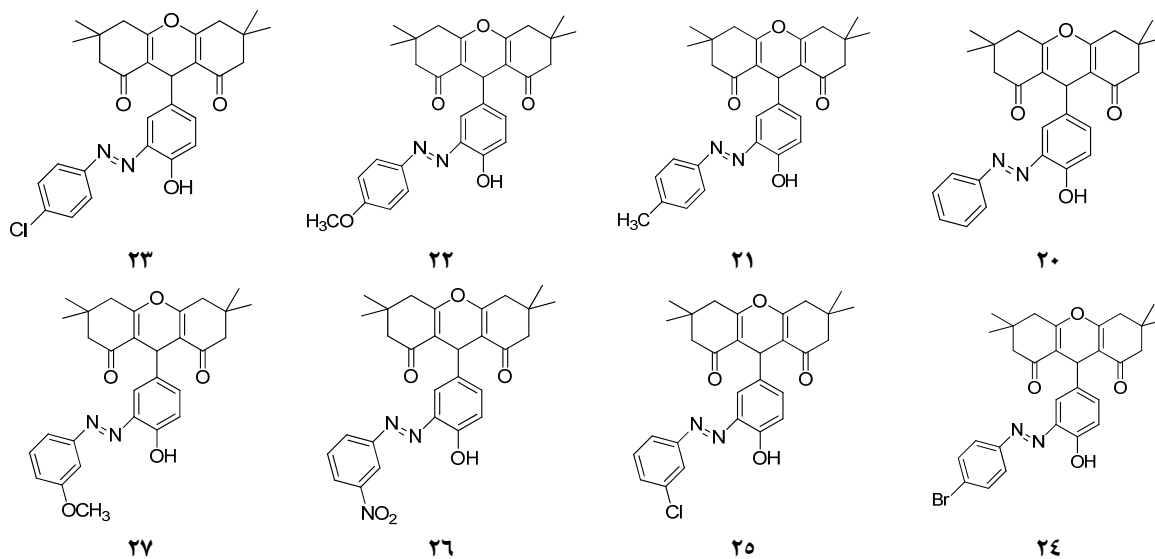
*



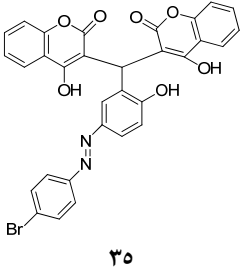
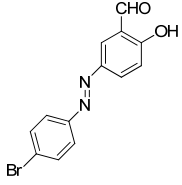
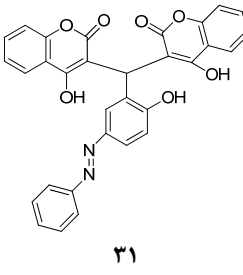
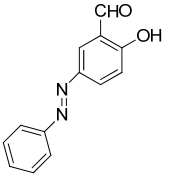
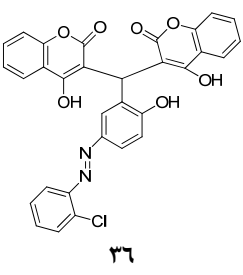
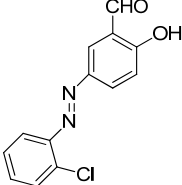
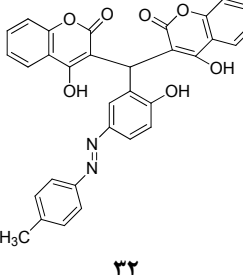
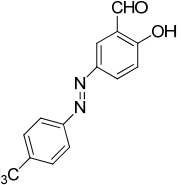
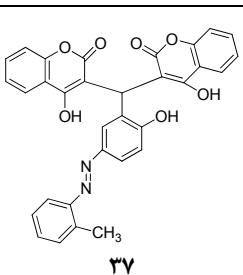
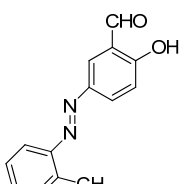
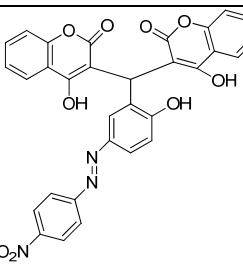
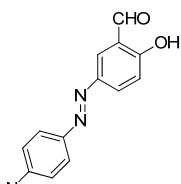
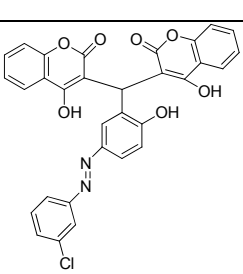
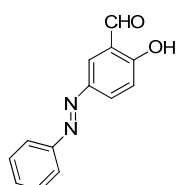
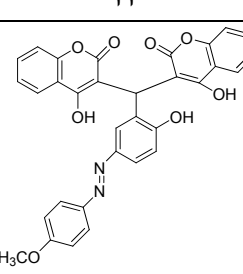
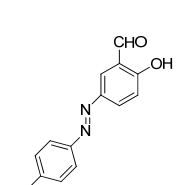
جدول ۴ نتیجه‌های مربوط به تهیه مواد رنگ‌زای آزو برپایه زانتن در حضور نانوسریم اکسید در مدت یک ساعت

نقطه ذوب (°C)	بازده (%)	فرآورده*	ماده اولیه	ردیف	نقطه ذوب (°C)		بازده (%)	فرآورده*	ماده اولیه	ردیف	
					نظری	تجربی					
۲۸۷-۲۸۹ [۴۶]	۲۸۹-۲۹۱	۹۳	۲۴		۵	۱۸۶-۱۸۸ [۴۶]	۱۸۸-۱۹۰	۹۱	۲۰		۱
۲۷۳-۲۷۵ [۴۶]	۲۷۴-۲۷۶	۹۲	۲۵		۶	۱۷۱-۱۷۲ [۴۶]	۱۷۲-۱۷۴	۹۰	۲۱		۲
۲۶۵-۲۶۷ [۴۶]	۲۶۶-۲۶۴	۹۴	۲۶		۷	۲۶۲-۲۶۴ [۴۶]	۲۶۳-۲۶۴	۹۱	۲۲		۳
۲۵۳-۲۵۵ [۴۶]	۲۵۸-۲۵۶	۹۰	۲۷		۸	۲۸۵-۲۸۷ [۴۶]	۲۸۷-۲۸۹	۹۲	۲۳		۴

*



جدول ۵ نتیجه‌های مربوط به تهیه مواد رنگزای آزو برپایه هیدروکسی متان در حضور نانوسریم اکسید در مدت یک ساعت

بازده (%)	فرآورده	ماده اولیه	بازده (%)	فرآورده	ماده اولیه	ردیف
۹۲	 ۳۵		۹۰	 ۳۱		۱
۹۳	 ۳۶		۸۶	 ۳۲		۲
۸۷	 ۳۷		۹۳	 ۳۳		۳
۹۳	 ۳۸		۸۷	 ۳۴		۴

اطلاعات طیفی دو ترکیب تهیه شده منتخب برپایه هیدروکسی کومارین

ترکیب شماره ۳۳

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3422 (N-H), 1675 (C=O), 1473 (N=N), 1227 (C-O); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.24 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 8.05-7.99 (m, 2H), 7.88 (d, 2H, J = 8.8 Hz), 7.84 (dd, 1H, J = 8.7, 2.1 Hz), 7.79 (s, 1H), 7.53 (t, 1H, J = 7.5 Hz), 7.38 (t, 1H, J = 7.6 Hz), 7.31-7.34 (m, 2H), 7.38 (d, 1H, J = 8.8 Hz), 7.23 (t, 1H, J = 7.6 Hz), 7.11 (d, 1H, J = 8.2 Hz), 5.75 (s, 1H, CH) ppm. Anal. Calc. for $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_9$: C, 64.47; H, 3.32; N, 7.28. Found: C, 64.53; H, 3.27; N, 7.33.

ترکیب شماره ۳۶

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3418 (N-H), 1683 (C=O), 1465 (N=N), 1219 (C-O); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.12 (dd, 1H, J = 8.0, 1.6 Hz), 7.83 (dd, 2H, J = 8.4, 2.0 Hz), 7.79 (d, 1H, J = 2.0 Hz), 7.74-7.61 (m, 5H), 7.58 (s, 1H), 7.41-7.53 (m, 4H), 7.33 (d, 1H, J = 8.0 Hz), 5.89 (s, 1H, CH) ppm. Anal. Calc. for $\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{ClN}_2\text{O}_7$: C, 65.67; H, 3.38; N, 4.94. Found: C, 65.59; H, 3.25; N, 5.02.

اطلاعات طیفی دو ترکیب تهیه شده منتخب برپایه نفتول

ترکیب شماره ۷

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3295 (O-H), 1621 (C=C), 1583 (NO_2), 1476 (N=N), 1322 (NO_2), 1217 (C-O); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.69 (s, 1H), 8.19 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.13 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.52 (m, 1H), 7.49 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.45 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 7.34 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 6.88 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 6.83 (d, J = 9.6 Hz, 1H) ppm; Mass spectrum: 249 ($\text{M}^+ + 1$, 22), 248 (M^+ , 95), 171 (25), 144 (14), 145 (88), 115 (59), 77 (31), 51 (10) m/z.

ترکیب شماره ۱۱

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3325 (O-H), 1622 (C=C), 1465 (N=N), 1235 (C-O); ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.53 (s, 1H), 8.4 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.33 (d, J = 8.41 Hz, 2H), 8.09 (d, J = 9.6 Hz, 1H), 7.77 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.58 (t, J = 9.2 Hz, 1H), 7.42 (t, J = 9.2 Hz, 1H), 7 (d, J = 8.41 Hz, 2H), 6.7 (d, J = 9.6 Hz, 1H) ppm; Mass spectrum: 294 ($\text{M}^+ + 1$, 10), 293 (M^+ , 48), 263 (12), 171 (10), 143 (92), 115 (61), 92 (17), 76 (9), 65 (12) m/z.

اطلاعات طیفی دو ترکیب تهیه شده منتخب برپایه زاتن

ترکیب شماره ۲۳

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3433 (O-H), 1711 (C=O), 1581 (C=N), 1441 (N=N), 1222 (C-O); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.96 (s, 6H), 1.04 (s, 6H), 2.07 (dd, J = 16.0 and 4.0 Hz, 2H), 2.29 (dd, J = 16.0 and 4.0 Hz, 4H), 2.52 (d, J = 12.0 Hz, 4H), 4.67 (s, 1H), 6.82 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.53 (d, J = 1.6 Hz, 1H), 7.63 (dd, J = 7.6 and 1.6 Hz, 1H), 7.79-7.85 (m, 4H), 10.67 (s, 1H) ppm; Anal. Calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{ClN}_2\text{O}_4$: C, 68.97; H, 5.79; N, 5.55; Found: C, 68.94; H, 5.74; N, 5.53.

ترکیب شماره ۲۴

FTIR (KBr) cm^{-1} : 3441 (O-H), 1722 (C=O), 1587 (C=N), 1449 (N=N), 1218 (C-O); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.86 (s, 6H), 1.09 (s, 6H), 2.07-2.53 (m, 8H), 5.15 (s, 1H), 7.19 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.35 (d, J = 2.2 Hz, 1H), 7.67 (dd, J = 8.4 and 2.2 Hz, 1H), 7.78 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.84 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 10.87 (s, 1H) ppm; Anal. Calcd. for $\text{C}_{29}\text{H}_{29}\text{BrN}_2\text{O}_4$: C, 63.39; H, 5.32; N, 5.10; Found: C, 63.35; H, 5.29; N, 5.03.

از نقاط قوت این پژوهش قابلیت بازیابی کاتالیست نانوسریم اکسید است. پس از اتمام واکنش، نانوسریم اکسید با صاف کردن از مخلوط واکنش جدا و با حلال دی‌اتیل اتر شسته و با گذشت ۲ ساعت در دمای 70°C ، خشک شد. برای بررسی توان کاتالیستی نانوسریم اکسید بازیابی شده، واکنش مذکور با حضور کاتالیست بازیابی شده پنج مرتبه دیگر انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده نبود تغییر قابل توجه در توان کاتالیستی سریم اکسید را نشان داد.

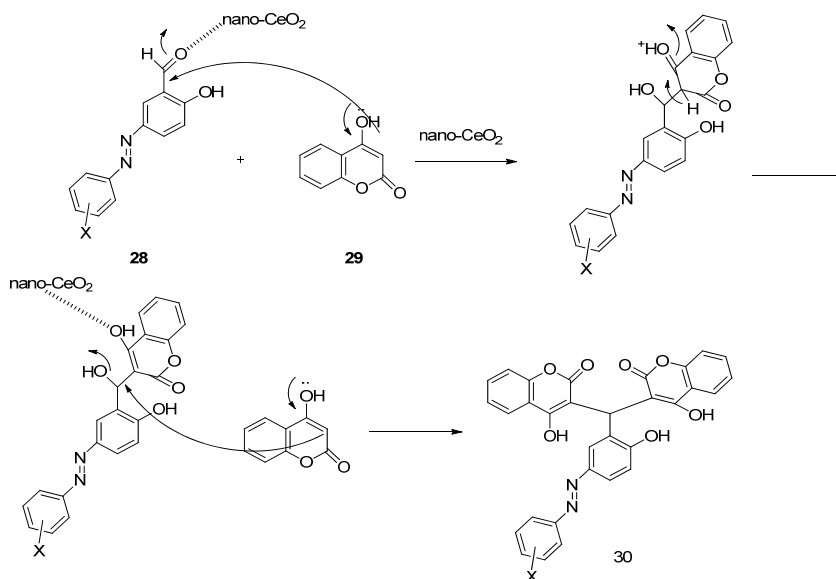
سازوکار واکنش

کاتالیست نانوسریم اکسید به خاطر داشتن اوربیتال خالی نقش اسید لوویس را داشته و گروه کربونیل آلدهید را فعال کرده تا حمله هسته دوستی ۴-هیدروکسی کومارین با سرعت بیشتری پیش رود. حدواسط به دست آمده پس از سیگماتروپی (۱ و ۳) هیدروژن و حمله مجدد ۴-هیدروکسی کومارین دوم، فراورده مورد نظر را به وجود می‌آورد (شکل ۷).

برای بررسی برتری این روش، به صورت نمونه نتیجه‌های به دست آمده از تهیه مواد رنگزای آزو برپایه هیدروکسی متان با نتیجه مقاله‌های گزارش شده، مقایسه شد و بهترین بازده و کمترین زمان در حضور نانوسریم اکسید به دست آمد (جدول ۶).

جدول ۶ مقایسه تهیه مواد رنگزای آزو برپایه هیدروکسی متان در حضور کاتالیست‌های متفاوت

ردیف	کاتالیست	درصد بازده	زمان (دقیقه)
۱	Silica/H ₂ SO ₄ [48]	۸۳	۱۲۰
۲	Nano SiO ₂ -CrO ₃ H [49]	۸۰	۱۲۰
۳	HCl/NaNO ₂ [50]	۶۷	۹۰
۴	[H-NMP]HSO ₄ [51]	۸۸	۹۰
۵	Nano-SCA [52]	۹۰	۶۰
۶	Nano-SPA [53]	۸۵	۳۰
۷	Nano CeO ₂	۹۶	۳۰



شکل ۷ سازوکار واکنش کاتالیست نانوسریم اکسید

نتیجه گیری

انجام ساده واکنش، جداسازی آسان، تشکیل نمک دی آزونیم پایدار، امکان تهیه رنگینه‌های آزو در دمای محیط، استفاده از مقدار کم کاتالیست و قابلیت بازیابی آن، زمان کوتاه واکنش و بهره بالای فرآورده از مزایای این روش تهیه دوستدار محیط زیست بود.

در این پژوهش برای نخستین بار روش موثر برای تهیه مواد رنگ‌زا بر سه پایه نفتول، زانتن و هیدروکسی کومارین با کاتالیست نانوسریم اکسید ارایه شده است. با مقایسه با سایر پژوهش‌ها، واکنش در زمان کوتاه‌تر و بازده بیشتری صورت گرفت. کاتالیست قابل بازیافت و تا پنج بار قابل استفاده بود.

مراجع

- [1] Zollinger, H.; "Color Chemistry, Synthesis, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments", Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- [2] Gregory, P.; "High-Technology Applications of Organic Colorants", Plenum Press, New York, 1991.
- [3] Viscardi, G.; Quagliotto, P.; Barolo, C.; Caputo, G.; Digilio, G.; Degani, I.; Barni, E. Dye; Pigment. 57, 8-92, 2003.
- [4] Clark, J.H.; "Chemistry of Waste Minimization", Chapman and Hall, London, 1995.
- [5] Tanaka, K.; "Solvent-free Organic Synthesis", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2003.
- [6] Morsy, A.; El-Asasery, M.; J. Appl. Polym. Scienc. 109, 695-699, 2008.
- [7] Noroozi-Pesyan, N.; Khalafy, J.; Malekpoor, Z. Color. Colorant. Coat. 2, 61-68, 2009.
- [8] Roglans, A.; Pla-Quintana, A.; Moreno-Manas, M.; Chem. Rev. 106, 4622-4643, 2006.
- [9] Mandic, Z.; Nigovic, B.; Simunic, B.; Electro. Acta. 49, 607-615, 2004.
- [10] Kubo, Y.; Maeda, S.; Tokita, S.; Kubo, M.; Nature 382, 522-524, 1996.
- [11] Steinstrasser, R.; Pohl, L.; Angew. Chem. Int. Ed. 12, 617-630, 1973.
- [12] He, Y.; Gu, X.; Guo, M.; Wang, X.; Optic. Material. 31, 18-27, 2008.
- [13] Pieraccini, S.; Masiero, S.; Spada, G.; Gottarelli, G.; Chem. Commun. 9, 598-599, 2003.
- [14] Merino, E.; Chem. Soc. Rev. 40, 3835-3853, 2011.
- [15] Mirjalili, B.F.; Bamoniri, A.; Akbari, A.; Curr. Chem. Lett. 1, 109-114, 2012.
- [16] Bokare, A.D.; Chikate, R.C.; Rode, C.V.; Paknikar, K.M.; Appl. Catal. B. 79, 270-278, 2008.
- [17] Qian, H.; Jiang, D.E.; Li, G.; Gayathri, C.; Das, A.; Gil, R.R.; Jin, R.; J. Am. Chem. Soc. 134, 16159-62, 2012.
- [18] Hosseini-Sarvari, M. J. Rapid. Commun. Synth. Org. Chem. 38, 832-841, 2008.
- [19] Hay, A.E.; Aumond, M.C.; Mallet, S.; Dumontet, V.; Litaudon, M.; Rondeau, D.; Richomme, P.; J. Natur. Prod. 67, 707-709, 2004.
- [20] Zelefack, F.; Guilet, D.; Fabre, N.; Bayet, C.; Chevalley, S.V.; Ngouela, S.R.; Lenta, B.N.; Valentin, S.; Tsamo, E.; Dijoux-Franca, M.V.; J. Natur. Prod. 72, 954-957, 2009.
- [21] Khurana, J.M.; Magoo, D.; Aggarwal, K.; Aggarwal, N.; Kumar, R.; Srivastava, C.; Europ. J. Med. Chem. 58, 470-477, 2012.
- [22] Niu, S.L.; Li, Z.L.; Ji, F.; Liu, G.Y.; Zhao, N.; Liu, X.O.; Jing, Y.K.; Hua, H.M.; Phytochem. 77, 280-286, 2012.
- [23] Laphookhieo, S.; Syers, J.K.; Kiattansakul, R.; Chantrapromma, K.; Chem. Pharm. Bull. 54, 745-747, 2006.
- [24] Llama, E.F.; del Campo, C.; Capo, M.; Anadon, M.; Europ. J. Med. Chem. 24(4), 391-396, 1989.

- [25] Omolo, J.J.; Johnson, M.M.; Van Vuuren, N.S.F.; De Koning, C.B.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 21, 7085–7088, 2011. [26] Jamison, J.M.; Krabill, K.; Hatwalkar, A.; Jamison, E.; Tsai, C.C.; *Cell Biology. Int. Report.* 14, 1075–1084, 1990.
- [27] Hafez, H.N.; Hegab, M.I.; Ahmed-Farag, I.S.; El-Gazzar, A.B.A.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 18, 4538–4543, 2008.
- [28] Giri, R.; Goodell, J.R.; Xing, C.; Benoit, A.; Kaur, H.; Hiasa, H.; Ferguson, D.M.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 18, 1456–1463, 2010.
- [29] Chen, X.; Pradhan, T.; Wang, F.; Kim, J.S.; Yoon, S.; *Chem. Rev.* 112, 1910–1956, 2011.
- [30] Li, M.; Li, J.; Liu, B.; Zhou, Y.; Li, X.; Xue, X.; Hou, Z.; Luo, X.; *Europ. J. Pharmacol.* 721, 151–155, 2013.
- [31] O'Reilly, R.; Ohms, J.; Motley, C.; *J. Biology. Chem.* 244, 1303–1338, 1969.
- [32] Zhao, H.; Neamati, N.; Hong, H.; Mazumder, A.; Wang, S.; Sunder, S.; Milne, G.W.A.; Pommier, T.R.; Burke, Jr.; *J. Med. Chem.* 40, 242–246, 1997.
- [33] Manolov, I.; Dimitrov, I.; Danchev, N.; Kostadinova, I.; *World. J. Research. Rev.* 3, 50–62, 2016.
- [34] Sen, K.; Bagchi, P.; *J. Org. Chem.* 24, 316–320, 1959.
- [35] Węglarz-Tomczak, E.; Górecki, L.; *Chemik.* 66, 1298–307, 2012.
- [36] Zhen, W.; Han, H.; Anguiano, M.; Lemere, C.; Cho, C.G.; Lansbury, P.T.; *J. Med. Chem.* 42, 2805–2815, 1999.
- [37] Benkhaya, S.; M'rabet, S.; *Heliyon* 6, e03271, 2020.
- [38] Kwasi Adu, J.; Amengor, C.D.K.; Mohammed, N.; *J. Tropical. Medicine.* 2, 1–8, 2020.
- [39] Davasaz Rabbani, M.A.; Khalili, B.; Saeidian, H.; *RSC Adv.* 10, 35729–35739, 2020.
- [40] Badrey, M.G.; Gomha, S.M.; Mashaly, H.M.; *Eur. J. Chem.* 7, 146–151, 2016.
- [41] Gur, M. J. *Het. Chem.* 56, 980–987, 2019.
- [42] Noroozi Pesyana, N.; Gholsanamlooa, V.; Moradi Parb, M.; *Iran. Chem. Commun.* 7, 1–9, 2019.
- [43] Muthuchudarkodi, R.R.; Kalaiarasi, S.; *J. Sci. Research.* 5, 543–547, 2013.
- [44] Bamoniri, A.; Moshtael-Arani, N.; *RSC Advanc.* 5, 16911–16920, 2015.
- [45] Bamonori, A.; Mirjalili, B.B.; *National. Academ. Sci. Lett.* 39, 25–28, 2016.
- [46] Rahimizadeh, M.; Eshghi, H.; Shiri, A.; Ghadamyari, Z.; Matin, M.M.; Oroojalian, F.; Pordeli, P.; *J. Korean. Chem. Soc.* 56, 716–719, 2012.
- [47] Ghaffari, N.; Abd Hamid, Sh.; Hazarkhanic, H.; *Inorg. Nano. Metal. Chem.* 47, 1–26, 2017.
- [48] Zarei, A.; Hajipour, A.R.; Khazdooz, L.; Mirjalili, B.F.; Najafi, Dye. *Pigment.* 81, 240–244, 2009.
- [49] Bamoniri, A.; Mirjalili, B. B. F.; Ghorbani-Choghamarani, A.; Yazdanshenas, M. E.; Shayanfar, A.; Akbari, A. *Iran. J. Org. Chem.* 3, 603–606, 2011.
- [50] Ginni, S.; Karnawat, R.; Sharma, I. K.; Verma P.S. *Int. J. A. Bio. Pharm. Technol.* 2, 332–338, 2011.
- [51] Bamoniri, A.; Pournali, A.R.; Nazifi, S. M.R. *Iran. J. Catal.* 4, 185–189, 2012.
- [52] Bamoniri, A.; Mirjalili, B.B.F.; Ghorbani-Choghamarani A.; Yazdanshenas M.E.; Shayanfar A.; Akbari A. *Iran. J. Catal.* 1, 51–54, 2011.
- [53] Bamoniri A.; Mirjalili B.B.F.; Fouladgari S.; Moshtael-Arani N.; *Natl. Acad. Sci. Lett.* 39, 25–28, 2016.

پگیله کردن نسل سوم درخت سان پلی آمیدوآمین پیوندشده با نانوذره های مغناطیسی روکش شده با سیلیکا به عنوان سامانه دارورسانی هدفمند حساس به pH

سیداسماعیل محمدی مهر^۱، مهدی فرامرزی^۲ و سیدابوطالب موسوی پارسا^۳

۱. دانشجوی دکتری گروه مهندسی شیمی، واحد یاسوج، دانشگاه آزاد اسلامی، یاسوج، ایران.

۲. استادیار گروه مهندسی شیمی، واحد یاسوج، دانشگاه آزاد اسلامی، یاسوج، ایران.

۳. استادیار گروه مهندسی شیمی، واحد گچساران، دانشگاه آزاد اسلامی، گچساران، ایران.

۴. استادیار گروه مهندسی شیمی، واحد یاسوج، دانشگاه آزاد اسلامی، یاسوج، ایران.

دریافت: خرداد ۹۹ بازنگری: آذر ۹۹ پذیرش: دی ۹۹

چکیده

این پژوهش ساخت یک نانوحامل جدید حساس به pH بر پایه نانوذره های آهن اکسید با پوشش درخت سانی و مزدوج شده با پلی اتیلن گلیکول به منظور دارورسانی هدفمند و کنترل شده را گزارش می کند. ساختار نانوحامل با طیف شناسی فرورسرخ تبدیل فوریه (FTIR) تایید شد. تصویرهای میکروسکوپ های الکترونی عبوری (TEM) و پوششی گسیل میدانی (FESEM) و نتیجه به دست آمده از مغناطیس سنجی نمونه ارتعاشی (VSM) نشان دادند که نانوحامل ساختار کروی با ویژگی ابرپارامغناطیس دارد. کارایی نانوحامل با داروی شیمی درمانی سیکلوفسفامید ارزیابی شد. مطالعه های رهایش دارو در شرایط برون تنی در pH های متفاوت، حساسیت نانوحامل به pH را اثبات کرد. به دلیل حالت باز ساختار درخت سانی در pH اسیدی، بیشینه مقدار رهایش در $pH = 4.5$ برابر با pH لیزوزومی) مشاهده شد. مطالعه های انتقال جرم نشان داد آزادسازی دارو از نانوحامل در زمان تماس کوتاه، سریع و در زمان تماس طولانی، آهسته است. این نتیجه ها نشان می دهد که نانوحامل مغناطیسی بارگیری شده با سیکلوفسفامید برای تحویل هدفمند و رهایش کنترل شده دارو امیدوارکننده است.

واژه های کلیدی: سرطان، نانوذرات آهن اکسید، پگیله شدن، دارورسانی هدفمند، رهایش کنترل شده

مقدمه

[۱]. به این منظور طراحی سامانه های نوین دارورسانی که نانوحامل نام دارد توجه بسیاری را به خود جلب کرده است [۲] و [۳]. نانوحامل ها نسبت به داروی آزاد مزایایی دارند که

هدف گیری انتخابی داروهای شیمی درمانی که بتواند درمان مؤثرتری را برای سرطان فراهم کند حائز اهمیت است

جذب RES می‌شود [۱۴ تا ۱۶]. پوشش‌دهی با مواد معدنی مانند سیلیکا، از اکسیدشدن IONP جلوگیری می‌کند و سطحی اصلاح‌شده را برای پیوند سایر ترکیب‌ها با گروه‌های عاملی متفاوت ایجاد می‌کند. به دلیل وجود بارهای منفی بر لایه سیلیکایی، IONP پوشیده‌شده با سیلیکا به راحتی در آب پراکنده می‌شود و از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌کند [۱۷ تا ۱۹]. با این همه مزایا، IONP روکش‌شده با سیلیکا به صورت خالص و بدون عامل شیمیایی، مواد غیرهوشمندی هستند و نمی‌توانند دارو را در یک رفتار کنترل‌شده و تدریجی رها کنند. یکی از راهکارهای حل این مشکل، طراحی مواد درخت‌سان با ره‌ایش کنترل‌شده است [۲۰].

درخت‌سان‌ها، درشت مولکول‌هایی پرشاخه به همراه تعداد زیادی گروه‌های فعال سطحی با ساختار کروی در اندازه نانو هستند که برای بارگیری و حمل انواع مولکول‌های دارویی آب‌گریز و آب‌دوست گزینه مناسبی به حساب می‌آیند [۲۱]. در بین بسیاری از انواع متفاوت درخت‌سان‌ها، پلی‌آمیدوآمین یکی از متداولترین سامانه‌های مورد استفاده است. پلی‌آمیدوآمین با افزایش اثر تراوایی و ماندگاری (EPR) موجب آسانی در نفوذ به داخل تومورها می‌شوند و از این راه امکان هدفمندسازی را فراهم می‌کنند [۲۲ و ۲۳]. اثر EPR یک پدیده بی‌همتا از تومورهای جامد است که مربوط به ویژگی‌های خاص کالبدشناسی و کاراندام‌شناختی حالت ناپهنجار آن‌ها است.

پلی‌آمیدوآمین به دلیل فراوانی آمین‌های نوع دوم و سوم درونی و آمین‌های نوع اول انتهایی، یک درخت‌سان حساس به pH است [۲۴]. تفاوتی که بین pHهای اجزای سلول وجود دارد برای سامانه‌های حساس به pH کافی است. به علت پروتونه‌شدن اتم‌های نیتروژن پلی‌آمیدوآمین، دافعه الکترواستاتیک شاخه‌ها از هم دور می‌شوند و امکان نفوذ مولکول‌های آب به درون فضاهای خالی را فراهم می‌آورند که در نهایت منجر به ره‌ایش دارو می‌شود [۲۵ و ۲۶]. یکی

می‌توان به محافظت از دارو در برابر تجزیه زود هنگام، جلوگیری از تداخل زود هنگام با محیط‌های زیستی، دارورسانی هدفمند و ره‌ایش کنترل‌شده دارو اشاره کرد [۴]. نانوذره‌های فلزی، ریشال‌ها، لیپوزوم‌ها، پلیمرزوم‌ها، درخت‌سان‌ها و سامانه‌های هیبریدی به عنوان حامل در دارورسانی بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند [۵ و ۶]. حامل‌ها می‌توانند آهسته‌تخریب، حساس به محرک و هدفمندشده باشند. هدفمند کردن، توانایی رساندن بخش بزرگی از دارو به محل مورد نظر و بافت هدف را فراهم می‌کند. نانوذره‌های آهن اکسید (IONP^۲) به دلیل زیست‌سازگاری، سهولت اصلاح سطح، اندازه کوچک، تجزیه‌پذیری زیستی، سمیت پایین و ویژگی مغناطیسی عالی، پتانسیل زیادی در کاربردهای زیست‌پزشکی مانند جداسازی مغناطیسی، تخریب سلول، دارورسانی هدفمند، گرمادرمانی و عوامل تباین^۳ برای تصویربرداری تشدید مغناطیسی دارند [۷ و ۸].

در دارورسانی هدفمند مغناطیسی، حامل زیست‌سازگار بارگیری‌شده با دارو به صورت تعلیقه کلوئیدی به بدن بیمار از راه سامانه گردش خون تزریق و با یک میدان مغناطیسی خارجی به محل تومور هدایت می‌شود. سپس از راه فعالیت آنزیمی یا تغییر در شرایط کاراندام‌شناختی مانند pH یا دما می‌توان دارو را از حامل آزاد کرد. بدین صورت امکان هدایت و تغلیظ دارو در محل تومور یا سایر بافت‌های هدف فراهم می‌شود [۹ تا ۱۲]. آزمایش‌های درون‌تنی در مدل‌های حیوانی نشان داده‌اند که IONP برای تحویل دارو مناسب بوده و آزمایش‌های بالینی انسان برای تحویل دارو با IONP به شکل تعلیقه کلوئیدی پایدار انجام و دز تزریق‌شده به خوبی برای بیماران قابل تحمل بوده است [۱۳].

پوشش دهی IONP با مواد آب‌دوست موجب ایجاد تعلیقه همگن زیستی، افزایش زمان گردش در خون و کاهش

در این مطالعه، هدف ما پگیله کردن IONP پوشش-دهی شده با سیلیکا و عامل دار شده با نسل سوم درخت سان پلی آمیدوآمین به عنوان یک سامانه دارورسانی جدید با پاسخ گویی به pH است. روش های TEM، FESEM، FTIR، VSM، DLS و پتانسیل زتا برای شناسایی نانوذره های تهیه شده به کار گرفته شدند. داروی سیکلوفسفامید به عنوان مدل داروی شیمی درمانی برای بررسی ویژگی بارگیری و رهایش دارو استفاده شده است. پیش بینی می شود که عملکرد IONP-PAMAM G3 پگیله شده (نانوحامل) ظرفیت بارگیری و رهایش کنترل شده سیکلوفسفامید را افزایش دهد.

بخش تجربی

مواد و محلول ها

تترائیل اورتوسیلیکات، متیل اکریلات، ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان، N-هیدروکسی سوکسینیمید (NHS)، (۳-دی متیل آمینو پروپیل) کربودی ایمید (EDC)، آمونیم هیدروکسید، اتانول، متانول خشک و تولوئن خشک از شرکت مرک خریداری شدند. آب یون زدوده، O-(۲-کربوکسی اتیل) پلی اتیلن گلیکول (HO-PEG-COOH) و نسل سوم درخت سان پلی آمیدوآمین (PAMAM-G3) از شرکت سیگما-آلدریج و سیکلوفسفامید از شرکت هانگژو چین خریداری شدند. از بافر جادویی که شامل ۱۰٪ (W/V) توئین ۸۰ بود برای تنظیم pH استفاده شد. IONP برپایه گزارش پیشین، تهیه شد [۳۱].

دستگاه ها

برای شناسایی پیوندهای شیمیایی و گروه های عاملی موجود در ساختار نانوذره های تهیه شده، طیف سنج فروسرخ تبدیل فوریه (Perkin-Elmer, 07.03.10, USA)، برای بررسی ویژگی مغناطیسی، مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی (VSM, 4 in. Daghigh Meghnatis Kashan Co.,)

از مهم ترین معایب درخت سان پلی آمیدوآمین در مصارف زیست پزشکی، سمیت سلولی و خون کافتی^۱ است. اصلاح سطح می تواند به نحوی موثر از درخت سان پلی آمیدوآمین در برابر برهم کنش با سلول های قرمز خون محافظت کرده و از این رو، منجر به کاهش سمیت خون کافتی شود. [۲۷]. غشاهای سلولی دارای بار سطحی منفی هستند و با درخت سان پلی آمیدوآمین باردار مثبت برهم کنش الکترواستاتیکی ایجاد کرده که منجر به ایجاد حفره هایی در مقیاس نانو می شود. این حفره ها موجب تخریب غشاهای زیستی می شوند و مرگ سلول را به دنبال دارد. گروه های آمین نوع اول در مقایسه با گروه های آمین نوع دوم و سوم، سمی تر هستند، از این رو، گروه های آمین اولیه عامل های مهم ایجاد سمیت سلولی درخت سان پلی آمیدوآمین هستند [۲۸]. بنابراین، اصلاح سطح درخت سان پلی آمیدوآمین برای کاهش سمیت سلولی گروه های کاتیونی انتهایی و غیرسمی کردن و زیست سازگار کردن آن ها، ضروری است.

ژو و همکارانش تاثیر پگیلاسیون درخت سان پلی آمیدوآمین (مزوج کردن پلی اتیلن گلیکول (PEG) با درخت سان پلی آمیدوآمین) را بر سمیت خون کافتی تحت مطالعه قرار داده اند. آن ها نشان دادند پگیله کردن می تواند به نحوی قابل توجه منجر به کاهش سمیت خون کافتی برای درخت سان پلی آمیدوآمین شود [۲۹]. مزایای پگیله کردن بر درخت سان پلی آمیدوآمین در مطالعه انجام شده توسط لو و همکارانش نیز تایید شده است. آن ها نشان دادند پگیله کردن پلی آمیدوآمین موجب کاهش سمیت سلولی و سمیت خون کافتی، افزایش انحلال پذیری، کاهش توده ای شدن، کاهش آپسیناسیون و انباشت توموری بیشتر با EPR می شود [۳۰].

تهیه نانوذره‌های مغناطیسی پوشش‌دهی‌شده با پلی‌آمیدوآمین
(IONP-PAMAM G3)

این نانوذره‌ها با دو واکنش متوالی تشکیل شدند که شامل یک واکنش افزایش مایکل و یک واکنش آمیددارشدن بود که به‌طور متناوب تکرار شدند. ابتدا ۱ گرم از IONP@TEOS-NH₂ در ۳۰ میلی‌لیتر متانول خشک پراکنده شد. سپس ۳/۱ میلی‌لیتر متیل اکریلات (MA) به مخلوط افزوده شد و سامانه تحت نیتروژن در دمای ۵۰ °C به مدت ۳ روز هم‌زده شد. پس از انجام واکنش، تعلیقه خنک، فاز جامد با تخلیه مغناطیسی جدا و سه مرتبه با ۲۰ میلی‌لیتر متانول شسته و به مدت ۲۴ ساعت در خلأ خشک شد. فرآورده به‌دست آمده (IONP-MA) همراه با نسل سوم درخت‌سان پلی‌آمیدوآمین به ۳۰ میلی‌لیتر متانول خشک افزوده شد. مخلوط ۵ روز در دمای محیط و اتمسفر نیتروژن با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. فاز جامد (IONP-PAMAM G3) با تخلیه مغناطیسی جدا و سه مرتبه با متانول شسته و تحت خلأ خشک شد.

پگیله‌کردن نانوذره‌های IONP-PAMAM G3

به‌منظور افزایش زیست‌سازگاری و آب‌دوستی، پیوند پلی‌اتیلن گلیکول با انتهای کربوکسیل به نانوذره‌های تهیه‌شده در مرحله پیش برقرار شد. پیوند HO-PEG-COOH به IONP-PAMAM G3 با یک واکنش آمیدی بین گروه‌های کربوکسیلیک اسید HO-PEG-COOH و گروه NH₂ در سطح IONP-PAMAM G3 انجام شد. ابتدا به ۲۵ میلی‌لیتر محلول (W/V) ۲٪ از HO-PEG-COOH در آب یون زدوده، NHS و EDC با نسبت مولی ۱ به ۲، برای فعال کردن گروه کربوکسیل افزوده شد. این محلول به مدت ۲ ساعت در دمای محیط هم‌زده شد. pH محلول با سدیم هیدروکسید (۱ M) بر ۸ تنظیم شد و با ۱ گرم از IONP-PAMAM G3 مخلوط شد و ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ °C با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. نانوحامل به‌دست

Kashan, Iran و برای ریخت‌شناسی، میکروسکوپ‌های الکترونی پوششی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Zeiss TESCANA MIRA III و عبوری (TEM) مدل Zeiss EM10C-100 kV ساخت آلمان به‌کارگرفته شدند. اندازه هیدرودینامیکی، بررسی توزیع اندازه ذره‌ها و بار سطحی، دستگاه تفرق نوری پویا-پتانسیل زتا (DLS-Zeta Potential, CORDOUAN TECHNOLOGIES, VASCO, France) به‌کارگرفته شد. برای اندازه‌گیری pH از دستگاه pH سنج (HANNA, Weilheim 211, Germany)، و برای اندازه‌گیری غلظت سیکلوفسفامید از طیف‌نورسنج (Varian, Carry 300 Conc, USA) استفاده شد.

تهیه نانوذره‌های IONP@TEOS-NH₂

برای تهیه نانوذره‌های IONP@TEOS-NH₂ فرایند اشتوبر و روش سل-ژل به‌کارگرفته شد [۳۲ و ۳۳]. ابتدا، ۲ گرم از IONP، ۲۰ میلی‌لیتر آب یون‌زدوده و ۸۰ میلی‌لیتر اتانول به مدت ۱۵ دقیقه با به‌کارگیری همزن مغناطیسی مخلوط شدند. pH تعلیقه با استفاده از آمونیم هیدروکسید در ۸ تنظیم شد. سپس، تترائیل‌اورتوسیلیکات (۲ میلی‌لیتر) به‌صورت قطره‌قطره به مخلوط افزوده شد. این مخلوط ۶ ساعت در دمای ۵۰ °C با هم‌زدن مغناطیسی هم‌زده شد. فاز جامد (IONP@TEOS) با تخلیه مغناطیسی جدا و پس از شستشو با اتانول و آب و خشک‌شدن کامل در آن خلأ، به ۵۰ میلی‌لیتر محلول (V/V) ۵٪ آمینوپروپیل تری‌اتوکسی‌سیلان در تولوئن خشک، افزوده شد. پس از ۲۴ ساعت بازروانی تحت N₂ و دمای ۶۰ °C فرآورده IONP@TEOS-NH₂ با تخلیه مغناطیسی جدا و برای زدودن مواد اضافی، با اتانول شسته شد و به منظور خشک شدن کامل به مدت ۲۴ ساعت در آن خلأ با دمای ۸۰ °C قرار گرفت.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۰

$$F = \frac{M_t}{M_0} \quad (2)$$

که در آن، M_0 مقدار کل دارویی است که در ابتدا در حامل وجود دارد، M_t مقدار داروی آزادشده در زمان t و F جزئی از M_0 است که در زمان t آزاد می‌شود.

مطالعه انتقال جرم

مطالعه‌های انتقال جرم برای درک چگونگی جابه‌جایی دارو از حامل به محیط اطراف لازم است. انتقال جرم، تمایل یک جزء در یک مخلوط از ناحیه‌ای با غلظت بالا به ناحیه‌ای با غلظت کم را توصیف می‌کند. این جابه‌جایی می‌تواند در نتیجه انتقال جرم مولکولی، به‌صورت نفوذ (که به موجب آن حرکت در طول یک محلول رقیق یا ساکن صورت می‌گیرد) و یا انتقال جرم همرفتی با حرکت توده‌ای سیال (که به موجب آن، انتقال با جریان سیال افزایش می‌یابد) صورت گیرد. مورد اول در محلول‌های رقیق و نقاط با سرعت کم سیال، مانند سیال‌های لثاوی، سیال‌های میان‌بافتی و عروق توموری رخ می‌دهد، در حالی که مورد دوم در مناطق با سرعت بالای سیال، مانند سیاهرگ‌ها و سرخرگ‌ها اتفاق می‌افتد. انتقال دارو از حامل به سلول‌های تومور با سازوکار نفوذ مولکولی کنترل می‌شود [۳۶]. انتقال جرم در حالت غیریکنواخت زمانی که تغییرهای غلظت در موضعی ویژه درون سامانه با زمان دیده شود، مطرح خواهد شد. برای نفوذ شعاعی ناپایدار یک بعدی از حامل کروی به شعاع R ، تحت شرایط سینک کامل و شرایط مرزی اولیه، با ضریب نفوذ ثابت D ، قانون دوم فیک را می‌توان به صورت معادله ۳ نوشت.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r} \right) \quad (3)$$

آمده با تخلیه مغناطیسی جدا شد و پیش از خشک‌شدن در خلأ دو بار با آب یون زدوده شسته شد.

بارگیری دارو

ابتدا ۲۰ میلی‌گرم از نانوحامل به ۱۰ میلی‌لیتر محلول دارو با غلظت 2 mg ml^{-1} با pH برابر با ۷٫۵ افزوده شد. مخلوط در دمای اتاق به مدت ۴۸ ساعت هم‌زده شد. سپس فاز جامد به صورت مغناطیسی جدا شد و مقدار داروی بارگیری‌نشده در فاز مایع (C_f) با طیف‌نورسنج در طول موج ۲۴۵ nm به‌دست آمد. پس از به‌دست آوردن C_f ، ظرفیت بارگیری با معادله ۱ محاسبه شد [۳۴].

$$LC = (C_i - C_f) \frac{V}{M} \quad (1)$$

در این معادله، LC ($\mu\text{g mg}^{-1}$) ظرفیت بارگیری است، یعنی جرم دارو در هر میلی‌گرم از حامل استفاده شده، C_i و C_f به‌ترتیب غلظت اولیه و غلظت نهایی دارو در فاز مایع برحسب $\mu\text{g ml}^{-1}$ هستند. V حجم فاز مایع بر حسب میلی‌لیتر و M جرم نانوحامل برحسب میلی‌گرم است.

رهایش دارو در شرایط برون‌تنی

برای بررسی میزان رهایش دارو در شرایط برون‌تنی و پاسخ دادن به pH، ۵ mg میلی‌گرم از نانوحامل بارگیری‌شده با دارو در لوله‌های شیشه‌ای در دار به ۵ میلی‌لیتر محلول بافر جادویی با pH‌های ۷٫۴، ۶، ۵٫۵ و ۴٫۵ افزوده شد. سپس در دمای 37°C تحت هم‌زدن ۱۰۰ rpm قرار گرفت. برای هر لوله در فواصل زمانی متفاوت (۱، ۳، ۵، ۸، ۱۲، ۱۸، ۲۴، ۳۰، ۳۵، ۴۰ و ۴۸ ساعت)، فاز جامد به صورت مغناطیسی جدا شد و مقدار داروی آزادشده در فاز مایع در ۲۴۵ nm به‌دست آمد. سپس برای هر لوله، رهایش جزئی (F) در هر زمان با معادله ۲ محاسبه شد [۳۵].

$$F = \frac{M_t}{M_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{R^2}} \quad (7)$$

از این معادله می‌توان رهایش جزئی (F) را در هر لحظه محاسبه کرد. برای زمان‌های تماس طولانی، با جایگذاری $n=1$ معادله ۷ به صورت معادله ۸ ساده می‌شود.

$$F \cong 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 D}{R^2} t} = 1 - ae^{-bt} \quad (8)$$

$(0.7 \leq F \leq 1)$

برای زمان‌های تماس کوتاه، تغییر غلظت دارو فقط در یک منطقه نازک در نزدیکی $r=R$ اتفاق می‌افتد. در این حالت، معادله ۵ نفوذ دارو را در نانوحامل توصیف می‌کند، ولی شرایط مرزی نظری هیگی (نظریه نفوذ عمقی) برقرار است [۳۷]. با این شرایط، رهایش جزئی به صورت معادله ۹ نوشته می‌شود.

$$F \cong 6 \left(\frac{Dt}{\pi R^2} \right)^{\frac{1}{2}} - 3 \frac{Dt}{R^2} = pt^{\frac{1}{2}} - qt \quad (9)$$

$(0.7 \leq F \leq 1)$

داده‌های آزمایشگاهی (F و t) با استفاده از آنالیز رگرسیون غیرخطی با مدل‌های فوق مورد ارزیابی قرار گرفتند. ضریب تعیین، یعنی، R^2 (نزدیک یا مساوی با ۱) نشان می‌دهد که مدل با موفقیت سینتیک رهایش را توصیف می‌کند.

که در آن، D ضریب نفوذ، C غلظت دارو در حامل، r فاصله شعاعی از مرکز حامل و t زمان است، شرایط اولیه و مرزی برای حل معادله ۳، در معادله ۴ نشان داده شده است.

$$\begin{aligned} \text{IC: } t = 0 \quad C &= C_0 \\ \text{BC1: } r = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial r} &= 0 \\ \text{BC2: } r = R \quad C &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

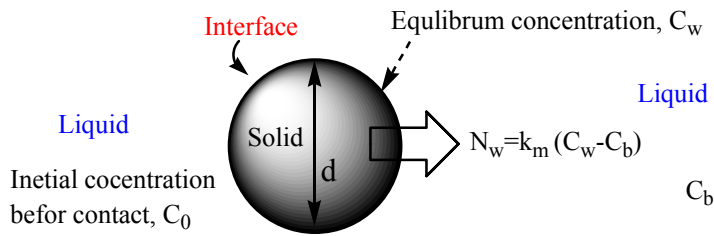
که در آن، $R=d/2$ شعاع نانوحامل و C_0 غلظت اولیه دارو در نانوحامل است. با حل معادله به روش جداسازی متغیرها و شرایط مرزی موجود، معادله ۵ به دست می‌آید.

$$C = -\frac{2RC_0}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{R^2}} \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \quad (5)$$

مقدار داروی آزاد شده M_t (μg) از حامل در زمان t با معادله ۶ بیان می‌شود.

$$\begin{aligned} M_t &= -SD \int_0^t \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right)_{r=R} dt = \\ M_0 &- \frac{6M_0}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{Dn^2\pi^2 t}{R^2}} \end{aligned} \quad (6)$$

که در آن، $S = 4\pi R^2$ مساحت مقطع عرضی حامل و $M_0 = (4/3)\pi R^3 C_0$ جرم داروی موجود در حامل در لحظه $t=0$ است. جزء جرمی داروی آزاد شده در زمان t از کل مقدار موجود در زمان $t=0$ را می‌توان به صورت معادله ۷ نشان داد.



شکل ۱ انتقال دارو از فاز جامد به فاز مایع

$$k_m = \frac{d}{6t} [1 - ae^{-bt}] \quad (12)$$

$$k_m = \frac{d}{6t} \left[pt^{\frac{1}{2}} - qt \right] \quad (13)$$

ثابت‌های a , b , p و q با تحلیل وایزش غیرخطی از راه برازش داده‌های آزمایشگاهی با معادله‌های ۸ و ۹ به دست می‌آیند.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوحامل تهیه شده

نانوحامل مغناطیسی حساس به pH طی یک مسیر چند مرحله‌ای تهیه شد. ابتدا IONP با تترااتیل‌اورتوسیلیکات روکش شد و در ادامه با آمینوپروپیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان آمین‌دار شد. سپس نسل سوم درخت‌سان پلی‌آمیدوآمین بر سطح ذره‌ها قرار داده شد. در نهایت HO-PEG-COOH به منظور افزایش زیست‌سازگاری و آب‌دوستی بر سطح ذره‌ها مزدوج شد. برای اطمینان از تشکیل نانوحامل تهیه‌شده و وجود گروه‌های عاملی، طیف‌های FTIR نمونه‌های به دست آمده در مراحل تهیه بررسی شد. این طیف‌ها در شکل ۲ آورده شده‌اند.

در طیف مربوط به IONP، پیک‌های 3432 و 585 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه عاملی هیدروکسیل (-OH) و Fe-O است که نشان‌دهنده وجود نانوذره‌های آهن اکسید در نمونه است. پیک‌های مشاهده‌شده در 1401 و 1630 cm^{-1} مربوط به گروه H-O-H آب جذب سطحی و حلال به دام افتاده در IONP هستند [۳۱].

شار انتقال دارو از حامل (فاز جامد) به محیط رهایش (فاز مایع) از راه فصل مشترک (شکل ۱)، بر حسب $\mu\text{g nm}^{-2}\text{h}^{-1}$ با معادله ۱۰ به دست می‌آید.

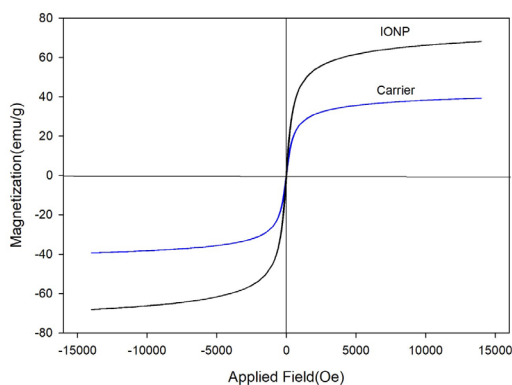
$$N_w = k_m(C_w - C_b) \quad (10)$$

فرض بر این است که آزادشدن دارو از سطح حامل بر روند انتقال جرم تأثیر نمی‌گذارد. به دلیل عدم وجود مقاومت در فاز مایع، غلظت دارو در سطح حامل (فصل مشترک دو فاز) ثابت و با C_w (غلظت در حال تعادل با فاز مایع) نشان داده می‌شود. همچنین، غلظت دارو در توده مایع (C_b)، در مقایسه با غلظت دارو در سطح حامل (C_w)، ناچیز است. غلظت دارو در همه نقاط حامل در لحظه شروع انتقال جرم (C_0)، یکسان است. از طرفی شار خروج دارو از نانوحامل در زمان t به صورت $M_t / S.t$ است. در لحظه شروع انتقال جرم C_w است. به بیان دیگر، C_0 برابر با C_w است. از این رو، ضریب انتقال جرم ($k_m(\text{nm}/\text{h})$) که معیاری از سرعت انتقال جرم است با معادله ۱۱ به دست می‌آید.

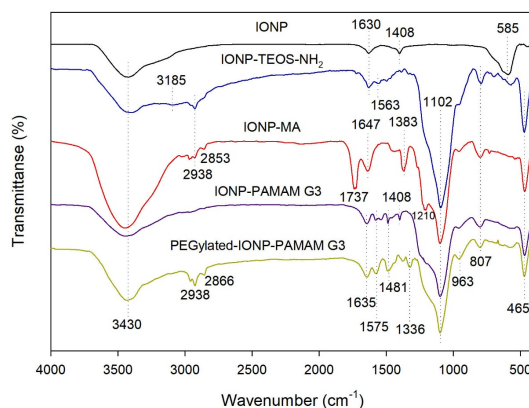
$$k_m = \frac{Fd}{6t} \quad (11)$$

با جایگذاری F از معادله‌های ۸ و ۹، ضریب انتقال جرم با تقریب زمان تماس کوتاه و تقریب زمان تماس طولانی به ترتیب با معادله‌های ۱۲ و ۱۳ به دست می‌آیند:

جدید در 1575 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوند N-H و 1635 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C=O گروه آمید نوع دوم، تاییدکننده انجام واکنش بین گروه استری IONP-MA با گروه آمین نوع اول نسل سوم درخت‌سان پلی‌آمیدوآمین است [۴۰]. از طرفی ارتعاش‌های کششی پیوند NH_2 در 3430 cm^{-1} با نوار جذبی گروه هیدروکسیل هم‌پوشانی دارد و پیک 1408 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند N-C=O موید انجام واکنش آمیدی است. در طیف PEGylated IONP-PAMAM G3، پیک‌های 3430 ، 1102 ، 1070 ، 1030 ، 963 و 807 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی OH، C-OH و C-H و پیک‌های ایجادشده در نواحی 1481 و 1336 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه CH موجود در ساختار پلی‌اتیلن گلیکول هستند [۴۱]. پیک پیوند N-H با پیک گروه OH در 3430 cm^{-1} هم‌پوشانی کرده است و پیک‌های موجود در 1635 ، 1575 ، 1336 و 1102 cm^{-1} مربوط به فرکانس خمشی پیوند N-H موید انجام واکنش آمیدی است. وجود این پیک‌های جذب، پیوند پلی‌اتیلن گلیکول با نسل سوم درخت‌سان پلی‌آمیدوآمین بر سطح نانوذره‌های آهن اکسید و تشکیل نانوحامل را تایید می‌کند. ویژگی مغناطیسی نانوحامل تهیه‌شده در دمای اتاق با روش VSM بررسی شد.



شکل ۳ الگوی VSM برای IONP و نانوحامل

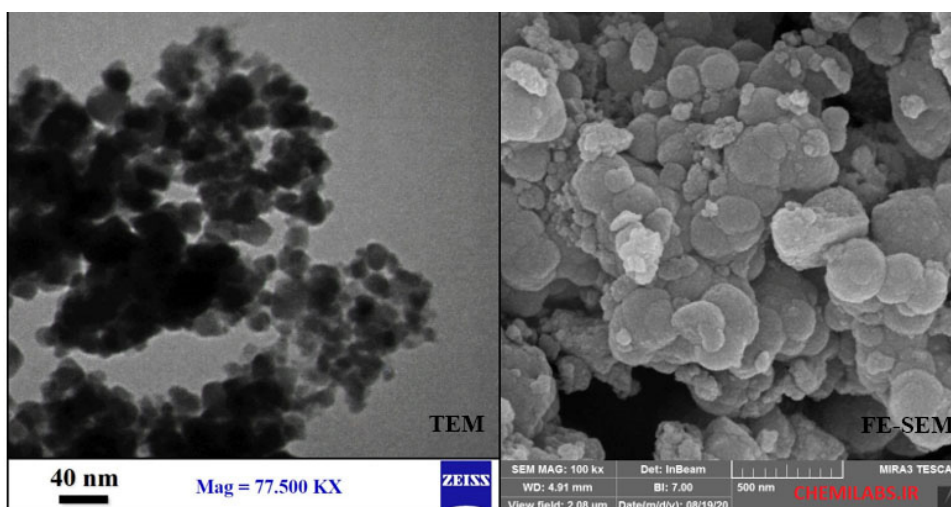


شکل ۲ طیف‌های FTIR مراحل تهیه نانوحامل

در طیف مربوط به IONP-TEOS-NH₂، پیک‌های ظاهر شده در 807 ، 465 و 1102 cm^{-1} ، به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های خمشی، ارتعاش‌های کششی متقارن و ارتعاش‌های کششی نامتقارن پیوند Si-O-Si به دلیل پوشش‌دهی IONP با تترااتیل‌اورتوسیلیکات است [۳۸]. نوار جذبی موجود در 3430 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه‌های OH سیلانولی است [۳۹]. نوار جذبی در 2980 cm^{-1} به ارتعاش‌های کششی پیوند C-H گروه آمینوپروپیل مربوط است. پیک موجود در 1563 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی گروه N-H آمینوپروپیل‌تری اتوکسی‌سیلان است. از طرفی ارتعاش‌های کششی پیوند NH_2 در 3185 cm^{-1} قابل مشاهده است. در طیف‌های مربوط به IONP-MA، پیک‌های جدید در 1737 cm^{-1} و 1635 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی پیوند C=O گروه استری و ارتعاش خمشی CH_3 متیل‌اکریلات است [۳۹]. پیک 1210 cm^{-1} مربوط به نوار کششی C-N آمین نوع اول و پیک 1647 cm^{-1} مربوط به فرکانس خمشی پیوند N-H است. این نتیجه‌ها تایید کننده انجام واکنش مایکل بین گروه استری و آمین نوع دوم است. از مقایسه طیف IONP-PAMAM G3 با IONP-MA، حذف پیک 1635 cm^{-1} مربوط به پیوند کربونیل استری و ایجاد پیک‌های

در منحنی پسماند به دست آمده (شکل ۳)، هیچ وادارندگی مغناطیسی و پسماندی مشاهده نمی شود که ثابت می کند نانوحامل دارای ویژگی ابرپارامغناطیس است. ابرپارامغناطیسی یکی از ویژگی بسیار مهم و ضروری برای حامل های هدفمند مغناطیسی است، زیرا این ویژگی از بسته شدن مویرگ با توده تشکیل شده با پسماند مغناطیس، پس از حذف میدان خارجی جلوگیری می کند، و مانع از تجمع ذره ها می شود [۳۱]. مقدار مغناطیس اشباع نانوحامل

در منحنی پسماند به دست آمده (شکل ۳)، هیچ وادارندگی مغناطیسی و پسماندی مشاهده نمی شود که ثابت می کند نانوحامل دارای ویژگی ابرپارامغناطیس است. ابرپارامغناطیسی یکی از ویژگی بسیار مهم و ضروری برای حامل های هدفمند مغناطیسی است، زیرا این ویژگی از بسته شدن مویرگ با توده تشکیل شده با پسماند مغناطیس، پس از حذف میدان خارجی جلوگیری می کند، و مانع از تجمع ذره ها می شود [۳۱]. مقدار مغناطیس اشباع نانوحامل



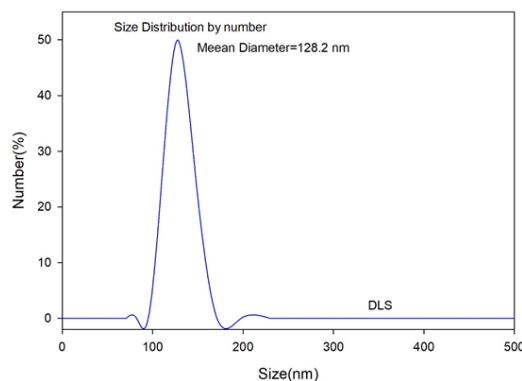
شکل ۴ تصویرهای TEM، FE-SEM نانوحامل

مناسب ترین توزیع را در بافت هدف داشته باشند [۴۳]. بار سطحی نانوحامل با روش پتانسیل زتا در pH های متفاوت بررسی شد. نتیجه های مربوط در شکل ۶ نشان داده شده اند. نوع بار سطحی به pH محلول وابسته است. نقطه بار صفر (pH_{pzc}) شرایطی را توصیف می کند که چگالی بار الکتریکی سطح برابر صفر است. برای نانوحامل pH_{pzc} برابر با ۶/۳۲ به دست آمد. بار سطحی در pH کوچکتر از pH_{pzc} مثبت و در pH بزرگتر از pH_{pzc} منفی است [۴۴]. بنابراین، در محیط اسیدی، به موجب برهم کنش الکترواستاتیک بین نانوحامل با بار مثبت و غشاء سلولی (با بار منفی) جذب سلولی آسان

نمودار توزیع اندازه هیدرودینامیک نانوحامل (شکل ۵) با روش DLS به دست آمد و قطر هیدرودینامیکی نانوحامل ۱۲۸/۲ nm تعیین شد. با توجه به نتیجه های DLS، اندازه نانوحامل در مقایسه با نتیجه های TEM بزرگ تر است که علت آن باز شدن زنجیرهای نانوحامل در محیط آبی است. همچنین، قطر نانوذره های تهیه شده از قطر روزنه های موجود در عروق خونی تومورها (کمتر از ۲۰۰ نانومتر) کمتر است، این بدان معنی است که ذره های نانوحامل تهیه شده به اندازه کافی کوچک هستند تا از پدیده RES بدن بگریزند و با استفاده از پدیده EPR در بافت های توموری تجمع یابند و

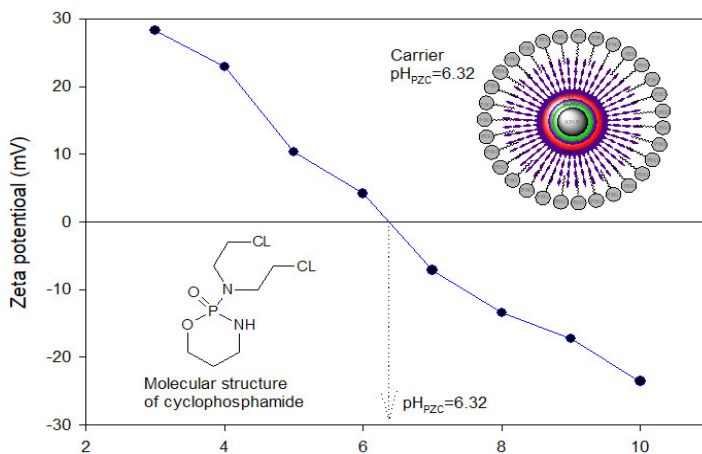
بدون بار هستند و مولکول دارو خنثی است. از طرفی در این گستره از pH بار سطحی نانوحامل منفی است. بنابراین، جاذبه الکترواستاتیک شرایط بهینه‌ای را برای بارگیری دارو فراهم خواهد کرد. در pHهای اسیدی ملایم نیتروژن به صورت NH_2^+ ظاهر می‌شود و بار سطحی نانوحامل نیز مثبت است. بنابراین، دافعه الکترواستاتیک موجب بارگیری ضعیف دارو خواهد شد. دفع سطحی حساس به pH این امکان را به وجود می‌آورد که دارو در بافت‌های هدفی که سطح pH در آن‌ها پایین‌تر از مقادیر کاراندام (۷/۴) است، رها شود، که می‌توان به محیط اسیدی سلول‌های تومور اشاره کرد. بر این پایه، برای انجام آزمایش‌های مربوط به بارگیری سیکلوفسفامید بر نانوحامل تهیه شده، pH برابر با ۷/۵ انتخاب شد.

می‌شود [۴۵]. از طرف دیگر در pH بزرگتر از ۶/۳۲ بار الکتریکی سطح نانوحامل کروی منفی است.



شکل ۵ توزیع اندازه هیدرودینامیک نانوحامل

به دلیل حضور گروه‌های نیتروژن در ساختار سیکلوفسفامید در pHهای قلیایی معتدل گروه‌های نیتروژن

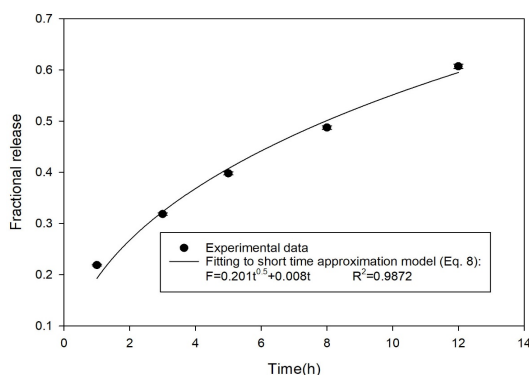


شکل ۶ تغییرهای پتانسیل زتای نانوحامل در pHهای متفاوت

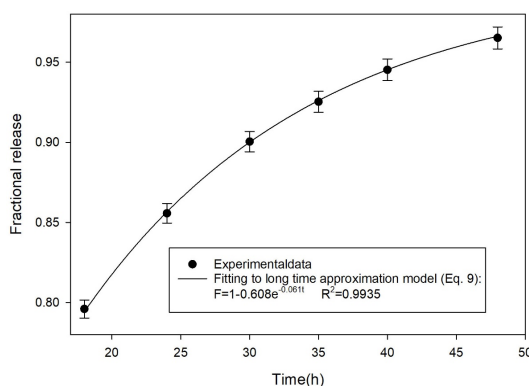
سیکلوفسفامید در محیط مشابه شرایط کاراندام بدن (pH = ۷/۴) تنها ۱۷/۲٪ بود. در حالی که رهائش در محیط اسیدی (pH = ۶) ، ۵/۵ و ۴/۵ (pH = ۴/۵) که شبیه‌سازی‌کننده شرایط بافت توموری است به ترتیب حدود ۵۳/۳، ۸۲/۳ و ۹۷/۱٪ بود. نتیجه‌های به دست آمده می‌تواند به این دلیل باشد که در محیط

رهائش سیکلوفسفامید از نانوحامل و مطالعات انتقال جرم برای بررسی ویژگی حساس به pH بودن نانوحامل PEGylated IONP-PAMAM G3، رهائش سیکلوفسفامید از نانوحامل در pHهای متفاوت بررسی شد. نمودارهای رهائش در شکل ۷ نشان می‌دهد در طی ۴۸ ساعت، رهائش

برای مطالعه‌ها انتقال جرم در شرایط مشابه محیط اسیدی بافت تومور ($37\text{ }^{\circ}\text{C}$ و $\text{pH} = 4.5$) داده‌های آزمایشگاهی رهایش سیکلوفسفامید به روش وایزش غیرخطی با نرم افزار سیگماپلات با مدل‌های ریاضی (معادله‌های ۸ و ۹) مورد ارزیابی قرار گرفت که نتیجه‌های آن در شکل‌های ۸ و ۹ آورده شده‌اند.



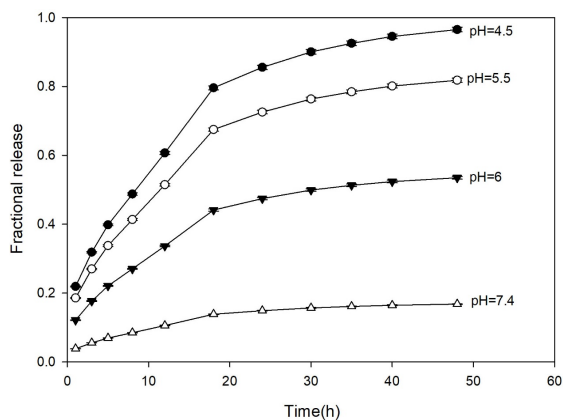
شکل ۸ تطابق مدل ریاضی با داده‌های آزمایشگاهی با روش وایزش غیرخطی با تقریب زمان تماس کوتاه



شکل ۹ تطابق مدل ریاضی با داده‌های آزمایشگاهی با روش وایزش غیرخطی با تقریب زمان تماس طولانی

همان‌طور که مشاهده می‌شود مدل‌های ریاضی همپوشانی خوبی با داده‌های آزمایشگاهی دارند که تایید می‌کند رهایش سیکلوفسفامید تحت کنترل نفوذ فیکین است.

خنثی، جاذبه الکترواستاتیک بین دارو و نانوحامل ایجاد می‌شود. از طرف دیگر، زنجیره‌های درخت‌سانی به موجب پیوندهای هیدروژنی بین آن‌ها به شکل متراکم قرار گرفته‌اند و می‌توانند دارو را درون حفره‌ها نگه دارند. درحالی‌که در محیط اسیدی، به‌علت دافعه الکترواستاتیک بین دارو و نانوحامل و همچنین، پروتونه‌شدن اتم‌های نیتروژن زنجیره‌های درخت‌سانی و دافعه الکترواستاتیک بین آمین‌های نوع دوم و سوم زنجیره‌ها از هم دور می‌شوند و امکان نفوذ مولکول‌های آب به درون حفره‌ها را فراهم می‌آورند که در نهایت منجر به رهایش دارو می‌شود. افزون‌براین، نرخ رهایش سیکلوفسفامید با کاهش pH محیط، افزایش پیدا کرد و بیشینه رهایش دارو در pH برابر با ۴٫۵ مشاهده شد. بنابراین، نانوحامل به‌علت حساس بودن به pH می‌تواند نقش مؤثری در کنترل رهایش دارو داشته باشد به گونه‌ای که در محیط خنثی از رهایش پیش از موعد سیکلوفسفامید در بافت‌های سالم بدن و جریان خون جلوگیری می‌کند. برپایه پژوهش‌های پیشین [۴۶]، در شرایط اسیدی پس از رسیدن ذره‌ها به تومورهای سرطانی و واردشدن به سلول‌ها، دارو می‌تواند به سرعت درون لیزوزوم رهایش یابد که در نهایت منجر به بهبود کارایی سامانه دارورسانی می‌شود. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نانوحامل تهیه شده می‌تواند برای مصارف دارورسانی کنترل شده استفاده شود.



شکل ۱۰ نمودارهای رهایش جزئی سیکلوفسفامید از نانوحامل در pH‌های متفاوت

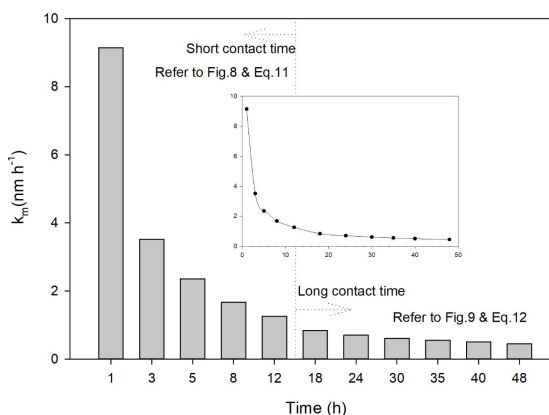
نتیجه‌گیری

در این مقاله با پیگله‌کردن نانوذره‌های آهن اکسید پوشش‌دهی‌شده با TEOS و APTES و عامل‌دارشده با نسل سوم درخت‌سان پلی‌آمیدو آمین، یک نانوحامل مغناطیسی جدید حساس به pH برای کاربردهای دارورسانی هدفمند و کنترل‌شده، توسعه‌داده شد. روش VSM نشان داد نانوحامل ویژگی ابرپارامغناطیس دارد. قطر هیدرودینامیکی نانوحامل ۱۲۸/۲ nm تعیین شد. در شرایط برون‌تنی رهائش دارو از نانوحامل یک رفتار وابسته به pH را نشان داد و بیشینه رهائش سیکلوفسفامید در pH لیروزومی (۴/۵) رخ داد. بار سطحی مثبت نانوحامل در محیط اسیدی به دلیل برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک بین نانوحامل با بار مثبت و غشا سلولی با بار منفی، می‌تواند موجب تسهیل ورود ذره‌ها به درون سلول‌های سرطانی شود. مطالعه‌های انتقال جرم نشان داد رهائش سیکلوفسفامید تحت کنترل نفوذ فیکین است و ضریب انتقال جرم با افزایش زمان کاهش می‌یابد. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که IONP-PAMAM G3 پیگله‌شده می‌تواند برای درمان سرطان امیدوارکننده باشد.

سپاسگزاری

این پژوهش، برگرفته از رساله دکتری مهندسی شیمی در دانشگاه آزاد اسلامی واحد یاسوج است. نویسندگان از پروفیسور همایون احمدپناهی و دکتر فاطمه فرجادیان برای راهنمایی‌های علمی تشکر می‌کنند.

ضریب انتقال جرم (k_m) معیاری از سرعت انتقال جرم است. با قراردادن مدل‌های ریاضی به‌دست آمده از شکل‌های ۸ و ۹ در معادله‌های ۱۲ و ۱۳، k_m برای تقریب زمان تماس کوتاه و طولانی محاسبه شد. نتیجه‌های مربوط در شکل ۱۰ آورده شده است. برای محاسبه k_m مقدار d (۱۲۸/۲ nm)، قطر هیدرودینامیکی نانوحامل است که از روش DLS به‌دست آمد. کاهش ضریب انتقال جرم با افزایش زمان نشان می‌دهد که سرعت آزادسازی سیکلوفسفامید از نانوحامل در زمان‌های تماس کوتاه نسبت به زمان‌های تماس طولانی، سریع‌تر است. بنابراین، در شرایط زمان تماس کوتاه رهائش دارو سریع و در شرایط زمان تماس طولانی رهائش دارو آهسته است. این نتیجه‌ها نشان می‌دهد که نانوحامل تهیه‌شده افزون بر مصارف دارورسانی کنترل‌شده می‌تواند برای کاربردهای دارورسانی آهسته رهش نیز استفاده شود.



شکل ۱۰ تغییرهای ضریب انتقال جرم با زمان در فرایند آزادسازی سیکلوفسفامید از نانوحامل

مراجع

- [1] Juan, W.U.; Wang, X.V.; Zhu, B; He, Q.; Ren, F.; Tong, F.; Jiang, W.; Xianghong, H.; Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition 31, 1057-1070, 2020.
- [2] Wang, Y.; Yang, X.I.; Yang, J.I.; Wan, Y.; Zhang, N.I.; Carbohydrate Polymers 86, 1665-1670, 2011.
- [3] Pedro, M.; Fernandes, V.A.; Francecko, A.N.; Advanced Healthcare Materials 7, 1-35, 2018.

- [4] Langer, R.; Margalit, R.I.; Peer, D.A.; Hong, S.E.; *Nature Nanotechnology* 2, 751–760, 2007.
- [5] Vásquez, P.V.; Mosier, N.A.; Irudayara, J.; *Frontiers in Bioengineering and biotechnology* 8, 1-16, 2020.
- [6] Zhang, M.; Veiseh, O.; Gunn, J.A.; *Advanced Drug Delivery Reviews* 62, 284-304, 2010.
- [7] Xianbo, M.; Zeeshan, A.; Song, L.I.; Nongyue, H.E.; *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 15, 54-62, 2015.
- [8] Nguyen, T.K.; Robinson, L.; Fernig, D.G.; Alexander, C.A.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321, 1421-1423, 2009
- [9] Mousavi, S.M.; Malekpour, L.; Raeisi, F.; Babapoor, A.; *Drug Metabolism Reviews* 52, 157-184, 2020.
- [10] Kaixiang, Z.H.; Shi, J.I.; Liu, W.I.; *Advanced Healthcare Materials* 9, 190136, 2020.
- [11] Ramezani, M.; Mizani, F.; Hayati, M.; Bardajee, G.R.; *Journal Inorganic & Nano-metal Chemistry* 50, 1189-1200, 2020.
- [12] Wu, G.I.; Wang, J.I.; Gao, H.; Ma.J.I.; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 103, 15-22, 2013.
- [13] Ramanujan, R.V.; Kayal, S.; *Materials Science and Engineering: C*, 30, 484-490, 2010.
- [14] Kizilel, S.; Demirer, G.D.; Okur, A.C.; *Journal of Materials Chemistry B*, 3, 7831-7849, 2015.
- [15] Salmaso, S.; Caliciti, P.; *Journal of Drug Delivery: Nanotechnologies in Cancer*, 2013.
- [16] Tanimoto, A.; Kuribayashi, S.; *European Journal of Radiology* 58, 200-216, 2006.
- [17] Dipak, M.; Kandacamy, G.; *International Journal of Pharmaceutics* 496, 191-218, 2015.
- [18] Khorasani, M.T.; Farjadiyan, F.; Faghihi, Z.; Haghghi, A.H.; *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 490, 165479, 2019.
- [19] Peng, Y.K.; Lui, N.P.; Lin, T.H.; Chou, P.T.; Yung, K.; *Faraday Discussion* 175, 13-26, 2014.
- [20] Trewyn, B.; Giri, S.; Slowing, L.; Lin, V.I.; *Chemical Communications* 31, 3236-3245, 2007.
- [21] Iyer, A.K.; Kesharvani, P.; Xie, L.; Banerjee, S.; Sarkar, F.H.; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 136, 413-4231, 2015.
- [22] Choudhary, S.; Gupta, L.; Rani, S.; Dave, k.; Gupta, U.; *Frontier in Pharmacology* 8, 236-268, 2017.
- [23] Fang, G.; Islam, W.; Maeda, H.; *Advanced Drug Delivery* 144, 356-362, 2020.
- [24] Karami, M.; Eslami, M.; Mirab, F.; Deshkhane, F.; *Nanomedicine Nanobiotechnology*, 8, 696–716, 2016.
- [25] Duncan, D.; *Nature Reviews Drug Discovery* 2, 347–360, 2003.
- [26] Bae, Y.H.; Na, K.U.; Lee, E.S.; *Journal of Controlled Release* 91, 103-113, 2003.
- [27] Lyaer, A.K.; Kesharvani, P.; Deshmukh, R.; Gupta, U.; *Acta Biomaterialia* 43, 14-29, 2016.
- [28] Maculewicz, B.K.; Janaszweska, A.; Lezniewska, J.; Marcincowska, M.O.; *Biomolecules* 9, 1-23, 2019.
- [29] Jiang, Y.A.; Pei, Y.; Zhu, S.; *Biomaterials* 31, 1360-1371, 2010.
- [30] Luo, D.; Haverstick, K; Han, E.; Saltzman, W.M.; *Macromolecules* 35, 3456–3462, 2002.
- [31] Faramarzi, M.; Farjadian, F.; Heidarinasab, A.; Ahmadpanahi, H.; *Materials Science and Engineering: C* 67, 42-50, 2016.
- [32] Bayat, A.; Shakourianfard, M.; Ehyaei, N.; Mahmoodhashemi, M.; *RSC Advances* 4, 44274-44281, 2014.
- [33] Cordova, A.G.; Morales, M.D.; Mazario, E.; *Mdpi and ACS Style Water* 11, 2372-2378, 2019.
- [34] Farjadian, F.; Ghasemi, S.; Heidari, R.; Mohammadisamani, S.; *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* 13, 745-753, 2017.
- [35] Hamarat Sanher, S.; Yasa, M.; Cihnioglu, A.; Yilmaz, H.; *Artificial Cells, Nano*

- medicine, and Biotechnology 44, 943-949, 2016.
- [36] Rebecca A. Bader; "Engineering Polymer Systems for Improved Drug Delivery", 1th edition, Wiley, USA, 2013.
- [37] Ronald L. Fournier; "Basic Transport Phenomena in Biomedical Engineering", 4th, Edition, Taylor & Francis, USA, 293-304, 2017.
- [38] Naghizadeh, M.; Taher, M.A.; Tamaddon, A.M.; Borandeh, S.; Abolmaali, S.S.; Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management, 12, 100250, 2019.
- [39] Farjadian, F.; Ahmadpour, P.; Mohammadisamaini, S.; Hossieni, M.; Microporous and Mesoporous Materials 213, 30-39, 2015.
- [40] Chen, D.; Hu, W.; Qui, L.; Cheng, L.; Liu, Y.; Acta Biomaterialia, 36, 241-253, 2016.
- [41] Moscatelli, D.; Ferrari, R.; Colombo, C.; Casali, C.; Lupi, M.; Ubezio, P.; International Journal of Pharmaceutics 453, 551-559, 2013.
- [42] Larsen, S.C.; Datt, A.; Elmazzawi, I.Z.; J. Phys. Chem. C 116, 18358-18366, 2012.
- [43] Ferrari, M.; Shen, H.; Blanco, E.; Nature Biotechnology 33, 941-951, 2015.
- [44] Hassan, P.A.; Dutta, B.; Shetace, N.; Barick, B.K.; Pandi, B.N.; Periyadarsini, K.I.; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 162, 163-171, 2018.
- [45] Zhang, P.; Wu, T.O.; Liekong, J.; ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 17446-17453, 2014.
- [46] Huang, L.; Zeng, X.; Chang, D.; Gao, Y.; Wang, L.I.; Chen, Y.; Journal of Colloid and Interface Science 463, 279-287, 2016.

تعیین لوزارتان با استفاده از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با چارچوب آلی-فلزی MIL-101 و روش آمپرولت سنجی تپ تفاضلی

مهزاد فیروزی^۱، مسعود گیاهی^{۲*}، مصطفی نجفی^{۳*}، سید سعید همای^۴ و سید حسین هاشمی موسوی^۵

۱. دانشجوی دکتری شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۲. دانشیار شیمی فیزیک، گروه شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۳. استاد شیمی تجزیه، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، دانشکده و پژوهشکده علوم پایه، گروه شیمی، تهران، ایران.
۴. استادیار شیمی آلی، گروه شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.
۵. استادیار شیمی تجزیه، گروه شیمی، واحد تهران جنوب، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران.

دریافت: دی ۹۹ بازنگری: بهمن ۹۹ پذیرش: بهمن ۹۹

چکیده

در این پژوهش، ابتدا چارچوب آلی-فلزی MIL-101 تهیه و با طیف‌شناسی فرسرخ تبدیل فوریه، پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی پویشی شناسایی شد. سپس یک حسگر الکتروشیمیایی حساس برپایه الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با چارچوب آلی-فلزی برای تعیین لوزارتان ساخته شد. بررسی رفتار الکتروشیمیایی لوزارتان در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با روش‌های آمپرولت سنجی چرخه‌ای و آمپرمان سنجی انجام گرفت. الکتروود اصلاح شده فعالیت الکتروکاتالیستی خوبی برای اکسایش لوزارتان در بافر فسفات (pH=8) نشان داد. تعیین غلظت لوزارتان با روش آمپرولت سنجی تپ تفاضلی نشان داد که بین غلظت لوزارتان و جریان پیک اکسایش آن دو رابطه خطی در بازه‌های ۱ تا ۱۰ و ۱۰ تا ۲۰۰ میکرومولار وجود دارد. همچنین، حد تشخیص معادل با ۰/۷ میکرومولار برای لوزارتان به دست آمد. اثر مزاحمت احتمالی برخی ترکیب‌ها بر پاسخ آمپرولت سنجی لوزارتان بررسی شد. در نهایت الکتروود اصلاح شده برای تعیین لوزارتان در نمونه‌های زیستی و داروها به صورت موفقیت‌آمیز به کار برده شد.

واژه‌های کلیدی: لوزارتان، الکتروود خمیر کربن، الکتروود اصلاح شده، چارچوب آلی-فلزی، MIL-101، و آمپرولت سنجی تپ

تفاضلی

مقدمه

وجود نارسا بودن چارچوب‌های آلی-فلزی، به دلیل مساحت سطح بالا و وجود یون‌های فلزی که گاهی به صورت کاتالیست عمل می‌کنند، گزارش‌های متعددی از کاربرد آن‌ها در ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی برای تعیین برخی ترکیب‌های شیمیایی منتشر شده است. ژانگ و همکارانش از چارچوب‌های آلی-فلزی MIL-101^۳ برای اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای، برای تعیین کلرامفیکل [۲۱]، گائو و همکارانش از چارچوب‌های آلی-فلزی MIL-101 برای اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای، برای تعیین مترونیدازول [۲۲]، حاتم‌لوئی و همکارانش از نانوجندسازه CQDs@HBNS و چارچوب‌های آلی-فلزی NH₂-Uio-66^۴ برای اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای، برای تعیین اگزالی‌پلاتین^۵ [۲۳]، نقیان و همکارانش از الکتروود خمیر گرافن اصلاح‌شده با چارچوب‌های آلی-فلزی TMU-۲۲^۶ برای تعیین لوودوپا [۲۴] استفاده کرده‌اند. بررسی منابع علمی نشان می‌دهد تاکنون تعداد محدودی گزارش علمی در حوزه حسگرهای الکتروشیمیایی برای تعیین لوزارتان به تنهایی یا در کنار داروهای دیگر منتشر شده‌اند. سانتوس و همکارانش یک الکتروود الماس دوپه‌شده با برم را برای اندازه‌گیری هم‌زمان الکتروشیمیایی لوزارتان و هیدروکلروتیازید با روش آمپرولت‌سنجی^۷ مورد بررسی قرار دادند [۲۵]. انصافی و حاجیان از الکتروود قطره چکنده جیوه برای اندازه‌گیری داروهای لوزارتان و تریامترن^۸ در نمونه‌های زیستی و داروها استفاده کردند [۲۶]. در سال ۲۰۰۸ استفاده از الکتروود قطره چکنده جیوه با روش آمپرولت‌سنجی عاری سازی کاتدی برای اندازه‌گیری داروی لوزارتان در توده و ترکیب‌های دارویی گزارش شد [۲۷].

نمک پتاسیم لوزارتان (شکل ۱)، یک مسدودکننده محل پیوند آنژیوتانسین II، نخستین مورد از گروه ترکیب‌های معرفی شده برای درمان فشارخون بالا است [۱]. رنین-آنژیوتانسین-آلدوسترون یک سامانه هورمونی است که فشارخون و تعادل آب (مایع‌های بدن) را تنظیم می‌کند. در این سامانه آنژیوتانسین II که یک ترکیب هشت پپتیدی است و طی فرایندی در بدن تولید می‌شود مسئول افزایش فشارخون است. لوزارتان با مسدودکردن محل گیرنده آن مانع پیوند آنژیوتانسین II به مکان فعال‌شده و از عملکرد آن برای افزایش فشارخون جلوگیری می‌نماید [۲]. روش‌های متعددی برای اندازه‌گیری لوزارتان در نمونه‌های زیستی و داروها شامل سوانگاری [۳]، الکتروفورز مویین [۴]، طیف‌شناسی [۵] و هدایت‌سنجی [۶] گزارش شده است. روش رسمی که فارماکوپه آمریکا برای اندازه‌گیری جداگانه لوزارتان پیشنهاد کرده است به کارگیری روش سوانگاری مایع با کارایی بالا است [۷]. بیشتر این روش‌ها نیاز به حلال‌های آلی و آماده‌سازی اولیه نمونه دارند که موجب زمان‌بر بودن و هزینه بالای روش می‌شود. براین‌پایه، توسعه یک روش ساده، کم‌هزینه و قابل‌اعتماد می‌تواند مفید باشد [۸ تا ۱۱]. روش‌های الکتروشیمیایی می‌توانند به‌عنوان یک روش ساده، سریع، حساسیت بالا و اقتصادی برای اندازه‌گیری جداگانه و هم‌زمان ترکیب‌های گوناگون به‌کارگرفته شوند [۱۲ تا ۱۴]. چارچوب‌های آلی-فلزی^۱ (MOFs) توسط هاسکینز^۲ در سال ۱۹۹۰ معرفی شدند [۱۵]. این ترکیب‌ها به‌علت مساحت سطحی زیاد، تخلخل و دوام شیمیایی بالا، از دهه گذشته بسیار موردتوجه قرار گرفته و در حوزه‌های متفاوتی مانند ذخیره و جداسازی گاز [۱۶]، فناوری حسگر [۱۷]، تبادل یون [۱۸]، کاتالیست [۱۹] و ابرخازن [۲۰] کاربرد پیدا کرده‌اند. با

1. Metal-organic frameworks

4. Zr(IV)-based MOF

7. Voltammetry

2. Hoskins

5. Oxaliplatin

8. Triamterene

3. Cr₃X(H₂O)₂-O(bdc)₃; bdc = benzene-1,4-dicarboxylate

6. [Zn₂(oba)₂(BPT)]. (DMF)₃

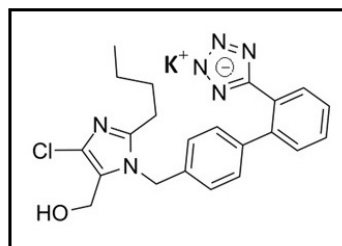
دستگاه‌ها

اندازه‌گیری‌های آمپرولت‌سنجی با یک سامانه سه الکترودی متشکل از الکترود Ag/AgCl به‌عنوان الکترود مرجع، میله پلاتین به‌عنوان الکترود کمکی و یک الکترود اصلاح‌شده خمیر کربن به‌عنوان الکترود کار انجام پذیرفت. برای تمام اندازه‌گیری‌های آمپرولت‌سنجی از دستگاه پتانسیواستا/گالوانواستا، مدل ۳۰۲N ساخت شرکت Metrohm از کشور سوئیس استفاده شد. ثبت نمودارهای آمپرولت‌سنجی و بررسی آن‌ها در نرم‌افزار NOVA نسخه ۲.۱.۲ به کمک رایانه انجام شد. رسم نمودارها با نرم‌افزار اکسل صورت گرفت. ریخت‌شناسی MIL-۱۰۱ با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل LEO-۴۴۰i ساخت شرکت Oxford انگلستان و تشخیص ساختار بلوری آن با طیف‌سنج پراش پرتو ایکس (XRD) مدل X-pert pro ساخت شرکت Panalytical هلند انجام شد. برای تعیین میانگین قطر ذره‌های بلوری MIL-۱۰۱ از معادله دبای-شرر استفاده شد. همچنین، برای طیف‌شناسی فروسرخ از طیف‌سنج تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) مدل Vertex ۸۰ ساخت شرکت Bruker آلمان به‌کارگرفته شد. برای تنظیم pH، دستگاه pH متر مدل ۸۲۷ ساخت شرکت Metrohm استفاده شد. دستگاه گریزانه مدل Z ۲۰۶ A ساخت شرکت Wehingen و دستگاه آب خالص‌ساز مدل Crysta ۵۰۰ ساخت شرکت Aurora بود.

تهیه MIL-۱۰۱

تهیه MIL-۱۰۱ برپایه روش پیشنهادشده در مراجع انجام گرفت [۲۸]. به‌طور خلاصه ابتدا، ۱/۶۰۱۱ گرم از کروم نیترات ۹ آبه، ۰/۶۶۵۲ گرم از ترفتالیک اسید و ۰/۲ میلی‌لیتر از هیدروفلوئوریک اسید با هم مخلوط، سپس با ۱۹/۲ میلی‌لیتر آب فوق خالص حل و ۸ ساعت در دمای $C^{\circ} 220$ در دم‌فشار قرار داده شدند. پس از آن، فراورده به دست آمده به آهستگی در دمای اتاق در مدت ۱۲ ساعت سرد و یک جامد

در کار حاضر، الکترود خمیر کربن اصلاح‌شده با چارچوب آلی-فلزی MIL-۱۰۱ به‌عنوان حسگری برای تعیین لوزارتان معرفی شده است. حسگر تهیه شده بهبود قابل‌توجهی در پاسخ الکتروشیمیایی به اکسایش الکتروشیمیایی لوزارتان، نشان داد و به خوبی برای تعیین آن در نمونه‌های زیستی و داروها مورد استفاده قرار گرفت.



شکل ۱ ساختار شیمیایی لوزارتان پتاسیم

بخش تجربی

مواد شیمیایی

ستیل‌تری‌متیل‌آمونیم برومید با درجه خلوص ۹۸/۰٪، کروم نیترات ۹ آبه با درجه خلوص ۹۸/۰٪، متانول با درجه خلوص ۹۹/۹٪، استن با درجه خلوص ۹۹/۹٪، هیدروفلوئوریک اسید با درجه خلوص ۴۸/۰٪، دی‌متیل‌فرمامید و ترفتالیک اسید به‌ترتیب با درجه خلوص‌های ۹۹/۸٪ و ۹۸/۰٪، پودر گرافیت با خلوص بالا و روغن معدنی برای ساخت الکترود خمیر کربن از شرکت مرک، دی‌سدیم هیدروژن فسفات ۲ آبه و سدیم‌دی‌هیدروژن فسفات ۱ آبه به‌ترتیب با درجه خلوص‌های ۹۹/۰٪ و ۹۹/۵٪، از شرکت سیگما آلدريج برای تهیه بافر فسفات خریداری شدند. برای تنظیم pH بافر از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید رقیق به‌ترتیب با درجه خلوص‌های ۹۸/۰٪ و ۳۷/۰٪، تهیه شده از شرکت مرک استفاده شد.

صافی صاف و با متانول در بالن‌های حجم‌سنجی ۵ میلی‌لیتری رقیق شدند. در هر مورد اندازه‌گیری، مقادیر مشخصی از این محلول‌ها به یک بالن حجم‌سنجی ۱۰ میلی‌لیتری منتقل و با بافر فسفات (pH=۸) به حجم رسانده و با آمپرولت‌سنجی تپ تفاضلی، نمودارهای آمپرولت‌سنجی مربوط گرفته شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی و تعیین ویژگی‌های MIL-۱۰۱ تهیه شده طیف فروسرخ نمونه MIL-۱۰۱ تهیه شده در شکل ۲-الف ارایه شده است. پیک پهن مشاهده شده در گستره ۳۰۰۰ تا 3500 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه هیدروکسیل و پیک حوالی 1659 cm^{-1} ، مربوط به ارتعاش کششی C=C است. پیک‌هایی که در ناحیه‌های 1400 و 1600 cm^{-1} دیده می‌شود مربوط به ارتعاش‌های کششی O-C-O و C=O هستند. همچنین، پیک مشاهده شده در ناحیه 581 cm^{-1} به پیوند Cr-O نسبت داده می‌شود. الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به MIL-۱۰۱ تهیه شده در شکل ۲-ب ارایه شده است که با نمونه‌های مشابه در پژوهش‌ها [۲۹] همخوانی بسیار خوبی دارد. به کارگیری معادله دبای-شرر میانگین قطر نانوذره‌های بلوری، $38/6$ نانومتر محاسبه شد. تصویر SEM نمونه در شکل ۲-ج نشان می‌دهد که نانوذره‌ها شبه کروی تجمع‌یافته و تا حدودی با ریخت منظم هستند.

مشخصه‌یابی الکتروشیمیایی الکتروکاتالیز شده

رفتار الکتروشیمیایی الکتروکاتالیز کننده با چارچوب آلی-فلزی (MOF/CPE) و الکتروکاتالیز کننده اصلاح‌نشده (CPE) با روش آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای در حضور محلول ۵ میلی‌مولار $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-4-}$ بررسی شد.

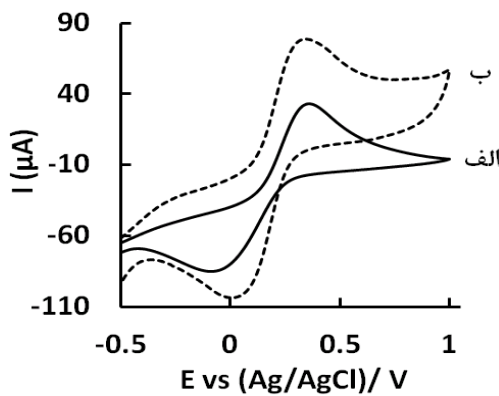
بلوری سبز رنگ ایجاد شد. جامد بلوری سبز رنگ با دی‌متیل‌فرمامید و اتانول شسته شد و با استخراج سوکسله، اتانول و ترفتالیک اسید جدا شدند. در نهایت جامد بلوری سبز رنگ را در آن خلأ به مدت ۲ ساعت در دمای 150°C خشک شد.

آماده‌سازی الکتروکاتالیز کننده اصلاح‌شده با MIL-۱۰۱

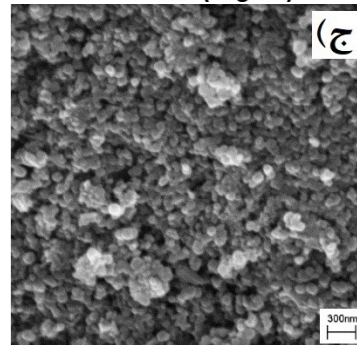
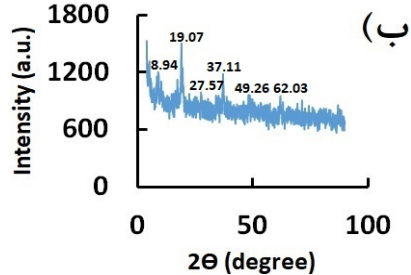
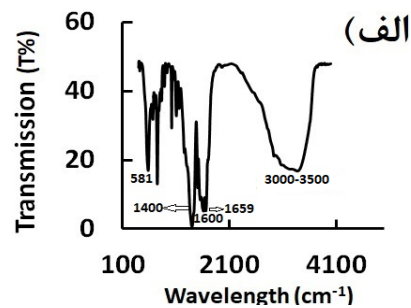
برای تهیه ۰/۵ گرم خمیر کربن اصلاح‌شده، ۰/۳۷ گرم پودر گرافیت و ۰/۰۳ گرم MIL-۱۰۱ در یک هاون دستی ریخته و با ساییدن، مخلوط شد. به پودر تهیه‌شده، ۰/۱ گرم روغن معدنی افزوده و به مدت چندین دقیقه مخلوط شد تا خمیری به‌طور کامل یکنواخت به‌دست آمد. خمیر به‌دست آمده در انتهای یک لوله پلی‌اتیلنی با قطر ۲/۱ میلی‌متر به‌صورت دستی فشرده شد. پیوند الکتروکاتالیز کننده کربن اصلاح‌شده با الکتروکاتالیز کننده از راه یک سیم مسی متصل به خمیر کربن درون لوله پلی‌اتیلنی برقرار شد. پیش از هر بار استفاده، سطح الکتروکاتالیز کننده کربن با کشیدن روی یک کاغذ توزین صاف شد. الکتروکاتالیز کننده کربن اصلاح‌نشده نیز به همین صورت تهیه و مورد استفاده قرار گرفت.

آماده‌سازی نمونه‌های حقیقی

۱۰ میلی‌لیتر نمونه ادرار یک انسان سالم در یخچال نگه‌داری شد. هنگام اندازه‌گیری‌ها ۵ میلی‌لیتر از محلول ادرار در دستگاه گریزانه قرار داده شد (۱۰ دقیقه با سرعت 1500rpm). سپس محلول فوقانی با بافر فسفات (pH = ۸) با نسبت ۱:۲ رقیق و با روش افزایش استاندارد لوزارتان موجود در نمونه اندازه‌گیری شد. برای نشان‌دادن کارایی روش برای تجزیه نمونه‌های دارویی، دو نمونه قرص لوزارتان با نشان تجاری داروپخش از داروخانه محلی خریداری شد. ۱۰ عدد قرص لوزارتان با مقدار اسمی ۰/۰۲۵ و ۰/۰۵۰ گرم، به‌طور جداگانه در یک هاون چینی به‌طور کامل ساییده و همگن شدند. به اندازه وزن یک قرص از هر کدام از نمونه‌ها در ۳ تا ۴ میلی‌لیتر متانول حل شدند. سپس نمونه‌ها با کاغذ



شکل ۳ نمودارهای آمپرولتسنجی چرخه‌ای محلول ۵ میلی‌مولار $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ بر الکترودهای خمیر کربن (الف) و خمیر کربن اصلاح‌شده (ب)



شکل ۲ طیف فرسرخ تبدیل فوریه (الف)، الگوی XRD (ب) و تصویر SEM (ج) نمونه MIL-101

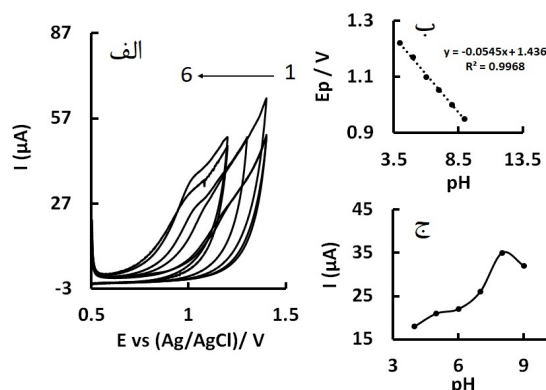
برای تعیین سطح موثر حسگر تهیه شده نمودار آمپرولتسنجی CPE و MOF/CPE در محلول ۵ میلی‌مولار $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ در سرعت‌های پوشش متفاوت رسم و سطح موثر هر الکترودها با معادله راندلس-سویک (۱) محاسبه شد. مساحت سطح برای CPE و MOF/CPE به ترتیب ۰/۰۸ و ۰/۳۲ سانتی‌مترمربع به‌دست آمد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود سطح موثر الکترودها اصلاح‌شده با چارچوب آلی فلزی چهار برابر الکترودهای خمیر کربن اصلاح نشده است.

$$I_p = (2/69 \times 10^5) n^{2/3} A D^{1/2} v^{1/2} C \quad (1)$$

رفتار الکتروشیمیایی لوزارتان بر روی الکترودهای CPE و MOF/CPE در بافر فسفات ۰/۱ مولار با آمپرولتسنجی چرخه‌ای در سرعت پوشش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه مورد بررسی قرار گرفت. شکل‌های ۴-الف و ب به ترتیب نشان‌دهنده رفتار الکترودهای CPE و MOF/CPE در حضور محلول ۱۰۰ میکرومولار از لوزارتان است. همان‌گونه که در نمودارهای آمپرولتسنجی مربوط به CPE و MOF/CPE می‌توان مشاهده کرد، پیک اکسایش لوزارتان به ترتیب در

مقدار ΔE_p برای $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ در سطح الکترودهای MOF/CPE و CPE به ترتیب ۲۶۰ و ۴۳۰ میلی‌ولت به‌دست آمد. همچنین، مقدار جریان‌های پیک اکسایش و کاهش $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ در سطح الکترودهای MOF/CPE بیشتر از الکترودهای CPE مشاهده شد. نتیجه‌های به‌دست آمده نشان می‌دهد سرعت انتقال الکترون در سطح MOF/CPE در مقایسه با CPE بهبود خوبی پیدا کرده است (شکل ۳).

پتانسیل (E_{pa}) را بر حسب تغییرهای pH و رابطه حاکم بر آن نشان می‌دهند.



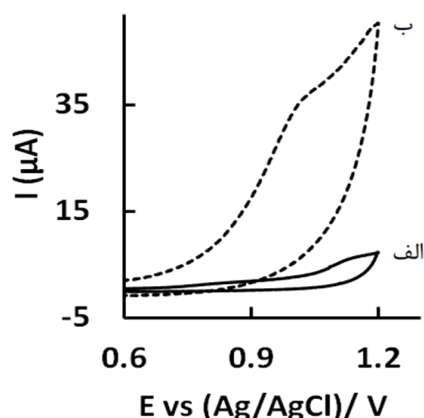
شکل ۵ نمودارهای آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای محلول‌های ۱۰۰ میکرومولار از لوزارتان در سطح MOF/CPE (سرعت پتانسیل ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و بافر فسفات ۰/۱ مولار با pHهای متفاوت (شماره ۱ تا ۶ به ترتیب pHهای ۴، ۵، ۶، ۷، ۹، ۸) (الف)، نمودار تغییرهای پتانسیل پیک اکسایش بر حسب pH (ب) و نمودار تغییرهای جریان پیک اکسایش بر حسب pH (ج)

$$E_{pa} = -0.0545X + 1.436 \quad (R^2 = 0.9968) \quad (2)$$

شیب 54.5 mV/pH برای اکسایش لوزارتان نشان می‌دهد که تعداد الکترون‌ها و پرتون‌های درگیر در سازوکار واکنش برابر است که با توجه به مطالعه‌های صورت گرفته و داده‌های به‌دست آمده، واکنش اکسایش لوزارتان را می‌توان در شکل ۶ مشاهده کرد.

خود می‌رسد. پس از آن، مقدار جریان با افزایش بیشتر pH کاهش می‌یابد. این تغییرها را می‌توان به عواملی مانند برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک ناشی از افزایش قدرت یونی مربوط دانست. برپایه، نتیجه‌های به‌دست آمده pH برابر با ۸ به عنوان pH بهینه انتخاب شد.

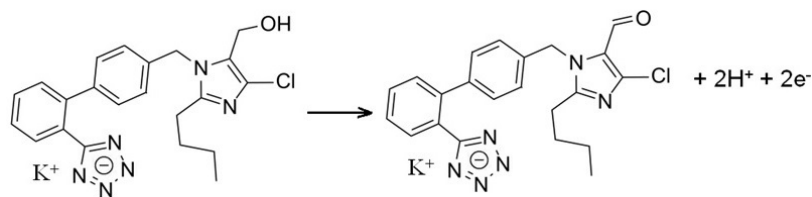
پتانسیل‌های ۱/۱ و ۱/۰ ولت ظاهر شده‌اند. جریان آندی در سطح الکتروود اصلاح‌شده به مقدار زیادی افزایش یافته است که نشان‌دهنده بهبود کاتالیست این دارو بر سطح الکتروود اصلاح‌شده با MIL-۱۰۱ است. چنین افزایشی در جریان اکسایش لوزارتان موجب افزایش حساسیت اندازه‌گیری در مقادیر غلظتی پایین‌تر در شرایط مشابه در الکتروود اصلاح شده می‌شود.



شکل ۶ نمودارهای آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای محلول ۱۰۰ میکرومولار از لوزارتان بر الکترودهای خمیر کربن (الف) و خمیر کربن اصلاح‌شده (ب) در بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH = ۸) و در سرعت پویش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه

تأثیر pH

pH یکی از متغیرهایی است که جریان پیک، شکل نمودار آمپرولت‌سنجی و فرایندهای انتقال الکترون را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد. شکل ۵-الف نمودار آمپرولت‌سنجی چرخه‌ای لوزارتان در سطح MOF/CPE در pHهای متفاوت نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با تغییر pH دماغه آندی لوزارتان از نظر پتانسیل و شدت جریان دچار تغییرهایی می‌شوند. با افزایش pH محیط، دماغه آندی لوزارتان به سمت پتانسیل‌های کم مثبت جابه‌جا می‌شود. شکل ۵-ب و معادله (۲) به ترتیب تغییرات



شکل ۶ طرحواره پیشنهادی برای اکسایش لوزارتان

ریشه دوم سرعت پویش پتانسیل ($v^{1/2}$) در گستره پتانسیل ۱۰ تا ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه افزایش می‌یابد. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که فرایند اکسایش الکتروکاتالیستی لوزارتان در سطح MOF/CPE، تحت کنترل فرایند نفوذ است. برای تعیین ضریب انتقال الکترون لوزارتان در سطح الکتروود اصلاح‌شده از منحنی تافل استفاده شد. برپایه شکل ۷-ج، شیب 0.1872 به دست آمد و با فرض مقدار ۱ برای تعداد الکترون‌های شرکت‌کننده در مرحله تعیین‌کننده سرعت واکنش، مقدار ضریب انتقال (α) معادل با 0.51 تعیین شد.

مطالعه آمپرومان سنجی

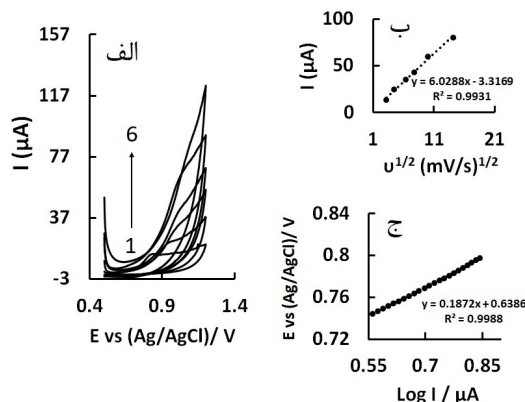
اکسایش لوزارتان در سطح MOF/CPE با روش آمپرومان سنجی نیز مطالعه شد. نمودارهای آمپرومان سنجی به دست آمده از اعمال پله پتانسیل $1/4$ ولت به الکتروود اصلاح‌شده در محلول بافر فسفات 0.1 مولار ($\text{pH} = 8$) با غلظت‌های متفاوت از لوزارتان در شکل ۸-الف نشان داده شده است. داده‌های نمودارهای آمپرومان سنجی به دست آمده نشان می‌دهند که با افزایش غلظت لوزارتان، جریان آمپرومان سنجی نیز افزایش می‌یابد. در صورتی که فرایند مورد نظر تحت کنترل نفوذ باشد، مقادیر جریان بر حسب زمان برپایه معادله کاترل (۳) به دست می‌آید.

$$I_{pa} = n F A C D^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad (3)$$

شکل ۸-ب تغییرات $I-t^{-1/2}$ را برای غلظت‌های متفاوت از لوزارتان نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، این

اثر سرعت پویش پتانسیل

شکل ۷-الف اثر سرعت پویش بر نمودار آمپروولت سنجی اکسایش لوزارتان را در سطح الکتروود اصلاح‌شده نشان داده شده است.



شکل ۷ نمودارهای آمپروولت سنجی چرخه‌ای برای اکسایش 100 میکرومولار از لوزارتان در سطح MOF/CPE در سرعت پویش‌های متفاوت (شماره ۱ تا ۶ به ترتیب سرعت‌های پویش 10 ، 20 ، 40 ، 60 و 100 میلی‌ولت بر ثانیه و در بافر فسفات 0.1 مولار ($\text{pH} = 8$)) (الف)، نمودار تغییرهای جریان بر حسب جذر سرعت پویش (ب) و نمودار تغییرهای پتانسیل نسبت لگاریتم جریان (ج)

همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش سرعت پویش، جریان پیک آندی به سمت پتانسیل‌های مثبت‌تر جابه‌جا می‌شود که بیانگر ایجاد محدودیت سینتیکی در واکنش الکتروشیمیایی هست. شکل ۷-ب نشان می‌دهد که نمودار تغییرهای جریان پیک آندی مربوط به اکسایش لوزارتان به‌طور خطی متناسب با

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

شکل ۹ نمودار آمپرولتسنجی تپ تفاضلی به همراه نمودار تغییرهای غلظت برای اکسایش لوزارتان در سطح MOF/CPE را نشان می‌دهد. در شرایط بهینه، پیک اکسایش لوزارتان در گستره‌های ۱ تا ۱۰ و ۱۰ تا ۲۰۰ میکرومولار به صورت خطی افزایش می‌یابد. شیب نمودارهای واسنجی که نشان دهنده حساسیت روش است به ترتیب ۰/۲۹۹۷ و ۰/۰۹۴۹ $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ تعیین شدند. همچنین، حد تشخیص روش ۰/۷ میکرومولار ($S/N=5$) تعیین شد. برای تعیین پایداری بلندمدت الکتروود اصلاح‌شده وقتی در شرایط محیطی نگهداری شد، فعالیت اولیه‌اش را برای بیش از دو ماه حفظ کرد. دقت روش برای ۵ اندازه‌گیری مکرر و پیوسته محلول ۱۰۰ میکرومولار لوزارتان و اندازه‌گیری غلظت در روزهای متوالی (۷ روز) محاسبه شد. نتیجه‌ها بیانگر تکرارپذیری بسیار خوب الکتروود اصلاح‌شده، هم در روش تهیه الکتروود و هم برای اندازه‌گیری‌های آمپرولتسنجی با پایداری طولانی مدت، است (جدول ۱).

جدول ۱ ارقام شایستگی بررسی شده برای اندازه‌گیری لوزارتان

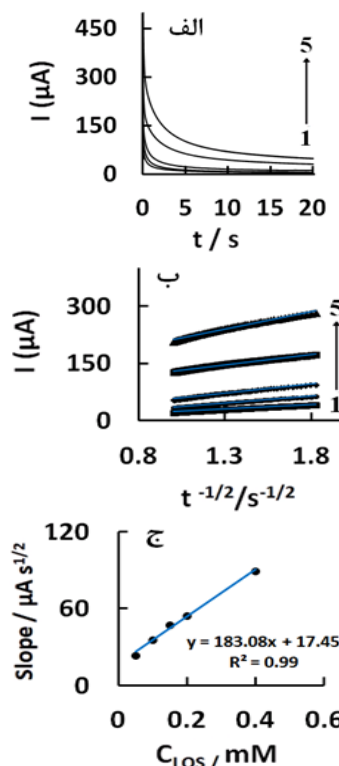
۱ تا ۱۰ $\mu\text{A}/\mu\text{M}$	گستره غلظت خطی اول
۱۰ تا ۲۰۰ $\mu\text{A}/\mu\text{M}$	گستره غلظت خطی دوم
۰/۲۹۹۷ $\mu\text{A}/\mu\text{M}$	حساسیت گستره خطی اول
۰/۰۹۴۹ $\mu\text{A}/\mu\text{M}$	حساسیت گستره خطی دوم
۰/۷ μM	حد تشخیص
۰/۱٪	دقت درون روزی
۰/۵٪	دقت بین روزی
بیش از ۶۰	پایداری (روز)

مطالعه مزاحمت‌ها

تأثیر برخی مواد مانند آسکوربیک اسید و اوریک اسید به عنوان تداخل‌کننده احتمالی در تعیین لوزارتان بررسی شد. حد مزاحمت به صورت غلظتی از گونه‌های مزاحم در نظر گرفته شد که بیش از ۵٪ خطا در اندازه‌گیری لوزارتان ایجاد کند.

سال پانزدهم، شماره ۴، تابستان ۱۴۰۰

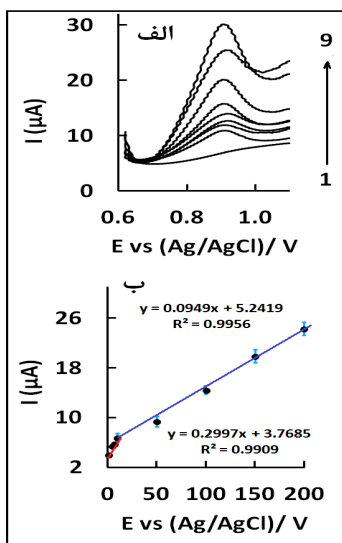
تغییرها خطی هستند که بیانگر کنترل فرایند نفوذ است. در شکل ۸-ج تغییرهای شیب خطوط $I-t^{-1/2}$ بر حسب غلظت لوزارتان رسم شده است. از روی شیب نمودار به دست آمده و با معادله کاترل، مقدار میانگین ضریب نفوذ لوزارتان برابر با $10^{-5} \times 2,7$ سانتی‌مترمربع بر ثانیه به دست آمد.



شکل ۸ نمودار آمپرزمان سنجی به دست آمده در سطح MOF/CPE در غلظت‌های متفاوت (شماره ۱ تا ۵ به ترتیب غلظت‌های ۰/۰۵، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲ و ۰/۴ میلی‌مولار و در بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH = ۷)) (الف)، نمودارهای کاترل به دست آمده از نمودارهای آمپرزمان سنجی شماره ۱ تا ۵ (ب) و نمودار شیب خطوط رسم شده در شکل ۹-ب بر حسب غلظت لوزارتان (ج)

اندازه‌گیری لوزارتان با روش آمپرولتسنجی تپ تفاضلی توانمندی تجزیه لوزارتان در سطح حسگر طراحی شده با روش آمپرولتسنجی تپ تفاضلی مورد ارزیابی قرار گرفت.

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)



شکل ۹ نمودارهای آمپروالت سنجی تپ تفاضلی محلول‌های حاوی غلظت‌های متفاوت از لوزارتان (شماره ۱ تا ۹ به ترتیب غلظت‌های ۰، ۰/۱، ۰/۷، ۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میکرومولار در بافر فسفات ۰/۱ مولار (pH = ۸)) (الف)، نمودار واسنجی خطی جریان پیک آندی بر حسب غلظت لوزارتان در گستره ۱ تا ۲۰۰ میکرومولار (ب)

نتیجه‌ها نشان داد این دو ترکیب در تعیین لوزارتان تداخل ندارند. از طرف دیگر دو داروی کلرودیازپوکساید و آلپرازولام که برای برطرف کردن ترس و اضطراب در بیماران با فشارخون بالا همراه با لوزارتان تجویز می‌شوند، به‌عنوان دیگر ترکیب‌های مداخله‌کننده احتمالی بررسی شدند. نتیجه‌ها نشان داد که در حضور ترکیب‌های بالا، پیک اکسایش لوزارتان تغییر مشهودی نکرد و تداخل قابل تشخیصی برای تعیین لوزارتان دیده نشد.

تعیین لوزارتان در نمونه‌های حقیقی

برای بررسی کاربرد عملی الکتروود اصلاح‌شده در تعیین الکتروشیمیایی لوزارتان نمونه‌های حقیقی ادرار و قرص‌های حاوی لوزارتان انتخاب شدند. روش افزایش استاندارد برای تعیین لوزارتان در این نمونه‌ها استفاده شد. جدول ۲ نتیجه‌های به‌دست آمده را نشان می‌دهد که تأییدکننده کارایی الکتروود اصلاح‌شده برای اندازه‌گیری لوزارتان در نمونه‌های حقیقی است.

جدول ۲ اندازه‌گیری لوزارتان در نمونه‌های حقیقی

نمونه	غلظت نمونه (μM)	غلظت اضافه‌شده (μM)	غلظت کل (μM)	غلظت اندازه‌گیری شده (μM)	درصد بازیابی
ادرار	۰	۵	۵	۵	۱۰۰ ± ۰/۱
	۰	۱۰	۱۰	۱۰	۱۰۱/۴ ± ۰/۲
لوزارتان ۲۵ میلی‌گرم	۱۰۰	۰	۱۰۰	۹۷	۹۷ ± ۲
	۱۰۰	۵	۱۰۵	۱۰۳	۹۸ ± ۳
	۱۰۰	۱۰	۱۱۰	۱۱۳/۷	۱۰۳/۳ ± ۰/۴
لوزارتان ۵۰ میلی‌گرم	۱۰۰	۰	۱۰۰	۱۰۱/۴	۱۰۱/۴ ± ۰/۲
	۱۰۰	۵	۱۰۵	۱۰۴	۹۹ ± ۲
	۱۰۰	۱۰	۱۱۰	۱۱۳/۷	۱۰۳/۳ ± ۰/۵

نتیجه‌گیری

رفتار الکتروشیمیایی لوزارتان بر حسگر الکتروشیمیایی اصلاح‌شده با MIL-۱۰۱ بررسی شد. حساسیت بالا و حد تشخیص کم ۰/۷ میکرومولار، همچنین، تهیه آسان حسگر و

بازیابی سطح راحت بر سطح الکتروود اصلاح‌شده از مزایای اصلی این حسگر است. کاربرد MIL-۱۰۱ در ساختار حسگر، پاسخ‌گزینش‌پذیر آن را برای تعیین مقدار آنالیت به‌طور قابل‌توجهی افزایش داد. حسگر اصلاح‌شده منجر به

نشریه پژوهش‌های کاربردی در شیمی (JARC)

سال پانزدهم، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۰

مؤثری برای اکسایش و تعیین لوزارتان در نمونه‌های زیستی و داروها استفاده شد. الکتروود ساخته‌شده از پایداری و قابلیت بازیابی بالا همراه با عملکرد تجزیه‌ای بسیار عالی برخوردار است.

نشانه‌های بهتر یا شدت جریان‌های بالاتری می‌شوند که به دلیل افزایش سطح از کاربرد MIL-۱۰۱ و نیز بهبود انتقال الکترونی بین الکتروود و الکتروولیت حامل هست. الکتروود خمیر کربن اصلاح‌شده با MIL-۱۰۱ به عنوان حسگر به‌طور

مراجع

- [1] Inagami, T.; Iwai, N.; Sasaki, K.; Yamamo, Y.; Bardhan, S.; Chaki, S.; Guo D.; Furuta, H.; J. Hypertens. 10, 713-716, 1992.
- [2] Trigg, D. J.; Clin. Ther. 17, 1005-1030, 1995.
- [3] Wadie, M.A.; Kishk, S.M.; Darwish, K.M.; Mostafa, S.M.; Elgawish, M.S.; Brooks, M.A.; Chromatographia 83, 1477-1494, 2020.
- [4] Zhang, M.; Wei, F.; Zhang, Y.F.; Nie, J.; Feng, Y.Q.; J. Chromatogr. A. 1102, 294-301, 2006.
- [5] Bakr, N.A.; Saad, S.; Elshabrawy, Y.; Eid, M.; Luminescence 35, 561-571, 2020.
- [6] Rossini, P.O.; Felix, F S.; Angnes, L.; Cent. Eur. J. Chem. 10, 1842-1849, 2012.
- [7] Hertzog, D.L.; McCafferty, J.F.; Fang, X.; Tyrrell, R.J.; Reed, R A.; J. Pharm. Biomed. 30, 747-760, 2002.
- [8] Sharifi, K.; Pirs, S.; Chemical Review and Letters 3, 192-201, 2020.
- [9] Alizadeh, N.; Pirs, S.; Mani-Varnosfaderani, A.; Alizadeh, M.S.; IEEE Sens. J. 15, 4130-4136, 2015.
- [10] Sheikh-Mohseni, M.A.; Pirs, S.; Electroanalysis. 28, 2075-2080, 2016.
- [11] Pirs, S.; Nejad, F.M.; Sens. Rev. 37, 155-164, 2017.
- [12] Mohammadi, N.; Najafi, M.; Bahrami Adeb, N.; Sens. Actuators. B Chem. 243, 838-846, 2017.
- [13] Pirs, S.; Heidari, H.; Lotfi, J.; IEEE Sens. J. 16, 2922-2928, 2016.
- [14] Pirs, S.; Zandi, M.; Almasi, H.; Hasanlu, S.; Sens. Lett. 13, 578-583, 2015.
- [15] Hoskins, B.F.; Robson, R.; J. Am. Chem. Soc. 112, 1546-1554, 1990.
- [16] Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C.; Chem, Soc. Rev. 38, 1477-1504, 2009.
- [17] Lu, G.; Hupp, J.T.; J. Am. Chem. Soc. 132, 7832-7833, 2010.
- [18] Min, K.S.; Suh, M.P.; J. Am. Chem. Soc. 122, 6834-6840, 2000.
- [19] Lee, J.; Farha, O.K.; Roberts, J.; Scheidt, K A.; Nguyen, S.T.; Hupp, J T.; Chem. Soc. Rev. 38, 1450-1459, 2009.
- [20] Diaz, R.; Gisela Orcajo, M.; Botas, J. A.; Calleja, G; Palma, J.; Mater. Lett. 68, 126-128, 2012.
- [21] Zhanga, W.; Zhang, Z.; Li, Y.; Chenb, J.; Li, X.; Zhanga, Y.; Zhang, Y.; Sens. Actuators. B 247, 756-764, 2017.
- [22] Gu, J.; Yin, X.; Bo, X.; Guo, L.; ChemElectroChem 5, 2893-2901, 2018.
- [23] Hatamluyi, B.; Hashemzadeh, A.; Darroudi, M.; Sens. Actuators B 307, 127614, 2019.
- [24] Naghian, E.; Shahdost-fard, F.; Sohoul, E.; Safarifard, V.; Najafi, M.; Rahimi-Nasrabadi, M.; Sobhani-Nasab, A.; Microchem. J. 156, 104888, 2020.
- [25] Santos, M.C.G.; Tarley, C.R.T.; Dall'Antonia, L.H.; Sartori, E.R.; Sens. Actuators B Chem. 188, 263-270, 2013.
- [26] Ensafi, A.A.; Hajian, R.; Anal. Sci. 24, 1449-1454, 2008.
- [27] Habib, I.H.I.; Weshahy, S.A.; Toubar, S.; El-Alamin, M.M.A.; Port. Electrochim. Acta. 26, 315-324, 2008.
- [28] Yuzhi, L.; Chao, H.; Haijun, D.; Wenbin, L.; Yingwei, L.; Jianshan, Y.; J. Electroanal. Chem. 709, 65-69, 2013.
- [29] Jianxia, G.; Xiangdang, Y.; Xiangjie, B.; Liping, G.; ChemElectroChem 5, 2893-2901, 2018.

تهیه نانوچندسازه مغناطیسی مس بر پایه نانوفیبریل سلولز و بررسی کاربرد کاتالیستی آن در کاهش رنگها

فاطمه علیرمضانی^۱ و حنا حیدری^{۲*}

۱. دانشجوی کارشناس ارشد شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهرا (س)، تهران، ایران

۲. استادیار شیمی معدنی، گروه شیمی، دانشکده فیزیک و شیمی، دانشگاه الزهرا (س)، تهران، ایران

دریافت: بهمن ۹۹ بازنگری: بهمن ۹۹ پذیرش: اسفند ۹۹

چکیده

در این پژوهش، نانوفیبریل سلولز (NFC) به عنوان بستری سبز و زیست‌تخریب‌پذیر برای تهیه نانوچندسازه‌های مغناطیسی مس بدون افزودن عامل کاهنده خارجی یا حلال‌های سمی مورد استفاده قرار گرفت. در ابتدا، نانوفیبریل سلولز برای جداسازی آسان با کلریدهای آهن در محیط آمونیاکی، مغناطیسی شد. سپس، به عنوان بستر و کاهنده برای تشکیل نانوذره‌های مس استفاده شد. ساختار نانوچندسازه باروش‌های طیف‌شناسی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترونی پویشی (FESEM)، طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS) و طیف‌سنجی نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) شناسایی شد. فعالیت کاتالیستی نمونه تهیه‌شده در کاهش رنگ‌های آلی بررسی شد. تأثیر خشک‌شدن نانوچندسازه در دستگاه خشک‌کن انجمادی و دمای محیط نیز در فعالیت کاتالیست تهیه‌شده مطالعه شدند. با توجه به نتیجه‌ها، مشاهده شد که کاتالیست جدید $Fe_3O_4@NFC/Cu$ در مقایسه با سایر کاتالیست‌های گزارش‌شده مس، فعالیت کاتالیستی قابل‌توجهی را در کاهش سه رنگ آلی متیل نارنجی، متیلن بلو و ۴-نیتروفنل به ترتیب با ثابت‌های سرعت $3.5/1 \times 10^{-2} s^{-1}$ ، $1/48 \times 10^{-2} s^{-1}$ و $5/41 \times 10^{-2} s^{-1}$ نشان می‌دهد. همچنین، این کاتالیست بدون از دست‌دادن مقدار قابل‌توجهی از فعالیتش تا ۴ بار بازیابی و استفاده شد.

واژه‌های کلیدی: نانوفیبریل سلولز، آهن اکسید، نانوذرات مس، فعالیت کاتالیستی، رنگ‌های آلی

مقدمه

آلاینده‌های آلی، فلزهای سنگین و رنگ‌ها هستند از مهم‌ترین منابع آلوده‌کننده آب به حساب می‌آیند. رنگ‌های آلی مانند متیلن آبی، قرمز کنگو، متیل نارنجی، رودامین 6G، 4-نیتروفنل سلامت آب را تهدید می‌کنند، زیرا بسیار سمی و

امروزه صنایع، شهرنشینی، افزایش جمعیت و تغییرهای اقلیمی موجب آلودگی شدید آب و کاهش کیفیت زندگی انسان‌ها شده است [۱]. فاضلاب‌های صنعتی که حاوی

ترکیب Fe_3O_4 با نانوسلولز آسان و مؤثر است و در ضمن به یک روش ساده و اقتصادی در فرایندهای استخراج و جداسازی ماده منجر می‌شود [۶ و ۷]. آهن اکسید در مقایسه با نمونه‌های حجیم، جزء نانومواد است که به دلیل اثر مزوسکوپی، اثرهای کوانتومی، اثر سطحی و ... از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی بهتری برخوردار است. از کاربردهای نانوذره‌های مغناطیسی (Fe_3O_4) می‌توان به حذف آلاینده‌ها اشاره کرد [۸]. از سوی دیگر، فلز مس با داشتن رسانایی الکتریکی/یونی یک ماده افزودنی ایده‌آل است، نانوذره‌های مس می‌توانند سینتیک انتقال بار را افزایش دهند [۹]. اکثر پژوهش‌ها برای حذف و کاهش رنگ‌ها با نانوذره‌ها همچون پالادیم، طلا و نقره صورت گرفته است، اما این نانوذره‌ها گران قیمت هستند و صرفه اقتصادی ندارند [۱۰]. با وارد شدن کاتیون‌هایی مانند مس، آلومینیم، گالیم و زیرکونیم به یک بستر، تغییرهای قابل توجهی در فعالیت آن‌ها به ویژه مس فلزی ایجاد می‌شود و بر فعالیت آن تاثیر بسزایی دارد [۱۱]. این ویژگی‌ها نشان می‌دهد که مس پتانسیل ایجاد نسل جدیدی از کاتالیست‌ها را برای تخریب رنگ‌ها در تصفیه فاضلاب صنایع شیمیایی دارد [۴]. با توجه به پیشینه پژوهش و در ادامه پژوهش‌های انجام شده در این زمینه [۱۴، ۱۹ و ۲۴]، در این پژوهش، نانوسلولز به عنوان بستر سبز و زیست تخریب پذیر به کار گرفته شد. همچنین، اثر کاهندگی نانوسلولز در تشکیل نانوذره‌ها مس بدون عامل کاهنده خارجی بررسی شد. نانوجندسازه تهیه شده به عنوان کاتالیست جدید در کاهش و تخریب آلاینده‌های متیلن نارنجی، متیلن آبی و ۴-نیتروفنل به کار گرفته شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

مواد شیمیایی از شرکت مرک و ژل نانوفیبریل سلولز از شرکت نانونین پلیمر خریداری شدند. طیف‌های فرسوخ

در محیط پایدار هستند و تجزیه آن‌ها دشوار است. همچنین، این رنگ‌ها هنوز هم به طور گسترده در صنایع چاپ و نساجی برای تولید رنگ، پارچه و کاغذ مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲]. بنابراین، جریانی از فاضلاب و زباله‌های رنگی ایجاد می‌شود. صنایع نساجی تولیدکننده مقادیر زیادی فاضلاب‌های آلوده به رنگ هستند. این رنگ‌ها مشکل‌های زیست محیطی بسیار زیادی از راه آزادکردن مواد سمی خطرناک و بیماری‌زا در آب مانند سرطان پوست ایجاد می‌کنند [۳]. در سال‌های اخیر برای تصفیه آب‌های آلوده به رنگ‌ها، فناوری‌های گسترده‌ای مانند جذب فیزیکی، فیلتراسیون غشایی، تخریب فوتوکاتالیستی، اکسایش و کاهش کاتالیستی به کار گرفته می‌شوند، ولی کارایی روش‌های جذب و صافش غشایی به طور معمول کمتر است، زیرا پسماند جامد تولید می‌کنند. افزون بر این، فرایند تولید دوباره جذب‌ها و غشاهای وقت‌گیر و نیازمند هزینه و انرژی فراوانی است [۱]. بنابراین، برای حذف این رنگ‌ها از کاتالیست‌ها استفاده می‌شود. به طور معمول برای کاهش معایب کاتالیست‌های همگن مانند بازیافت، آن‌ها را به صورت نانوجندسازه یا همان کاتالیست ناهمگن استفاده می‌کنند [۴]. یکی از بسترهای مورد توجه برای تهیه نانوجندسازه‌ها استفاده از نانوسلولز است.

نانوسلولز شامل سه دسته نانوبلور سلولز، نانوفیبریل سلولز و سلولز باکتریایی است. به طور کلی تهیه نانوفیبریل سلولز ساده‌تر از نانوبلور سلولز است، زیرا در ساختار مولکولی زنجیره سلولز نیاز به شکاف شیمیایی شدید نیست. این مواد به طور معمول از نسبت طول به عرض بالایی برخوردار هستند که این موضوع آن‌ها را تبدیل به یک ماده ایده‌آل برای تقویت مواد بسپاری کرده است [۵]. سطح نانوسلولزها غنی از گروه‌های OH است که می‌توانند به طور مستقیم با گروه‌هایی غنی از الکترون مثل هیدروکسیل و کربوکسیل ارتباط برقرار کنند و پیوندهای هیدروژنی ایجاد کنند [۵]. به همین دلیل

گرم از $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و 0.64 گرم $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ به مخلوط افزوده و به مدت 4 ساعت در دمای 80°C بازروانی شد. پس از آن، 2.88 میلی لیتر آمونیاک 25% قطره قطره به ظرف واکنش افزوده و 30 دقیقه در همان شرایط با همزن مغناطیسی همزده شد. سپس با آهنربای خارجی ترکیب به دست آمده جدا و با آب مقطر و اتانول و در نهایت با آب یون زدوده شسته شد تا ناخالصی های موجود به طور کامل حذف شوند. ماده مورد نظر به مدت 48 ساعت در دمای 60°C آون خلأ خشک شد.

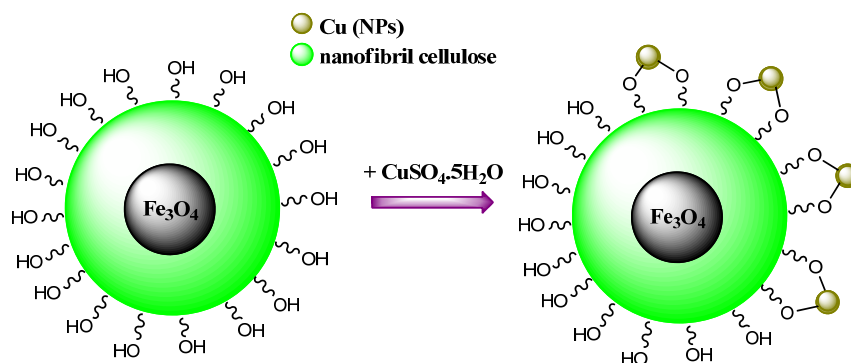
تهیه نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس
($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{Cu}$)

0.5 گرم از $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}$ را با 15 میلی لیتر سولفات مس پنج آبه (250 میلی مولار) مخلوط و به یک بالن ته گرد منتقل و در دمای 100°C با دور 600 rpm به مدت 24 ساعت بازروانی شد. پس از پایان بازروانی، ترکیب به دست آمده با آهنربای خارجی جدا و با آب مقطر، اتانول و آب یون زدوده چندین بار شسته شد. مقداری از آن در دمای محیط و مابقی در دستگاه خشک کن انجمادی خشک شد. طرحواره تهیه نانوجندسازه در شکل ۱ مشاهده می شود [۱۲].

تبدیل فوریه با قرص پتاسیم کلرید (KBr) و دستگاه Bruker-tensor 27 FTIR گرفته شدند. برای ریخت-شناسی نمونه ها میکروسکوپ الکترونی پویشی (FESEM) مدل TESCAN MIRA3 مجهز به طیف سنج تفکیک انرژی (EDS) و دستگاه تجزیه Map به کار گرفته شد. طیف فرابنفش (UV-Vis) با از طیف سنج PerkinElmer مدل Lambda-35 گرفته شد. برای بررسی ساختار بلورین از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. الگوهای نمونه ها با پویش در گستره 2θ بین صفر تا 80 درجه و دستگاه Rigaku Ultima IV به دست آمدند. برای تعیین مقدار مس طیف سنج نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) مدل Vista-pro ساخت Varian-Inc ایالات متحده به کار گرفته شد. دستگاه خشک کن انجمادی به کار گرفته شده مدل MVP12 ساخت شرکت تجهیزات سازان پیشتاز بود.

تهیه نانوفیبریل سلولز مغناطیسی

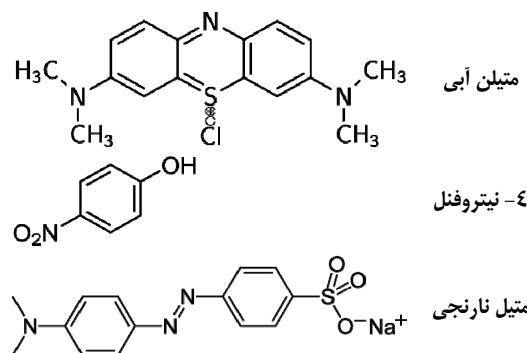
برای تهیه نانوفیبریل سلولز مغناطیسی در یک بالن ته گرد، 20 میلی لیتر هیدروژل نانوسلولز (65%) با 50 میلی لیتر محلول استیک اسید 0.05 مولار مخلوط شد. سپس، 1.75



شکل ۱ طرحواره نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس

آلاینده‌های مورد بررسی

زمان و ثابت سرعت حذف سه آلاینده آلی متیل نارنجی، متیلن آبی و ۴-نیتروفنل بررسی شدند. ساختار مولکولی آلاینده‌های مورد بررسی در شکل ۲ آمده است.

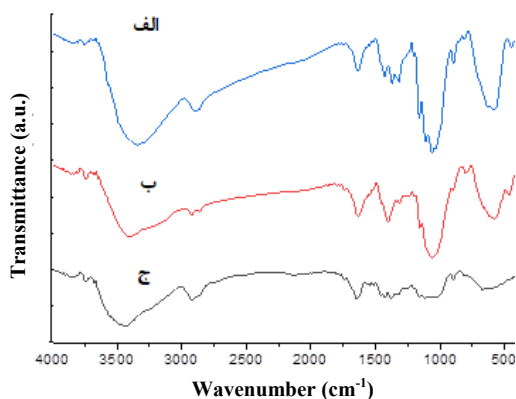


شکل ۲ ساختار آلاینده‌های مورد بررسی

نتیجه‌ها و بحث

طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه

شکل ۳ طیف‌های فروسرخ تبدیل فوریه نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس، نانوسلولز مغناطیسی و نانوسلولز را نشان می‌دهند. پیک‌های مشاهده شده در گستره ۳۳۰۰ تا 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش گروه O-H و نوار جذبی 2900 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-H است. پیک ظاهر شده در 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش C=C و پیک‌های جذبی 1400 ، 1050 و 1150 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های C-O، O-CH₃ و C-O-C در سلولز هستند [۱۴]. همچنین، نوارهای جذبی ظاهر شده در 584 ، 632 و 445 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های Cu-O، Fe-O در نانوجندسازه هستند [۱۳] و [۱۴].



شکل ۳ طیف‌های FTIR نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس (الف)، نانوسلولز مغناطیسی (ب) و نانوسلولز (ج)

الگوی پراش پرتو ایکس

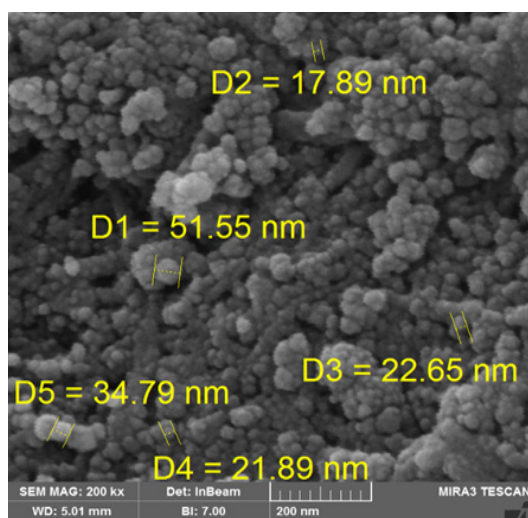
شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس را نشان می‌دهد. با توجه به این الگو، پیک‌های شاخص در زوایه‌های 21° و 23° مربوط به نانوسلولز است [۱۵]؛ و پیک‌های شاخص در زوایه‌های 43.03° ، 50.01° و 74.5° مربوط به صفحه‌های بلوری (۱۱۱)،

کاهش کاتالیستی رنگ‌ها

برای کاهش رنگ‌های ۴-نیتروفنل، متیل نارنجی و متیلن آبی 0.25 میلی‌لیتر (20 میلی‌مولار) از هر کدام به صورت جداگانه با 0.25 میلی‌لیتر (5 مولار) سدیم‌بوروهیدرید و 19.5 میلی‌لیتر آب یون‌زدوده و 0.02 گرم کاتالیست نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس استفاده شد. حذف ۴-نیتروفنل با کاتالیست خشک‌شده در خشک‌کن انجمادی و خشک‌شده در دمای محیط و همچنین، حذف متیل نارنجی و متیلن آبی با کاتالیست خشک‌شده در خشک‌کن انجمادی با طیف‌سنجی فرابنفش بررسی شدند.

به منظور بازیابی کاتالیست $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{Cu}$ مورد استفاده برای کاهش ۴-نیتروفنل، پس از انجام واکنش، کاتالیست از محیط واکنش جدا و چندین مرحله با آب و اتانول شسته و دوباره به کار گرفته شد. بازیابی و استفاده دوباره کاتالیست تا ۴ بار تکرار شد.

برای تشخیص و بررسی توزیع عناصر آهن و مس بر نانوسلولز از EDS map استفاده شد. تصویرها، توزیع و پراکندگی یکنواخت نانوذره‌های مس بر نانوفیبریل سلولز مغناطیسی را نشان می‌دهند (شکل ۷). همچنین، مقدار مس فلزی تشکیل شده بر نانوفیبریل سلولز با روش ICP-OEC، ۲/۵۴٪ تعیین شد.

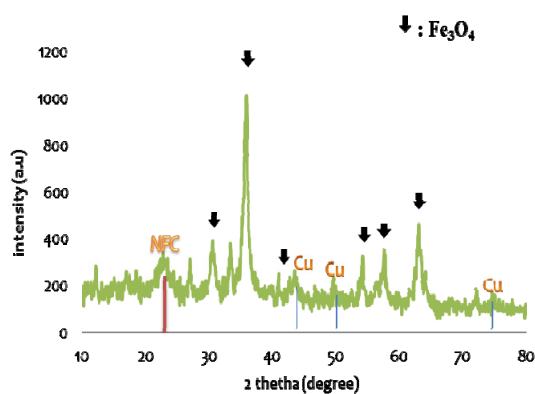


شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس

ارزیابی فعالیت کاتالیستی نانوجندسازه

فعالیت کاتالیستی نانوجندسازه تهیه شده $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{Cu}$ برای تخریب رنگ‌های آلی ۴-نیتروفنل، متیل نارنجی، متیلن آبی بررسی شد. کاهش ۴-نیتروفنل با کاتالیست خشک شده در دمای محیط و خشک کن انجمادی ارزیابی شد. واکنش حذف ۴-نیتروفنل در حضور کاتالیست $(\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{Cu})$ خشک شده در دمای محیط با طیف فرابنفش نشان داد که محلول پس از گذشت ۷۵ ثانیه به طور کامل بی‌رنگ شد (شکل ۸-الف). واکنش حذف ۴-نیتروفنل در حضور کاتالیست خشک شده با خشک کن انجمادی تکرار شد. این بار در مدت ۴۵ ثانیه،

(۲۰۰) و (۲۲۰) مس فلزی است که با شماره کارت (JCPDS 85-1326) همخوانی دارد [۱۲ و ۱۶]. همچنین، پیک‌های زاویه‌های 30.704° ، 35.5° ، 43.12° ، 53.66° ، 57.1° و 62.66° مربوط به آهن اکسید و به ترتیب مربوط به صفحه‌های بلوری (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۵۱۱)، (۴۴۰) و (۵۳۳) هستند که با ساختار اسپینل معکوس آهن اکسید با شماره کارت (JCPDS 20-5961) همخوانی دارند [۱۷].



شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس

تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی

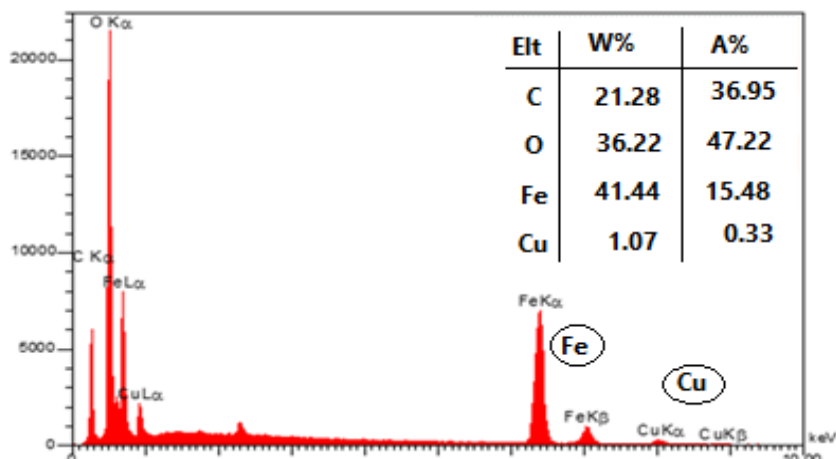
تصویر میکروسکوپ الکترونی پوشی نشان‌دهنده ریخت کروی نانوذره‌های تهیه شده است. با توجه به شکل ۵ برای نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/مس، اندازه تقریبی ذره‌ها بین ۲۰ تا ۵۰ nm متغیر است.

طیف EDS و توزیع فراوانی عناصر

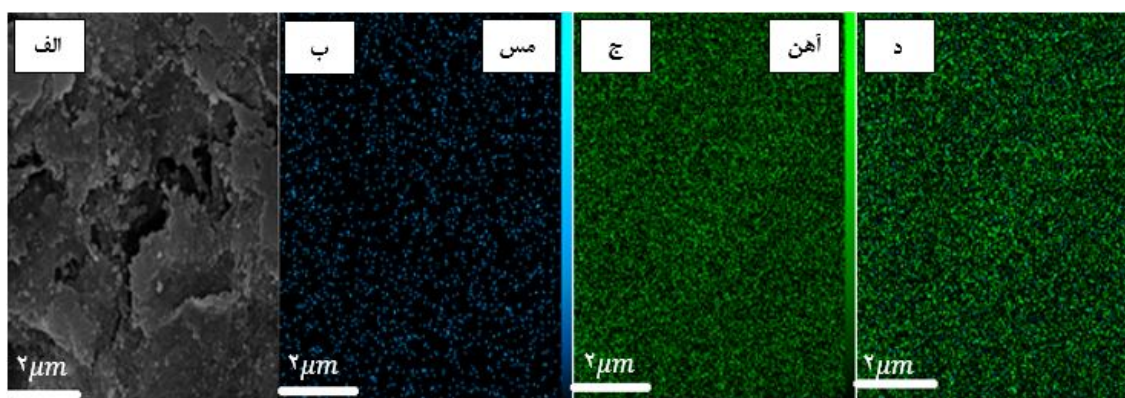
در نانوجندسازه تهیه شده نانوذره‌های مس بدون حضور هیچ‌گونه ماده کاهنده خارجی بر سطح نانوفیبریل سلولز تشکیل شده‌اند. این موضوع با طیف EDS نمونه (شکل ۶) اثبات شد [۱۷]. درصد وزنی Cu، ۱/۰۷٪ است که نشان می‌دهد Cu با موفقیت بر نانوفیبریل سلولز نشسته است [۱۸].

حذف متیلن آبی با کاتالیست $(Fe_3O_4@NFC/Cu)$ خشک شده در خشک کن انجمادی صورت گرفت که در ۱۵۰ ثانیه بی رنگ شد (شکل ۸-د). نتیجه ها نشان می دهد که با این کاتالیست سرعت تخریب متیلن آبی نسبت به متیل نارنجی تحت شرایط یکسان کمتر است.

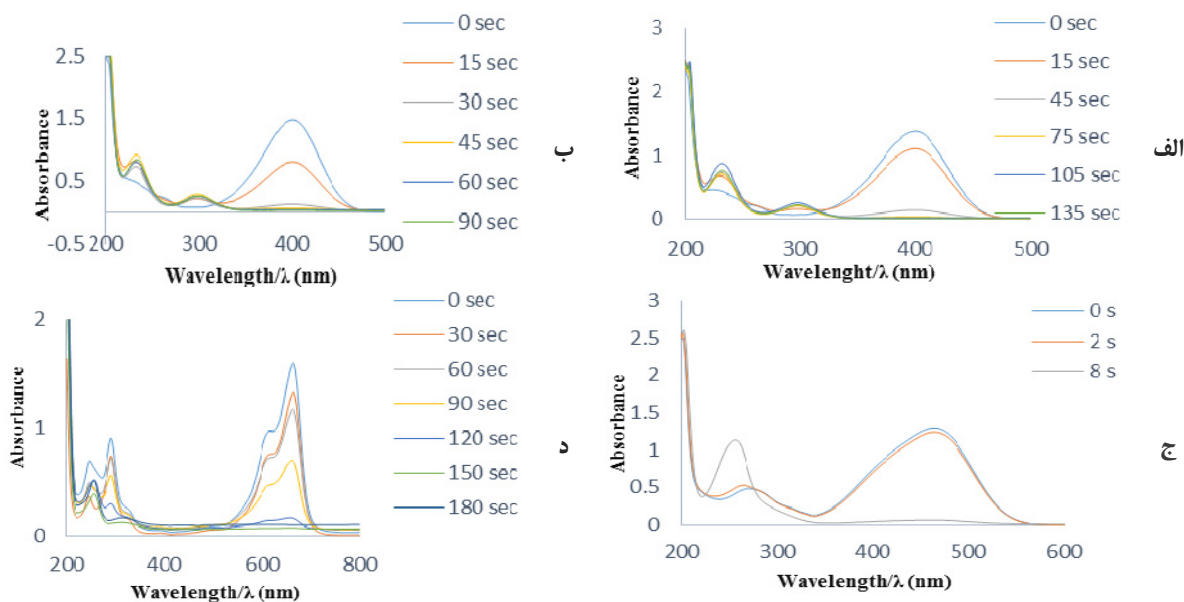
محلول ۴-نیتروفنل بی رنگ شد (شکل ۸-ب). با توجه به نتیجه های به دست آمده، عملکرد بهتر کاتالیست خشک شده با خشک کن انجمادی نسبت به دمای محیط، واکنش حذف متیل نارنجی و متیلن آبی با کاتالیست خشک شده در خشک کن انجمادی انجام و طیف فرابنفش آن ها بررسی شد. با این کاتالیست $(Fe_3O_4@NFC/Cu)$ محلول حاوی متیل نارنجی پس از ۸ ثانیه بی رنگ شد (شکل ۸-ج). واکنش



شکل ۶ طیف EDS نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/ مس



شکل ۷ تصویر FESEM نمونه (الف) و تجزیه های EDS map مربوط به مس (ب)، آهن (ج) و مس و آهن (د)



شکل ۸ طیف‌های فرابنفش نمونه‌های حاوی ۴-نیتروفنل در طی فرایند جذب در زمان‌های متفاوت در حضور کاتالیست خشک‌شده در دمای محیط (الف)، طیف‌های فرابنفش نمونه‌های حاوی ۴-نیتروفنل (ب)، متیل نارنجی (ج) و متیلن آبی (د) در طی فرایند جذب در زمان‌های متفاوت در حضور کاتالیست خشک‌شده در خشک‌کن انجمادی

برپایه نمودارهای شکل‌های ۹-الف و ب، ثابت سرعت کاهش ۴-نیتروفنل، $5/41 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ و $2/7 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ به ترتیب با کاتالیست خشک‌شده در خشک‌کن انجمادی و دمای محیط به دست می‌آید. برپایه نمودارهای شکل‌های ۹-ج و د، برای رنگ‌های متیل نارنجی و متیلن آبی نیز مقادیر ثابت سرعت به ترتیب برابر $35/1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ و 10^{-2} s^{-1} محاسبه شدند. پارامتر k' برای مقایسه فعالیت کاتالیستی، در کاهش رنگ‌های مورد بررسی نیز $2/7 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ و $1/35$ برای ۴-نیتروفنل و $1/75$ و $0/74 \text{ s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ برای متیلن نارنجی و متیلن آبی به دست آمد.

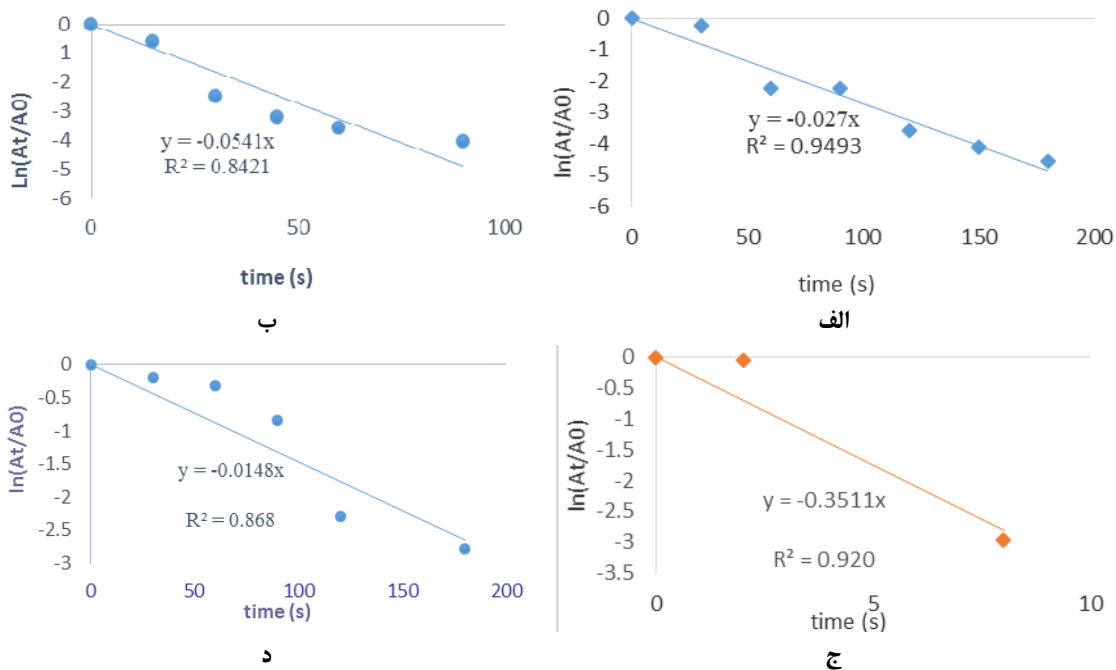
برای بررسی سنتتیک کاهش رنگ‌ها، نمودار سرعت آن رسم شد (شکل ۹). با توجه به غلظت بالای کاهنده سدیم بوروهیدرید نسبت به رنگ‌ها، واکنش از سنتتیک شبه مرتبه اول پیروی می‌کند.

ثابت سرعت کاهش (k) به طور مستقیم از شیب خط نمودار معادله ۱ به دست آمد. نسبت ثابت سرعت به جرم کل کاتالیست (k') نیز از معادله ۲ محاسبه شد [۱۹].

$$\ln(C_t/C_0) = \ln(A_t/A_0) = -kt \quad (1)$$

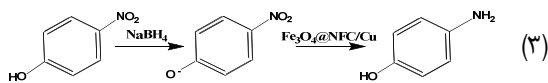
$$k' = k/m \quad (2)$$

که در آن‌ها، k ثابت سرعت، A_0 جذب اولیه، A_t جذب در زمان t ، C_0 غلظت اولیه، C_t غلظت رنگ در زمان t و m جرم کاتالیست مصرف شده است.



شکل ۹ نمودار سرعت کاتالیست خشک شده در دمای محیط برای کاهش ۴-نیتروفلن (الف)، نمودار سرعت کاتالیست خشک شده در خشک کن انجمادی برای کاهش ۴-نیتروفلن (ب)، متیل نارنجی (ج) و متیلن آبی (د)

تشکیل ۴- آمینوفنل از ۴- نیتروفلن در حضور کاهنده NaBH_4 و کاتالیست را نشان می‌دهد [۲۰].



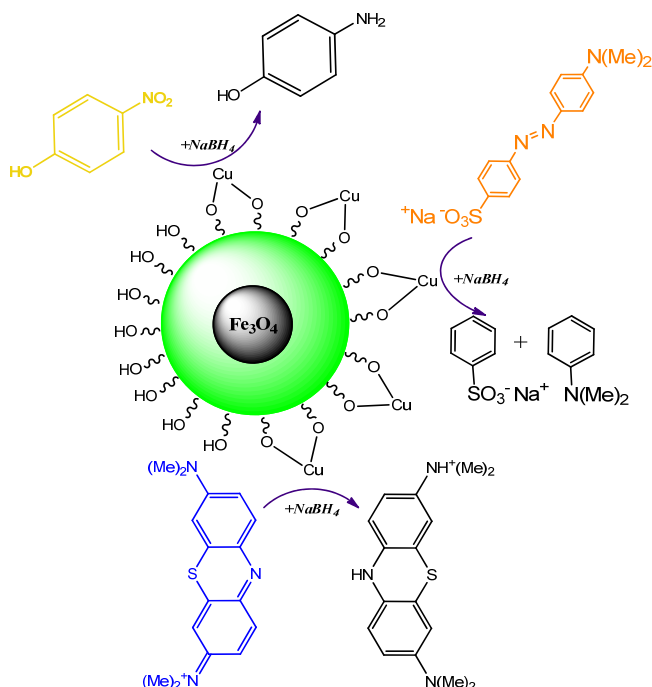
برپایه گزارش‌های پیشین [۲۱]، سازوکار احتمالی برای کاهش رنگ‌های آلی، به این صورت پیشنهاد می‌شود که انتقال الکترون از الکترون‌دهنده BH_4^- از راه جذب مولکول‌های واکنش‌دهنده بر سطح کاتالیست است. مس در نانوجندسازه، یون هیدرید در BH_4^- را جذب می‌کند و الکترون‌های آن را می‌پذیرد. سپس، سدیم بوروهیدرید به مولکول‌های رنگ حمله می‌کند و در پایان الکترون‌های روی نانوذره‌های مس به الکترون‌پذیرنده پایانی که همان

وجود NaBH_4 اضافی موجب پاک‌سازی محلول واکنش از اکسیژن می‌شود و از اکسایش ۴-آمینوفنل جلوگیری می‌کند. همچنین، pH سامانه پایین می‌آید و از کاهش BH_4^- جلوگیری می‌کند. ابتدا با جذب فیزیکی به کاتالیست متصل می‌شود، سپس با انتقال الکترون و تشکیل یون هیدرید به ۴-نیتروفلنات حمله می‌کند و آن را کاهش می‌دهد. با افزودن شدن NaBH_4 به دلیل تشکیل یون ۴-نیتروفلنات پیک مورد نظر از ۳۱۷ به ۴۰۰ nm جابه‌جا می‌شود و رنگ محلول از زرد به زرد شدید تغییر می‌کند و در نتیجه با افزودن کاتالیست از اوج قله در ۴۰۰ nm کم می‌شود و با تشکیل فراورده کاهش‌یافته ۴-آمینوفنل رشد پیک در ۳۰۴ nm مشاهده می‌شود. طرحواره ۳ واکنش

متیل نارنجی به مشتق‌های هیدرازین و ۴-نیتروفنل به ۴-آمینو فنل و متیلن آبی به متیلن آبی بی‌رنگ تبدیل می‌شود [۲۲ و ۲۳].

مولکول‌های رنگ هستند منتقل می‌شوند و فرآورده‌های کاهش‌یافته را تولید می‌کنند.

طرحواره کاهش این سه رنگ با نانوفیبریل سلولز مغناطیسی در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود. در این طرحواره،



شکل ۱۰ طرحواره کاهش و تخریب سه رنگ ۴-نیتروفنل، متیل نارنجی، متیلن آبی با نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/ مس

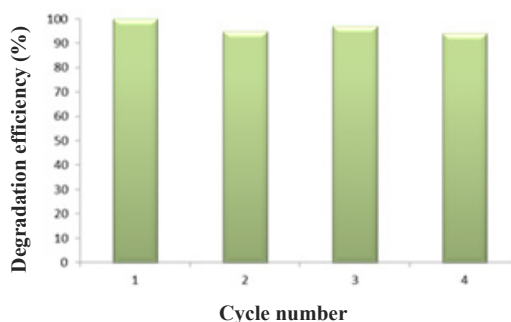
سپس خشک شد و برای آزمایش تخریب بعدی در همان شرایط واکنش حذف ۴-نیتروفنل، مورد استفاده قرار گرفت، از آنجایی که در نخستین استفاده از کاتالیست مورد نظر این رنگ را در زمان ۴۵ s تخریب کرد، آزمایش‌ها برای استفاده دوباره کاتالیست در زمان ۴۵ ثانیه صورت گرفت. همان‌طور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، بازده تخریب ۴-نیتروفنل در طی ۴ بار استفاده از کاتالیست، کاهش بسیار کمی را نشان می‌دهد.

برای بررسی بازده تخریب رنگ‌ها از معادله ۳ استفاده شد [۲۴].

$$\text{بازده تخریب} = (A_0 - A_t) / A_0 \times 100 \quad (3)$$

که در آن، A₀ جذب اولیه، A_t جذب در زمان t است. همان‌گونه که در شکل ۱۱ نشان داده شده است، فعالیت کاتالیستی تا ۴ مرحله برای کاتالیست Fe₃O₄@NFC/Cu در کاهش ۴-نیتروفنل بررسی شد. پس از هر بار انجام واکنش، کاتالیست با آهنربا جدا، با اتانول و آب مقطر شسته و

نتیجه‌های به‌دست آمده در این پژوهش با سایر کارهای انجام شده توسط پژوهشگران در جدول ۱ مقایسه شده است. همان‌گونه که از داده‌های جدول مشاهده می‌شود نانوجندسازه مغناطیسی سلولز/ مس توانایی کاتالیستی قابل‌توجهی را در کاهش هر سه رنگ نسبت به سایر کاتالیست‌های گزارش شده نشان می‌دهد.



شکل ۱۱ نمودار قابلیت بازیافت نانوجندسازه مغناطیسی نانوسلولز/ مس در کاهش ۴-نیتروفنل

جدول ۱ مقایسه عملکرد کاتالیست تهیه‌شده در تخریب رنگ‌های ۴-نیتروفنل، متیل نارنجی و متیلن آبی در دمای محیط با سایر کاتالیست‌های مس گزارش شده در پژوهش‌های دیگر

رنگ	کاتالیست	زمان (s)	$10^{-2} \times$ ثابت سرعت (s^{-1})	منبع
۴-نیتروفنل	$Fe_3O_4@NFC/Cu$	۴۵	۵/۴	کار حاضر
	$Cu/PS\ NS$	۱۲۰	۲/۳	[۲۵]
	$Cu/Cu_2O@C$	۹۰	۴/۷	[۲۶]
	$Cu/eggshell$	۱۰۰	۲/۹	[۲۷]
	$Fe_3O_4@hpipe-4@Cu$	۱۷۴۰	۰/۱	[۴]
	$P(MAC)-Cu$	۱۲۰	۲/۷	[۱۰]
	Cu_2O/MoS_x	۳۰۰	۱/۵	[۲۸]
متیل نارنجی	$Fe_3O_4@NFC/Cu$	۸	۳۵/۱	کار حاضر
	$Fe_3O_4@hpipe-4@Cu$	۱۰۸۰	۰/۲	[۴]
	$P(MAC)-Cu$	۴۵	۰/۳	[۱۰]
	$C@Cu$	۶۰	۶/۲	[۲۹]
متیلن آبی	$Fe_3O_4@NFC/Cu$	۱۵۰	۱/۵	کار حاضر
	$Fe_3O_4@hpipe-4@Cu$	۱۲۰	۱۲/۸	[۴]
	$Fe_3O_4-PEG-Cu$	۱۸۰۰	۶/۵	[۳۰]
	$CuO-NiO-TiO_2$	-	<۰/۱	[۳۱]

نتیجه‌گیری

با روش‌های XRD، FESEM، FTIR، EDS و ICP-OES شناسایی شد. ذره‌های Fe_3O_4 و Cu به‌طور یکنواخت در سطح نانوسلولز توزیع شدند. همچنین، نمونه خشک‌شده در خشک‌کن انجمادی نسبت به دمای محیط، ثابت سرعت

در این پژوهش، یک روش آسان و سبز برای تهیه نانوذره‌های مس فلزی بر پایه نانوسلولز مغناطیسی به‌عنوان بستر و بدون کاهنده خارجی به‌کارگرفته شد. این نانوجندسازه

کاتالیست‌های کم هزینه، فعال و پایدار برای کاهش 4-NP، MO و MB در آب و دمای اتاق باز می‌کند.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه الزهرا به دلیل حمایت از این پژوهش صمیمانه تشکر می‌نمایند.

بیشتر و مدت زمان کمتری در تخریب رنگ‌ها نشان داد. فعالیت کاتالیستی این نانوچندسازه در کاهش رنگ‌ها به صورت متیل نارنجی < ۴-نیتروفنل < متیلن آبی است. این نانوچندسازه با توجه به ویژگی ابرپارامغناطیسی به آسانی از سامانه واکنش خارج و بازیابی می‌شود و برای ۴ بار بدون از دست‌دادن مقدار قابل‌توجهی از فعالیت، به‌طور مؤثر دوباره استفاده می‌شود. این پژوهش بیش جدیدی را برای طراحی

مراجع

- [1] Zhang, W.; Wang, X.; Zhang, Y.; Bochove, B.; Makila, E.; Seppala, J.; Xu, W.; Willfor, S.; Xu, C.; Sep. Purif. Technol. 242, 116523, 2020.
- [2] Yu, K.; Yang, S.; Liu, C.; Chen, H.; Li, H.; Sun, C.; Boyd, S.; Environ. Sci. Technol. 46, 7318–7326, 2012.
- [3] Neppolian, B.; Choi, H.C.; Sakthivel, S.; Arabindoo, B.; Murugesan, V.; J. Hazard. Mater. 89, 303–317, 2002.
- [4] Kurtan, U.; Onuş, E.; Amir, M.; Baykal, A.; J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 25, 1120–1128, 2015.
- [5] Rahbar Shamskar, K.; Heidari, H.; Rashidi, A.; Journal of Applied Researches In Chemistry (JARC) 11, 39-48, 2017.
- [6] Benmassaoud, Y.; Villaseñor, M.J.; Salghi, R.; Jodeh, S.; Talanta 166, 63–69, 2018.
- [7] Amiralian, N.; Mustapic, M.; Shahriar, M.; Wang, C.; Konarava, M.; Tang, J.; Na, J.; Lhan, A.; Rowan, A.; J. Hazard. Mater. 394, 122571, 2020.
- [8] Zeng, Q.; Xu, J.; Hou, Y.; Li, H.; Du, C.; Jiang, B.; Shi, S.; J. Hazard. Mater. 407, 124828, 2021.
- [9] Jiang, Y.; Wan, Y.; Jiang, W.; Tao, H.; Li, W.; Huang, S.; Chen, Z.; Zhao, B.; Chem. Eng. J. 367, 45–54, 2019.
- [10] Ajmal, M.; Siddiq, M.; Al-Lohedan, H.; Sahiner, N.; RSC Adv. 4, 59562–59570, 2014.
- [11] Minyukova, T.P.; Shtertser, N.V.; Khassin, A.A.; Plyasova, L.M.; Kustova, G.N.; Zaikovskii, V.I.; Shvedenkov, Yu. G.; Baronskaya, N.A.; Heuvel, J.C.; Kuznetsova, A.V.; Davydova, L.P.; Yur'eva, T.M.; Kinet. Catal. 49, 821–830, 2008.
- [12] Safajoo, B.A.; Mirjalili, B.B.; RSC Adv. 9, 1278–1283, 2019.
- [13] Barua, S.; Das, G.; Aidew, L.; Buragohain, A.K.; Karak, N.; RSC Adv. 3, 14997–15004, 2013.
- [14] Heidari, H.; Aliramezani, F.; ChemistrySelect. 6, 1-9, 2021.
- [15] Peng, S.; Meng, H.; Ouyang, Y.; Chang, J.; Ind. Eng. Chem. Res. 53, 2106–2113, 2014.
- [16] Musa, A.; Ahmad, M.B.; Hussein, M.Z.; Mohd Izham, S.; Shameli, K.; Abubakar Sani, H.; J. Nanomater. 2016, 1-7, 2016.
- [17] Salehi, N.; Mirjalili, B.B.F.; RSC Adv. 48, 30303–30309, 2017.
- [18] Jiang, C.; Oporto, G.; Cellulose 23, 713–722, 2016.
- [19] Sahiner, N.; Sagbas, S.; Aktas, N.; RSC Adv. 5, 18183–18195, 2015.
- [20] Mourya, M.; Choudhary, D.; Basak, K.; Shekhar, C.; ChemistrySelect. 3(10), 2882–2887, 2018.
- [21] Li, W.H.; Yue, X.P.; Guo, C.S.; Lv, J.P.; Liu, S.S.; Zhang, Y.; Xu, J.; Appl. Surf. Sci. 335, 23–28, 2015.
- [22] Heidari, H.; J. Clust. Sci. 29, 475–481, 2018.
- [23] Nasrollahzadeh, M.; Atarod, M.; Sajadi,

- S.M.; Appl. Surf. Sci. 364, 636–644, 2016.
- [24] Heidari, H.; Karbalaee, M.; Appl. Organomet. Chem. 33, e5070, 2019.
- [25] Taghizadeh, A.; Moghadam, K.; J. Clean. Prod. 198, 1105–1119, 2018.
- [26] Yang, K.; Yan, Y.; Wang, H.; Sun, Z.; Chen, W.; Kang, H.; Han, Y.; Zahng, W.; Suna, X.; Li, Z.; Nanoscale. 10, 17647–17655, 2018.
- [27] Nasrollahzadeh, M.; Sajadi, S.M.; Hatamifard, A.; Appl. Catal. B Environ. 191, 209–227, 2016.
- [28] Bian, T.; Zhang, J.; Wang, Z.; Wang, Z.; Liu, L.; Meng, J.; Zhao, J.; Cai, Q.; Wang, H.; Appl. Surf. Sci. 539, 148285-148293, 2021.
- [29] Ahsan, M. A.; Jabbari, V.; El-Gendy, A.A.; Curry, M. L.; Noveron, J.C.; Appl. Surf. Sci. 497, 1436088-1436100, 2019.
- [30] Wang, Z.; Zhai, S.; Zhai, B.; An, Q.; Eur. J. Inorg. Chem. 2015, 1692–1699, 2015.
- [31] Bakre, P.V.; Kamat, D.P.; Mandrekar, K.S.; Tilve, S.G.; Ghosh, N.N.; Mol. Catal. 496, 111193- 111203, 2020.

Design and synthesis of double shell hollow spheres of CuAl_2O_4 as a heterogeneous nanocatalyst for the synthesis of 1,2,3-Triazole compounds

Reza Khalifeh^{1,*}, Mohammad Karimi², Maryam Rajabzadeh³

1. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran.
2. M.Sc. student of Chemistry, Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran.
3. PhD, Department of Chemistry, Shiraz University of Technology, Shiraz, Iran.

Abstract: In this study, hollow structures of CuAl_2O_4 were prepared by using a simple hydrothermal method and carbon sphere as a hard template. The double shell hollow structures of CuAl_2O_4 were characterized by transmission electron microscopy (TEM), field emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive X-ray (EDS), and X-ray diffraction (XRD) analysis. The catalytic performance of this hollow nanostructure was evaluated for the synthesis of 1,2,3-triazole derivatives via the one pot cycloaddition reaction of benzyl halides, alkyl halides or epoxides with sodium azide and phenyl acetylene. Various factors such as the effect of solvent and different amounts of catalyst on the reaction efficiency were discussed. A variety of epoxides and benzyl or alkyl halides was used to afford the corresponding 1,2,3-triazole derivatives under the optimal reaction condition (Water/EtOH(1:1), 80 °C, 10 min, 2 mol% of catalyst). The hollow structures of CuAl_2O_4 catalyst were readily removed from the reaction mixture by filtration and reused for five times without significant loss of catalytic activity.

Keywords: Heterogeneous catalyst, Spinel-type CuAl_2O_4 , 1,2,3-triazoles

Optimization and characterization of plant-mediated green synthesis of copper oxide nanoparticles using leaf aqueous extract of *Hibiscus Sabdariffa* L.

Sahar Sadeqnia¹, Ebrahim Mollashahi^{2,*}, Alireza Einali³ and Omid Azizian-Shermeh⁴

1. M.Sc. student in Department of Chemistry, Faculty of Basic Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
2. Assistant Prof. in Department of Biology, Faculty of Basic Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
3. Associate Prof. in Department of Biology, Faculty of Basic Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.
4. PhD student in Department of Biology, Faculty of Basic Sciences, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran.

Abstract: Physical and chemical methods for synthesis of nanoparticles are not cost-efficient. Present study is the first report to phytosynthesis of Copper Oxide nanoparticles using leaf aqueous extract of *Hibiscus sabdariffa* L. In this research, 2 ml of extract was added to 4 ml of $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with concentration 10 mM. In order to obtain nanoparticles with uniform shape and size, the parameters affecting synthesis, such as: pH of reaction, volume and concentration of extract, concentration of copper salt, and time of reaction were studied and all of them were optimized by UV-Vis spectrophotometry technique. Transmission Electron Microscopy (TEM) and Fourier Transformation Infra-Red (FTIR) spectroscopy were used for investigating the shape and size of nanoparticles and detection of the functional groups involved in the synthesis and stabilization copper oxide nanoparticles, respectively. Results showed that the extract of *Hibiscus sabdariffa* L. can reduce the Cu^{2+} ions to Cu^0 atoms with nano metric size and the color of solution changed to green. The TEM image of CuO NPs showed that the average size was between 10-20 nm and all of them had spherical shape. Also, the best condition for the synthesis of copper oxide nanoparticles was at pH= 8, 9 ml of extract with concentration of 5 %, and $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ with concentration of 10 mM. These nanoparticles were very stable up to 6 days after synthesis.

Keywords: Cupper oxide nanoparticles, Green synthesis, *Hibiscus sabdariffa* L., Optimization

Preconcentration and determination of Pb(II) using magnetic nanoparticles coated with DABCO-PDO ionic liquid with FAAS in aqueous samples

Sara Khodadadi¹, Elaheh Konoz^{*1}, Ali Ezabadi³ and Ali Niazi⁴

1. PhD Student of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University Central Tehran Branch, Tehran, Iran.
2. Associate Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University Central Tehran Branch, Tehran, Iran.
3. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University Central Tehran Branch, Tehran, Iran.
4. Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University Central Tehran Branch, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, magnetic nanoparticles modified with DABCO-PDO ionic liquid were used to preconcentration and determination of trace amount of Pb(II) in aqueous samples using a flame atomic absorption instrument. Experimental factors affecting Pb(II) extraction and preconcentration were investigated and optimized. The calibration curve for Pb(II) was linear under the optimum condition in the concentration range of 0.8-1.6 $\mu\text{g l}^{-1}$ with the determination coefficient of 0.9986. The concentration factor of Pb(II) was 100 with the detection limit of 0.25 $\mu\text{g l}^{-1}$. The relative standard deviations (RSD %) for the concentration of the method were 1.8 and 2.5, respectively, with 4 successive replications in one day and between days. Lead determination was successfully applied for aqueous samples (rainwater in Tehran, tap water in Shahrak Gharb, Tehran, and mineral water). Recoveries in the ranges 90.6-97.8 were reported. Structure and morphology of the synthesized nanosorbent were investigated by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis, scanning electron microscopy (SEM), and X-ray powder diffraction (XRD).

Keywords: Lead, Magnetic nanoparticles coated with DABCO-PDO, FAAS, Aqueous samples

Electrochemical reduction of graphene oxide by cyclic voltammetry and constant potential methods on copper substrate

Majid Mirzaee^{1,*}, Changiz Dehghanian²

1. PhD of Faculty of Engineering, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.
2. Professor of Corrosion and Protection of Materials, Faculty of Engineering, School of Metallurgy and Materials Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran.

Abstract: In this paper, graphene oxide (GO) was reduced using inexpensive and environmentally friendly methods on the copper substrate. These methods included constant potential and cyclic voltammetry. In the cyclic voltammetry method, GO was deposited on the copper substrate and reduced. In the constant potential method, GO was firstly deposited by a drop cast and then reduced by constant potential method. Electrochemically reduced graphene oxide (ERGO) was characterized by using scanning electron microscopy (SEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and Raman spectroscopy. In this study, the results showed that the constant potential method was the best method for the electrochemical reducing of GO. In this way, most functional groups had been reduced. In addition, a high density of the defects and wrinkling of the sheets was observed. The electrochemical impedance spectroscopy (EIS) test also proved that most of the conductivity belonged to the GO reduced by the constant potential method. Consequently, the method can replace chemical methods for the reducing of GO and eliminates the major weakness of chemical methods that use toxic substances.

Keywords: Graphene oxide, Cyclic voltammetry, Constant potential, Electrochemical methods

Synthesis and study of corrosion inhibition poly(epichlorohydrin) containing NTO and P(OH)₂ on the mild steel in hydrochloric acid medium

Fariborz Atabaki^{*1}, Shahrzad Jahangiri¹

1. Associate Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, College of Science, Malek-ashtar University of Technology, Tehran, Iran.
2. PhD student of Organic Chemistry, Department of Chemistry, College of Science, Malek-ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

Abstract: In this work, the chlorine branches of poly(epichlorohydrin) (PECH) were substituted with 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one(NTO) and P(OH)₂ and the inhibitory efficiency of these compounds for immersed steel in hydrochloric acid medium was investigated. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), nuclear magnetic resonance (NMR), Elemental analysis (CHN), thermo gravimetric analysis (TGA), and UV-Vis spectroscopy were used to characterize the chemical composition of the synthesized organic compounds. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and electrochemical polarization techniques were used to evaluate the corrosion inhibition performance of the organic inhibitors. The results of these studies showed that the sample containing NTO and P(OH)₂ had the highest amount of corrosion inhibition. Polarization results revealed that the corrosion inhibition efficiency in the inhibitor-containing samples was increased by increasing the concentration of the inhibitors in the corrosive electrolyte. In addition, the results of the polarization test proved that these inhibitors acted as a mixed inhibitor in the acidic environment and by being absorbed on the steel surface, in the corrosive environment, both the anode and cathode corrosion reactions were affected. The obtained results of FE-SEM and EDS of the surface of the steel sample immersed in a solution of hydrochloric acid with and without inhibitors, confirm the obtained results of electrochemical evaluations.

Keywords: 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one(NTO), Poly(epichlorohydrin) (PECH), Electrochemical impedance spectroscopy, Polarization.

Preparation, characterization of graphene oxide nano catalyst functionalized copper-metformin complex and investigation of its catalytic activity in synthesis of tetrahydropyridine derivatives in mild condition

Melika Eftekhar

Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, Islamic Azad University Qeshm Branch, Qeshm, Iran.

Abstract: In this research, at first, the graphene oxide sheets were prepared by the Hummers method and in continuation metformin molecule was linked to the edges of graphene oxide through the nucleophilic reaction of amine moieties of metformin with carbonyl groups of graphene oxide by covalent bonding, followed by coordination copper metal on nitrogen atoms of metformin and formation of graphene oxide copper-metformin complex. The prepared nanocatalyst was well characterized by various techniques such as FT-IR, XRD, TEM, EDS, TGA, and ICP-OES. All analyses confirmed the successful immobilization of this complex on the surface of GO. The synthesized catalyst was applied to evaluate its performance in the synthesis of tetrahydropyridine derivatives by the reaction of aryl aldehydes, aryl amines, and ethyl acetoacetate. This method exhibited good catalytic efficiency with a high yield of products. Moreover, the suggested catalyst could be recycled for several times consecutive cycles without a noticeable decrease in its catalytic activity or metal leaching.

Keywords: Graphene oxide, Copper, Complex, Tetrahydropyridine, Heterogeneous catalysis

The Effect of temperature and pressure on the viscosity of aliphatic polyol esters lubricants

Sara Golabvand¹, Morteza Zare^{2,*}

1. M.Sc. student of Physical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.
2. Assistant Prof., Department of Chemistry, Faculty of Science, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran.

Abstract: Viscosity is one of the most important properties of lubricants, which affects the processes of heat and mass transfer. The temperature and pressure dependence of the viscosity of lubricants are crucial for most industrial applications. In this work, available literature viscosity data of synthetic lubricants including aliphatic polyol esters on a wide pressure and temperature range used to study the pressure and temperature dependence of the viscosity. The experimental values were correlated with two linear equations, as a function of temperature and pressure. These simple and accurate linear equations provide reliable extrapolation of viscosity data for studied lubricants. In addition, our recent proposed equation is used to represent both the temperature and pressure dependence of the viscosity and demonstrates good correlation with the experimental data.

Keywords: Aliphatic polyol esters, Lubricants, Viscosity, Pressure and temperature dependence.

Nano-cerium (IV) oxide as an efficient catalyst for the synthesis of azo dyes

Bitá Baghernejad*

Assistant Prof. of Department of Chemistry, Payame Noor University, Tehran, Iran.

Abstract: Azo dyes have antibiotic, antifungal, and anti-HIV activities. Azo compounds have also been used to definitively diagnose Alzheimer's disease by imaging amyloid plaques in the brain of an Alzheimer's patient. In the present study, the synthesis of azo dyes based on naphthols, xanthenes, and hydroxy coumarins in the presence of nano-cerium (IV) oxide catalyst was investigated. Avoiding harmful solvents for the environment, mild conditions, high speed and short reaction time, simplicity of working up process, high efficiency and purity of the synthesized derivatives, and recoverable catalyst utilization were the advantages of the proposed method. The structure of the synthesized compounds was determined by comparing their physical properties with previously reported data and by using FTIR and ¹H NMR spectroscopy techniques.

Keywords: Azo dye, Nano-cerium (IV) oxides, Naphthol, Xanthen, Benzaldehyde derivatives

PEGylation of polyamidoamine-G3 dendrimer bonded with silica-coated magnetic nanoparticles as a pH-sensitive targeted drug delivery system

Seyed Esmaeil Mohammadi Mehr¹, Mehdi Faramarzi^{2,3,*}, Seyed Aboutaleb Mousavi Parsa⁴

1. PhD. Student, Department of Chemical Engineering, Yasooj Branch, Islamic Azad University, Yasooj, Iran.
2. Assistant Prof., Department of Chemical Engineering, Yasooj Branch, Islamic Azad University, Yasooj, Iran.
3. Assistant Prof., Department of Chemical Engineering, Gachsaran Branch, Islamic Azad University, Gachsaran, Iran.
4. Assistant Prof., Department of Chemical Engineering, Yasooj Branch, Islamic Azad University, Yasooj, Iran.

Abstract: This research, reports the fabrication of a new pH-responsive nanocarrier based on iron oxide nanoparticle with dendrimer coating and PEG conjugated for targeted and controlled delivery of chemotherapy drugs to cancer cells. The structure of the nanocarrier determined by Fourier transform infrared (FTIR) spectra analysis, transmission electron microscope (TEM), field emission scanning electron microscopy (FESEM), and vibrating sample magnetometer (VSM) analysis showed that the nanocarrier had a spherical structure with super paramagnetic properties. The efficiency of nanocarrier was evaluated with cyclophosphamide chemotherapy drug. The *in vitro* drug release studies at different pH proved the pH-sensitivity of the nanocarrier. Due to the open state of dendritic structure in acidic pH, the maximum release observed at pH 4.5 (lysosomal pH). Mass transfer studies showed that drug release from nanocarrier was rapid in short contact time and slow in long contact time. These results indicate that cyclophosphamide-loaded magnetic nanocarrier is promising for targeted delivery and controlled drug release.

Key words: Cancer, Iron oxide nanoparticles, PEGylation, Targeted drug delivery, Controlled drug release

Determination of losartan using carbon paste electrode modified metal-organic framework MIL-101 by differential pulse voltammetry

Mahzad Firouzi¹, Masoud Giahi^{2,*}, Mostafa Najafi^{3,*}, Seyed Saied Homami⁴, Seyed Husain Hashemi Mousavi⁵

1. PhD student of Department of Chemistry, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
2. Associate Prof. of Physical Chemistry, Department of Chemistry, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
3. Professor of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Science, Imam Hossein University, Tehran, Iran.
4. Assistant Prof. of Organic Chemistry, Department of Chemistry, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.
5. Assistant Prof. of Analytical Chemistry, Department of Chemistry, South Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, at first, the metal organic framework (MIL-101) was synthesized and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). A highly sensitive electrochemical sensor was fabricated based on MIL-101 (a metal-organic framework) modified carbon paste electrode and used for determination of losartan. The electrochemical behavior of losartan was studied by cyclic voltammetry and chronoamperometry techniques. The modified electrode exhibited excellent electrocatalytic activity towards the oxidation losartan in phosphate buffer (pH = 8). Determination of losartan by differential pulse voltammetry method showed that there were two linear relationships between losartan concentration and anodic peak current in the range of 1 to 10 and 10 to 200 μM with a detection limit of 0.7 μM . The effect of possible interferences on the voltammetric response of losartan was investigated. Finally, the modified electrode was used for determination of losartan in pharmaceutical and biological samples. The results showed the high ability for analysis of this drug in real samples.

Keywords: Losartan, Carbon paste electrode, Modified electrode, Metal-organic framework, MIL-101, Differential pulse voltammetry

Synthesis of copper magnetic nanocomposite based on nanofibrillated cellulose and investigation of its catalytic performance in reduction of dyes

Fatemeh Aliramezani¹, Hannaneh Heidari^{2,*}

1. M.Sc student of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Physics and Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.
2. Assistant Prof. of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Physics and Chemistry, Alzahra University, Tehran, Iran.

Abstract: In this study, nanofibrillated cellulose (NFC) was used as a green and biodegradable material for the synthesis of copper magnetic nanocomposites without addition of an external reducing agent or toxic solvents. Initially, nanofibrillated cellulose was magnetized for easy separation using iron chlorides in ammonia medium, then used as a substrate and reducing agent for the formation of copper nanoparticles. The structure of the nanocomposite was characterized by various spectroscopic techniques including X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Energy dispersive spectroscopy (EDS), and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-OES). The effect of nanocomposite drying methods such as freeze-drying and ambient temperature on catalytic activity was also studied. The results showed that the recyclable magnetic nanocatalyst $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{NFC}/\text{Cu}$ in comparison with other reported catalysts had significant catalytic activity in degradation of three organic dyes (methyl orange, methylene blue, and 4-nitrophenol) with rate constants of $35.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $1.48 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ and $5.41 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, respectively. Also, this catalyst was recovered and used 4 times without significant loss of activity.

Keywords: Nanofibrillated cellulose, Iron oxide, Copper nanoparticles, catalytic activity, organic dyes

Editorial Board

H.R. Aghabozorg	Prof., Research Institute of Petroleum Industry
M.R. Jafari Nasr	Prof., Petrochemical Research and Technology Co.
A.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
A.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

M.S. Abaei	Assistant Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
A. Abbasian	Assistant Prof., Department of Chemistry, Islamic Azad University, Science and Research Branch
A. Abri	Associate Prof., Chemistry Department, Azarbaijan Shahid Madani University
B. Aghel	Assistant Prof., Department of Chemical Engineering, Kermanshah University of Technology
S.H. Ahmadi	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
A. Ebrahimian	Associate Prof., Fouman Faculty of Engineering, College of Engineering, University of Tehran
N. Fallah	Assistant Prof., Amirkabir University of Technology
H. Fatoorechi	Assistant Prof., University of Tehran
M.R. Ganjali	Prof., University of Tehran
M.H.R. Ghoraishi	Prof., Iran Polymer and Petrochemical Institute
M. Hadi Bidakhavidi	Associate Prof., Qom University
H. Honarkar	Assistant Prof., Iran Polymer and Petrochemical Institute
Y. Ipaktschi	Prof., Giessen University, Germany
A. Irandokht	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
G.R. Islampour	Prof., Kharazmi University
K. Kakaei	Prof., University of Maragheh
M. Karabi	Associate Prof., Iran Polymer and Petrochemical Institute
M. Malekzadeh	Associate Prof., Islamic Azad University, Tehran North Branch
M. Mirza Aghayan	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran
A. Moghaddasi	Associate Prof., Arak University
A. Moghimi	Prof., Imam Hossein University
H. Parastar Shahri	Associate Prof., Sharif University of Technology
S. Pirsai	Associate Prof., Urmia University
F. Rahmani	Assistant prof., University of Kordestan
M. Rezapour	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
M. Saber Tehrani	Associate Prof., Islamic Azad University, Tehran North Branch
S. Sadeghhassani	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
F. Salehirad	Assistant Prof., Research Institute of Petroleum Industry
M.R. Sazegar	Associate Prof., Islamic Azad University, Tehran North Branch
S. Sedaghat	Prof., Islamic Azad University, Shahr-e-Qods Branch
A.A. Tarlani	Associate Prof., Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran

Contents

- Design and synthesis of double shell hollow spheres of CuAl_2O_4 as a heterogeneous nanocatalyst for the synthesis of 1,2,3-Triazole compounds 131**
Reza Khalifeh, Mohammad Karimi, Maryam Rajabzadeh
- Optimization and characterization of plant-mediated green synthesis of copper oxide nanoparticles using leaf aqueous extract of *Hibiscus Sabdariffa* L. 132**
Sahar Sadeqnia, Ebrahim Mollashahi, Alireza Einali, Omid Azizian-Shermeh
- Preconcentration and determination of Pb(II) using magnetic nanoparticles coated with DABCO-PDO ionic liquid with FAAS in aqueous samples 133**
Sara Khodadadi, Elaheh Konozi, Ali Ezabadi³ and Ali Niazi
- Electrochemical reduction of graphene oxide by cyclic voltammetry and constant potential methods on copper substrate 134**
Majid Mirzaee, Changiz Dehghanian
- Synthesis and study of corrosion inhibition poly(epichlorohydrin) containing NTO and $\text{P}(\text{OH})_2$ on the mild steel in hydrochloric acid medium 135**
Fariborz Atabaki, Shahrzad Jahangiri
- Preparation, characterization of graphene oxide nano catalyst functionalized copper-metformin complex and investigation of its catalytic activity in synthesis of tetrahydropyridine derivatives in mild condition 136**
Melika Eftekhari
- The Effect of temperature and pressure on the viscosity of aliphatic polyol esters lubricants 137**
Sara Golabvand, Morteza Zare
- Nano-cerium (IV) oxide as an efficient catalyst for the synthesis of azo dyes 138**
Bita Baghernejad
- PEGylation of polyamidoamine-G3 dendrimer bonded with silica-coated magnetic nanoparticles as a pH-sensitive targeted drug delivery system 139**
Seyed Esmaeil Mohammadi Mehr, Mehdi Faramarzi, Seyed Aboutaleb Mousavi Parsa

JARC

Determination of losartan using carbon paste electrode modified metal-organic framework MIL-101 by differential pulse voltammetry 140

Mahzad Firouzi, Masoud Giahi, Mostafa Najafi, Seyed Saied Homami, Seyed Husain Hashemi Mousavi

Synthesis of copper magnetic nanocomposite based on nanofibrillated cellulose and investigation of its catalytic performance in reduction of dyes 141

Fatemeh Aliramezani, Hannaneh Heidari